



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS

“Estudios de Superficies de Energía Potencial para Reacciones de Átomos Metálicos X (X= Cu, Zn, Cd, Ga, Al, Au, Hg ó Pd) con Moléculas YH₄ (Y=C, Si, ó Ge) y sus Probabilidades de Transición en los Cruces Evitados en algunos casos.”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA)

PRESENTA:

MARÍA DEL ALBA PACHECO BLAS

DIRECTOR DE TESIS: DR. OCTAVIO NOVARO PEÑALOSA

MIEMBRO DE COMITÉ TUTORAL: DR. GERARDO VÁZQUEZ FONSECA

MIEMBRO DE COMITÉ TUTORAL: DR. CARLOS VILLARREAL LUJÁN



posgrado en ciencias físicas
u n a m

MÉXICO, D.F.

2012



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

DEDICATORIA

A mi hermano Juan,

*El secreto de la salud, mental y corporal
está en no lamentarse por el pasado,
preocuparse por el futuro
ni adelantarse a los problemas,
sino vivir sabia y seriamente al ahora.
(Buda)*

AGRADECIMIENTOS

Al DR. OCTAVIO NOVARO PEÑALOSA por el apoyo, la confianza y la paciencia que durante cinco años me ha dado. Por la dirección de esta tesis. Quien ha sido una guía y un ejemplo en mi vida.

A los miembros de mi comité tutorial:

Al DR. GERARDO VÁZQUEZ FONSECA

Al DR. CARLOS VILLARREAL LUJÁN

A los miembros de mi jurado:

Al DR. GERARDO VÁZQUEZ FONSECA

A la DRA. GABRIELA MURGUÍA ROMERO

Al DR. EDUARDO MUÑOZ PICONE

Al DR. CRESCENCIO GARCÍA SEGUNDO

Por su revisión y sus comentarios.

Al PCF y al Instituto de Física por todas las facilidades otorgadas.

A mi padre DR. JUAN HORACIO PACHECO SÁNCHEZ. Gracias por tu apoyo incondicional, tu amor, tu guía, tu paciencia, tu entusiasmo y el apoyo en el trabajo que durante estos años hemos realizado.

A mi madre ANA MARÍA BLAS RODRÍGUEZ. Gracias por tus cuidados, tus consejos, tu apoyo, tu amor y por escucharme.

A mi hermana LUCERO PACHECO BLAS. Gracias por todas las experiencias que hemos compartido juntas todos estos años, por escucharme, por tu apoyo y tu amor.

A mi hermana ROCÍO PACHECO BLAS. Gracias por tu ejemplo de perseverancia, tu fortaleza, y todo el amor que le imprimes a las cosas que haces.

A mi hermano JUAN HORACIO PACHECO BLAS. Gracias porque me has ayudado a ver otra forma de la vida que me ha conducido a siempre dar lo mejor de mí.

A mi hermano EDMUNDO PACHECO BLAS. Gracias por todo tu apoyo, tu amor incondicional, tu ejemplo del amor que le imprimes a lo que haces.

A mi sobrino JOSUÉ FUENTES PACHECO, quien ha inspirado mi vida.

A mis abuelas, VIRGINIA BLAS RODRÍGUEZ Y MARCELINA SÁNCHEZ CORONA, por sus grandes enseñanzas, sus consejos y todo su amor.

A mis abuelos, ZEFERINO PACHECO MELÉNDEZ Y REYNALDO BLAS CHÁVEZ, por su legado.

A mis tías SOCORRO BLAS, IRMA BLAS, IVÁN BLAS y ANTONIO BLAS, quienes han sido grandes ejemplos, por su apoyo y cariño.

A mis primos ADRIANA, ANDRÉS, HUGO, MAX Y FRIDA, por los momentos que hemos compartido juntos.

A mi comaye LISSETTE MENDOZA BARRÓN. Gracias por tu amistad, tu apoyo incondicional y desinteresado. Has sido un enorme apoyo para mi durante estos años.

A mi amiga ETHEL ORTEGA ALCÁNTARA. Con quien he compartido experiencias, situaciones y gustos. Gracias todo tu apoyo, tu cariño y por escucharme siempre.

A mi amiga ARIADNA BLANCA ROMERO. Eres un ejemplo de dedicación, empeño y fortaleza. Gracias por tu apoyo.

A mis amigas SAMANTHA CONTRERAS LEÓN y PILAR LEÓN, por su apoyo durante mi proceso de autoconocimiento.

A mis amigas ANA BOBADILLA VALENCIA y ESMERALDA MARTÍNEZ PIÑEIRO por todo su apoyo y cariño.

A mis amigos, ANGÉLICA GARCÍA HERNÁNDEZ, ALESSA CASTRO, LORENA CRUZ, ALFREDO CRUZ, SERGIO MONROY, PAOLA FERNÁNDEZ LÓPEZ, PAOLA ACEVEDO PADILLA, JAIR ABRAHAM, HÉCTOR MORA Y VICTOR ESCALONA por su amistad, cariño y apoyo.

A mis grandes maestros, ROCÍO PINEDA y LINO PEREA.

A YOHAN GÓMEZ y OSVALDO RODRÍGUEZ ARGÜELLO, por haberme abierto las puertas.

A mis compañeros con quienes tuve el agrado de compartir clases, preocupaciones, alegrías y experiencias, MÓNICA CANALES, LEONARDO CRUZ, OSCAR OVALLE, MIGUEL CASTILLO, ELEAZAR NERI, ROSA MARÍA MARISCAL, NOEMÍ HERNÁNDEZ, ELFEGO RUÍZ, SIRIO OROZCO Y FÉLIX GONZÁLEZ.

A HÉCTOR CARLOS SANDOVAL SÁNCHEZ, el amor de mi vida, por tu dedicación, tu apoyo, tu comprensión, tu atención y tu cariño.

ÍNDICE

Resumen	viii
Abstract	viii
Introducción	ix
1. Capítulo 1: Base teórica	
1.1 Introducción	1
1.2 Aproximación de Born – Oppenheimer	1
1.3 Modelo de campo autoconsistente de Hartree – Fock	4
1.3.1 Formulación del método	4
1.3.2 Modelo de Hartree – Fock	6
1.3.3 Ecuaciones de Roothaan	8
1.3.4 Funciones Base	11
1.3.5 Correlación electrónica	14
1.3.6 Configuración de funciones de estado	14
1.4 Interacción de configuración	15
1.5 Cálculos de interacción de configuraciones CI	16
1.6 Métodos de multiconfiguración y multireferencia	19
1.7 Teoría de perturbación de muchos cuerpos de Möller-Plesset	20
1.8 Referencias	23
2. Capítulo 2: Cruces evitados en reacciones metal (M)-gas (X) (M = Hg, y X = SiH ₄ , GeH ₄)	
2.1 Introducción	24
2.2 Metodología para construir las curvas de energía potencial	26
2.3 Teoría de probabilidad de transición	29
2.4 Resultados de las probabilidades de transición	31
2.5 Discusión	35
2.6 Conclusiones	36
2.7 Referencias	38
3. Capítulo 3: Una acercamiento teórico a la activación fotoquímica de átomos de aluminio aislados matricialmente y su reacción con metano	
3.1 Introducción	40
3.2 Método	42
3.3 Resultados y Discusión	44
A. Las trayectorias de reacción de Al(² D:3s ² 3d ¹) con metano	46
B. La reacción Al(² S:3s ² 4s ¹) con metano	47
C. El estado base Al(² P:3s ² 3p ¹) con CH ₄	47
D. Probabilidades de transición	49

3.4	Conclusiones	51
3.5	Referencias	53
4.	Capítulo 4: Superficies de energía potencial para las reacciones de átomos metálicos X (X = Cu, Zn, Cd, Ga, Al, Au, ó Hg) con moléculas YH ₄ (Y = C, Si, ó Ge) y las probabilidades de transición en cruces evitados en algunos casos	
4.1	Introducción	55
4.2	Teoría de Probabilidad de Transición	62
4.2.1	Interacciones de los metales de acuñación Cu, Au con YH ₄ .	65
4.2.2	Las interacciones de los metales de pseudotransición Zn, Cd, y Hg con YH ₄	70
4.2.3	Las interacciones de los metales Al, Ga con YH ₄	77
4.3	Discusión	81
4.4	Conclusiones	84
4.5	Referencias	85
5.	Capítulo 5: Estudio Preliminar de la interacción Pd + CH ₄	
5.1	Introducción: Los metales de transición en la catálisis	89
5.2	La activación de la molécula CH ₄	90
5.3	Cálculo preliminar de la interacción Pd+CH ₄	91
5.4	Discusión	93
5.5	Conclusiones	94
5.6	Referencias	94
6.	Capítulo 6: Conclusiones y futuras Investigaciones.	
6.1	Conclusiones generales	95
6.2	Futuras investigaciones	96
6.3	Referencias	98
7.	ANEXO 1: Avoided crossings in metal (M)-gas (X) reactions (M=Hg, and X=SiH ₄ , GeH ₄)	
8.	ANEXO 2: A theoretical approach to the photochemical activation of matrix isolated aluminum atoms and their reaction with methane	
9.	ANEXO 3: Potential Energy Surfaces for Reactions of X Metal Atoms (X= Cu, Zn, Cd, Ga, Al, Au, or Hg) with YH ₄ Molecules (Y=C, Si, or Ge) and Transition Probabilities at Avoided Crossings in Some Cases.	

Resumen

Este trabajo analiza estudios ab initio, basados en mecánica cuántica, de los mecanismos de reacción más importantes conduciendo al rompimiento de los enlaces C-H, Si-H, y Ge-H del metano, silano y germano, respectivamente, por un metal atómico en los estados más bajos en la simetría C_s : X (2^{do} estado excitado, 1^{er} estado excitado y estado base) + $YH_4 \rightarrow H_3XYH \rightarrow H+XYH_3$, y $XH + YH_3$, con $X = Au, Zn, Cd, Hg, Al, Ga$ y Pd y $Y = C, Si$ y Ge . Los puntos más importantes considerados aquí son (a) el papel que juega la ocupación de las capas d-, s- y p- del átomo metálico en las interacciones con la molécula de metano, silano o germano, (b) el papel de los estados excitados singuletes o dobletes de los metales en sus barreras de reacción, y (c) el papel de las probabilidades de transición para diferentes familias de los metales en la reacción con sus gases, usando el ángulo H-X-Y como la coordenada de reacción. El rompimiento del enlace Y-H del YH_4 es útil en la producción de películas amorfo hidrogenadas, necesarias en muchos campos de la industria.

Abstract

This work reviews ab initio studies based on quantum mechanics on the most important mechanisms of reaction leading to the C-H, Si-H, and Ge-H bond breaking of methane, silane and germane, respectively, by a metal atom in the lowest states in C_s symmetry: X (2nd excited state, 1st excited state and ground state) + $YH_4 \rightarrow H_3XYH \rightarrow H+XYH_3$ and $XH + YH_3$, with $X = Au, Zn, Cd, Hg, Al, Ga$ and Pd and $Y = C, Si, and Ge$. Important issues considered here are (a) the role that the occupation of the d-, s-, or p-shells of the metal atom plays in the interactions with a methane or silane or germane molecule, (b) the role of either singlet or doublet excited states of metals on the reaction barriers, and (c) the role of transition probabilities for different families of reacting metals with these gases, using the H-X-Y angle as a reaction coordinate. The breaking of the Y-H bond of YH_4 is useful in the production of amorphous hydrogenated films, necessary in several fields of the industry.

Introducción

En este trabajo, se muestra una perspectiva general de cálculos de superficies de energía potencial de un átomo metálico con una molécula de gas. Entre los átomos metálicos, consideramos cadmio, cobre, zinc, galio, aluminio, mercurio y oro, y entre las moléculas de gas metano, silano, y germano. Las superficies de energía potencial de una molécula YH_4 con un átomo metálico fueron determinadas usando cálculos *ab initio* de campo autoconsistente Hartree-Fock (HF-SCF), donde el núcleo atómico está representado por potenciales del núcleo efectivo relativistas (RECPs). Estos cálculos son seguidos de un estudio de Campo Autoconsistente Multiconfiguracional (MC-SCF). La contribución de la energía de correlación electrónica se calcula a través de interacción de configuraciones con cálculos multireferenciales (MR-CI) a niveles variacionales y perturbativos de segundo orden en Moller-Plesset mediante un proceso de cálculos iterativos utilizando el paquete del programa CIPSI. Los espacios de referencia (S) utilizados para la interacción de configuraciones variacional de los estados moleculares provenientes de las tres asíntotas $X+CH_4$ contienen entre 108 y 428 determinantes, los cuales generan entre 7 y 111 millones de determinantes perturbativos MP2 cerca de la región de los reactantes y la geometría de equilibrio del intermediario metal-metal-hidruro. Esta metodología es particularmente útil en el estudio de sistemas constituidos por unos cuantos átomos.

Nuestros resultados teóricos predicen la formación de los productos $XH+YH_3$ ó $H+XYH_3$ después del rompimiento de la molécula intermediaria $HXYH_3$. Algunos de estos productos son útiles en la industria para obtener películas amorfo hidrogenadas (α -Y:H) entre otras aplicaciones.

A temperatura ambiente y presión estándar, el metano (CH_4) es un gas incoloro, inodoro, y flamable, de hecho el hidrocarburo más simple. Es el principal constituyente del gas natural y se libera durante la descomposición de plantas y otros compuestos orgánicos, como en pantanos y minas de carbón. El metano es el primer miembro de las series de alcano. La fortaleza del enlace covalente del carbono hidrógeno en el metano es quizá el más fuerte de todos los hidrocarburos, y por lo tanto, su uso como materia prima química es limitado. A pesar de su alta barrera de activación para romper el enlace C-H, CH_4 es todavía el principal material para empezar la fabricación de hidrógeno en la reformación de vapor. La búsqueda de catalizadores que pueden facilitar la activación del enlace C-H en el metano ($105 \text{ kcal mol}^{-1}$ para romperlo) y otros alcanos es un área de investigación muy significativa en la industria.

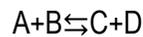
El silano es un compuesto químico (SiH_4) análogo al metano, y también es un gas a temperatura ambiente el cual experimenta combustión espontánea en el aire. El nombre "silano" también está dado a una familia de compuestos que son análogos al silicio de hidrocarburos de alcano. El radical SiH_3 es llamado sililo. La nomenclatura es similar a la de los radicales alquilo. El silano puede llevar cierto grupo funcional, tal como los alcanos. Hay un análogo de silicio para cada alcano de carbono. Los silanos son útiles para varias aplicaciones médicas e industriales. Por ejemplo, son usados como agentes de acoplamiento para adherir fibras de vidrio a una matriz de polímeros, estabilizando el material compuesto. También pueden ser usados para acoplar una capa bioinerte en un implante de titanio. Otras aplicaciones incluyen repelente de agua, control de graffiti, aplicación de capas de silicio policristalino a láminas de silicio en la fabricación de semiconductores, y selladores. Además, el silicio y compuestos similares conteniendo enlaces Si-H son utilizados como agentes reductivos en química orgánica y organometálica.

El germano es el compuesto químico con la fórmula GeH_4 , y un análogo del metano. Es el hidruro de germano más simple y uno de los compuestos más útiles del germano. Como los compuestos relacionados silano y metano, el germano es tetraedral. Se quema en el aire para producir GeO_2 y agua. Algunos procesos para la fabricación industrial del germano, en los cuales nuestros cálculos pueden ser útiles, son (a) un método de reducción química, (b) un método de reducción electroquímica, y (c) un método basado-en-plasma. El gas se descompone cerca de 600 K en germano e hidrógeno. El germano es utilizado en la fabricación de semiconductores para el crecimiento epitaxial del germanio. Los precursores del organogermanio han sido examinados como alternativas de líquidos menos peligrosos al germano para la deposición de películas conteniendo Ge. El germano es flamable y tóxico.

Los estudios de química cuántica presentados aquí proveen información valiosa sobre la activación de las moléculas de metano o silano o germano con átomos metálicos. Los productos de estas reacciones son los radicales metil CH_3 o silil SiH_3 o germil GeH_3 , los cuales son la clave al crecimiento de superficies de películas de carbono (o silicio, o germanio) amorfo hidrogenado.

Las especies de metano CH_4 , silano SiH_4 , y el Germano GeH_4 resultan ser sustancias valiosas en la industria de los semiconductores puesto que la deshidrogenación tanto del germano como del silano o del metano en fase gaseosa es uno de los métodos más comunes para obtener semiconductores en forma de películas delgadas de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) o silicio (a-Si:H) o germano (a-Ge:H). La interacción de radicales CH_3 , SiH_3 , o GeH_3 e hidrógeno atómico con

las superficies de carbono, silicio o germano $a\text{-C:H}$, $a\text{-Si:H}$, o $a\text{-Ge:H}$ juega un papel primordial en la comprensión del crecimiento de estas películas de plasma de bajas temperaturas. Street dice que el material deshidrogenado tiene una densidad de defecto muy alta la cual previene el dopamiento, la fotoconductividad, y otras características deseables de un semiconductor útil. Mientras que un cristal real contiene defectos como vacancias, intersticios y dislocaciones, el defecto elemental de un semiconductor amorfo es el defecto de coordinación, cuando un átomo tiene demasiados o muy pocos enlaces. El equilibrio del defecto es en general descrito por el tipo de reacción



donde A-D son diferentes configuraciones de defectos de punto, dopantes, cargas electrónicas, etcétera. Las propiedades de interés son los estados de equilibrio y la cinemática de la reacción. Cálculos como los logrados por nosotros previamente pueden ayudar a encontrar estas propiedades. Como un ejemplo, nuestra energía calculada del intermediario corresponde a la energía de formación de defectos U_d la cual determina la densidad de defectos en equilibrio, como parte de la cinética de la reacción.

La absorción de radicales metilo en películas delgadas de carbono o hidrocarburos es la clave para el crecimiento de películas delgadas en plasmas a baja temperatura ($<T_{\text{ambiente}}$) utilizando gases precursores de hidrocarburos.

El procedimiento más común de producción de películas de carbono ó silicio amorfo hidrogenado ($a\text{-C:H}$) ó ($a\text{-Si:H}$) es la deposición mediante la descomposición del metano o el silano por medio de una descarga incandescente producida por radiofrecuencia (RF). Dicho método se conoce por sus siglas en inglés como PECVD (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition).

El rompimiento del enlace C-H del CH_4 es útil para generar películas de carbono amorfo hidrogenado ($a\text{-C:H}$), lo cual representa una clase de materiales de alta-tecnología con propiedades eléctricas, químicas, ópticas y mecánicas en películas diamandoides, poliméricas y de grafito.

El ($a\text{-C:H}$) es de interés a la industria electrónica como un semiconductor viable y barato que puede ser preparado en un amplio rango de capas. La capa fina de $a\text{-C:H}$, también conocida como carbono diamandoide, es utilizado como un material de revestimiento de alta y baja fricción. La película polimérica $a\text{-C:H}$ tiene alta fotoluminiscencia y está siendo desarrollado como un material electroluminiscente. También es usado como un dieléctrico en un interruptor metal-aislante-metal en pantallas de matriz activa. La capacidad de deposición cercana a la temperatura ambiente utilizando métodos baratos de química de deposición de vapor (CVD) hacen este material útil para la industria.

La naturaleza amorfa de estos materiales y su relativa facilidad de deposición los hacen ideales para su uso en una gran cantidad de aplicaciones tales como en paneles de pantallas planas y tecnología diamandoide.

Un estudio detallado de los cruces evitados y las probabilidades de transición de las interacciones de Al+CH₄ para el estado base y los primeros dos estados excitados del Al no se había realizado anteriormente. Por ejemplo, las probabilidades de transición encontradas para la interacción galio-metano se comparan muy bien con los resultados experimentales.

Creemos que nuestros cálculos son más confiables que los anteriores y nuestra principal búsqueda es mostrar que un átomo metálico típico, como el aluminio, puede ser, a través de la fotoactivación de un electrón de Al para llegar a la primera subcapa-d, capaz de activar a la molécula de metano.

Capítulo 1

Base teórica

1.1 Introducción

En este capítulo se presenta la base teórica en la que se sustenta la metodología empleada para la realización de las curvas de potencial de las reacciones Al+CH₄ y Pd+CH₄. Para resolver la ecuación de Schrödinger de los sistemas considerados en estudio se establecen las ecuaciones cuyas soluciones permiten obtener las superficies de energía potencial de las interacciones estudiadas.

La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo está dada en la siguiente expresión:

$$H\psi = E\psi, \quad (1.1)$$

donde H es el operador hamiltoniano de un sistema molecular (constituido de N electrones y S núcleos) y ψ es la función de onda total del sistema. El operador hamiltoniano viene dado por la expresión (en unidades atómicas):

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

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

1.2 Aproximación de Born - Oppenheimer

Debido a la gran diferencia entre las masas de los electrones y las masas de los núcleos, los electrones pueden responder casi instantáneamente al desplazamiento del núcleo, y por lo tanto los

núcleos se mueven más lentamente y se pueden considerar casi fijos, mientras que los electrones en una molécula se mueven en el campo de estos núcleos fijos.

Bajo esta aproximación, el operador de energía cinética de los núcleos se puede despreciar, entonces la energía potencial de la repulsión de los núcleos se considera como una constante.

Los términos que sobreviven a esta simplificación constituyen el hamiltoniano electrónico que describe el movimiento de N electrones en el campo producido por S núcleos fijos [1], esta ecuación corresponde únicamente a la contribución electrónica (hamiltoniano electrónico) y para considerar la energía total del sistema es necesario agregar la energía de los núcleos

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

Entonces la ecuación de Schrödinger electrónica está dada por

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

donde ψ_{elect} es la función de onda electrónica

$$\psi_{elect} = \psi_{elect}(\mathbf{r}_{\mu}, \mathbf{R}_k), \quad (1.5)$$

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

$$E_{elect} = E_{elect}(\mathbf{R}_k). \quad (1.6)$$

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

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

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

Para el tratamiento del movimiento de los núcleos, que es el segundo paso de la aproximación Born-Oppenheimer, se procede de la misma forma que en el problema electrónico, reemplazando las coordenadas electrónicas por sus valores promedio sobre la función de onda

electrónica. Lo anterior genera un hamiltoniano nuclear para el movimiento de los núcleos dentro del campo promedio de los electrones:

$$H_{nuclear} = -\sum_{k=1}^S \frac{\nabla_k^2}{2M_k} + \left\langle -\sum_{\mu=1}^N \frac{1}{2} \nabla_{\mu}^2 - \sum_{\mu=1}^N \sum_{k=1}^S \frac{Z_k}{r_{\mu k}} + \sum_{\mu=1}^N \sum_{v>1}^N \frac{1}{r_{\mu v}} \right\rangle + \sum_{k=1}^S \sum_{l>k}^S \frac{Z_k Z_l}{R_{kl}}$$

$$= \sum_{k=1}^S \frac{\nabla_k^2}{2M_k} + E_{elect}(R_k) + \sum_{k=1}^S \sum_{l>k}^S \frac{Z_k Z_l}{R_{kl}}$$

de donde

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

La $E_{total}(R_k)$ proporciona una energía potencial para el movimiento de los núcleos. Las soluciones que proporciona la ecuación de Schrödinger nuclear son:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

La primera, relacionada con los cálculos *ab initio*, donde se escoge un modelo para la función de onda electrónica y se resuelven las ecuaciones (1.12) utilizando como entrada sólo los valores de las constantes fundamentales y los números atómicos de los núcleos. La precisión está determinada fundamentalmente por el modelo seleccionado para dicha función de onda. Es importante mencionar que para moléculas mayores los cálculos *ab initio* son computacionalmente muy largos, dando lugar al desarrollo de los métodos conocidos como semiempíricos o aproximados para tratar una variedad más amplia de especies moleculares.

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

En ambos casos es una tarea extraordinaria calcular las energías llamadas químicamente precisas, es decir energías con un error de 0.01 eV (~0.23 kcal/mol) de los valores exactos.

Este capítulo se concentra en presentar los principales desarrollos de los cálculos *ab initio* Hartree-Fock autoconsistentes.

1.3 Modelo de campo autoconsistente de Hartree – Fock

1.3.1 Formulación del método

El método de Hartree-Fock de campo autoconsistente es de gran importancia, entre otras cosas dado que usualmente es el arranque de los métodos *ab initio*.

La complicación principal en todos los cálculos de estructura electrónica es la presencia de la energía potencial electrón-electrón, que depende de la separación $r_{\mu\nu}$ electrón-electrón que es el tercer término de la ecuación 1.12b. Como un primer paso, se supone que la función de onda ψ^0 se obtiene si esta energía es despreciada. Esto es, ψ^0 es una solución de

$$H^{(0)}\psi^0 = E^{(0)}\psi^0, \quad (1.13a)$$

donde

$$H^{(0)} = \sum_{\mu=1}^N h_{\mu} \quad (1.13b)$$

y donde h_μ es un operador monoeléctrico, definido por

$$h_\mu = -\frac{1}{2} \nabla_\mu^2 - \sum_{k=1}^S \frac{Z_k}{r_{\mu k}}.$$

Esta ecuación de N -electrones puede separarse en N ecuaciones independientes monoeléctricas, de esta manera se escribe ψ^0 como un producto de N funciones de onda monoeléctricas (denominadas orbitales) de la forma $\varphi^0(\bar{r}_\mu, \bar{R})$. Para simplificar la notación, esta función se denota simplemente como $\varphi^0(\mu)$. Esta función es la solución de la siguiente ecuación:

$$h_\mu \varphi_a^0(\mu) = \varepsilon_a^0 \varphi_a^0(\mu), \quad (1.14)$$

donde ε_a^0 es la energía de un electrón en el orbital a . En este modelo de partícula independiente, la función de onda total está dada por el producto de todas las funciones onda monoeléctricas siguiente:

$$\psi^0 = \varphi_a^0(1) \varphi_b^0(2) \dots \varphi_z^0(N). \quad (1.15)$$

Esta función depende de las coordenadas de todos los electrones y paramétricamente de las posiciones nucleares. Los subíndices a, b, \dots, z , denotan a los orbitales y los números $1, 2, \dots, N$, a los electrones.

Hasta aquí, no se ha tomado en cuenta el espín del electrón, ni la necesidad de que la función de onda electrónica deba obedecer el principio de exclusión de Pauli. Para hacer esto, se introduce el concepto de función espín-orbital $\phi_a(\mu)$. Una función espín-orbital es el producto de una función de onda orbital y una función de espín, la cual en una notación más elaborada es la siguiente: $\phi_a(\bar{x}_\mu, \bar{R})\theta$, donde \bar{x}_μ representa tanto las coordenadas espaciales como las de espín del μ -ésimo electrón. La función de onda completa se escribe entonces como el siguiente determinante de Slater:

$$\psi(\bar{x}, \bar{R}) = (N!)^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \phi_a(1) & \phi_b(1) & \dots & \phi_z(1) \\ \phi_a(2) & \phi_b(2) & \dots & \phi_z(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_a(N) & \phi_b(N) & \dots & \phi_z(N) \end{vmatrix} \quad (1.16a)$$

Se acostumbra escribir la ecuación (1.16a) en notación corta como:

$$\psi(\bar{x}, \bar{R}) = (N!)^{-\frac{1}{2}} \det |\phi_a(1) \phi_b(2) \dots \phi_z(N)| \quad (1.16b)$$

Las funciones ϕ_u , con $u = a, b, \dots, z$, son funciones ortonormales y la etiqueta u incorpora ahora al estado espacial y al estado de espín.

1.3.2 Modelo de Hartree - Fock

Las repulsiones electrón-electrón son fundamentales y se deben incluir en cualquier método preciso. En el método de Hartree-Fock (HF) se busca una función de onda de la forma de la ecuación (1.16b), con las repulsiones electrón-electrón tratadas en forma promedio. Se considera a cada electrón dentro del campo de los núcleos y del campo promedio de los $N-1$ electrones restantes. Los espín-orbitales que dan la mejor función de onda en un determinante de N -electrones se encuentran al minimizar la razón de Rayleigh mediante la teoría variacional [1]:

$$\varepsilon = \frac{\int \psi^*(x, R) H \psi(x, R) dx}{\int \psi^*(x, R) \psi(x, R) dx}, \quad (1.17)$$

sujeta a la restricción de que los espín-orbitales son ortonormales. El valor más bajo de la funcional ε se identifica con la energía electrónica para la configuración nuclear seleccionada.

La aplicación de este procedimiento lleva a las ecuaciones de Hartree-Fock para los espín-orbitales. Estas ecuaciones forman un sistema de N ecuaciones integro-diferenciales acopladas. La ecuación de Hartree-Fock para el espín-orbital $\phi_a(1)$, viene dada por

$$f_1 \phi_a(1) = \varepsilon_a \phi_a(1), \quad (1.18)$$

donde ε_a es la energía orbital del espín-orbital $\phi_a(1)$ y f_1 define al conocido operador de Fock

$$f_1 = h_1 + \sum_u \{J_u(1) - K_u(1)\}. \quad (1.19)$$

En esta expresión la suma se extiende sobre todos los espín-orbitales $u = a, b, \dots, z$ y el operador de Coulomb, J_u , y el operador de intercambio, K_u , se definen como

$$J_u(1)\phi_a(1) = \left\{ \int \phi_u^*(2) \frac{1}{r_{ij}} \phi_u(2) dx_2 \right\} \phi_a(1), \quad (1.20a)$$

$$K_u(1)\phi_a(1) = \left\{ \int \phi_u^*(2) \frac{1}{r_{ij}} \phi_a(2) dx_2 \right\} \phi_u(1). \quad (1.20b)$$

Los operadores de Coulomb y de intercambio están definidos en términos de los espín-orbitales, el operador de Coulomb toma la repulsión coulombiana entre electrones y el operador de intercambio representa la modificación de esta energía que puede ser referida a los efectos de correlación de espín en coordenadas espaciales. Se sigue que la suma en la ecuación (1.19) representa la energía potencial promedio de un electrón debido a la presencia de los otros $N-1$ electrones. Nótese que debido a que

$$J_a(\mathbf{1})\phi_a(\mathbf{1}) = K_a(\mathbf{1})\phi_a(\mathbf{1}), \quad (1.21)$$

la sumatoria en la ecuación (1.19) incluye las contribuciones de todos los espín-orbitales ϕ_u excepto el espín-orbital ϕ_a que está siendo calculado.

Cada espín-orbital debe obtenerse resolviendo una ecuación de la forma de la ecuación (1.18), con el correspondiente operador de Fock f_u . No obstante, debido a que f_u depende de los $N-1$ electrones, y dado que el sistema es no lineal, para conjuntar las ecuaciones de HF se deben conocer de antemano las soluciones. Esto es un dilema común en cálculos de estructura electrónica, y generalmente se ataca adoptando un esquema iterativo de solución, deteniendo este proceso cuando las soluciones son autoconsistentes. De aquí el nombre método Hartree-Fock de campo autoconsistente ó HF-SCF por sus siglas en inglés. En un procedimiento autoconsistente, un conjunto de espín-orbitales de prueba se formula y se usa para formar el operador de Fock, entonces las ecuaciones de HF se resuelven para obtener un nuevo conjunto de espín-orbitales que se usan para construir un operador corregido de Fock. El ciclo de cálculo y reformulación es repetido hasta que sea satisfecho un cierto criterio de convergencia. El criterio usado en este caso es que el determinante de la ecuación secular de las ecuaciones de Roothaan sea igual a cero (ver ecuación 1.31 más adelante).

El operador de Fock definido en la ecuación (1.19) depende de los N espín-orbitales ocupados y tiene un número infinito de funciones propias. En otras palabras se tiene un número infinito de espín-orbitales ϕ_u , cada uno con una energía ϵ_u . En la práctica, por supuesto, hay que conformarse con resolverlo para un número finito de m espín-orbitales con $m \geq N$.

Los m espín-orbitales optimizados obtenidos para finalizar el procedimiento SCF de Hartree-Fock se arreglan de acuerdo a su energía orbital creciente, y los N espín-orbitales de energía más baja son llamados orbitales ocupados. Los restantes $m-N$ espín-orbitales desocupados son los

llamados orbitales virtuales. Al determinante de Slater compuesto de los espín-orbitales ocupados se le denota por ϕ_0 .

1.3.3 Ecuaciones de Roothaan

El método SCF-HF ha sido utilizado para estudiar moléculas y átomos. Sin embargo a medida que esta metodología se aplica a sistemas moleculares con mayor número de átomos o electrones el problema computacional se incrementa enormemente. En 1951, C.C.J. Roothaan y G.G. Hall, en forma independiente, sugirieron usar un conjunto de funciones base conocido para poder expandir los espín-orbitales, esto es, la parte espacial de los espín-orbitales.

Esta sección se limita a una discusión del formalismo de Hartree-Fock de capa cerrada mostrando cómo este cálculo transforma las ecuaciones integro-diferenciales acopladas HF en un problema matricial que puede resolverse usando álgebra de matrices [1].

La ecuación para la función espacial $\psi_a(1)$ ocupada por un electrón está indicada por:

$$f_1 \psi_a(1) = \varepsilon_a \psi_a(1) \quad (1.22)$$

donde f_1 es el operador de Fock en términos de funciones de onda espaciales

$$f_1 = h_1 + \sum_u \{2J_u(1) - K_u(1)\} \quad (1.23)$$

donde los operadores de Coulomb y de intercambio están únicamente en términos de coordenadas espaciales. Se introduce un conjunto de M funciones base θ_j , expresando cada función de onda espacial ψ_i como una combinación lineal de estas funciones base:

$$\psi_1 = \sum_{j=1}^M c_{j1} \theta_j, \quad (1.24)$$

donde c_{ij} son coeficientes desconocidos. Dado un conjunto de M funciones base se obtienen M funciones de onda espaciales las cuales son funciones de onda linealmente independientes, el problema de calcular las funciones de onda se transforma por otro que consiste en encontrar los coeficientes c_{ij} .

Cuando la expansión en la ecuación (1.24) se sustituye en la ecuación (1.22) se tiene

$$f_1 \sum_{j=1}^M c_{ja} \theta_j(1) = \varepsilon_a \sum_{j=1}^M c_{ja} \theta_j(1). \quad (1.25)$$

Multiplicando ambos miembros de esta ecuación por la función base $\theta_i^*(1)$ e integrando sobre $d\mathbf{r}_1$ se tiene:

$$\sum_{j=1}^M c_{ja} \int \theta_i^*(1) f_1 \theta_j(1) d\mathbf{r}_1 = \varepsilon_a \sum_{j=1}^M c_{ja} \int \theta_i^*(1) \theta_j(1) d\mathbf{r}_1, \quad (1.26)$$

Al introducir una notación más compacta, resulta de utilidad la matriz de traslape S , cuyos elementos son

$$S_{ij} = \int \theta_i^*(1) \theta_j(1) d\mathbf{r}_1, \quad (1.27)$$

en general, S_{ij} no es una matriz unitaria debido a que la base de funciones no necesariamente es ortogonal.

La matriz de Fock, llamada F , es:

$$F_{ij} = \int \theta_i^*(1) f_1 \theta_j(1) d\mathbf{r}_1, \quad (1.28)$$

y la ecuación (1.26) se reacomoda como

$$\sum_{j=1}^M F_{ij} c_{ja} = \varepsilon_a \sum_{j=1}^M S_{ij} c_{ja}. \quad (1.29)$$

Esta expresión corresponde a un conjunto de M ecuaciones simultáneas, una para cada valor de i , que se conocen como las ecuaciones de Roothaan. El conjunto total de ecuaciones puede ser escrito en forma matricial como:

$$\mathbf{F}\mathbf{c} = \mathbf{S}\mathbf{c}\varepsilon, \quad (1.30)$$

donde c es una matriz de orden $M \times M$ compuesta por los elementos c_{ia} y ε es una matriz diagonal $M \times M$ de las energías orbitales ε_a .

Las ecuaciones de Roothaan tienen una solución no trivial sólo si la siguiente ecuación secular se satisface

$$\det|\mathbf{F} - \varepsilon_a \mathbf{S}| = 0. \quad (1.31)$$

Esta ecuación no se puede resolver directamente porque los elementos matriciales involucran a las integrales de Coulomb y de intercambio, las cuales por sí mismas dependen de las funciones de onda espaciales. Entonces, como antes, se debe adoptar un método de campo autoconsistente, obteniendo con cada iteración un nuevo conjunto de coeficientes c_{ja} y continuar así hasta que se cumpla el criterio de convergencia (ecuación 1.31). La figura 1.1 muestra un diagrama de flujo del procedimiento iterativo.

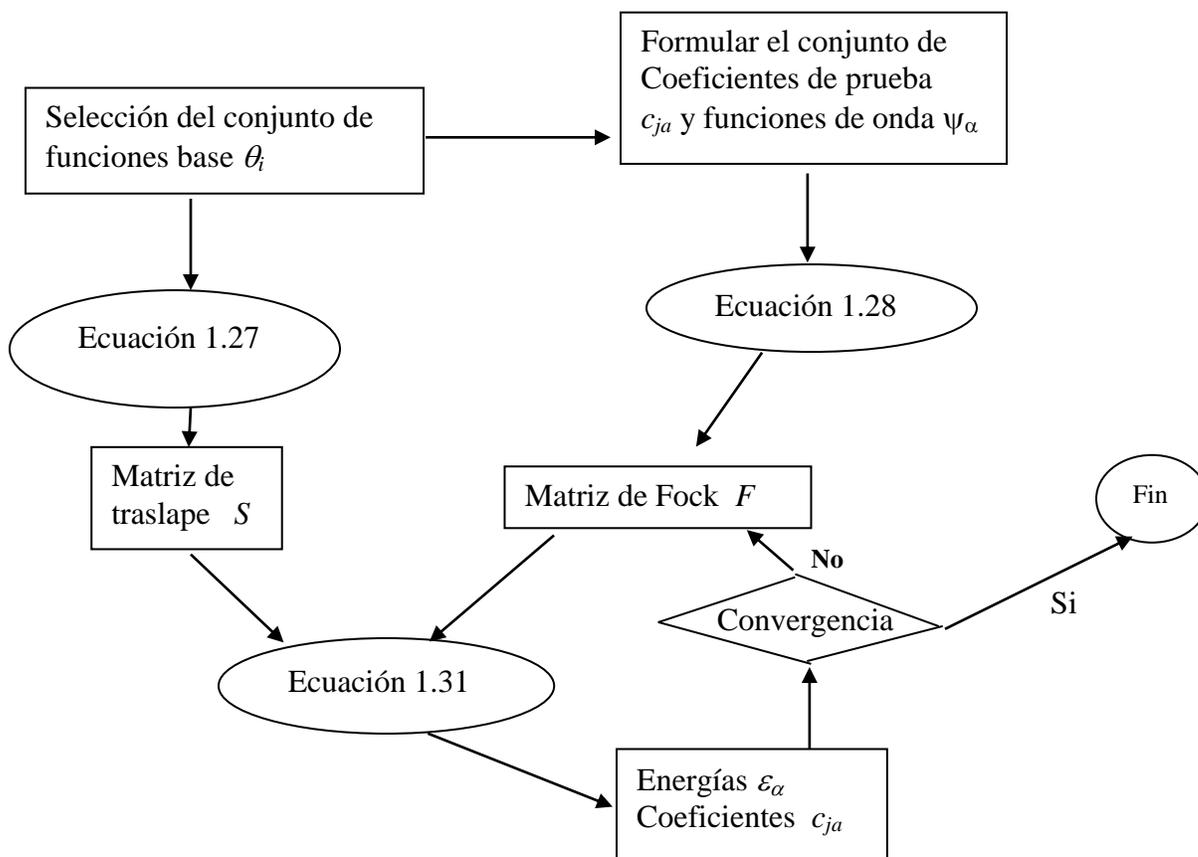


Figura 1.1 Resumen del proceso de iteración para un cálculo de campo autoconsistente.

Es instructivo examinar los elementos de matriz del operador de Fock, para ver en qué forma se pueden comenzar a apreciar algunas de las dificultades computacionales en la obtención de las funciones de onda de Hartree-Fock SCF.

La forma explícita de los elementos de matriz F_{ij} es:

$$F_{ij} = \int \theta_i^*(1) h_1 \theta_j(1) d\vec{r}_1 + 2 \sum_u \int \theta_i^*(1) \psi_u^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_u(2) \theta_j(1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 - \sum_u \int \theta_i^*(1) \psi_u^*(2) \frac{1}{r_{12}} \theta_j(2) \psi_u(1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (1.32)$$

El primer término de la derecha es una integral monoeléctronica que se denotará como h_{ij} . La inserción de la ecuación (1.24) en la ecuación (1.32), resulta en la siguiente expresión para F_{ij} únicamente en términos de integrales sobre las funciones base conocida

$$F_{ij} = h_{ij} + 2 \sum_{u,k,m} c_{ku}^* c_{mu} \int \theta_i^*(1) \theta_k^*(2) \frac{1}{r_{12}} \theta_m(2) \theta_j(1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

$$-\sum_{ukm} c_{ku}^* c_{mu} \int \theta_i^*(1) \theta_k^*(2) \frac{1}{r_{12}} \theta_j(2) \theta_m(1) d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 . \quad (1.33)$$

Se introduce la siguiente notación para las integrales de dos electrones sobre las funciones base:

$$(ab|cd) = \int \theta_a^*(1) \theta_b(1) \frac{1}{r_{12}} \theta_c^*(2) \theta_d(2) d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 . \quad (1.34)$$

Entonces, la ecuación 1.34 puede escribirse como

$$F_{ij} = h_{ij} + \sum_{u,k,m} c_{ku}^* c_{mu} \{2(ij|km) - (im|kj)\} . \quad (1.35)$$

La que generalmente se escribe como

$$F_{ij} = h_{ij} + \sum_{ik} P_{km} \left\{ (ij|km) - \frac{1}{2} (im|kj) \right\} , \quad (1.36)$$

y las P_{km} están definidas como:

$$P_{km} = 2 \sum_u c_{ku}^* c_{mu} . \quad (1.37)$$

Los P_{km} se conocen como los elementos de la matriz densidad, y se interpretan como la densidad total de electrones, en la región de traslape de θ_k y θ_m . Los elementos de la matriz monoeléctronica, h_{ij} , necesitan ser evaluados sólo una vez ya que permanecen sin cambio durante cada iteración.

Los P_{km} dependen de los coeficientes de expansión c_{ku} y c_{mu} y deben ser reevaluados en cada iteración. Se tienen que evaluar integrales de dos electrones, inclusive, para conjuntos de bases de sistemas medianos de moléculas, del orden de M^4 llegando a ser millones de dichas integrales.

La dificultad disminuye un poco debido a la posibilidad de que por simetría se anule una cierta cantidad de integrales, es decir, algunas integrales diferentes de cero pueden ser iguales por simetría y otras pueden ser muy pequeñas porque las bases de las funciones pueden estar centradas en núcleos atómicos separados por una distancia grande.

Pese a lo anterior, hay muchas más integrales de dos electrones que pueden ser almacenadas en la memoria de la computadora. Por lo cual, existe una gran cantidad de trabajo para hacer más eficiente el cálculo de integrales de dos electrones.

1.3.4 Funciones Base

En nuestro caso se ha utilizado un conjunto de bases contraído de funciones Gaussianas en el cual cada función base es una combinación lineal fija de funciones Gaussianas primitivas.

Generalmente, cada MO (orbital molecular) es escrito como una combinación lineal de funciones de un-electrón (orbitales) centrados en cada átomo. Por ejemplo, para moléculas diatómicas, uno puede usar funciones de Slater del tipo

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

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

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

$$\theta_{lmn}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_c) = (x_1 - x_c)^l (y_1 - y_c)^m (z_1 - z_c)^n e^{-\alpha|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_c|^2} \quad (\text{ii})$$

donde (x_c, y_c, z_c) son las coordenadas cartesianas del centro de la Gaussiana en \mathbf{r}_c ; (x_1, y_1, z_1) son las coordenadas cartesianas de un electrón en \mathbf{r}_1 ; l , m , y n son enteros no-negativos; y α es un exponente positivo. Si $l = m = n = 0$ entonces la Gaussiana Cartesiana es una Gaussiana tipo-s; cuando $l + m + n = 1$ es una tipo-p; cuando $l + m + n = 2$ se trata de una tipo-d, y así

sucesivamente. La ventaja central de los GTOs es que el producto de dos Gaussianas en diferentes centros es equivalente a una sola función Gaussiana centrada en un punto entre los dos centros. Por lo tanto, integrales de dos-electrones en tres y cuatro diferentes centros atómicos pueden ser reducidos a integrales sobre dos diferentes centros, que son mucho más fáciles de computar. Sin embargo, una desventaja de usar GTOs es por ejemplo que un orbital atómico hidrogenoide 1s tiene un pico en el núcleo atómico; un STO para n=1 también lo tiene allí, pero una GTO no. Dado que una GTO da una representación más pobre de los orbitales en el núcleo atómico, se debe usar una base más grande para conseguir una precisión comparable a la obtenida de STOs. Para aliviar este problema se usa un conjunto de bases *contraído de funciones Gaussianas*, en el cual se deja que cada función base sea una combinación lineal fija (contracción) de funciones Gaussianas primitivas, g. Una contracción así tiene la forma

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

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

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

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

$$g_{3d_{xy}}(\alpha, \mathbf{r}) = (2048\alpha^7/\pi^3)^{1/4} xy e^{-\alpha r^2} . \quad (\text{vi})$$

El uso de Gaussianas contraídas en lugar de las primitivas reduce el número de coeficientes desconocidos $d_{p\mu}$ que van a ser determinados en los cálculos HF. Por ejemplo, si cada Gaussiana contraída está compuesta de tres primitivas de un conjunto de 30 funciones base primitivas, entonces mientras que la expansión en la ecuación (1.24) involucra 30 coeficientes desconocidos $d_{p\mu}$, la correspondiente expansión usando la ecuación (iii) tiene sólo 10 coeficientes desconocidos. Esta disminución en el número de coeficientes conduce a un ahorro en tiempo de cómputo potencialmente grande con poca pérdida de precisión si las Gaussianas contraídas están bien elegidas.

1.3.5 Correlación electrónica

Aún cuando la Φ_0 pueda ser una buena solución al problema molecular considerado, ésta no es la función de onda exacta. El método de Hartree-Fock depende de promedios: éste no considera las interacciones electrostáticas instantáneas entre los electrones, no toma en cuenta los efectos mecánico-cuánticos sobre las distribuciones de electrones, porque el efecto de $N-1$ electrones sobre un electrón de interés se trata en forma promedio. Una medida de la aproximación de las soluciones que proporciona el método de HF a la descripción de un sistema molecular es la llamada energía de correlación que Lowdin [2] define como: “La diferencia de energía de correlación para un cierto estado con respecto a un hamiltoniano, es la diferencia entre el valor propio del hamiltoniano exacto y su valor esperado en la aproximación de Hartree-Fock, para el estado en consideración”.

En forma matemática viene dado por:

$$E_{corr} = E - E(HF).$$

Es necesario resaltar que el método de HF proporciona un número grande de resultados valiosos acerca de la estructura electrónica de las moléculas. Sin embargo, es una aproximación y no incluye correlación electrónica. Una gran cantidad del trabajo en el campo del cálculo de la estructura electrónica se dirige a tomar en cuenta la correlación electrónica [1].

1.3.6 Configuración de funciones de estado.

El método de Hartree-Fock proporciona un conjunto finito de espín-orbitales cuando se lleva cabo una expansión en un conjunto base finito. En general, una base con M miembros resulta en $2M$ diferentes espín-orbitales. Se ordenan los espín orbitales de acuerdo a su energía, ocupados por los N electrones y se forma la función de onda de Hartree-Fock, Φ_0 . Ahí permanecen los determinantes de Slater $2M-N$ orbitales virtuales. Claramente muchos determinantes de Slater pueden formarse de los $2M$ espín-orbitales, Φ_0 es sólo uno de ellos. Para clasificar los demás determinantes de acuerdo a cuántos electrones han sido movidos desde orbitales ocupados a orbitales virtuales, se usa la función de onda del determinante de Φ_0 como una referencia, se simplifica la apariencia de las siguientes expresiones omitiendo los factores de normalización de los determinantes de Slater y se reescribe Φ_0 como:

$$\Phi_0 = |\phi_1\phi_2\dots\phi_a\phi_b\dots\phi_N|,$$

donde Φ_a y Φ_b están entre los N espín-orbitales ocupados para el estado base HF. Un determinante simplemente excitado corresponde a uno para el cual un electrón en el espín orbital ocupado Φ_a ha sido movido a un espín-orbital Φ_p .

$$\Phi_0^p = |\phi_1 \phi_2 \dots \phi_p \phi_b \dots \phi_N|.$$

Un determinante doblemente excitado es aquel en el cual dos electrones han sido promovidos, uno de Φ_a a Φ_p y el otro de Φ_b a Φ_q

$$\Phi_{ab}^{pq} = |\phi_1 \phi_2 \dots \phi_p \phi_q \dots \phi_N|.$$

En forma similar, se pueden construir otros determinantes múltiplemente excitados o también construir funciones multielectrónicas que están constituidas por una combinación lineal de un pequeño número de determinantes, los cuales son seleccionados de acuerdo a las restricciones de que la simetría de la molécula sea correcta, a estas funciones se les denomina una función de estado de configuración (CSF). Una CSF es una función propia de todos los operadores que conmutan con H . Estas CSF excitadas se pueden tomar para aproximar funciones de onda de estados excitados y se pueden usar en combinación lineal con Φ_0 para mejorar la representación de la función de onda del estado base (o de cualquier estado excitado) [1].

1.4 Interacción de configuración

Las funciones de onda exactas del estado base y de estados excitados pueden expresarse como una combinación lineal de todos los posibles determinantes de Slater de N -electrones que se originan de un conjunto completo de espín-orbitales. Debido a lo anterior, se puede escribir la función de onda electrónica exacta para cualquier estado del sistema de la forma:

$$\psi = C_0 \Phi_0 + \sum_{a,p} C_a^p \Phi_a^p + \sum_{\substack{a<b \\ p<q}} C_{ab}^{pq} \Phi_{ab}^{pq} + \sum_{\substack{a<b<c \\ p<q<r}} C_{abc}^{pqr} \Phi_{abc}^{pqr} + \dots, \quad (1.38)$$

en esta ecuación las letras C con índices y superíndices son los coeficientes de expansión y los límites en las sumas aseguran que la suma se lleve a cabo: sobre todos los pares de espín-orbitales en determinantes doblemente excitados, sobre todas las ternas de espín-orbitales en determinantes triplemente excitados, y así sucesivamente. Por lo tanto, un determinante excitado particular aparece solamente una vez en la suma. A un método *ab initio* en el que la función de onda se expresa como

una combinación lineal de determinantes se le llama método de Interacción de Configuración (CI) [1].

La energía asociada con la función de onda exacta del estado base en la ecuación (1.38), es la energía exacta del estado base no relativista, la cual está dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer.

La diferencia entre esta energía exacta y el límite HF se denomina energía de correlación. La interacción de configuración toma en cuenta la correlación de electrones despreciada en el método de Hartree-Fock.

Un conjunto infinito de espín-orbitales construido desde un conjunto de bases infinito de determinantes de N-electrones está afuera de las facilidades de cómputo. Además, el tiempo de cálculo en computadora también es muy grande cuando se usan números extremadamente grandes de determinantes.

1.5 Cálculos de interacción de configuraciones CI

En los cálculos CI, la función de onda ψ del estado base o de estados excitados válida para cualquier estado s se denota como ψ_s , y está representada como una combinación lineal de determinantes de Slater de N -electrones. Entonces, la ecuación (1.38) se reescribe en forma más simple como:

$$\psi_s = \sum_{J=1}^L C_{Js} \Phi_J \quad (1.39)$$

La suma es sobre un número finito L de determinantes Φ_J con coeficientes de expansión C_{Js} para el estado s . Estos coeficientes de expansión C_{Js} se determinan variacionalmente minimizando la razón de Rayleigh dada en la ecuación (1.17) y usando ψ_s como función de prueba. Esto se debe a que en todas las aplicaciones de la teoría variacional, esta minimización equivale a resolver el siguiente conjunto de ecuaciones simultáneas para los coeficientes C_{Js} de cada estado s :

$$\sum_{J=1}^L H_{JJ} C_{Js} = E_s \sum_{J=1}^L S_{JJ} C_{Js} , \quad (1.40)$$

donde

$$H_{JJ} = \int \Phi_J^* H \Phi_J d\bar{x}_1 d\bar{x}_2 \dots d\bar{x}_n \quad (1.41)$$

y

$$S_{IJ} = \int \Phi_I^* \Phi_J dx_1 dx_2 \dots dx_n . \quad (1.42)$$

El conjunto de ecuaciones puede escribirse en notación matricial como:

$$\mathbf{H} \mathbf{C} = \mathbf{E} \mathbf{S} \mathbf{C} \quad (1.43)$$

donde los elementos de las matrices cuadradas \mathbf{H} y \mathbf{S} de $L \times L$ son H_{IJ} y S_{IJ} respectivamente. \mathbf{E} es la matriz diagonal de las energías E_s y \mathbf{C} es una matriz de coeficientes $L \times L$. Debido a que los determinantes de Slater forman un conjunto ortonormal donde $S_{IJ} = \delta_{IJ}$, la ecuación (1.43) queda como:

$$\mathbf{H} \mathbf{C} = \mathbf{E} \mathbf{C}. \quad (1.44)$$

Esta ecuación matricial se puede resolver diagonalizando H , lo cual produce un total de L funciones de onda ψ_s (eigenfunciones) con energías E_s (eigenvalores). Siempre que la función de onda del estado excitado sea ortogonal a la función de onda del estado base, el siguiente eigenvalor más bajo de energía representa un límite superior para la energía del primer estado excitado de la molécula y así sucesivamente. Este eigenvalor corresponde a la energía exacta del estado base en un cálculo CI completo con un número infinito de espín-orbitales. La evaluación de los elementos de matriz H_{IJ} es críticamente importante en cálculos CI, estos elementos de matriz finalmente pueden expresarse en términos de las funciones base θ dado que los determinantes están compuestos por espín-orbitales expresados en términos de las funciones base, como se ve en la Figura 1.2.

Para un número grande de determinantes, se tienen bastantes integrales de uno y dos electrones guardadas simultáneamente en la memoria de la computadora, así el cálculo se hace en grupos separados. En cualquier evento, los cálculos CI convencionales usualmente se limitan a un número de CSF's del orden de 10^4 pero el CI completo excede por mucho a esta cantidad, por lo que es necesario el uso de un esquema de truncamiento para que la lista de CSF's se mantenga en un tamaño adecuado.

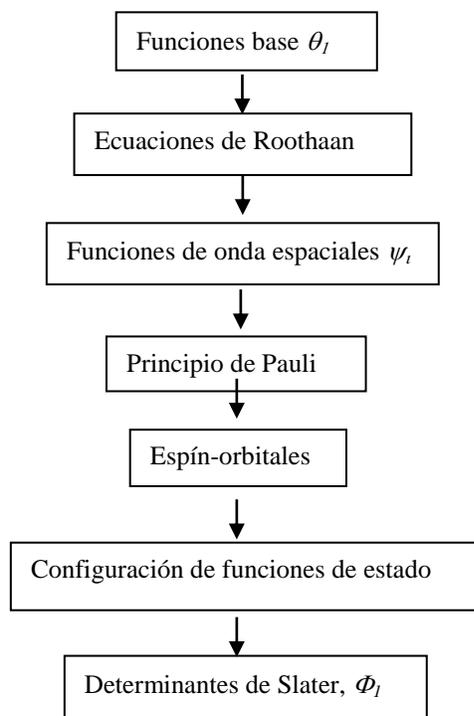


Figura 1.2 Los elementos de matriz entre determinantes de Slater se pueden expresar finalmente en términos de los elementos de matriz entre las funciones base

El conjunto de CSF's truncado se conoce como un CI limitado. Una aproximación sistemática a la selección de determinantes para usarse en la ecuación (1.39) incluye todos aquellos que difieren de la ecuación de onda HF, Φ_0 , en no más de un número determinado de espín-orbitales fijado con anticipación.

Dado que los espín-orbitales no pueden mejorarse una vez que el cálculo ha sido completado, lo mejor que puede hacerse es adicionar sistemáticamente más determinantes excitados en la expansión en la ecuación (1.38). Los elementos de la matriz hamiltoniana H_{0J} entre la función de onda Φ_0 de HF, y los determinantes Φ_J que no cumplen con la doble excitación son cero. Por el teorema de Brillouin:

“Los determinantes simplemente excitados $|\Phi_a^r\rangle$, no interactúan directamente con un determinante de referencia de Hartree-Fock $|\Phi_0\rangle$, esto es $\langle \Phi_0 | H | \Phi_a^r \rangle = 0$.”

Debido a esto, los elementos de la matriz del hamiltoniano entre Φ_0 y todos los determinantes simplemente excitados también se anulan. Entonces a primera aproximación, la cual se espera que sea razonablemente precisa, cuando Φ_0 es una aproximación a la función de onda

exacta, se limita la lista de determinantes excitados a aquellos que son simple y doblemente excitados. Esta limitación de la lista de determinantes para Φ_0 y determinantes que son simple y doblemente excitados con respecto a Φ_0 se denota por SDCI. Si sólo se usan Φ_0 y los determinantes doblemente excitados, entonces la técnica es denotada por DCI.

1.6 Métodos de multiconfiguración y multireferencia

En el método de campo autoconsistente de multiconfiguración (MCSCF) se optimizan los coeficientes C_{Js} en la ecuación (1.39) y los coeficientes de expansión c_{ij} en la ecuación (1.24). Al optimizar al mismo tiempo los dos conjuntos de coeficientes de expansión se demanda mucho tiempo de computadora, aunque optimizando los c_{ij} se pueden obtener resultados más exactos con un número relativamente pequeño de CSF's.

El desarrollo de los métodos eficientes MCSCF está siendo buscado activamente y es muy importante para los estados excitados. Uno de tales esquemas es el método de campo autoconsistente de espacio activo completo (CASSCF). En este enfoque los espín-orbitales (que también son optimizados durante el cálculo para determinar los valores de los c_{ij}) se dividen en tres clases:

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

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

Existe una selección en la que los orbitales se incluyen como orbitales activos. Hay una tendencia que consiste en tomar los orbitales activos como aquellos orbitales (enlazados, no enlazados y antienlazantes) que se originan en la teoría de orbitales moleculares MO, de los orbitales atómicos de valencia que conforman a la molécula [1].

La función de onda SCF de Hartree-Fock Φ_0 se usa como una configuración de referencia y las funciones del estado de configuración son formadas sacando electrones de los espín-orbitales ocupados de Φ_0 para incluirlos hacia espín-orbitales desocupados. En la interacción de configuración de multireferencia (MRCI) se origina un conjunto de configuraciones de referencia, a partir del cual se crean los determinantes excitados para su uso en un cálculo CI.

Como ejemplo de lo anterior, se puede hacer un cálculo MCSCF y tener un conjunto de configuraciones de referencia compuesto de aquellos determinantes con un coeficiente C_{J_s} mayor que algún valor predeterminado (como 0.05 o 0.1) [1] en la función de onda final normalizada MCSCF. Para cada uno de los determinantes de referencia los electrones se mueven de espín-orbitales ocupados a espín-orbitales desocupados para crear más determinantes que sean adicionados en la expansión CI de la ecuación (1.39). Posteriormente se realiza el CI, optimizando todos los coeficientes C_{J_s} de los determinantes que han sido incluidos. En los determinantes de referencia, frecuentemente determinantes simple y doblemente excitados con respecto a Φ_0 , se incluyen excitaciones simples y dobles de los determinantes de referencia. Por lo tanto, la función de onda MRCI final incluye determinantes que son triple y cuádruplamente excitados de Φ_0 . Debido a que los cálculos MRCI frecuentemente incluyen los determinantes cuádruplamente excitados, estos determinantes usualmente reducen significativamente el error de consistencia de tamaño encontrado en cálculos SDCl.

Usualmente, es necesario que la energía de un sistema de N partículas aún en presencia de interacciones sea proporcional al número de estas partículas, lo cual se conoce como la consistencia de tamaño. Además, frecuentemente una fracción grande de la energía de correlación exacta puede recuperarse de cálculos MRCI con un número mucho menor de determinantes.

1.7 Teoría de perturbación de muchos cuerpos de Möller-Plesset

Los cálculos de interacción de configuración CI proporcionan una aproximación sistemática para ir a un nivel de energía de Hartree-Fock más profundo, debido a la inclusión de determinantes que son excitados simplemente, doblemente, triplemente y así sucesivamente, de una configuración de referencia. Una característica importante del método es que éste es variacional, pero su desventaja es que carece de consistencia de tamaño (exceptuando el CI completo). La teoría de perturbación PT proporciona un acercamiento sistemático alternativo para encontrar la energía de correlación. Mientras que sus cálculos son consistentes en tamaño, no son variacionales en el sentido de que, en

general, no da las energías que son límites superiores a la energía exacta. La aplicación de PT a un sistema compuesto de muchas partículas interactuantes generalmente se llama teoría de perturbación de muchos cuerpos (MBPT) [1].

Como se requiere encontrar la energía de correlación para el estado base se toma el hamiltoniano de orden cero de los operadores de Fock del método SCF de Hartree-Fock.

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

El hamiltoniano de orden cero $H^{(0)}$, denotado como H_{HF} en este contexto, se da por la suma de operadores de Fock de un electrón definida en la ecuación (1.19)

$$H_{HF} = \sum_{i=1}^n f_i . \quad (1.45)$$

La función de onda Φ_0 del estado base HF es una eigenfunción de H_{HF} con un eigenvalor $E^{(0)}$ dado por la suma de las energías orbitales de todos los espín-orbitales ocupados. La perturbación $H^{(1)}$ está dada por

$$H^{(1)} = H - \sum_{i=1}^n f_i . \quad (1.46)$$

En la ecuación (1.46), H es el hamiltoniano electrónico. La energía HF, E_{HF} , la cual está asociada con la función de onda normalizada Φ_0 del estado base HF es el valor esperado:

$$E_{HF} = \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle, \quad (1.47)$$

lo que equivale a

$$E_{HF} = \langle \Phi_0 | H_{HF} + H^{(1)} | \Phi_0 \rangle. \quad (1.48)$$

Es fácil demostrar que E_{HF} es igual a la suma de la energía de orden cero $E^{(0)}$ y de la corrección a la energía de primer orden $E^{(1)}$. Es decir, dado que Φ_0 es una eigenfunción de H_{HF} se tiene que

$$E^{(0)} = \langle \Phi_0 | H_{HF} | \Phi_0 \rangle, \quad (1.49)$$

y que

$$E^{(1)} = \langle \Phi_0 | H^{(1)} | \Phi_0 \rangle. \quad (1.50)$$

Entonces, se concluye de las ecuaciones 1.48-1.50 que

$$E_{HF} = E^{(0)} + E^{(1)}. \quad (1.51)$$

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

$$E^{(2)} = \sum_{J \neq 0} \frac{\langle \Phi_J | H^{(1)} | \Phi_0 \rangle \langle \Phi_J | H^{(1)} | \Phi_0 \rangle}{E^{(0)} - E_J}. \quad (1.52)$$

Para evaluar la ecuación (1.52), se calculan los elementos de matriz fuera de la diagonal $\langle \Phi_J | H^{(1)} | \Phi_J \rangle$. Primero, nótese que el elemento de matriz $\langle \Phi_J | H_{HF} | \Phi_0 \rangle = 0$, dado que Φ_0 es una eigenfunción de H_{HF} y de los espín-orbitales, entonces los determinantes son ortogonales. Por lo tanto

$$\text{si } \langle \Phi_J | H | \Phi_0 \rangle = 0, \text{ entonces } \langle \Phi_J | H^{(1)} | \Phi_0 \rangle = 0.$$

Se concluye del teorema de Brillouin que sólo los determinantes doblemente excitados tienen elementos de matriz $H^{(1)}$ diferentes de cero con Φ_0 y por lo tanto únicamente las excitaciones dobles contribuyen a $E^{(2)}$. La siguiente expresión es resultado de un análisis de estos elementos de matriz no nulos

$$E^{(2)} = \frac{1}{4} \sum_{a,b}^{ocu} \sum_{p,q}^{vir} \frac{(ab||pq)(pq||ab)}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_p - \varepsilon_q}, \quad (1.53)$$

donde:

$$(ab||pq) = \int \phi_a^*(1)\phi_b^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_p(1)\phi_q(2) d\bar{x}_1 d\bar{x}_2 - \int \phi_a^*(1)\phi_b^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_q(1)\phi_p(2) d\bar{x}_1 d\bar{x}_2, \quad (1.54)$$

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

Las trayectorias de energía mínima (MEP) correspondientes a cada uno de los estados electrónicos se determinan en cada punto mediante cálculos *ab initio* Hartree-Fock de campo autoconsistente (HF-SCF) con el programa PSHF, usando potenciales relativistas de carozo efectivo (RECP). Estos cálculos son seguidos por cálculos multiconfiguracionales de campo autoconsistente

(MCSCF), el cual provee los conjuntos óptimos de orbitales moleculares e integrales para usarse en el esquema de (CI).

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

1.8 Referencias

[1] P.W. Atkins and R. S. Friedman, **Molecular Quantum Mechanics**, Third Edition, Oxford University Press, 1977.

[2] P. O. Lödwin, Adv. Chem. Phys. **2** 207 (1959)

Capítulo 2

Cruces evitados en reacciones metal (M)-gas (X) (M = Hg, y X = SiH₄, GeH₄)

2.1 Introducción

Se estudian los cruces evitados en las reacciones de mercurio (Hg) con silano (SiH₄), y mercurio con germano (GeH₄) provenientes de las superficies de energía potencial previamente obtenidas [1, 2] a través del código PSHONDO-IJKL-GMCP-FOCK-CIPSI desarrollado por Daudey et al. [3-6]. Utilizamos la teoría de Landau-Zener para cruces evitados previamente extendida por Pacheco et al. [7] para usar el ángulo θ entre reactantes como la coordenada de reacción. Como es bien conocido, los estados de la misma simetría no pueden cruzarse sino repelerse, es como si una curva descendente en la interacción proveniente de un estado superior se acercara a una curva ascendente de un estado inferior únicamente para repelerse antes de tocarse. Este fenómeno es conocido como un “cruce evitado”. Von Neumann y Wigner [8] formularon cuantitativamente la regla de no-cruzamiento en 1929 probando un teorema inicialmente propuesto por Hund [9].

Utilizamos potenciales no adiabáticos que permiten al sistema pasar de una curva de potencial a otra a través de su línea tangente. En nuestro caso, la teoría para cruces evitados fue extendida no sólo usando la distancia r entre reactantes como la coordenada de reacción, sino usando el ángulo θ como coordenada de reacción. Ésta se aplica para obtener las probabilidades de transición para los estados excitados más bajos de las reacciones Mercurio-Silano y Mercurio-Germano.

La ecuación desarrollada por Pacheco-Sánchez et al. [10] basada en Zener [11] para calcular las probabilidades de transición para un sistema molecular para pasar de una superficie de energía potencial a otra en la región de cruces evitados permite que la molécula de gas orbite alrededor del metal con una velocidad angular muy lenta, así la energía traslacional es por lo tanto irrelevante. Los resultados teóricos para la probabilidad de transición no adiabática dependiendo de la velocidad angular permiten la determinación de los momentos de inercia, y tales momentos de inercia son calculados con esta aproximación.

El proceso de encontrar la curva de energía potencial versus el ángulo θ ha sido ampliamente aplicado a interacciones átomo-molécula [1,2,16-37]. Pero, han habido pocos cálculos de cruces no-adiabáticos entre niveles de energía cuando la energía es una función del ángulo. Las

curvas de energía potencial para los sistemas $M+XH_4$ son determinadas a través de los cálculos ab-initio de campo auto-consistente Hartree-Fock donde los potenciales efectivos relativistas son utilizados para describir los núcleos atómicos. Estos cálculos fueron realizados utilizando el programa PSHF [4]. De estos cálculos iniciales se logran cálculos de campo auto-consistente multiconfiguracionales (MCSCF), que nos proporcionan los conjuntos óptimos de orbitales moleculares (MO) que son usados en el esquema de interacción de configuración (CI). La contribución a la energía electrónica de correlación es obtenida por medio de cálculos de interacción de configuración multireferencial a un nivel variacional y perturbativo de segundo orden Möller-Plesset (MP2) a través de un algoritmo iterativo CIPSI en su segunda versión [3].

Una primera aproximación a los valores de energía se establece usando la geometría de Chaquin et al. [38] en una simetría C_s (Fig. 2.2) y asumiendo valores iniciales arbitrarios para siete (4 ángulos y 3 distancias) de sus ocho parámetros. El siguiente paso es cambiar el valor del ángulo θ y ajustar seis de los siete parámetros restantes hasta encontrar el valor óptimo de la energía a través de las aproximaciones SCF. El otro valor de parámetro se obtiene por reflexión debido a la simetría C_s . La distancia internuclear r corresponde a la distancia d (como se muestra en la figura 2.1). El primer cálculo nos da el valor de la energía cuando el metal y el gas están muy apartados. Esto se logra designando una gran distancia internuclear (esencialmente equivalente a infinito) entre la molécula y el átomo. El siguiente cálculo varía el valor específico del ángulo θ cambiando la distancia internuclear entre el metal y el gas hasta alcanzar una distancia de inserción aproximada del átomo metálico a un enlace X-H de la molécula de metano. El átomo metálico no afecta directamente los otros enlaces del gas. La figura 2.2 exhibe líneas uniendo el metal al hidrógeno, las cuales representan vectores de distancia. Los cálculos restantes se logran variando uniformemente el ángulo θ cada 10° . Durante cada paso, los otros parámetros se van optimizando como se ha descrito anteriormente. De esta manera, el procedimiento establecido en la teoría de Landau-Zener [12,13] es válido y aplicable en este caso.

Las superficies de energía potencial de las reacciones $Hg(1S,1P)+SiH_4$ y $Hg(1S,1P)+GeH_4$ fueron previamente reportadas por Luna-García et al. [1,2]. Las probabilidades de transición (PTs) en estas trayectorias de reacción son calculadas en el presente trabajo. Estas probabilidades de transición calculadas para los estados de energía más bajos de las reacciones correspondientes fueron obtenidas a través de un cruce no adiabático usando una extensión de la teoría de Landau-Zener para una coordenada de reacción angular. De esta manera, el cruce no adiabático depende

tanto de la velocidad angular como del momento de inercia, entre otras cosas. Las probabilidades de transición de los sistemas HHgSiH_3 y HHgGeH_3 llevando de un nivel de energía a otro son calculadas a través de cruces evitados.

2.2 Metodología para construir las curvas de energía potencial

Los puntos de la trayectoria de mínima energía correspondientes a cada estado electrónico son determinados por los cálculos ab-initio de campo auto-consistente Hartree-Fock, estos puntos son obtenidos mediante el código PSHF [4], utilizando el método de potenciales relativistas del carozo (RECP) de Durand y Barthelat [39]. Los cálculos fueron hechos con un RECP tipo-neón para silicio [40], y un RECP tipo-argón para germano [40], y un RECP tipo-xenón para mercurio [41] aumentado por 14 electrones 4f [1,2], porque están cerca del núcleo y más bajos en energía que los electrones de valencia reales. Se correlacionaron 20 electrones explícitamente, 12 de mercurio ($5d^{10}6s^2$), 4 electrones de valencia de silicio o germano y 1 para cada uno de los 4 hidrógenos. Estos cálculos son seguidos por cálculos MCSCF [6], los cuales nos proporcionan los conjuntos óptimos de orbitales moleculares y de las integrales utilizadas en el esquema de interacción de configuración (CI).

La base de funciones gaussianas de valencia para el átomo de silicio que también fue extraída de la referencia [40], se contrae a un esquema triple- $\zeta(4s4p/3s3p)$; a esta base se le agregó una función de polarización tipo-d (exponente = 0.45) de Francl [42]. El conjunto de funciones base para el átomo de mercurio se obtuvo de la referencia [41]. La base de funciones se contrae a un esquema doble- $\zeta(3s3p1d/2s2p1d)$; a esta base se le agregó una función de polarización tipo-d (exponente = 0.2) de Dingguo y Balasubramanian [43]. La base de funciones gaussiana doble- ζ para describir a la capa 1s del hidrógeno se toma de la Ref. [44], a esta base se le agregaron dos funciones p de polarización de [22].

Los orbitales iniciales de campo auto-consistente y las integrales (para todas las geometrías calculadas) para las curvas de potencial de $\text{Hg}(^1\text{S})+\text{SiH}_4$ o $\text{Hg}(^1\text{S})+\text{GeH}_4$ fueron usados como datos de entrada para los cálculos MCSCF [6], los cuales incluyeron hasta tres de las más importantes configuraciones describiendo cada estado electrónico. Este paso es de interés particular para poder obtener los dos orbitales de capa abierta para el estado molecular $1^3\text{A}'$ y el $2^1\text{A}'$ provenientes de las asíntotas de $\text{Hg}(^3,^1\text{P})+\text{SiH}_4$ o $\text{Hg}(^3,^1\text{P})+\text{GeH}_4$. Sin embargo, a través de cálculos de interacción de configuración multireferenciales previos, una sola configuración para los estados tripletes y

singuletes fue suficiente para optimizar los conjuntos de orbitales moleculares (MO) para los estados excitados, ya que los coeficientes CI de estas configuraciones fueron siempre mayores que 0.95 en las funciones de onda correlacionadas totalmente (usando la normalización intermedia), para el átomo de mercurio.

Los efectos de correlación electrónica dinámicos fueron tomados en cuenta usando la configuración de interacción de dos-pasos empezando con una función de onda variacional de orden cero configuracional y multireferencial, seguida por una perturbación Möller-Plesset (MP2) multireferencial de segundo orden con el algoritmo CIPSI en su versión de dos clases [3]. Los espacios de referencia (S) usados para la interacción de configuración variacional de los estados moleculares surgiendo de las tres asíntotas $M(^1S, ^3P, ^1P) + \text{SiH}_4$ o $M(^1S, ^3P, ^1P) + \text{GeH}_4$ contenían entre 184 y 262 determinantes, los cuales generaron entre 32 y 51 millones de determinantes MP2 perturbativos cerca de la región de los reactantes y la geometría de equilibrio de los intermediarios hidruro-metal-sililo o hidruro-metal-germanil, respectivamente.

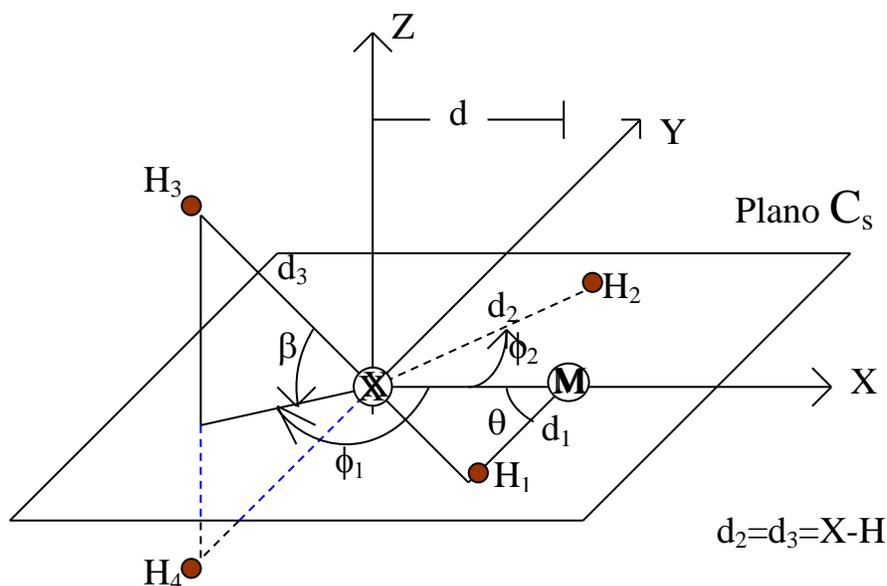


Fig. 2.1 Configuración de la geometría con el eje principal localizado en el centro X. (i) Ge-H=1.54 Å; (ii) Si-H=1.49 Å

Primero, se calculan las coordenadas θ , ϕ_1 , ϕ_2 , β , d , d_1 , d_2 , d_3 para un plano de simetría C_s donde el metal no está en el centro de la geometría. Esto es porque las coordenadas originales obtenidas de la literatura están dadas en una simetría donde el átomo nuclear de la molécula de gas está en el centro de la geometría. Sin embargo, el átomo metálico debe estar al centro de la simetría porque es la parte más pesada de la molécula intermediaria, y el centro del ángulo θ , el cual es la coordenada natural del parámetro de reacción. Este segundo paso debe traducir estas coordenadas a

coordenadas cartesianas que el programa PSHONDO pueda reconocer. Una vez que los datos iniciales son modificados para que llenen los requisitos anteriores se corre el programa PSHONDO. Entonces, se corre el programa IJKL, después se corre el programa GMCP, después se corre el programa FOCK y por último el programa CIPSI. La metodología aplicada corresponde a los programas acoplados PSHONDO-IJKL-GMCP-FOCK-CIPSI, los cuales han permitido al grupo realizar una gran variedad de estudios para reacciones entre átomos metálicos y gases, como los estudiados aquí.

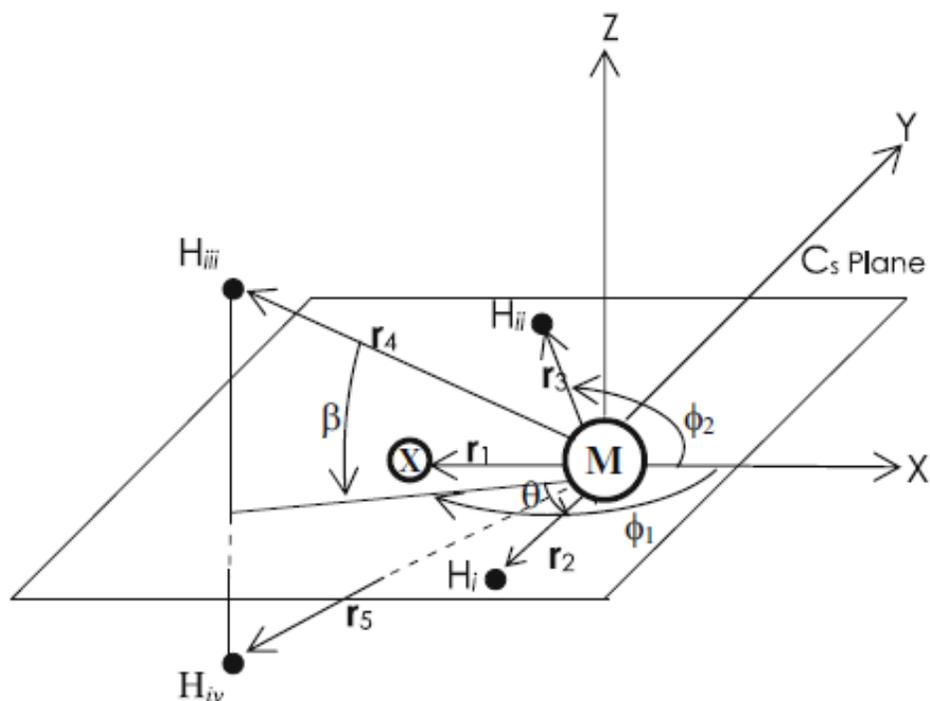


Fig. 2.2 Esquemización de los parámetros geométricos variados para obtener la trayectoria de reacción para las interacciones M+X, θ está determinando la coordenada de reacción. En esta figura, el eje principal está localizado en el átomo metálico. El metal M, núcleo X (X=Ge, Si), y dos átomos de hidrógeno H_i y H_{ii} están localizados en el mismo plano de simetría C_s ; los otros dos átomos de hidrógeno están fuera del plano, uno reflejando al otro. (i) Ge-H=1.54 Å; (ii) Si-H=1.49 Å

2.3. Teoría de probabilidad de transición

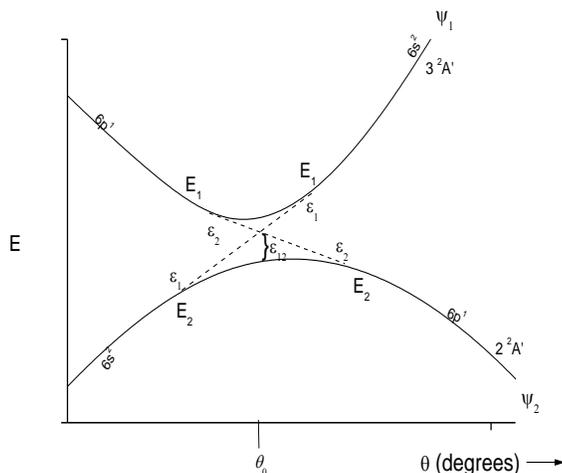


Fig. 2.3 Gráfica típica de energía como una función del ángulo de inserción θ , donde las dos líneas sólidas corresponden al cruce evitado en θ_0 , y las líneas punteadas corresponden a las transiciones probables entre las curvas de energía potencial.

En la Fig. 2.3, ψ_1 está definida como la eigenfunción electrónica del estado E_1 y ψ_2 como la eigenfunción electrónica del estado E_2 . Para $\theta \gg \theta_0$ ψ_1 es de naturaleza $6s^2$ y ψ_2 es a su vez de naturaleza $6p^1$; para $\theta \ll \theta_0$, los papeles se invierten. Sin embargo, si la molécula está inicialmente en el estado ψ_2 ($6p^1$) y el ángulo internuclear θ aumenta infinitamente lento, la molécula permanecerá en el estado ψ_2 para $\theta \gg \theta_0$. Pero si θ cambia con una velocidad finita, habrá una probabilidad finita de que la molécula cambie de ψ_2 ($6p^1$) a ψ_1 ($6s^2$) conforme pasa el punto de cruce $\theta = \theta_0$ tal que su estado electrónico final representado por una combinación lineal

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

Es conveniente expresar ψ_1 y ψ_2 en términos de otras dos funciones de onda φ_1 y φ_2 para calcular A_1 y A_2 . La particularidad de estas nuevas funciones de onda es que respetarán su naturaleza original o la configuración que tuvieron durante toda su trayectoria, i. e., φ_1 es igual a ψ_1 para $\theta \gg \theta_0$, la cual en este caso es de naturaleza $6s^2$ y para $\theta \ll \theta_0$ permanece de naturaleza $6s^2$. Análogamente, φ_2 es igual a ψ_2 (naturaleza $6p^1$) para grandes valores de θ y mantiene la naturaleza $6p^1$ para toda θ . Las energías ϵ_1 y ϵ_2 correspondientes a φ_1 y φ_2 se intersectan cuando son graficadas como funciones del ángulo internuclear θ (Fig.2.3). Por consiguiente, φ_1 y φ_2 no son eigenfunciones exactas del Hamiltoniano completo para el sistema, y sus eigenvalores ϵ_1 y ϵ_2

son solo aproximados; realmente son eigenvalores para el Hamiltoniano que no incluyen la energía de interacción ϵ_{12} entre los dos estados φ_1 y φ_2 . En el punto de cruce se tiene $E_1 = \epsilon_1 - \epsilon_{12}$ y $E_2 = \epsilon_2 + \epsilon_{12}$, donde ϵ_{12} es la diferencia entre los eigenvalores exactos E_1 , E_2 y los eigenvalores aproximados ϵ_1 , ϵ_2 .

Zener [13] encontró probabilidades de transición de una curva de potencial a otra como se muestra en la Fig. 2.3, aunque usando r como la coordenada de reacción. Para esta coordenada, la eigenfunción de la función de onda del estado de energía E es la siguiente combinación lineal $\psi = A_1(r)\psi_1 + A_2(r)\psi_2$. Evidentemente, si la coordenada de reacción es el ángulo θ , entonces todos los desarrollos establecidos por Zener siguen siendo válidos, dado que la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo es la ecuación correcta para encontrar la probabilidad de transición. Por tanto, los desarrollos tomarán la coordenada de reacción como constante. De tal manera que, la probabilidad de transición no adiabática sigue siendo

$$P = e^{-2\pi\gamma} \quad (2.2)$$

$$\text{con } \gamma = \frac{2\pi}{h} \frac{\epsilon_{12}^2}{\left| \frac{d}{dt}(\epsilon_1 - \epsilon_2) \right|} \quad (2.3)$$

donde $s_1 = \frac{d\epsilon_1}{d\theta}$ y $s_2 = \frac{d\epsilon_2}{d\theta}$. Debido al hecho de que el ángulo θ es el parámetro de reacción, la

velocidad ya no es lineal sino angular $\omega = \frac{d\theta}{dt}$ para un sistema que cruza $\theta = \theta_0$; y $|s_1 - s_2|$ es la

diferencia de las dos pendientes (de las dos superficies de potencial) que cruzan en $\theta = \theta_0$.

Obtenemos las pendientes dibujando dos líneas que son tangentes a las curvas y unimos el punto de cruce. Finalmente, tenemos la probabilidad de transición

$$P = e^{-\frac{4\pi^2 \epsilon_{12}^2}{h\omega |s_1 - s_2|}} \quad (2.4)$$

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

$$\epsilon_{12}(\theta_0) = \frac{E_1(\theta_0) - E_2(\theta_0)}{2} \quad (2.5)$$

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

Considerando la molécula intermediaria HMCH_3 como un cuerpo rígido formado en el punto de adsorción de la curva de energía potencial, la energía está dada por

$$E = \frac{1}{2} I \omega^2 \quad (2.6)$$

donde ω es la velocidad angular e I es el momento de inercia del producto intermediario. Esto se expresa del siguiente modo

$$\omega = \sqrt{\frac{2E}{I}} \quad (2.7)$$

donde $I = \sum_i m_i r_i^2$, con $m = \frac{W}{N_0}$, en el cual W es el peso molecular, y N_0 es el número de Avogadro en unidades de [moléculas/g mol]. La energía en la ecuación 2.7 se calcula directamente de la diferencia entre la energía del estado excitado de referencia y la energía mínima del pozo en el que sucede el cruce evitado. Entonces, con todo esto, se ha obtenido la ecuación para calcular la probabilidad de transición entre superficies de energía, en función de la velocidad angular y en consecuencia del momento de inercia. La probabilidad calculada con esta metodología debe ser comparada con la magnitud de la fracción de ramaleo medida por los experimentos de átomos metálicos excitados. A continuación se procederá a aplicar esta ecuación para calcular los cruces evitados obtenidos en las reacciones mercurio-silano y mercurio-germano.

2.4. Resultados de las probabilidades de transición

Ahora, el cruce evitado encontrado para las superficies de potencial de las reacciones $\text{Hg} + \text{XH}_4$ ($X = \text{Ge}, \text{Si}$) reportadas por Luna-García et al. [1,2] serán analizadas. La molécula intermediaria HHgXH_3 formada en el punto de adsorción de la curva de energía potencial es considerada un cuerpo rígido a lo largo de la trayectoria. Reconocemos que el modelo de cuerpo rígido no es válido cuando moléculas en fase gaseosa se acercan al metal rápidamente, lo cual no es nuestro caso, porque durante la interacción hemos restringido nuestro estudio a aquellas moléculas capturadas por el metal, de tal manera se elimina cualquier grado de libertad traslacional.

El momento de inercia está calculado usando las masas atómicas de Hg (3.33×10^{-25} kg), Ge (1.21×10^{-25}), Si (4.66×10^{-26} kg) e H (1.67×10^{-27} kg) como la geometría de la molécula intermediaria más estable HHgXH₃ en la interacción Hg ($1P:5d^{10}6s^16p^1$) + XH₄, cuando el eje principal está localizado en X.

Esta geometría corresponde a los valores de los parámetros reportados en las Tablas IV y V de las Referencias [1] y [2], respectivamente. Las Figuras 2.4 y 2.5 exhiben cruces evitados que toman lugar entre las curvas de energía potencial $2^1A'$ [la cual viene de la interacción Hg ($1P:5d^{10}6s^16p^1$) + XH₄] y la curva de energía potencial X^1A' [la cual se origina de manera similar de la interacción Hg $1S$ ($5d^{10}6s^2$) + XH₄]. Estas curvas de energía potencial están dadas como función del ángulo de inserción H-Hg-X. El cruce evitado es debido al segmento izquierdo de la curva superior siendo de naturaleza $6p^1$ y el segmento de la parte derecha de la curva inferior también siendo de naturaleza $6p^1$, mientras que el segmento izquierdo de la curva inferior tiene naturaleza $6s^2$ y el segmento derecho de la curva superior tiene naturaleza $6s^2$. De las curvas 2.4 y 2.5, los cálculos de las probabilidades de transición $2^1A' \rightarrow X^1A'$ son obtenidas a través de un cruce evitado en cada caso.

Sin embargo, se propone que el valor correcto del momento de inercia se calcule poniendo el eje principal Z en el átomo metálico Hg. Esto es porque previamente [22-24] se encontraron mejores resultados teóricos en comparación con el experimento fijando el eje principal al átomo metálico. Los valores para la nueva geometría y las coordenadas cartesianas del producto intermediario están dadas en las tablas 2.1 y 2.2.

Tabla 2.1. Nueva geometría (angstroms y grados) de los estados de transición de las superficies X^1A' HHgXH₃.

Geometry	X = Ge	X = Si
$d(\text{Hg-X})$	2.8	2.48
$d_1(\text{Hg-H}_i)$	2.55	2.15
$d_2(\text{X-H}_{ii})$	3.72	3.4
$d_3(\text{X-H}_{iii})$	3.53	3.29
$\theta = \text{H}_i\text{-X-M angle}$	60	70
$\varphi_2 = \text{H}_{ii}\text{-X-M angle}$	138.78	136.82
$\varphi_1 = \text{angle}$	168.26	168.16
$2\beta = \text{H}_{iii}\text{-X-H}_{iv} \text{ angle}$	44.30	45.08

Tabla 2.2. Coordenadas cartesianas en u.a. del producto intermediario HHgXH₃ de los estados de transición de las superficies X¹A'.

Ge	X	Y	Z	r	Si	X	Y	Z	r
r ₁ = Hg-Ge	-5.29	0.0	0.0	5.29	r ₁	-5.29	0.0	0.0	4.69
r ₂ = Hg-H _i	2.88	-4.17	0.0	5.07	r ₂	2.88	-4.17	0.0	5.04
r ₃ = Hg-H _{ii}	-5.29	4.63	0.0	7.03	r ₃	-5.29	4.63	0.0	6.42
r ₄ = Hg-H _{iii}	-6.05	-1.26	2.51	6.67	r ₄	-6.05	-1.26	2.51	6.22
r ₅ = Hg-H _{iv}	-6.05	-1.26	-2.51	6.67	r ₅	-6.05	-1.26	-2.51	6.22

Por lo tanto, los momentos de inercia son

$$I = m_{Ge}r_1^2 + m_H(r_2^2 + r_3^2 + r_4^2 + r_5^2) = 3.65 \times 10^{-24} kg(u.a.)^2 = 9.94 \times 10^{-25} kg$$

$$I = m_{Si}r_1^2 + m_H(r_2^2 + r_3^2 + r_4^2 + r_5^2) = 1.31 \times 10^{-24} kg(u.a.)^2 = 3.56 \times 10^{-25} kg$$

Procediendo de esta forma y utilizando las líneas rectas que cruzan (líneas punteadas) en la Fig. 2.4, el cálculo de la probabilidad de transición de la curva 2¹A' a la curva X¹A' tiene en el numerador del exponente en la ecuación 2.4: E₁ = 87.804, E₂ = 87.607; y debido a la ecuación 2.5 se obtiene el siguiente valor: $\epsilon_{12}^2 = 0.00965$. El cálculo de la probabilidad de transición de la curva 2¹A' a la curva X¹A' en la Fig. 2.5 se encuentra cuando E₁ = 104.641, E₂ = 104.332; y debido a la ecuación 2.5 se obtiene el siguiente valor: $\epsilon_{12}^2 = 0.02387$. La manera en la que encontramos E₁ y E₂ consiste en localizar el punto de cruce ϵ_{12} y tomando el valor del punto superior en la curva como E₁ y el punto inferior en la curva como E₂, exactamente como se muestra en las Figs. 2.2 y 2.5.

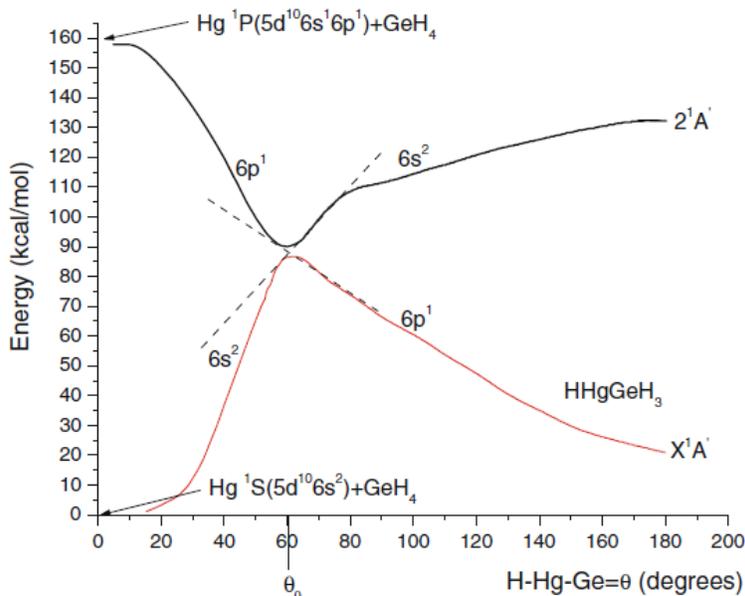


Fig. 2.4 Cruce de las superficies de energía en la reacción Hg+GeH₄

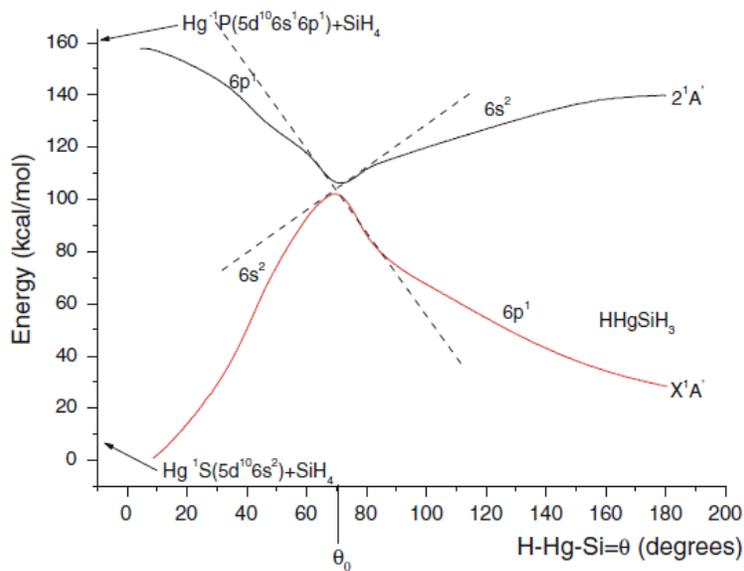


Figura 2.5. Cruce en las superficies de energía en la reacción Hg+SiH₄.

La energía en la Ec. 2.7 es $E = 157.143 - 87.804$ en la gráfica de la Fig. 2.4, con el valor de la velocidad angular resultante $\omega = 1.181 \times 10^{13}$; y $E = 157.79 - 104.74$ en la gráfica de la Fig. 2.5, con la velocidad angular resultante $\omega = 1.726 \times 10^{13}$.

Por otro lado, directamente de la gráfica de la Fig. 2.4, leemos los siguientes valores para las pendientes de las líneas punteadas que marcan el cruce: $s_1 = \frac{115.598 - 61.58}{85.741 - 38.272}$,

$s_2 = \frac{67.227 - 105.58}{89.364 - 38.272}$, de estos valores obtenemos $|s_1 - s_2| = 1.839$. Y de la gráfica de la Fig.

2.5, leemos los siguientes valores de las pendientes: $s_1 = \frac{162.219 - 38.617}{33.063 - 110.128}$,

$s_2 = \frac{73.431 - 139.353}{32.43 - 112.724}$, de estos valores obtenemos $|s_1 - s_2| = 2.425$. Reemplazando todos los

valores, los resultados en la Tabla 2.3 corresponden a la probabilidad de cruzar de la curva 2¹A' a la curva X¹A'.

La probabilidad de transición entre las superficies de energía potencial 2¹A' → X¹A' fue obtenida a través de la reacción: $\text{Hg } 1\text{P}(5d^{10}6s^16p^1) + \text{XH}_4 \rightarrow \text{Hg } 1\text{S}(5d^{10}6s^2) + \text{XH}_4$. A través de los cruces evitados mostrados en las Figs. 2.4 y 2.5 los productos H, HgXH₃, HgH y XH₃ de la reacción fueron obtenidos [1,2]. Esto pasa cuando el mercurio es fotoexcitado a su estado excitado Hg

($^1P:5d^{10}6s^16p^1$), permitiendo al átomo de mercurio ser insertado en la molécula de germano o silano (XH_4). Este efecto es observado en el mínimo de la curva $2^1A'$ en el cual se forma el producto intermediario $HHgXH_3$. Cuando $HHgGeH_3$ continua su camino, tiene una probabilidad de $P = 0.83$ de cruzar hacia la curva X^1A' y una probabilidad de $P = 0.17$ de continuar por la misma curva $2^1A'$. Cuando continua en la dirección del estado X^1A' , ocurre el rompimiento del producto intermediario en el mínimo de la curva, consecuentemente, tenemos la formación de los productos finales. Mientras que en el caso del intermediario $HHgSiH_3$, cuando continua su camino tiene una probabilidad $P = 0.79$ de cruzar hacia la curva X^1A' y una probabilidad de $P = 0.21$ de continuar en la misma curva $2^1A'$. Cuando se continúa hacia el estado X^1A' , se lleva a cabo la formación del producto en el mínimo de la curva.

Tabla 2.3. Probabilidades de transición de las superficies de energía de potencial $2^1A'$ a X^1A'

	P	P'
$Hg \ ^1P(5d^{10}6s^16p^1) + GeH_4 \rightarrow Hg \ ^1S(5d^{10}6s^2) + GeH_4$	$e^{-0.184} = 0.832$	0.168
$Hg \ ^1P(5d^{10}6s^16p^1) + SiH_4 \rightarrow Hg \ ^1S(5d^{10}6s^2) + SiH_4$	$e^{-0.236} = 0.7897$	0.2103

Las probabilidades de transición deben ser comparadas con la magnitud de las fracciones de ramaleo medidas por los experimentos de átomos metálicos excitados; hasta ahora se han logrado mediciones únicamente para estados tripletes del mercurio [45.46]; los estados singuletes siguen esperando ser experimentados. En un artículo previo [7], los resultados de las probabilidades de transición entre los tres estados más bajos de la interacción galio-metano concordaban con las fracciones de ramaleo obtenidas por los experimentos de enfriamiento.

2.5. Discusión

Nuestra metodología ab-initio PSHONDO-IJKL-GMCP-FOCK-CIPSI desarrollada por Daudey [3-6] para construir las superficies de potencial continúan dentro de la aproximación Born-Oppenheimer (BO), el cual es el trabajo previo necesario para saber de las posibles transiciones de los estados excitados al estado base. El siguiente paso es usar tales superficies de energía potencial para calcular probabilidades de transición entre los cruces evitados. Como es conocido, en la aproximación de Born-Oppenheimer el movimiento nuclear se supone que debe ser más lento que el movimiento de los electrones; sin embargo, en el punto del cruce evitado el movimiento nuclear puede no ser lo suficientemente lento a comparación del movimiento electrónico debido al repentino

cambio de conformaciones nucleares. En este contexto, la aplicación de la aproximación BO se pierde, y la función de onda electrónica depende de las coordenadas nucleares, además de las velocidades nucleares. Esta es una de las razones para lograr una secuencia de cálculos que finalmente nos da una curva de energía potencial confiable. En la práctica, el calcular los puntos cerca del cruce evitado es laborioso. Nuestra metodología ha sido exitosamente aplicada en muchas reacciones y comparada con resultados experimentales. Ejemplos de construir las superficies de energía potencial con medidas experimentales de estados tripletes [45,46] son los artículos previos [1,2] utilizados en este trabajo. En los casos presentados aquí, nuestras predicciones de estados singletes siguen esperando mediciones experimentales; además, los cruces evitados únicamente están presentes en estados singletes. Asimismo, utilizando nuestra metodología hay concordancia entre las probabilidades de transición y el experimento en las reacciones galio-metano [7]. El problema actual tiene que ver con la teoría de colisiones átomo-molécula, el cual es uno de los campos básicos en fisico-química [47]. Como un ejemplo entre muchos, la referencia [48] es sobre reacciones de estados tripletes del mercurio con moléculas diatómicas, al parecer no hay interés experimental en estados singletes del mercurio hasta ahora.

2.6. Conclusiones

Reportamos las probabilidades que conducen a los productos de las reacciones $\text{Hg} + \text{GeH}_4$ y $\text{Hg} + \text{SiH}_4$, via una versión modificada de la teoría Landau-Zener para cruces evitados para transiciones no-adiabáticas. Las probabilidades de transición de una curva de potencial a la siguiente fueron obtenidas para los estados más bajos del mercurio-germano y mercurio-silano utilizando la teoría Landau-Zener extendida a permitir el uso de la coordenada de reacción angular. En ambos casos, mercurio-germano y mercurio-silano, obtenemos un cruce evitado y las probabilidades de transición para el cruce evitado entre las superficies $2^1A' \rightarrow X^1A'$ son $P = 0.832$ y $P = 0.7897$, respectivamente. Estos resultados son predicciones esperando confirmación experimental.

Dos eigenestados de un sistema se acercan mucho entre si cuando el parámetro de reacción varía adiabáticamente, y después se repelen, intercambiando la naturaleza de las eigenfunciones correspondientes que poseen. Si este parámetro se varía con velocidad finita, el sistema pasa de un estado a otro sin ser sujeto a un cambio de naturaleza.

Una metodología gráfica-geométrica ha sido propuesta y aplicada para obtener predicciones de las interacciones mercurio-germano y mercurio-silano. Esta metodología está basada en cálculos ab-initio y en la teoría Landau-Zener.

El átomo Hg en su estado base $^1S(ns^2)$ no es capaz de activar las moléculas SiH_4 y GeH_4 espontáneamente. El átomo de mercurio en su estado $^1P(ns^1np^1)$ es el responsable de la activación de los enlaces Ge-H ó Si-H y los procesos de relajación involucrados en la formación de los complejos intermediarios $HHgGeH_3$ o $HHgSiH_3$. La formación de estos productos intermediarios se lleva a cabo a través de un cruce evitado entre las dos superficies A' que caen más abajo. Las probabilidades de transición moleculares calculadas en estos casos dan certidumbre de que los complejos intermediarios pueden disociarse a través de una barrera de activación hacia los productos $HgH+SiH_3$ y $H+HgSiH_3$ ó $HgH+GeH_3$ y $H+HgGeH_3$.

También debe establecerse que el estado excitado $^3P(ns^1np^1)$ alcanza a los productos $HgH+XH_3$ ($X = Si, Ge$) sin barrera para el rompimiento de los enlaces Si-H [45] ó Ge-H [46]. Sin embargo, la reacción $Hg\ ^3P(5d^{10}6s^16p^1)+CH_4$ no puede activar el enlace Si-H ó Ge-H del silano o germano en los experimentos de matriz aislada, porque presenta un estado excitado que es prohibido por absorción a través de transiciones bipolares por multiplicidad de espín. La activación de tales enlaces fue confirmada previamente mediante investigación teórica [1,2].

Este trabajo a través de probabilidades de transición no adiabáticas confirma que el átomo Hg en su estado excitado $^1P(ns^1np^1)$ en la presencia de las moléculas de silano o germano en su fase gaseosa lleva a la formación de radicales SiH_3 o GeH_3 y átomos H. También podemos ver algunas moléculas HgH , y silícidos o germánidos de moléculas de mercurio dependiendo del caso. Por otro lado, los experimentos para la activación de SiH_4 ó GeH_4 por átomos de Hg pueden predecir la formación de los productos $HHgSiH_3$ y $HHgGeH_3$ respectivamente. De hecho, esto es lo que se obtuvo en estudios teóricos y experimentales de reacciones $Cu+CH_4$ [19,29].

2.7. Referencias

- [1] Luna-García H, Ramírez-Solís A, Castillo S, J Chem Phys **114** 2647 (2001).
- [2] Luna-García H, Castillo S, Ramírez-Solís A, J Chem Phys **110**,11315 (1999).
- [3] Huron BH, Malrieu JP, Rancurel P, CIPSI code written by J. P. Daudey, M. Pélissier, J. P. Malrieu, S. Evangelisti, F. Spiegelmann y D. Maynau. J. Chem. Phys. **58** 5745 (1973).
- [4] Daudey JP (1977) PSHF, a HF-SCF RECP program, based on the original HONDO-76, QCPE program No. 338 by Dupuis et Rys and King H. F.
- [5] Evangelisti S, Daudey JP, Malrieu JP, J Chem Phys **75** 91 (1983).
- [6] Carbó R, Pélissier M, Daudey JP, Rubio J, GMCP Program based on the Elementary Jacobi Rotation algorithm (1993),
- [7] Pacheco-Sánchez JH, Castillo S, Luna-García H, Novaro O, J Chem Phys **126** 106103 (2007).
- [8] Von Neumann J, Wigner EPZ, Physik **30** 467 (1929).
- [9] Hund FZ, Physik **40** 742 (1927).
- [10] Pichi L, Nakamura H, Horáček J, J Chem Phys **113** 906 (2000).
- [11] Pacheco-Sánchez JH, Novaro O, Int J Quantum Chem **108** 1645 (2008).
- [12] Landau LD, Phys Z Sowjetunion **2** 46 (1932).
- [13] Zener C, Proc R Soc Lond Ser A **137** 696 (1932).
- [14] Stine JR, Muckerman JT, J Phys Chem **91** 459 (1987)
- [15] Blais NC, Truhlar DG, J Phys Chem **79** 334 (1983)
- [16] Colmenares F, McCaffrey JG, Novaro O, J Chem Phys **114** 9911 (2001).
- [17] Pacheco-Sánchez JH, Castillo S, Luna-García H, Novaro O, Int J Quantum Chem **107** 3053 (2007).
- [18] Novaro O, Kolos W, J Chem Phys **67** 5066 (1977).
- [19] Ozin GA, McIntosh DF, Mitchel SA, García-Prieto J, J Am Chem Soc **103** 1574 (1981).
- [20] Blomberg MRA, Siegbahn PEM, J Chem Phys **78** 5682 (1983).
- [21] Siegbahn PEM, Blomberg MRA, Bauschlicher CW, J Chem Phys **81** 1373 (1984).
- [22] Ruiz ME, García-Prieto J, Novaro O, J Chem Phys **80** 1529 (1984).
- [23] García-Prieto J, Ruiz ME, Poulain E, Ozin GA, Novaro O, J Chem Phys **81** 5920 (1984).
- [24] García-Prieto J, Feng WL, Novaro O, Chem Phys Lett **119** 128 (1985).
- [25] Poulain E, García-Prieto J, Ruiz ME, Novaro O, Int J Quantum Chem **29** 1181 (1986).
- [26] Ruiz ME, García-Prieto J, Poulain E, Ozin GA, Poirier RA, Mattar SM, Csizmadia IG, Gracie C, Novaro O, J Phys Chem **90** 279 (1986).
- [27] Balaubramanian K, J Chem Phys **87** 2800 (1987)
- [28] Jarque C, Novaro O, Ruiz ME, Mol Phys **62** 129 (1987).
- [29] Castillo S, Poulain E, Novaro O, Int J Quantum Chem Quantum Chem Symp **25** 577 (1991)
- [30] Martínez-Magadán JM, Ramírez-Solís A, Novaro O, Chem Phys Lett **186** 107 (1991).
- [31] Castillo S, Ramírez-Solís A, Poulain E, Novaro O, Mol Phys **81** 825 (1994)
- [32] Breckenridge WH, J Phys Chem **100** 14840 (1996).

- [33] Luna-García H, Castillo S, Ramírez-Solís A, J Chem Phys **107** 6627 (1997).
- [34] Luna-García H, Ramírez-Solís A, Castillo S, J Chem Phys **116** 928 (2002).
- [35] Pacheco-Sánchez JH, Luna-García H, Castillo S, J Chem Phys **120** 4240 (2004).
- [36] Pacheco-Sánchez JH, Luna-García H, Castillo S, J Chem Phys **121** 5777 (2004).
- [37] Pacheco JH, Ab initio studies for C-H bond breaking of the methane molecule (CH₄) and for Si-H bond breaking of the silane molecule (SiH₄). Ph.D Thesis, Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco, México (2004)
- [38] Chaquin P, Papakondylis A, Giessner-Prettre C, Sevin AJ, Phys. Chem. **94** 7352 (1990).
- [39] Durand P, Barthelat JC, Theor. Chim. Acta **38** 283 (1975)
- [40] Fernandez-Pacios L, Christiansen PA (1986) J. Chem. Phys. **82**:2664
- [41] Ross RB, Powers JM, Atashroo T, Ermler WC, Lajohn LA, Christiansen PA, J. Chem. Phys. **93** 6654 (1990).
- [42] Francl MM, Pietro WJ, Hehre WJ, Binkley JS, Gordon MS, DeFrees DJ, Pople JA, J. Chem. Phys. **77** 3654 (1985).
- [43] Dingguo D, Balasubramanian K, J. Chem. Phys. **96** 8345 (1992).
- [44] Van Duijneveldt FB, IBM Res. Rep. RJ, 445 (1971)
- [45] Macrae VA, Green TM, Downs AJ, J. Phys. Chem. A **108** 1393 (2004).
- [46] Perrin J, Allain B, Chemical Physics **123** 295 (1988).
- [47] Nikitin EE, Umanskii SY. Theory of Slow Atomic Collisions. Springer-Verlag, Berlin (1984).
- [48] Hoops AA, Reichardt TA, Applied Optics **48** B32-B42 (2009).

Capítulo 3

Un acercamiento teórico a la activación fotoquímica de átomos de aluminio aislados matricialmente y su reacción con metano.

3.1 Introducción

El gran interés en metano se debe al hecho de que es el principal componente del gas natural y el producto más sospechoso en la descomposición de la materia orgánica. Su contenido energético es bastante alto, haciéndolo un combustible ideal, pero hay ciertas desventajas, por ejemplo, la resistencia que presenta al activar cualquiera de sus enlaces CH (el costo energético es más alto que $100 \text{ kcal mol}^{-1}$), de tal manera que requiere el uso de catalizadores de metales nobles costosos para lograr la activación.

En el pasado, Parnis y Ozin [1-4] llevaron a cabo estudios experimentales en las reacciones fotoquímicas de átomos de aluminio aislados matricialmente con metano. Sus excelentes resultados experimentales [2] fueron complementados usando un análisis cualitativo del orbital atómico de la función de onda. Su estudio muestra que el estado base del átomo de Al es incapaz de activar al metano, pero las excitaciones fotoquímicas a los estados excitados más bajos del átomo de Al (a saber, las excitaciones $^2S \leftarrow ^2P$ y $^2D \leftarrow ^2P$) permiten la inserción del Al en el metano, produciendo únicamente los productos de la reacción CH_3AlH , cuya estructura ha sido estudiada. Quelch [4] y Hillier [5] también estudiaron esta estructura teóricamente, aunque en el nivel Hartree-Fock. Después, Yu y Goddard [6] estudiaron varias reacciones posibles del estado base $\text{Al}(^2P)$ con metano, con énfasis en las barreras de la inserción en el enlace CH para formar CH_3AlH y a la abstracción de H para dar AlH y un radical CH_3 , no reportados en el estudio de matriz aislada fotoquímico de Parnis y Ozin [1-4]. Ellos conjeturaron en sus resultados teóricos que la barrera de abstracción era igual a la barrera de inserción, aunque en la Ref. 2, CH_3 ó los productos $\text{H} + \text{AlCH}_3$ no fueron mencionados.

Parnis y Ozin [4] propusieron que la inserción de un átomo de aluminio 2S ó 2D al CH_4 es exotérmica y alrededor de 84 kcal mol^{-1} con respecto al estado base del CH_3AlH . La reacción de abstracción para formar AlH para estos dos estados es exotérmica y alrededor de 37 kcal mol^{-1} con respecto al estado base de AlH. No se ha encontrado que los átomos de Al en su estado base sean reactivos con CH_4 , mientras que se ha encontrado que los estados excitados 2S y 2D en Al reaccionan eficientemente con CH_4 . Basados en cálculos previos por Fox et. al., Parnis [7] y Ozin

sugirieron que las energías de disociación para ambos $\text{CH}_3\text{Al-H}$ y $\text{H}_3\text{C-AlH}$ es probable que sean de 45 kcal mol^{-1} . Yu y Goddard calcularon 36.0 y $39.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ usando los conjuntos base estándar $3-21\text{G}^*$ y $6-31\text{G}+\text{d}$, respectivamente, en Al (exponente=0.325) para los cálculos de campo auto-consistente (SCF), y cálculos Hartree-Fock de capa abierta restringidos fueron usados para describir especies de capa abierta. Las geometrías fueron optimizadas en el nivel SCF utilizando los métodos de Schlegel [8] ó Baker [9] como se implementan en GAMESS. Del estado base, Yu y Goddard encontraron una energía de $82.3 \text{ kcal mol}^{-1}$, mientras que el valor experimental del Al para su energía de excitación $^2\text{S} \leftarrow ^2\text{P}$ es de $72.3 \text{ kcal mol}^{-1}$. Además, ellos calcularon una energía de $45.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ para un estado excitado separado para el CH_3AlH , correspondiente a $3a'' \leftarrow 10a'$, mientras que Parnis y Ozin asignaron una absorción en 525 nm ó $54.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ a la diferencia de energía $^2A'' \leftarrow ^2A'$ en CH_3AlH .

Gaertner y Himmel [10] estudiaron la caracterización y fotoquímica del complejo silano-aluminio $\text{Al}+\text{SiH}_4$ y sus fotoproductos HAlSiH_3 y AlSiH_3 en una matriz sólida de argón. Sus resultados muestran que el producto de inserción HAlSiH_3 no contiene ningún enlace de hidrógeno, y tiene una estructura parecida a la de HAlCH_3 con un electrón no apareado localizado cerca del átomo de Al. Sus productos de reacción observados fueron caracterizados por la espectroscopia IR y cálculos químico-cuánticos.

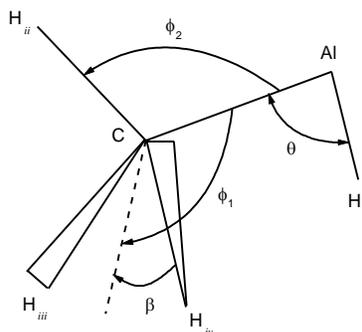


FIG. 3.1. Representación de los parámetros geométricos utilizados para la óptima trayectoria de reacción $\text{Al}+\text{CH}_4$

Aquí, se estudian las probabilidades de transición para la interacción de aluminio $\text{Al}(^2\text{P};3s^23p^1, ^2\text{S};3s^24s^1, ^2\text{D};3s^23d^1)$ con metano (CH_4) a través de cálculos *ab initio* PSHONDO-IJKL-GMCP-FOCK-CIPSI. La estrategia para obtener las trayectorias de reacción para las interacciones $\text{Al}(^2\text{P},^2\text{S},^2\text{D})+\text{CH}_4$ es la misma que la utilizada por el grupo [11-22] previamente basada en la

propuesta original de Chaquin et al [23]. La aproximación inicial (empezando de 20 a.u.) del átomo de Al a uno de los enlaces C-H fue hecho en la simetría C_s en un plano conteniendo el átomo de carbono y dos átomos de hidrógeno. Todos los ángulos y las distancias obtenidas por una aproximación de campo auto-consistente para encontrar la geometría molecular del intermediario $HAICH_3$ son exhibidas en la Fig. 3.1. De estos parámetros, $\theta=H-Al-C$ es el primer ángulo fijo para así poder variar los otros ángulos y las distancias hasta obtener cada uno de los puntos en la curva de energía potencial correspondiente de la gráfica de energía E contra el ángulo θ .

Un estudio detallado de los cruces evitados y las probabilidades de transición de las interacciones de $Al+CH_4$ para el estado base y los primeros dos estados excitados del Al no se había realizado anteriormente, siendo esta la meta principal de nuestro grupo de investigación en las Refs. 12, 18, 24 y 25. Por ejemplo, las probabilidades de transición encontradas para la interacción²⁵ galio-metano se comparan muy bien con los resultados experimentales.

Creemos que nuestros cálculos son más confiables que los anteriores y nuestra principal búsqueda es mostrar que un átomo metálico típico, como el aluminio, puede ser, a través de la fotoactivación de un electrón de Al para llegar a la primera subcapa-d, capaz de activar a la molécula de metano.

3.2 Método

Los cálculos *ab initio* PSHONDO-IJKL-GMCP-FOCK-CIPSI han sido efectuados para poder estudiar las probabilidades de transición para la reacción de $Al(^2P:3s^23p^1, ^2S:3s^24s^1, ^2D:3s^23d^1) +$ metano (CH_4). La estrategia para obtener las trayectorias de reacción para las interacciones $Al(^2P, ^2S, ^2D) + CH_4$ ha sido ampliamente usada por nuestro grupo por varios años [13-22], el cual está basado en la propuesta original de Chaquin *et al.* [23] La aproximación inicial (empezando en 20 a.u.) del átomo de Al a un enlace C-H fue realizada en una simetría C_s conteniendo al átomo de carbono y a dos átomos de hidrógeno. Todos los ángulos y las distancias obtenidos por una aproximación de campo-autoconsistente para encontrar la geometría molecular del intermediario $HAICH_3$ son mostradas en la Fig. 3.1. De estos parámetros, $\theta=H-Al-C$ es el ángulo fijo para así poder variar los otros ángulos y las distancias (como propuso Chaquin et al. [23]). Empezando en un ángulo de 20° y asumiendo valores iniciales arbitrarios para seis (tres ángulos y tres distancias) de sus ocho parámetros, el siguiente paso es cambiar el valor del ángulo θ (tomando pasos de 10°) y ajustando seis de los siete parámetros restantes hasta que se encuentra un valor de la energía óptimo a través de

aproximaciones SCF. El último valor de los parámetros es obtenido simplemente por reflexión debida a la simetría C_s .

Cuando dos niveles de energía se cruzan entre sí, puede utilizarse la teoría semiclásica dependiente del tiempo tipo Landau-Zener [28-29] para transiciones no adiabáticas. Zener propuso a una probabilidad de transición de una curva de potencial a otra como una función lineal de la velocidad usando la distancia r como la coordenada de reacción. Para una velocidad angular usando el ángulo θ como la coordenada de reacción, todos los desarrollos establecidos por Zener siguen siendo válidos, dado que para determinar una probabilidad de transición dependiente del tiempo, la ecuación de Schrödinger debe ser usada. Entonces, la probabilidad de transición de una curva de potencial a otra es una función de la velocidad angular, con el ángulo θ como la coordenada de reacción.

Los cálculos SCF fueron llevados a cabo con el código del programa (PSHF) pseudopotencial Hartree-Fock, [30] el cual incluye el método de potencial del carozo efectivo relativista (RECP) de Durand y Barthelat [31]. Los orbitales SCF iniciales y las integrales (para todas las geometrías calculadas) de la superficie de energía potencial $Al(^2P)+CH_4$ fueron utilizados como datos iniciales para los cálculos multiconfiguracionales SCF (MCSCF) [32], los cuales incluyen las configuraciones más importantes describiendo cada estado electrónico, y proveyendo los conjuntos óptimos de orbitales moleculares e integrales para ser usados en el esquema de interacción de configuración (CI). Los efectos dinámicos de correlación-electrónica son tomados en cuenta usando una interacción de configuración variacional multireferencial como punto de partida para una función de onda de orden-cero multiconfiguracional para perturbación a través del algoritmo de interacción (CIPSI) seleccionado en su versión de dos clases [33]. Así, la energía total que provee CIPSI es la suma de la energía variacional en el espacio multireferencial y una contribución de energía Moller-Plesset de segundo orden de los determinantes fuera del espacio de referencia. Para los cálculos all-electron que involucran el átomo de aluminio, los conjuntos de bases Gaussianas fueron tomados de la Ref. 34; el conjunto base es contraído a un esquema doble-zeta de valencia (5s3p2d)/[66311/631/11] y agregando funciones de polarización extra tipo-d.

Para el átomo de carbono, utilizamos un RECP tipo-helio, cuyos parámetros son tomados de las Refs. 35 y 36. El conjunto base es contraído a un esquema double- ζ +polarización (2s2p1d)/[31/31/1]; este conjunto base fue aumentando con una función de polarización tipo-d (exponente=0.96) optimizado explícitamente por Magnusson [37]. El conjunto base doble- ζ 1s de

hidrógeno fue tomado de la Ref. 38 y fue aumentado con los dos orbitales de polarización-p propuestos en Ref. 39.

3.3 Resultados y Discusión

En la reacción $\text{Al}+\text{CH}_4$, exhibimos tres posibles trayectorias derivadas de $\text{Al}(^2\text{P};3\text{s}^23\text{p}^1, ^2\text{S};3\text{s}^24\text{s}^1, ^2\text{D};3\text{s}^23\text{d}^1)$ interactuando con CH_4 . Hay un producto intermediario, la molécula $\bar{X}^1\text{A}'\text{HAICH}_3$, y hay dos posibles canales de disociación final conduciendo a los productos $\text{AlH}+\text{CH}_3$ y $\text{H}+\text{AlCH}_3$. Consecuentemente, es importante estudiar los elementos constitucionales de estos estados.

TABLA I. Parámetros geométricos del producto intermediario HAICH_3 (en simetría C_s), la molécula AlCH_3 , y el estado de transición $\bar{X}^1\text{A}'\text{HAICH}_3$. Las distancias están en angstroms y los ángulos en grados, todos ellos se presentan en la Fig. 3.1.

Parámetros geométricos	Geometría C_s del producto intermediario HAICH_3	Geometría C_{3v} en la molécula AlCH_3	Estado de transición $\bar{X}^1\text{A}'\text{HAICH}_3$
$d(\text{Al}-\text{C})$	2.0Å		2.3Å
$d(\text{C}-\text{H}_i)$	1.6Å	1.09Å	1.6Å
$d(\text{C}-\text{H}_{ii})$	1.09Å	1.09Å	1.09Å
$d(\text{C}-\text{H}_{iii})$	1.09Å	1.09Å	1.09Å
ángulo $\Phi_2=(\text{H}_{ii}-\text{C}-\text{Al})$	111°		109.55°
ángulo Φ_1	125.6°		126°
ángulo $2\beta=(\text{H}_{iii}-\text{C}-\text{H}_{iv})$	105.94°		107.94°
ángulo $\theta=(\text{H}_i-\text{Al}-\text{C})$	120.0°		50°

La Tabla II presenta las energías relativas de los reactantes, el intermediario HAICH_3 , y los productos finales $\text{AlH}+\text{CH}_3$ y $\text{H}+\text{AlCH}_3$. El esquema de los productos de reacción es presentado en la Fig. 3.2; las líneas sólidas son los valores calculados y las líneas punteadas corresponden a los valores experimentales disponibles. Las diferencias de energía asintóticos en los reactantes $\text{Al}(^2\text{P}, ^2\text{S}, ^2\text{D})+\text{CH}_4$ reflejan directamente la espectroscopia del átomo de aluminio. Las energías de transición experimentales (T_e) entre los estados excitados $^2\text{D}(3\text{s}^23\text{d}^1)$ y el $^2\text{S}(3\text{s}^24\text{s}^1)$ medidos desde el estado base $^2\text{P}(3\text{s}^23\text{d}^1)$ son 72.2 y 92.5 kcal mol⁻¹, [40] respectivamente (valores J-promediados

sobre las componentes orbitales de espín). Estos resultados experimentales son comparados con nuestros valores calculados T_e : 73.4 y 93.9 kcal mol⁻¹, respectivamente.

TABLA II. Las energías relativas de los reactantes, el intermediario HAICH₃, y los productos finales (en kcal mol⁻¹)

Reactantes, intermediario, y productos finales	ΔE (kcal mol ⁻¹)	
	Expt. ^a	Este trabajo
Al(² D:3s ² 3d ¹)+CH ₄	92.5	93.9
Al(² S:3s ² 4s ¹)+CH ₄	72.24	73.4
H+AlCH ₃		48.2
HAl+CH ₃	45.0 ^b	42.8
HAICH ₃	---	6.5
Au(² P:3s ² 3d ¹)+CH ₄	0	0

^a De la Ref. 40

^b Un valor estimado de la Ref. 4

La diferencia de energía calculada entre los reactantes Al(²P:3s²3d¹)+CH₄ y los productos finales AlH+CH₃ es 42.8 kcal mol⁻¹. La energía calculada correspondiente del otro producto final H+AlCH₃ es 48.2 kcal mol⁻¹. Estos valores están de acuerdo con lo sugerido por Parnis y Ozin [4], cerca de 45 kcal mol⁻¹. La distancia de equilibrio de AlH resultó ser 1.64 Å. Este resultado concuerda con el valor experimental R_e de 1.65 Å [41].

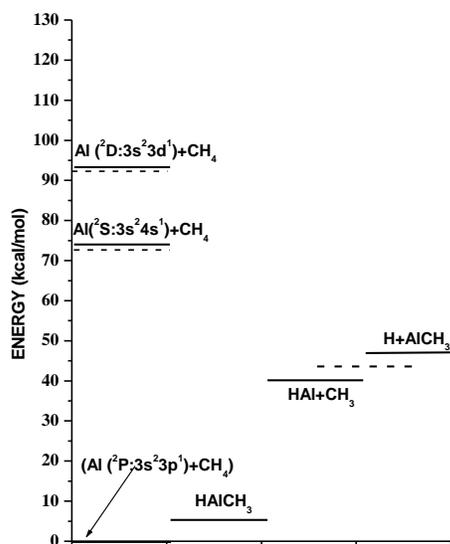


FIG. 3.2. El diagrama de posición de energías relativas de los reactantes, el intermediario HAICH₃, y los productos finales. Las líneas punteadas representan los valores experimentales y las líneas continuas representan los valores calculados.

La estructura electrónica y la geometría de la molécula intermediaria AlCH_3 y los productos finales de la reacción $\text{Al}+\text{CH}_4$ han sido ampliamente estudiados y discutidos por Quelch y Hillier [5] y Yu y Goddard [6].

A. Las trayectorias de reacción de $\text{Al}(^2\text{D};3\text{s}^23\text{d}^1)$ con metano.

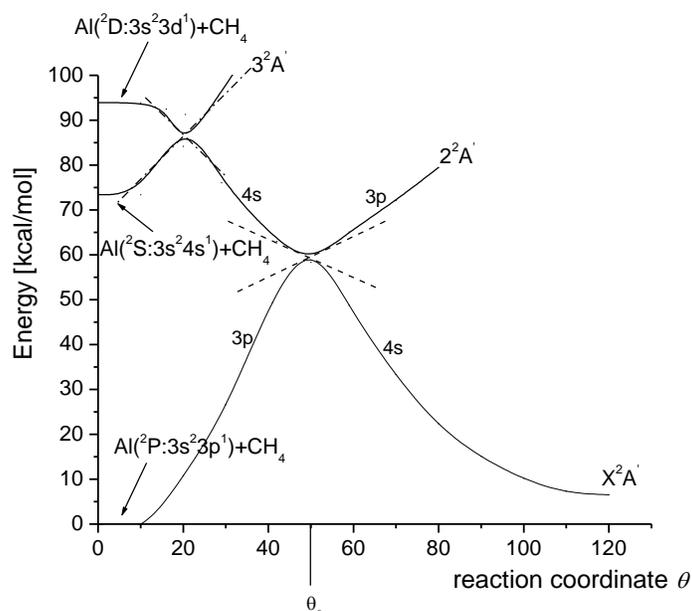


FIG. 3.3 Curvas de energía potencial de la interacción $\text{Al}(^2\text{P}, ^2\text{S}, \text{ y } ^2\text{D})$ con CH_4 vs el ángulo de inserción θ hacia la formación del producto intermediario. Las líneas de las pendientes para la energía correspondiente se muestran en cada cruce evitado.

En la Fig. 3.3, la trayectoria optimizada correspondiente a las reacciones CH_4 con $\text{Al}(^2\text{P};3\text{s}^23\text{p}^1, ^2\text{S};3\text{s}^24\text{s}^1, \text{ y } ^2\text{D};3\text{s}^23\text{d}^1)$ son descritas. Viendo la interacción ($3^2\text{A}'$), esta reacción muestra que el átomo $\text{Al}(^2\text{D})$ puede ser insertado espontáneamente en la molécula CH_4 después de sobremontar dos cruces evitados. En esta interacción, la superficie $3^2\text{A}'$ es atractiva desde el principio y solamente se vuelve repulsiva después de encontrarse con una región de cruce evitado con la superficie repulsiva $2^2\text{A}'$. La cual se origina de la reacción del estado del átomo de $\text{Al}(^2\text{S};3\text{s}^24\text{s}^1)$ con metano.

Para el Al, el primer cruce evitado toma lugar para un ángulo de inserción de 20° y la superficie $2^2\text{A}'$ presenta una barrera de activación de casi 14 kcal mol^{-1} . La superficie $\bar{X}^2\text{A}'$, después de su cruce evitado con $2^2\text{A}'$, permite que el Al sea insertado en un enlace C-H del metano, eventualmente conduciendo a los productos finales, como se mostrará a continuación. La curva \bar{X}^2

A', después de su cruce evitado con la curva $2^2A'$, conduce eventualmente a los fragmentos excitados $AlH+CH_4$.

B. La reacción $Al(^2S:3s^24s^1)$ con metano

La Figura 3.3 muestra una trayectoria $2^2A'$ de los reactantes $Al(^2S:3s^24s^1)+CH_4$. Observamos que esta curva muestra dos cruces evitados. Esta curva es repulsiva inicialmente y sube hasta encontrarse con la curva descendente $3^2A'$ originada de la interacción $Al(^2D:3s^23d^1)$ con metano. En la región de este cruce evitado, la superficie $3^2A'$ de la interacción $Al(^2D:3s^23d^1)$ es repelida hacia arriba, mientras que la superficie $2^2A'$ va hacia abajo proveniente de la asíntota $Al(^2S:3s^24s^1)-CH_4$, la cual desciende abruptamente hasta encontrarse con la superficie repulsiva \bar{X}^2A' originada de los fragmentos del estado base $Al(^2P:3s^23p^1) + CH_4$ en la cima de la barrera de activación en esta superficie. La curva $2^2A'$ se vuelve repulsiva después de un cruce evitado con la curva \bar{X}^2A' y conduce eventualmente a los fragmentos excitados $AlH+CH_3$, como se discutirá más abajo.

C. El estado base $Al(^2P:3s^23p^1)$ con CH_4

La trayectoria optimizada correspondiente a la reacción proveniente de la reacción del estado base $Al(^2P:3s^23d^1)+CH_4$ (\bar{X}^2A') es también representada en la Fig. 3.3. La superficie del estado base \bar{X}^2A' es repulsiva inicialmente y solamente se vuelve atractiva después de encontrarse con una región de cruce evitado con el más bajo $2^2A'$ proveniente de la primer superficie excitada. La Figura 3.4 muestra las principales características del cruce evitado para la probabilidad de transición $2^2A' \rightarrow \bar{X}^2A'$.

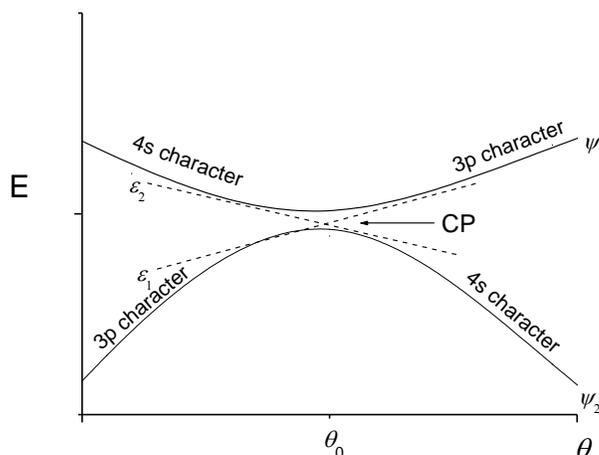


FIG.3. 4 Relaciones de energías y funciones de onda en el PC

En esta interacción, el cruce evitado toma lugar en el (H-Al-C) ángulo de inserción de 50° y la superficie más baja presenta una barrera de activación de 60 kcal mol^{-1} . Los parámetros geométricos del estado de transición están dados en la Tabla I. Se encontró un comportamiento similar para ambas reacciones $\text{Au}(^2\text{D}:5\text{d}^96\text{s}^2)$ -silano y $\text{Cu}(^2\text{D}:3\text{d}^94\text{s}^2)$ -metano. En el caso $\text{Au}(^2\text{D}:5\text{d}^96\text{s}^2)$ -silano, el cruce evitado toma lugar en el (H-Au-Si) ángulo de inserción de 60° y la superficie más baja presenta una barrera de activación de 23 kcal mol^{-1} [18], mientras que la reacción $\text{Cu}(^2\text{D}:3\text{d}^94\text{s}^2)$ -metano, toma lugar en el (H-Cu-C) ángulo de inserción de 67° y la superficie más baja presenta una barrera de activación de $48.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ [19]. Sentimos que estas similitudes no son meramente coincidencias, concretamente, un átomo metálico típico, como el Al, sin electrón-d en su estado base puede, mediante la fotoactivación a un estado ^2D , ser capaz de activar al metano químicamente. Similarmente átomos menos típicos (Cu y Au) ó átomos metálicos de transición (Ru y Pt) pueden fotoactivar moléculas pequeñas, confirmando (para Al) una tendencia predicha previamente en la Ref. 12.

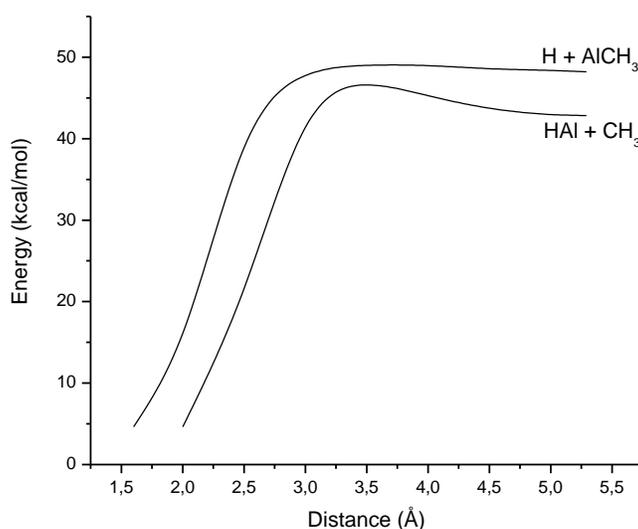


FIG.3.5 Las curvas de disociación de la molécula intermediaria HAICH₃ hacia la formación de los productos finales AlH+CH₃ y H+AlCH₃.

El intermediario final estable $^2\text{A}'$ HAICH₃ está diabáticamente relacionado a los reactantes $\text{Al}(^2\text{D})+\text{CH}_4$. El intermediario $^2\text{A}'$ HAICH₃ permanece $6.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ por arriba de los reactantes del estado base, como se mencionó previamente, presenta una simetría C_s . Esta trayectoria de reacción correspondiente a la disociación HAICH₃ es descrita en la Fig. 3.5. El intermediario HAICH₃ está

adiabáticamente relacionado a los productos $\text{AlH}+\text{CH}_3$ y $\text{H}+\text{AlCH}_3$, a los cuales se llega sin barreras de activación.

D. Probabilidades de transición

Las líneas punteadas en la Fig. 3.3 corresponden a las pendientes utilizadas para calcular las probabilidades de transición en los cruces evitados de las curvas de energía potencial. La probabilidad de transición es calculada a través de la teoría de Landau-Zener para cruces evitados extendida para usar al ángulo θ como la coordenada de reacción, [18,24,25,42,43] en vez de usar la distancia r . En la Fig. 3.4, ψ_1 y ψ_2 son definidas como la eigenfunciones electrónicas de los estados de energía E_1 y E_2 , respectivamente, en el punto de cruce de $2^2A' \rightarrow \bar{X}^2A'$. Para $\theta \gg \theta_0$, ψ_1 es de naturaleza $3p^1$, mientras que ψ_2 es de naturaleza $4s^1$; para $\theta \ll \theta_0$, los papeles se invierten. Sin embargo, si θ cambia con una velocidad finita, habrá una probabilidad finita de que la molécula cambie de ψ_2 a ψ_1 conforme pasa el punto de cruce $\theta = \theta_0$, de tal manera que el estado electrónico final será representado por una combinación lineal $\psi = A_1(\theta)\psi_1 + A_2(\theta)\psi_2$. Por conveniencia en el cálculo de A_1 y A_2 , las eigenfunciones ψ_1 y ψ_2 son expresadas en términos de otras dos funciones de onda φ_1 y φ_2 , definidas tales que φ_1 es igual a ψ_1 para $\theta \gg \theta_0$, la cual es de naturaleza $3p^1$ en este ejemplo; sin embargo, φ_1 continua siendo de naturaleza $3p^1$ para toda θ . Las energías, ϵ_1 y ϵ_2 correspondiendo a φ_1 y φ_2 se intersectan cuando son graficadas como funciones del ángulo internuclear θ (Fig. 3.4). Por consiguiente, φ_1 y φ_2 no son eigenfunciones exactas del Hamiltoniano completo para el sistema, y sus eigenvalores ϵ_1 y ϵ_2 son solo aproximados; realmente son eigenvalores para el Hamiltoniano que no incluyen la energía de interacción ϵ_{12} entre los estados φ_1 versus φ_2 en la matriz diagonal. En el punto de cruce se tiene $E_1 = \epsilon_1 - \epsilon_{12}$ y $E_2 = \epsilon_2 + \epsilon_{12}$, donde ϵ_{12} es la diferencia entre los eigenvalores exactos E_1 , E_2 y los eigenvalores aproximados ϵ_1 , ϵ_2 . La energía ϵ_{12} en el punto de cruce está determinada por la siguiente ecuación: $2\epsilon_{12}(\theta_0) = E_1(\theta_0) - E_2(\theta_0)$, en la cual E_1 y E_2 deben ser leídas directamente de las gráficas de E contra θ . La probabilidad de transición no adiabática (PT) está dada por $P = e^{-2\pi\gamma}$ donde $\gamma = (2\pi/h)(\epsilon_{12}^2/\omega|s_1 - s_2|)$, $\omega = \sqrt{2E/I}$ (E se lee de la Fig. 3.3 e I es el momento de inercia de la molécula intermediaria) es la velocidad angular para un sistema cruzando en $\theta = \theta_0$ [punto de

cruce (PC)], $|s_1 - s_2|$ es la diferencia en la pendiente cruzando el PC, como se muestra en la Fig. 3.4, y h es la constante de Planck.

El valor del momento de inercia es calculado fijando el eje principal Z en el átomo de aluminio, donde se obtiene la nueva geometría del producto intermediario HAICH₃, $\theta = 120^\circ$, $\varphi_1 = 167.37^\circ$, $\varphi_2 = 140.33^\circ$, $\beta = 19.62^\circ$, $d = 2.0 \text{ \AA}$, $d_1 = 1.6 \text{ \AA}$, $d_2 = 2.598 \text{ \AA}$, y $d_3 = 2.59 \text{ \AA}$. Utilizamos esta geometría para obtener coordenadas cartesianas de los vectores de posición, como se muestra en la Fig. 3.6.

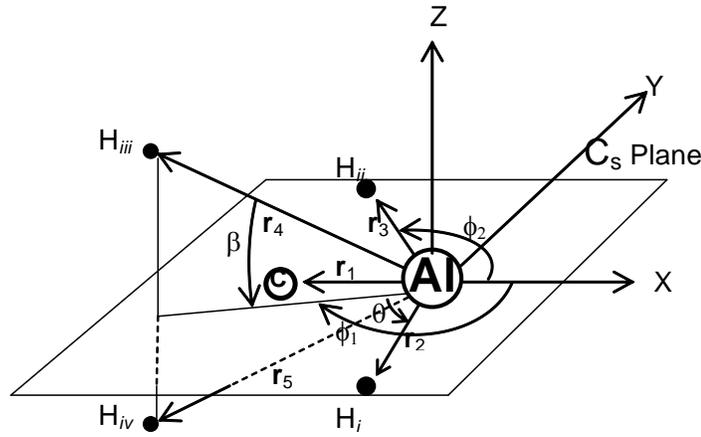


FIG.3. 6. La geometría del sistema es exhibido en la simetría C_s. El eje principal está localizado en el átomo metálico de aluminio. Los vectores r_1 - r_5 [$r_1=(-3.78,0,0)=\text{Al-C}$, $r_2=(5.29,-2.62,0)=\text{Al-H}_i$, $r_3=(-3.78,3.13,0)=\text{Al-H}_{ii}$, $r_4=(-4.50,-1.01,1.64)=\text{Al-H}_{iii}$, y $r_5=(-4.50,-1.01,-1.64)=\text{Al-H}_{iv}$, cuyas magnitudes son $r_1=3.78$, $r_2=5.9$, $r_3=4.91$, y $r_4=4.89=r_5$ en u.a.], necesarias para calcular el momento de inercia $I=m_C r_1^2 + m_H (r_2^2 + r_3^2 + r_4^2 + r_5^2) = 1.26 \times 10^{-25} \text{ kg \AA}^2$

Cuando el aluminio es fotoexcitado a su segundo estado excitado $\text{Al}(^2\text{D}:3s^23d^1)$, es insertado a un enlace C-H del metano, lo cual es indicado en el mínimo de la superficie de energía superficial $3^2\text{A}'$. Bajo estas condiciones, se forma el producto intermediario HAICH₃; sin embargo, el producto intermediario más estable se encuentra en $\theta = 120^\circ$. Mientras que el último continúa su trayectoria, tiene una probabilidad de 0.85 de cruzar hacia la curva $2^2\text{A}'$ proveniente del primer estado $\text{Al}(^2\text{S}:3s^24s^1)$ y una probabilidad de 0.15 de continuar por la misma curva $3^2\text{A}'$. Hay una probabilidad de 0.89 de cruzar de la curva $2^2\text{A}'$ a la curva $\bar{X}^2\text{A}'$ del estado base $\text{Al}(^2\text{P}:3s^23p^1)$, cuando esto ocurre se forman los productos finales de la reacción $\text{Al}+\text{CH}_4$. La Tabla III muestra los valores de las pendientes s y las energías E correspondientes a los cruces evitados en la interacción $\text{Al}+\text{CH}_4$.

Entonces, a través de dos cruces evitados de ($3^2A' \rightarrow 2^2A'$) y ($2^2A' \rightarrow \bar{X}^2A'$), se llega a los productos finales H, AlCH₃, HAl, y CH₃ de la reacción Al+CH₄.

TABLA III. PTs, pendiente (s), y energía (E) están dadas en la gráfica de la Fig.3.3.

Process	s ₁ Kcal mol ⁻¹	s ₂ grado ⁻¹	E ₁ Kcal mol ⁻¹	E ₂ Kcal mol ⁻¹	E	TP
Al(3d ¹)+CH ₄ →Al(4s ¹)+CH ₄ 3 ² A'→2 ² A'	0.94	-0.91	86.6	86.3	7.3	0.85
Al(3d ¹)+CH ₄ →Al(3p ¹)+CH ₄ 2 ² A'→ \bar{X}^2A'	-0.42	0.44	59.7	59.6	13.7	0.89

En esta interacción, la superficie de energía potencial $3^2A'$ es inicialmente atractiva y solo se vuelve repulsiva después de encontrarse con un cruce evitado con la superficie $2^2A'$ inicialmente repulsiva relacionada a los fragmentos Al(²S:3s²4s¹)-CH₄. Esta curva $2^2A'$ se vuelve atractiva después de encontrarse con la curva $3^2A'$ y baja estrechamente hasta encontrarse con la curva \bar{X}^2A' interactuando adiabáticamente, la cual está relacionada con los fragmentos de Al(²P:3s²3p¹)-CH₄. La curva $2^2A'$ se vuelve repulsiva después del cruce evitado con la curva \bar{X}^2A' . La curva de energía potencial más baja $2^2A'$ conduce a la molécula intermediaria HAICH₃ \bar{X}^2A' . Esta molécula intermediaria diabáticamente correlacionada con el sistema Al(²D:3s²3d¹)+CH₄ cae 6.5 kcal mol⁻¹ encima de los reactantes del estado base, y ha sido cuidadosamente caracterizado por tener los canales de disociación conduciendo a los productos AlH+CH₃ y H+AlCH₃. Estos productos son alcanzados con el intermediario HAICH₃ sin ninguna barrera de activación.

3.4. Conclusiones

Hemos obtenido las probabilidades de transición para la reacción Al+CH₄, conduciendo a los productos finales AlH+CH₃ y H+AlCH₃. Para esto, se llevó a cabo una serie de cálculos ab initio HF-SCF y MCSCF, seguidos de cálculos de interacción de configuración multireferenciales (MR-CI) variacionales y perturbativos. Se consideraron tres estados diferentes del átomo de Al, a saber, su estado base Al(²P:3s²3p¹) y sus dos estados excitados más bajos Al(²S:3s²4s¹) y Al(²D:3s²3d¹). Esto fue propuesto experimentalmente primero por Parnis y Ozin [1]: el estado base es repulsivo hacia el CH₄ y la fotoactivación es la mejor manera de insertar el átomo de Al a un enlace C-H del metano. Nuestros resultados mecánico cuántico proveen información mucho más detallada para este proceso de fotoactivación. Mostramos que es el estado Al(²D) el que captura al metano

originalmente, mientras que los estados $Al(^2P)$ y $Al(^2S)$ son repulsivos originalmente y no pueden ser insertados al enlace C-H espontáneamente. La fotoexcitación de este estado excitado $Al(^2D)$, sin embargo, forma un intermediario $HAICH_3$ de una manera semejante al intermediario $HAuSiH_3$ reportado en la Ref. 18. También mostramos que usando la frecuencia precisa para la transición $^2D \leftarrow ^2P$ y manteniéndola, también el intermediario $HAICH_3$ conduce a los productos finales $AlH+CH_3$ y $H+AlCH_3$ de una manera semejante al proceso de dos-fotones para la reacción $Cu+CH_4$ estudiada experimentalmente [44] y teóricamente [19]. También concuerda con la fotoactivación de $Al+SiCH_4$ de Himmel y Gaertner [10].

Las similitudes en la reacción del metano y el silano con Cu y Au (con su capa-*d* cerrada y un electrón de valencia fuera de la capa) y la reacción con Al (la cual en su estado base no tiene electrones-*d*) son, en nuestra opinión, significativas. Aquí, vemos cómo el átomo de Al tiene que estar excitado a un estado 2D más alto para atacar al metano eficientemente, mientras que para el Cu, por ejemplo, tiene que descubrir parcialmente su capa-*d* llena desplazando su electrón de valencia de un estado-*s* esférico a un estado-*p*, de esta manera permitiendo que un átomo común como el Cu se comporte como un átomo metálico precioso (vea Ref. 12).

En cualquier caso, hemos visto una vez más que también un átomo metálico, como el Al, el cual presenta una barrera repulsiva grande a la activación del metano en su estado base, se vuelve capaz de hacerlo mediante la fotoactivación a un estado excitado 2D más alto. De tal forma, mostramos que excitando el electrón de valencia al estado $^2D:3s^23d^1$ con un solo electrón-*d* puede el átomo de Al activar al metano eficientemente en la primera fase de un proceso de fotoactivación de un metal típico, como el Al, comportándose un tanto como un átomo metálico precioso.

Hemos reportado que las probabilidades de transición de una curva a otra en cada cruce evitado son bastante grandes (tan grandes como un 85%), así explicando la disposición del Al a ser insertado a un enlace de CH y eventualmente conduciendo a los productos finales $AlH+CH_3$ y/o $H+AlCH_3$.

3.5. Referencias

- [1] J. Parnis, G. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 1699 (1986).
- [2] J. Parnis, G. Ozin, *J. Phys. Chem* **93**, **1204** (1989).
- [3] J. Parnis, G. Ozin, *J. Phys. Chem* **93**, **1215** (1989).
- [4] J. Parnis, G. Ozin, *J. Phys. Chem* **93**, **1220** (1989).
- [5] G. Quelch, I. Hillier, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **83**, 2287 (1987)
- [6] H. Yu, J. Goddard, *Can. J. Chem.* **68**, 633 (1990)
- [7] D.J. Fox, D. Ray, P.C. Rubesin, and H.F. Schaefer III., *J. Chem. Phys.* **73**, 3246 (1980)
- [8] H.B. Schlegel, *J. Comput. Chem.* **3**, 214 (1982).
- [9] J. Baker, *J. Comp. Chem.* **7**, 385 (1986)
- [10] B. Gaertner, H-J. Himmel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 1538 (2002).
- [11] O. Novaro, *Trends in Physical Chemistry* **10**, 49. 2004
- [12] O. Novaro, *Foundations of Chemistry* **7**, 241 (2005)
- [13] H. Luna-García, S. Castillo and A. Ramírez-Solís, *J. Chem. Phys.* **107**, 6627 (1997).
- [14] H. Luna-García, S. Castillo and A. Ramírez-Solís, *J. Chem. Phys.* **110**, 11315 (1999).
- [15] H. Luna-García, S. Castillo, and A. Ramírez-Solís, *J. Chem. Phys.* **114**(6), 47 (2001).
- [16] H. Luna-García, A. Ramírez-Solís and S. Castillo, *J. Chem. Phys.* **116**, 928 (2002).
- [17] J. H. Pacheco-Sánchez, H. Luna-García, and S. Castillo, *J. Chem. Phys.* **121**, 5777 (2004).
- [18] J. H. Pacheco-Sánchez, H. M. Luna-García, L. M. García-Cruz, O. Novaro, *J. Chem. Phys.* **132**, 044301 (2010).
- [19] S. Castillo, E. Poulain, O. Novaro, *Int. J. Quant. Chem.* **25**, 577 (1991)
- [20] A. Ramirez-Solis, S. Castillo, *J. Chem. Phys.* **98**, 8065 (1993)
- [21] S. Castillo, A. Ramírez-Solís, D. Díaz, E. Poulain, and O. Novaro, *Mol. Phys.* **81**, 825 (1994).
- [22] J. H. Pacheco, H. Luna-García, and S. Castillo, *J. Chem. Phys.* **120**, 4240 (2004).
- [23] P. Chaquin, A. Papakondylis, C. Giessner-Prettre, and A. Sevin, *J. Phys. Chem.* **94**, 7352 (1990).
- [24] O. Novaro, M. A. Pacheco-Blas, J. H. Pacheco-Sánchez, *Theor Chem Ac* **126**, 109 (2010)
- [25] J. H. Pacheco-Sánchez, S. Castillo, H. Luna-García, O. Novaro, *J. Chem. Phys.* **126**, 106103 (2007)
- [26] S. A. Mitchell, P. A. Hackett, D. M. Rayner, and M. Flood, *J. Chem. Phys.* **86**, 6852 (1987).
- [27] K. Lee, H. S. Son, S. C. Bae, and J. K. Ku, *Chem. Phys. Lett.* **288**, 531(1998).
- [28] L. D. Landau, *Phys. Z. Sowjetunion* **2**, 46(1932).
- [29] C. Zener, *Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A* **137**, 696(1932).
- [30] J. P. Daudey, PSHF, a HF-SCF RECP program, based on the original HONDO-76, QCPE program No. 338 by M Dupuis, J. Rys, and H. F. King (1977).
- [31] Ph. Durand and J. C. Barthelat, *Theor. Chim. Acta* **38**, 283 (1975)
- [32] R. Carbó, M. Pélissier, J. P. Daudey, and J. Rubio, GMCP Program based on the Elementary Jacobi Rotation algorithm, 1993.
- [33] B. H. Huron, J. P. Malrieu, and P. Rancurel, *J. Chem. Phys.* **58**, 5745(1973). CIPSI code written by J. P. Daudey, M Pélissier, J. P. Malrieu, S. Evangelisti, F. Spiegelmann, and D. Maynau.

- [34] M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Brinkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **77**, 3654 (1982)
- [35] G.F. Pacchioni, P. Fantucci, G. Giunchi, and J.C. Barthelat, *Gazz. Chim. Ital.* **110**, 183(1980).
- [36] L. Fernandez Pacios and P.A. Christiansen, *J. Chem. Phys.* **82**(6), 2664(1985).
- [37] E. Magnusson, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 1051(1993).
- [38] F. B. Van Duijneveldt, IBM Res. Report RJ, p. 445 (1971) (unpublished).
- [39] M. E Ruíz, J. García Prieto, and O. Novaro, *J. Chem. Phys.* **80**, 1529 (1984).
- [40] C. E. Moore, *Atomic Energy Levels* (U.S. National Bureau of Standards, Washington, DC, 1971).
- [41] K.P. Huber and G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure IV, Constants of diatomic molecules* (Van Nostrand, N.Y. 1979).
- [42] J. H. Pacheco-Sánchez, S. Castillo, H. Luna-García, O. Novaro, *Int. J. Quant. Chem.* **107**, 3053 (2007).
- [43] J. H. Pacheco-Sánchez and O. Novaro, *Int. J. Quantum Chem.* **108**, 1645 (2008).
- [44] G. A. Ozin, D. F. McIntosh, S. A. Mitchell, and J. García-Prieto, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 1575 (1981)

Capítulo 4

Superficies de energía potencial para las reacciones de átomos metálicos X (X = Cu, Zn, Cd, Ga, Al, Au, ó Hg) con moléculas YH₄ (Y = C, Si, ó Ge) y las probabilidades de transición en cruces evitados en algunos casos.

4.1 Introducción

En este trabajo, se muestra una perspectiva general de cálculos de superficies de energía potencial de un átomo metálico con una molécula de gas. Entre los átomos metálicos, consideramos cadmio, cobre, zinc, galio, aluminio, mercurio y oro, y entre las moléculas de gas metano, silano, y germano. Las superficies de energía potencial de una molécula YH₄ con un átomo metálico fueron determinadas usando cálculos *ab initio* de campo autoconsistente Hartree-Fock (HF-SCF), donde el núcleo atómico está representado por potenciales del núcleo efectivo relativistas (RECPs) [1-5]. Estos cálculos son seguidos de un estudio de Campo Autoconsistente Multiconfiguracional (MC-SCF) [6]. La contribución de la energía de correlación electrónica se calcula a través de interacción de configuraciones con cálculos multireferenciales (MR-CI) a niveles variacionales y perturbativos de segundo orden en Moller-Plesset mediante un proceso de cálculos iterativos utilizando el paquete del programa CIPSI [7]. Los espacios de referencia (S) utilizados para la interacción de configuraciones variacional de los estados moleculares provenientes de las tres asíntotas X+CH₄ contienen entre 108 y 428 determinantes, los cuales generan entre 7 y 111 millones de determinantes perturbativos MP2 cerca de la región de los reactantes y la geometría de equilibrio del intermediario metal-metil-hidruro, respectivamente. Esta metodología es particularmente útil en el estudio de sistemas constituidos por unos cuantos átomos.

Las probabilidades de transición para la interacción de los estados excitados más bajos del metal X con moléculas de gas tetraedrales son estudiadas mediante la teoría unidimensional de Landau-Zener. La estrategia para obtener las trayectorias de reacción para las interacciones X+YH₄ ha sido ampliamente utilizada en las referencias [8-14] basadas en la propuesta original de Chaquin et al. [15]. La aproximación inicial (empezando en 20 u.a.) del átomo X a un enlace Y-H fue realizado en la simetría C_s en un plano conteniendo X,Y, y dos átomos de hidrógeno. Todos los ángulos y las distancias obtenidas a través de una aproximación de campo autoconsistente para encontrar la geometría molecular del intermediario HXYH₃ son exhibidas en la Figura 4.1. De estos parámetros, $\theta = \text{H-X-Y}$ es el primer ángulo fijo para optimizar otros ángulos y distancias en cada punto de la curva

de energía potencial, y se toman pasos de 10 grados para el ángulo θ . Cuando dos niveles de energía se cruzan entre sí como una función del tiempo, puede utilizarse la teoría semiclásica dependiente del tiempo Landau-Zener [16,17] para transiciones no-adiabáticas. Zener [17] propuso una probabilidad de transición de una curva de energía potencial a otra como una función lineal de la velocidad, utilizando la distancia r como la coordenada de reacción. Mientras que para una velocidad angular utilizando el ángulo θ como coordenada de reacción, todos los desarrollos establecidos por Zener siguen siendo válidos, dado que para determinar una probabilidad de transición dependiente del tiempo, debe utilizarse la ecuación de Schrödinger. Así, la probabilidad de transición de una curva de energía potencial a otra es una función de la velocidad angular, utilizando el ángulo θ como la coordenada de reacción. Nuestros resultados teóricos predicen la formación de los productos $XH+YH_3$ ó $H+XYH_3$ después del rompimiento de la molécula intermediaria $HXYH_3$. Algunos de estos productos son útiles en la industria para obtener películas amorfo hidrogenadas (a-Y:H) entre otras aplicaciones [18-30].

La complejidad de los sistemas organometálicos, agregados y superficies metálicas hace difícil determinar los mecanismos fundamentales que gobiernan sus interacciones con hidrocarburos. En esta situación, uno empieza con un estudio de la interacción de un solo átomo metálico con una molécula de hidrocarburo como un modelo para entender las condiciones que requieren las activaciones del centro metálico. De esta manera, el estudio de la interacción de los diferentes estados atómicos metálicos con la molécula de metano, silano, o germano es fundamental para elucidar el papel de la ocupación de varios orbitales-d, -s, ó -p en un átomo metálico.

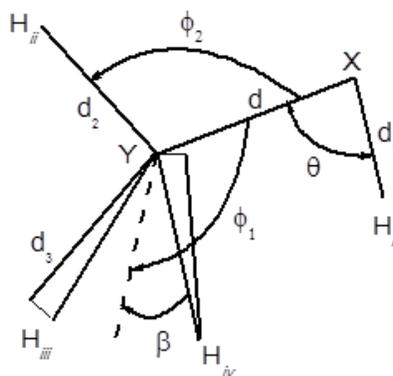


Figura 4.1. Los ocho parámetros geométricos utilizados para la trayectoria de la reacción $X+YH_4$ óptima.

Los estudios experimentales [31-38] llevados a cabo en la fotólisis inducida por la excitación de átomos metálicos en una matriz de metano a bajas temperaturas muestra que cuando un enlace C-H de metano se activa a través átomos metálicos fotoexcitados en una matriz a bajas temperaturas, el proceso únicamente sucede con longitudes de onda de radiación previamente conocidas por ser absorbidas en el átomo libre, permitiéndole lograr una transición a un estado excitado. La temperatura de la matriz verdaderamente baja fija la posición y también reduce los movimientos internos de las moléculas de metano contenidas en él, permitiendo la interacción de enlaces C-H con átomos metálicos depositados.

Los estudios fotoquímicos en la interacción metal-alcano han atraído la atención de los investigadores por un largo tiempo. Vale la pena mencionar que el trabajo en 1985 titulado "Activation of Methane by Photoexcited Copper Atoms and Photochemistry of Methylcopper Hydride in Solid Methane Matrices," desarrollado en los laboratorios Lash Miller de la Universidad de Toronto en Canada por el grupo de G.A. Ozin [32] fue considerado en el análisis de publicación del Instituto de Información Científica como el trabajo más prometedor del año.

A temperatura ambiente y presión estándar, el metano (CH_4) es un gas incoloro, inodoro, y flamable [39], de hecho el hidrocarburo más simple. Es el principal constituyente del gas natural y se libera durante la descomposición de plantas y otros compuestos orgánicos, como en pantanos y minas de carbón. El metano es el primer miembro de las series de alcano. La fortaleza del enlace covalente del carbono hidrógeno en el metano es quizá el más fuerte de todos los hidrocarburos, y por lo tanto, su uso como materia prima química es limitado. A pesar de su alta barrera de activación para romper el enlace C-H, CH_4 es todavía el principal material para empezar la fabricación de hidrógeno en la reformación de vapor. La búsqueda de catalizadores que puedan facilitar la activación del enlace C-H en el metano ($105 \text{ kcal mol}^{-1}$ para romperlo) y otros alcanos es un área de investigación muy significativa en la industria.[40].

El silano es un compuesto químico (SiH_4) análogo al metano, y también es un gas a temperatura ambiente el cual experimenta combustión espontánea en el aire. El nombre "silano" también está dado a una familia de compuestos que son análogos al silicio de hidrocarburos de alcano. El radical SiH_3 es llamado sililo. La nomenclatura es similar a la de los radicales alquilo. El silano puede llevar cierto grupo funcional, tal como los alcanos. Hay un análogo de silicio para cada alcano de carbono. Los silanos son útiles para varias aplicaciones médicas e industriales. Por ejemplo, son usados como agentes de acoplamiento para adherir fibras de vidrio a una matriz de

polímeros, estabilizando el material compuesto. También pueden ser usados para acoplar una capa bioinerte en un implante de titanio. Otras aplicaciones incluyen repelente de agua, control de graffiti, aplicación de capas de silicio policristalino a láminas de silicio en la fabricación de semiconductores, y selladores. Además, el silicio y compuestos similares conteniendo enlaces Si-H son utilizados como agentes reductivos en química orgánica y organometálica [41-47].

El germano es el compuesto químico con la fórmula GeH_4 , y un análogo del metano. Es el hidruro de germano más simple y uno de los compuestos más útiles del germano. Como los compuestos relacionados silano y metano, el germano es tetraedral. Se quema en el aire para producir GeO_2 y agua. Algunos procesos para la fabricación industrial del germano [48], en los cuales nuestros cálculos pueden ser útiles, son (a) un método de reducción química, (b) un método de reducción electroquímica, y (c) un método basado-en-plasma. El gas se descompone cerca de 600 K en germano e hidrógeno. El germano es utilizado en la fabricación de semiconductores para el crecimiento epitaxial del germanio [49]. Los precursores del organogermanio han sido examinados como alternativas de líquidos menos peligrosos al germano para la deposición de películas conteniendo Ge [50]. El germano es flamable y tóxico.

Los estudios de química cuántica presentados aquí proveen información valiosa sobre la activación de las moléculas de metano o silano o germano con átomos metálicos. Los productos de estas reacciones son los radicales metil CH_3 o silil SiH_3 o germil GeH_3 , los cuales son la clave al crecimiento de superficies de películas de carbono (o silicio, o germanio) amorfo hidrogenado.

Las especies de metano CH_4 , silano SiH_4 , y el Germano GeH_4 resultan ser sustancias valiosas en la industria de los semiconductores puesto que la deshidrogenación tanto del germano como del silano o del metano en fase gaseosa es uno de los métodos más comunes para obtener semiconductores en forma de películas delgadas de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) [51] o silicio (a-Si:H) [52] o germano (a-Ge:H). La interacción de radicales CH_3 , SiH_3 , o GeH_3 e hidrógeno atómico con las superficies de carbono, silicio o germano a-C:H, a-Si:H, o a-Ge:H juega un papel primordial en la comprensión del crecimiento de estas películas de plasma de bajas temperaturas. Street [54] dice que el material deshidrogenado tiene una densidad de defecto muy alta la cual previene el dopamiento, la fotoconductividad, y otras características deseables de un semiconductor útil. Mientras que un cristal real contiene defectos como vacancias, intersticios y dislocaciones, el defecto elemental de un semiconductor amorfo es el defecto de coordinación, cuando un átomo tiene

demasiados o muy pocos enlaces [54]. El equilibrio del defecto es en general descrito por el tipo de reacción



donde A-D son diferentes configuraciones de defectos de punto, dopantes, cargas electrónicas, etcétera. Las propiedades de interés son los estados de equilibrio y la cinemática de la reacción [54]. Cálculos como los logrados por nosotros previamente pueden ayudar a encontrar estas propiedades. Como un ejemplo, nuestra energía calculada del intermediario corresponde a la energía de formación de defectos U_d la cual determina la densidad de defectos en equilibrio, como parte de la cinética de la reacción.

La absorción de radicales metilo en películas delgadas de carbono o hidrocarburos es la clave para el crecimiento de películas delgadas en plasmas a baja temperatura ($<T_{\text{ambiente}}$) utilizando gases precursores de hidrocarburos.

El procedimiento más común de producción de películas de carbono ó silicio amorfo hidrogenado ($a\text{-C:H}$) ó ($a\text{-Si:H}$) es la deposición mediante la descomposición del metano o el silano por medio de una descarga incandescente producida por radiofrecuencia (RF). Dicho método se conoce por sus siglas en inglés como PECVD (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition) [55].

El rompimiento del enlace C-H del CH_4 es útil para generar películas de carbono amorfo hidrogenado ($a\text{-C:H}$), lo cual representa una clase de materiales de alta-tecnología con propiedades eléctricas, químicas, ópticas y mecánicas en películas diamandoides, poliméricas y de grafito.

El ($a\text{-C:H}$) es de interés a la industria electrónica como un semiconductor viable y barato que puede ser preparado en un amplio rango de capas. La capa fina de $a\text{-C:H}$, también conocida como carbono diamandoide, es utilizado como un material de revestimiento de alta y baja fricción. La película polimérica $a\text{-C:H}$ tiene alta fotoluminiscencia y está siendo desarrollado como un material electroluminiscente. También es usado como un dieléctrico en un interruptor metal-aislante-metal en pantallas de matriz activa. La capacidad de deposición cercana a la temperatura ambiente utilizando métodos baratos de química de deposición de vapor (CVD) hacen este material útil para la industria. La naturaleza amorfa de estos materiales y su relativa facilidad de deposición los hacen ideales para su uso en una gran cantidad de aplicaciones tales como en paneles de pantallas planas y tecnología diamandoide [56].

Las películas $a\text{-C:H}$ son preparadas a través de una descarga de chispas de RF en una atmósfera de metano puro a diferentes presiones de gas en las cuales la descomposición del

metano genera el radical metilo CH_3 , el cual juega un papel preponderante en la generación de superficies de carbono amorfo hidrogenado [57-58]. La industria electrónica toma ventaja del procedimiento previo en la formación de películas diamandoides.

Los hidrocarburos amorfos densos tienen algunas de las densidades más altas dentro de los hidrocarburos y caen entre diamantes cristalinos y adamantanos, de acuerdo a Angus [59]; esta es la propiedad que lo hace tan atractivo a la industria electrónica.

En el caso de formación diamandoide,

- (1) algunos átomos metálicos excitados rompen el enlace C-H del metano con la producción consecuente de los radicales metilo CH_3 [8,60,61]. Sabiendo que un enlace oscilante es una valencia insatisfecha en un átomo inmobilizado, los radicales metilo CH_3 atraviesan un proceso de quimisorción controlado por la creación de enlaces oscilantes en la superficie a-C:H por un átomo H. Este es un proceso propio en la formación de películas diamandoides en la industria electrónica [62].
- (2) Ramirez y Sinclair [63] (y Velasco-Santos et al., [64]) afirman que los productos naturales carbonosos pueden tener diferentes formas alotrópicas, ya que el carbono amorfo tiene transiciones de grafito a diferentes temperaturas cuando algunos metales específicos están en contacto con carbón y actúan como catalizadores.
- (3) Los radicales metilo CH_3 pueden también ser generados por fotodisociación de hidrocarburos aromáticos, por consiguiente se pueden producir películas delgadas de carbono amorfo hidrogenado. Taguchi et al. [65] utilizaron dos clases de láser (ArF ó KrF) y dos tipos de aromáticos (benceno C_6H_6 o tolueno $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$) para generar películas diamandoides.

El rompimiento del enlace Si-H del SiH_4 es útil en la fabricación de películas semiconductoras de silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H). Antes de que el material a-Si:H pudiera ser desarrollado, la investigación era en silicio amorfo sin hidrógeno, preparado por sputtering o evaporación térmica.

Existen al menos dos modelos para la generación de silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H).

- (i) En la aproximación termodinámica [62,66,67], la formación de enlaces oscilantes, el defecto principal en a-Si:H, es atribuido al rompimiento de enlaces débiles Si-Si causados por H móvil que es liberado por los enlaces Si-H [68]:



- (ii) En el modelo Matsuda-Gallagher-Perrin MGP [66,67], se asume que SiH_3 es el único precursor de crecimiento. Esta suposición está basada en el dominio de este radical en plasmas que llevan a la calidad del dispositivo a-Si:H.

La suposición central en el modelo MGP es que el SiH_3 que alcanza al a-Si:H puede ir a un estado adsorbido débilmente (fisisorbido) formando un enlace de tres centros Si-H-Si en una superficie de sitio Si-H. La activación de las moléculas de silano ha recibido mucha atención tanto en el aspecto experimental [61,69-72] como en el teórico [9,73]. La activación del enlace de Si-H es importante tanto en los procesos de polimerización de silano [74,75], como en las reacciones catalíticas organometálicas [76-78].

El crecimiento de películas de silicio amorfo hidrogenadas a-Si:H en sustratos de silicio mediante PECVD en silano es ampliamente utilizado en la fabricación de dispositivos electrónicos, optoelectrónicos y fotovoltaicos. Los semiconductores amorfos de películas delgadas son usados en una amplia variedad de aplicaciones tales como celdas solares, TFT, fotorreceptores, y aparatos de imágenes [79].

Las películas a-Ge:H son preparadas a través de una descarga de chispas de RF en una atmósfera pura de germano a diferentes presiones de gas en las cuales la descomposición de germano genera el radical GeH_3 , el cual juega un papel preponderante en la generación de superficies de germano amorfo hidrogenado [53].

Aquí enfatizamos algunos resultados importantes en las interacciones metal-metano, metal-silano, y metal-germano agrupadas en tres familias diferentes (metales de acuñación: Cu y Au, metales de pseudotransición: Zn, Cd, y Hg, y metales anfóteros: Al y Ga). Castillo et al. [8,60,80] llevaron a cabo cálculos de superficies de energía potencial de las interacciones cobre metano y zinc metano con el propósito de determinar los mecanismos de reacción que involucran los tres estados más bajos del átomo de cobre (^2S , ^2D , y ^2P) así como para determinar las trayectorias de reacción que gobiernan la interacción de los tres estados más bajos del átomo de zinc (^1S , ^3P , y ^1P) en el proceso de la activación del enlace C-H de la molécula de metano. Luna-García et al. [11, 12, 81] encontraron las curvas de energía potencial para las interacciones mercurio-Germano, cadmio-Germano, cobre-Silano, y cobre-Germano en los tres estados más bajos de cada metal; ellos mejoraron una metodología computacional para obtener los productos del rompimiento del intermediario. Pacheco-Sánchez et al. [13, 14, 40] lograron los cálculos para las interacciones de galio-metano y galio-silano tanto en el estado base como en sus dos estados excitados más bajos;

Pacheco-Sánchez extendió la teoría de Landau-Zener [82-85] para usar el ángulo en vez de la distancia como coordenada de reacción en cálculos de probabilidad de transición para un cruce evitado. La teoría de probabilidades de transición está descrita aquí cuando la coordenada de reacción es la distancia o el ángulo. Además, el grupo ha considerado también las siguientes interacciones: cadmio metano [86], zinc silano [9], cadmio silano [10], mercurio silano [9], oro silano [87], y recientemente aluminio metano [88].

4.2 Teoría de Probabilidad de Transición

Cuando dos curvas de energía potencial están muy cerca entre sí, parecen cruzarse. En realidad, en el punto de cruce aparente, el sistema es degenerado, ya que las dos configuraciones electrónicas diferentes tienen la misma energía [89]. Esto introduce una energía de resonancia que separa las superficies levemente, de tal manera que nunca se intersectan sino que solamente se acercan entre sí antes de repelerse. Mientras que la función de onda de la molécula en una curva dada es de una naturaleza antes del punto de cruce (PC) y de otra naturaleza después, la función de onda de la otra curva se revierte; un ejemplo se da en la Figura 4.2, donde podemos ver que mientras la función de onda ψ_1 es de naturaleza $6p^1$ antes del PC con ε_0 y de naturaleza $6s^1$ después del PC con ε_0 , la función de onda ψ_2 es de naturaleza $6s^1$ antes del PC con ε_0 y de naturaleza $6p^1$ después del PC con ε_0 . Si ε cambia con velocidad finita, la probabilidad de que la molécula cambie de una función de onda a otra cuando se pasa de un punto de cruce a otro de tal manera que su estado electrónico está representado por una combinación lineal del tipo

$$\psi = A_1(\varepsilon)\psi_1 + A_2(\varepsilon)\psi_2 \quad (3)$$

Donde $\varepsilon = r$ ó $\varepsilon = \theta$ de acuerdo a la coordenada de reacción en estudio. Por conveniencia en el cálculo de A_1 y A_2 , las eigenfunciones ψ_1 y ψ_2 están expresadas en términos de otras dos funciones de onda φ_1 y φ_2 con energías ε_1 y ε_2 , respectivamente, las cuales se intersectan cuando son graficadas como funciones de la distancia internuclear (o ángulo).

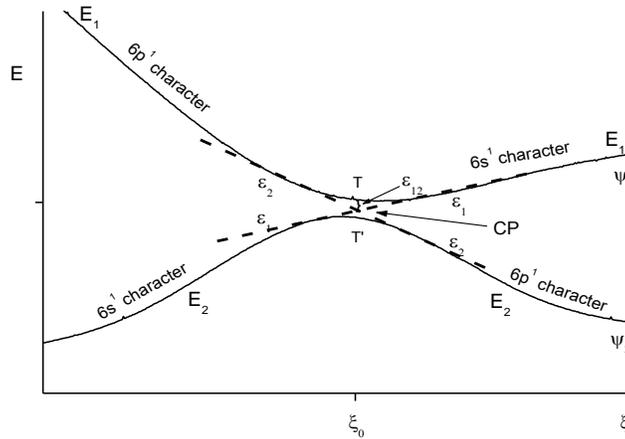


Figura 4.2. Gráfica típica de las probabilidades de transición. La energía como una función del ángulo de inserción θ , donde las dos líneas sólidas corresponden al cruce evitado en ξ_0 , y las líneas punteadas a las transiciones probables entre las superficies de energía potencial.

Debido al hecho que φ_1 y φ_2 no son exactamente eigenfunciones del Hamiltoniano entero en el punto de cruce, la energía de interacción ε_{12} entre los dos estados φ_1 y φ_2 tienen que ser incluidas, entonces $E_1 = \varepsilon_1 - \varepsilon_{12}$ y $E_2 = \varepsilon_2 + \varepsilon_{12}$, donde ε_{12} es la diferencia entre los eigenvalores exactos E_1 y E_2 y los eigenvalores aproximados ε_1 , ε_2 : $\varepsilon_{12}(\varepsilon_0) = (E_1(\varepsilon_0) - E_2(\varepsilon_0))/2$. Normalizando y ortogonalizando todas las funciones de onda involucradas, y siguiendo los desarrollos uni-dimensionales (distancia como coordenada de reacción) establecidos por Zener [17] para una ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, obtenemos la probabilidad de transición como,

$$P = e^{-2\pi\gamma}, \quad (4.4)$$

donde

$$\gamma = \frac{2}{h} \frac{\varepsilon_{12}^2}{|(d/dt)(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)|^2} \quad (4.5)$$

El denominador puede ser expresado como

$$\left| \frac{d}{dt}(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \right| = \eta \left| \frac{\partial \varepsilon_1}{\partial \varepsilon} - \frac{\partial \varepsilon_2}{\partial \varepsilon} \right| = \eta |s_1 - s_2|, \quad (4.6)$$

donde $\eta = \frac{d\varepsilon}{dt}$ es la velocidad ($\eta = v$ ó $\eta = \omega$, v significa velocidad lineal y ω significa velocidad angular) en la cual el sistema cruza $\varepsilon = \varepsilon_0$, y $|s_1 - s_2|$ es la diferencia de las pendientes de las dos superficies de potencial cruzando en ε_0 . Finalmente, tenemos

$$P = e^{-(4\pi^2 \varepsilon_{12}^2 / h\eta |s_1 - s_2|)} \quad (4.7)$$

como la probabilidad de transición del comportamiento no-adiabático. La probabilidad para un sistema permaneciendo en la superficie de energía inicial es entonces

$$P' = 1 - e^{-(4\pi^2 \varepsilon_{12}^2 / h\eta |s_1 - s_2|)} \quad (4.8)$$

Rosenkewitsch [90] afirma que Zener [17] ha obtenido una fórmula similar a aquella obtenida por Landau [16] (ó (4.7) arriba)

$$P \approx e^{-(\pi/2h\nu)(\Delta^2 / F_1 - F_2)}$$

donde $\Delta = 2\varepsilon_{12}$, ν es la velocidad relativa, y F_1 y F_2 son “fuerzas” actuando en los dos estados. Identificando $d/dt(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) = \nu(F_1 - F_2)$ que corresponde al cambio de energía cinética pura con tiempo, casi podemos tener la ecuación encontrada por Zener ((7) cuando $\eta = \nu$), porque el exponente de la fórmula de Landau también tiene un factor de 2π .

Los cálculos explícitos de las probabilidades de transición para el comportamiento no-adiabático usando (4.7) son inmediatos cuando la coordenada de reacción es la distancia [91,92] (en estos casos el gas es hidrógeno y el metal es rutenio [91] y platino [92]); sin embargo, cuando la coordena de reacción es el ángulo, es necesario calcular la velocidad angular y el momento de inercia como se muestra en las referencias [40,82-85,87,88] para moléculas tetrahedrales interactuando con metales.

4.2.1 Interacciones de los metales de acuñación Cu, Au con YH₄.

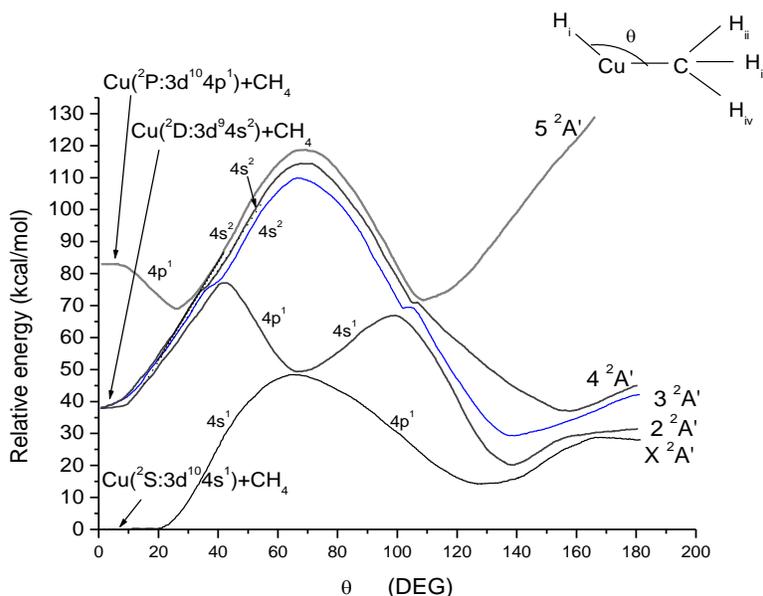


Figura 4.3. Mecanismo de inserción de los tres estados más bajos del átomo de Cu (²S, ²P, y ²D) al enlace C-H del metano. Los estados de interacción ²A' como función del ángulo θ . La naturaleza 4p¹ sigue la trayectoria del segundo estado excitado al mínimo en el estado XA', donde se forman los productos finales.

Castillo et al. [60] encontraron que el cobre en su segundo estado excitado (²P:3d¹⁰4p¹) rompe el enlace C-H del metano, y su cruce evitado con el primer estado excitado permite (²D:3d⁹4s²) sobrepasar una barrera de 48 kcal mol⁻¹. Tenemos una energía de transición de ~83 kcal mol⁻¹ entre los estados ²P y ²D y una energía de transición de ~43 kcal mol⁻¹ entre los estados ²D y ²S (ver Tabla 4.1 y Figura 4.3). Los valores de la probabilidad de transición (PT) en cuatro cruces evitados [82] son obtenidos cuando el cobre es fotoexcitado a su segundo estado excitado Cu (²P:3d¹⁰4p¹), dado que este átomo de cobre está insertado en la molécula de metano. Cabe notar [60] que el estado base es inicialmente repulsivo, pero debido a los cruces evitados, se vuelve atractivo después de sobremontar una alta barrera. Este comportamiento está inicialmente exhibido en el primer mínimo (69 kcal mol⁻¹, 26°) del estado 5²A' formando el intermediario HCuCH₃, el cual cuando continua su trayectoria tiene una probabilidad P=0.68 de cruzar al estado 4²A' con naturaleza 4p¹ y una probabilidad de P=0.32 de continuar por el mismo estado 5²A' con naturaleza 4s². Cuando sigue vía 4²A' tiene una probabilidad P=0.61 de cruzar al estado 3²A' con naturaleza 4p¹ y una probabilidad P=0.39 de continuar por el mismo estado 4²A' con naturaleza 4s². Cuando continua via 3²A', sobremonta una barrera muy pequeña con probabilidad P=0.65 de cruzar hacia el

estado $2^2A'$ con naturaleza $4p^1$, y una probabilidad $P=0.35$ de continuar por el mismo estado $3^2A'$ con naturaleza $4s^2$. Cuando continúan vía $2^2A'$, desciende hasta alcanzar X^2A' , entonces tiene una probabilidad $P=0.62$ de cruzar hacia el estado X^2A' con naturaleza $4p^1$ y una probabilidad $P=0.38$ de continuar por el mismo estado $2^2A'$ (ver Figura 4.3) con naturaleza $4s^1$. Finalmente, cuando continuamos via el estado X^2A' (con naturaleza $4p^1$), mientras que la energía teórica del intermediario $HCuCH_3$ es 14 kcal mol^{-1} , la energía experimental es entre 15 y 25 kcal mol^{-1} . A partir de aquí podemos construir las superficies de energía potencial correspondientes que llevan a los productos calculando la energía en función de distancia [60]. Estos productos son $H+CuCH_3$ y $HCu+CH_3$, con energías teóricas 52 y 41 kcal mol^{-1} , respectivamente, y valores de energía experimental de 46 y 40 kcal mol^{-1} , respectivamente, como se menciona en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Familia de metales de acuñación (Cu, Au). Energías relativas (kcal mol^{-1}) de los reactantes, intermediario $HXYH_3$ y productos finales para los tres estados del metal. $X(2^{do})$: metal en segundo estado excitado. $X(1^{ro})$: metal en primer estado excitado. $X(\text{gs})$: metal en estado base. ΔE_{Exp} : energía medida experimentalmente. ΔE_{Cal} : energía calculada teóricamente.

X=Metal	Y=Metano		Y=Silano				Y=Germano	
	Cu ^a		Au ^b		Cu ^c		Cu ^c	
	(2S, 2D, 2P)		(2S, 2D, 2P)		(2S, 2D, 2P)		(2S, 2D, 2P)	
	ΔE_{Exp}	ΔE_{Cal}	ΔE_{Exp}	ΔE_{Cal}	ΔE_{Exp}	ΔE_{Cal}	Exp ^d	Cal.
$X(2\text{-do})+YH_4$	85	~83	114.3	109.8	87.8	87.7	87.8	87.7
$X(1\text{-st})+YH_4$	34.9	~43	40.23	41.5	34.4	39.0	34.4	39
$H+XYH_3$	46	52 ^a		30.91		36.0		33.2
$HX+YH_3$	40	41 ^a	18.25	21.9	27.7	33.2	21.7 ^e	27.1
$HXYH_3$	15-25	14 ^a		3.34		5.8		1.6
$X(\text{gs})+YH_4$	0	0	0	0	0	0	0	0

^a Ref. [80]

^b Ref. [87]

^c Ref. [12]

^d Ref. [93]

^e Ref. [94]

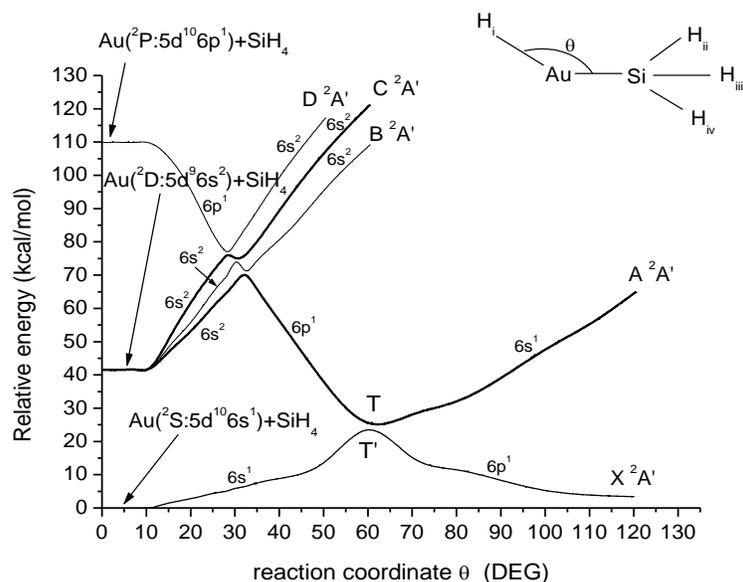


Figura 4.4. Curvas de energía potencial de interacción de Au (2S, 2P, y 2D) con SiH₄ contra el ángulo de inserción θ hacia el producto intermediario H₃AuSiH. La naturaleza 6p₁ sigue la trayectoria del segundo estado excitado al mínimo en el estado X²A', donde los productos finales se forman.

Pacheco-Sánchez et al. [87] encontraron que el Oro en su segundo estado excitado ($^2P:5d^{10}6p^1$), a través de una serie de cruces evitados que disminuyen las barreras para el estado base y el primer estado excitado, rompe el enlace Si-H del silano, finalmente venciendo una barrera de 24.0 kcal mol⁻¹ del estado base. Las energías de transición experimentales entre el estado excitado ($^2P:5d^{10}6p^1$) y el estado base ($^2S:5d^{10}6s^1$) es 114.28 kcal mol⁻¹, la cual es comparable con la energía de transición de 109.8 kcal mol⁻¹ calculada por Pacheco-Sánchez et al. (Tabla 4.1). Entonces, el intermediario H₃AuSiH encuentra cuatro cruces evitados entre las trayectorias C²A', B²A', A²A', y X²A' de las superficies de energía. Cuando el oro es fotoexcitado a su segundo estado excitado $^2P:5d^{10}6p^1$, inicialmente pasa a través del cruce evitado alrededor de 77 kcal mol⁻¹, 28° del estado D²A', y hay dos posibilidades para el intermediario formado para seguir una trayectoria. Cuando encuentra el cruce evitado, tiene una probabilidad P=0.802 [82] para cruzar hacia C²A' manteniendo la naturaleza 6p₁, donde encuentra otro cruce evitado, y hay una probabilidad de 0.737 de cruzar hacia B²A' también manteniendo la naturaleza 6p₁. Aquí encuentra otro cruce evitado, y hay una probabilidad de 0.803 de cruzar hacia el A²A' aún con naturaleza 6p₁ (ver Figura 4.4). En adelante, encuentra el último cruce evitado y hay una probabilidad de 0.541 de cruzar al X²A' manteniendo la naturaleza 6p₁ también, donde se alcanzan los productos en 120°. Finalmente, el

intermediario con energía de 3.34 kcal mol⁻¹ evoluciona a los productos H₂Cu+SiH₃ y AuSiH₃+H, cuyas energías son 21.9 y 30.91 kcal mol⁻¹. Estos productos son de mayor energía que los reactantes, algo típico en una reacción endergónica en la cual la reacción requiere absorción de energía.

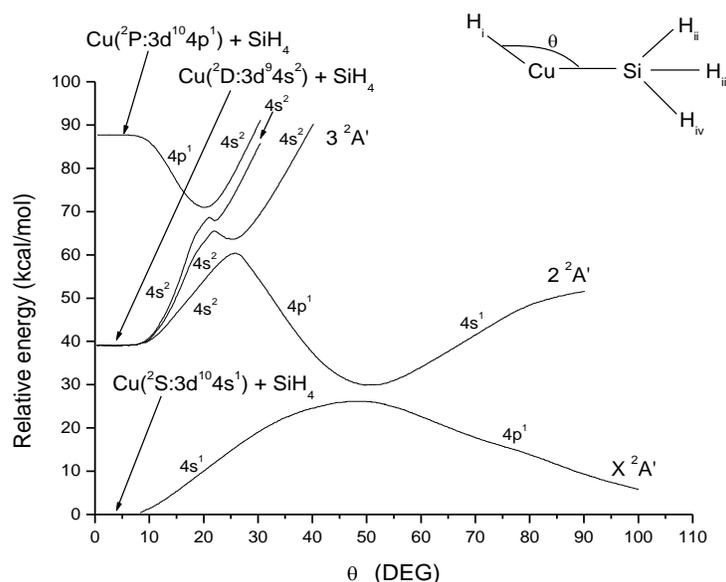


Figura 4.5. Curvas de energía potencial de la interacción Cu(²S,²D,²P) con SiH₄ como una función del ángulo de inserción (θ) hacia el producto intermediario H₂CuSiH₃. La naturaleza 4p¹ sigue la trayectoria del segundo estado excitado al mínimo del estado X²A' donde los productos finales toman lugar.

Luna-García et al. [12] encontraron que el cobre en su segundo estado excitado (²P:3d¹⁰4p¹) rompe el enlace Si-H del silano, en una manera muy similar a los casos previos sobremontando una barrera de 26.0 kcal mol⁻¹ del estado base. La transición experimental entre el estado excitado (²P:3d¹⁰4p¹) y el estado base (²S:3d¹⁰4s¹) es 87.8 kcal mol⁻¹, lo cual concuerda con la energía de transición de 87.7 kcal mol⁻¹ calculada teóricamente (Tabla 4.1). La formación inicial del intermediario H₂CuSiH₃ empieza en el mínimo (70 kcal mol⁻¹, 20°) con naturaleza 4p¹ y encuentra cuatro cruces evitados en las trayectorias 4²A', 3²A', 2²A', y X²A' de las superficies de energía (ver Figura 4.5). Finalmente, debido a la naturaleza endergónica de esta reacción, el intermediario con energía 5.8 kcal mol⁻¹ (y naturaleza 4p¹) está dividido en los productos H₂Cu+SiH₃ y CuSiH₃+H con valores de energía teórica de 33.2 y 36.0 kcal mol⁻¹, respectivamente (ver Tabla 4.1). En la misma Tabla, únicamente pudimos reportar el valor de energía experimental de 27.7 kcal mol⁻¹ de los productos H₂Cu+SiH₃.

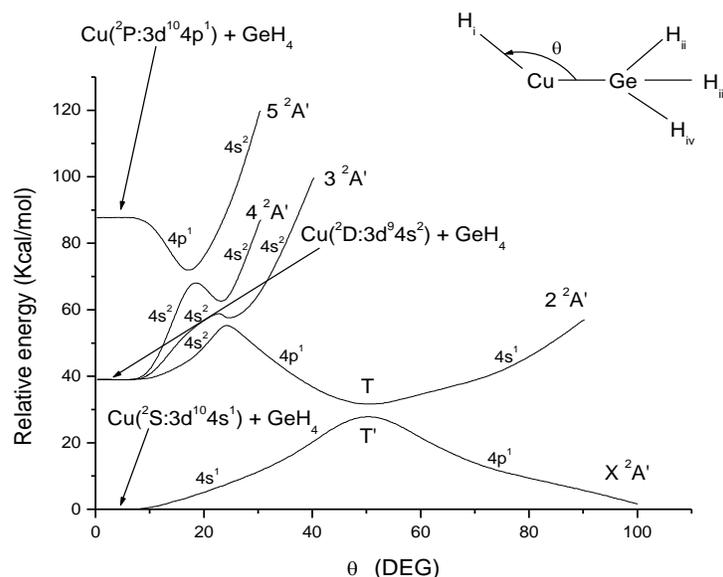


Figura 4.6. Curvas de energía potencial de la interacción $\text{Cu}(^2\text{S}, ^2\text{D}, ^2\text{P})$ con GeH_4 como una función del ángulo de inserción (θ) hacia el producto intermediario HCuGeH_3 . La naturaleza $4p^1$ va en la trayectoria del segundo estado excitado al mínimo en el estado $\text{X}^2\text{A}'$, donde los productos finales se forman.

Luna-García et al. [12] encontraron de nuevo que el cobre en su estado excitado ($^2\text{P}:3\text{d}^{10}4\text{p}^1$) rompe un enlace Ge-H del germano, superando una barrera de $27.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ del estado base. La energía experimental de transición entre el estado excitado ($^2\text{P}:3\text{d}^{10}4\text{p}^1$) y el estado base ($^2\text{S}:3\text{d}^{10}4\text{s}^1$) es de $87.8 \text{ kcal mol}^{-1}$, lo cual concuerda con la energía de transición de $87.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ calculada teóricamente (Tabla 4.1). La formación inicial del intermediario HCuGeH_3 empieza en el mínimo (72 kcal mol^{-1} , 17°) con naturaleza $4p^1$ y pasa por cuatro cruces evitados con trayectorias $4^2\text{A}'$, $3^2\text{A}'$, $2^2\text{A}'$, y $\text{X}^2\text{A}'$ de las superficies de energía (ver Figura 4.6). Finalmente el intermediario con energía $1.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ (y naturaleza $4p^1$) evoluciona a los productos $\text{HCu}+\text{GeH}_3$ y CuGeH_3+H con 27.1 y $33.2 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectivamente (ver Tabla 4.1). Las últimas debido a la naturaleza endérgica de la reacción. En la misma tabla, únicamente está el valor de la energía experimental $21.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ de los productos $\text{HCu}+\text{GeH}_3$.

Ramírez-Solís y Castillo [86] compararon las simetrías C_{3v} contra la simetría C_{2v} de la interacción Cd ($1S, 3P, 1P$)+CH₄ en la orientación geométrica edge-on. Para la simetría C_{3v} , ellos calcularon dos orientaciones geométricas más. Antes de empezar sus cálculos moleculares, ellos reprodujeron con éxito los estados más bajos del espectro atómico del cadmio como se menciona en la Tabla 4.2(a) la cual corresponde a 125.6 kcal mol⁻¹ para el segundo estado excitado. No construyeron las superficies de energía potencial; sin embargo, calcularon el rompimiento del enlace C-H del metano con la formación consecuente de un intermediario con energía de 31.9 kcal mol⁻¹ y su descomposición en los posibles productos: HCd+CH₃ y H+CdCH₃ con energía de 56.6 y 67.9 kcal mol⁻¹, respectivamente (ver Tabla 4.2(a)).

Tabla 4.2

- (a) Familia de metales de pseudotransición (Zn, Cd) interactuando con metano. Energías relativas (kcal mol⁻¹) de los reactantes, el intermediario HXCH₃, y los productos finales para los tres estados más bajos de los metales.

M=Metal	Zn ^a		Cd ^b	
	(1S, 3P, 1P)		(1S, 3P, 1P)	
	ΔE_{Exp}	ΔE_{Cal}	ΔE_{Exp}	ΔE_{Cal}
M(2-nd)+CH ₄	133.7	~141	124.9	125.6
M(1-st)+CH ₄	93.4	~94	89.3	84.9
H+MCH ₃		~93		67.9
HM+CH ₃		~82		56.6
HMCH ₃		~25		31.9 ^c
M(gs)+CH ₄	0	0	0	0

^a Ref. [80]

^b Ref. [86]

^c Ref. [95]

- (b) Familia de metales de pseudotransición (Zn, Cd, Hg) interactuando con silano. Energías relativas (kcal mol⁻¹) de los reactantes, el intermediario HXSiH₃, y los productos finales para los tres estados más bajos de estos metales.

M=Metal	Zn ^a		Cd ^b		Hg ^b	
	(1S, 3P, 1P)		(1S, 3P, 1P)		(1S, 3P, 1P)	
	ΔE_{Exp}	ΔE_{Cal}	ΔE_{Exp}	ΔE_{Cal}	ΔE_{Exp}	ΔE_{Cal}
M(2-nd)+SiH ₄	133.7	141	124.9	128.5	154.6	157.6
M(1-st)+SiH ₄	93.4	93.8	89.3	84.4	119.5	114.6
H+MSiH ₃		84		89.0		95.4
HM+SiH ₃	70.4	74	74	75.5	83.33	87.6
HMSiH ₃		11.5		20.7		28.0
M(gs)+SiH ₄	0	0	0	0	0	0

^a Ref. [9]

^b Ref. [10]

- (c) Familia de metales de pseudotransición (Cd, Hg) interactuando con germano. Energías relativas (kcal mol⁻¹) de los reactantes, el intermediario HXGeH₃, y los productos finales para los tres estados más bajos de estos metales.

X=Metal	Cd ^a		Hg ^a	
	(1S, 3P, 1P)		(1S, 3P, 1P)	
	ΔExp ^b	ΔE _{Cal}	ΔExp ^b	ΔE _{Cal}
X(2-nd)+GeH ₄	124.9	128.5	154.6	157.6
X(1-st)+GeH ₄	89.3	84.4	119.5	114.6
H+XGeH ₃		79.9		87.7
HX+GeH ₃	68.9	70.3	75.3	80.0
HXGeH ₃		13.6		21.0
X(gs)+GeH ₄	0	0	0	0

^a Ref. [10]

^b Ref. [93]

Luna-García et al. [9] encontraron que el Zinc en su segundo estado excitado singulete (1P:3d¹⁰4s14p¹) rompe el enlace Si-H del silano, revirtiendo la inicialmente repulsiva curva del estado base, de este modo, superando una barrera de ~80 kcal mol⁻¹ de la última. La energía de transición experimental entre el estado excitado (1P:3d¹⁰4s14p¹) y el estado base singulete (1S:3d¹⁰4s²) es 133.7 kcal mol⁻¹, la cual es comparable con la energía de transición calculada de 141.0 kcal mol⁻¹ del segundo estado del Zinc calculado teóricamente (Tabla 4.2(b), Figura 4.8). La formación del intermediario HZnSiH₃ proveniente del mínimo (81 kcal mol⁻¹, 60°) es de naturaleza 4p¹ y se acerca al cruce evitado entre los estados 2¹A' y X¹A' manteniendo la naturaleza 4p¹ hasta el final del último estado con una energía de 11.5 kcal mol⁻¹. Finalmente, debido a la naturaleza endergónica de esta reacción, el intermediario conduce a los productos HZn+SiH₃ y ZnSiH₃+H con energías calculadas de 74.0 y 84.0 kcal mol⁻¹, respectivamente (ver Tabla 4.2(b)). La energía experimental para los productos HZn+SiH₃ es 70.4 kcal mol⁻¹ concordando con lo calculado teóricamente. Aún no hemos calculado probabilidades de transición.

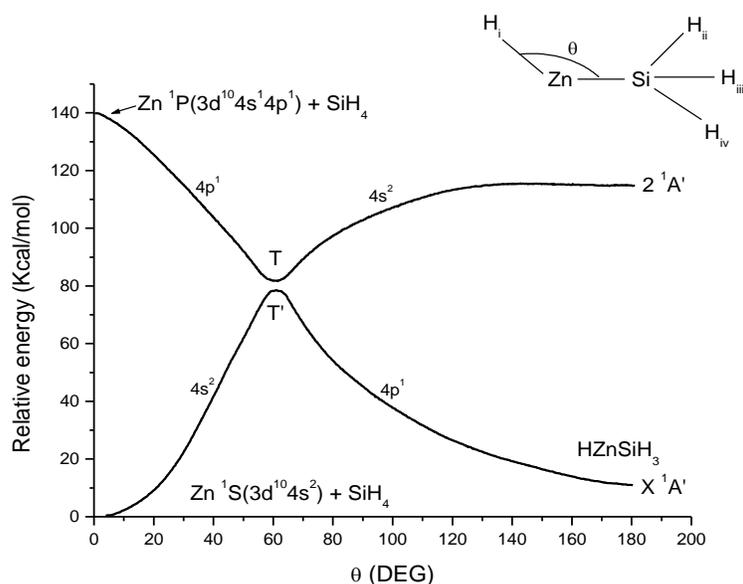


Figura 4.8. Curvas de energía potencial de la interacción Zn ($1S$, $1P$) con SiH_4 como una función del ángulo de inserción (θ) hacia el producto intermediario $HZnSiH_3$. La naturaleza $4p^1$ sigue la trayectoria del segundo estado excitado en el estado X^1A' , donde se forman los productos finales.

Luna-García et al. [10] encontraron que el cadmio en su estado singulete ($1P:4d^{10}5s^15p^1$) rompe el enlace Si-H del silano, creando una barrera de ~ 89 kcal mol $^{-1}$ para el estado base. La energía de transición experimental entre el estado excitado ($1P:4d^{10}5s^15p^1$) y el estado base ($1S:4d^{10}5s^2$) es 124.9 kcal mol $^{-1}$, la cual es comparable con la energía de transición de 128.5 kcal mol $^{-1}$ calculada teóricamente (Tabla 4.2(b), Figura 4.9). La formación del intermediario $HCdSiH_3$ en el mínimo (92 kcal mol $^{-1}$, 45°) es de naturaleza $5p^1$, pasa a través de dos cruces evitados entre las trayectorias $2^1A'$ y X^1A' , y si que de naturaleza $5p^1$ hasta que llega al mínimo (20.7 kcal mol $^{-1}$, 180°) del estado X^1A' (ver Figura 4.9). Finalmente, se rompe el intermediario llegando a los productos $HCd+SiH_3$ y $CdSiH_3+H$ con energías calculadas de 75.5 y 89 kcal mol $^{-1}$, respectivamente (ver Tabla 4.2(b)). La energía experimental para $HCd+SiH_3$ es 74.0 kcal mol $^{-1}$. Aún no hemos calculado probabilidades de transición.

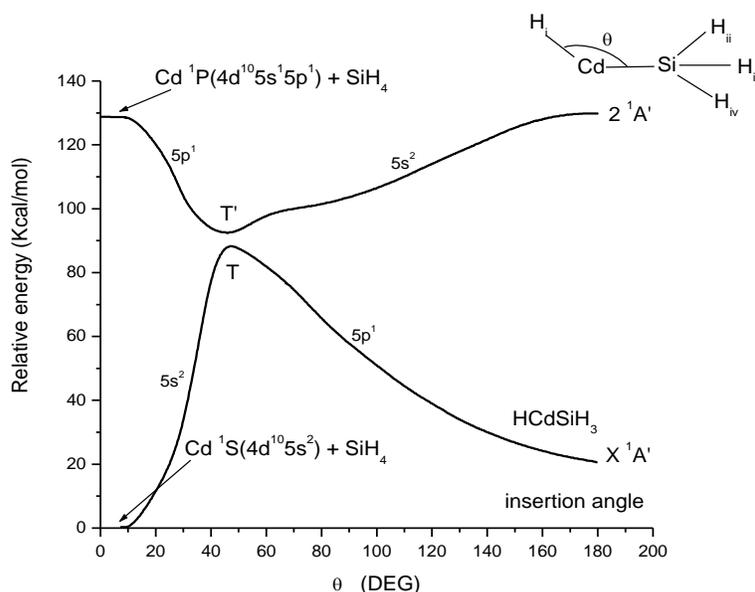


Figura 4.9. Curvas de energía potencial de la interacción Cd(1S , 1P) con SiH_4 como una función del ángulo de inserción (θ) hacia el producto intermedio HCdSiH_3 . La naturaleza $5p^1$ sigue el camino del segundo estado excitado al mínimo del estado X^1A' , donde se forman los productos finales.

Luna-García et al. [9] encontraron que el mercurio en su segundo estado excitado singlete ($^1P:5d^{10}6s16p^1$) rompe el enlace Si-H del silano, conduciendo a una barrera del estado base de ~ 102 kcal mol $^{-1}$. La energía de transición experimental entre el estado excitado ($^1P:5d^{10}6s16p^1$) y el estado base singlete ($^1S:5d^{10}6s^2$) es 154.6 kcal mol $^{-1}$, la cual concuerda con la energía de transición de 157.6 kcal mol $^{-1}$ calculada teóricamente (ver Figura 4.10 y Tabla 4.2(b)). La formación del intermedio HHgSiH_3 proveniente del mínimo (106 kcal mol $^{-1}$, 70°) es de naturaleza $6p^1$ y pasa a través de un cruce evitado entre las trayectorias $2^1A'$ y X^1A' de las superficies de energía manteniendo una naturaleza $6p^1$. La probabilidad de transición [84] en el cruce evitado entre los últimos estados se obtiene cuando el mercurio es fotoexcitado al estado excitado $\text{Hg}^1P:5d^{10}6s16p^1$, permitiéndole ser insertado en la molécula de silano (SiH_4). Cuando la trayectoria de reacción pasa el punto de cruce y continua su camino tiene una probabilidad $P=0.79$ de cruzar a una curva X^1A' con naturaleza $6p^1$ y una probabilidad de $P=0.21$ de continuar en la misma curva $2^1A'$ (ver Figura 4.10) con naturaleza $6s^2$. Cuando se dirigen al estado X^1A' , se forma el intermedio estable en el mínimo (28 kcal mol $^{-1}$, 180°) del estado. Finalmente, el último se rompe y llega a cualquiera de los productos $\text{HHg}+\text{SiH}_3$ ó HgSiH_3+H con energías 87.6 y 95.4 kcal mol $^{-1}$, respectivamente.

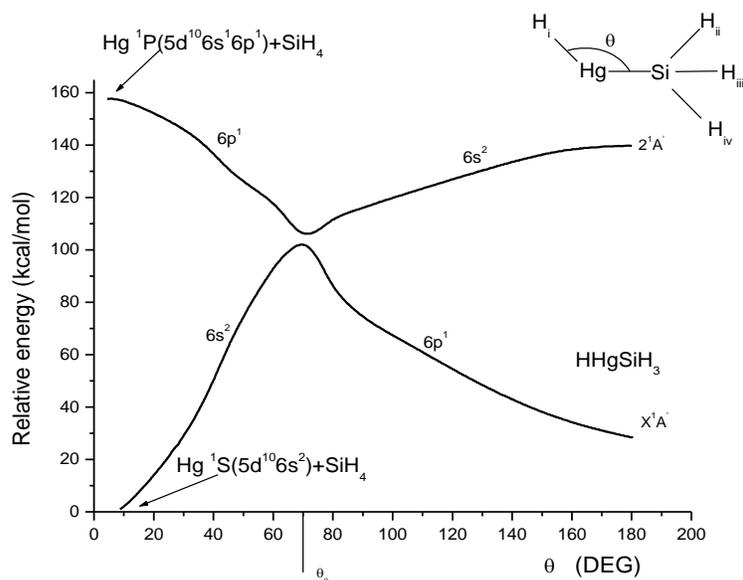


Figura 4.10. Las curvas de energía potencial de la interacción Hg(1S , 1P) con SiH_4 como una función del ángulo de inserción (θ) hacia el producto intermedio $HHgSiH_3$. La naturaleza $6p^1$ sigue la trayectoria del segundo estado excitado al mínimo en el estado X^1A' , donde se forman los productos finales.

Luna-García et al. [11] encontraron que el cadmio en su estado singulete ($^1P:4d^{10}5s^15p^1$) rompe el enlace Ge-H del germano, creando una barrera en el estado base de $83.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ (ver Figura 11). La energía de transición experimental entre el estado excitado ($^1P:4d^{10}5s^15p^1$) y el estado base ($^1S:4d^{10}5s^2$) es $124.9 \text{ kcal mol}^{-1}$, la cual es comparable con la energía de transición de $128.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ calculada teóricamente (Tabla 4.2(c)). La formación del intermedio $HCdGeH_3$ en (89 kcal mol^{-1} , 50°) es de naturaleza $5p^1$, pasa a través de un cruce evitados entre los estados $2^1A'$ y X^1A' , y permanece de naturaleza $5p^1$ hasta que se llega al mínimo ($13.6 \text{ kcal mol}^{-1}$, 180° , ver Figura 4.11). Finalmente, se rompe el intermedio llegando a los productos $HCd+GeH_3$ y $CdGeH_3+H$ con energías calculadas de 70.3 y $79.9 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectivamente (ver Tabla 4.2(b)). La energía experimental para $HCd+GeH_3$ es $68.9 \text{ kcal mol}^{-1}$. Aún no hemos calculado probabilidades de transición.

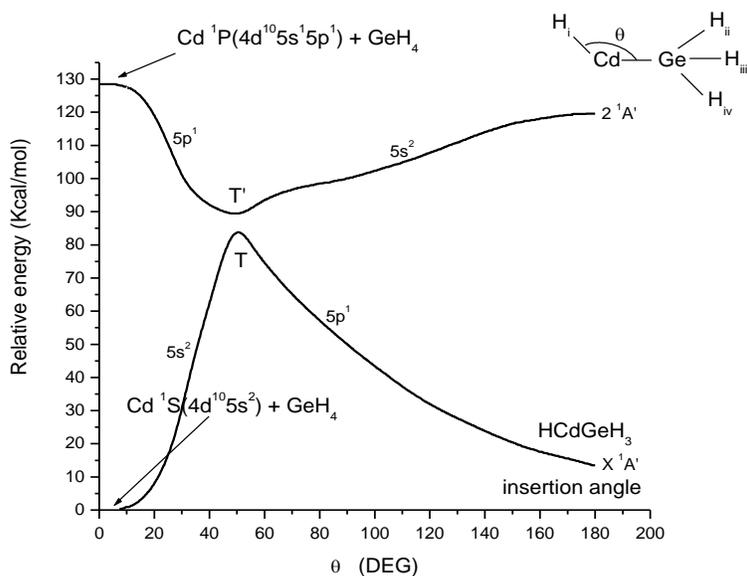


Figura 4.11. Curvas de energía potencial de la interacción Cd($1S$, $1P$) con GeH_4 como una función del ángulo de inserción (θ) hacia el producto intermediario $HCdGeH_3$. La naturaleza $5p^1$ sigue la trayectoria del segundo estado excitado al mínimo en el estado X^1A' , donde se forman los productos finales.

Luna-García et al. [11] encontraron que el mercurio en su estado excitado ($1P:5d^{10}6s16p^1$) rompe el enlace Ge-H del germano, mientras que se forma una barrera del estado base de 86.1 kcal mol $^{-1}$. La energía de transición experimental entre el estado excitado ($1P:5d^{10}6s16p^1$) y el estado base ($1S:5d^{10}6s^2$) equivalen a 154.6 kcal mol $^{-1}$, de acuerdo con la energía de transición de 157.6 kcal mol $^{-1}$ calculada teóricamente (Tabla 4.2(c)). La probabilidad de transición [84] entre las superficies de energía potencial es obtenida para la reacción $Hg\ 1P(5d^{10}6s16p^1)+GeH_4 \rightarrow Hg\ 1S(5d^{10}6s^2)+GeH_4$. Cuando el mercurio es fotoexcitado al segundo estado excitado $Hg(1P:5d^{10}6s16p^1)$, el átomo de mercurio es insertado en la molécula de germano (GeH_4). Este efecto es observado en el mínimo (90 kcal mol $^{-1}$, 60°) del estado $2^1A'$ llegando con naturaleza $6p^1$, donde se forma el intermediario $HHgGeH_3$. Cuando este intermediario continúa su camino, tiene una probabilidad $P=0.83$ de cruzar al estado X^1A' con naturaleza $6p^1$ y una probabilidad de $P=0.17$ de permanecer en el mismo estado $2^1A'$ (Figura 4.12) con naturaleza $6s^2$. Cuando se avanza hacia el estado X^1A' , se llega a la formación del producto en el mínimo del estado (21 kcal mol $^{-1}$, 180°). Finalmente, el intermediario evoluciona hacia los productos $HHg+GeH_3$ y $HgGeH_3+H$ con energías calculadas 80 y 87.7 kcal mol $^{-1}$, respectivamente, mientras que la energía experimental para el $HHg+GeH_3$ es de 75.3 kcal mol $^{-1}$.

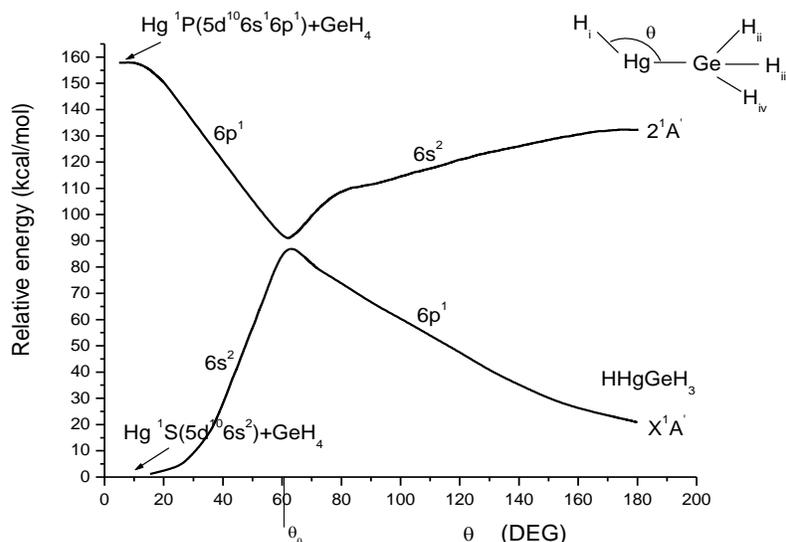


Figura 4.12. Curvas de energía potencial de la interacción Hg(¹S, ¹P) con GeH₄ como una función del ángulo de inserción hacia el producto intermediario HHgGeH₃. La naturaleza 6p¹ sigue el camino del segundo estado excitado al mínimo en el estado X¹A', donde los productos finales se forman.

4.2.3 Las interacciones de los metales Al, Ga con YH₄.

Pacheco-Blas et al. [88] encontraron que el aluminio en su segundo estado excitado doblete (²D:3s²3d¹) rompe el enlace C-H del metano, como lo hace el estado ²2A' después de sobremontar una barrera de activación de 14.0 kcal mol⁻¹ (ver Figura 4.13). La energía de transición experimental entre el segundo estado excitado (²D:3s²3d¹) y el estado base (²P:3s²3p¹) es 92.5 kcal mol⁻¹ y concuerda con la energía de transición de 93.9 kcal mol⁻¹ calculada teóricamente (ver Tabla 4.3(a)). La probabilidad de transición [88] entre las superficies de energía potencial para la reacción Al ²D(3s²3d¹)+CH₄ empieza con la formación del intermediario HAICH₃ y pasa por dos cruces evitados con los estados ³2A', ²2A', y X²A'. Cuando el aluminio es fotoexcitado a su segundo estado excitado, es insertado al enlace C-H del metano en el mínimo (87 kcal mol⁻¹, 20°) en el estado ³2A' con naturaleza 3d¹. Bajo estas condiciones, el intermediario HAICH₃ es formado. Mientras que el último continúa su camino, tiene una probabilidad de 0.85 de cruzar al estado ²2A' con naturaleza 3d¹ yendo al primer estado Al ²D: 3s² 4s¹ y una probabilidad de 0.15 de continuar en el mismo estado ³2A' con naturaleza 4s¹. Cuando el intermediario continúa su camino, hay una probabilidad de 0.89 de cruzar del estado ²2A' al estado X²A' con naturaleza 3d¹ (ver Figura 4.13), donde el intermediario más estable se encuentra en θ=120° y 6.5 kcal mol⁻¹. Cuando esto ocurre, se llega a los productos

finales de la reacción $\text{Al}+\text{CH}_4$, esto es, el intermediario se rompe en los productos $\text{HAl}+\text{CH}_3$ y AlCH_3+H con energías calculadas 42.8 y 48.2 kcal mol⁻¹, respectivamente. En este caso, la energía experimental correspondiente [36] es 45.0 kcal mol⁻¹ en ambos casos.

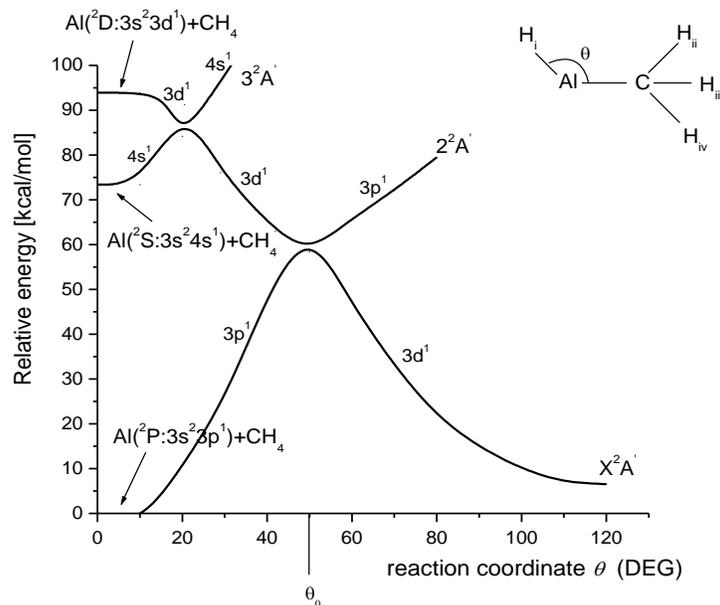


Figura 4.13. Curvas de energía potencial de la interacción Al (^2P , ^2S , y ^2D) con CH_4 contra θ el ángulo de inserción hacia el producto intermediario HAlCH_3 . La naturaleza $3d^1$ sigue la trayectoria del segundo estado excitado al mínimo en el estado $\text{X}^2\text{A}'$, donde se forman los productos finales.

Pacheco-Sánchez et al. [14] encontraron que el galio en su primer estado excitado doblete ($^2\text{S}:4s^25s^1$) rompe el enlace C-H del metano, produciendo en el estado base una barrera de activación de 53.7 kcal mol⁻¹. La energía de transición experimental entre el estado excitado y ($^2\text{S}:4s^25s^1$) y el estado base ($^2\text{P}:4s^24p^1$) es 69.3 kcal mol⁻¹, de acuerdo con la energía de transición 72.7 kcal mol⁻¹ calculada teóricamente (ver Tabla 4.3(a)), con 3 kcal mol⁻¹ de tolerancia. La probabilidad de transición [14] entre las correspondientes superficies de energía potencial para la reacción $\text{Ga } ^2\text{S}(4s^25s^1)+\text{CH}_4 \rightarrow \text{Ga } ^2\text{P}(4s^24p^1)+\text{CH}_4$ empieza con la formación del intermediario HGaCH_3 y pasa a través de dos cruces evitados con los estados $3^2\text{A}'$, $2^2\text{A}'$, y $\text{X}^2\text{A}'$. Cuando el galio es fotoexcitado a su primer estado excitado $\text{Ga } ^2\text{S}: 4s^2 5s^1$, se inserta al enlace C-H del metano en el mínimo (60 kcal mol⁻¹, 25°) en el estado $3^2\text{A}'$ con naturaleza $5s^1$. Bajo estas condiciones, se forma el producto intermediario HGaCH_3 . Mientras que este continua su trayectoria, tiene una probabilidad de 0.715 [83] (la fracción de ramaleo es 0.73 [96]) de cruzar al estado $2^2\text{A}'$ con naturaleza $5s^1$ yendo al

estado base Ga 2P : $4s^2 4p^1$ y una probabilidad de 0.285 de continuar por el mismo estado $3^2A'$ con naturaleza $4p^1$. Cuando el intermediario continúa su trayectoria, hay una probabilidad igual a 0.46 para cruzar al estado $2^2A'$ al X^2A' con naturaleza $5s^1$ (ver Figura 4.14), donde se encuentra el intermediario más estable en $\theta=120^\circ$ y $6.1 \text{ kcal mol}^{-1}$. Finalmente, este intermediario se rompe en los productos $HGa+CH_3$ y $GaCH_3+H$ con energías calculadas 40.2 y $45.7 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectivamente. La energía experimental correspondiente es $38.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ en el caso del $HGa+CH_3$.

Tabla 4.3

- (a) Familia de metales (Al, Ga) interactuando con metano. Energías relativas (kcal mol^{-1}) de los reactantes, el intermediario $HXCH_3$ y los productos finales para los tres estados más bajos del metal.

X=Metal	Al ^a		Ga ^b	
	$(^2P, ^2S, ^2D)$		$(^2P, ^2S, ^2P)$	
	ΔE_{Exp}	ΔE_{Cal}	ΔE_{Exp}	ΔE_{Cal}
X(2-nd)+CH ₄	92.5	93.9	93.1	93.7
X(1-st)+CH ₄	72.24	73.4	69.3	72.7
H+XCH ₃	45.0	48.2		45.7
HX+CH ₃	45.0	42.8	38.9 ^c	40.2
HXCH ₃	...	6.5	4.9 ^d	6.1
X(gs)+CH ₄	0	0	0	0

^a Ref. [88]

^b Ref. [14]

^c Ref. [97]

^d Ref. [98]

- (b) Familia de metales (Al, Ga) interactuando con silano. Energías relativas (kcal mol^{-1}) de los reactantes, el intermediario $HXSiH_3$ y los productos finales de los tres estados más bajos de los metales.

X=Metal	Al ^a		Ga ^b	
	$(^2P, ^2S, ^2D)$		$(^2P, ^2S, ^2P)$	
	ΔE_{Exp}	ΔE_{Cal}	ΔE_{Exp}	ΔE_{Cal}
X(2-nd)+SiH ₄	92.5		93.1	93.7
X(1-st)+SiH ₄	72.24		69.3	71.7
H+XSiH ₃				45.3
HX+SiH ₃			24.5 ^c	26.1
HXSiH ₃		6.21 ^d		6.1
X(gs)+SiH ₄	0	0	0	0

^a Ref. [88]

^b Ref. [13]

^c Ref. [97]

^d Ref. [99]

Pacheco-Sánchez et al. [13] encontraron que el galio en su primer estado excitado doblete (2S : $4s^2 5s^1$) rompe el enlace Si-H del silano, venciendo la barrera de $51.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ del estado

base. La energía de transición entre el estado excitado ($^2S: 4s^2 5s^1$) y el estado base ($^2P: 4s^2 4p^1$) es $69.3 \text{ kcal mol}^{-1}$, lo cual concuerda con la energía de transición de $71.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ calculada teóricamente (Tabla 4.3(b)). La probabilidad de transición [13] entre las superficies de energía potencial para la reacción $\text{Ga } ^2S(4s^2 5s^1) + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{Ga } ^2P(4s^2 4p^1) + \text{SiH}_4$ empieza con la formación de la molécula intermedia HGaSiH_3 pasando a través de dos cruces evitados entre los estados $3^2A'$, $2^2A'$, y X^2A' . La probabilidad [85] de que cruce del estado $3^2A'$ al estado $2^2A'$ es $P=0.701$ y una probabilidad $P=0.299$ de continuar a lo largo del mismo estado $3^2A'$. Cuando cruzan hacia el estado $2^2A'$ en su descenso, tiene una probabilidad de $P=0.685$ de cruzar al estado X^2A' y una probabilidad $P=0.315$ de continuar a lo largo del mismo estado $2^2A'$ (ver Figura 4.15). Finalmente en el mínimo ($6.1 \text{ kcal mol}^{-1}$, 120°) del estado X^2A' , el intermediario se rompe en los productos $\text{HGa} + \text{SiH}_3$ y $\text{GaSiH}_3 + \text{H}$ con energías 26.1 y $45.3 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectivamente. La energía experimental correspondiente es $24.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ en el caso del $\text{HGa} + \text{SiH}_3$.

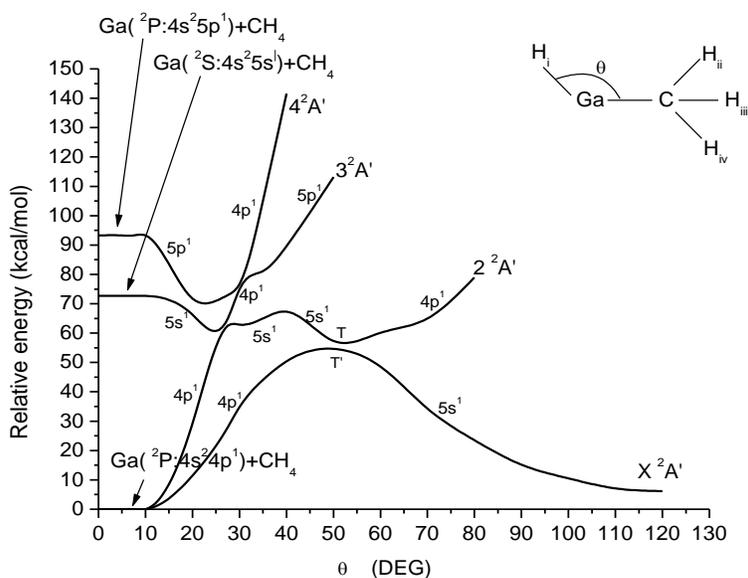


Figura 4.14. Curvas de energía potencial de la interacción de $\text{Ga}(^2P)$, $\text{Ga}(^2S)$, y $\text{Ga}(^2P)$ con CH_4 hacia el intermediario GaCH_3 . La energía contra el ángulo de inserción (θ). La naturaleza $5s^1$ sigue la trayectoria del primer estado excitado al mínimo del estado X^2A' , donde emergen los productos finales.

Lefcourt y Ozin [100] optimizaron la geometría de la interacción de Al-SiH_4 para el estado $^2A^1$ en la simetría C_{2v} con el único punto de la energía de campo autoconsistente y calcularon que la estructura con la geometría-optimizada no difiere mucho de la geometría inicial, una situación que es reflejada en la energía convergente la cual es aproximadamente $1/100$ de un hartree ($\sim 6.21 \text{ kcal mol}^{-1}$).

1) más abajo que el valor del punto asociado con la estructura inicial. Los cálculos llevados a cabo en los sistemas teniendo la geometría inicial equivalente pero habitando los estados electrónicos $^2B^1$ y $^2B^2$ produciendo las energías finales que eran considerablemente más altas (0.17 y 0.31 hartree, resp.) que la energía obtenida en la optimización $^2A^1$.

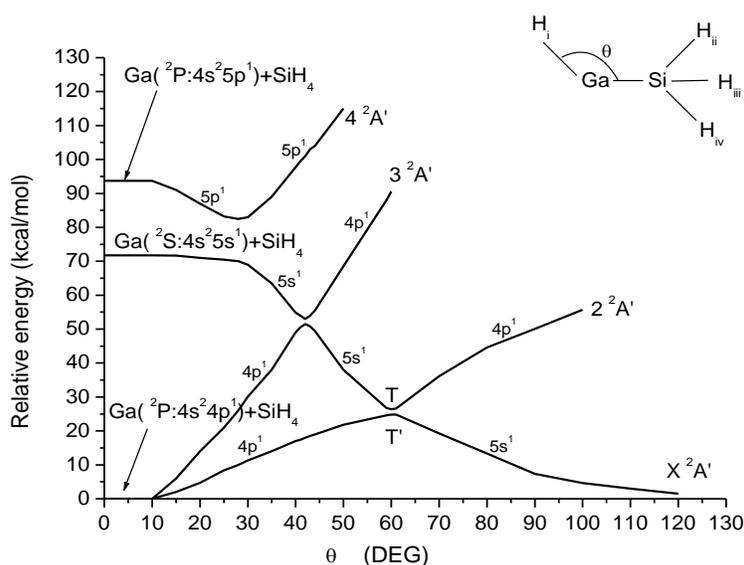


Figura 4.15. Las curvas de energía potencial de la interacción de Ga(2P), Ga(2S), y Ga(2P) con SiH_4 hacia el intermediario $GaSiH_3$. La energía contra el ángulo de inserción (θ). La naturaleza $5s^1$ sigue la trayectoria del primer estado excitado al mínimo en el estado X^2A' , donde se forman los productos finales.

4.3 Discusión

Hemos presentado una serie de estudios en las reacciones $X+YCH_4$ ($X=Cu, Zn, Cd, Ga, Al, Au, Hg$, y $Y=C, Si, Ge$), intentando identificar posibles patrones generales. El primer caso presentado, la reacción $Cu+CH_4$, fue estudiada simultáneamente en la Universidad de Toronto en Canadá [32, 33, 101-104], permitiéndonos hacer una comparación y correlación muy cercana entre sus experimentos criogénicos y nuestros cálculos mecánico-cuánticos. Esto fue debido al hecho de que Jaime García-Prieto (un miembro del grupo en México) estuvo trabajando con el Profesor Geoffrey Ozin en el Laboratorio Lash Miller, en Toronto en la activación fotoquímica de Cu en matrices de metano en condiciones cercanas al cero absoluto. Originalmente Ozin esperaba que la capa abierta Cu : del estado excitado 2D es la responsable de la activación del metano, pero los cálculos del grupo probaron que el estado 2P más alto era el culpable a través de una serie de cruces evitados, un hecho que finalmente fue comprobado en artículos teóricos y experimentales [32,60]. Desde

entonces el grupo, principalmente a través de Sidonio Castillo y sus colaboradores, estudiaron una serie de metales de transición. Hemos presentado aquí una visión general de esta línea de investigación aunque evidentemente debemos aceptar que la lista de metales estudiados hasta ahora está lejos de ser exhaustiva. No obstante, proveemos de suficientes ejemplos del mecanismo primero adelantado en nuestra explicación de los experimentos del Laboratorio Lash Miller de la activación de metano por cobre [60,82]. En breve hemos adelantado una hipótesis atrevida en que los cruces evitados y las probabilidades de transición para curvas de la misma simetría juegan un papel sistemático y claro en la activación del metano, silano y germano. En efecto, mostramos la evidencia de que en general, el intermediario más estable tiene un enlace bastante débil, de esa manera conduce a los productos. Las superficies de energía potencial llevan a los reactantes subiendo a este estado de transición el cual requiere energías moderadas, normalmente derivadas de los procesos de fotoactivación a los productos finales ($XH+YH_3$ y $H+XYH_3$). Para documentar esto, reportamos las configuraciones y distancias de enlaces a lo largo del proceso para cada caso específico. Amablemente referimos a nuestros lectores a acceder nuestros artículos originales para detalles. En cualquier caso, nuestras energías reportadas son compatibles con los espectros de los reactantes, intermediarios, y productos. Por ejemplo, las probabilidades para la reacción $Ga+CH_4$ concuerdan bastante bien con los resultados experimentales [83,96], mientras que aquellas obtenidas para otros sistemas reportados aquí ampliamente discutidas en los artículos originales [82-88].

Las superficies de energía potencial para los metales de acuñación Cu y Au con silano son bastante similares. La diferencia principal recae en las energías de sus segundos estados excitados respectivos, haciendo sus pozos de energía potencial diferir de sus complejos intermediarios respectivos hacia delante a los productos finales. A saber, en la reacción $Au+SiH_4$, el mínimo en 120 grados tiene únicamente una profundidad de 3.34 kcal/mol, mientras que para $Cu+SiH_4$ el mínimo recae en 100 grados y es 5.58 kcal/mol de profundo. Estos resultados harán el estudio de la reacción $Ag+SiH_4$ muy deseable, una proposición válida para muchos otros metales. Aquí exponemos explícitamente que nuestro trabajo en estos sistemas está lejos de ser completo. Por ejemplo nuestros resultados que involucran Hg son diferentes de otros metales, de este modo, naturalmente merecen mayor escrutinio. Quizá podemos relacionar tentativamente esta peculiaridad del mercurio a su particularmente estable estado base 1S_0 (con su capa de valencia cerrada $5d^{10} 6s^2$), de la cual proviene el carácter líquido metálico denso del mercurio, en gran contraste con sus

vecinos metálicos sólidos con arreglos electrónicos estables. En efecto nos atrevemos a proponer que esta línea de investigación es tanto válida como prometedora y necesita mucho más trabajo y atención, especialmente con una colaboración cercana con experimentos criogénicos, como esperamos establecer.

La diferencia de las superficies de energía potencial de los metales de acuñación interactuando con silano es debida al segundo estado excitado conduciendo a las profundidades del pozo reportadas para los potenciales del estado base. Análogamente, las superficies de energía potencial de metales de pseudotransición interactuando con silano es muy similar, y la diferencia principal es la energía singulete 1P de los metales de pseudotransición en su segundo estado excitado. Esto causa la profundidad de los pozos de potencial ($11.5 \text{ kcal mol}^{-1}$, 180°) para $\text{Zn}+\text{SiH}_4$, mientras que para $\text{Cd}+\text{SiH}_4$ es ($20.7 \text{ kcal mol}^{-1}$, 180°) y para $\text{Hg}+\text{SiH}_4$ es (28 kcal mol^{-1} , 180°) desde la formación inicial del intermediario hasta la formación de los productos.

Los complejos de metano con Zn y Cd en el segundo estado excitado 1P en $\theta=0$ tienen energías ~ 141 y $125.6 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectivamente. Los complejos de germano con Cd y Hg en el segundo estado excitado 1P en $\theta=0$ tienen energías 128.5 y $157.6 \text{ kcal mol}^{-1}$. La energía de excitación inicial de los metales de pseudotransición produce el pozo profundo de potencial, el cual es $\sim 25 \text{ kcal mol}^{-1}$ para $\text{Zn}+\text{CH}_4$ y $31.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ para $\text{Cd}+\text{CH}_4$. La energía de excitación inicial de los metales de pseudotransición producen los pozos de potencial, los cuales son 13.6 y $21.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ para $\text{Cd}+\text{GeH}_4$ y $\text{Hg}+\text{GeH}_4$, respectivamente.

Finalmente, las superficies de energía potencial de los metales doblete Al 2D y doblete Ga 2P en el segundo estado excitado interactuando con metano para $\theta=0$ tienen energías de 93.9 y de $93.7 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectivamente. La energía inicial de los metales produce los pozos de potencial de 6.5 y $6.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ para $\text{Al}+\text{CH}_4$ y $\text{Ga}+\text{CH}_4$, respectivamente, y 6.21 extraída de la referencia [100] y $6.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ para $\text{Al}+\text{SiH}_4$ y $\text{Ga}+\text{SiH}_4$, respectivamente. Mientras que el último resultado es como se esperaba, en el previo resultado hay una pequeña desviación. Esto es debido a la pequeña diferencia de energía en el segundo estado excitado entre Al y Ga, y al error de aproximación debido a las soluciones numéricas del sistema. En defensa a este argumento, está el hecho de que la energía de disociación del complejo iónico Al^+-CH_4 ha sido reportado experimentalmente de $2120 \pm 105 \text{ cm}^{-1}$ ($6.06 \pm 0.3 \text{ kcal mol}^{-1}$) [99]. Coincidentemente hemos obtenido el valor de $6.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ para la energía de disociación del complejo $\text{Al}+\text{CH}_4$. Es sorprendente que las energías de

disociación para Al^+-CH_4 y $\text{Al}+\text{CH}_4$ son bastante cercanas, y que el valor experimental para esta reacción iónica Al^+-CH_4 es el valor esperado para la energía de disociación $\text{Al}+\text{CH}_4$.

Una cuestión muy importante es obtener el intermediario más estable con la energía más baja en la cual se logra el rompimiento del intermediario. Los productos de la reacción emergen al final del estado XA' , calculados usando los valores de los parámetros obtenidos en este mínimo.

El intermediario tiene una energía más baja que los productos finales debida a la naturaleza endergónica de estas reacciones. Inicialmente, el metal necesita una fotoexcitación para llegar a un estado excitado y ser insertado en un enlace Y-H de la molécula de gas, para lograr sobremontar la barrera de activación del estado base de la reacción. Después de los cruces evitados, el intermediario metaestable deformado llega a su arreglo más estable, teniendo la energía más baja con la geometría óptima. En este arreglo de baja energía, su orientación de enlace interno produce una repulsión electrostática fuerte debido a la energía ganada por la fotoexcitación del metal, más grande que la energía del intermediario. El átomo metálico también comparte su energía con el carbón y los hidrógenos. De este modo, las nuevas energías de los productos no pueden ser más grandes que las excitaciones iniciales del metal o más bajas que la energía de los reactantes en su estado base.

Las probabilidades resultantes para el caso de galio más metano concuerdan con los resultados experimentales previos [83], mientras que aquellos obtenidos para los otros casos son solamente predicciones teóricas.

4.4 Conclusiones

De la teoría de probabilidades de transición para cruces evitados entre curvas de la misma simetría, podemos deducir que la naturaleza de la función de onda es la misma al principio de la trayectoria del estado más alto que de la trayectoria del estado base en el mínimo después de todos los cruces evitados.

El valor de la energía del estado inicial del metal que eventualmente conduce al intermediario, como también la naturaleza de la función de onda, son cruciales para la formación de los productos. Esta naturaleza corresponde al estado excitado dominante del metal insertado en la molécula de gas y es independiente del gas en consideración (metano, silano o germano).

Como se esperaba la profundidad del pozo de potencial es dependiente del nivel de energía del estado excitado del metal en consideración, y el camino es reflejado en la naturaleza de la

función de onda revelando la configuración electrónica del estado excitado correspondiente. Esto significa que entre más alta la energía del estado excitado del átomo metálico, más profundo el pozo de energía potencial en el mínimo del estado base.

4.5 Referencias.

- [1] J. P. Daudey, PSHF, a HF-SCF RECP program, based on the original HONDO-76, QCPE program No. 338 by M Dupuis, J. Rys, and H. F. King (1977);
- [2] P.H. Durand, and J. C. Barthelat, *Theor. Chim. Acta* **38**, 283 (1975).
- [3] J. C. Barthelat, Ph. Durand, and A. Serafini, *Mol.Phys.* **33**,179 (1977).
- [4] J. C. Barthelat, Ph. Durand, and A. Serafini, *Gazz. chim. Ital.*, **108**, 225 (1978).
- [5] M. Pelissier, and Ph. Durand, *Theor. Chim. Acta* **55**, 43 (1980).
- [6] R. Carbó, M. Pélissier, J. P. Daudey, and J. Rubio, GMCP Program based on the Elementary Jacobi Rotation algorithm, 1993.
- [7] B. H. Huron, J. P. Malrieu, and P. Rancurel, *J. Chem. Phys.* **58**, 5745 (1973). CIPSI code written by J. P. Daudey, M Pélissier, J. P. Malrieu, S. Evangelisti, F. Spiegelmann, and D. Maynau.
- [8] S. Castillo, A. Ramírez-Solís, D. Díaz, E. Poulain, and O. Novaro, *Mol. Phys.* **81**, 825 (1994).
- [9] H. Luna-García, S. Castillo and A. Ramírez-Solís, *J. Chem. Phys.* **107**, 6627 (1997).
- [10] H. Luna-García, S. Castillo and A. Ramírez-Solís, *J. Chem. Phys.* **110**, 11315 (1999).
- [11] H. Luna-García, S. Castillo, and A. Ramírez-Solís, *J. Chem. Phys.*, **114**, 2647 (2001).
- [12] H. Luna-García, A. Ramírez-Solís and S. Castillo, *J. Chem. Phys.* **116**, 928 (2002).
- [13] J. H. Pacheco-Sánchez, H. Luna-García, and S. Castillo, *J. Chem. Phys.* **121**, 5777 (2004).
- [14] J. H. Pacheco, H. Luna-García, and S. Castillo, *J. Chem. Phys.* **120**, 4240 (2004).
- [15] P. Chaquin, A. Papakondylis, C. Giessner-Prettre, and A. Sevin, *J. Phys. Chem.* **94**, 4313 7352 (1990).
- [16] L. D. Landau, *Phys. Z. Sowjetunion* **2**, 46 (1932).
- [17] C. Zener, *Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A* **137**, 696(1932).
- [18] R. Robertson and A. Gallagher, *J. Appl. Phys.* **59**, 3402 (1986).
- [19] W. M. M. Kessels, A. Leroux, M. G. H. Boogaarts, J. P. M. Hoefnagels, M. C. M. van de Sanden, and D. C. Schram, *J. Vac. Sci. Technol. A* **19**, 467 (2001).
- [20] R. Nozowa, H. Takeda, M. Ito, M. Hori, and T. Goto, *J. Appl. Phys.* **85**, 1172 (1999).
- [21] M. Abe, T. Nakajima, and K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **117**, 7960 (2002).
- [22] N. Toshima, *Pure Appl. Chem.* **72**, 317 (2000).
- [23] J. Westwater, D. P. Gosain, K. Yamauchi and S. Usui, *Materials Letters* **24**, 109, (1995)
- [24] G. E. Moore, *Electronics* **38**, 19 (1965).
- [25] R. Solanki, J. Huo, J. L. Freeouf, B. Miner, *Applied Physics Letters* **81**, 3864 (2002).
- [26] J. Westwater, D. P. Gosain, S. Tomiya, S. Usui, H. Ruda, *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **15**, 554 (1997)

- [27] K. Shintani and S. Kameoka *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **778** Molecular-Dynamics Modelling of the Tensile Deformation of Helical Nanowires U6.12.1 (2003)
- [28] L. Gucci, G. Pet, A. Beck, K. Frey, O. Geszti, G. Molnr, and C. Darzci, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 4332 (2003).
- [29] J. Guzman, and B.C. Gates, *J. Am. Chem. Soc.* **1**, 2672 (2004).
- [30] M. Valden, X. Lai, and D. W. Goodman, *Science* **281**, 1647 (1998).
- [31] G. A. Ozin, J. G. McCaffrey, and D. F. McIntosh, *Pure Appl. Chem.* **56**, 111 (1984).
- [32] J. M. Parnis, S. A. Mitchell, J. García-Prieto, and G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 8169 (1985).
- [33] G. A. Ozin, J. G. McCaffrey, and J. M. Parnis, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **25**, 1072 (1986).
- [34] J. M. Parnis and G. A. Ozin, *J. Phys. Chem.* **93**, 1204 (1989).
- [35] J. M. Parnis and G. A. Ozin, *J. Phys. Chem.* **93**, 1215 (1989).
- [36] J. M. Parnis and G. A. Ozin, *J. Phys. Chem.* **93**, 1220 (1989).
- [37] J. M. Parnis and G. A. Ozin, *J. Phys. Chem.* **93**, 4023 (1989).
- [38] S. A. Mitchel, P. A. Hackett, D. M. Rayner, M. Flood, *J. Chem. Phys.* **86**, 6852 (1987)
- [39] D. A. Hensher, K. J. Button (2003). *Handbook of transport and the environment*. Emerald Group Publishing. p. 168. ISBN:0080441
- [40] J. H. Pacheco-Sánchez, PhD Thesis: "Ab initio studies for C–H bond breaking of the methane molecule (CH₄) and for Si–H bond breaking of the silane molecule (SiH₄)," Ph.D. thesis, Universidad Autónoma Metropolitana, (UAM-A) 2004.
- [41] M. Yasuda, Y. Onishi, M. Ueba, T. Miyai, A. Baba, *J. Org. Chem.* **66**, 7741 (2001)
- [42] S. Das, D. Addis, S. Zhou, K. Junge, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 1770 (2010)
- [43] F. Lehmann, M. Scobie, *Synthesis* 1679, (2008),
- [44] Y. Kanazawa, H. Nishiyama, *Synlett* 3343, (2006)
- [45] Y. Sumida, H. Yorimitsu, K. Oshima, *J. Org. Chem.* **74**, 7986 (2009)
- [46] H. A. Malik, G. J. Sormunen, J. Montgomery, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 6304 (2010)
- [47] K. Sa-ei, J. Montgomery, *Org. Lett.* **8**, 4441 (2006)
- [48] G. S. Girolami, T. B. Rauchfuss, and R. J. Angelici, *Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry*, University Science Books: Mill Valley, CA, 1999.
- [49] R. Venkatasubramanian, R. T. Pickett, M. L. Timmons, *J. Appl. Phys.* **66**, 5662 (1989).
- [50] E. Woelk, D. V. Shenai-Khatkhate, R. L. DiCarlo Jr., A. Amamchyan, M. B. Power, B. Lamare, G. Beaudoin, I. Sagnes. *J. Cryst. Growth* **287**, 684–687 (2006).
- [51] A. H. Mahan, L. M. Gedvilas and J. D. Webb, *J. Appl. Phys.* **87**, 1650 (2000)
- [52] F. C. Marques, P. Wickboldt, D. Pang, J. H. Chen and W. Paul, *J. Appl. Phys.* **84**, 3116 (1998).
- [53] W. A. Turner, S. J. Jones, D. Pang, B. F. Bateman, J. H. Chen, Y. M. Li, F. C. Marques, A. E. Wetsel, P. Wickboldt, W. Paul, J. Bodart, R. E. Norberg, I. El Zawawi, M. L. Theye, *J. Appl. Phys.* **67**, 7430 (1990).
- [54] R. A. Street, *Hydrogenated Amorphous Silicon*. Cambridge University Press, NY, 1991
- [55] J. Robertson, *J. Appl. Phys.* **87**, 2608 (2000).
- [56] A. R. Badzian, P. K. Bachmann, T. Hartnett, T. Badzian and R. Messier, E-MRS Meeting, Vol. XVII, Amorphous Hydrogenated Carbon Films, Edited by P. Koidl and P. Oelhafen, Stasbourg, France, June 1987, 63

- [57] F. Demichelis, M. Fanciulli, G. Kaniadakis, E. Tresso, G. Della Mea, A. Paccagnella, A. Tagliaferro, P. Rava and E. Giamello, E-MRS Meeting, Vol. XVII, Amorphous Hydrogenated Carbon Films, Edited by P. Koidl and P. Oelhafen, Stasbourg, France, June 1987, 213
- [58] J. Reyes-Mena, J. González-Hernandez and R. Asomoza, E-MRS Meeting, Vol. XVII, Amorphous Hydrogenated Carbon Films, Edited by P. Koidl and P. Oelhafen, Stasbourg, France, June 1987, 229
- [59] J.C. Angus, E-MRS Meeting, Vol. XVII, Amorphous Hydrogenated Carbon Films, Edited by Koidl P. and Oelhafen P., Stasbourg, France, June 1987, 179
- [60] S. Castillo, E. Poulain, O. Novaro, *Int. J. Quant. Chem.* **40**, 577 (1991)
- [61] J. H. Wang, H. Umemoto, A. W. K. Leung, and W. H. Breckenridge, *J. Chem. Phys.* **104**, 9401 (1996)
- [62] J. Perrin, M. Shiratani, P. Kae-Nune, H. Videlot, J. Jolly, and J. Guillon, *J. Vac. Sci. Technol. A* **16**, 278 (1998)
- [63] A. G. Ramírez and R. Sinclair, *Suf. Coat. Technol.* 94-95, 549 (1997).
- [64] C Velasco-Santos, A. L. Martínez-Hernández, A. Cosultchi, R. Rodríguez, V. M. Castaño, *Chemical Physics Letters* **373**, 272 (2003)
- [65] T. Taguchi, M. Morikawa, Y. Hiratsuka, K. Toyoda, E-MRS Meeting, Vol. XVII, Amorphous Hydrogenated Carbon Films, Edited by P. Koidl and P. Oelhafen, Stasbourg, France, June 1987, 123
- [66] W. M. M. Kessels, A. H. M. Smets, D. C. Marra, E. S. Aydil, D. C. Schram, and M. C. M. van de Sanden, *Thin Solid Films* **383**, 154 (2001).
- [67] W. M. M. Kessels, R. J. Severens, A. H. M. Smets, B. A. Korevaar, G. J. Adriaenssens, D. C. Schram, and M. C. M. van de Sanden, *J. Appl. Phys.* **89**, 2404 (2001).
- [68] K. Winer, *Phys. Rev. B* **41**, 7952 (1990).
- [69] W. H. Breckenridge, *J. Phys. Chem.* **100**, 14840 (1996).
- [70] B. L. Kickel and P. B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 764 (1995); and **117**, 4057 (1995)
- [71] B. L. Kickel and P.B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 4057 (1995).
- [72] A. Ferhati, T. B. McMahon and G. Ohanessian, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 5997(1996)
- [73] P. E. M. Siegbahn, M. Svensson, and R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 6758 (1995).
- [74] J. F. Harrod, T. Ziegler and V. Tschinke, *Organometallics* **9**, 897 (1990)
- [75] T. D. Tilley and H. G. Woo, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 8043 (1989)
- [76] G. W. Parshall *Homogeneous Catalysis: the Application and Chemistry of Catalysis by Soluble Transition Metal Complexes*, Wiley, NY, 1992.
- [77] P. Braunstein and M. J. Knorr, *Organomet. Chem.* **500**, 21 (1995).
- [78] E. C. Zybilla and C.Y. Liu, *Synlett* **7**, 687 (1995)
- [79] F. C. Marques, P. Wickboldt, D. Pang, J. H. Chen and W. Paul, *J. Appl. Phys.* **84**, 3116 (1998)
- [80] S. Castillo PhD Thesis: "Theoretical study of the methane activation by excited atoms of copper (2S, 2D, and 2P) and Zinc (1S, 1P, and 3P)" Universidad Nacional Autonoma de Mexico (UNAM), 1992.
- [81] H. M. Luna-García PhD Thesis: "Molecular studies about the reaction mechanism for the formation of metal-silicon and metal germanium materials" Universidad Autonoma Matropolitana Unidad Azcapotzalco (UAM-A), 2003.
- [82] J. H. Pacheco-Sánchez and O. Novaro, *Int. J. Quant. Chem.* **108**, 1645 (2008).
- [83] J. H. Pacheco-Sánchez, S. Castillo, H. Luna-García, and O. Novaro, *J. Chem. Phys.* **126**, 106103 (2007)

- [84] O. Novaro, M. A. Pacheco-Blas, J. H. Pacheco-Sánchez, Teor. Chem. Acc. **126**, 109 (2010).
- [85] J. H. Pacheco-Sánchez, S. Castillo, H. Luna-García, O. Novaro, Int. J. Quant. Chem. **107**, 3053 (2007).
- [86] A. Ramírez-Solís and S. Castillo, J. Chem. Phys. **98**, 8065 (1993)
- [87] J. H. Pacheco-Sánchez, H. M. Luna-García, L. M. García-Cruz, and O. Novaro, J. Chem. Phys. **132**, 044301 (2010)
- [88] M. A. Pacheco-Blas, O. A. Novaro, and J. H. Pacheco-Sánchez J. Chem. Phys. **133**, 174307 (2010).
- [89] H. Eyring, Quantum Chemistry, John Wiley & Sons, NY, 1944
- [90] L. Rosenkewitsch, Phys Z USSR **1**, 426 (1932)
- [91] F. Colmenares, J. G. McCaffrey, O. Novaro, J Chem Phys **114**, 9911 (2001)
- [92] J. H. Pacheco, A. Bravo, O. Novaro, Rev. Mex. Fis. **52**, 394 (2006).
- [93] C. E. Moore, Atomic Energy Levels, U.S. National Bureau of Standards, Washington, DC, USA, 1971.
- [94] K. P. Huber and G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure IV, Spectra of Diatomic Molecules, Van Nostran, Princeton, NJ, USA, 1979
- [95] S. Castillo, A. Ramírez-Solís, and E. Poulain, Int. Jour. Quant. Chem., **48**, 587, 1993
- [96] K. Lee, H. S. Son, S. C. Bae, and J. K. Ku, Chem. Phys. Lett. **288**, 531 (1998).
- [97] M. Kronekvist, A. Langerquist, and H. Neuhasus, Jour. Mol. Spect., **39**, 516 (1971)
- [98] H. J. Himmel, A. J. Downs, and T. Greene, Chem. Rev., **102**, 4191 (2002)
- [99] P. R. Kemper, J. Bushnell, M. T. Bowers, and G. I. Gellene, Jour. Phys. Chem. A, **102**, 8590 (1998)
- [100] M. A. Lefcourt and G. A. Ozin, J. Phys. Chem. **95**, 2623 (1991)
- [101] G. A. Ozin, D.F. McIntosh, S. A. Mitchell, J. García-Prieto, and, J. Am. Chem. Soc. **103**, 1574 (1981).
- [102] J.M. Parnis, G.A. Ozin, J. Phys. Chem. **93**, 4023 (1989).
- [103] R.A. Poirier, G.A. Ozin, D.F. McIntosh, I.G. Gszmadia, R. Daudel, Chem. Phys. Lett. **101**, 221 (1983).
- [104] G.A. Ozin, J.G. McCaffrey, J. Am. Chem. Soc. **104**, 7351 (1982).

Capítulo 5

Estudio preliminar de la interacción Pd+CH₄

5.1 Introducción: Los metales de transición en la catálisis

La catálisis es un fenómeno en el cual uno o más sustancias llamadas catalizadores modifican las condiciones en las que se efectúa una reacción química. El catalizador produce nuevas rutas de reacción debido a la formación de compuestos o complejos cuyas condiciones energéticas permiten que los reactivos interactúen de manera distinta a lo que lo harían en su ausencia, y aunque interviene en la formación de compuestos intermediarios, al final de la reacción vuelve a su estado original.

En la catálisis heterogénea el catalizador se encuentra en una fase física distinta a la de los reactivos y productos, en cambio en la catálisis homogénea tanto el catalizador como reactivos y productos se encuentran en una misma fase.

Los catalizadores sólidos trabajan adsorbiendo al menos un reactivo, de aquí que, el conocimiento de la adsorción es necesario para un entendimiento fundamental de la catálisis. La adsorción la podemos clasificar según la fuerza de los enlaces que unen al adsorbato y al adsorbente, en quimisorción y fisorción. En la quimisorción tenemos fuerzas de enlaces químicos que involucran traslapes de orbitales moleculares y en la fisorción tenemos atracciones de Van der Waals y fuerzas desarrolladas por dipolos y iones al aproximarse a la superficie. La distinción entre la fisorción y la quimisorción es la magnitud del calor de adsorción.

Desde hace tiempo se ha reconocido que los catalizadores más activos para muchas reacciones son los metales de transición, los cuales presentan una configuración electrónica con orbitales *d* parcialmente ocupados exhibiendo una localización en el espacio y en la energía que promueve el traslape electrónico con la molécula reactiva.

En contraste con la densidad de población ancha y esparcida de los estados de las bandas *s* en sólidos, la densidad de electrones *d* en la banda de valencia de los metales de transición es por lo general angosta y densa, lo que puede dar lugar a una fuerte combinación 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 o una reacción catalítica depende de las posiciones de los niveles

de energía de los orbitales moleculares de los intermediarios adsorbidos con respecto al 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 enlaces hace posible una interacción en la cual puede ocurrir una transferencia electrónica entre ligando y el metal o también entre los varios niveles d del átomo metálico. Como consecuencia la barrera de activación, presente en muchas reacciones, es disminuida debido a la presencia del átomo de metal de transición.

Podemos concluir que la localización espacial y energética de los electrones d en metales de transición está relacionada con la actividad catalítica de estos metales, aunque otros factores geométricos y electrónicos también tienen una gran influencia cinética de la reacción.

5.2. La activación de la Molécula CH₄

La activación de la molécula de metano por átomos metálicos es un paso fundamental en muchos procesos catalíticos.

Se ha visto que metales que son buenos catalizadores heterogéneos como rutenio, cobalto, níquel, paladio y platino, tienen el mismo número de electrones en su capa de valencia que el ión metálico catalíticamente activo, paladio (II), cobre (II), cobre (I), plata (I) y mercurio (II) respectivamente. Por lo tanto catalizadores homogéneos y heterogéneos de la activación del hidrógeno molecular parecen provenir de características electrónicas similares, la más importante de las cuales es la configuración electrónica d y la afinidad electrónica de las especies catalíticas.

En los procesos homogéneos la formación de los complejos hidruros como precursores de la acción catalítica es un tema de mucho interés desde el punto de vista teórico y experimental [1,2]. En la catálisis heterogénea la formación y estructura de dihidruros metálicos es importante por varios aspectos diferentes, entre estos la adsorción de hidrógeno sobre las superficies metálicas y los procesos de hidrogenación que dependen de la activación de esta molécula [3]. Para estudiar su quimisorción (de la molécula de metano) en una superficie metálica podemos investigar como una primera aproximación la estructura electrónica y las propiedades moleculares del complejo M-CH₄ (donde M es un átomo metálico) suponiendo que representa un "modelo localizado" para la quimisorción del metano molecular en una superficie metálica. Con este propósito se realizaron cálculos preliminares del sistema Pd+CH₄ y para darle seguimiento tanto al estudio de la interacción

Pd+H₂, como al estudio Pd+C₂H₄ [4] realizados por Cristina Jarque [5] y hacer un estudio más completo. A continuación se describen los detalles de este estudio.

5.3 Cálculos preliminares de la interacción Pd+CH₄

Se realizaron cálculos preliminares *ab initio* PSHONDO-IJKL-GMCP-FOCK-CIPSI para poder estudiar la reacción de Pd(1S:4d¹⁰5s⁰) + metano (CH₄). La estrategia para obtener la trayectoria de reacción para esta interacción Pd(1S) + CH₄ fue variando la distancia entre el Pd y el átomo de carbono como se muestra en la siguiente figura.

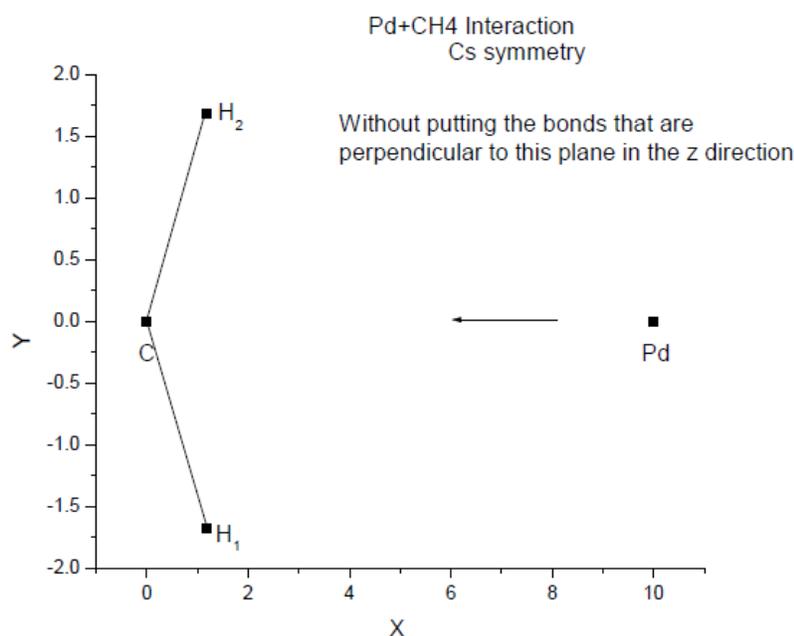


FIG. 5.1 Esquema de cómo se fue variando la distancia entre Pd y C

La aproximación inicial (empezando en 10 a.u.) del átomo de Pd a un enlace C-H fue logrado en una simetría C_s conteniendo al átomo de carbono y a dos átomos de hidrógeno.

Los cálculos SCF fueron logrados con el código del programa (PSHF) pseudopotencial Hartree-Fock [6], el cual incluye el método de potencial carozo efectivo relativista (RECP) de Durand y Barthelat [7]. Los orbitales SCF iniciales y las integrales (para todas las geometrías calculadas) de la superficie de energía potencial Pd(1S)+CH₄ fueron utilizados como datos iniciales para los cálculos multiconfiguracionales SCF (MCSCF) [8], los cuales incluyen las configuraciones más importantes

describiendo cada estado electrónico, y proveyendo los conjuntos óptimos de orbitales moleculares e integrales para ser usados en el esquema de interacción de configuración (CI). Los efectos dinámicos de correlación-electrónica son tomados en cuenta usando una interacción de configuración variacional multireferencial como punto de partida para una función de onda de orden-cero multiconfiguracional para perturbación a través del algoritmo de iteración (CIPSI) seleccionado en su versión de dos clases [9]. Así, la energía total que provee CIPSI es la suma de la energía variacional en el espacio multireferencial y una contribución de energía Moller-Plesset de segundo orden de los determinantes fuera del espacio de referencia. Para los cálculos que involucran el átomo de paladio, los conjuntos de bases Gaussianas fueron tomados de la Ref. CRENS ECP EMSL Basis Set Exchange Library (3s,3p,4d)→[1s,1p,1d].

Para el átomo de carbono, utilizamos un RECP tipo-helio, cuyos parámetros son tomados de las Refs. [10] y [11]. El conjunto base es contraído a un esquema double- ζ +polarización (2s2p1d)/[31/31/1]; este conjunto base fue aumentado con una función de polarización tipo-d (exponente=0.96) optimizado explícitamente por Magnusson [12]. El conjunto base doble- ζ 1s de hidrógeno fue tomado de la Ref. 13 y fue aumentado con los dos orbitales de polarización-p propuestos en Ref. 14.

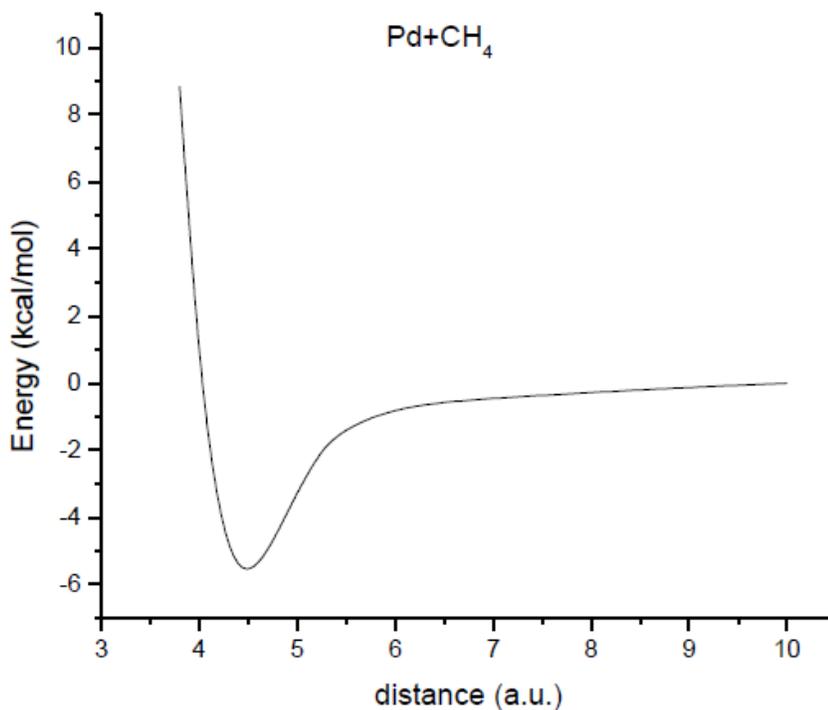


FIG. 5.2 Curva de energía potencial de la interacción Pd (¹S) con CH₄ vs la distancia.

5.4 Discusión

La superficie de energía potencial ¹A₁ es inicialmente atractiva y adquiere un carácter repulsivo. La curva ¹A₁ muestra un pozo con una profundidad de -5.8 kcal/mol; el mínimo de este pozo se encuentra localizado a una distancia de 4.5 u.a. Este cálculo preliminar muestra que el Pd (¹S:4d¹⁰5s⁰) puede insertarse espontáneamente en el CH₄.

Con esto se muestra la importancia de la capa-d cerrada en la activación inicial de las moléculas que conllevan al fenómeno catalítico. Esto siendo una violación aparente de la noción de que las estructuras con capa cerrada son inertes, fenómeno estudiado por Novaro desde hace algunos años [15].

5.5. Conclusiones.

El átomo metálico paladio cuyo estado base tiene una configuración de capa-d cerrada $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ no dificulta su capacidad de absorber o catalizar diversas moléculas. Ningún otro metal de transición tiene capa cerrada en su estado base, incluyendo aquellos en la misma columna de la tabla periódica como níquel ó platino. El Pd es capaz de activar la molécula de metano.

5.6. Referencias

- [1] M.T. Khan, A. E. Martell, *Homogeneous Catalysis by Metal Complexes*, Academic Press, New York, 1974
- [2] J. P. Daudey, G. Jeung, M. E. Ruiz y O. Novaro, *Molec. Phys.* **46**, 67 (1982)
- [3] M. R. A. Blomberg y E. M. Siegbahn, *J. Chem. Phys.* **78**, 5682 (1983)
- [4] Octavio Novaro y Crisina Jarque, *Theor Chim Acta*, **80** 19 (1991)
- [5] Cristina Jarque, Tesis de Licenciatura: *Sobre la Estabilidad de dihidruros de metales de transición. Un estudio Químico cuántico SCF-CI de Pd-H₂*. 1985, Facultad de Ciencias. [6] J. P. Daudey, PSHF, a HF-SCF RECP program, based on the original HONDO-76, QCPE program No. 338 by M Dupuis, J. Rys, and H. F. King (1977).
- [7] Ph. Durand and J. C. Barthelat, *Theor. Chim. Acta* **38**, 283 (1975)
- [8] R. Carbó, M. Pélissier, J. P. Daudey, and J. Rubio, GMCP Program based on the Elementary Jacobi Rotation algorithm, 1993.
- [9] B. H. Huron, J. P. Malrieu, and P. Rancurel, *J. Chem. Phys.* **58**, 5745(1973). CIPSI code written by J. P. Daudey, M Pélissier, J. P. Malrieu, S. Evangelisti, F. Spiegelmann, and D. Maynau.
- [10] G.F. Pacchioni, P. Fantucci, G. Giunchi, and J.C. Barthelat, *Gazz. Chim. Ital.* **110**, 183 (1980).
- [11] L. Fernandez Pacios and P.A. Christiansen, *J. Chem. Phys.* **82**(6), 2664 (1985).
- [12] E. Magnusson, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 1051 (1993).
- [13] F. B. Van Duijneveldt, IBM Res. Report RJ, p. 445 (1971) (unpublished).
- [14] M. E Ruiz, J. García Prieto, and O. Novaro, *J. Chem. Phys.* **80**, 1529 (1984).
- [15] O. Novaro, *Found. Of Chem.*, **7**, 241 (2005)

Capítulo 6

Conclusiones y Futuras investigaciones

6.1 Conclusiones generales

Dos eigenestados de un sistema se acercan mucho entre si cuando el parámetro de reacción varía adiabáticamente, y después se repelen, intercambiando la naturaleza de las eigenfunciones correspondientes que poseen. Si este parámetro se varía con velocidad finita, el sistema pasa de un estado a otro sin ser sujeto a un cambio de naturaleza. La metodología gráfica-geométrica propuesta y aplicada para obtener predicciones de las interacciones mercurio-germano y mercurio-silano está basada en cálculos ab-initio y en la teoría Landau-Zener.

En el primer artículo publicado (Anexo 1), a partir de las superficies de energía potencial para las interacciones $\text{Hg}(^1\text{S}, ^3\text{P}, ^1\text{P})+\text{SiH}_4$ y $\text{Hg}(^1\text{S}, ^3\text{P}, ^1\text{P})+\text{GeH}_4$ obtuvimos las probabilidades de transición que conducen a los productos $\text{HgH}+\text{SiH}_3$ y $\text{H}+\text{HgSiH}_3$ ó $\text{HgH}+\text{GeH}_3$ y $\text{H}+\text{HgGeH}_3$. de las reacciones $\text{Hg}+\text{GeH}_4$ y $\text{Hg}+\text{SiH}_4$, usando una versión modificada de la teoría Landau-Zener para cruces evitados en transiciones no-adiabáticas. En ambos casos, mercurio-germano y mercurio-silano, obtenemos un cruce evitado y las probabilidades de transición para el cruce evitado entre las superficies $2^1\text{A}' \rightarrow \text{X}^1\text{A}'$ son $P = 0.832$ y $P = 0.7897$, respectivamente. Estos resultados son predicciones esperando confirmación experimental.

En un segundo artículo (Anexo 2), obtuvimos las probabilidades de transición para la reacción $\text{Al}(^2\text{P}, ^2\text{S}, ^2\text{D})+\text{CH}_4$, que lleva hacia los productos finales $\text{AlH}+\text{CH}_3$ y $\text{H}+\text{AlCH}_3$. Mostramos que el estado $\text{Al}(^2\text{D})$ es el que captura al metano, mientras que los estados $\text{Al}(^2\text{P})$ y $\text{Al}(^2\text{S})$ son repulsivos y no pueden ser insertados al enlace C-H espontáneamente. La fotoexcitación del estado excitado $\text{Al}(^2\text{D})$, forma un intermediario HAICH_3 de una manera semejante al intermediario HAuSiH_3 reportado en la Ref. 1. También mostramos que usando la frecuencia precisa para la transición $^2\text{D} \leftarrow ^2\text{P}$ y manteniéndola, también el intermediario HAICH_3 conduce a los productos finales $\text{AlH}+\text{CH}_3$ y $\text{H}+\text{AlCH}_3$ de una manera semejante al proceso de dos-fotones para la reacción $\text{Cu}+\text{CH}_4$ estudiada experimentalmente [2] y teóricamente [3]. También concuerda con la fotoactivación de $\text{Al}+\text{SiCH}_4$ de Himmel y Gaertner [4].

Reportamos que las probabilidades de transición de una curva a otra en cada cruce evitado son tan grandes como un 85%, explicando así la disposición del Al a ser insertado a un enlace de CH y eventualmente conduciendo a los productos finales $\text{AlH}+\text{CH}_3$ y/o $\text{H}+\text{AlCH}_3$. En un tercer

artículo publicado (Anexo 3), no solo se hizo una revisión de los artículos publicados para obtener las superficies de energía potencial de las reacciones de átomos metálicos (Cu, Zn, Cd, Ga, Al, Au, Hg) con moléculas de metano, silano y germano, sino también se desarrolló con claridad la generalización del cálculo de propabilidades de transición cuando la coordenada de reacción es indistintamente la posición o el ángulo. Así mismo se hizo ver con claridad el camino para llegar a la formación de productos en las gráficas utilizando el carácter de estados de energía.

Nótese que el análisis de las interacciones se desarrolló para tres grupos de metales (transición, de pseudotransición y anfóteros).

6.2 Futuras investigaciones

Los estudios químico cuánticos aquí presentados proporcionan información sobre la activación de las moléculas de metano, silano y germano con átomos metálicos como son: los valores de las energías relativas de las especies participantes en las reacciones y de las barreras de activación que separan a los reactantes con sus productos intermedios y finales, las configuraciones electrónicas de los sistemas participantes, así como la posición de los cruces evitados en las trayectorias de reacción, los cuales juegan un papel muy importante en la obtención de los productos. Esta información, al ser independiente de los resultados experimentales, resulta muy valiosa debido a que es muy caro determinar experimentalmente la existencia de productos intermedios y de sus parámetros físicos, dado que es necesario llevar a cabo experimentos de aislamiento matricial a muy bajas temperaturas. Los resultados de las interacciones obtenidos en este trabajo proporcionan información para la realización de experimentos acerca de esta interacción y dan certidumbre de los productos intermedios $HXYH_3$ y de los productos YH_3 , XH , XYH_3 y H , los cuales son importantes desde el punto de vista tecnológico.

Los resultados que proporciona la metodología PSHONDO-IJKL-GMCP-FOCK-CIPSI permiten llevar a cabo una amplia variedad de estudios en la activación de la molécula de metano, silano o germano por átomos metálicos con la precisión que se requiere para obtener, desde el punto de vista nanoscópico, estudios detallados sobre los mecanismos de reacción inherentes que determinan tales interacciones. En el futuro, se puede aplicar esta metodología a la obtención de los mecanismos de reacción de las interacciones de átomos de níquel y paladio entre otros, con moléculas de silano, metano y germano. Dichos átomos tienen un alto potencial para llevar a cabo la dehidrogenación de las moléculas de metano, silano y germano, por lo que podrían utilizarse en la

deposición de películas delgadas de semiconductores amorfos hidrogenados. En particular estos metales tienen aplicación importante en uniones metal-semiconductor, a las cuales se les conoce como barreras Schottky, el silano (SiH_4) y el germano (GeH_4) son sustancias utilizadas para el depósito de silicio o germanio en películas delgadas de materiales metal-semiconductor [5-6].

Películas delgadas de metal-silicio (silícidos metálicos) y de metal-germanio (germanido-metálicos) han sido ampliamente usados como: interconectores, puertos en transistores de efecto de campo (FET's), barreras Schottky y contactos óhmicos en tecnologías VLSI (Very Large Scale Integration) en microelectrónica [7]. En general, la altura de la barrera Schottky para un semiconductor del tipo n o p en general depende del metal y de las propiedades del semiconductor. Sin embargo, experimentalmente se ha encontrado que los metales considerados para su futuro estudio generan barreras cuya altura es cercana a las requeridas en las uniones metal-semiconductor como lo señala Singh [7]. El valor de la función de trabajo del paladio encontrado por Singh es de $\phi_m = 5.12$ volts.

Básicamente se conocen cuatro métodos para medir la altura de la barrera de un metal-semiconductor en contacto: 1) corriente-voltaje, 2) energía de activación, 3) capacitancia-voltaje, y 4) métodos fotoeléctricos. Para dar una idea de tales alturas de barrera-Schottky en volts a 300 K, Sze [8] publicó los siguientes valores: 0.59 para el semiconductor Au-Ge tipo n, 0.30 para el semiconductor Au-Ge tipo p, 0.80 para el semiconductor Au-Si tipo n, 0.34 para el semiconductor Au-Si tipo p, y 0.81 para el semiconductor Pd-Si tipo n. Se puede variar la altura efectiva de la barrera de un metal-semiconductor en contacto, introduciendo una capa delgada (~ 100 Å o menor) de semiconductor con un número controlable de dopantes sobre la superficie del conductor (i.e., por implantación de iones) [9]. Usualmente, los materiales silícidos metálicos son producidos mediante la deposición de películas delgadas metálicas en sustratos de silicio cristalino o amorfo, seguida de un proceso de reconocimiento para activar la difusión y la formación de material silícido.

Es importante desarrollar un estudio más completo con un mayor número de metales, para que los diseñadores tengan de dónde elegir. Ya que por ejemplo, para el caso de celdas solares Morales-Acevedo [10] ha desarrollado una metodología para construir celdas solares de silicio utilizando películas formadas con PECVD a partir de SiH_4/NH_3 y aluminio. Esto mismo se puede llevar a cabo con SiH_4 y níquel (o paladio). Considerando por supuesto parámetros como durabilidad, desempeño, disponibilidad y costo de las celdas solares.

Por otra parte, resulta de primordial importancia el conocimiento básico de las reacciones de metales con metano, como un primer paso para la explicación de productos organometálicos tales como las porfirinas que se forman mediante la interacción de metales con hidrocarburos. En general, los metales considerados rompen el enlace C-H de alcanos a condiciones específicas, lo cual lleva a la formación de productos que a su vez pueden formar otros productos de interés industrial. Las condiciones específicas tienen sustento en los cálculos de las superficies de energía potencial como los que se han llevado a cabo aquí, en donde las posibles transiciones moleculares electrónicas de una superficie de energía a otra, que son conocidas como cruces evitados, juegan un papel muy importante. Cabe mencionar que las probabilidades de cruce evitado tienen contraparte experimental en la medición de constantes de reacción en la cinética de reacciones, lo cual es de interés para los investigadores experimentales que trabajan en la activación de moléculas en fase gaseosa con metales.

Finalmente, hacen falta los cálculos oro-metano, oro-germano, plata-metano, plata-silano y plata-germano para obtener una tabla 4.1 más completa con los metales de acuñación más deseables. Usando los metales Zn, Cd y Hg de transición, hacen falta los cálculos mercurio-metano, y zinc-germano para completar la tabla 4.2. Y la tabla 4.3 se completaría mejor con los cálculos: aluminio-silano, aluminio-germano y galio-germano. Todas estas interacciones las tenemos contempladas para nuestros siguientes cálculos. Así mismo aún falta el cálculo de las probabilidades de transición de varias de las reacciones que ya se han llevado a cabo. Adicionalmente, tenemos considerado trabajar con platino, paladio, níquel y vanadio en reacción con los mismos gases.

6.3 Referencias

- [1] J. H. Pacheco-Sánchez, H. M. Luna-García, L. M. García-Cruz, O. Novaro, *J. Chem. Phys.* **132**, 044301 (2010).
- [2] G. A. Ozin, D. F. McIntosh, S. A. Mitchell, and J. García-Prieto, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 1575 (1981)
- [3] S. Castillo, E. Poulain, O. Novaro, *Int. J. Quant. Chem.* **25**, 577 (1991)
- [4] B. Gaertner, H-J. Himmel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 1538 (2002).
- [5] J.C. Bondos, N.E. Drummer, A.A. Gerwirth and R.G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 2498 (1999)
- [6] J. W. Mayer and S. S. Lau. *Electronic Materials Science: For Integrated Circuits in Si and GaAs*
- [7] J. Singh. *Semiconductor Devices and Introduction*, McGraw Hill, Inc, New York, 1994, 253-258 millan: New York, 1990, pag. 275
- [8] S. M Sze. *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley & Sons, New York, 1981

[9] J. M. Shanon, Appl. Phys. Lett. 24 (1974) 369, J. M. Shanon, Appl. Phys. Lett., **25**, 75 (1974), J. M. Andrews, R. M. Ryder and S. M. Sze, U.S. Patent 3, 964, 084 (1976).

[10] A. Morales-Acevedo, Rev. Mex. Fís. **50**, 431 (2004)

ANEXO 1

Avoided crossings in metal (M)–gas (X) reactions (M = Hg, and X = SiH₄, GeH₄)

Octavio Augusto Novaro ·
María del Alba Pacheco-Blas ·
Juan Horacio Pacheco-Sánchez

Received: 26 February 2009 / Accepted: 17 April 2009 / Published online: 29 May 2009
© Springer-Verlag 2009

Abstract A study of nonadiabatic transitions through avoided crossings between two potential energy curves, associated to the approach of a mercury atom to an organic gas molecule (silane or germane) is presented. We study the Si–H and Ge–H bond breaking in the molecules SiH₄ and GeH₄, which are an important subject in the production of hydrogenated amorphous thin films. We here emphasize the importance of the excited states, the avoided crossings generated during the molecule–metal approach and the nonadiabatic transition probabilities. We have developed a model to extend the Landau–Zener theory utilizing the angle instead of the distance as the main parameter of the reaction, which is particularly adapted for tetrahedral molecules (as silane and germane). The activation process of these molecules requires several stages; first, we solve the Schrödinger equation (within the Born–Oppenheimer approximation) for the metal–molecule system during interaction. We always take into account all those states that can play a role in the reaction, even those that because of their energetic separation from the ground state are forgotten by other groups. The calculations begin at a LCAO–MO approximation and thenceforth variational and perturbative CI including of the order of a million determinants are carried out. Usually, some states of the metal

repel the gas molecule and others attract it. This produces a series of avoided crossings among the curves, demanding that the nonadiabatic transition probabilities are obtained. This is the ultimate goal of the present study.

Keywords Nonadiabatic transition probability · Avoided crossing · Excited states · Reaction parameter · Potential energy surfaces

1 Introduction

Avoided crossings in the reactions of mercury (Hg) and silane (SiH₄), and mercury and germane (GeH₄) are the main aim in this paper. The potential energy surfaces (PES) were previously obtained [1, 2] by means of PSHONDO-IJKL-GMCP-FOCK-CIPSI code developed by Daudey et al. [3–6]. In this case, we use the Landau–Zener theory for avoided crossings previously extended by Pacheco et al. [7] to use the angle θ between reactants as the reaction coordinate. As is well known, states of the same symmetry cannot cross over but rather repel each other and a descending curve of interaction of a high state will approach an ascending curve of a lower one only to repel each other before they meet. This phenomenon is known as an “avoided crossing”. Von Neumann and Wigner [8] quantitatively formulated the non-crossing rule in 1929 proving a theorem initially proposed by Hund [9]. Non-adiabatic transitions between potential energy curves have applications in physics, chemistry, biology and even social sciences [10]. We have recently [11] generalized the Landau–Zener Theory [12, 13] to the interaction between tetrahedral molecules and metal atoms.

We used nonadiabatic potentials that allow the system to pass from one potential curve to the other through its

Dedicated to the memory of Professor Jean-Pierre Daudey and published as part of the Daudey Memorial Issue.

O. A. Novaro (✉) · M. del Alba Pacheco-Blas
Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México,
A.P. 20-364, 01000 Mexico D.F., Mexico
e-mail: novaro@fisica.unam.mx

J. H. Pacheco-Sánchez
Instituto Tecnológico de Toluca, Av. Tecnológico s/n,
52140 Metepec, Edo. Méx., Mexico

tangent line. In our case, the theory for avoided crossings was extended not only to use the distance r between reactants as the reaction coordinate, but also to use the angle θ as the reaction coordinate as well. This is applied to obtain the transition probabilities for the lowest Mercury–Silane and Mercury–Germane excited states. The general research to obtain transition probabilities for predicting quenching of metals in collision with a gas has been an aim for a long time [14–16].

The equation developed by Pacheco-Sánchez et al. [17] based on Zener [13] to calculate the transition probabilities for a molecular system to pass from one potential surface to another in the region of avoided crossings allows the gas molecule to orbit around the metal with a very slow angular velocity, so the translational energy is therefore irrelevant. The theoretical results for the nonadiabatic transition probability depending on the angular velocity allow the determination of the inertia moment, and such inertia moments are calculated through our approximation.

The process of finding the potential energy curve versus the angle θ has been widely applied to atom–molecule interactions [1, 2, 16–37]. But, there have been few calculations [7, 11, 17] of nonadiabatic crossing among energy levels when the energy is a function of the angle. The potential energy curves for the $M + \text{XH}_4$ systems are determined by means of Hartree-Fock self-consistent field (HF-SCF) ab initio calculations where relativistic effective potentials are used to describe the atomic cores. These calculations are accomplished using the PSHF program [4]. From these initial calculations, multiconfigurational self-consistent field calculations (MCSCF) are accomplished, providing the optimal sets of molecular orbitals (MO) to be used in the configuration interaction (CI) scheme. The contribution to the electronic correlation energy is obtained by means of interaction calculations of multireferential configurations at a variational and perturbative theory of a second-order Möller-Plesset (MP2) level through an iterative algorithm CIPSI in its second version [3].

A first approximation for the energy value is established using the geometry of Chaquin et al. [38] in a C_s symmetry (Fig. 1) and assuming arbitrary initial values for seven (4 angles and 3 distances) of its eight parameters. The following step is to change the value of the angle θ and to adjust six of the seven remaining parameters until the optimal value of the energy is found through SCF approximations. The other parameter value is obtained simply by reflection due to the symmetry C_s . The internuclear distance r corresponds to the distance d (as it will be shown in Fig. 3). The first calculation gives the energy value when metal and gas are very distant from each other. This is achieved by assigning a very large internuclear distance (essentially equivalent to infinity) between the molecule and the atom. The next calculation varies the specific value

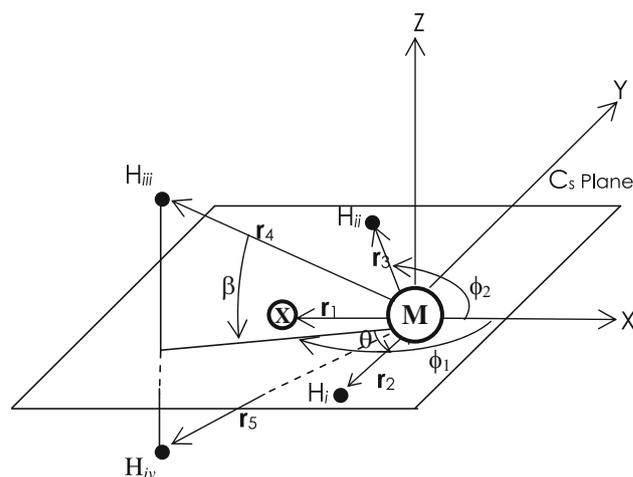


Fig. 1 Schematization of the geometrical parameters varied to obtain the reaction pathway for the $M + X$ interactions, θ is determining the reaction coordinate. In this figure, the main axis is located on the metal atom. The metal M , nucleus X ($X = \text{Ge}, \text{Si}$), and two hydrogen atoms H_i and H_{ii} are located in the same plane of C_s symmetry; the other two hydrogen atoms are outside of the plane, one reflecting the other. (i) $\text{Ge-H} = 1.54\text{\AA}$; (ii) $\text{Si-H} = 1.49\text{\AA}$

of the angle θ by changing the internuclear distance between metal and gas until an approximate distance of insertion of the metal atom in an $X\text{-H}$ bond of methane molecule is reached. The metal atom does not directly affect the other bonds of the gas. Figure 1 exhibits lines joining hydrogen metal, which represent distance vectors. The remaining calculations are accomplished by varying uniformly the angle θ by 10° steps. During each step, the other parameters are again optimized as described before. In this way, the procedures established in the Landau–Zener [12, 13] theory are still valid and applicable to the present case.

The PES of the $\text{Hg}(^1S, ^1P) + \text{SiH}_4$ and $\text{Hg}(^1S, ^1P) + \text{GeH}_4$ reactions were previously reported by Luna-García et al. [1, 2]. The transition probabilities (TPs) between these reactions pathways are calculated in the present work. These TPs calculated for the lowest energy levels of the corresponding reactions were obtained through nonadiabatic crossings using an extension of the Landau–Zener (L–Z) theory toward an angular reaction coordinate. Thus, the nonadiabatic crossings depend on both the angular velocity and the moment of inertia, among other things. The transition probabilities of the systems HHgSiH_3 and HHgGeH_3 leading from one energy level to another are calculated through avoided crossings.

2 Methodology to build the potential energy curves

The minimum energy trajectory points corresponding to each electronic state are determined by Hartree-Fock self-consistent field ab initio calculations, these points are

obtained by the PSHF code [4], using relativistic effective core potentials (RECP) method of Durand and Barthelat [39]. The calculations have been made with a neon-type RECP for silicon [40], an argon-type RECP for germane [40] and a xenon-type RECP for mercury [41] augmented by 14 4f electrons [1, 2], because said 14 4f electrons are close to the nucleus and much lower in energy than the actual valence electrons. We are explicitly correlating 20 electrons, 12 from mercury ($5d^{10}6s^2$), 4 valence electrons from silane or germane and 1 for each of the 4 hydrogens. These calculations are followed by calculations called MCSCF [6], which provide the optimal sets of molecular orbitals and of the integrals used in the configuration interaction scheme (CI).

The valence Gaussian basis set of the silicon atom was also taken from [40] with a triple- $\zeta(4s4p/3s3p)$ contraction scheme; this basis set was augmented with the d -type polarization function (exponent = 0.45) from Francl [42]. The Gaussian basis set of the mercury atom are taken from [41]. This basis set is also contracted to a triple- $\zeta+2\text{pol}$ scheme ($3s3p4d/3s2p3d$). The Gaussian basis set of the germane atom are taken from [40]. The basis set is contracted to a double- ζ scheme ($3s3p1d/2s2p1d$); this basis set was augmented with the d -type polarization function (exponent = 0.2) from Dingguo and Balasubramanian [43]. The hydrogen 1s double- ζ basis set was taken from [44] and was augmented with the two p -polarization orbitals of [22].

The initial SCF orbitals and integrals (at all calculated geometries) of either the $\text{Hg}(^1\text{S}) + \text{SiH}_4$ or $\text{Hg}(^1\text{S}) + \text{GeH}_4$ potential curves were used as input for the MCSCF calculations [6], which included up to three of the most important configurations describing each electronic state. This step is of particular interest to obtain the two open-shell orbitals of the $1^3\text{A}'$ and the $2^1\text{A}'$ molecular states arising from either $\text{Hg}(^3,^1\text{P}) + \text{SiH}_4$ or $\text{Hg}(^3,^1\text{P}) + \text{GeH}_4$ asymptotes. However, through previous multireference configuration interaction calculations, a single configuration for the triplet and singlet states was enough to optimize the molecular orbital (MO) sets of these excited states, since the CI coefficients of these configurations were always greater than 0.95 in the overall correlated wave functions (using the intermediate normalization), for the mercury atom.

The dynamic electronic correlation effects were taken into account using the two-step configuration interaction, starting with a multireference configurational zeroth-order variational wave function, followed by second-order multireference Möller-Plesset (MP2) perturbation with the CIPSI algorithm in its two-class version [3]. The reference (S) spaces used for the variational CI of the molecular states arising from the three $\text{M}(^1\text{S}, ^3\text{P}, ^1\text{P}) + \text{SiH}_4$ or $\text{M}(^1\text{S}, ^3\text{P}, ^1\text{P}) + \text{GeH}_4$ asymptotes contained between 184 and 262

determinants, which generated between 32 and 51 million perturbed MP2 determinants near the region of the reactants and the equilibrium geometry of the silyl-metal-hydride or germyl-metal-hydride intermediate, respectively.

First, we calculate the coordinates $\theta, \varphi_1, \varphi_2, \beta, d, d_1, d_2, d_3$ for a C_s plane of symmetry where the metal is not at the center of the geometry. This is because the original coordinates obtained from the literature are given in a symmetry where the nuclear atom of the gas molecule is at the center of the geometry. However, the metal atom must be at the center of the symmetry because this is the heaviest part of the intermediary molecule, and the center of the angle θ , which is the natural coordinate for the reaction parameter. The second step is to translate these coordinates into Cartesian coordinates that the PSHONDO program will recognize. Once the initial data is modified to fit the above requirements we run the PSHONDO program. Then, we run the IJKL program, after that we run the GMCP program, then we run the FOCK program and lastly the CIPSI program. The applied methodology corresponds to the coupled programs PSHONDO-IJKL-GMCP-FOCK-CIPSI, which have allowed us to perform a wide variety of studies for reactions between metallic atoms and gases, like the ones studied here.

3 Transition probability theory

In Fig. 2, Ψ_1 is defined as the electronic eigenfunction of the energy state E_1 and Ψ_2 as the electronic eigenfunction of the energy state E_2 . For $\theta \gg \theta_0$ Ψ_1 has a $6s^2$ character, but for $\theta \ll \theta_0$ Ψ_1 is of $6p^1$ character. Analogously, if $\theta \gg \theta_0$ Ψ_2 is of $6p^1$ character, but if $\theta \ll \theta_0$ Ψ_2 is of $6s^2$ character. However, if θ changes with a finite velocity,

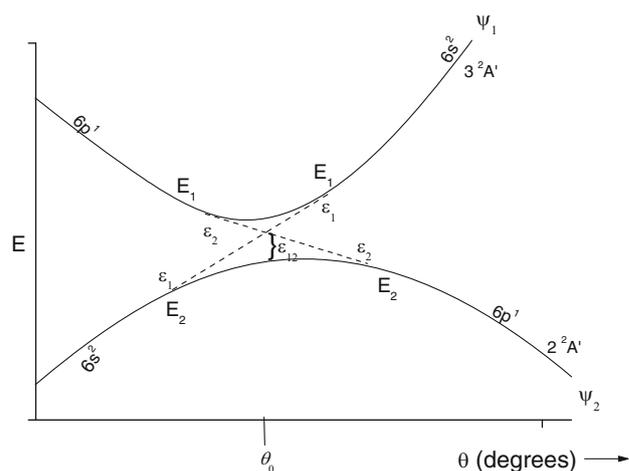


Fig. 2 Typical graph of energy as a function of the insertion angle θ , where the two solid lines correspond to the avoided crossing at θ_0 , and the dashed lines correspond to the probable transitions between the potential energy curves

there is a finite probability that the molecule changes state and goes from Ψ_2 to Ψ_1 as it passes the crossing point at $\theta = \theta_0$, therefore, its final electronic state will be represented by a linear combination [11].

$$\psi = A_1(\theta)\psi_1 + A_2(\theta)\psi_2 \quad (1)$$

It is convenient to express Ψ_1 and Ψ_2 in terms of two other wave functions φ_1 and φ_2 for the calculation of A_1 and A_2 . The particularity of these new wave functions is that they will respect the original character or configuration they had throughout the whole pathway (curve), i.e., φ_1 is equal to Ψ_1 for $\theta \gg \theta_0$, which in this case is of $6s^2$ character and for $\theta \ll \theta_0$ it remains of the same $6s^2$ character. Analogously, φ_2 is equal to Ψ_2 ($6p^1$ character) for large values of θ and it maintains the $6p^1$ character for all θ . The energies ε_1 and ε_2 corresponding to φ_1 and φ_2 intersect as they are functions of the internuclear angle θ (Fig. 2). Consequently φ_1 and φ_2 are not exact eigenfunctions of the complete Hamiltonian for the system, and their eigenvalues ε_1 and ε_2 are only approximate; actually they are eigenvalues for the Hamiltonian which does not include the interaction energy ε_{12} , which is the difference between the exact eigenvalues E_1 , E_2 and the approximate eigenvalues ε_1 , ε_2 .

Zener [13] found TP from one potential curve to another as shown in Fig. 2, albeit using the distance r as reaction coordinate. For this coordinate, the electronic wave eigenfunction of the energy state E is the following linear combination $\Psi = A_1(r)\Psi_1 + A_2(r)\Psi_2$. Evidently, if the angle θ is the reaction coordinate, as in Eq. 1, then all the developments established by Zener are still valid, given that the time dependent Schrödinger equation is the right equation to find the TP. Therefore, the developments will take the reaction coordinate as a constant. So that, the nonadiabatic transition probability P is still.

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

for

$$\gamma = \frac{2\pi}{h} \frac{\varepsilon_{12}^2}{\left| \frac{d}{dt}(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \right|} \quad (3)$$

where $s_1 = \frac{d\varepsilon_1}{d\theta}$, $s_2 = \frac{d\varepsilon_2}{d\theta}$. Due to the fact that the angle θ is the reaction parameter, the velocity is no longer linear but angular $\omega = \frac{d\theta}{dt}$ for a system crossing $\theta = \theta_0$; and $|s_1 - s_2|$ is the difference of the two slopes (of the two surfaces of potential) that cross in $\theta = \theta_0$. We obtained the slopes by drawing two lines that are tangent to the curves and unite the crossing point. Finally, we have the transition probability.

$$P = e^{-\frac{4\pi^2\varepsilon_{12}^2}{h\omega|s_1-s_2|}} \quad (4)$$

which is of nonadiabatic nature.

For the calculation of transition probabilities of nonadiabatic behavior using Eq. 4, we must obtain the angular

velocity ω , the energy ε_{12} , and the corresponding slopes s_1 and s_2 crossing in the transition point, given that the other values are constants of known value. The energy ε_{12} at the crossing point where $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$ is determined by the equation:

$$\varepsilon_{12}(\theta_0) = \frac{E_1(\theta_0) - E_2(\theta_0)}{2} \quad (5)$$

in which E_1 and E_2 must be directly read of the graphs of E versus θ .

Considering the intermediary molecule HMCH_3 as a rigid body formed at the adsorption point of the potential energy curve, the energy is given by

$$E = \frac{1}{2}I\omega^2 \quad (6)$$

where ω is the angular velocity and I is the moment of inertia of the intermediary molecule. This is expressed of the following way

$$\omega = \sqrt{\frac{2E}{I}} \quad (7)$$

where the moment of inertia of this molecule is given by $I = \sum_i m_i r_i^2$ with $m = \frac{W}{N_0}$ in which W is the molecular weight and N_0 is the Avogadro number in [molecules/gr mol] units. The energy at Eq. 7 is directly calculated through the difference between the energy of the reference excited state and the minimum of the potential energy well in which the avoided crossing occurs. Thus, we have obtained the equation for calculating the transition probability between energy surfaces, based on the angular velocity and consequently of the moment of inertia. The probability calculated with this methodology must be compared with the magnitude of the branching fraction measured by experiments of the quenching of excited metal atoms. Next, we apply this equation to calculate the avoided crossings obtained in the mercury–silane and mercury–germane reactions.

4 Results of the transition probabilities on Hg + GeH₄ and Hg + SiH₄ reactions

Now, the avoided crossing found for the PES of the Hg + XH₄ (X = Ge, Si) reaction reported by Luna-García et al. [1, 2] will be analyzed. The intermediary molecules HHgXH₃ formed in the point of adsorption of the potential energy curve is considered as a rigid body throughout the trajectory. We recognize that the rigid body model is not always valid when gas phase molecules approach the metal rapidly, which is not our case, because in the interaction we restricted our study to those molecules captured by the metal, thus eliminating any translational freedom.

Table 2 Cartesian coordinates in a.u. of the intermediary product HHgXH₃ of the transition states of the X¹A' surfaces

Ge	X	Y	Z	r	Si	X	Y	Z	r
r ₁ = Hg–Ge	–5.29	0.0	0.0	5.29	r ₁	–5.29	0.0	0.0	4.69
r ₂ = Hg–H _i	2.88	–4.17	0.0	5.07	r ₂	2.88	–4.17	0.0	5.04
r ₃ = Hg–H _{ii}	–5.29	4.63	0.0	7.03	r ₃	–5.29	4.63	0.0	6.42
r ₄ = Hg–H _{iii}	–6.05	–1.26	2.51	6.67	r ₄	–6.05	–1.26	2.51	6.22
r ₅ = Hg–H _{iv}	–6.05	–1.26	–2.51	6.67	r ₅	–6.05	–1.26	–2.51	6.22

The main axis is at the mercury atom as in Fig. 1

Table 3 Transition probabilities from 2¹A' to X¹A' potential energy surfaces

	<i>P</i>	<i>P'</i>
Hg ¹ P(5d ¹⁰ 6s ¹ 6p ¹) + GeH ₄ → Hg ¹ S(5d ¹⁰ 6s ²) + GeH ₄	e ^{–0.184} = 0.832	0.168
Hg ¹ P(5d ¹⁰ 6s ¹ 6p ¹) + SiH ₄ → Hg ¹ S(5d ¹⁰ 6s ²) + SiH ₄	e ^{–0.236} = 0.7897	0.2103

numerator of the exponent in Eq. 4 is found to be: $E_1 = 87.804$, $E_2 = 87.607$; and due to Eq. 5 the following value is obtained: $\epsilon_{12}^2 = 0.00965$. The calculation of the transition probability from curve 2¹A' to curve X¹A' in Fig. 5 is found when $E_1 = 104.641$, $E_2 = 104.332$; and due to Eq. 5 the following value is obtained: $\epsilon_{12}^2 = 0.02387$. The way we found E_1 and E_2 consists on locating the crossing point ϵ_{12} and taking the value from the superior point in the curve as E_1 and the inferior point in the curve as E_2 , exactly as shown in Figs. 2 and 5.

The energy in Eq. 7 is $E = 157.143 - 87.804$ in the graph of Fig. 4, with the resultant angular velocity value $\omega = 1.181 \times 10^{13}$, and $E = 157.79 - 104.74$ in the graph of Fig. 5, with the consequent resultant angular velocity $\omega = 1.726 \times 10^{13}$.

On the other hand, directly from the graph of Fig. 4, we read the following values for the slopes of the dashed lines that mark the crossing: $s_1 = \frac{115.598-61.58}{85.741-38.272}$, $s_2 = \frac{67.277-105.58}{89.364-38.272}$, from these values we get $|s_1 - s_2| = 1.839$. And from the graph of Fig. 5, we read the following values for the slopes: $s_1 = \frac{162.219-38.617}{33.063-110.128}$, $s_2 = \frac{73.431-139.353}{32.43-112.724}$, from these values we get $|s_1 - s_2| = 2.425$. Replacing all the values, the results in Table 3 correspond to the probability of crossing from the curve 2¹A' to X¹A'.

The transition probability between the PES 2¹A' → X¹A' has been obtained for the reaction: Hg ¹P(5d¹⁰6s¹6p¹) + XH₄ → Hg ¹S(5d¹⁰6s²) + XH₄. Through the avoided crossing shown in Figs. 4 and 5 the products H, HgXH₃, HgHy XH₃ of the reaction were obtained [1, 2]. This happens when mercury is photoexcited to the Hg (¹P:5d¹⁰6s¹6p¹) excited state, allowing the mercury atom to be inserted in germane or silane (XH₄) molecule. This effect is observed in

the minimum of the curve 2¹A' in which the intermediate product HHgXH₃ is formed. When HHgGeH₃ continues its way, it has a probability of $P = 0.83$ of crossing toward curve X¹A' and a probability of $P = 0.17$ of continuing by the same curve 2¹A'. When continuing in the direction of the state X¹A', the breaking of the intermediary product occurs in the minimum of the curve, consequently, we have the formation of the final products. While in case of the intermediate HHgSiH₃, when continuing its way has a probability $P = 0.79$ of crossing toward curve X¹A and a probability of $P = 0.21$ of continuing in the same curve 2¹A'. When going toward the X¹A' state, it carries out the formation of the product at the minimum of the curve.

The transition probabilities must be compared with the magnitude of the branching fraction measured by means of quenching experiments of excited mercury atoms; up to now measurements have been accomplished only for triplet states of mercury [45, 46]; singlet states are still waiting for experiments. In a previous paper [7], our results of the transition probabilities among the three lowest states of the gallium–methane interaction agree with branching fractions obtained by quenching experiments.

5 Discussion

Our ab initio PSHONDO-IJKL-GMCP-FOCK-CIPSI methodology developed by Daudey [3–6] to construct the PES remain in the Born-Oppenheimer (BO) approximation, which is the previous work necessary to know about the possible transitions from the excited states to the ground state. The next step is to use such PES for calculating transition probabilities among the avoided crossings. As known, in BO the nuclear motion is supposed to be much slower than the electron motion; however, at the point of an avoided crossing the nuclear motion may not be slow enough when compared with the electronic motion due to the sudden change of nuclear conformations. In this context, the application of the BO approximation breaks up, and the electronic wave function depends of the nuclear coordinates, and in addition, of the nuclear velocities. This is one of the reasons for achieving a sequence of

calculations from which finally we get a reliable potential energy curve. In practice, it is hard working to get the calculations near to the avoided crossing points. Our methodology has been successfully applied in many reactions and compared with experimental results. Examples of constructing the PES in agreement with experimental measurements of triplet states [45, 46] are the previous papers [1, 2] used in this work. In those cases presented here, our predictions on singlet states are still waiting for experimental measurements; furthermore, avoided crossings are only present in singlet states. In addition, using our methodology we got agreement between our transition probabilities and the experiment in gallium–methane reactions [7]. The actual problem deals with the theory of atom–molecule collisions, which is one of the basic fields in chemical physics [47]. As one example among many, reference [48] is about reactions of triplet states of mercury with diatomic molecules, it seems there is not experimental interest in singlet states of mercury until now.

6 Conclusions

We here report the probabilities leading to products of the $\text{Hg} + \text{GeH}_4$ and $\text{Hg} + \text{SiH}_4$ reactions, via a modified version of the Landau–Zener theory of avoided crossings for nonadiabatic transitions. The transition probabilities from a potential curve to the next one were obtained for the lowest states of mercury–germane and mercury–silane by using the Landau–Zener theory extended to permit the use of the angular reaction coordinate. In both cases, mercury–germane and mercury–silane, we obtain an avoided crossing and the transition probabilities for the avoided crossing between the surfaces $2^1A' \rightarrow 1^1X'$ are $P = 0.832$ and $P = 0.7897$, respectively. These results are predictions awaiting experimental confirmation.

Two eigenstates of a system approach very closely when the reaction parameter varies adiabatically, and afterward they mutually repel, while interchanging the character the corresponding eigenfunctions possess. If this parameter is varied with finite speed, the system passes from one state to another one without being subject to a change of character.

A graph-geometric methodology has been proposed and applied to obtain predictions of the mercury–germane and mercury–silane interactions. This methodology is based on both ab initio calculations and the Landau–Zener theory.

The Hg atom in its ground state $^1S (ns^2)$ is not capable of activating the SiH_4 and GeH_4 molecules spontaneously. The mercury atom in its $^1P (ns^1np^1)$ state was found responsible for either the Ge–H or Si–H bond activation and the relaxation processes involved in the formation of the HHgGeH_3 or HHgSiH_3 intermediate complex. The

formation of these intermediate products takes place through an avoided crossing of the two lowest lying A' surfaces. The calculated molecular transition probabilities in these cases give certainty that the intermediate complexes can dissociate through an activation barrier toward $\text{HgH} + \text{SiH}_3$ and $\text{H} + \text{HgSiH}_3$ or $\text{HgH} + \text{GeH}_3$ and $\text{H} + \text{HgGeH}_3$ products.

It must be also stated that experiments confirm that the $^3P (ns^1np^1)$ excited state reaches the $\text{HgH} + \text{XH}_3$ ($X = \text{Si}, \text{Ge}$) products with no barrier to the breaking of the Si–H [45] or Ge–H [46] bonds. Nevertheless, the $\text{Hg } ^3P (5d^{10}6s^16p^1) + \text{CH}_4$ reaction cannot activate the Si–H or Ge–H bond of silane or germane in matrix isolation experiments, because it presents an excited state that is forbidden by absorption through dipolar transitions by spin multiplicity. The activation of such bonds was confirmed previously by theoretical research [1, 2].

This work through nonadiabatic transitions probabilities confirms that the Hg atom in its $^1P (ns^1np^1)$ excited state in the presence of either silane or germane molecules in the gaseous phase leads to the formation of SiH_3 or GeH_3 radicals and H atoms. We may also see some HgH molecules, and silicide or germanide of mercury molecules as the case may be. On the other hand, experiments for the activation of SiH_4 or GeH_4 by atoms of Hg might predict the formation of the products HHgSiH_3 and HHgGeH_3 , respectively. In fact, this is exactly what was obtained in experimental and theoretical studies on the $\text{Cu} + \text{CH}_4$ reactions [19, 29].

References

- Luna-García H, Ramírez-Solís A, Castillo S (2001) *J Chem Phys* 114:2647
- Luna-García H, Castillo S, Ramírez-Solís A (1999) *J Chem Phys* 110:11315
- Huron BH, Malrieu JP, Rancurel P (1973) CIPSI code written by J. P. Daudey, M. Pélissier, J. P. Malrieu, S. Evangelisti, F. Spiegelmann y D. Maynaud. *J Chem Phys* 58:5745
- Daudey JP (1977) PSHF, a HF-SCF RECP program, based on the original HONDO-76, QCPE program No. 338 by Dupuis et Rys and King H. F
- Evangelisti S, Daudey JP, Malrieu JP (1983) *J Chem Phys* 75:91
- Carbó R, Pélissier M, Daudey JP, Rubio J (1993) GMCP program based on the elementary Jacobi rotation algorithm
- Pacheco-Sánchez JH, Castillo S, Luna-García H, Novaro O (2007) *J Chem Phys* 126:106103
- Von Neumann J, Wigner EPZ (1929) *Physik* 30:467
- Hund FZ (1927) *Physik* 40:742
- Pichi L, Nakamura H, Horáček J (2000) *J Chem Phys* 113:906
- Pacheco-Sánchez JH, Novaro O (2008) *Int J Quantum Chem* 108:1645
- Landau LD (1932) *Phys Z Sowjetunion* 2:46
- Zener C (1932) *Proc R Soc Lond Ser A* 137:696
- Stine JR, Muckerman JT (1987) *J Phys Chem* 91:459
- Blais NC, Truhlar DG (1983) *J Phys Chem* 79:334

16. Colmenares F, McCaffrey JG, Novaro O (2001) *J Chem Phys* 114:9911
17. Pacheco-Sánchez JH, Castillo S, Luna-García H, Novaro O (2007) *Int J Quantum Chem* 107:3053
18. Novaro O, Kolos W (1977) *J Chem Phys* 67:5066
19. Ozin GA, McIntosh DF, Mitchel SA, García-Prieto J (1981) *J Am Chem Soc* 103:1574
20. Blomberg MRA, Siegbahn PEM (1983) *J Chem Phys* 78:5682
21. Siegbahn PEM, Blomberg MRA, Bauschlicher CW (1984) *J Chem Phys* 81:1373
22. Ruiz ME, García-Prieto J, Novaro O (1984) *J Chem Phys* 80:1529
23. García-Prieto J, Ruiz ME, Poulain E, Ozin GA, Novaro O (1984) *J Chem Phys* 81:5920
24. García-Prieto J, Feng WL, Novaro O (1985) *Chem Phys Lett* 119:128
25. Poulain E, García-Prieto J, Ruiz ME, Novaro O (1986) *Int J Quantum Chem* 29:1181
26. Ruiz ME, García-Prieto J, Poulain E, Ozin GA, Poirier RA, Mattar SM, Csizmadia IG, Gracie C, Novaro O (1986) *J Phys Chem* 90:279
27. Balasubramanian K (1987) *J Chem Phys* 87:2800
28. Jarque C, Novaro O, Ruiz ME (1987) *Mol Phys* 62:129
29. Castillo S, Poulain E, Novaro O (1991) *Int J Quantum Chem Quantum Chem Symp* 25:577
30. Martínez-Magadán JM, Ramírez-Solís A, Novaro O (1991) *Chem Phys Lett* 186:107
31. Castillo S, Ramírez-Solís A, Poulain E, Novaro O (1994) *Mol Phys* 81:825
32. Breckenridge WH (1996) *J Phys Chem* 100:14840
33. Luna-García H, Castillo S, Ramírez-Solís A (1997) *J Chem Phys* 107:6627
34. Luna-García H, Ramírez-Solís A, Castillo S (2002) *J Chem Phys* 116:928
35. Pacheco-Sánchez JH, Luna-García H, Castillo S (2004) *J Chem Phys* 120:4240
36. Pacheco-Sánchez JH, Luna-García H, Castillo S (2004) *J Chem Phys* 121:5777
37. Pacheco JH (2004) Ab initio studies for C-H bond breaking of the methane molecule (CH_4) and for Si-H bond breaking of the silane molecule (SiH_4). Ph.D Thesis. Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco
38. Chaquin P, Papakondylis A, Giessner-Prettre C, Sevin AJ (1990) *Phys Chem* 94:7352–7357
39. Durand P, Barthelat JC (1975) *Theor Chim Acta* 38:283
40. Fernandez-Pacios L, Christiansen PA (1986) *J Chem Phys* 82:2664
41. Ross RB, Powers JM, Atashroo T, Ermler WC, Lajohn LA, Christiansen PA (1990) *J Chem Phys* 93:6654
42. Francl MM, Pietro WJ, Hehre WJ, Binkley JS, Gordon MS, DeFrees DJ, Pople JA (1985) *J Chem Phys* 77:3654
43. Dingguo D, Balasubramanian K (1992) *J Chem Phys* 96:8345
44. Van Duijneveldt FB (1971) *IBM Res Rep* RJ, 445
45. Macrae VA, Green TM, Downs AJ (2004) *J Phys Chem A* 108:1393–1402
46. Perrin J, Allain B (1988) *Chem Phys* 123:295–303
47. Nikitin EE, Umanskii SY (1984) *Theory of slow atomic collisions*. Springer, Berlin
48. Hoops AA, Reichardt TA (2009) *Appl Optics* 48:B32–B42

ANEXO 2

A theoretical approach to the photochemical activation of matrix isolated aluminum atoms and their reaction with methane

M. A. Pacheco-Blas,^{1,a)} O. A. Novaro,^{1,b)} and J. H. Pacheco-Sánchez²

¹Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México,
AP 20-364, Mexico 01000 Distrito Federal, Mexico

²Instituto Tecnológico de Toluca, Edo. Mex., AP 890, Metepec 52140, Mexico

(Received 23 June 2010; accepted 21 September 2010; published online 2 November 2010)

The photochemical activation of Al atoms in cryogenic matrices to induce their reaction with methane has been experimentally studied before. Here, a theoretical study of the nonadiabatic transition probabilities for the ground ($^2P:3s^23p^1$) and the lowest excited states ($^2S:3s^24s^1$ and $^2D:3s^23d^1$) of an aluminum atom interacting with a methane molecule (CH_4) was carried out through *ab initio* Hartree–Fock self-consistent field calculations. This was followed by a multiconfigurational study of the correlation energy obtained by extensive variational and perturbational configuration interaction analyses using the CIPSI program. The 2D state is readily inserted into a C–H bond, this being a prelude to a sequence of avoided crossings with the initially repulsive (to CH_4) lower lying states 2P and 2S . We then use a direct extension of the Landau–Zener theory to obtain transition probabilities at each avoided crossing, allowing the formation of an $HAICH_3$ intermediate that eventually leads to the final pair of products $H+AlCH_3$ and $HA1+CH_3$. © 2010 American Institute of Physics. [doi:10.1063/1.3499813]

I. INTRODUCTION

The great interest in methane lies in the fact that it is the main component of natural gas and the most conspicuous product of the decomposition of organic matter. Its energy content is quite high, making it an ideal fuel, but there are certain drawbacks, for example, the resistance it presents to activating any of its CH bonds (the energy cost is higher than $100 \text{ kcal mol}^{-1}$), thus requiring the use of costly noble metal catalysts to achieve this activation.

In the past, Parnis and Ozin^{1–4} carried out experimental studies on the photochemical reactions of matrix isolated aluminum atoms with methane. Their excellent experimental results² were supplemented by using a qualitative atomic orbital analysis of the wave functions. Their study shows that the ground state of the Al atom is incapable of activating methane, but photochemical excitations to the lowest-lying excited states of the Al atom (namely, the $^2S \leftarrow ^2P$ and $^2D \leftarrow ^2P$ excitations) do allow the insertion of Al in methane, producing only the reaction product CH_3AlH , whose structure was then studied.⁴ Quelch and Hillier⁵ also studied this structure theoretically, albeit at the Hartree–Fock level. Later, Yu and Goddard⁶ studied several possible reactions of the ground state $Al(^2P)$ with methane, with emphasis on the barriers to its insertion into a CH bond to form CH_3AlH and to the abstraction of H to give AlH and a CH_3 radical, not reported in the photochemical matrix isolation study of Parnis and Ozin.^{1–4} They puzzled in their theoretical results that

the abstraction barrier was equal to the insertion barrier, although in Ref. 2, CH_3 or the products $H+AlCH_3$ were not mentioned.

Parnis and Ozin⁴ proposed that the insertion of an 2S or a 2D Al atom into CH_4 is about 84 kcal mol^{-1} exothermic with respect to the ground state of CH_3AlH . The abstraction reaction to form AlH for these two states is 37 kcal mol^{-1} exothermic with respect to the ground state of AlH . The ground state Al atoms are not found to be reactive with CH_4 , while the excited states 2S and 2D in Al are found to react efficiently with CH_4 . Based on previous calculations by Fox *et al.*,⁷ Parnis and Ozin suggested that the dissociation energies of both CH_3Al-H and H_3C-AlH are likely to be about 45 kcal mol^{-1} . Yu and Goddard⁶ calculated 36.0 and $39.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ using the standard $3-21G^*$ and $6-31G+d$ basis sets, respectively, on Al (exponent=0.325) in the self-consistent field (SCF) calculations, and restricted open shell Hartree–Fock calculations were used to describe open shell species. Geometries were optimized at the SCF level using the methods of Schlegel⁸ or Baker⁹ as implemented in GAMESS. From the ground state, Yu and Goddard⁶ found an energy of $82.3 \text{ kcal mol}^{-1}$, while the experimental value for the Al $^2S \leftarrow ^2P$ excitation energy is $72.3 \text{ kcal mol}^{-1}$. Moreover, they calculated an energy of $45.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ for a separate excited state for CH_3AlH , corresponding to $3a'' \leftarrow 10a'$, while Parnis and Ozin assigned an absorption at 525 nm or $54.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ to the $^2A'' \leftarrow ^2A'$ energy difference in CH_3AlH .

Gaertner and Himmel¹⁰ studied the characterization and photochemistry of the silane-aluminum complex $Al+SiH_4$ and its photoproducts $HAISiH_3$ and $AlSiH_3$ in a solid argon matrix. Their results show that the insertion product

^{a)}Electronic mail: madelalba@gmail.com.

^{b)}Electronic mail: novaro@fisica.unam.mx. Member of El Colegio Nacional.

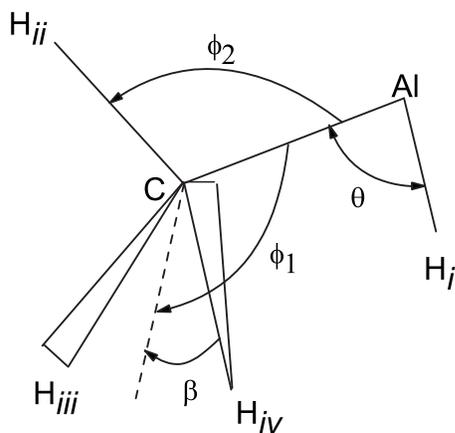


FIG. 1. Representation of the geometrical parameters used for the optimal $\text{Al}+\text{CH}_4$ reaction pathway.

HAlSiH_3 contains no hydrogen bond, and it has a structure resembling that of HAlCH_3 with the unpaired electron located near the Al atom. Their observed reaction products were characterized by IR spectroscopy and quantum-chemical calculations.

Here, transition probabilities for the interaction of the aluminum $\text{Al}(^2\text{P}; 3s^2 3p^1, ^2\text{S}; 3s^2 4s^1, ^2\text{D}; 3s^2 3d^1)$ states with methane (CH_4) are studied through PSHONDO-IJKL-GMCP-FOCK-CIPSI *ab initio* calculations. The strategy to obtain the reaction pathways for $\text{Al}(^2\text{P}, ^2\text{S}, ^2\text{D})+\text{CH}_4$ interactions is the same as that previously used by our group^{11–22} based on the original proposal of Chaquin *et al.*²³ The initial approach (starting from 20 a.u.) of the Al atom to one C–H bond was done in a C_s symmetry in a plane containing the carbon atom and two hydrogen atoms. All the angles and distances obtained by a self-consistent field approach to find the molecular geometry of the HAlCH_3 intermediate are exhibited in Fig. 1. From these parameters, $\theta=\text{H}-\text{Al}-\text{C}$ is the first angle fixed in order to vary the other angles and distances until we get each point in the corresponding potential energy curve of the graph of energy E versus the angle θ .

A detailed study of the avoided crossings and transition probabilities of the $\text{Al}+\text{CH}_4$ interactions for the ground and first two excited states of Al has not been attempted to date, this being the main goal of our research group in Refs. 12, 18, 24, and 25. For instance, the transition probabilities found on gallium-methane interaction²⁵ match very well with the quenching experimental results.^{26,27}

We believe our calculations to be more reliable than the previous ones and our main quest is to show that a typical metal atom, such as aluminum, can be, through photoactivation of an Al electron to reach the first d-subshell, capable of activating a methane molecule.

II. METHOD

Ab initio PSHONDO-IJKL-GMCP-FOCK-CIPSI calculations have been accomplished in order to study the transition probabilities for $\text{Al}(^2\text{P}; 3s^2 3p^1, ^2\text{S}; 3s^2 4s^1, ^2\text{D}; 3s^2 3d^1)$ + methane (CH_4) reaction. The strategy to obtain the reaction pathways for $\text{Al}(^2\text{P}, ^2\text{S}, ^2\text{D})+\text{CH}_4$ interactions has been

widely used by our group for a number of years,^{13–22} which is based on the original proposal of Chaquin *et al.*²³ The initial approach (starting from 20 a.u.) of the Al atom to one C–H bond was done in a C_s symmetry in a plane containing the carbon atom and two hydrogen atoms. All the angles and distances obtained by a self-consistent field approach to find the molecular geometry of the HAlCH_3 intermediate are exhibited in Fig. 1. From these parameters, $\theta=\text{H}-\text{Al}-\text{C}$ is the angle fixed in order to vary the other angles and distances (as proposed by Chaquin *et al.*²³). Starting at an angle of 20° and assuming arbitrary initial values for six (three angles and three distances) out of its eight parameters, the following step is to change the value of the angle θ (taking steps of 10°) and to adjust six out of the seven remaining parameters until the optimal value of the energy is found through SCF approximations. The last parameter value is obtained simply by reflection due to the C_s symmetry.

When two energy levels cross each other, the semiclassical theory of time-dependent Landau–Zener-type^{28,29} nonadiabatic transitions can be utilized. Zener²⁹ proposed a transition probability from a potential curve to another as a linear velocity function using the distance r as the reaction coordinate. For an angular velocity using the angle θ as the reaction coordinate, all developments established by Zener are still valid, given that for determining a time-dependent transition probability, the Schrödinger equation must be used. Then, the transition probability from a potential curve to another is an angular velocity function, with the angle θ as the reaction coordinate.

The SCF calculations were achieved with the pseudopotential Hartree–Fock (PSHF) code program,³⁰ which includes the relativistic effective core potential (RECP) method of Durand and Barthelat.³¹ The initial SCF orbitals and integrals (of all calculated geometries) of the $\text{Al}(^2\text{P})+\text{CH}_4$ potential energy surface were used as input for the multiconfigurational SCF (MCSCF) calculations,³² which include the most important configurations describing each electronic state, then providing the optimum sets of molecular orbitals and integrals to be used in the configuration interaction (CI) scheme. The dynamic electronic-correlation effects are taken into account using a multireference variational configuration interaction as a starting point to a multiconfigurational zero-order wave function for perturbation through the selected interaction (CIPSI) algorithm in its two-class version.³³ Thus, the overall energy that CIPSI provides is the sum of the variational energy in the multireference space and a second-order Møller–Plesset energy contribution from the determinants outside the reference space. For the all-electron calculations involving the aluminum atom, the Gaussian basis set were taken from Ref. 34; the basis set is contracted to a valence double-zeta scheme $(5s3p2d)/[66311/631/11]$ and adding d-type extra polarization functions.

For the carbon atom, we used a helium-type RECP, whose parameters were taken from Refs. 35 and 36. The basis set is contracted to a double- ζ +polarization scheme $(2s2p1d)/[31/31/1]$; this basis set was augmented with a d-type polarization function (exponent=0.96) optimized

TABLE I. Geometrical parameters of the intermediate product HAICH₃ (in C_s symmetry), the AlCH₃ molecule, and the \tilde{X}^2A' HAICH₃ transition state. Distances are in angstroms and angles in degrees, all of them are presented in Fig. 1.

Geometrical parameters	HAICH ₃ intermediate product in C _s geometry	AlCH ₃ molecule in C _{3v} geometry	\tilde{X}^2A' HAICH ₃ transition state
d(Al-C)	2.0 Å		2.3 Å
d(C-H _i)	1.6 Å	1.09 Å	1.6 Å
d(C-H _{ii})	1.09 Å	1.09 Å	1.09 Å
d(C-H _{iii})	1.09 Å	1.09 Å	1.09 Å
ϕ_2 =(H _{ii} -C-Al) angle	111°		109.55°
ϕ_1 angle	125.6°		126°
2β =(H _{iii} -C-H _{ii}) angle	105.94°		107.94°
θ =(H _i -Al-C) angle	120.0°		50°

explicitly for methane by Magnusson.³⁷ The hydrogen 1s double- ζ basis set was taken from Ref. 38 and was augmented with the two p-polarization orbitals proposed in Ref. 39.

III. RESULTS AND DISCUSSION

In the Al+CH₄ reaction, we exhibit three possible pathways stemming from Al(²P:3s²3p¹, ²S:3s²4s¹, ²D:3s²3d¹) interacting with CH₄. There is an intermediate product, the \tilde{X}^1A' HAICH₃ molecule, and there are two possible final dissociation channels leading to the AlH+CH₃ and H+AlCH₃ products. Consequently, it is important to study the constitutional elements of these states.

Table I shows the geometrical parameters of HAICH₃ and AlCH₃ together with the HAICH₃ transition state parameters. They are presented pictorially in Fig. 1.

Table II presents the relative energy of the reactants, the HAICH₃ intermediate, and the AlH+CH₃ and H+AlCH₃ final products. The reaction product scheme is presented in Fig. 2; the solid lines are the calculated values and the dotted lines correspond to the available experimental values. The asymptotic energy differences in the Al(²S, ²D and ²P)+CH₄ reactants directly reflect the aluminum atom spectroscopy. The experimental transition energies (T_e) between the ²S(3s²4s¹) and the ²D(3s²3d¹) excited states measured from the ²P(3s²3d¹) ground state are 72.2 and 92.5 kcal mol⁻¹,⁴⁰ respectively (J-averaged value over the spin orbit compo-

TABLE II. The relative energies of the reactants, the HAICH₃ intermediate, and the final products (in kcal mol⁻¹).

Reactants, intermediate, and final products	ΔE (kcal mol ⁻¹)	
	Expt. ^a	This work
Al(² D:3s ² 3d ¹)+CH ₄	92.5	93.9
Al(² S:3s ² 4s ¹)+CH ₄	72.24	73.4
H+AlCH ₃	45.0 ^b	48.2
AlH+CH ₃	45	42.8
HAICH ₃	...	6.5
Au(² P:3s ² 3d ¹)+CH ₄	0	0

^aFrom Ref. 40.

^bAn estimated value from Ref. 4.

ments). These experimental results were compared with our calculated T_e values: 73.4 and 93.9 kcal mol⁻¹, respectively.

The calculated energy difference between the Al(²P:3s²3d¹)+CH₄ reactants and the AlH+CH₃ final products is 42.8 kcal mol⁻¹. The corresponding calculated energy of the other final product H+AlCH₃ is 48.2 kcal mol⁻¹. These values are in very good agreement with that suggested by Parnis and Ozin,⁴ about 45 kcal mol⁻¹. The equilibrium distance of AlH was found to be 1.64 Å. This result is in very good agreement with the experimental R_e value of 1.65 Å.⁴¹

The electronic structure and geometry of the HAICH₃ intermediate molecule and the final products of the Al+CH₄ reaction have been thoroughly studied and discussed by Quelch and Hillier⁵ and Yu and Goddard.⁶

A. The Al(²D:3s²3d¹) with methane reaction paths

In Fig. 3, the optimized pathway corresponding to CH₄ with Al(²P:3s²3p¹, ²S:3s²4s¹, and ²D:3s²3d¹) reactions are depicted. Looking at the (³A') interaction, this reaction shows that the Al(²D) atom can spontaneously be inserted into the CH₄ molecule after surpassing two avoided cross-

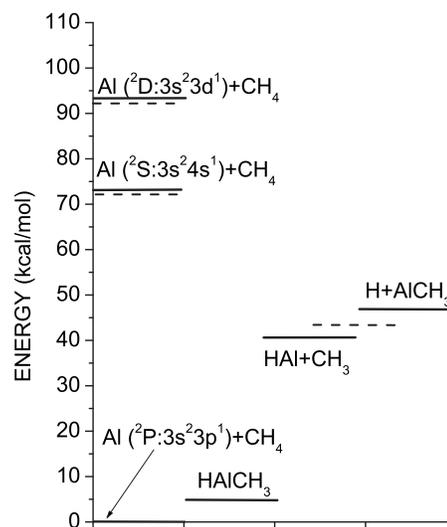


FIG. 2. The relative energetic position diagram of the reactants, the HAICH₃ intermediate, and the final products. Dotted lines represent the experimental values and full lines represent the calculated values. Dashed line represents an experimental estimated value.

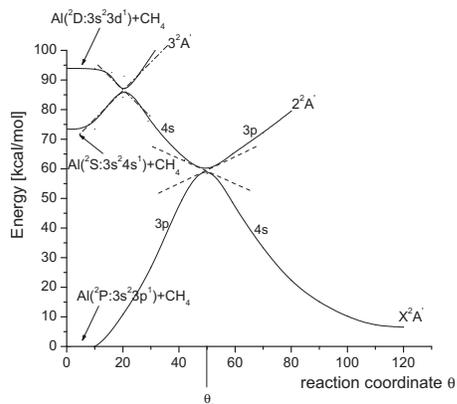


FIG. 3. Al (2P , 2S , and 2D) with CH_4 interaction potential energy curves vs θ insertion angle toward the HAICH_3 intermediate product. Slope lines at the corresponding energies are shown at each avoided crossing.

ings. In this interaction, the $3^2A'$ surface is attractive from the start and only becomes repulsive after encountering an avoided crossing region with the repulsive $2^2A'$ surface. The latter being the surface originating from the reaction of the $\text{Al}(^2S:3s^2 4s^1)$ atom state with methane.

For Al, the first avoided crossing takes place for a (H–Al–C) insertion angle of 20° and the $2^2A'$ surface presents an activation barrier of nearly 14 kcal mol^{-1} . The \tilde{X}^2A' surface, after its avoided crossing with $2^2A'$, allows Al to be inserted into a C–H bond of methane, eventually leading to the final products, as will be shown below. The \tilde{X}^2A' curve, after the avoided crossing with the $2^2A'$ curve, leads eventually to the $\text{AlH}+\text{CH}_4$ excited fragments.

B. The $\text{Al}(^2S:3s^2 4s^1)$ with methane reaction

Figure 3 shows a $^2A'$ path from the $\text{Al}(^2S:3s^2 4s^1)+\text{CH}_4$ reactants. We observe that this curve shows two avoided crossings. This curve is initially repulsive and goes up to meet the descending $3^2A'$ curve originated from the $\text{Al}(^2D:3s^2 3d^1)$ with methane interaction. In the region of this avoided crossing, the $3^2A'$ of the $\text{Al}(^2D:3s^2 3d^1)-\text{CH}_4$ interaction is repelled upward, while the $2^2A'$ surface goes downward originating from the $\text{Al}(^2S:3s^2 4s^1)-\text{CH}_4$ asymptote, which goes sharply down until it meets the repulsive \tilde{X}^2A' surface originating from the $\text{Al}(^2P:3s^2 3p^1)$ ground $+\text{CH}_4$ fragments at the apex of the activation barrier on this surface. The $2^2A'$ curve becomes repulsive after the avoided crossing with the \tilde{X}^2A' curve and leads eventually to the $\text{AlH}+\text{CH}_3$ excited fragments, as discussed below.

C. The $\text{Al}(^2P:3s^2 3p^1)$ ground state with CH_4 reaction

The optimized pathway corresponding to the reaction arising from the ground state $\text{Al}(^2P:3s^2 3p^1)+\text{CH}_4$ (\tilde{X}^2A') reaction is also depicted in Fig. 3. The \tilde{X}^2A' ground state surface is initially repulsive and only becomes attractive after encountering the avoided crossing region with the lowest $2^2A'$ coming from the first excited surface. Figure 4 shows

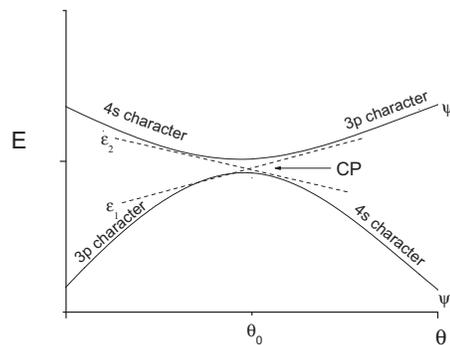


FIG. 4. Relations as much for energies as for wave functions at the CP.

the main characteristics of the avoided crossing for the $2^2A' \rightarrow \tilde{X}^2A'$ transition probability.

In this interaction, the avoided crossing takes place at the (H–Al–C) insertion angle of 50° and the lowest-lying surface presents an activation barrier of 60 kcal mol^{-1} . The transition state geometrical parameters are given in Table I. Similar behavior was found for both $\text{Au}(^2D:5d^9 6s^2)$ -silane and $\text{Cu}(^2D:3d^9 4s^2)$ -methane reactions. In the $\text{Au}(^2D:5d^9 6s^2)$ -silane case, the avoided crossing takes place at a (H–Au–Si) insertion angle of 60° and the lowest-lying surface presents an activation barrier of 23 kcal mol^{-1} ,¹⁸ while in the $\text{Cu}(^2D:3d^9 4s^2)$ -methane, it takes place at a (H–Cu–C) insertion angle of 67° and the lowest-lying surface presents an activation barrier of $48.5 \text{ kcal mol}^{-1}$.¹⁹ We feel that these similarities are not merely coincidental, namely, that a typical metal atom, such as Al, with no d-electron in its ground state can, by photoactivation to a 2D state, be capable of chemically activating methane. Similarly less typical metal atoms (Cu and Au) or transition metal atoms (Ru and Pt) can photoactivate small molecules, confirming (for Al) a trend previously predicted in Ref. 12.

The final stable $^2A'$ HAICH_3 intermediate is diabatically related to the $\text{Al}(^2D)+\text{CH}_4$ reactants. The $^2A'$ HAICH_3 intermediate stays $6.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ above the ground state reactants and, as previously mentioned, presents a C_s symmetry. The reaction pathway corresponding to HAICH_3 dissociation is depicted in Fig. 5. The HAICH_3 intermediate is adiabatically related to the $\text{AlH}+\text{CH}_3$ and $\text{H}+\text{AlCH}_3$ products, which are reached without any activation barriers.

D. Transition probabilities

The dashed lines in Fig. 3 correspond to the slopes used to calculate the transition probabilities at the avoided crossings of the potential energy curves. The transition probability is calculated through the Landau–Zener theory of avoided crossings extended to use the angle θ as the reaction coordinate,^{18,24,25,42,43} instead of the distance r . In Fig. 4, ψ_1 and ψ_2 are defined as electronic eigenfunctions of the energy states E_1 and E_2 , respectively, at the crossing point of $2^2A' \rightarrow \tilde{X}^2A'$. For $\theta \gg \theta_0$, ψ_1 is of $3p^1$ nature, while ψ_2 is of $4s^1$ nature; for $\theta \ll \theta_0$, the roles are reversed. However, if θ changes with a finite velocity, there will be a finite probability that the molecule changes from ψ_2 to ψ_1 as it passes the crossing point at $\theta = \theta_0$, so the final electronic state will be

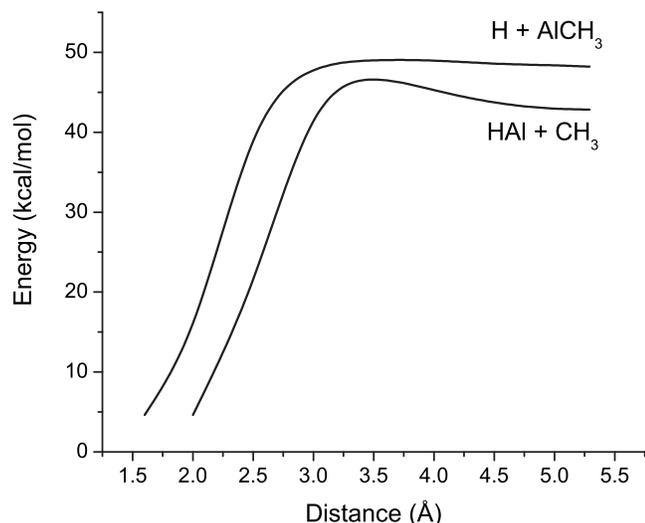


FIG. 5. Dissociation curves of the HAICH₃ intermediate molecule toward the AlH+CH₃ and H+AlCH₃ final products.

represented by a linear combination $\psi = A_1(\theta)\psi_1 + A_2(\theta)\psi_2$. For convenience in the calculation of A_1 and A_2 , the eigenfunctions ψ_1 and ψ_2 are expressed in terms of two other wave functions, ϕ_1 and ϕ_2 , defined such that ϕ_1 is equal to ψ_1 for $\theta \gg \theta_0$, which has a $3p^1$ character in this example; nevertheless, ϕ_1 continues with a $3p^1$ character for all θ . Analogously, ϕ_2 is equal to ψ_2 ($4s^1$ character) for large θ value and it maintains its $4s^1$ character for all θ . The energies, ε_1 and ε_2 , corresponding to ϕ_1 and ϕ_2 intersect when they are plotted as functions of the internuclear angle θ (see Fig. 4). Consequently, ϕ_1 and ϕ_2 are not exact eigenfunctions of the complete Hamiltonian for the system, and their eigenvalues ε_1 and ε_2 are only approximate; actually, they are eigenvalues for the Hamiltonian that does not include the interaction energy ε_{12} between states ϕ_1 versus ϕ_2 before the diagonal matrix. At the crossing point $E_1 = \varepsilon_1 - \varepsilon_{12}$ and $E_2 = \varepsilon_2 + \varepsilon_{12}$, where ε_{12} is the difference between the exact eigenvalues E_1 , E_2 and the approximate eigenvalues ε_1 , ε_2 . The energy ε_{12} at the crossing point is determined by the following equation:

$$2\varepsilon_{12}(\theta_0) = E_1(\theta_0) - E_2(\theta_0), \quad (1)$$

in which E_1 and E_2 must be read directly from the graphs of E versus θ . The nonadiabatic transition probability (TP) is given by

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

where $\gamma = (2\pi/h)(\varepsilon_{12}^2/\omega|s_1 - s_2|)$, $\omega = \sqrt{2E/I}$ (E is read from Fig. 3 and I is the moment of inertia of the intermediate molecule) is the angular velocity for a system crossing at θ

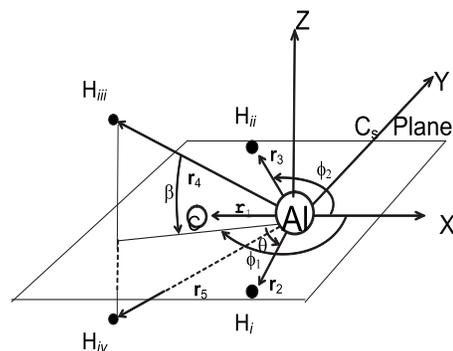


FIG. 6. The geometry of the system is exhibited at the C_s symmetry. The main axis is located at the aluminum metal atom. Vectors $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_5$ [$\mathbf{r}_1 = (-3.78, 0, 0) = \text{Al}-\text{C}$, $\mathbf{r}_2 = (5.29, -2.62, 0) = \text{Al}-\text{H}_i$, $\mathbf{r}_3 = (-3.78, 3.13, 0) = \text{Al}-\text{H}_{ii}$, $\mathbf{r}_4 = (-4.50, -1.01, 1.64) = \text{Al}-\text{H}_{iii}$, and $\mathbf{r}_5 = (-4.50, -1.01, -1.64) = \text{Al}-\text{H}_{iv}$, whose magnitudes are $r_1 = 3.78$, $r_2 = 5.9$, $r_3 = 4.91$, and $r_4 = 4.89 = r_5$ in a.u.], needed for calculating the moment of inertia $I = m_{\text{Si}}r_1^2 + m_{\text{H}}(r_2^2 + r_3^2 + r_4^2 + r_5^2) = 1.26 \times 10^{-25}$ kg Å².

$= \theta_0$ [crossing point (CP)], $|s_1 - s_2|$ is the difference in the slope crossing at CP, as shown in Fig. 4, and h is the Planck constant.

The value of the moment of inertia is calculated by fixing the main Z axis at the aluminum atom, where the new geometry, $\theta = 120^\circ$, $\varphi_1 = 167.37^\circ$, $\varphi_2 = 140.33^\circ$, $\beta = 19.62^\circ$, $d = 2.0$ Å, $d_1 = 1.6$ Å, $d_2 = 2.598$ Å, and $d_3 = 2.59$ Å, of the HAICH₃ intermediate product is obtained. We used this geometry to get Cartesian coordinates of the position vectors, as shown in Fig. 6.

When aluminum is photoexcited to its Al(²D: $3s^23d^1$) second excited state, it is inserted into a C-H bond of methane, which is indicated by the minimum in the $3^2A'$ potential energy surface. Under these conditions, the intermediate product HAICH₃ is formed; however, the most stable intermediate product is found at $\theta = 120^\circ$. As the latter continues its path, it has a probability of 0.85 to cross toward the $2^2A'$ curve coming from the Al(²D: $3s^24s^1$) first state and a probability of 0.15 of continuing by the same $3^2A'$ curve. There is a probability of 0.89 for crossing from the $2^2A'$ curve to \tilde{X}^2A' from the Al(²P: $3s^23p^1$) ground state, when this occurs the final products are formed from the Al+CH₄ reaction. Table III shows the values of the slopes s and the energies E corresponding to the avoided crossings in this Al+CH₄ interaction. Then, through two avoided crossings of ($3^2A' \rightarrow 2^2A'$) and ($2^2A' \rightarrow \tilde{X}^2A'$), the final products H, AlCH₃, HAL, and CH₃ of the reaction Al+CH₄ are reached.

In this interaction, the corresponding $3^2A'$ potential energy surface is initially attractive and only becomes repulsive after encountering an avoided crossing with the initially re-

TABLE III. TPs, slope (s), and energy (E) are given in the graph of Fig. 3.

Process	s_1 (kcal mol ⁻¹)	s_2 (deg ⁻¹)	E_1 (kcal mol ⁻¹)	E_2 (kcal mol ⁻¹)	E (kcal mol ⁻¹)	TP
Al($3d^1$)+CH ₄ → Al($4s^1$)+CH ₄	0.94	-0.91	86.6	86.3	7.3	0.85
$3^2A' \rightarrow 2^2A'$						
Al($3d^1$)+CH ₄ → Al($3p^1$)+CH ₄	-0.42	0.44	59.7	59.6	13.7	0.89
$2^2A' \rightarrow \tilde{X}^2A'$						

pulsive $2^2A'$ surface linked to the $\text{Al}(^2S:3s^24s^1)\text{-CH}_4$ fragments. This $2^2A'$ curve becomes attractive after meeting the $3^2A'$ curve and goes sharply downward until it meets the \tilde{X}^2A' curve interacting adiabatically, which is linked with the $\text{Al}(^2P:3s^23p^1)\text{-CH}_4$ moieties. The $2^2A'$ curve becomes repulsive after the avoided crossing with the \tilde{X}^2A' curve. The lowest-lying $2^2A'$ potential leads to the $\text{HAICH}_3 \tilde{X}^2A'$ intermediate molecule. This intermediate molecule diabatically correlated with the $\text{Al}(^2D:3s^23d^1)\text{+CH}_4$ system lies $6.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ above the ground state reactants, and it has been carefully characterized as having the dissociation channels leading to the AlH+CH_3 and H+AlCH_3 products. These products are reached from the HAICH_3 intermediate without any activation barrier.

IV. CONCLUSIONS

We have obtained the transition probabilities for the Al+CH_4 reaction, leading to the H+AlCH_3 and AlH+CH_3 final products. For this, a series of calculations using *ab initio* HF-SCF and MCSCF methods, followed by extensive multireference configuration interaction (MR-CI) perturbational and variational calculations were carried out. Three different states of the Al atom, namely, its $\text{Al}(^2P:3s^23p^1)$ ground state and its two lowest excited states $\text{Al}(^2S:3s^24s^1)$ and $\text{Al}(^2D:3s^23d^1)$, were considered in this work. This was first proposed experimentally by Parnis and Ozin:¹ the ground state is repulsive toward CH_4 and photoactivation is the best way to insert the Al atom into a C–H bond of methane. Our quantum mechanical results provide much more detailed information for this photoactivated process. We show that it is the $\text{Al}(^2D)$ state that originally captures methane, as the $\text{Al}(^2P)$ and $\text{Al}(^2S)$ states are originally repulsive and cannot spontaneously be inserted into a C–H bond. Photoexcitation of this $\text{Al}(^2D)$ excited state, however, forms an intermediate HAICH_3 in a manner reminiscent of the HAuSiH_3 intermediate reported in Ref. 18. We also show that using the precise frequency for the $^2D \leftarrow ^2P$ transition and maintaining it, also the HAICH_3 intermediate leads to the final products AlH+CH_3 and H+AlCH_3 in a manner temptingly reminiscent of the two-photon process for the Cu+CH_4 reaction studied experimentally⁴⁴ and theoretically.¹⁹ It also matches the Himmel and Gaertner photoactivation of Al+SiCH_4 .¹⁰

The similarities of the reaction of methane and silane with Cu and Au (with their closed d-shell and a valence electron beyond that shell) with Al (which in its ground state has no d-electron) are, in our opinion, significant. Here, we see how the Al atom has to be excited to a rather high-lying 2D state to attack methane efficiently, while Cu, for instance, has to partially uncover its full d-shell by displacing its valence electron from a spherical s-state to a p-state, thus allowing a common Cu atom to behave as a precious metal atom (see Ref. 12).

In any case, we have seen once more that even a metal atom, such as Al, which presents a high repulsive barrier to methane activation in its ground state, becomes quite capable to do so by photoactivation to a rather high-lying 2D excited state. Thus, we show that exciting the valence electron to the $^2D:3s^23d^1$ state with a single d-electron allows the Al atom

to activate methane quite efficiently in the first phase of a photoactivation process by a typical metal atom, such as Al, behaving somewhat like a precious metal atom. We shall now direct our attention to Ni, which has been predicted¹² to rely on a highly excited state for its remarkable catalytic activity, to further assess this idea.

We have reported that the transition probabilities from one curve to the other at each avoided crossing are quite large (as high as 85%), thus explaining the readiness of Al to be inserted into a CH bond and eventually leads to the final products AlH+CH_3 and/or H+AlCH_3 .

ACKNOWLEDGMENTS

The authors of this work thank their colleagues at the Laboratoire de Physique de Toulouse (IRSAMC) for the PSHF-CIPSI package. Furthermore, J.H.P.-S. thanks CONACYT-SNI (Grant No. 2006/67407) for the support.

- ¹J. Parnis and G. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 1699 (1986).
- ²J. Parnis and G. Ozin, *J. Phys. Chem.* **93**, 1204 (1989).
- ³J. Parnis and G. Ozin, *J. Phys. Chem.* **93**, 1215 (1989).
- ⁴J. Parnis and G. Ozin, *J. Phys. Chem.* **93**, 1220 (1989).
- ⁵G. Quelch and I. Hillier, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **83**, 2287 (1987).
- ⁶H. Yu and J. Goddard, *Can. J. Chem.* **68**, 633 (1990).
- ⁷D. J. Fox, D. Ray, P. C. Rubesin, and H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **73**, 3246 (1980).
- ⁸H. B. Schlegel, *J. Comput. Chem.* **3**, 214 (1982).
- ⁹J. Baker, *J. Comput. Chem.* **7**, 385 (1986).
- ¹⁰B. Gaertner and H.-J. Himmel, *Angew. Chem., Int. Ed.* **41**, 1538 (2002).
- ¹¹O. Novaro, *Research Trends: Trends in Physical Chemistry* **10**, 49 (2004).
- ¹²O. Novaro, *Found. Chem.* **7**, 241 (2005).
- ¹³H. Luna-García, S. Castillo, and A. Ramírez-Solís, *J. Chem. Phys.* **107**, 6627 (1997).
- ¹⁴H. Luna-García, S. Castillo, and A. Ramírez-Solís, *J. Chem. Phys.* **110**, 11315 (1999).
- ¹⁵H. Luna-García, S. Castillo, and A. Ramírez-Solís, *J. Chem. Phys.* **114**, 2647 (2001).
- ¹⁶H. Luna-García, A. Ramírez-Solís, and S. Castillo, *J. Chem. Phys.* **116**, 928 (2002).
- ¹⁷J. H. Pacheco-Sánchez, H. Luna-García, and S. Castillo, *J. Chem. Phys.* **121**, 5777 (2004).
- ¹⁸J. H. Pacheco-Sánchez, H. M. Luna-García, L. M. García-Cruz, and O. Novaro, *J. Chem. Phys.* **132**, 044301 (2010).
- ¹⁹S. Castillo, E. Poulain, and O. Novaro, *Int. J. Quantum Chem.* **25**, 577 (1991).
- ²⁰A. Ramírez-Solís and S. Castillo, *J. Chem. Phys.* **98**, 8065 (1993).
- ²¹S. Castillo, A. Ramírez-Solís, D. Díaz, E. Poulain, and O. Novaro, *Mol. Phys.* **81**, 825 (1994).
- ²²J. H. Pacheco-Sánchez, H. Luna-García, and S. Castillo, *J. Chem. Phys.* **120**, 4240 (2004).
- ²³P. Chaquin, A. Papakondylis, C. Giessner-Prettre, and A. Sevin, *J. Phys. Chem.* **94**, 7352 (1990).
- ²⁴O. Novaro, M. A. Pacheco-Blas, and J. H. Pacheco-Sánchez, *Theor. Chem. Acc.* **126**, 109 (2010).
- ²⁵J. H. Pacheco-Sánchez, S. Castillo, H. Luna-García, and O. Novaro, *J. Chem. Phys.* **126**, 106103 (2007).
- ²⁶S. A. Mitchell, P. A. Hackett, D. M. Rayner, and M. Flood, *J. Chem. Phys.* **86**, 6852 (1987).
- ²⁷K. Lee, H. S. Son, S. C. Bae, and J. K. Ku, *Chem. Phys. Lett.* **288**, 531 (1998).
- ²⁸L. D. Landau, *Phys. Z. Sowjetunion* **2**, 46 (1932).
- ²⁹C. Zener, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **137**, 696 (1932).
- ³⁰J. P. Daudey, PSHF, a HF-SCF RECP program, based on the original HONDO-76, QCPE program No. 338 by M. Dupuis, J. Rys, and H. F. King, 1977.
- ³¹Ph. Durand and J. C. Barthelat, *Theor. Chim. Acta* **38**, 283 (1975).
- ³²R. Carbó, M. Pélissier, J. P. Daudey, and J. Rubio, GMCP program based

- on the elementary Jacobi rotation algorithm, 1993.
- ³³ B. H. Huron, J. P. Malrieu, and P. Rancurel, *J. Chem. Phys.* **58**, 5745 (1973); CIPSI code written by J. P. Daudey, M. Pélissier, J. P. Malrieu, S. Evangelisti, F. Spiegelmann, and D. Maynaud.
- ³⁴ M. M. Francl, W. J. Piero, W. J. Hehre, J. S. Brinkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **77**, 3654 (1982).
- ³⁵ G. F. Pacchioni, P. Fantucci, G. Giunchi, and J. C. Barthelat, *Gazz. Chim. Ital.* **110**, 183 (1980).
- ³⁶ L. Fernandez Pacios and P. A. Christiansen, *J. Chem. Phys.* **82**, 2664 (1985).
- ³⁷ E. Magnusson, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 1051 (1993).
- ³⁸ F. B. Van Duijneveldt, IBM Research Report No. RJ945, 1971.
- ³⁹ M. E. Ruíz, J. García Prieto, and O. Novaro, *J. Chem. Phys.* **80**, 1529 (1984).
- ⁴⁰ C. E. Moore, *Atomic Energy Levels* (U.S. National Bureau of Standards, Washington, D.C., 1971).
- ⁴¹ K. P. Huber and G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure IV. Constants of Diatomic Molecules* (Van Nostrand, New York, 1979).
- ⁴² J. H. Pacheco-Sánchez, S. Castillo, H. Luna-García, and O. Novaro, *Int. J. Quantum Chem.* **107**, 3053 (2007).
- ⁴³ J. H. Pacheco-Sánchez and O. Novaro, *Int. J. Quantum Chem.* **108**, 1645 (2008).
- ⁴⁴ G. A. Ozin, D. F. McIntosh, S. A. Mitchell, and J. Garcia-Prieto, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 1575 (1981).

ANEXO 3

Review Article

Potential Energy Surfaces for Reactions of X Metal Atoms (X = Cu, Zn, Cd, Ga, Al, Au, or Hg) with YH₄ Molecules (Y = C, Si, or Ge) and Transition Probabilities at Avoided Crossings in Some Cases

Octavio Novaro,¹ María del Alba Pacheco-Blas,¹ and Juan Horacio Pacheco-Sánchez²

¹Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, A.P. 20-364, 01000 Ciudad de México, DF, Mexico

²División de Estudios de Posgrado e Investigación, Instituto Tecnológico de Toluca, A.P. 890, 52140 Metepec Edo. Mex, Mexico

Correspondence should be addressed to Octavio Novaro, novaro@fisica.unam.mx

Received 14 July 2011; Revised 4 October 2011; Accepted 22 November 2011

Academic Editor: Laimutis Bytautas

Copyright © 2012 Octavio Novaro et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

We review *ab initio* studies based on quantum mechanics on the most important mechanisms of reaction leading to the C–H, Si–H, and Ge–H bond breaking of methane, silane, and germane, respectively, by a metal atom in the lowest states in C_s symmetry: X(2nd excited state, 1st excited state and ground state) + YH₄ → H₃XYH → H + XYH₃ and XH + YH₃, with X = Au, Zn, Cd, Hg, Al, and G, and Y = C, Si, and Ge. Important issues considered here are (a) the role that the occupation of the d-, s-, or p-shells of the metal atom plays in the interactions with a methane or silane or germane molecule, (b) the role of either singlet or doublet excited states of metals on the reaction barriers, and (c) the role of transition probabilities for different families of reacting metals with these gases, using the H–X–Y angle as a reaction coordinate. The breaking of the Y–H bond of YH₄ is useful in the production of amorphous hydrogenated films, necessary in several fields of industry.

1. Introduction

Here, an overview of potential energy surface (PES) calculations for reactions of a metal atom with a gas molecule has been compiled. Among metal atoms, we consider cadmium, copper, zinc, gallium, aluminum, mercury, and gold, and among gas molecules methane, silane, and germane. The potential energy surfaces of an YH₄ molecule with a metal atom were determined using *ab initio* Hartree-Fock Self-Consistent Field (HF-SCF) calculations, where the atom core is represented by relativistic effective core potentials (RECPs) [1–5]. These calculations are followed by a Multi-configurational Self Consistent Field (MC-SCF) study [6]. The correlation energy is accounted for through extensive variational and perturbative second-order multireference Moller-Plesset configuration interaction (MR-CI) analysis of selected perturbations obtained by iterative process calculations using the CIPSI program package [7]. The reference

(S) spaces used for the variational CI of the molecular states arising from the three X + CH₄ asymptotes contain between 108 and 428 determinants, which generate between 7 million and 111 million perturbed MP2 determinants near the region of the reactants and the equilibrium geometry of the methyl-metal-hydride intermediate, respectively. This methodology is particularly useful in the study of systems constituted by a few atoms.

Transition probabilities for the interaction of the lowest excited states of the metal X with tetrahedral gas molecules are studied through one-dimensional Landau-Zener theory. The strategy for obtaining the reaction pathways for X + YH₄ interactions has been extensively used in references [8–14] based on the original proposal by Chaquin et al. [15]. The initial approach (starting from 20 a.u.) of the X atom to one Y–H bond was done in a C_s symmetry in a plane containing the X, Y, and two hydrogen atoms. All the angles and distances obtained by a self-consistent field approach to

find the molecular geometry of the $HXYH_3$ intermediate are exhibited in Figure 1. From these parameters, $\theta = H-X-Y$ is the first angle fixed in order to optimize the other angles and distances for each point on a potential energy curve, and taking steps of 10 degrees for the θ angle. When two energy levels cross each other as a function of time, the semiclassical theory of time-dependent Landau-Zener theory [16, 17] for nonadiabatic transition can be utilized. Zener [17] proposed a transition probability from one potential energy curve to another as a linear velocity function, using the distance r as the reaction coordinate. Whereas for an angular velocity using the angle θ as the reaction coordinate, all developments established by Zener are still valid, given that for determining a time-dependent transition probability, the Schrödinger equation must be used. Thus, the transition probability from one-potential energy curve to another is an angular velocity function, using the angle θ as the reaction coordinate. Our theoretical results predict the formation of $XH + YH_3$ or $H + XYH_3$ products after breaking the intermediate $HXYH_3$. Some of these products are useful in the industry to get hydrogenated amorphous films ($a-Y:H$) among the other applications [18–30].

The complexity of the organometallic systems, aggregates, and metallic surfaces makes it difficult to determine the fundamental mechanisms which govern their interactions with hydrocarbons. In this situation, one begins with a study of the interaction of a single metallic atom with a hydrocarbon molecule as a model to understand the conditions that the metallic center in these activations requires. Thus, the study of the interaction of the different metallic atomic states with the methane, silane, or germane molecule is fundamental in elucidating the role of various d-, s-, or p-orbital occupations in a metal atom.

Experimental studies [31–38] carried out on the photolysis induced by the metallic atom excitation in a matrix of methane at low temperatures show that when the C–H bond of methane activates through photoexcited metallic atoms deposited in a matrix at low temperatures, the process only happens with radiation wavelengths previously known to be absorbed in the free atom, allowing it to achieve a transition to an excited state. The very low temperature of the matrix fixes the position and also reduces the internal movements of methane molecules contained in it, allowing the interaction of C–H bonds with deposited metallic atoms.

The photochemical studies on the metal-alkane interaction have attracted the attention of researchers for long time. It is worth mentioning that in 1985 the work entitled “Activation of Methane by Photoexcited Copper Atoms and Photochemistry of Methylcopper Hydride in Solid Methane Matrices,” developed in Lash Miller laboratories of the University of Toronto in Canada by the G.A Ozin group [32] was considered in the publication analysis of Scientific Information Institute (current contents) as the most promising work of that year.

At room temperature and standard pressure, methane (CH_4) is a colorless, odorless, and flammable gas [39], in fact the simplest hydrocarbon. It is the major constituent of natural gas and is released during the decomposition of plants or other organic compounds, as in marshes and coal

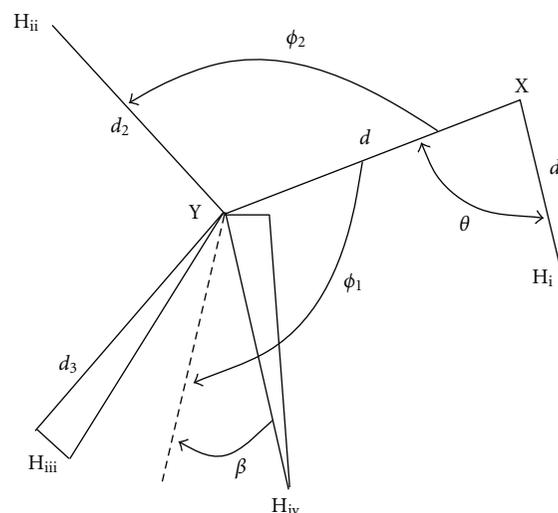


FIGURE 1: The eight (θ , ϕ_1 , ϕ_2 , β , d , d_1 , d_2 , and d_3) geometrical parameters used for the optimal $X + YH_4$ reaction pathway.

mines. Methane is the first member of the alkane series. The strength of the carbon hydrogen covalent bond in methane is perhaps the strongest in all hydrocarbons, and, thus, its use as a chemical feedstock is limited. Despite the high activation barrier for breaking the C–H bond, CH_4 is still the main starting material for manufacture of hydrogen in steam reforming. The search for catalysts which can facilitate C–H bond activation in methane ($105 \text{ kcal mol}^{-1}$ to break it) and other low alkanes is an area of research with considerable industrial significance [40].

Silane is a chemical compound (SiH_4) analogous to methane, and it is also a gas at room temperature which undergoes spontaneous combustion in air. The name “silane” is also given to a family of compounds that are silicon analogs of alkane hydrocarbons. The radical SiH_3 is termed silyl. The nomenclature parallels that of alkyl radicals. Silane may also carry certain functional group, just as alkanes do. There is (at least in principle) silicon analog for each carbon alkane. Silanes are useful for several industrial and medical applications. For instance, they are used as coupling agents to adhere glass fibers to a polymer matrix, stabilizing the composite material. They can also be used to couple a bioinert layer on a titanium implant. Other applications include water repellents, masonry protection, control of graffiti, applying polycrystalline silicon layers on silicon wafers when manufacturing semiconductors, and sealants. In addition, silane and similar compounds containing Si–H bonds are used as reducing agents in organic and organometallic chemistry [41–47].

Germane is the chemical compound with the formula GeH_4 , and an analog of methane. It is the simplest germanium hydride and one of the most useful compounds of germanium. Like the related compounds silane and methane, germane is tetrahedral. It burns in the air to produce GeO_2 and water. Some processes for the industrial manufacture of germane [48], in which our calculations might be useful, are (a) chemical reduction method, (b) an electrochemical

reduction method, and (c) a plasma-based method. The gas decomposes near 600 K to germanium and hydrogen. Germane is used in the semiconductor manufacturing for epitaxial growth of germanium [49]. Organogermanium precursors have been examined as less hazardous liquid alternatives to germane for deposition of Ge-containing films [50]. Germane is flammable and toxic.

The quantum chemistry studies presented here provide valuable information about the activation of methane or silane or germane molecules with metal atoms. Products of these reactions are methyl CH_3 or silyl SiH_3 or germyl GeH_3 radicals, which are key in surface growth of amorphous hydrogenated carbon or silicon or germane films (thin films).

Methane CH_4 , silane SiH_4 , and Germane GeH_4 species turn out to be valuable substances in the industry of the semiconductors since the germane or silane or methane dehydrogenation in gaseous phase is one of the most current methods to obtain semiconductors in the form of amorphous hydrogenated carbon ($a\text{-C:H}$) [51] or silicon ($a\text{-Si:H}$) [52] or germane ($a\text{-Ge:H}$) [53] thin films. The interaction of CH_3 , SiH_3 , or GeH_3 radicals and atomic hydrogen with the surfaces of carbon, silicon or germane films $a\text{-C:H}$, $a\text{-Si:H}$, or $a\text{-Ge:H}$ plays a fundamental role in the understanding of the growth of these plasma films at low temperature. Street [54] says that the dehydrogenated material has a very high defect density which prevents doping, photoconductivity, and the other desirable characteristics of a useful semiconductor. While a real crystal contains defects such as vacancies, interstitial, and dislocations, the elementary defect of an amorphous semiconductor is the coordination defect, when an atom has too many or too few bonds [54]. Defect equilibrium is in general described by a reaction of the type



where A–D are different configurations of point defects, dopants, electronic charges, and so forth. The properties of interest are the equilibrium state and the kinetics of the reaction [54]. Calculations as those accomplished by us mentioned previously might help to find these properties. As an example, our calculated energy of the intermediate corresponds to the defect formation energy U_d which determines the equilibrium defect density, as part of the kinetics of reaction.

Methyl radical absorption on carbon or hydrocarbon thin films is key in thin-film growth at low-temperature plasmas ($< T_{\text{room}}$) using hydrocarbon precursor gases.

The current production procedure of amorphous hydrogenated carbon ($a\text{-C:H}$) or silicon ($a\text{-Si:H}$) films is the deposition by means of the decomposition of methane or silane through glow discharges produced by radio frequency (RF). This method is known as plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) [55].

The breaking of the C–H bond of CH_4 is useful for generating amorphous hydrogenated carbon ($a\text{-C:H}$) films, which represent a class of high-technology materials with mechanical, optical, chemical, and electrical properties among polymeric, graphite, and diamondoid films.

The ($a\text{-C:H}$) is of interest to the electronic industry as a viable and cheap semiconductor that can be prepared in an ample rank of layers. The fine layer of $a\text{-C:H}$, also well-known as diamondoid carbon, is used as a reventing material of hard and low friction. The polymeric film $a\text{-C:H}$ has a strong photoluminescence and is being developed as an electroluminescent material. It is also used as dielectric in metal-insulator-metal switch in screens of active matrix. The ability of deposition near to room temperatures using cheap methods of chemical vapor deposition (CVD) makes this material useful for the industry. The amorphous nature of these materials and their relative facility of deposition make them ideals for its use in a great amount of applications such as in panels of flat screen and diamondoid technology [56].

The $a\text{-C:H}$ films are prepared through a glow discharge of RF in a pure methane atmosphere at different gas pressures in which the methane decomposition generates the methyl CH_3 radical, which plays a preponderant role in the generation of amorphous hydrogenated carbon surfaces [57, 58]. The electronic industry takes profit of the previous proceeding on the formation of diamondoid films.

Dense amorphous hydrocarbons have some of the highest densities among hydrocarbon and fall between crystalline diamonds and adamantanes, according to Angus [59]; this is the property that makes it so attractive to the electronic industry.

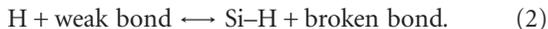
In case of diamondoid formation,

- (1) some excited metallic atoms break the C–H bond of methane with the consequent production of methyl CH_3 radicals [8, 60, 61]. Knowing that a dangling bond is an unsatisfied valence on an immobilized atom, the methyl CH_3 radicals undergo a chemisorption process controlled by the creation of dangling bonds in the $a\text{-C:H}$ surface by an atom H. This is a proper process in the formation of diamondoid films in the electronic industry [62],
- (2) Ramírez and Sinclair [63] (and Velasco-Santos et al., [64]) affirm that carbonaceous natural products can have different allotropic forms of the carbon, since the amorphous carbon has graphite transitions at different temperatures when some specific metals are in contact with carbon and act as catalysts,
- (3) methyl CH_3 radicals can also be generated by photodissociation of aromatic hydrocarbon, consequently amorphous hydrogenated carbon thin films can be produced. Taguchi et al. [65] used two classes of laser (ArF or KrF) and two types of aromatics (benzene C_6H_6 or toluene $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$) to generate diamondoid films.

The breaking of Si–H bond of SiH_4 is useful in manufacture of semiconductor films of amorphous hydrogenated silicon ($a\text{-Si:H}$). Before the $a\text{-Si:H}$ material has been developed, the research was on amorphous silicon without hydrogen, prepared by sputtering or by thermal evaporation.

There are at least two models for the generation of amorphous hydrogenated silicon ($a\text{-Si:H}$).

- (i) In the thermodynamic approach [62, 66, 67], the formation of dangling bonds, the principle defect in a -Si:H, is attributed to the breaking of weak Si–Si bonds caused by mobile H that is released from Si–H bonds [68]:



- (ii) In the Matsuda-Gallagher-Perrin MGP model [66, 67], SiH_3 is assumed to be the only growth precursor. This assumption is based on the (presumed) dominance of this radical in plasmas leading to the device-quality a -Si:H.

The central assumption in the MGP model is that the SiH_3 reaching the a -Si:H can go to a weakly adsorbed (physisorbed) state forming a three-center Si–H–Si bond on a surface Si–H site. The activation of silane molecules has received a lot of attention as much in the experimental aspect [61, 69–72] as in the theoretical [9, 73]. The activation of the Si–H bond is important as much in the processes of polymerization of silane [74, 75], as in organometallic catalytic reactions [76–78].

The growth of amorphous hydrogenated silicon films a -Si:H in silicon substrata through PECVD in silane is widely used in the manufacture of electronic, optoelectronic, and photovoltaic devices. Amorphous semiconductors of thin films are used in an ample variety of applications such as solar cells, TFT, photoreceptors, and apparatus of images [79].

The a -Ge:H films are prepared through a glow discharge of RF in a pure germane atmosphere at different gas pressures in which the germane decomposition generates the germyl GeH_3 radical, which plays a preponderant role in the generation of amorphous hydrogenated germane surfaces [53].

Here we stress some important results at metal-methane, metal-silane, and metal-germane interactions grouped in three different families (coinage metals: Cu and Au. Pseudo-transition metals: Zn, Cd, and Hg, and metals: Al and Ga). Castillo et al. [8, 60, 80] carried out calculations of potential energy surfaces of the interactions copper methane and zinc methane with the aim of determining the mechanisms of reaction that involve the three lowest states of the copper atom (^2S , ^2D , and ^2P) as well as to determine the reaction routes that govern the interaction of the three lowest states of the zinc atom (^1S , ^3P , and ^1P) in the process of the C–H bond activation of the methane molecule. Luna-García et al. [11, 12, 81] found the interaction potential curves of the mercury-Germane, cadmium-Germane, copper-silane, and copper-germane in the three lowest states of each metal; he improved a computational methodology to get the products of the breaking of the intermediate. Pacheco-Sánchez et al. [13, 14, 40] achieved the calculation of gallium-methane and gallium-silane interactions as much in the ground state as in the two lowest excited states of gallium; he extended Landau-Zener theory [82–85] to use the angle instead of

the distance as reaction parameter in transition probability calculations at avoided crossings. Transition probability theory is described here when the reaction parameter is distance or angle. In addition, our group has considered also the following interactions: cadmium methane [86], zinc silane [9], cadmium silane [10], mercury silane [9], gold silane [87], and recently aluminum methane [88].

2. Transition Probability Theory

When two potential energy curves are very near to each other, it seems that they crossover. Actually, in the apparent crossover point, the system is degenerate, since the two different electronic configurations have the same energy [89]. This introduces a resonance energy that separates the surfaces slightly, in such way that they never intersect but only closely approach to each other before repelling. Whereas the wave function of the molecule in a given curve is of one character before the crossing point (CP) and of another character after it, the wave function of the other curve is reversed in turn; an example is given in Figure 2, where we can see that while the wavefunction ψ_1 has $6p^1$ character before CP at ξ_0 and $6s^1$ character after CP at ξ_0 , the wavefunction ψ_2 has $6s^1$ character before CP at ξ_0 and $6p^1$ character after CP at ξ_0 . If ξ changes with a finite velocity, the probability that the molecule changes of a wave function to the other when passing through the crossing point is in such way that its electronic state is represented by a linear combination of the type

$$\psi = A_1(\xi)\psi_1 + A_2(\xi)\psi_2, \quad (3)$$

where $\xi = r$ or $\xi = \theta$ according to the reaction coordinate in study. By convenience in the calculation of A_1 and A_2 , the eigenfunctions ψ_1 and ψ_2 are expressed in terms of two other wave functions φ_1 and φ_2 with energies ϵ_1 and ϵ_2 , respectively, which intersect when they are plotted as functions of the internuclear distance (or angle). Due to the fact that φ_1 and φ_2 are not exact eigenfunctions of the whole Hamiltonian at the crossing point, the interaction energy ϵ_{12} between the two states φ_1 and φ_2 have to be included, then $E_1 = \epsilon_1 - \epsilon_{12}$ and $E_2 = \epsilon_2 + \epsilon_{12}$, where ϵ_{12} is the difference between the exact eigenvalues E_1 and E_2 and the approximate eigenvalues ϵ_1, ϵ_2 : $\epsilon_{12}(\xi_0) = (E_1(\xi_0) - E_2(\xi_0))/2$. Normalizing and orthogonalizing all the wavefunctions involved, and following the one-dimensional (distance as reaction coordinate) developments established by Zener [17] for a time-dependent Schrödinger equation, we obtain the transition probability as

$$P = e^{-2\pi\gamma}, \quad (4)$$

where

$$\gamma = \frac{2\pi}{h} \frac{\epsilon_{12}^2}{|(d/dt)(\epsilon_1 - \epsilon_2)|^2}. \quad (5)$$

The denominator can be expressed as

$$\left| \frac{d}{dt}(\epsilon_1 - \epsilon_2) \right| = \eta \left| \frac{\partial \epsilon_1}{\partial \xi} - \frac{\partial \epsilon_2}{\partial \xi} \right| = \eta |s_1 - s_2|, \quad (6)$$

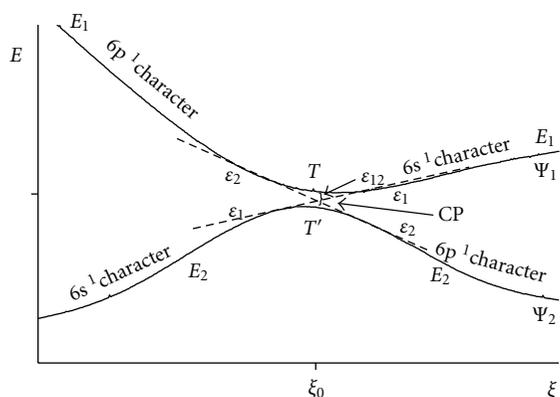


FIGURE 2: Typical graph of transition probabilities. Energy as a function of the insertion angle θ , where the two *solid lines* correspond to the avoided crossing at ξ_0 , and the *dashed lines* to the probable transitions among potential energy surfaces.

where $\eta = d\xi/dt$ is the velocity ($\eta = v$ or $\eta = \omega$, v means linear and ω means angular velocity) at which the system crosses $\xi = \xi_0$, and $|s_1 - s_2|$ is the difference of the slopes of the two potential surfaces crossing at ξ_0 . Finally, we have

$$P = e^{-(4\pi^2 \epsilon_{12}^2 / h\eta |s_1 - s_2|)} \quad (7)$$

for the transition probability of nonadiabatic behavior. The probability for a system remaining in the initial energy surface is then

$$P' = 1 - e^{-(4\pi^2 \epsilon_{12}^2 / h\eta |s_1 - s_2|)}. \quad (8)$$

Rosenkewitsch [90] states that Zener [17] has obtained a similar formula to that one obtained by Landau [16] (or (7) above)

$$P \approx e^{-(\pi/2h\nu)(\Delta^2/F_1 - F_2)}, \quad (9)$$

where $\Delta = 2\epsilon_{12}$, ν is the relative velocity, and F_1 and F_2 are "forces" acting on the two states. Making the identification $d/dt(\epsilon_1 - \epsilon_2) = \nu(F_1 - F_2)$ which corresponds to the change of pure kinetics energy with time, we can almost have the equation found by Zener ((7) when $\eta = \nu$), because the exponent of the Landau formula also has a factor of 2π .

Explicit calculations of transition probabilities of nonadiabatic behavior using (7) are straightforward when the reaction coordinate is the distance [91, 92] (in these cases gas is hydrogen and metal is ruthenium [91] and platinum [92]); however, when the latter is the angle, it will be necessary to calculate the angular velocity and the moment of inertia as accomplished in references [40, 82–85, 87, 88] for tetrahedral molecules interacting with metals.

2.1. Interactions of the Cu, Au Coinage Metals with YH_4 . Castillo et al. [60] found that copper in its second excited state (${}^2\text{P}: 3d^{10} 4p^1$) breaks the C–H bond of methane, and its avoided crossing with the first excited state allows (${}^2\text{D}: 3d^9 4s^2$) to surpass a barrier of 48 kcal mol^{-1} . We have a transition energy of $\sim 83 \text{ kcal mol}^{-1}$ between the states ${}^2\text{P}$ and ${}^2\text{D}$ and transition energy of $\sim 43 \text{ kcal mol}^{-1}$ between

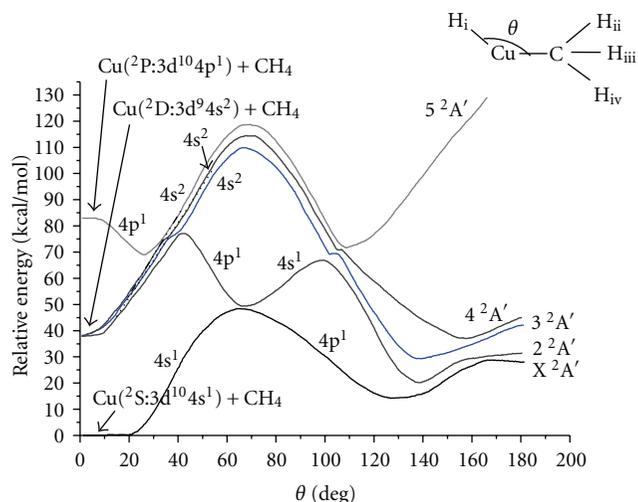


FIGURE 3: Insertion mechanism of the three lowest states of the Cu atom (${}^2\text{S}$, ${}^2\text{P}$, and ${}^2\text{D}$) into a C–H bond of methane. ${}^2\text{A}'$ interaction energy states as a function of the angle theta. The $4p^1$ character follows the path from the second excited state to the minimum in the $\text{X}^2\text{A}'$ state, where the final products are formed.

the states ${}^2\text{D}$ and ${}^2\text{S}$ (see Table 1 and Figure 3). Transition probability (TP) values at four avoided crossings [82] are obtained when copper is photoexcited to this second excited state $\text{Cu}({}^2\text{P}: 3d^{10} 4p^1)$, given that this copper atom is inserted in the methane molecule. It is also noteworthy [60] that the ground state is initially repulsive, but due to the avoided crossings, it became attractive after surmounting a rather high barrier. This behavior is initially exhibited at the first minimum (69 kcal mol^{-1} , 26°) of the $5^2\text{A}'$ state forming the HCuCH_3 intermediate, which when continuing its path has a probability $P = 0.68$ of crossing towards the $4^2\text{A}'$ state with $4p^1$ character and a probability $P = 0.32$ of continuing by the same $5^2\text{A}'$ state with $4s^2$ character. When following via $4^2\text{A}'$ has a probability $P = 0.61$ of crossing towards the $3^2\text{A}'$ state with $4p^1$ character and a probability $P = 0.39$ of continuing by the same $4^2\text{A}'$ state with $4s^2$ character. When continuing via $3^2\text{A}'$, a very small potential barrier is surmounted with a probability $P = 0.65$ of crossing towards the $2^2\text{A}'$ state with $4p^1$ character, and a probability $P = 0.35$ of continuing by the same $3^2\text{A}'$ state with $4s^2$ character. When continuing via $2^2\text{A}'$, it descends until reaching $\text{X}^2\text{A}'$, then it has a probability $P = 0.62$ of crossing towards the $\text{X}^2\text{A}'$ state with $4p^1$ character and a probability $P = 0.38$ of continuing by the same $2^2\text{A}'$ state (see Figure 3) with $4s^1$ character. Finally, when continuing via $\text{X}^2\text{A}'$ state (with $4p^1$ character), while the theoretical energy of the HCuCH_3 intermediate is 14 kcal mol^{-1} , the experimental energy is between 15 and 25 kcal mol^{-1} . From here we can build the corresponding potential energy surfaces leading to the products by calculating the energy against the distance [60]. These products are $\text{H} + \text{CuCH}_3$ and $\text{HCu} + \text{CH}_3$, with theoretical energies 52 and 41 kcal mol^{-1} , respectively, and experimental energy values 46 and 40 kcal mol^{-1} , respectively, as mentioned in Table 1.

Pacheco-Sánchez et al. [87] have found that Gold in its second excited state (${}^2\text{P}: 5d^{10} 6p^1$), through a series

TABLE 1: Coinage metal family (Cu, Au). Relative energies (kcal mol⁻¹) of the reactants, intermediary HXYH₃ and final products for three states of the metal. X(2nd): metal in second excited state. X(1st): metal in first excited state. X(gs): metal in ground state. ΔE_{Exp} : experimentally measured energy. ΔE_{Cal} : theoretically calculated energy.

X: Metal	Y: Methane				Y: Silane		Y: Germane	
	Cu ^a		Au ^b		Cu ^c		Cu ^c	
	(2S, 2D, 2P)		(2S, 2D, 2P)		(2S, 2D, 2P)		(2S, 2D, 2P)	
	ΔE_{Exp}	ΔE_{Cal}	ΔE_{Exp}	ΔE_{Cal}	ΔE_{Exp}	ΔE_{Cal}	Exp ^d	Cal.
X(2nd) + YH ₄	85	~83	114.3	109.8	87.8	87.7	87.8	87.7
X(1st) + YH ₄	34.9	~43	40.23	41.5	34.4	39.0	34.4	39
H + XYH ₃	46	52 ^a		30.91		36.0		33.2
HX + YH ₃	40	41 ^a	18.25	21.9	27.7	33.2	21.7 ^e	27.1
HXYH ₃	15–25	14 ^a		3.34		5.8		1.6
X(gs) + YH ₄	0	0	0	0	0	0	0	0

^aFrom [80]

^bFrom [87]

^cFrom [12]

^dFrom [93]

^eFrom [94].

of avoided crossings that diminish the barriers for the ground state and first excited state, breaks the Si–H bond of silane, finally overcoming a barrier of 24.0 kcal mol⁻¹ of the ground state. The experimental transition energy between the excited state (2P: 5d¹⁰ 6p¹) and the ground state (2S: 5d¹⁰ 6s¹) is 114.28 kcal mol⁻¹, which is comparable to the transition energy of 109.8 kcal mol⁻¹ calculated by Pacheco-Sánchez et al. (Table 1). Then, the HAuSiH₃ intermediate encounters four avoided crossings between trajectories C²A', B²A', A²A', and X²A' of the energy surfaces. When gold is photoexcited to its second excited state 2P: 5d¹⁰ 6p¹, it initially passes through the avoided crossing around (77 kcal mol⁻¹, 28°) of D²A' state, and there are two possibilities of the intermediate formed for following a trajectory. Taking it to pass the avoided crossing, it has a probability $P = 0.802$ [87] for crossing towards C²A' maintaining the 6p¹ character, where it finds another avoided crossing, and there is a probability of 0.737 for crossing toward B²A' also maintaining the 6p¹ character. Here it finds another avoided crossing, and there is a probability of 0.803 of crossing toward the A²A' still maintaining the 6p¹ character (see Figure 4). Henceforth, it finds the last avoided crossing, and there is a probability of 0.541 of crossing to the X²A' maintaining the 6p¹ character too, where the products are reached at 120°. Finally, the intermediate with energy 3.34 kcal mol⁻¹ evolves toward the H Au + SiH₃ and AuSiH₃ + H products, whose energies are 21.9 and 30.91 kcal mol⁻¹. These products are of greater energy than the reactants, something typical in an endergonic reaction in which the reaction requires absorption of energy.

Luna-García et al. [12] have found that copper in its second excited state (2P: 3d¹⁰ 4p¹) breaks the Si–H bond of silane, in a manner quite similar to the previous cases surpasses a barrier of 26.0 kcal mol⁻¹ of the ground state. The experimental transition energy between the excited state (2P: 3d¹⁰ 4p¹) and the ground state (2S: 3d¹⁰ 4s¹) is 87.8 kcal mol⁻¹, which agrees with the transition energy

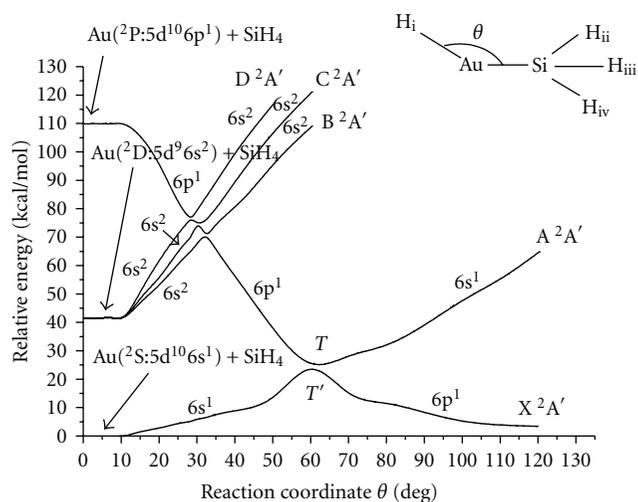


FIGURE 4: Au (2S, 2P, and 2D) with SiH₄ interaction potential energy curves versus the θ insertion angle towards the H AuSiH₃ intermediate product. The 6p¹ character follows the path from the second excited state to the minimum in the X²A' state, where the final products are formed.

of 87.7 kcal mol⁻¹ theoretically calculated (Table 1). The initial formation of the H CuSiH₃ intermediate starts at the minimum (70 kcal mol⁻¹, 20°) with 4p¹ character and encounters four avoided crossings among trajectories 4²A', 3²A', 2²A', and X²A' of the energy surfaces (see Figure 5). Finally, due to the endergonic nature of this reaction, the intermediate with energy 5.8 kcal mol⁻¹ (and 4p¹ character) is divided into the H Cu + SiH₃ and CuSiH₃ + H products with theoretical energy values of 33.2 and 36.0 kcal mol⁻¹, respectively (see Table 1). In the same Table, we could only report the experimental energy value 27.7 kcal mol⁻¹ of H Cu + SiH₃ products.

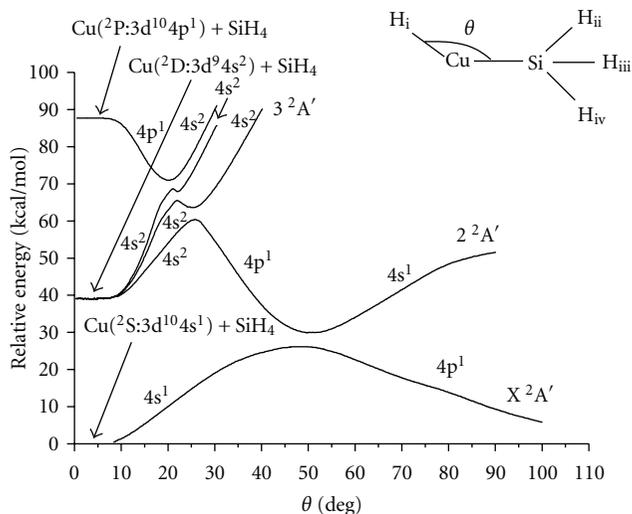


FIGURE 5: Potential energy curves of the $\text{Cu}(^2\text{S}, ^2\text{D}, ^2\text{P})$ interaction with SiH_4 as a function of the insertion angle (θ) towards the HCuSiH_3 intermediate product. The $4p^1$ character follows the path from the second excited state to the minimum in the X^2A' state, where the final products take place.

Luna-García et al. [12] have found that again copper in its excited state ($^2\text{P}: 3d^{10} 4p^1$) breaks a Ge–H bond of germane, overcoming a barrier of $27.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ of the ground state. The experimental transition energy between the excited state ($^2\text{P}: 3d^{10} 4p^1$) and the ground state ($^2\text{S}: 3d^{10} 4s^1$) is of $87.8 \text{ kcal mol}^{-1}$, which agrees with the transition energy of $87.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ theoretically calculated (Table 1). The initial formation of the HCuGeH_3 intermediate starts at the minimum (72 kcal mol^{-1} , 17°) with $4p^1$ character and passes through four avoided crossings with the trajectories $4^2A'$, $3^2A'$, $2^2A'$, and X^2A' of the energy surfaces (see Figure 6). Finally the intermediate with energy $1.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ (and $4p^1$ character) evolves toward $\text{HCu} + \text{GeH}_3$ and $\text{CuGeH}_3 + \text{H}$ products with 27.1 and $33.2 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectively (see Table 1). The latter is due to the endergonic nature of the reaction. In the same table, there is only the experimental energy value $21.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ of $\text{HCu} + \text{GeH}_3$ products.

2.2. Interactions of the Zn, Cd, and Hg Pseudotransition Metals with YH_4 . Castillo et al. [8] found that Zinc in its first excited state ($^1\text{P}: 3d^{10} 4s^1 4p^1$) lying $141 \text{ kcal mol}^{-1}$ high breaks the C–H bond of methane, while the Zn ground state presents a quite high activation barrier of $90.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ (see Figure 7, Table 2(a)). The TP of the potential energy surfaces ($2^1A' \rightarrow X^1A'$) is obtained for the reaction: $\text{Zn}(^1\text{P}: 4s^1 4p^1) + \text{CH}_4 \rightarrow \text{Zn}(^1\text{S}: 4s^2) + \text{CH}_4$ through one avoided crossing; thenceforth, the products of the reaction $\text{Zn} + \text{CH}_4$ are reached. This happens when zinc is photoexcited to the second excited state $\text{Zn}(^1\text{P}: 3d^{10} 4s^1 4p^1)$, which allows this zinc atom to be inserted in the methane molecule. The latter effect is initially exhibited at the minimum (93 kcal mol^{-1} , 59°) of the $2^1A'$ state forming the intermediate HZnCH_3 , which when continuing its path has a probability [82] $P = 0.81$ of crossing towards the X^1A' state and a probability

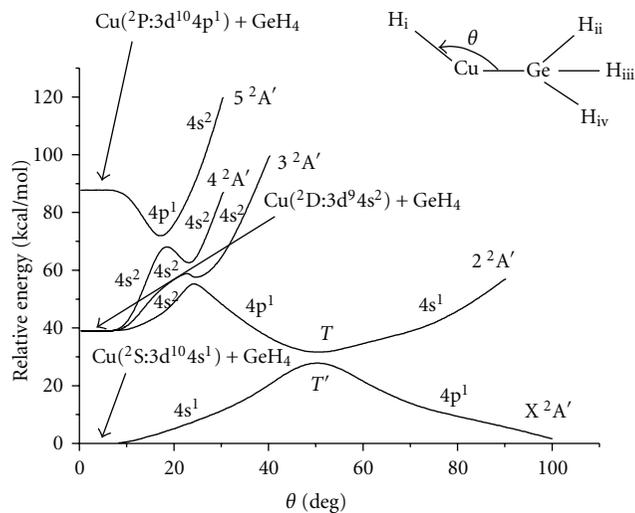


FIGURE 6: Potential energy curves of the $\text{Cu}(^2\text{S}, ^2\text{D}, ^2\text{P})$ interaction with GeH_4 as a function of the insertion angle (θ) towards the HCuGeH_3 intermediate product. The $4p^1$ character goes by the path from the second excited state to the minimum in the X^2A' state, where the final products take place.

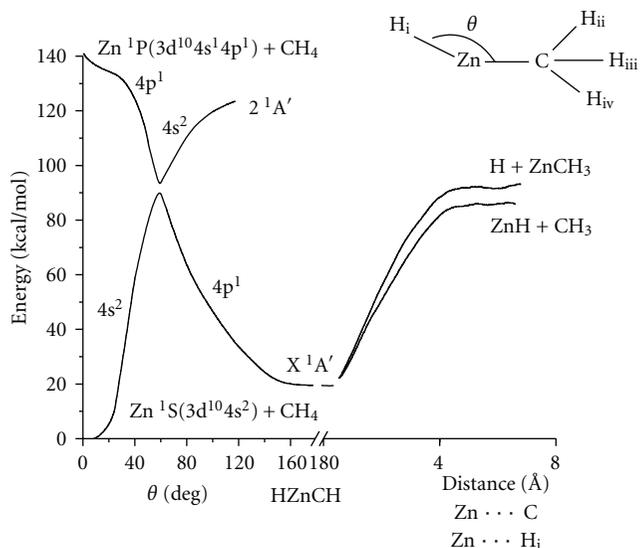


FIGURE 7: Potential energy surfaces of the interaction of both $\text{Zn}(^1\text{S}) + \text{CH}_4$ and $\text{Zn}(^1\text{P}) + \text{CH}_4$. The $4p^1$ character follows the path from the second excited state to the minimum in the X^1A' state, where the final products are formed. In this figure, $\text{Zn} \dots \text{H}_i$ means that product $\text{H} + \text{ZnCH}_3$ arises from sending to infinity the H_i , and $\text{Zn} \dots \text{C}$ means that product $\text{ZnH} + \text{CH}_3$ arises from sending to infinity the H_iZn .

$P = 0.19$ of continuing by the same $2^1A'$ state. When following via X^1A' (see Figure 7), at the minimum of this state, the product formation can be obtained [82]. Finally, acquiring the formation of the HZnCH_3 intermediate with a calculated energy of $\sim 25 \text{ kcal mol}^{-1}$ that passes through the avoided crossing of $2^1A'$ and X^1A' states, with the subsequent formation of $\text{HZn} + \text{CH}_3$ and $\text{ZnCH}_3 + \text{H}$ final products,

TABLE 2

(a) Pseudotransition metal family (Zn, Cd) interacting with methane. Relative energies (kcal mol^{-1}) of the reactants, intermediate HXCH_3 , and final products for three lowest states of the metals.

M: metal	Zn^{a} ($^1\text{S}, ^3\text{P}, ^1\text{P}$)		Cd^{b} ($^1\text{S}, ^3\text{P}, ^1\text{P}$)	
	ΔE_{Exp}	ΔE_{Cal}	ΔE_{Exp}	ΔE_{Cal}
$\text{M}(2\text{nd}) + \text{CH}_4$	133.7	~ 141	124.9	125.6
$\text{M}(1\text{st}) + \text{CH}_4$	93.4	~ 94	89.3	84.9
$\text{H} + \text{MCH}_3$		~ 93		67.9
$\text{HM} + \text{CH}_3$		~ 82		56.6
HMCH_3		~ 25		31.9 ^c
$\text{M}(\text{gs}) + \text{CH}_4$	0	0	0	0

^aFrom [80]

^bFrom [86]

^cFrom [95].

(b) Pseudotransition metal family (Zn, Cd, Hg) interacting with silane. Relative energies (kcal mol^{-1}) of the reactants, the HXSih_3 intermediary and final products for three lowest states of these metals.

M: metal	Zn^{a} ($^1\text{S}, ^3\text{P}, ^1\text{P}$)		Cd^{b} ($^1\text{S}, ^3\text{P}, ^1\text{P}$)		Hg^{b} ($^1\text{S}, ^3\text{P}, ^1\text{P}$)	
	ΔE_{Exp}	ΔE_{Cal}	ΔE_{Exp}	ΔE_{Cal}	ΔE_{Exp}	ΔE_{Cal}
$\text{M}(2\text{nd}) + \text{SiH}_4$	133.7	141	124.9	128.5	154.6	157.6
$\text{M}(1\text{st}) + \text{SiH}_4$	93.4	93.8	89.3	84.4	119.5	114.6
$\text{H} + \text{MSih}_3$		84		89.0		95.4
$\text{HM} + \text{SiH}_3$	70.4	74	74	75.5	83.33	87.6
HMSih_3		11.5		20.7		28.0
$\text{M}(\text{gs}) + \text{SiH}_4$	0	0	0	0	0	0

^aFrom [9]

^bFrom [10].

(c) Pseudotransition metal family (Cd, Hg) interacting with germane. Relative energies (kcal mol^{-1}) of the reactants, the HXGeH_3 intermediary, and final products for three lowest states of these metals.

X: metal	Cd^{a} ($^1\text{S}, ^3\text{P}, ^1\text{P}$)		Hg^{a} ($^1\text{S}, ^3\text{P}, ^1\text{P}$)	
	$\Delta E_{\text{Exp}}^{\text{b}}$	ΔE_{Cal}	$\Delta E_{\text{Exp}}^{\text{b}}$	ΔE_{Cal}
$\text{X}(2\text{nd}) + \text{GeH}_4$	124.9	128.5	154.6	157.6
$\text{X}(1\text{st}) + \text{GeH}_4$	89.3	84.4	119.5	114.6
$\text{H} + \text{XGeH}_3$		79.9		87.7
$\text{HX} + \text{GeH}_3$	68.9	70.3	75.3	80.0
HXGeH_3		13.6		21.0
$\text{X}(\text{gs}) + \text{GeH}_4$	0	0	0	0

^aFrom [10]

^bFrom [93].

with the corresponding energies ~ 82 and ~ 93 , respectively; as it can be seen in Table 2(a).

Ramírez-Solís and Castillo [86] compared the C_{3v} versus C_{2v} symmetries of $\text{Cd} (^1\text{S}, ^3\text{P}, ^1\text{P}) + \text{CH}_4$ interactions in the edge on geometry orientation. For C_{3v} symmetry, they calculated two more geometry orientations. Before starting their molecular calculations, they successfully reproduced the lowest states of the atomic spectra of cadmium as mentioned in Table 2(a) which corresponds to $125.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ for the second excited state. They did not construct the potential energy surfaces; however, they calculated the breaking of the C–H bond of methane with the consequent formation

of an intermediate with energy of $31.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ and its decomposition in possible products: $\text{HCd} + \text{CH}_3$ and $\text{H} + \text{CdCH}_3$ with energy of 56.6 and $67.9 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectively (see Table 2(a)).

Luna-García et al. [9] found that Zinc in its singlet second excited state ($^1\text{P}: 3d^{10} 4s^1 4p^1$) breaks the Si–H bond of silane, by reversing the initially repulsive ground state curve, thus, overcoming a barrier of $\sim 80 \text{ kcal mol}^{-1}$ of the latter. The experimental transition energy between the excited state ($^1\text{P}: 3d^{10} 4s^1 4p^1$) and the singlet ground state ($^1\text{S}: 3d^{10} 4s^2$) is $133.7 \text{ kcal mol}^{-1}$, which is comparable to the calculated transition energy of $141.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ of the second excited

state of Zinc calculated theoretically (Table 2(b), Figure 8). The formation of the HZnSiH_3 intermediate arising at the minimum (81 kcal mol^{-1} , 60°) comes with $4p^1$ character and approaches the avoided crossing between $2^1A'$ and X^1A' states keeping $4p^1$ character until the end of the latter state with an energy $11.5 \text{ kcal mol}^{-1}$. Finally, due to the endergonic nature of this reaction, the intermediate leads toward the $\text{HZn} + \text{SiH}_3$ and $\text{ZnSiH}_3 + \text{H}$ products with calculated energies of 74.0 and $84.0 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectively (see Table 2(b)). The experimental energy for $\text{HZn} + \text{SiH}_3$ products is $70.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ in agreement with that calculated theoretically. We have not calculated transition probabilities yet.

Luna-García et al. [10] found that cadmium in its singlet second excited state ($^1P: 4d^{10} 5s^1 5p^1$) breaks the Si–H bond of silane, creating a barrier of $\sim 89 \text{ kcal mol}^{-1}$ for the ground state. The experimental transition energy between the excited state ($^1P: 4d^{10} 5s^1 5p^1$) and the ground state ($^1S: 4d^{10} 5s^2$) is $124.9 \text{ kcal mol}^{-1}$, which is comparable to the transition energy of $128.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ calculated theoretically (Table 2(b), Figure 9). The formation of the HCdSiH_3 intermediate at the minimum (92 kcal mol^{-1} , 45°) comes with $5p^1$ character, passes through the avoided crossing between $2^1A'$ and X^1A' pathways, and keeps $5p^1$ character until the minimum ($20.7 \text{ kcal mol}^{-1}$, 180°) of the X^1A' state is reached (see Figure 9). Finally, the intermediate is broken reaching the $\text{HCd} + \text{SiH}_3$ and $\text{CdSiH}_3 + \text{H}$ products with calculated energies of 75.5 and 89 kcal mol^{-1} , respectively (see Table 2(b)). The experimental energy for $\text{HCd} + \text{SiH}_3$ is $74.0 \text{ kcal mol}^{-1}$. We have not calculated transition probabilities yet.

Luna-García et al. [9] found that mercury in its singlet second excited state ($^1P: 5d^{10} 6s^1 6p^1$) breaks the Si–H bond of silane, leading to a ground state barrier of $\sim 102 \text{ kcal mol}^{-1}$. The experimental transition energy between the excited state ($^1P: 5d^{10} 6s^1 6p^1$) and the singlet ground state ($^1S: 5d^{10} 6s^2$) is $154.6 \text{ kcal mol}^{-1}$, which agrees to the transition energy of $157.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ theoretically calculated (see Figure 10 and Table 2(b)). The formation of the HHgSiH_3 intermediate arising at the minimum ($106 \text{ kcal mol}^{-1}$, 70°) comes with $6p^1$ character and passes through an avoided crossing between trajectories $2^1A'$ and X^1A' of the energy surfaces maintaining $6p^1$ character. The transition probability [84] at the avoided crossing among the latter states is obtained when mercury is photoexcited to the $\text{Hg } ^1P: 5d^{10} 6s^1 6p^1$ excited state, allowing it to be inserted in silane (SiH_4) molecule. When the reaction pathway passes the crossing point and continues its way has a probability $P = 0.79$ of crossing toward curve X^1A' with $6p^1$ character and a probability of $P = 0.21$ of continuing in the same curve $2^1A'$ (see Figure 10) with $6s^2$ character. When going toward the X^1A' state, it allows the formation of a stable intermediate at the minimum (28 kcal mol^{-1} , 180°) of the state. Finally, the latter is broken and reaches either the $\text{HHg} + \text{SiH}_3$ or $\text{HgSiH}_3 + \text{H}$ products with energies 87.6 and $95.4 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectively.

Luna-García et al. [11] have found that Cadmium in its singlet second excited state ($^1P: 4d^{10} 5s^1 5p^1$) breaks the Ge–H bond of germane, while producing a ground state

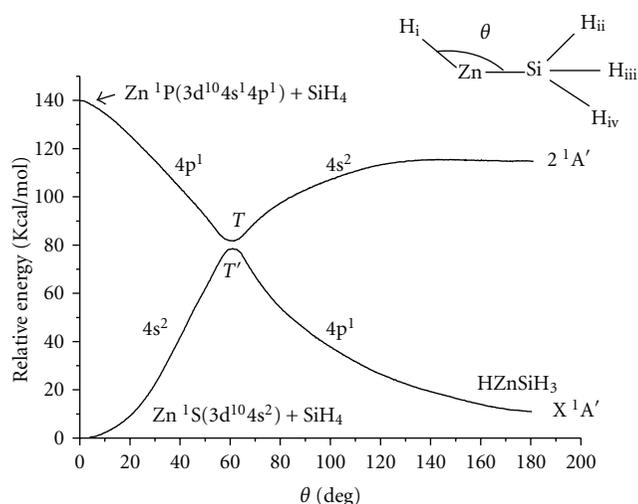


FIGURE 8: Potential energy curves of the $\text{Zn}(^1S, ^1P)$ interaction with SiH_4 as a function of the insertion angle (θ) towards the HZnSiH_3 intermediate product. The $4p^1$ character follows the path from the second excited state to the minimum in the X^1A' state, where the final products are formed.

barrier of $83.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ (see Figure 11). The experimental transition energy between the excited state ($^1P: 4d^{10} 5s^1 5p^1$) and the ground state ($^1S: 4d^{10} 5s^2$) is $124.9 \text{ kcal mol}^{-1}$, which agrees with the transition energy of $128.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ calculated theoretically (Table 2(c)). The formation of the HCdGeH_3 intermediate at (89 kcal mol^{-1} , 50°) comes with $5p^1$ character and goes by an avoided crossing between the $2^1A'$ and X^1A' states maintaining a $5p^1$ character until the next minimum at ($13.6 \text{ kcal mol}^{-1}$, 180°) (see Figure 11). Finally the intermediate is broken in the $\text{HCd} + \text{GeH}_3$ and $\text{CdGeH}_3 + \text{H}$ products with calculated energies 70.3 and $79.9 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectively. The experimental energy for $\text{HCd} + \text{GeH}_3$ is $68.9 \text{ kcal mol}^{-1}$. We have not calculated the transition probabilities yet.

Luna-García et al. [11] have found that mercury in its excited state ($^1P: 5d^{10} 6s^1 6p^1$) breaks the Ge–H bond of germane, while forming a ground state barrier of $86.1 \text{ kcal mol}^{-1}$. The experimental transition energy between the excited state ($^1P: 5d^{10} 6s^1 6p^1$) and the ground state ($^1S: 5d^{10} 6s^2$) amounts to $154.6 \text{ kcal mol}^{-1}$, in good agreement with the transition energy of $157.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ theoretically calculated (Table 2(c)). The transition probability [84] between the PES is obtained for the reaction $\text{Hg } ^1P(5d^{10} 6s^1 6p^1) + \text{GeH}_4 \rightarrow \text{Hg } ^1S(5d^{10} 6s^2) + \text{GeH}_4$. When mercury is photoexcited to the $\text{Hg } (^1P: 5d^{10} 6s^1 6p^1)$ second excited state, the mercury atom is inserted in germane (GeH_4) molecule. This effect is observed in the minimum (90 kcal mol^{-1} , 60°) of the $2^1A'$ state arriving with $6p^1$ character, where the HHgGeH_3 intermediate is formed. When this intermediate continues its way, it has a probability $P = 0.83$ of crossing toward X^1A' state with $6p^1$ character and a probability of $P = 0.17$ of continuing in the same $2^1A'$ state (see Figure 12) with $6s^2$ character. When going toward the X^1A' state, it leads to the formation of the product at the minimum

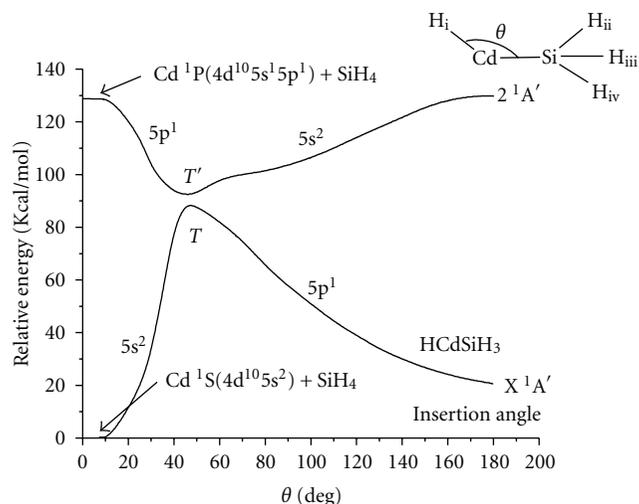


FIGURE 9: Potential energy curves of the Cd(1S , 1P) interaction with SiH_4 as a function of the insertion angle (θ) towards the HCdSiH_3 intermediate product. The $5p^1$ character follows the path from the second excited state to the minimum in the X^1A' state, where the final products are formed.

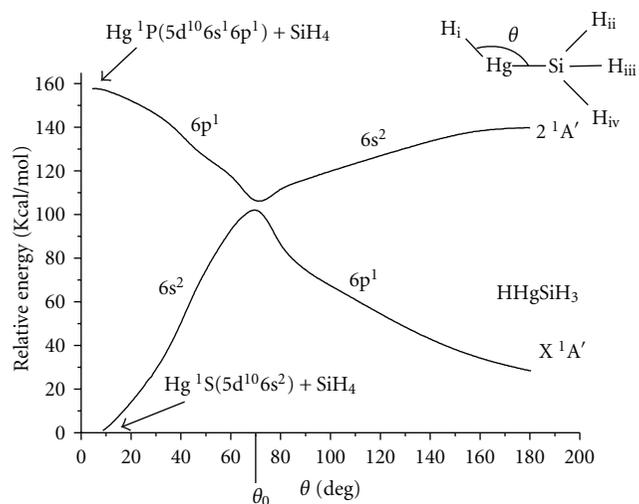


FIGURE 10: Potential energy curves of the Hg(1S , 1P) interaction with SiH_4 as a function of the insertion angle (θ) towards the HHgSiH_3 intermediate product. The $6p_1$ character follows the path from the second excited state to the minimum in the X^1A' state, where the final products are formed.

(21 kcal mol $^{-1}$, 180°) of the state. Finally, the intermediate evolves towards the $\text{HHg} + \text{GeH}_3$ and $\text{HgGeH}_3 + \text{H}$ products with calculated energies 80 and 87.7 kcal mol $^{-1}$, respectively, while the experimental energy for $\text{HHg} + \text{GeH}_3$ is 75.3 kcal mol $^{-1}$.

2.3. Interactions of the Al, Ga Metals with YH_4 . Pacheco-Blas et al. [88] found that the aluminum in its doublet second excited state (2D : $3s^2 3d^1$) breaks the C–H bond of methane, as does the $2^2A'$ state after surpassing an activation barrier of 14.0 kcal mol $^{-1}$ (see Figure 13). The experimental transition

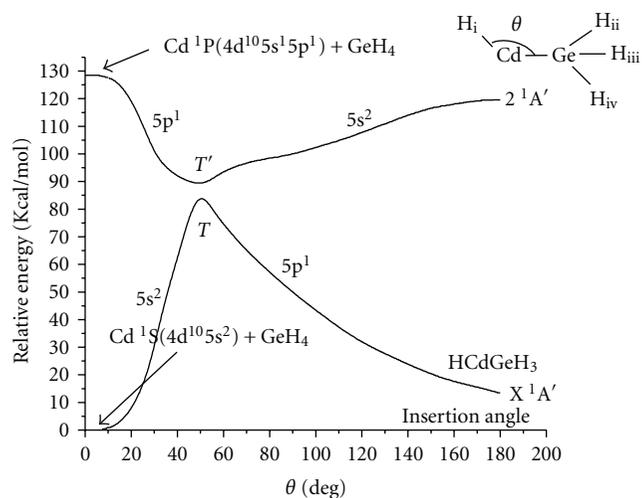


FIGURE 11: Potential energy curves of the Cd(1S , 1P) interaction with GeH_4 as a function of the insertion angle (θ) towards the HCdGeH_3 intermediate product. The $5p^1$ character follows the path from the second excited state to the minimum in the X^1A' state, where the final products are formed.

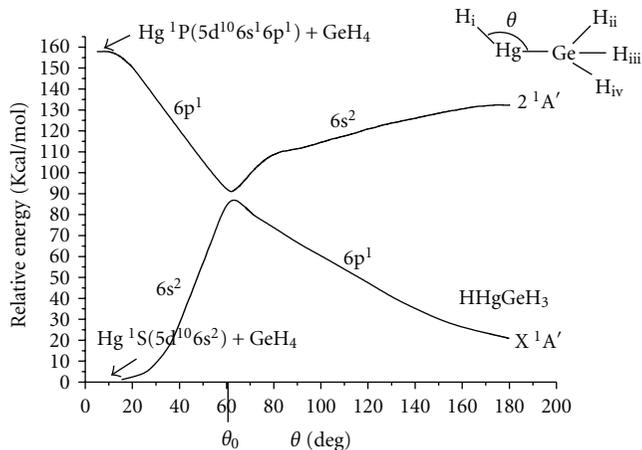


FIGURE 12: Potential energy curves of the Hg(1S , 1P) interaction with GeH_4 as a function of the insertion angle (θ) towards the HHgGeH_3 intermediate product. The $6p_1$ character followed the path from the second excited state to the minimum in the X^1A' state, where the final products are formed.

energy between this second excited state (2D : $3s^2 3d^1$) and the ground state (2P : $3s^2 3p^1$) is 92.5 kcal mol $^{-1}$ and agrees with the transition energy of 93.9 kcal mol $^{-1}$ theoretically calculated (see Table 3(a)). The transition probability [88] among the corresponding PES for the reaction $\text{Al } ^2D(3s^2 3d^1) + \text{CH}_4 \rightarrow \text{Al } ^2P(3s^2 3p^1) + \text{CH}_4$ starts with the formation of the HAICH_3 intermediate and goes through two avoided crossings with the $3^2A'$, $2^2A'$, and X^2A' states. When aluminum is photoexcited to its $\text{Al } ^2D$: $3s^2 3d^1$ second excited state, it is inserted into a C–H bond of methane at the minimum (87 kcal mol $^{-1}$, 20°) in the $3^2A'$ state with $3d^1$ character. Under these conditions, the HAICH_3 intermediate is formed. As the latter continues its path, it

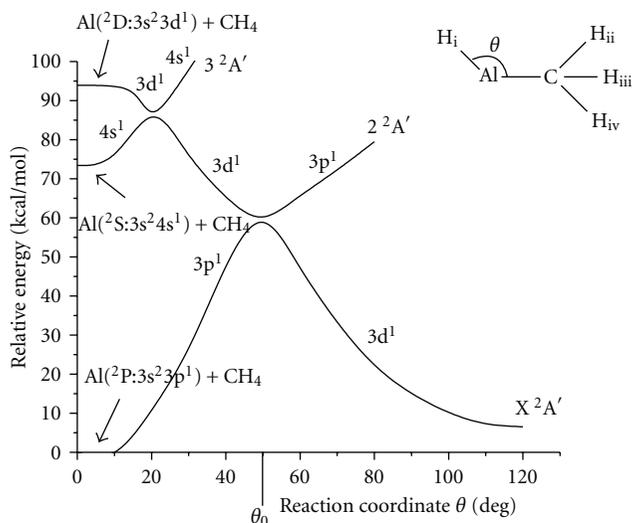


FIGURE 13: Potential energy curves of the Al (2P , 2S , and 2D) interaction with CH_4 versus θ insertion angle toward the AlCH_3 intermediate product. The $3d^1$ character follows the path from the second excited state to the minimum in the X^2A' state, where the final products are formed.

has a probability of 0.85 of crossing toward the $2^2A'$ state with $3d^1$ character going to the $\text{Al } ^2D: 3s^2 4s^1$ first state and a probability of 0.15 of continuing in the same $3^2A'$ state with $4s^1$ character. When the intermediate continues its pathway, there is a probability of 0.89 for crossing from the $2^2A'$ state to the X^2A' with $3d^1$ character (see Figure 13), where the most stable intermediate is found at $\theta = 120^\circ$ and $6.5 \text{ kcal mol}^{-1}$. When this occurs, the final products are reached from the $\text{Al} + \text{CH}_4$ reaction, that is, to say, the intermediate is broken in the $\text{Al} + \text{CH}_3$ and $\text{AlCH}_3 + \text{H}$ products with calculated energies 42.8 and $48.2 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectively. In this case, the corresponding experimental [36] energy is $45.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ in both cases.

Pacheco-Sánchez et al. [14] have found that gallium in its doublet first excited state ($^2S: 4s^2 5s^1$) breaks the C–H bond of methane, producing in the lowest state an activation barrier of $53.7 \text{ kcal mol}^{-1}$. The experimental transition energy among the excited state ($^2S: 4s^2 5s^1$) and the ground state ($^2P: 4s^2 4p^1$) is $69.3 \text{ kcal mol}^{-1}$, in agreement with the transition energy $72.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ theoretically calculated (see Table 3(a)), within the 3 kcal mol^{-1} of tolerance. The transition probability [14] among the corresponding PES for the reaction $\text{Ga } ^2S(4s^2 5s^1) + \text{CH}_4 \rightarrow \text{Ga } ^2P(4s^2 4p^1) + \text{CH}_4$ starts with the formation of the intermediate HGaCH_3 and passes through two avoided crossings with $3^2A'$, $2^2A'$, and X^2A' states. When gallium is photoexcited to its $\text{Ga } ^2S: 4s^2 5s^1$ first excited state, it is inserted into a C–H bond of methane at the minimum (60 kcal mol^{-1} , 25°) in the $3^2A'$ state with $5s^1$ character. Under these conditions, the intermediate product HGaCH_3 is formed. As the latter continues its path, it has a probability of 0.715 [83] (the branching fraction is 0.73 [96]) of crossing toward the $2^2A'$ state with $5s^1$ character going to the $\text{Ga } ^2P: 4s^2 4p^1$ ground state and a probability of 0.285 of continuing by the

same $3^2A'$ state with $4p^1$ character. When the intermediate continues its pathway, there is a probability of 0.46 for crossing from the $2^2A'$ state to X^2A' with $5s^1$ character (see Figure 14), where the most stable intermediate is found at $\theta = 120^\circ$ and $6.1 \text{ kcal mol}^{-1}$. Finally, this intermediate is broken in the products $\text{HGa} + \text{CH}_3$ and $\text{GaCH}_3 + \text{H}$ with calculated energies 40.2 and $45.7 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectively. The corresponding experimental energy is $38.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ in $\text{HGa} + \text{CH}_3$ case.

Pacheco-Sánchez et al. [13] have found that gallium in its doublet first excited state ($^2S: 4s^2 5s^1$) breaks the Si–H bond of silane, overcoming a barrier of $51.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ of the ground state. The experimental transition energy between the excited state ($^2S: 4s^2 5s^1$) and the ground state ($^2P: 4s^2 4p^1$) is $69.3 \text{ kcal mol}^{-1}$, which agrees to the transition energy of $71.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ theoretically calculated (Table 3(b)). The transition probability [13] among the corresponding PES for the reaction $\text{Ga } ^2S(4s^2 5s^1) + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{Ga } ^2P(4s^2 4p^1) + \text{SiH}_4$ starts with the formation of the intermediary molecule HGaSiH_3 passing through two avoided crossings among $3^2A'$, $2^2A'$, and X^2A' states. The probability [85] that it crosses from $3^2A'$ state to $2^2A'$ state is $P = 0.701$ and a probability $P = 0.299$ of continuing along the same $3^2A'$ state. When crossing towards the $2^2A'$ state in its descent, it has a probability $P = 0.685$ of crossing towards the X^2A' state and a probability $P = 0.315$ of continuing along the same $2^2A'$ state (see Figure 15). Finally at the minimum ($6.1 \text{ kcal mol}^{-1}$, 120°) of the X^2A' state, the intermediate is broken into the $\text{HGa} + \text{SiH}_3$ and $\text{GaSiH}_3 + \text{H}$ products with energies 26.1 and $45.3 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectively. The corresponding experimental energy is $24.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ in $\text{HGa} + \text{SiH}_3$ case.

Lefcourt and Ozin [100] optimized geometry of Al-SiH_4 interaction for 2A_1 state in C_{2v} symmetry with the single point SCF energy and calculated that the geometry-optimized structure does not differ very much at all from the initial geometry, a situation that is reflected in the converged energy which is only approximately 1/100 of a hartree lower ($\sim 6.21 \text{ kcal/mol}$) than the single-point value associated with the starting structure. Calculations carried out on systems having the equivalent starting geometry but inhabiting the 2B_1 and 2B_2 electronic states yielded final energies that were considerably higher (0.17 and 0.31 hartree, resp.) than the energy obtained in the 2A_1 optimization.

3. Discussion

We have presented here a series of studies on $X + \text{YCH}_4$ ($X = \text{Cu, Zn, Cd, Ga, Al, Au, Hg}$, and $Y = \text{C, Si, Ge}$) reactions, attempting to identify possible general patterns. The very first study presented, the $\text{Cu} + \text{CH}_4$ reaction was simultaneously being studied experimentally at Toronto University in Canada [32, 33, 101–104], allowing us to make a very close comparison and correlation between their cryogenic experiments and our quantum mechanical calculations. This was due to the fact that Jaime Garcia-Prieto (a member of our group in Mexico) was working with Professor Geoffrey Ozin at Lash Miller Lab. in Toronto

TABLE 3

(a) Metal family (Al, Ga) interacting with methane. Relative energies (kcal mol⁻¹) of the reactants, intermediary HXCH₃ and final products for three lowest states of the metal.

X: metal	Al ^a (² P, ² S, ² D)		Ga ^b (² P, ² S, ² P)	
	ΔE_{Exp}	ΔE_{Cal}	ΔE_{Exp}	ΔE_{Cal}
X(2nd) + CH ₄	92.5	93.9	93.1	93.7
X(1st) + CH ₄	72.24	73.4	69.3	72.7
H + XCH ₃	45.0	48.2		45.7
HX + CH ₃	45.0	42.8	38.9 ^c	40.2
HXCH ₃	...	6.5	4.9 ^d	6.1
X(gs) + CH ₄	0	0	0	0

^aFrom [88]

^bFrom [14]

^cFrom [97]

^dFrom [98].

(b) Metal family (Al, Ga) interacting with silane. Relative energies (kcal mol⁻¹) of the reactants, the HXSiH₃ intermediary and final products for three lowest states of the metals.

X: metal	Al ^a (² P, ² S, ² D)		Ga ^b (² P, ² S, ² P)	
	ΔE_{Exp}	ΔE_{Cal}	ΔE_{Exp}	ΔE_{Cal}
X(2nd) + SiH ₄	92.5		93.1	93.7
X(1st) + SiH ₄	72.24		69.3	71.7
H + XSiH ₃				45.3
HX + SiH ₃			24.5 ^c	26.1
HXSiH ₃		6.21 ^d		6.1
X(gs) + SiH ₄	0	0	0	0

^aFrom [88]

^bFrom [13]

^cFrom [97]

^dFrom [99].

on the photochemical activation of Cu in methane matrices at near-absolute zero conditions. Originally Ozin expected the open shell Cu: ²D excited state to be responsible for methane activation, but our calculations proved that the higher lying ²P was the real culprit, albeit through a series of avoided crossings a fact which was finally acknowledged in the experimental and theoretical papers [32, 60]. Since then our group, mainly through the late Sidonio Castillo and his collaborators, studied a series of transition metals. We have presented here an overview of this line of research although we evidently must accept that the list of metals studied to date is far from exhaustive. This notwithstanding, we provide here enough examples of the mechanism first advanced in our explanation of the Lash Miller Lab experiments of the activation of methane by copper [60, 82]. In short we have advanced a daring hypothesis avoided crossings and transition probabilities for curves of the same symmetry play a systematic and clear-cut role in the activation of methane, silane, and germane. Indeed, we show the evidence that in general, the most stable intermediate has a rather weak binding, thus leading to the products. The potential energy surfaces lead from the reactants climbing to this transition state which requires moderate energies, normally derived

from photoactivation processes and finally yielding the final products (XH + YH₃ or H + XYH₃). To document this, we report the configurations and bond distances as they evolve in each specific case. We kindly refer our readers to access our original papers for details. In any case, our reported energies are compatible with the spectra of reactants, intermediates, and products. For instance, the probabilities for the Ga + CH₄ reaction agree quite well with experimental results [83, 96], whereas those obtained for other systems reported here were widely discussed in the original papers [82–88].

The potential energy surfaces for the coinage metals Cu and Au with silane are rather similar. The main difference lies in the energies of their respective second excited states, making their potential energy wells differ from their respective intermediate complexes onward to the final products. To wit, in the Au + SiH₄ reaction, the minimum at 120 degrees has only a depth of 3.34 kcal/mol, while for Cu + SiH₄ the minimum lies at 100 degrees and is 5.58 kcal/mol deep. These results would make the study of the Ag + SiH₄ reaction all the more desirable, a valid proposition for several other metals. We explicitly state here that our work on these systems is far from complete. Take for instance our results involving Hg which are rather different from

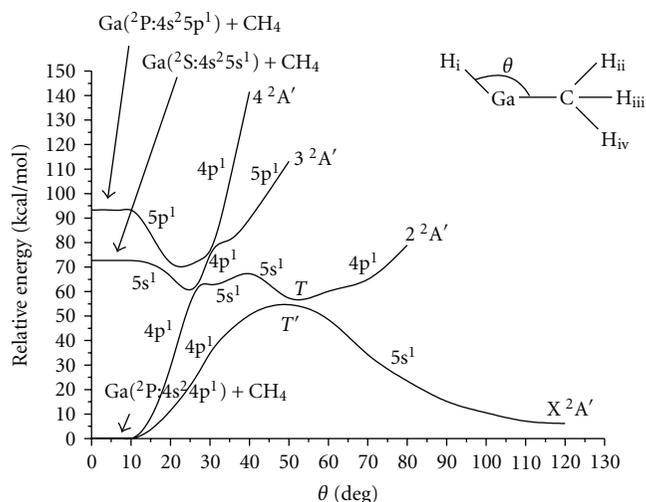


FIGURE 14: Potential energy curves of the interaction of $\text{Ga}(^2\text{P})$, $\text{Ga}(^2\text{S})$, and $\text{Ga}(^2\text{P})$ with CH_4 towards the GaCH_3 intermediate. Energy versus insertion angle (θ). The $5s^1$ character follows the path from the first excited state to the minimum in the X^2A' state, where the final products emerge.

the other metals, thus, naturally deserving closer scrutiny. Perhaps we may tentatively relate this peculiarity of mercury to its particularly stable ground state 1S_0 (with its closed $5d^{10} 6s^2$ valence shell), from which stem the unique dense metal liquid character of mercury, in dire contrast with its solid metal neighbors with stable electronic arrangements. In effect we dare propose that this line of research is both valid and promising and needs much more work and attention, especially so with a close collaboration with cryogenic experiments, as we hope to establish.

Difference of PES of coinage metals interacting with silane is due to the second excited state leading to the reported well depths for the potentials for the ground state. Analogously, the PES of pseudotransition metals interacting with silane is very similar, and the main difference is the 1P singlet energy of the pseudotransition metals at the second excited state. This causes the depth wells of potential ($11.5 \text{ kcal mol}^{-1}$, 180°) for $\text{Zn} + \text{SiH}_4$, while for $\text{Cd} + \text{SiH}_4$ it is ($20.7 \text{ kcal mol}^{-1}$, 180°), and for Hg it is (28 kcal mol^{-1} , 180°), since the initial formation of the intermediate until the product formation.

The methane complexes with Zn and Cd in the second excited state 1P at $\theta = 0$ has energies ~ 141 and $125.6 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectively. The germane complexes with Cd and Hg in the second excited state 1P at $\theta = 0$ have energies 128.5 and $157.6 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectively. The initial excitation energy of the pseudotransition metals yields the depth wells of potential, which is $\sim 25 \text{ kcal mol}^{-1}$ for $\text{Zn} + \text{CH}_4$ and $31.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ $\text{Cd} + \text{CH}_4$. The initial excitation energy of the pseudotransition metals yields the depth wells of potential, which is 13.6 and $21.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ for $\text{Cd} + \text{GeH}_4$ and $\text{Hg} + \text{GeH}_4$, respectively.

Finally, PES of metals $\text{Al } ^2D$ doublet and $\text{Ga } ^2P$ doublet in the second excited state interacting with methane for $\theta = 0$ has energies 93.9 and $93.7 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectively.

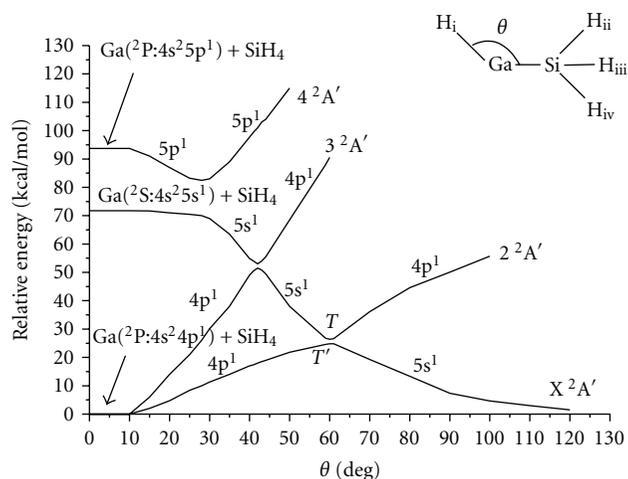


FIGURE 15: Potential energy curves of the interaction of $\text{Ga}(^2\text{P})$, $\text{Ga}(^2\text{S})$, and $\text{Ga}(^2\text{P})$ with SiH_4 towards the GaSiH_3 intermediate. Energy versus insertion angle (θ). The $5s^1$ character followed the path from the first excited state to the minimum in the X^2A' state, where the final products are formed.

The initial energy of the metals yields the depth wells of potential, of 6.5 and $6.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ for $\text{Al} + \text{CH}_4$ and $\text{Ga} + \text{CH}_4$, respectively, and 6.21 taken from reference [100] and $6.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ for $\text{Al} + \text{SiH}_4$ and $\text{Ga} + \text{SiH}_4$, respectively. While the latter result is as expected, in the previous one there is a very small deviation. This is due to the very small energy difference at 2nd excited state between Al and Ga , and to the approximation error carried out by the numerical solutions of the system. In defense of this argumentation, it is the fact that the dissociation energy of the ionic $\text{Al}^+ - \text{CH}_4$ complex has been experimentally reported to be $2120 \pm 105 \text{ cm}^{-1}$ ($6.06 \pm 0.3 \text{ kcal mol}^{-1}$) [99]. Somewhat coincidentally we have obtained the value of $6.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ for the dissociation energy of $\text{Al} + \text{CH}_4$ complex. It is quite remarkable that the dissociation energies for $\text{Al}^+ - \text{CH}_4$ and $\text{Al} + \text{CH}_4$ are quite close, and that the experimental value for this ionic $\text{Al}^+ - \text{CH}_4$ reaction is the expected value for the dissociation energy of $\text{Al} - \text{CH}_4$.

A very important issue is to get the most stable intermediate with the lowest energy on which the breaking of the intermediate is achieved. The products of the reaction emerge at the end from the XA' state, calculated using the parameter values obtained at this minimum.

The intermediate has a much lower energy than the final products due to the endergonic nature of these reactions. Initially, the metal needs a photoexcitation for taking it to an excited state for being inserted in a $Y-H$ bond of the gas molecule, in order to surpass the activation barrier of the ground state for the reaction. After the avoided crossings, the deformed metastable intermediate arrives to the most stable arrangement, having the lowest energy with the optimal geometry. At this low energy arrangement, its internal bond orientation produces a still strong electrostatic repulsion due to the energy gained by the photoexcitation of the metal, greater than the energy of the intermediate. The metal atom

also shares its energy with the carbon and hydrogens. Thus, the new energies of the products cannot be greater than the initial excitation of the metal or lower than the energy of the reactants in their ground state.

The resulting probabilities for the case of Ga + CH₄ are in agreement with previous experimental results [83], whereas those obtained for the other cases are only theoretical predictions.

4. Conclusions

From the theory of transition probabilities at avoided crossings between curves of the same symmetry, we can deduce that the character of the wave function is the same at the beginning of the highest state path than at the minimum of the ground state path after all avoided crossings.

The energy value of the initial state of the metal which eventually leads to the intermediate, as well as the character of the wavefunction is crucial for the product formation. This character corresponds to the dominant excited state of the metal inserting in the gas molecule and is independent of the gas in consideration (methane, silane, or germane).

As expected the wells' potential depth is dependent on the energy level of the metal excited state in consideration, and the pathway is reflected in the character of the wavefunction revealing the electronic configuration of the corresponding excited state. This means that the higher the energy of the metal atom excited state, the deeper the potential energy well at the ground state minimum.

References

- [1] J. P. Daudey, PSHE, a HF-SCF RECP program, based on the original HONDO-76, QCPE program no. 338 by M Dupuis, J. Rys, H. F. King, 1977.
- [2] P. H. Durand and J. C. Barthelat, "A theoretical method to determine atomic pseudopotentials for electronic structure calculations of molecules and solids," *Theoretica Chimica Acta*, vol. 38, no. 4, pp. 283–302, 1975.
- [3] J. C. Barthelat, P. H. Durand, and A. Serafini, "Non-empirical pseudopotentials for molecular calculations," *Molecular Physics*, vol. 33, no. 1, pp. 159–180, 1977.
- [4] J. C. Barthelat, P. H. Durand, A. Serafini et al., "Recent progress of pseudopotentials in quantum chemistry," *Gazzetta Chimica Italiana*, vol. 108, p. 225, 1978.
- [5] M. Pelissier and P. Durand, "Testing the arbitrariness and limits of a pseudopotential technique through calculations on the series of diatoms HF, AlH, HCl, AlF, AlCl, F₂, Cl₂," *Theoretica Chimica Acta*, vol. 55, no. 1, pp. 43–54, 1980.
- [6] R. Carbó, M. Pelissier, J. P. Daudey, and J. Rubio, *GMCP Program Based on the Elementary Jacobi Rotation Algorithm*, 1993.
- [7] B. H. Huron, J. P. Malrieu, and P. Rancurel, "Iterative perturbation calculations of excited ground and excited state energies from multiconfigurational zeroth-order wavefunctions," *Journal of Chemical Physics*, vol. 58, pp. 5745–5759, 1973, CIPSI code written by J. P. Daudey, M. Pelissier, J. P. Malrieu, S. Evangelisti, F. Spiegelmann, and D. Maynau.
- [8] S. Castillo, A. Ramírez-Solís, D. Díaz, E. Poulain, and O. Novaro, "Theoretical study of the activation of methane by photoexcited zinc atoms," *Molecular Physics*, vol. 81, no. 4, pp. 825–836, 1994.
- [9] H. Luna-García, S. Castillo, and A. Ramírez-Solís, "Ab initio study of the reactions of Zn(¹S, ³P, and ¹P) with SiH₄," *Journal of Chemical Physics*, vol. 107, no. 17, pp. 6627–6633, 1997.
- [10] H. Luna-García, S. Castillo, and A. Ramírez-Solís, "Ab initio studies of the reactions of M(¹S, ³P, and ¹P) with SiH₄ (M = Cd, Hg)," *Journal of Chemical Physics*, vol. 110, no. 23, pp. 11315–11322, 1999.
- [11] H. Luna-García, S. Castillo, and A. Ramírez-Solís, "Ab initio studies of the reactions of M(¹S, ³P, and ¹P) with GeH₄ (M = Cd, Hg)," *Journal of Chemical Physics*, vol. 114, no. 6, pp. 2647–2652, 2001.
- [12] H. Luna-García, A. Ramírez-Solís, and S. Castillo, "Ab initio studies of the reactions of Cu(²S, ²D, and ²P) with SiH₄ and GeH₄," *Journal of Chemical Physics*, vol. 116, no. 3, pp. 928–935, 2002.
- [13] J. H. Pacheco-Sánchez, H. Luna-García, and S. Castillo, "Ab initio study of the reactions of Ga(²P, ²S, and ²P) with silane," *Journal of Chemical Physics*, vol. 121, no. 12, pp. 5777–5782, 2004.
- [14] J. H. Pacheco-Sánchez, H. Luna-García, and S. Castillo, "Ab initio study of the reactions of Ga(²P, ²S, and ²P) with methane," *Journal of Chemical Physics*, vol. 120, no. 9, pp. 4240–4246, 2004.
- [15] P. Chaquin, A. Papakondylis, C. Giessner-Prettre, and A. Sevin, "Theoretical study of the quenching of the low-lying excited states of lithium and magnesium by methane," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 94, no. 19, pp. 7352–7357, 1990.
- [16] L. D. Landau, "Theory of energy transfer II," *Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion*, vol. 2, pp. 46–51, 1932.
- [17] C. Zener, "Non-adiabatic crossing of energy levels," *Proceedings of the Royal Society A*, vol. 137, no. 833, pp. 696–702, 1932.
- [18] R. Robertson and A. Gallagher, "Mono- and disilicon radicals in silane and silane-argon dc discharges," *Journal of Applied Physics*, vol. 59, no. 10, pp. 3402–3411, 1986.
- [19] W. M. M. Kessels, A. Leroux, M. G. H. Boogaarts, J. P. M. Hoefnagels, M. C. M. van de Sanden, and D. C. Schram, "Cavity ring down detection of SiH₃ in a remote SiH₄ plasma and comparison with model calculations and mass spectrometry," *Journal of Vacuum Science and Technology A*, vol. 19, no. 2, pp. 467–476, 2001.
- [20] R. Nozawa, H. Takeda, M. Ito, M. Hori, and T. Goto, "In situ observation of hydrogenated amorphous silicon surfaces in electron cyclotron resonance hydrogen plasma annealing," *Journal of Applied Physics*, vol. 85, no. 2, pp. 1172–1177, 1999.
- [21] M. Abe, T. Nakajima, and K. Hirao, "A theoretical study of the low-lying states of the AuSi molecule: an assignment of the excited A and D states," *Journal of Chemical Physics*, vol. 117, no. 17, pp. 7960–7967, 2002.
- [22] N. Toshima, "Core/shell-structured bimetallic nanocluster catalysts for visible-light-induced electron transfer," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 72, no. 1-2, pp. 317–325, 2000.
- [23] J. Westwater, D. P. Gosain, K. Yamauchi, and S. Usui, "Nanoscale silicon whiskers formed by silane/gold reaction at 335 °C," *Materials Letters*, vol. 24, no. 1–3, pp. 109–112, 1995.
- [24] G. E. Moore, "Cramming more components onto integrated circuits," *Electronics*, vol. 38, no. 8, pp. 114–117, 1965.

- [25] R. Solanki, J. Huo, J. L. Freeouf, and B. Miner, "Atomic layer deposition of ZnSe/CdSe superlattice nanowires," *Applied Physics Letters*, vol. 81, no. 20, pp. 3864–3866, 2002.
- [26] J. Westwater, D. P. Gosain, S. Tomiya, S. Usui, and H. Ruda, "Growth of silicon nanowires via gold/silane vapor-liquid-solid reaction," *Journal of Vacuum Science and Technology B*, vol. 15, no. 3, pp. 554–557, 1997.
- [27] K. Shintani and S. Kameoka, "Molecular-dynamics modelling of the tensile deformation of helical nanowires U6.12.1," in *Materials Research Society Symposium Proceedings*, vol. 778, 2003.
- [28] L. Gucci, G. Petö, A. Beck et al., "Gold nanoparticles deposited on SiO₂/Si(100): correlation between size, electron structure, and activity in CO oxidation," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 125, no. 14, pp. 4332–4337, 2003.
- [29] J. Guzman and B. C. Gates, "Catalysis by supported gold: correlation between catalytic activity for CO oxidation and oxidation states of gold," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, no. 9, pp. 2672–2673, 2004.
- [30] M. Valden, X. Lai, and D. W. Goodman, "Onset of catalytic activity of gold clusters on titania with the appearance of nonmetallic properties," *Science*, vol. 281, no. 5383, pp. 1647–1650, 1998.
- [31] G. A. Ozin, J. G. McCaffrey, D. F. McIntosh et al., "Activation of dihydrogen and methane by photoexcited manganese and iron atoms in low temperature matrices," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 56, no. 1, pp. 111–128, 1984.
- [32] J. M. Parnis, S. A. Mitchell, J. García-Prieto, and G. A. Ozin, "Activation of methane by photoexcited copper atoms and the photochemistry of methylcopper hydride in solid methane matrices," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 107, no. 26, pp. 8169–8178, 1985.
- [33] G. A. Ozin, J. G. McCaffrey, and J. M. Parnis, "Photochemistry of transition-metal atoms: reactions with molecular hydrogen and methane in low-temperature matrices," *Angewandte Chemie*, vol. 25, no. 12, pp. 1072–1085, 1986.
- [34] J. M. Parnis and G. A. Ozin, "Photochemical reactions of matrix-isolated aluminum atoms with methane and molecular hydrogen. 1. Methane," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 93, no. 4, pp. 1204–1215, 1989.
- [35] J. M. Parnis and G. A. Ozin, "Photochemical reactions of matrix-isolated aluminum atoms with methane and molecular hydrogen. 2. Molecular hydrogen," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 93, no. 4, pp. 1215–1220, 1989.
- [36] J. M. Parnis and G. A. Ozin, "Photochemical reactions of matrix-isolated aluminum atoms with methane and molecular hydrogen. 3. Structure, bonding, and reactivity," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 93, no. 4, pp. 1220–1225, 1989.
- [37] J. M. Parnis and G. A. Ozin, "Photochemistry of methylcopper hydride, CH₃CuH: wavelength dependence of the product distribution," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 93, no. 10, pp. 4023–4029, 1989.
- [38] S. A. Mitchell, P. A. Hackett, D. M. Rayner, and M. Flood, "Branching ratios for chemical reaction in collisional quenching of excited 5s¹² S_{1/2} gallium atoms," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 86, no. 12, pp. 6852–6861, 1987.
- [39] D. A. Hensher and K. J. Button, *Handbook of Transport and the Environment*, Emerald Group Publishing, 2003.
- [40] J. H. Pacheco-Sánchez, *Ab initio studies for C–H bond breaking of the methane molecule (CH₄) and for Si–H bond breaking of the silane molecule (SiH₄)*, Ph.D. thesis, Universidad Autónoma Metropolitana, (UAM-A), 2004.
- [41] M. Yasuda, Y. Onishi, M. Ueba, T. Miyai, and A. Baba, "Direct reduction of alcohols: highly chemoselective reducing system for secondary or tertiary alcohols using chlorodiphenylsilane with a catalytic amount of indium trichloride," *Journal of Organic Chemistry*, vol. 66, no. 23, pp. 7741–7744, 2001.
- [42] S. Das, D. Addis, S. Zhou, K. Junge, and M. Beller, "Zinc-catalyzed reduction of amides: unprecedented selectivity and functional group tolerance," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 132, no. 6, pp. 1770–1771, 2010.
- [43] F. Lehmann and M. Scobie, "Rapid and convenient microwave-assisted synthesis of primary amines via reductive N-alkylation of methyl carbamate with aldehydes," *Synthesis*, no. 11, pp. 1679–1681, 2008.
- [44] Y. Kanazawa and H. Nishiyama, "Conjugate reduction of α , β -unsaturated aldehydes with rhodium(bis-oxazolinyl-phenyl) catalysts," *Synlett*, no. 19, pp. 3343–3345, 2006.
- [45] Y. Sumida, H. Yorimitsu, and K. Oshima, "Palladium-catalyzed preparation of silyl enolates from α , β -unsaturated ketones or cyclopropyl ketones with hydrosilanes," *Journal of Organic Chemistry*, vol. 74, no. 20, pp. 7986–7989, 2009.
- [46] H. A. Malik, G. J. Sormunen, and J. Montgomery, "A general strategy for regiocontrol in nickel-catalyzed reductive couplings of aldehydes and alkynes," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 132, no. 18, pp. 6304–6305, 2010.
- [47] K. Sa-Ei and J. Montgomery, "Highly diastereoselective preparation of anti-1,2-diols by catalytic addition of alkynylsilanes to α -silyloxyaldehydes," *Organic Letters*, vol. 8, no. 20, pp. 4441–4443, 2006.
- [48] G. S. Girolami, T. B. Rauchfuss, and R. J. Angelici, *Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, Calif, USA, 1999.
- [49] R. Venkatasubramanian, R. T. Pickett, and M. L. Timmons, "Epitaxy of germanium using germane in the presence of tetramethylgermanium," *Journal of Applied Physics*, vol. 66, no. 11, pp. 5662–5664, 1989.
- [50] E. Woelk, D. V. Shenai-Khatkhate, R. L. DiCarlo Jr. et al., "Designing novel organogermanium OMVPE precursors for high-purity germanium films," *Journal of Crystal Growth*, vol. 287, no. 2, pp. 684–687, 2006.
- [51] A. H. Mahan, L. M. Gedvilas, and J. D. Webb, "Si-H bonding in low hydrogen content amorphous silicon films as probed by infrared spectroscopy and x-ray diffraction," *Journal of Applied Physics*, vol. 87, no. 4, pp. 1650–1658, 2000.
- [52] F. C. Marques, P. Wickboldt, D. Pang, J. H. Chen, and W. Paul, "Stress and thermomechanical properties of amorphous hydrogenated germanium thin films deposited by glow discharge," *Journal of Applied Physics*, vol. 84, no. 6, pp. 3118–3124, 1998.
- [53] W. A. Turner, S. J. Jones, D. Pang et al., "Structural, optical, and electrical characterization of improved amorphous hydrogenated germanium," *Journal of Applied Physics*, vol. 67, no. 12, pp. 7430–7438, 1990.
- [54] R. A. Street, *Hydrogenated Amorphous Silicon*, Cambridge University Press, New York, NY, USA, 1991.
- [55] J. Robertson, "Deposition mechanism of hydrogenated amorphous silicon," *Journal of Applied Physics*, vol. 87, no. 5, pp. 2608–2617, 2000.
- [56] A. R. Badzian, P. K. Bachmann, T. Hartnett, T. Badzian, and R. Messier, "Amorphous hydrogenated carbon films," in *Proceedings of the E-MRS Meeting*, P. Koidl and P. Oelhafen, Eds., vol. 17, p. 63, Stasbourg, France, June 1987.
- [57] F. Demichelis, M. Fanciulli, G. Kaniadakis et al., "Amorphous hydrogenated carbon films," in *Proceedings of the E-MRS*

- Meeting, P. Koidl and P. Oelhafen, Eds., vol. 17, p. 213, Stasbourg, France, June 1987.
- [58] J. Reyes-Mena, J. González-Hernandez, R. Asomoza et al., "Amorphous hydrogenated carbon films," in *Proceedings of the E-MRS Meeting*, P. Koidl and P. Oelhafen, Eds., vol. 17, p. 229, Stasbourg, France, June 1987.
- [59] J. C. Angus, "Amorphous hydrogenated carbon films," in *Proceedings of the E-MRS Meeting*, P. Koidl and P. Oelhafen, Eds., vol. 17, p. 179, Stasbourg, France, June 1987.
- [60] S. Castillo, E. Poulain, and O. Novaro, "A theoretical study of the photochemistry of methylcopper hydride: II. Formation and stability of the HCuCH_3 intermediate complex," *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 40, pp. 577–585, 1991.
- [61] J. H. Wang, H. Umemoto, A. W. K. Leung, and W. H. Breckenridge, "Reactions of $\text{Zn}(4s4p^3P_1)$ and $\text{Cd}(5s5p^3P_1)$ with SiH_4 ," *Journal of Chemical Physics*, vol. 104, no. 23, pp. 9401–9407, 1996.
- [62] J. Perrin, M. Shiratani, P. Kae-Nune, H. Videlot, J. Jolly, and J. Guillon, "Surface reaction probabilities and kinetics of H, SiH_3 , Si_2H_5 , CH_3 , and C_2H_5 during deposition of a-Si:H and a-C:H from H_2 , SiH_4 , and CH_4 discharges," *Journal of Vacuum Science and Technology A*, vol. 16, no. 1, pp. 278–289, 1998.
- [63] A. G. Ramirez and R. Sinclair, "Wear effects on microstructural features of amorphous-carbon thin films," *Surface and Coatings Technology*, vol. 94–95, pp. 549–554, 1997.
- [64] C. Velasco-Santos, A. L. Martínez-Hernández, A. Consultchi, R. Rodríguez, and V. M. Castaño, "Naturally produced carbon nanotubes," *Chemical Physics Letters*, vol. 373, no. 3–4, pp. 272–276, 2003.
- [65] T. Taguchi, M. Morikawa, Y. Hiratsuka, and K. Toyoda, "Amorphous hydrogenated carbon films," in *Proceedings of the E-MRS Meeting*, P. Koidl and P. Oelhafen, Eds., vol. 17, p. 123, Stasbourg, France, June 1987.
- [66] W. M. M. Kessels, A. H. M. Smets, D. C. Marra, E. S. Aydil, D. C. Schram, and M. C. M. van de Sanden, "On the growth mechanism of a-Si:H," *Thin Solid Films*, vol. 383, no. 1–2, pp. 154–160, 2001.
- [67] W. M. M. Kessels, R. J. Severens, A. H. M. Smets et al., "Hydrogenated amorphous silicon deposited at very high growth rates by an expanding Ar- H_2 - SiH_4 plasma," *Journal of Applied Physics*, vol. 89, no. 4, pp. 2404–2413, 2001.
- [68] K. Winer, "Chemical-equilibrium model of optimal a-Si:H growth from SiH_4 ," *Physical Review B*, vol. 41, no. 11, pp. 7952–7954, 1990.
- [69] W. H. Breckenridge, "Activation of H-H, Si-H, and C-H bonds by nsnp excited states of metal atoms," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, no. 36, pp. 14840–14855, 1996.
- [70] B. L. Kickel and P. B. Armentrout, "Reactions of Fe+, Co+, and Ni+ with silane. Electronic state effects, comparison to reactions with methane, and M+- SiH_x ($x = 0-3$) bond energies," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 117, no. 2, pp. 764–773, 1995.
- [71] B. L. Kickel and P. B. Armentrout, "Guided ion beam studies of the reactions of group 3 metal ions (Sc+, Y+, La+, and Lu+) with silane. Electronic state effects, comparison to reactions with methane, and M+- SiH_x ($x = 0-3$) Bond Energies," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 117, no. 14, pp. 4057–4070, 1995.
- [72] A. Ferhati, T. B. McMahon, and G. Ohanessian, "Activation of silane by W^+ in the gas phase: fourier-transform Ion cyclotron resonance and ab initio theoretical studies," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 118, no. 25, pp. 5997–6009, 1996.
- [73] P. E. M. Siegbahn, M. Svensson, and R. H. Crabtree, "A theoretical study of mercury photosensitized reactions," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 117, no. 25, pp. 6758–6765, 1995.
- [74] J. F. Harrod, T. Ziegler, and V. Tschinke, "Theoretical study of $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{H})(\text{SiH}_3)$ and $\text{Cp}_2\text{TiSiH}_2$ and their possible role in the polymerization of primary organosilanes," *Organometallics*, vol. 9, no. 4, pp. 897–902, 1990.
- [75] T. D. Tilley and H. G. Woo, "Dehydrogenative polymerization of silanes to polysilanes by zirconocene and hafnocene catalysts. A new polymerization mechanism," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 111, no. 20, pp. 8043–8044, 1989.
- [76] G. W. Parshall, *Homogeneous Catalysis: the Application and Chemistry of Catalysis by Soluble Transition Metal Complexes*, John Wiley & Sons, New York, NY, USA, 1992.
- [77] P. Braunstein and M. J. Knorr, "Reactivity of the metal-silicon bond in organometallic chemistry," *Journal of Organometallic Chemistry*, vol. 500, no. 1–2, pp. 21–38, 1995.
- [78] E. C. Zybilla and C.Y. Liu, "Metal silicon multiple bonds: new building blocks for organic synthesis," *Synlett*, vol. 7, pp. 687–699, 1995.
- [79] F. C. Marques, P. Wickboldt, D. Pang, J. H. Chen, and W. Paul, "Stress and thermomechanical properties of amorphous hydrogenated germanium thin films deposited by glow discharge," *Journal of Applied Physics*, vol. 84, no. 6, pp. 3118–3124, 1998.
- [80] S. Castillo, *Theoretical study of the methane activation by excited atoms of copper (2S , 2D , and 2P) and Zinc (1S , 1P , and 3P)*, Ph.D. thesis, Universidad Nacional Autonoma de Mexico (UNAM), 1992.
- [81] H. M. Luna-García, *Molecular studies about the reaction mechanism for the formation of metal-silicon and metal germanium materials*, Ph.D. thesis, Universidad Autonoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco (UAM-A), 2003.
- [82] J. H. Pacheco-Sánchez and O. Novaro, "Transition probabilities found for $\text{M} + \text{CH}_4$ reactions ($\text{M} = \text{zinc, copper}$)," *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 108, no. 10, pp. 1645–1652, 2008.
- [83] J. H. Pacheco-Sánchez, S. Castillo, H. Luna-García, and O. Novaro, "Transition probabilities on $\text{Ga} (^2S, \text{ and } ^2P) + \text{CH}_4$ reactions," *Journal of Chemical Physics*, vol. 126, no. 10, Article ID 106103, 2007.
- [84] O. Novaro, M. A. Pacheco-Blas, and J. H. Pacheco-Sánchez, "Avoided crossings in metal (M)—gas (X) reactions ($\text{M} = \text{Hg}$, and $\text{X} = \text{SiH}_4, \text{GeH}_4$)," *Theoretical Chemistry Accounts*, vol. 126, no. 3, pp. 109–116, 2010.
- [85] J. H. Pacheco-Sánchez, S. Castillo, H. Luna-García, and O. Novaro, "Landau-zener theory for avoided crossings applied to the gallium-silane reactions," *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 107, no. 15, pp. 3053–3060, 2007.
- [86] A. Ramírez-Solis and S. Castillo, " C_{3v} versus C_{2v} $\text{Cd}(^1S, ^3P, ^1P) - \text{CH}_4$ van der Waals complexes: a variational and perturbational multireference configuration interaction study," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 98, no. 10, pp. 8065–8069, 1993.
- [87] J. H. Pacheco-Sánchez, H. M. Luna-García, L. M. García-Cruz, and O. Novaro, "Transition probabilities for the $\text{Au} (^2S, ^2D, \text{ and } ^2P)$ with SiH_4 reaction," *Journal of Chemical Physics*, vol. 132, no. 4, Article ID 044301, 2010.

- [88] M. A. Pacheco-Blas, O. A. Novaro, and J. H. Pacheco-Sánchez, "A theoretical approach to the photochemical activation of matrix isolated aluminum atoms and their reaction with methane," *Journal of Chemical Physics*, vol. 133, no. 17, Article ID 174307, 2010.
- [89] H. Eyring, *Quantum Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, NY, USA, 1944.
- [90] L. Rosenkewitsch, "Zur theorie des Durchschlags von dielektriken," *Journal of Physics-USSR*, vol. 1, p. 426, 1932.
- [91] F. Colmenares, J. G. McCaffrey, and O. Novaro, "Quenching of excited 1P1 state atomic zinc by molecular nitrogen: a matrix-isolation spectroscopy/quantum chemical calculation study," *Journal of Chemical Physics*, vol. 114, no. 22, pp. 9911–9918, 2001.
- [92] J. H. Pacheco, A. Bravo, and O. Novaro, "An ab initio study of platinum hydrogen interaction," *Revista Mexicana de Fisica*, vol. 52, no. 5, pp. 394–397, 2006.
- [93] C. E. Moore, *Atomic Energy Levels*, U.S. National Bureau of Standards, Washington, DC, USA, 1971.
- [94] K. P. Huber and G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure IV. Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostran, Princeton, NJ, USA, 1979.
- [95] S. Castillo, A. Ramírez-solís, and E. Poulain, "Theoretical study of the reaction of Cd(¹S, ³P, ¹P) with the methane molecule," *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 48, no. 27, pp. 587–598, 1993.
- [96] K. Lee, H. S. Son, S. C. Bae, and J. K. Ku, "Collisional quenching of Ga(5p) atoms by H₂, D₂ and CH₄," *Chemical Physics Letters*, vol. 288, no. 2–4, pp. 531–537, 1998.
- [97] M. Kronekvist, A. Langerquist, and H. Neuhaus, "The A¹Π–¹Σ⁺ transition in the spectra of GaH and GaD," *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 39, no. 3, pp. 516–518, 1971.
- [98] H. J. Himmel, A. J. Downs, and T. Greene, "Reactions of ground state and electronically excited atoms of main group elements: a matrix perspective," *Chemical Reviews*, vol. 102, no. 11, pp. 4191–4241, 2002.
- [99] P. R. Kemper, J. Bushnell, M. T. Bowers, and G. I. Gellene, "Binding between ground-state aluminum ions and small molecules: Al⁺ · (H₂/CH₄/C₂H₂/C₂H₄/C₂H₆)_n. Can Al⁺ insert into H₂?" *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 102, no. 44, pp. 8590–8597, 1998.
- [100] M. A. Lefcourt and G. A. Ozin, "Aluminum(2P)-silane complex and photoreversible oxidative addition/reductive elimination reaction Al(2P){SiH₄} .tautm. SiH₃AlH. 1. Al(2P){SiH₄} complex," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 95, no. 7, pp. 2616–2623, 1991.
- [101] G. A. Ozin, D. F. McIntosh, S. A. Mitchell, and J. García-Prieto, "Methane activation. Photochemical reaction of copper atoms in solid methane," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 103, no. 6, pp. 1574–1575, 1981.
- [102] J. M. Parnis and G. A. Ozin, "Photochemistry of methyl-copper hydride, CH₃CuH: wavelength dependence of the product distribution," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 93, no. 10, pp. 4023–4029, 1989.
- [103] R. A. Poirier, G. A. Ozin, D. F. McIntosh, I. G. Csizmadia, and R. Daudel, "Structure and bonding of H₃CCuH," *Chemical Physics Letters*, vol. 101, no. 3, pp. 221–228, 1983.
- [104] G. A. Ozin and J. G. McCaffrey, "Photoinduced reductive elimination of iron atoms and methane from CH₃FeH," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 104, no. 25, pp. 7351–7352, 1982.