



UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

Unidad Iztapalapa

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Departamento de Química

**Estudio Teórico de la Activación de
H₂ y Etileno en Catalizadores de Pt,
PtAu, y sus Implicaciones en la
Hidrogenación Selectiva de
Compuestos Orgánicos**

**Tesis que para obtener el grado de Doctor en Ciencias
presenta el**

M. en Q. Armando Cruz Torres

México, D.F., Julio del 2002

Dedicatorias

A mis padres,
por haberme dado la vida
y por el amor que me han brindado

A Lety por ser el amor de mi vida
y por todo el apoyo que me ha dado

A mis hijos:
Ingrid Daniela, Erick Armando y Tania Leticia,
porque son la felicidad que tengo, porque han vivido en
todas mis esperanzas, en todos mis sueños, en toda mi vida

A mis hermanos David, Gloria, Margarita, Mary y Gerardo,
por su cariño.

A mis sobrinos
Y... a toda mi familia

Agradecimientos

Quiero expresar mi agradecimiento al Dr. Enrique Poulain, director de esta Tesis, por todo lo que ha hecho para mi superación académica y por la amistad que me ha brindado, así como también a la Dra. Gloria del Angel, por la dirección de esta Tesis, de quien he recibido un gran apoyo, valiosa crítica y una sincera amistad.

Deseo hacer patente mi reconocimiento a los sinodales de mi examen: Dr. Ricardo Gómez, Dr. Marcelo Galvan, Dr. Emilio Orgaz, Dr. Juvencio Robles, y Dr. Renato Contreras, por la cuidadosa revisión del trabajo y por sus valiosos consejos para mejorarlo.

También agradezco al Dr. Sidonio Castillo, un buen amigo, quien hizo posible la realización de gran parte de los cálculos que se presentan en esta tesis y por sus valiosas sugerencias y comentarios en el trabajo realizado, y a la Dra. Virineya Bertin por sus acertadas críticas y opiniones acerca de este trabajo y el apoyo concedido.

A la Dra. Ma. Esther Ruiz Santoyo, agradezco muy particularmente su estimación y todo su apoyo en los momentos difíciles e iniciales de este trabajo.

Además agradezco al Dr. Miguel Castro, con quien he colaborado en algunos artículos, por su gran ayuda en la realización de esta Tesis, así como por sus atinados comentarios.

De igual manera van mis agradecimientos para mis colegas y amigos, los Drs: Raúl Alvarez, Annia Galano y Graciela Bravo, por su ayuda incondicional para llevar a buen término este trabajo, así como al Dr. Esteban López, por su valioso apoyo y ayuda.

A todos mis amigos y compañeros del Instituto Mexicano del Petróleo, quienes no se mencionan pero están presentes en el desarrollo de la Tesis.

Agradezco a la División de Ciencias Básicas e Ingeniería de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, en donde fue realizado el presente trabajo. Al Instituto Mexicano del Petróleo y autoridades de esa institución por todas las facilidades prestadas en la realización de la Tesis, y muy especialmente al apoyo económico otorgado a través del Proyecto FIES-96-30-III, así como al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt), quien me otorgó una beca para iniciar esta Tesis.

INDICE

Capítulo 1	1
INTRODUCCIÓN	
Capítulo 2	9
CAPTURA Y DISOCIACIÓN DE LA MOLÉCULA DE HIDRÓGENO POR CÚMULOS DE PLATINO Pt_n ($n=2,3,4$)	
2.1 Introducción	9
2.2 Estudio de pequeños cúmulos de Pt con la molécula de hidrógeno	9
2.3 Método de cálculo	9
2.4 Resultados	11
2.5 Sistema Pt_2-H_2	11
2.5.1 Acercamiento paralelo del sistema Pt_2-H_2	12
2.5.1.1 Singuletes	13
2.5.1.2 Mecanismos considerados para explicar la interacción Pt_2-H_2	13
2.5.2 Tripletes	15
2.6 Acercamiento perpendicular del sistema Pt_2-H_2	15
2.7 Conclusiones de la interacción Pt_2H_2	19
2.8 Quimisorción de H_2 por Cúmulos de Pt_3	20
2.8.1 Antecedentes	20
2.8.2 Resultados	23
2.8.2.1 Sistemas Pt_3-H_2 y Pd_3-H_2	24
2.9 Quimisorción de H_2 por Cúmulos de Pt_4	33
2.9.1 Estados tripletes	34
2.9.2 Estados singuletes de capa abierta y capa cerrada	38
2.9.3 Comparación de los sistemas Pt_4-H_2 y Pd_4-H_2	43
2.9.4 Conclusiones para las interacciones Pt_3-H_2 y Pt_4-H_2	45

Capítulo 3	50
 ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE H₂ POR CÚMULOS DE AuPt	
3.1	Átomo de Au 50
3.2	Sistema AuH 50
3.3	Sistema Au-H ₂ 51
3.4	Sistema AuPt 51
3.5	Sistema AuPt-H ₂ 51
3.6	Sistema AuPt ₂ -H ₂ 57
3.7	Conclusiones de los sistemas AuPt-H ₂ y AuPt ₂ -H ₂ 61
Capítulo 4	63
 ESTUDIO TEÓRICO DE LA INTERACCIÓN DE LOS SISTEMAS Pt₂Au - y PtAu₂ CON LA MOLÉCULA DE HIDRÓGENO	
4.1	Antecedentes 63
4.2	Procedimiento computacional 64
4.3	Resultados 65
4.3.1	Sistema Pt ₃ -H ₂ 65
4.3.2	Sistema Au(v)Pt(s)Pt(s)-H ₂ 68
4.3.3	Sistema Pt(v)Pt(s)Au(s)-H ₂ 70
4.3.4	Sistema Pt(v)Au(s)Au(s)-H ₂ 70
4.4	Conclusiones 75
Capítulo 5	77
 INTERACCIÓN DE CÚMULOS DE Pt₃(100) y Pt₃(111) CON LA MOLÉCULA DE ETILENO	
5.1	Antecedentes 77
5.2	Metodología 80
5.3	Resultados 81

5.4	Pt ₃ -C ₂ H ₄ modo de coordinación perpendicular	83
5.4.1	Cúmulo de Pt ₃ (100)	83
5.4.2	Cúmulo de Pt ₃ (111)	87
5.5	Pt ₃ -C ₂ H ₄ modo de coordinación coplanar	90
5.5.1	Cúmulo de Pt ₃ (100)	90
5.5.2	Cúmulo de Pt ₃ (111)	93
5.6	Conclusiones	97

Capítulo 6 99

ESTUDIO TEÓRICO DE LA INTERACCIÓN DE Pt₂Au - y PtAu₂-CON EL ETILENO

6.1	Antecedentes	99
6.2	Procedimiento computacional	99
6.3	Resultados	100
6.3.1	Sistema Pt ₃ -etileno	100
6.3.2	Sistemas Pt ₂ Au-etileno	100
6.3.2.1	Sistema Au(v)-Pt(s)Pt(s)-C ₂ H ₄	100
6.3.2.2	Sistema Pt(v)-Au(s)Pt(s)-C ₂ H ₄	102
6.3.3	Sistemas PtAu ₂ -etileno	103
6.3.3.1	Sistema Au(v)-Pt(s)Au(s)-C ₂ H ₄	103
6.3.3.2	Sistema Pt(v)-Au ₂ (s)-C ₂ H ₄	103
6.4	Conclusiones	106

Capítulo 7 110

CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS

BIBLIOGRAFIA	117
---------------------	-----

ANEXO	122
MÉTODO DE CÁLCULO	125
1.1 Introducción	125
1.2 Aproximación de Born-Oppenheimer	126
1.3 Método de Hartree-Fock	128
1.3.1 Orbitales espaciales y Espín orbitales	129
1.3.2 Determinantes de Slater	129
1.3.3 Ecuaciones de Hartree-Fock	131
1.3.4 Interpretación Física de las Ecuaciones de Hartree-Fock	139
1.3.5 Energía de correlación Electrónica	141
1.4 Método de interacción de configuraciones	142
1.4.1 Cálculo de la energía de Correlación mediante el Método Variacional	144
1.4.2 Teoría de Perturbaciones de Muchos Cuerpos	146
1.4.3 Teoría de Perturbaciones de Moller-Plesset	149
1.4.4 El Método CIPSI	149
1.5 Pseudopotenciales Atómicos	153
1.6 Teoría de Funcionales de la Densidad	158

CAPITULO 1

INTRODUCCION

El estudio de la absorción y adsorción de gases en pequeños agregados de metales de transición, utilizando métodos teóricos *ab initio*, ha tenido un importante desarrollo en los últimos años, debido a que más allá de los métodos experimentales es una forma de caracterizar, desde el punto de vista electrónico, sitios catalíticos, de establecer los mecanismos de ab/ adsorción y de describir e interpretar las propiedades de las superficies metálicas, que por su extensión quedan fuera de la mayor parte de las posibilidades actuales de estudio [1-4].

La caracterización con moléculas sonda en estudios experimentales es difícil de realizar en catalizadores industriales ya que normalmente se preparan con contenidos metálicos demasiado bajos (0.3 a 0.5 % en peso), los cuales quedan fuera del rango de aplicación de muchos equipos. Además, otra dificultad de la caracterización experimental se debe a que se requiere una considerable cantidad de hidrógeno adsorbida en la superficie del metal, para lograr observar difracción, o lograr modificar los patrones de difracción del metal puro.

Entre los metales utilizados para preparar catalizadores, el platino tiene especial interés por su uso extensivo en la industria, debido a que este metal adsorbe y activa con facilidad muchos tipos de moléculas orgánicas e inorgánicas. La utilización de Pt permite obtener catalizadores de muy alta dispersión (95% en los de Reformación de gasolina), por lo tanto, los cristales de Pt son muy pequeños en estos sistemas: inferiores o iguales a 10 Å. Este tamaño de cristal asegura que gran parte de los átomos de Pt están en la superficie de los cristales del metal. A pesar del pequeño tamaño de los cristales del catalizador, las diferentes distancias entre átomos de platino tienen valores muy similares a los que se determinan en láminas y cristales mayores del metal, 2.72 Å, 2.76 Å o 2.775 Å [5,6]. Las distancias Pt-Pt en los catalizadores han sido determinadas por estudios EXAFS (Extended

X-ray Absorption Fine Structure). Estos valores son muy parecidos a los determinados en láminas de Pt por difracción de rayos X, 2.77 Å y 2.75 Å [7]. Así, las distancias entre dos platinos adyacentes en los catalizadores no se modifican en forma significativa por la presencia de un segundo metal. Por el contrario, en los catalizadores se observa una disminución importante del número de coordinación del Pt, comparado con láminas de Pt: de 12 a 3.3 o 3.2. Este hecho se debe, según algunos autores [5,6], a la presencia de partículas de Pt muy pequeñas en el catalizador, del orden de cinco átomos metálicos, en las cuales tres o cuatro de ellos están en contacto con el oxígeno del soporte.

Los catalizadores de Pt son muy activos, pero se desactivan con cierta rapidez, debido a la producción de compuestos precursores de coque, el que gradualmente bloquea la acción del catalizador. Se ha comprobado que la adición de un segundo metal al catalizador contribuye a estabilizarlo en reacciones de reformación de hidrocarburos sin que la actividad resulte demasiado afectada [6,8]. Además la presencia de un segundo elemento metálico puede minimizar las reacciones no deseables para dar como resultado global un incremento en la formación de los productos deseados. Por ejemplo, en la industria de Química Fina se añade un segundo metal para orientar la selectividad de la reacción hacia un producto de especial interés industrial [9-11]. El Au es uno de los metales empleados en Química Fina, a pesar de que el Au puro es un metal que no reacciona, ni adsorbe hidrógeno molecular [8,12] y mucho menos lo disocia; sin embargo el Au es capaz de adsorber átomos de H si se encuentra en presencia de otro metal (ejemplo: el Pt que sí disocia al H₂).

Schwank y colaboradores [11] al estudiar el sistema Pt-Au, han mostrado que la selectividad de las reacciones de hidrogenación de hidrocarburos depende de la relación molar Pt/Au. Observaron que la quimisorción de H₂ disminuye drásticamente al aumentar el contenido de Au. Explicaron los cambios como efectos geométricos: el Au depositado sobre átomos de Pt bloquea los sitios activos, y/o disminuye el área activa de Pt. Sin embargo, el espectro TPR (Reducción a Temperatura Programada) de los catalizadores de mayor relación Pt/Au muestra poca interacción Pt-Au, mientras que aumentando el contenido de Au la interacción entre los metales también aumenta.

Investigadores de nuestro laboratorio [10] han estudiado los sistemas Pt y AuPt. Se utilizaron pequeñas cantidades de Au para modificar la selectividad de los catalizadores Pt/sílice. Las cantidades relativas de Au y Pt fueron elegidas con el propósito de evitar la aleación de ambos metales, para resaltar posibles efectos geométricos del Au sobre la actividad del Pt, siguiendo el diagrama de fases Au-Pt [13].

La reacción de prueba fue la hidrogenación de la Carvona (p-meta-6,8-dien-2-ona). Esta molécula está formada por un ciclo de 6 átomos de C, con un enlace doble entre dos C del ciclo y otro enlace C=C en el exterior del ciclo, en un grupo propenil. Otro de los C del ciclo tiene un enlace doble con un átomo de oxígeno. Estos tres enlaces dobles se pueden hidrogenar obteniéndose diferentes productos de interés comercial. En las condiciones de trabajo no se logra hidrogenar el tercer enlace entre C y O. Respecto a los enlaces C=C, se encuentra que en los catalizadores monometálicos de Pt con partículas de Pt grandes, la selectividad se orienta hacia la hidrogenación parcial (del enlace externo al ciclo). En cambio, en las partículas de Pt más pequeñas de dichos catalizadores, se presenta la hidrogenación simultánea de ambos enlaces C=C.

Estos resultados experimentales pueden explicarse considerando que la hidrogenación de los dos tipos de enlace C=C tiene lugar en átomos de Pt cuya coordinación es diferente. Los sitios de hidrogenación del enlace externo (hidrogenación parcial), por una parte, son aquéllos con la coordinación Pt-Pt más alta: los platinos de las caras del cristal, que son los sitios que predominan en las partículas grandes. En cambio, la hidrogenación de ambos enlaces ocurre en los sitios de coordinación Pt-Pt más bajo: vértices y aristas del cristal, que predominan en las partículas más pequeñas de Pt.

Por otra parte, todos los catalizadores bimetálicos presentan actividad marcadamente más baja que los monometálicos, lo que representa un efecto de envenenamiento del platino por el oro. La magnitud de este envenenamiento sugiere que el efecto electrónico es mayor a lo que se supone. Además, la dependencia de la selectividad con el tamaño de la partícula es diferente: los catalizadores de AuPt con partículas pequeñas presentan selectividad del catalizador de Pt puro con partículas grandes

(hidrogenación parcial). Este resultado se puede explicar en términos geométricos: el oro se deposita de preferencia en átomos de Pt de vértices y aristas, disminuyendo por lo tanto el número de sitios de hidrogenación más fuertes. Este es un efecto del oro de simple dilución o disminución de los sitios de Pt de baja coordinación.

Las explicaciones geométricas consideran que cada átomo metálico de la superficie retiene sus características catalíticas individuales. Se supone que el segundo metal modifica el área o la forma del sitio catalítico del metal activo, relacionando la actividad del catalizador bimetalico con la distribución particular de átomos del sitio activo. La explicación geométrica básicamente supone que es posible bloquear a un metal activo, recubriéndolo con uno inactivo. Como se verá mas adelante esta afirmación no es del todo acertada puesto que la interacción electrónica entre los diferentes metales rompe este esquema o por lo menos debemos esperar que de existir este tipo de efectos los resultados sean una superposición de los efectos geométricos y electrónicos mencionados.

En la caracterización de catalizadores, entre las moléculas sonda más empleadas se cuentan: H_2 , CO , CH_4 y O_2 [14]. Una recopilación de estudios teóricos hasta el año de 1992 sobre la quimisorción de este tipo de moléculas es posible encontrarla en el libro editado por F. Ruetter [15]. En general, para el platino se obtiene y se observa que los catalizadores de reformación, la relación H/Pt es 1.0.

El hidrógeno quimisorbido en metales de transición se emplea para determinar el área metálica de un catalizador. También se utiliza para activar, crear o regenerar los sitios activos del catalizador, y finalmente la quimisorción disociativa del hidrógeno sobre la superficie de metales de transición se muestra como el paso determinante de la velocidad de reacción [14]. Por lo tanto, el hidrogeno es una molécula sonda apropiada para caracterizar los sitios de adsorción que existen en los metales.

La adsorción de hidrógeno en la superficie de un metal produce cambios en ella: se presentan variaciones locales de la Energía Potencial, la Función Trabajo de la superficie, se producen reestructuraciones, como elevación de la primera capa de átomos, entre otras

[14]. La adsorción de hidrógeno sobre metales de transición es disociativa y no activada [15]. Aunque, inicialmente se describió la adsorción del hidrógeno como un proceso activado, posteriormente se confirmó que la barrera aparece sólo por contaminación de la superficie [15].

Las superficies metálicas adsorben la molécula de H₂ con el enlace H-H paralelo a la superficie [15]. El enlace Pt-H en la superficie del metal es esencialmente covalente. Hay pequeñas transferencias de carga entre el Pt y el H, cuyo sentido depende de la naturaleza del sitio catalítico. Sobre superficies de Pt la transferencia de carga ocurre del hidrógeno hacia el platino [8]. Las distancias de enlace en Pt-H que han sido determinadas en catalizadores de Pt y bimetalicos (Pt con otro metal) varían entre 1.53 Å y 1.76 Å [5,14]. Las Energías de Adsorción iniciales que se encuentran en la literatura para láminas de Pt en atmósfera de H₂, varían según el método de determinación entre los valores 10 kcal/mol a 18.2 kcal/mol. El primer valor es bastante antiguo, el segundo es del año 1985 [14] y repetidamente se ha obtenido por otros autores. Con el segundo valor se obtiene una Energía de Enlace Pt-H de 60.7 kcal/mol, con la fórmula usual:

$$\text{Energía de Enlace}_{\text{Metal-H}} = \frac{1}{2} (E_{\text{disociación H}_2} + E_{\text{adsorción H}_2})$$

Durante la preparación de los catalizadores, se someten, generalmente, a tratamientos térmicos de oxidación y reducción, con la finalidad de obtener una mejor dispersión y estabilidad. Durante los tratamientos hay evolución de los centros activos. La espectroscopia por EXAFS muestra que los centros de nucleación del Pt pueden también disociar la molécula de hidrógeno. El proceso de nucleación del Pt en partículas pequeñas está relacionado al soporte y parece ser un crecimiento en dos dimensiones del plano Pt(111) [16].

El método de preparación de los catalizadores y los tratamientos térmicos a que se someten, normalmente son factores determinantes de las propiedades que tiene el catalizador. Hasta la década de los 90s, los catalizadores se preparaban por métodos sencillos como impregnaciones sucesivas, coimpregnación, y otros. Con estos métodos, en

un catalizador bimetálico, se obtienen partículas monometálicas junto con partículas bimetálicas [17].

En años posteriores se han desarrollado diferentes métodos de preparación de catalizadores bimetálicos que presentan mayoritariamente partículas bimetálicas. Se han utilizados técnicas de óxido-reducción, realizando la reducción del segundo metal directamente sobre el primero [17]. Otros autores, forman un complejo bimetálico que depositan en un soporte y que luego reducen in situ [18]. Los resultados no son aún totalmente satisfactorios. Con el último método se preparan catalizadores de Pt-Au y Pt-Cu soportados en sílice, que presentan partículas bimetálicas pequeñas y uniformes, con alta dispersión, cuya actividad catalítica en reacciones de craqueo de la conversión de hexano es mayor que la del catalizador monometálico de Pt. Disminuyen en cambio las reacciones interesantes de reformación de hexano. Pero, la estabilidad del catalizador bimetálico Pt-Au es muy alta comparada con la del catalizador de Pt puro soportado [9,10].

En la literatura no aparecen estudios teóricos del sistema Pt-Au-H₂. Este sistema, en cambio, ha sido muy estudiado experimentalmente, pero aún no se ha esclarecido si los agregados de Pt-Au son aleaciones o soluciones sólidas cuya composición puede variar. Más aún, hay pocos estudios *ab-initio* de la adsorción disociativa del H₂ por cúmulos de Pt, nuestros cálculos realizados para el dímero muestran un enlace fuerte entre los metales.

El tamaño pequeño de los cúmulos metálicos del catalizador indica que las interacciones electrónicas son muy importantes. Como consecuencia, los estudios teóricos parecen ser herramientas útiles y adecuadas para determinar la actividad del platino en reacción con moléculas de hidrógeno.

Uno de los primeros estudios, por métodos teóricos *ab initio*, de la superficie de energía potencial de la reacción Pt-H₂, fue publicado por Poulain y colaboradores [19]. El método que fue utilizado en ese trabajo es el mismo del presente estudio de tesis, con la diferencia fundamental de que hoy día, disponemos de mejores equipos de computo y por lo tanto la precisión, calidad y los tiempos de proceso son mejores. En ese artículo, se

encuentra que el acercamiento del H_2 hacia el átomo de Pt es por la línea que une los centros de masa de ambos sistemas. En el estado 3A_1 , que es el estado fundamental del platino, no se observa captura de H_2 . En cambio, en el estado excitado de capa cerrada, 1A_1 , es el más eficiente para capturar y disociar la molécula de hidrógeno. En dicha captura de la molécula de hidrógeno, la optimización del ángulo H-Pt-H minimizó la energía para el valor de 100° , lo que muestra que el enlace H-H está completamente roto. La profundidad del pozo de energía potencial es de 25 kcal/mol y no se encuentra ninguna barrera de activación. En otros términos, un átomo de Pt en su estado de menor energía no quimisorbe H_2 . Este resultado había sido encontrado experimentalmente por Del Angel [20] para Pd y Rh y por Alarcón [21] y Renouprez [22] para Pt. En el acercamiento lineal (radial) [22], el átomo de Pt también captura H_2 en el estado excitado singulete 1A_1 , pero, en contraste, no hay ganancia adicional de energía por la relajación del enlace H-H, lo que implica que no hay disociación de la molécula. En casi todos los arreglos geométricos de Pt + H_2 , los tripletes muestran carácter no-enlazante.

Por las razones expuestas más arriba, el estudio de la interacción de metales de transición con hidrógeno, es un campo de investigación de gran importancia. Existen discrepancias en las explicaciones referente a la formación de catalizadores bimetalicos: debido a que algunos investigadores han propuesto que la interacción asociativa de metales, implica modificaciones electrónicas. Los átomos metálicos pueden actuar fuertemente formando nuevas especies catalíticas, otros autores proponen que cada átomo, conserva sus características principales y sólo se produce una pequeña interacción o perturbación mutua. La primera suposición es la empleada por Brunelle y colaboradores [23], particularmente, el sistema Ir-Re aumenta la actividad catalítica en reacciones de hidrogenación, con respecto a la actividad del Ir puro. Ellos proponen que el sistema Ir-Re reproduce la actividad catalítica de los catalizadores de Os, que es un metal con una configuración electrónica intermedia. Charcosset y colaboradores [24] recurren a la segunda opción para explicar las reacciones de hidrogenación catalizadas por los sistemas Pt-Re, aunque también encuentran algunas partículas con átomos de Pt y de Re modificados electrónicamente, con una actividad equivalente a las partículas de Ir y de Os, dependiendo de la relación Pt/Re. Ambas propuestas nos parecen afortunadas y se dispone de ejemplos

que las pueden reforzar, el presente trabajo pretende, entre otras actividades, dilucidar esta cuestión.

Como primera parte de este trabajo se presenta un estudio de cúmulos de Pt₂, Pt₃ y Pt₄, interaccionando con una molécula de hidrógeno. Se presentan y comparan los estados singuletes y tripletes en varios tipos de acercamiento.

Otro objetivo de este trabajo, es también estudiar el papel que juegan los átomos de oro en los cambios de la capacidad para adsorber H₂ de pequeños cúmulos de Pt, como una herramienta teórica para verificar las hipótesis de los trabajos experimentales presentados anteriormente, relacionadas con los cambios de selectividad inducidos por átomos de Au en reacciones de hidrogenación. Con el propósito de estudiar el efecto de la proporción atómica, se estudian cúmulos conformados por un átomo de platino y uno de oro, así como cúmulos formados por dos átomos de Pt y uno de Au. En el dímero AuPt se escoge el modo perpendicular de reacción con H₂, acercando la molécula de hidrógeno por ambos lados del dímero. Experimentalmente en un cristal de AuPt cualquiera de los metales puede estar en la superficie. El pequeño tamaño de los cúmulos obtenidos está relacionado con los sitios catalíticos en la superficie y debido al hecho que los cúmulos pequeños no contienen átomos del volumen, o bien contienen pocos, podemos esperar que sus orbitales son orbitales similares a los átomos de la superficie [8].

Finalmente, en este trabajo se plantea estudiar las propiedades electrónicas de los trímeros de Pt y PtAu, en sus estados fundamentales de energía, así como los efectos catalíticos en la reactividad de la molécula del etileno. Los fragmentos metálicos pequeños se describen según la geometría de los cúmulos de Pt(100) y Pt(111). El planteamiento para este trabajo es confirmar los resultados obtenidos con la molécula sonda, también para probar la efectividad de métodos más simples de cálculo aplicados a reacciones catalíticas, y poder predecir el comportamiento de los metales a través de técnicas y modelos más simples, que nos puedan permitir simular superficies más grandes.

CAPITULO 2

CAPTURA Y DISOCIACION DE LA MOLÉCULA DE HIDRÓGENO POR CÚMULOS DE PLATINO Pt_n (n=2,3,4)

2.1 Introducción

El Pt es el principal elemento utilizado en reacciones catalíticas de hidrogenación y deshidrogenación. Por ello, el estudio de la reacción de cúmulos de Pt con la molécula de hidrógeno es de gran interés.

Las partículas de Pt son en general pequeñas y tienen necesariamente estructura cristalina anómala, en la cual, sin embargo, el carácter metálico del Pt persiste, así como la distancia Pt-Pt se mantiene muy similar a la presentada en la masa del cristal de platino. En catalizadores metálicos soportados, el tamaño de partícula y su geometría son factores determinantes de sus propiedades catalíticas.

2.2 Estudio de pequeños cúmulos de Pt con la molécula de hidrógeno

Uno de los primeros estudios de la reacción Pt-H₂ fue publicado por Poulain *et al.* [19], utilizando nuestra metodología para el estudio de la interacción de pequeños cúmulos metálicos con moléculas con pocos átomos; otros autores también estudiaron el sistema Pt-H₂ [25-27].

2.3 Método de cálculo

Para todos los cálculos que se presentan en este trabajo, las superficies de energía potencial son determinadas por cálculos tipo campo auto consistente (SCF) con los programas PSHF [28] y de tipo multiconfiguraciones de campo auto consistente (MC-SCF) con el programa GMCP [28,47], ambos programas incluyen la aproximación del potencial

relativistas del core (RECP). Estos cálculos SCF seguidos por cálculos MC-SCF dan las energías de inicio y funciones de onda. Los cálculos se realizan con pseudopotenciales RECP, tipo xenón, para platino, paladio y oro [29].

Una descripción del método utilizado, sus ecuaciones y una discusión se encuentra en la sección de ANEXOS.

El conjunto de bases atómicas consideradas es de tipo gaussiano. El hidrógeno tiene un conjunto de bases doble zeta con funciones de polarización, el esquema de contracción ($4s2p/2s2p$) es tomado de la referencia [30]. Las funciones de base para los electrones de valencia del Pt son triple zeta, incluyendo funciones de polarización 4p y contraídas a ($3s1p4d/2s1p3d$), desarrolladas por Durand y Barthelat [32]. Las funciones de polarización "p" se construyeron siguiendo la prescripción de Clementi [48]. El conjunto de bases del Pd también es triple zeta para las capas 4d y 5s, incluyendo dos funciones de polarización 5p. Estas bases están contraídas a ($3s3p4d/3s2p3d$). El conjunto de bases del átomo de oro con una contracción triple zeta ($3s3p3d/3s2p3d$), es tomado de la referencia [34].

Como se menciona anteriormente, muchas de las interacciones interesantes se dan en estados excitados, por lo cual los efectos de correlación electrónica son tomados en cuenta utilizando el método de interacción de configuraciones con configuración multireferencial (MR-CI) y se realizan a nivel variacional y perturbativo, usando el programa CIPSI [31], el cual diagonaliza el Hamiltoniano de la interacción de configuraciones, que selecciona el estado de referencia configuracional (300–400 determinantes), proporcionando una función de onda variacional que aplicada en el proceso perturbativo es de orden cero, este proceso se lleva a cabo a través del método perturbativo de Rayleigh-Schrödinger de segundo orden, usando la partición Moller-Plesset (MP2) del Hamiltoniano puramente electrónico, permite considerar un espacio muy grande de determinantes fuera del espacio de referencia en la interacción de configuraciones a nivel perturbativo (80–100 millones de determinantes o más). La energía total MR-CI + MP2 es la suma de la energía variacional en el espacio de

referencia y la contribución de la energía de segundo orden Moller-Plesset de los determinantes fuera del espacio de referencia.

2.4 Resultados

Para este estudio es necesario considerar la interacción de cúmulos pequeños de Pt con H₂, y por ello se requiere un conocimiento de los estados fundamental y excitados de mayor importancia en la interacción con el H₂, por ello, en primer lugar, se calculan los tres estados atómicos más bajos del Pt, considerados importantes en la actividad catalítica del átomo del platino. Sus energías se muestran en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Energías atómicas relativas calculadas y experimentales para los tres estados atómicos más bajos del Pt, que son considerados importantes en su actividad catalítica.

Estado atómico	E (este trabajo)	E (experimental*)
³ D(5d ⁹ 6s ¹)	0.0	0.0
¹ S(5d ¹⁰)	11.5	11.0
¹ D(5d ⁹ 6s ¹)	26.2	32.0

Las Energías están en kcal/mol.

*valores promedio sobre todos los componentes espin-órbita [33].

Estos valores muestran que nuestra descripción del átomo de platino es satisfactoria, puesto que los estados más importantes en las interacciones son el ³D y el ¹S, es decir, el fundamental y el primer estado excitado.

2.5 Sistema Pt₂-H₂

Como inicio de este estudio se muestran el estado fundamental y los primeros excitados del dímero de Pt, en la Tabla 2.2 se puede observar que el estado fundamental corresponde al singulete de capa cerrada y el primer excitado es un triplete y el que sigue es un singulete de capa abierta.

Tabla 2.2. Energías relativas calculadas para el estado fundamental y los dos estados excitados más bajos del Pt₂, que son considerados importantes en su actividad catalítica.

Estado	E* ^a (este trabajo)
Singulete capa cerrada	0
Triplete	17
Singulete capa abierta	37

*Las Energías están en kcal/mol.

^aNo se conoce la información experimental.

Se consideran tres tipos diferentes de acercamiento de la molécula de hidrógeno hacia el dímero de platino: paralelo (enlace H-H paralelo al enlace Pt₂), perpendicular en que el H₂ interacciona directamente con un átomo de Pt del dímero y finalmente el caso en que un átomo de hidrógeno interacciona perpendicularmente con el dímero de Pt.

2.5.1 Acercamiento paralelo del sistema Pt₂-H₂

En la Figura 2.1 se muestra el acercamiento paralelo del H₂ hacia el Pt₂. Este acercamiento está de acuerdo con el experimental sugerido por varios autores y que corresponde a una arista del cristal o bien a un escalón.

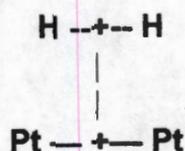


Figura 2.1. Acercamiento paralelo Pt₂-H₂ (ambos enlaces son paralelos, en simetría C_{2v})

Para todos los tipos de acercamiento del sistema Pt₂-H₂ y para los otros casos que se incluyen en este capítulo del presente trabajo se consideran a su vez, diferentes estados de espín: singuletes y tripletes.

2.5.1.1 Singuletes

La Figura 2.2 muestra las curvas de energía potencial de los dos estados singuletes más bajos 1A_1 que resultan de la interacción del sistema Pt_2-H_2 con simetría C_{2v} del acercamiento paralelo.

La curva superior corresponde a un estado excitado singulete de capa cerrada 1A_1 (c.c.) del Pt_2H_2 . La curva inferior corresponde a un estado de capa abierta 1A_1 (c.a.), que corresponde al estado fundamental, esta curva inicialmente tiene un carácter repulsivo hasta que se encuentra en un cruce evitado con la curva superior 1A_1 , y después de este cruce evitado, la curva inferior 1A_1 presenta un carácter atractivo, esta curva presenta el mínimo más profundo.

Se puede observar que la presencia del cruce evitado es fundamental para explicar el comportamiento de la interacción de los singuletes. Sin considerar la presencia de ambos singuletes: de capa cerrada y capa abierta no es posible obtener el comportamiento experimental, es decir el estado fundamental solo nos indica falta de reacción entre Pt_2 y H_2 lo cual no corresponde a la observación experimental. El resumen de los principales parámetros de esta interacción se muestra en la Tabla 2.3.

2.5.1.2 Mecanismos considerados para explicar la interacción Pt_2-H_2

En la región caracterizada por la configuración de la curva de capa cerrada (curva superior), hay transferencia de carga desde el orbital molecular ocupado $H_2(1\sigma)$ hacia los orbitales atómicos vacíos del Pt ($6s$) del Pt_2 y desde los orbitales ocupados Π_{yz} (Pt-Pt) hacia el orbital vacío $H_2(1\sigma^*)$. Esta transferencia da lugar a la activación del enlace H-H.

Por el contrario, en la región de la curva de capa abierta (curva inferior), predomina la interacción del orbital molecular Π del Pt_2 , formado respectivamente, por los orbitales $4dz^2$ y $4dyz$, los cuales transfieren carga hacia el orbital antienlazante del H_2 ($1\sigma^*$). Por lo tanto, hay transferencia de carga desde el Pt_2 hacia el H_2 .

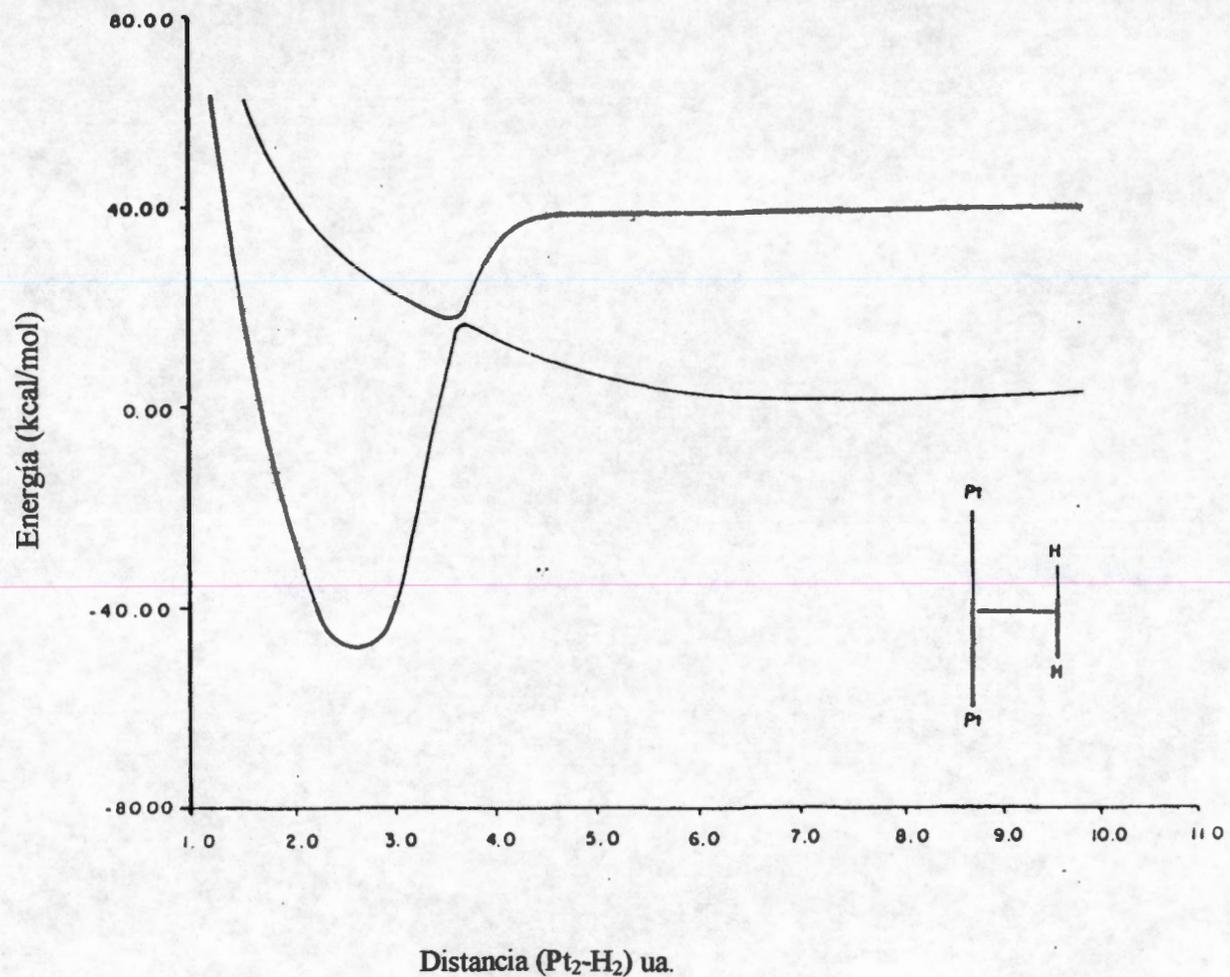


Figura 2.2. Curvas de energía potencial para la reacción Pt₂-H₂ en geometría paralela, para los dos estados singletes más bajos de la simetría A₁. Estas curvas corresponden al proceso de relajación del enlace H-H. La curva superior corresponde a un estado excitado de capa cerrada, la curva inferior corresponde al singlete de capa abierta correlacionada con los fragmentos libres del Pt₂ (¹Σ_g) + H₂.

Tabla 2.3. Energías y parámetros geométricos del sistema Pt_2H_2 , en el acercamiento paralelo.

Especie	Estado	Profundidad del pozo	Distancia Pt_2-H_2	Distancia H-H	Barrera de activación	Ref.
Pt_2H_2	1A_1 (c.c.) ^s	47	1.5	2.4	14.0	Este trabajo
Pt_2H_2	1A_1 (c.a.) ^s	23	2.0	0.7	0.0	Este trabajo
Pt_2H_2	3A_1	28	1.9	0.7	0.0	Este trabajo
Pt_2H_2	3A_1	30	1.5	2.9	18.0	Este trabajo
Cristal de Pt		10-18	2.9-3.3	al menos 2.7	0.0	Experimental ^{&}

Todas las energías están en kcal/mol. Todas las distancias están en Å.

^s (c.c.) singlete de capa cerrada, (c.a.) singlete de capa abierta

[&] Ref. 14.

2.5.2 Tripletes

La Figura 2.3 representa las curvas de energía potencial de los dos estados tripletes más bajos 3A_1 que resultan de la interacción del sistema Pt_2-H_2 en el acercamiento C_{2v} , paralelo. Estas curvas 3A_1 presentan también un cruce evitado. La curva inferior 3A_1 muestra un pozo, que representa la disociación total del enlace H-H. Los resultados obtenidos para los tripletes junto con los resultados de los singletes, también se presentan en la Tabla 2.3.

2.6 Acercamiento perpendicular del sistema Pt_2-H_2

En este caso se consideran las dos posibilidades que se mencionaron previamente, interacción perpendicular en que H_2 interacciona con un átomo de Pt del dímero y el caso en que un átomo de hidrógeno interacciona perpendicularmente con el dímero de Pt. La Figura

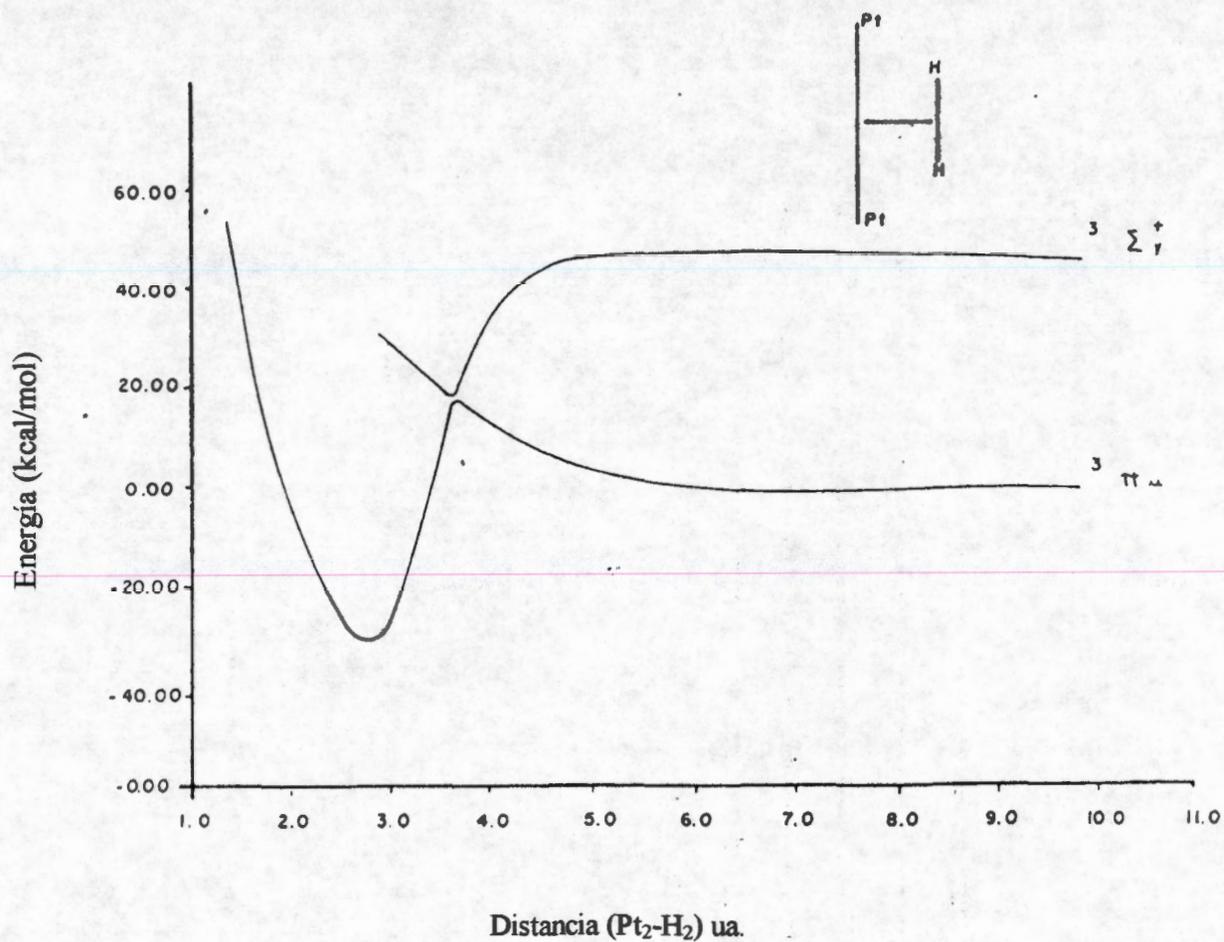


Figura 2.3. Curvas de energía potencial para la reacción $\text{Pt}_2\text{-H}_2$ en geometría paralela, para los dos estados tripletes más bajos de la simetría A_1 . Estas curvas corresponden al proceso de relajación del enlace H-H. La energía cero se toma de los fragmentos libres del Pt_2 y H_2 en el estado fundamental.

2.4 muestra el acercamiento del primer caso perpendicular considerado en este trabajo, el cual es el más interesante de ambos.

Esta geometría es similar a la del sistema PtH_2 [19], y podemos considerar el efecto que el segundo átomo de Pt tiene sobre la actividad del primer átomo de Pt, el cual está interaccionando directamente con la molécula de H_2 .

El estado 1A_1 presenta un carácter atractivo y su curva de energía potencial así lo muestra. La longitud del enlace H-H es casi el doble del enlace no relajado del hidrógeno. Entonces, podemos decir que la molécula de H_2 resulta disociada en esta forma de acercamiento. Los principales parámetros en este tipo de interacción se presentan en la Tabla 2.4.

Comparando las dos configuraciones similares encontramos que el monómero y el dímero de platino, en estado singulete, activan espontáneamente al H_2 . En el dímero la profundidad del pozo es menor y el ángulo H-Pt-H es también menor que el que presenta el monómero. Entonces, la ruptura del enlace H-H es más eficiente en el monómero que en el dímero.

Podemos decir que en este tipo de geometría (el H_2 interacciona con un átomo de Pt del dímero), la presencia de un segundo átomo de Pt no favorece la actividad que presenta un solo átomo de Pt del catalizador. Normalmente se encuentran dos átomos de platino en aristas, en cambio un átomo de platino generalmente se encuentra ubicado en el vértice de un cúmulo de Pt (111).

Sin embargo, la molécula de hidrógeno está muy relajada, y este hecho puede facilitar una reacción secundaria que es el propósito final del catalizador de Pt.

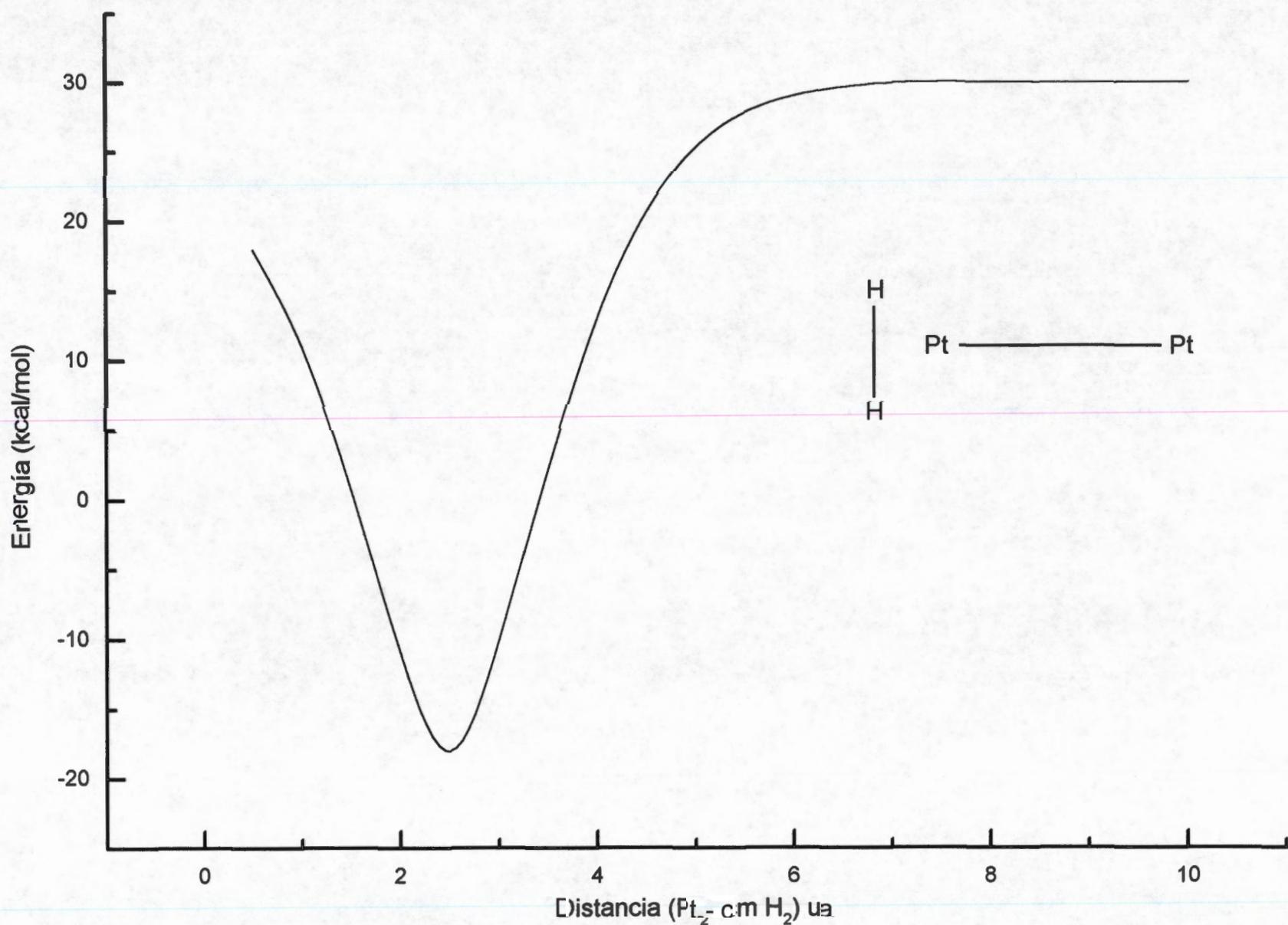


Figura 2.4. Curva de energía potencial para la reacción $\text{Pt}_2\text{-H}_2$ en geometría perpendicular, para el estado singular de mas bajo de la simetría A_1 . La energía cero es la misma que la usada para las otras curvas.

2.7 Conclusiones de la interacción Pt_2H_2

Para las interacciones Pt_2H_2 , se encuentra que el acercamiento paralelo del H_2 hacia el Pt_2 es el más efectivo para disociar y capturar al H_2 . Los estados singuletes 1A_1 y tripletes 3A_1 considerados del Pt_2 claramente disocian el enlace H-H. El estado fundamental del sistema Pt_2H_2 es el estado singulete. El estado triplete está 17 kcal/mol por arriba del singulete.

Tabla 2.4. Energías y parámetros geométricos del sistema Pt_2H_2 en estado de espín singulete acercamiento perpendicular ^a.

Modo de Acercamiento	Estado	Profundidad del pozo	Distancia Pt- H_2	Distancia H-H	Barrera de activación	Ref.
(Pt-Pt)-- cm H_2	1A_1	23.0	1.5 ^b	1.5 ^c	0.0	este trabajo
Pt - cm H_2	1A_1	25.0	1.7	1.4	0.0	[19]

Todas las energías en kcal/mol. Todas las distancias en Å.

^a los estados tripletes no presentan captura

^b según el modo de acercamiento, esta distancia es (Pt-Pt) al cm H_2 .

^c la distancia H-H de la molécula de hidrógeno es 0.75 Å

Se encuentra que las curvas de energía potencial de los dos estados singuletes del Pt_2 con H_2 muestran un cruce evitado entre ellas. También encontramos un cruce evitado entre las curvas de energía potencial de los dos estados tripletes.

Como se mencionó previamente, el estado fundamental calculado sin considerar el correspondiente estado excitado (singulete o triplete), nos muestra una curva repulsiva, al incluir el siguiente estado excitado correspondiente aparece un cruce evitado entre las curvas de energía potencial, lo que permite que el estado más bajo tenga un mínimo y una barrera y también que la curva superior pueda alcanzar el mínimo de la curva inferior, si la probabilidad de transición lo permite, decayendo suavemente a través de esta curva. En este

punto la molécula de hidrógeno, se rompe y los átomos de H se unen débilmente a los átomos de platino a través de un traslape H(s)-Pt(d).

Estos últimos resultados explican porque los átomos de hidrógeno quimisorbidos pueden reaccionar fácilmente con otras moléculas vecinas, todo esto de acuerdo con las propiedades catalíticas de los cúmulos de platino.

La variedad de acercamientos geométricos y estados encontrados en los dímeros de platino, que pueden capturar y disociar la molécula de hidrógeno, explican en gran parte la razón por la cual el platino es bastante usado como catalizador en reacciones de hidrogenación.

2.8 Quimisorción de H₂ por Cúmulos de Pt₃

2.8.1 Antecedentes

En general, los metales de transición presentan propiedades catalíticas similares. Por ejemplo, la mayoría de ellos son buenos catalizadores en la hidrogenación de olefinas, la deshidrogenación de alcanos y en reacciones de intercambio H₂ - D₂ y presentan propiedades quimisorptivas similares con CO, H₂ y D₂. Estos comportamientos similares normalmente se atribuyen a las especies complejas quimisorbidas con los orbitales "d" de la superficie metálica. Esta explicación se apoya en los siguientes resultados: si los orbitales "d" del Pt están ocupados por los electrones de un segundo metal, por ejemplo en las aleaciones Pt-Sn, Pd-Ag y otras, la actividad catalítica de los metales de transición [8, 39-41], se debe al papel que juegan los orbitales metálicos "d".

Aun cuando gran parte de la similitud mencionada tiene una explicación en los enlaces con los orbitales "d" del metal, ciertos autores señalan que estas reacciones complejas no son la principal explicación de la similitud en las propiedades catalíticas de los metales de transición [8], por un lado, Ni, Pt y Pd, los metales más reactivos de su

respectiva serie, tienen casi completos sus orbitales “d” y, por otro lado, los calores de adsorción son los menores de sus respectivas series. Como consecuencia, en los tres metales mencionados las moléculas adsorbidas están enlazadas mas débilmente que en los metales de transición previos. Es más, ciertos cálculos teóricos han mostrado que la importancia de los orbitales “d” en las energías de enlace de las especies quimisorbidas con los átomos metálicos son menores [42]. Confirmando estas aseveraciones, los cálculos de los dímeros de platino antes presentados nos muestran la importancia de los estados excitados, por ejemplo el singulete de capa cerrada, cuya configuración asemeja a la del Pd, por otra parte el Níquel también interacciona en estado excitado.

Con respecto a la forma de adsorción, después de un gran número de estudios experimentales usando la técnica de LEED, el modo estadístico al azar puede eliminarse: el catalizador y las reacciones de adsorción son procesos encadenados con reconstrucción simultánea de las superficies metálicas, que a su vez, aumentan la actividad catalítica [8]. Por ejemplo, la estructura más estable del cristal de Pt(100) es la hexagonal y la estructura cúbica de esta cara se forma después de la adsorción de H₂. La estructura hexagonal casi no quimisorbe H₂, mientras que la estructura cúbica lo hace fácilmente. Así que, para modelar esta interacción, se deben emplear los sitios geométricos obtenidos desde el cristal metálico fcc. Pero, para describir los sitios catalíticos, no son convenientes todos los modos de acercamiento, por ejemplo, para el trímero lineal de Pt no es posible acercar los dos átomos de hidrógeno por ambos lados del cúmulo, debido, por un lado, a la posición del cúmulo en un plano del cristal y, por otro lado, al hecho de que el Pt no absorbe átomos de hidrógeno.

La estructura de la superficie (111) del platino es la que muestra mayor actividad en pequeños cúmulos o policristalitos, en esta superficie todos los hidrógenos son quimisorbidos en estado atómico (es decir la molécula de hidrógeno esta disociada), la estructura base es un prisma y el principal sitio catalítico es de tres centros. Además, en esta superficie el hidrógeno adsorbido ha sido reportado con carga positiva, pero en la superficie escalonada de Pt (111)x(110), el hidrógeno puede cargarse negativamente.

Por lo tanto, los hidrógenos de carga positiva están localizados, en general, sobre los planos del cristal y los otros átomos de hidrógeno polarizados negativamente, están localizados principalmente sobre los bordes [8]. Ambos tipos de hidrogeno son activos en los sitios de tres centros. Con la coordinación Pt-Pt más grande, aparentemente la hidrogenación de los ciclos exteriores C=C de las moléculas poli-insaturadas es parcial, mientras que, en los sitios puenteados, en donde la coordinación Pt-Pt es menor, están presentes las hidrogenaciones simultáneas de diferentes enlaces C=C en los ciclos internos y externos [10]. Ambos sitios presentan diferentes calores de adsorción de H₂, siendo más bajo en los del borde [8], en donde se considera que el enlace Pt-H es más débil y así, más reactivo en esos sitios. En consecuencia, la reconstrucción de la superficie metálica y los números de coordinación de los átomos metálicos, también son factores importantes para determinar la reactividad de un catalizador metálico.

Experimentalmente se encuentra que cualquiera que sea la superficie de Pt, la absorción de H₂ no es estable, solo se reportan calores de adsorción. Una diferencia importante entre el Pt y el Pd es la polaridad del enlace metal-H: en la reacción Pd(s) + H₂, prevalece la transferencia de carga desde los átomos metálicos hacia los átomos de hidrógeno en la superficie (111), la cual es la principal superficie en los catalizadores altamente dispersos, mientras que, para la reacción Pt(s) + H₂, en el mismo plano, la transferencia de carga es opuesta. No hay suficiente información acerca de otros planos para ambos metales, pero se sabe que el enlace Pt-H puede tener la misma polaridad que el enlace Pd-H sobre los bordes o rugosidades del cristal [14].

En estudios previos comprobamos estas observaciones experimentales [43,44], encontrando que cúmulos pequeños de Pt y Pd tienen diferentes mecanismos para la reacción con H₂: cúmulos pequeños de Pd absorben transfiriendo carga hacia los átomos de H, mientras que cúmulos similares de Pt reciben carga de los átomos de hidrógeno. También, encontramos que, el trímero de Pd triangular, en los estados singuletes y tripletes, absorben espontáneamente H₂, es decir, la molécula de hidrógeno se introduce en el triángulo sin ninguna barrera de energía. Este último resultado fue encontrado también por

Balasubramanian y colaboradores [45], en el acercamiento de la molécula de H_2 hacia el triángulo metálico, esos autores encuentran para ambos metales, dos mínimos, uno afuera del triángulo y el otro adentro, la absorción del cúmulo de Pt es menos estable que la del cúmulo de Pd. También, en ambos trómeros encuentran transferencia de carga hacia los átomos de H.

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos para los cúmulos de Pt_3 , Pd_3 y Pt_4 en interacción con la molécula de hidrógeno, con una buena descripción de la influencia que tienen las diferentes geometrías. En el caso de los trómeros de Pt y de Pd se consideran los trómeros lineales, en acercamiento simétrico y asimétrico con la molécula de hidrógeno, también, se estudian los trómeros triangulares. En el caso del tetrámero de Pt el estudio se realizó tomando como modelo un tetraedro y el acercamiento de la molécula de hidrógeno es por la base y cruzando todo el cúmulo hacia el vértice. Los parámetros geométricos para las superficies (100) del Pt_3 y (111) del Pt_4 se tomaron de las referencias [43,44], que corresponden a valores experimentales. Finalmente, se hace una comparación de nuestros resultados con los obtenidos por otros autores para el cúmulo de Pd_4 [46].

2.8.2 Resultados

Como base de los cálculos de esta interacción, en la Tabla 2.5 se muestran los resultados obtenidos para los cúmulos metálicos tanto en estado fundamental como los estados excitados más importantes en la interacción con hidrógeno.

En primer lugar se estudian los sistemas Pt_3 y Pd_3 en interacción con la molécula de hidrógeno. Para estos sistemas, a su vez, se consideran diferentes tipos de acercamiento del H_2 hacia los trómeros. También, se estudian tanto los estados singuletes como los tripletes.

Después se realiza un estudio completo del sistema Pt_4-H_2 , en donde la geometría del Pt_4 es un tetraedro que corresponde al cúmulo de $Pt_4(111)$ y se analiza el acercamiento de la molécula de hidrógeno en la forma descrita anteriormente.

Por último, debido a la importancia de los cúmulos equivalentes de paladio se hace una comparación con los resultados obtenidos para cúmulos de Pt₄ y Pd₄ [46].

2.8.2.1 Sistemas Pt₃-H₂ y Pd₃-H₂

En la interacción lineal simétrica, los 3 átomos de Pt y los de Pd están en línea y el hidrógeno se acerca en forma paralela y simétrica a los átomos de Pt y Pd. En la interacción lineal asimétrica, el hidrógeno se acerca paralelo y centrado a dos átomos de Pt ó Pd.

Tabla 2.5. Energías relativas calculadas para el estado fundamental y los estados excitados más bajos de Pt₃ y Pd₃, considerados importantes en su actividad catalítica.

Trimero	Estado	E* ^{&} (este trabajo)
Pt ₃	Triplete	0
Pt ₃	Singulete	11.5
Pd ₃	Triplete	0
Pd ₃	Singulete	7.8

*Las Energías están en kcal/mol.

[&]No se conoce la información experimental.

Los análisis de población de Mulliken [49] a nivel SCF, los cuales son muy similares a los obtenidos por orbitales naturales de los trímeros en reacción con el H₂ se presentan en las Tablas 2.6, 2.7 y 2.8. En general, en las reacciones de los trímeros de Pt hay transferencia de carga desde los átomos de hidrógeno hacia los átomos de Pt, con excepción del trímero lineal simétrico de Pt en el estado singulete. Además, en el mismo tipo de

reacción, los trímeros de Pd presentan transferencia de carga desde los átomos de Pd hacia los átomos de hidrógeno.

Estos comportamientos opuestos de ambos metales también se encuentran en los resultados experimentales. Cuando una superficie de Pt quimisorbe hidrógeno, la función trabajo, Φ , cambia en -300 mV en la superficie (111) del cristal de Pt y cambia en +180 mV en la misma superficie del cristal de Pd [8]. Esta superficie es la más comúnmente usada en los catalizadores con alta dispersión. El signo de esta función, en la mayoría de las superficies metálicas, es positivo, por ejemplo $\Delta\Phi > 0$ es la regla, donde parece que el dipolo de la superficie es negativo y hacia fuera. Así, los átomos de hidrógeno están cargados negativamente. Sobre las caras del cristal de Pt, los cambios de Φ más frecuentes son negativos, pero en algunos casos pueden ser positivos [8].

Con relación a la interacción de Pt_3 y Pd_3 con H_2 , cabe señalar el comportamiento opuesto que se observa en el átomo metálico del centro (Me_3 , Pt ó Pd), entre estados singletes y tripletes (geometría triangular): en el estado singlete este átomo transfiere o recibe carga, como los otros átomos, pero en los estados tripletes cuando los otros átomos pierden carga, él la recibe, y viceversa.

En los trímeros de Pd simétrico y lineal, encontramos transferencia de carga inversa en el estado singlete y triplete del átomo metálico del centro, pero en el trímero de Pt similar no encontramos este cambio.

En el trímero de Pd lineal y asimétrico, encontramos que en el estado singlete y triplete, el átomo metálico central recibe carga, mientras que en el átomo central de Pt, pierde carga en ambos estados de espín.

Los parámetros característicos de los trímeros de Pt y de Pd en reacción con el H_2 se muestran en las Tablas 2.9 (trímeros triangulares con acercamiento del H_2 por el lado más

largo), 2.10 y 2.11 (trímeros lineales con acercamiento del H₂ en forma paralela centrada y paralela asimétrica, respectivamente).

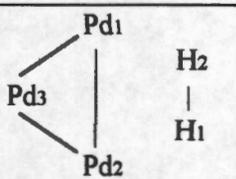
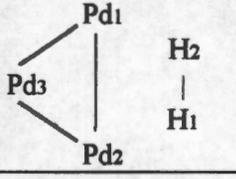
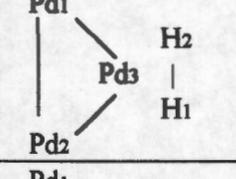
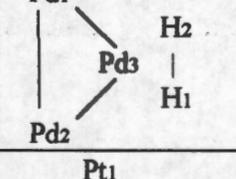
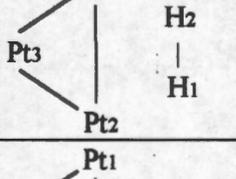
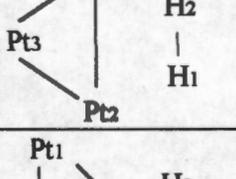
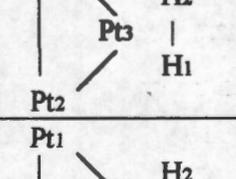
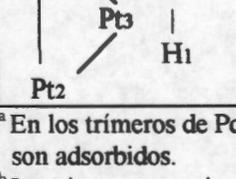
Acercando H₂ hacia los triángulos metálicos por el lado Pt₂ y Pd₂ más largo (Tabla 2.9), ambos estados singulete y triplete, capturan fuertemente al H₂, pero, estos trímeros triangulares no alcanzan a romper el enlace H-H, solo se obtiene relajación (hasta un 63%). Las distancias de captura y relajación son menores para los trímeros de Pd que para la estructura del Pt, porque en el cúmulo de Pd el hidrógeno va hacia adentro del triángulo rígido, mostrando absorción. Esta absorción no ocurre en el trímero de Pt. Otros autores [45] encuentran que ambos trímeros de Pt y Pd triangular, absorben hidrógeno. En nuestros cálculos, solo en los cúmulos de Pd la absorción es estable. Nuestros resultados describen bien las observaciones experimentales, en donde en los cristales de Pt la absorción de los átomos de H o de la molécula de H₂ no está reportada, sin embargo la absorción es bien conocida en los cristales de Pd [50].

En todos nuestros cálculos, no optimizamos las distancias metálicas, porque no consideramos efectos de reconstrucción. Experimentalmente la adsorción disociativa del H₂ sobre superficies de Pt y Pd son procesos no-activados. Los cálculos de las reacciones reproducen estos resultados, con excepción de la reacción Pt₃-H₂ en estado triplete, en que se encuentra una pequeña barrera (cerca de 3 kcal/mol). Los autores de la referencia [45], realizando cálculos tipo CAS-SCF, encuentran que estas reacciones son procesos activados en todos los casos y las barreras son mas altas para los cúmulos de Pd, como resultado de una gran reactividad del Pt con H₂.

En nuestros cálculos todos los pozos de adsorción, *E_a*, son muy profundos, lo cual significa que los calores de adsorción están sobrevaluados (154, 54, 271 y 300 %, respectivamente). La profundidad de los pozos fue medida con respecto a sus propios fragmentos libres y, en todos los casos, encontramos solo un pozo, resultado diferente al reportado por otros autores [45], y dependiendo de la reacción, el Pt ó el Pd puede ser el metal más reactivo con hidrógeno. Nuestros resultados muestran que las reactividades para

ambos son similares. Las energías de enlace E_b correspondientes, están mejor descritas, pero ellas están también algo sobrevaluadas (27, 9, 30 y 35 %, respectivamente). En consecuencia, estas estructuras triangulares describen cualitativamente bien la quimisorción de H_2 por medio de superficies de Pt y Pd, mostrando sus diferencias, pero, los cúmulos triangulares rígidos no son estructuras capaces para reproducir las energías de captura y la disociación del H_2 , al menos en la forma de acercamiento considerada. Como resultado de lo anterior, proponemos que un mejor acercamiento del H_2 hacia el triángulo metálico debería ser por el eje del triángulo, pero, es necesario considerar un cúmulo más grande, ya que los datos experimentales sugieren un sitio de tres centros para cada átomo de hidrógeno. Este caso se presenta mas adelante.

Tabla 2.6. Análisis de población de Mulliken para los trímeros triangulares en reacción con H₂, por el lado más largo. Valores obtenidos para los electrones de valencia.

Geometría ^a	Estado	Me1	Me3	Me2	2H	ΔH ^b
	¹ A ₁	9.907	9.794	9.907	2.392	+0.392
	³ A ₁	9.785	10.094	9.785	2.336	+0.336
	¹ A ₁	9.950	9.958	9.950	2.142	+0.142
	³ A ₁	9.896	10.082	9.896	2.126	+0.126
	¹ A ₁	10.155	10.107	10.155	1.584	-0.416
	³ A ₁	10.204	9.877	10.204	1.714	-0.286
	¹ A ₁	9.927	10.325	9.927	1.820	-0.180
	³ A ₁	10.178	9.857	10.178	1.788	-0.212

^a En los trímeros de Pd los átomos de H son absorbidos. En los trímeros de Pt los átomos de H son adsorbidos.

^b Los signos + y - significan transferencia de carga hacia o desde los dos átomos de H, respectivamente.

Tabla 2.7. Análisis de población de Mulliken para los trímeros lineales simétricos en reacción con H₂.

Geometría	Estado	Me2	Me1	Me3	2H	ΔH
Pd2 H1 Pd1-- H2 Pd3	¹ A ₁	9.831	9.798	9.831	2.540	+0.540
Pd2 H1 Pd1-- H2 Pd3	³ A ₁	9.747	10.081	9.747	2.424	+0.424
Pt2 H1 Pt1-- H2 Pt3	¹ A ₁	10.105	9.666	10.105	2.124	+0.124
Pt2 H1 Pt1-- H2 Pt3	³ A ₁	10.255	9.598	10.255	1.894	-0.106

Tabla 2.8. Análisis de población de Mulliken para los trímeros lineales asimétricos en reacción con H₂.

Geometría	Estado	Me1	Me2	Me3	H1	H2	ΔH
Pd1-- H1 Pd2-- H2 Pd3	¹ A ₁	9.773	10.043	9.946	1.120	1.117	+0.237
Pd1-- H1 Pd2-- H2 Pd3	³ A ₁	9.822	10.203	9.772	1.088	1.115	+0.203
Pt1-- H1 Pt2-- H2 Pt3	¹ A ₁	10.455	9.944	9.918	0.837	0.847	-0.316
Pt1-- H1 Pt2-- H2 Pt3	³ A ₁	10.211	9.707	10.364	0.830	0.889	-0.281

Tabla 2.9. Parámetros geométricos y energéticos en la interacción triangular de Pt₃ y de Pd₃ fcc (100) con H₂, en acercamiento lateral por el lado más largo del triángulo y por el metal del vértice.

Estado de espin	Distancia cmM ₂ -cmH ₂	Distancia H-H	% de relajación	Ea	Ea*	Eb	Eb*	Eac	Eac*
Pd ₃ -H ₂ Singlete (cc)	0.42 ^a	0.96	28	55.9	21-24	79.6	62-64	0.0	0.0
Pd ₃ -H ₂ Triplete	0.27 ^a	0.96	28	34.0	21-24	68.6	62-64	0.0	0.0
Pd ₃ -H ₂ ^b Singlete (cc)	3.48	0.95	27	23.3	21-24	79.6	62-64	0.0	0.0
Pd ₃ -H ₂ ^b Triplete	3.59	0.88	18	25.8	21-24	68.6	62-64	0.0	0.0
Pt ₃ -H ₂ Singlete (cc)	0.53	1.16	55	51.6	10-18	77.4	57-61	0.0	0.0
Pt ₃ -H ₂ Triplete	0.79	1.22	63	56.2	10-18	60.7	57-61	3.2	0.0
Pt ₃ -H ₂ ^b Singlete (cc)	1.59	0.95	27	41.2	10-18	77.4	57-61	0.0	0.0
Pt ₃ -H ₂ ^b Triplete	1.06	2.23	198	28	10-18	60.7	57-61	0.0	0.0

Todas las distancias en Å. Todas las energías en kcal/mol.

Ea es el calor de adsorción calculado.

Eb es la energía de enlace del Pd-H y Pt-H.

Eac es la energía de activación calculada.

*Valores de energía experimental [38] para la adsorción de H₂ en una superficie de Pd y de Pt.

^aLos átomos de H están dentro del triángulo.

^bLa molécula de H₂ se acerca por el vértice.

Tabla 2.10. Parámetros geométricos y energéticos con acercamiento del H₂ en forma paralela centrada hacia los trímeros lineales de Pt y de Pd.

Estado de espín	Distancia M1-cmH ₂	Distancia H-H	% de relajación	Ea	Ea*	Eb	Eb*	Eac	Eac*
Pd ₃ -H ₂ Singlete (cc)	0.76	2.86	281	46.8	21-24	75.0	62-64	0.0	0.0
Pd ₃ -H ₂ Triplete	0.84	2.80	273	26.2	21-24	64.3	62-64	0.0	0.0
Pt ₃ -H ₂ Singlete (cc)	1.48	1.59	112	14.6	10-18	58.9	57-61	24	0.0
Pt ₃ -H ₂ Triplete	1.64	1.00	33	15.6	10-18	59.4	57-61	0.0	0.0

Todas las distancias en Å. Todas las energías en kcal/mol.

Ea es el calor de adsorción calculado.

Eb es la energía de enlace del Pd-H.

Eac es la energía de activación calculada.

*Valores de energía experimental [38] para la adsorción de H₂ en una superficie de Pd y de Pt.

Tabla 2.11. Parámetros geométricos y energéticos con acercamiento del H₂ en forma paralela asimétrica hacia los trímeros lineales de Pt y de Pd.

Estado de espín	Distancia cmM ₂ —cmH ₂	Distancia H-H	% de relajación	Ea	Ea*	Eb	Eb*	Eac	Eac*
Pd ₃ -H ₂ Singlete (cc)	1.32	1.38	84	40.1	21-24	71.7	62-64	0.0	0.0
Pd ₃ -H ₂ Triplete	1.32	0.95	27	20.3	21-24	61.8	62-64	1.9	0.0
Pt ₃ -H ₂ Singlete (cc)	1.22	1.16	55	41.4	10-18	72.3	57-61	21	0.0
Pt ₃ -H ₂ Triplete	1.32	1.48	97	55.5	10-18	79.4	57-61	0.0	0.0

Todas las distancias en Å. Todas las energías en kcal/mol.

Ea es el calor de adsorción calculado.

Eb es la energía de enlace del Pd-H.

Eac es la energía de activación calculada.

*Valores de energía experimental [38] para la adsorción de H₂ en una superficie de Pd y de Pt.

En los cúmulos lineales los resultados son mejores que en los triangulares: los acercamientos simétricos del H_2 , Tabla 2.10, están bien descritos como en los procesos no activados ($E_{ac} = 0$), con la excepción del estado singulete de capa cerrada Pt_3-H_2 , donde la barrera es importante y similar a la de la reacción de Pt_2-H_2 en el mismo estado, previamente reportada [43], mientras que el singulete de capa abierta no presenta barrera, así como también en el caso para el dímero de Pt. Tales barreras fueron reportadas en la referencia [45].

En todos los casos estudiados, hay claramente captura de la molécula de hidrógeno y los calores de adsorción están bien descritos por la profundidad de los pozos, E_a , con dos excepciones: el estado singulete de capa abierta de la reacción del Pt_3-H_2 y el caso del estado de capa cerrada del Pd_3-H_2 , en donde tienen profundidad excesiva, como en las reacciones de los trímeros triangulares. La reacción del trímero de Pd en el estado triplete tiene un E_a ligeramente más grande que el valor experimental (8 %). Las energías de enlace, E_b , caen dentro del rango experimental, con excepción del estado singulete de capa cerrada de la reacción Pd_3-H_2 , donde E_b está un 22 % sobre el valor experimental. En todos los casos se encuentra solo un pozo. Las capturas de la molécula de hidrógeno son disociativas en casi todos los casos y las distancias de captura son claramente menores para los trímeros de Pd que para los de Pt. Estas distancias dependen de la geometría, en los sitios de tres centros son más grandes para el Pd que para el Pt (2 y ~ 1.6 Å, respectivamente). Nosotros no encontramos estas distancias para los sitios puenteados. Podemos concluir que el sitio puenteados de adsorción de H está bien descrito cualitativa y cuantitativamente por estos trímeros lineales.

Los resultados de los acercamientos asimétricos de H_2 sobre los trímeros lineales de Pt y Pd se presentan en la Tabla 2.11. En todos los casos hay captura de la molécula, pero esta forma de acercamiento es menos eficiente en la captura disociativa de la molécula de hidrógeno comparado con el caso del acercamiento simétrico, solo en dos casos la molécula se disocia (84 y 97%). El calor de adsorción está cerca del valor experimental en el estado triplete del trímero de Pd, pero el enlace H-H solo está relajado en este caso. En general, las

Ea están sobrevaluadas (82, -7, 195 y 300 %, respectivamente). Como en otros casos, las energías de enlace están mejor descritas. Las capturas del hidrógeno por el Pd₃ no presentan barreras, mientras que la captura por los trímeros de Pt está presente en algunos casos. Muchas veces, este último hecho fue reportado para pequeños cúmulos [43, 45, 51], mostrando que el tamaño del cúmulo no es la explicación. Además, hay resultados con captura de H₂ no-activada, reproduciendo los reportes experimentales.

2.9 Quimisorción de H₂ por Cúmulos de Pt₄

El estado fundamental del cúmulo de Pt₄ corresponde a un triplete, el primer estado excitado es un singulete de capa abierta, el cual se localiza a 1.6 kcal/mol por arriba, y el siguiente es el singulete de capa cerrada, el cual está a 21.2 kcal/mol desde el triplete fundamental. Como se puede ver los tres estados están relativamente cerca, ver Tabla 2.12.

Se consideran dos tipos diferentes de acercamiento de la molécula de hidrógeno hacia el cúmulo de Pt₄, el cual está modelado por una pirámide con arreglo fcc: por la base de la pirámide (tres átomos de platino) y por el vértice (un solo átomo de platino). Además, la molécula de H₂ se puede acercar al cúmulo ya sea paralelo al plano de simetría (el enlace H-H está en el plano de simetría) o perpendicular al plano de simetría (el enlace H-H es perpendicular al plano de simetría)

Los resultados que se presentan a continuación, se refieren al acercamiento en donde el enlace H-H está en el plano de simetría, sin embargo, los resultados obtenidos para el acercamiento en donde el enlace H-H es perpendicular al plano de simetría son iguales, en cuanto a distancias, cruces evitados, barreras, etc., las únicas diferencias observadas están en las profundidades de los pozos, y aún así, estas diferencias son mínimas.

Tabla 2.12. Energías relativas calculadas para el estado fundamental y los estados excitados más bajos de Pt₄ considerados importantes en su actividad catalítica.

Tetrámero	Estado	E* ^a (este trabajo)
Pt ₄	Triplete (³ B ₂)	0
Pt ₄	Singlete de capa abierta (¹ B ₂)	1.6
Pt ₄	Singlete de capa cerrada (¹ A ₁)	21.2
Pt ₄	Triplete (³ A ₁)	34.8
Pt ₄	Singlete de capa abierta (¹ A ₁)	52.8

*Las Energías están en kcal/mol.

^aNo se conoce la información experimental.

2.9.1 Estados tripletes

Las curvas de reacción del sistema Pt₄-H₂ para el estado triplete se presentan en la Figura 2.5, estas curvas de reacción han sido optimizadas para cada punto haciendo la relajación del enlace H-H a nivel HF-MCSCF-CI. Estas curvas presentan un cruce evitado cuando el H₂ se acerca al cúmulo de Pt₄, por la base, el cual está modelado por una pirámide con arreglo fcc. Por el vértice del cúmulo, las curvas no presentan cruces evitados.

En el cruce evitado de los dos estados tripletes de la Figura 2.5, las curvas se perturban una con la otra a través del acoplamiento vibracional vía alargamiento no simétrico del sistema metal-hidrógeno, como se establece en el teorema de Herzberg-Teller [52]. Acerca de estas repulsiones, para nuestro caso, no son muy fuertes, y presentan una alta probabilidad de transición, existiendo la posibilidad de cambiar desde la curva superior hacia el estado fundamental. En esta forma el sistema metal-hidrógeno es muy eficiente por medio del proceso de transición. Además, estos cruces evitados, nos permiten bajar las

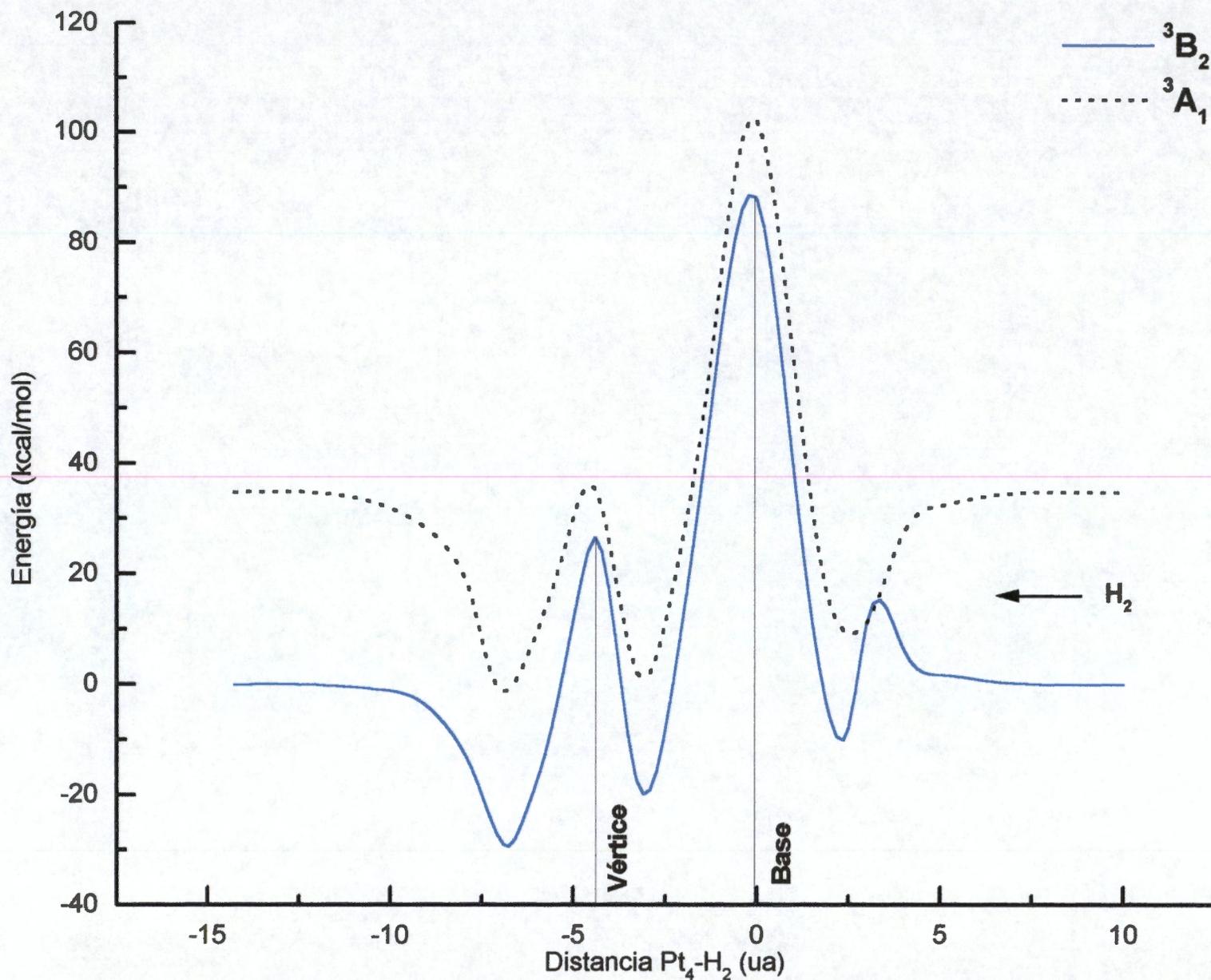


Figura 2.5. Curvas de energía potencial para los dos estados tripletes más bajos del sistema $\text{Pt}_4\text{-H}_2$. El enlace H-H está en el plano de simetría. El H_2 se acerca al cúmulo de Pt_4 por la base de la pirámide.

barreras y darnos pozos mas reales, y condiciones muy similares a las correspondientes situaciones experimentales.

Las curvas de la Figura 2.5 (cuando el H_2 se acerca por la base) presentan dos mínimos. El mínimo más profundo está localizado a 2.2 ua desde la base de la pirámide del Pt_4 , y la profundidad del pozo es de 10.0 kcal/mol, con respecto a la energía de las especies separadas del estado fundamental. El otro mínimo está localizado a 2.5 ua medido desde la base de la pirámide, la profundidad del pozo es de 27.5 kcal/mol (con respecto a sus propias especies separadas), sin embargo, este mínimo está por arriba de las especies separadas del estado fundamental. Para el caso de que el H_2 se acerca por el vértice, la profundidad del pozo es de 29.3 kcal/mol, para el 3B_2 y de 35.7 kcal/mol para la curva 3A_1 , respectivamente, cada una con respecto a sus propias especies separadas.

El mínimo más profundo que está dentro del cúmulo es de 21.0 kcal/mol, nunca podrá ser alcanzado por la molécula de hidrógeno o por los átomos de hidrógeno separados, debido a dos barreras muy altas: una por el lado del vértice y la otra por el lado de la base de la pirámide, de 46.5 kcal/mol y de 108 kcal/mol, respectivamente, medidas desde la energía de las especies separadas de Pt_4 y H_2 en su estado fundamental. Claramente la molécula de hidrógeno nunca es absorbida en el cúmulo de platino; el mismo comportamiento ha sido observado para sistemas de dos y tres átomos de Pt.

La relajación del enlace H-H para la reacción Pt_4-H_2 se presenta en la Figura 2.6. A la distancia de 5 ua medida desde el vértice ó desde la base de la pirámide, tenemos que la distancia H-H es la misma que la de la molécula de H_2 sin abrir: 1.41 ua., en ambos casos, cuando la distancia Pt_4-H_2 es más corta, la longitud del enlace H-H se alarga, pero, en la base de la pirámide la longitud del enlace H-H se reduce a 1.6 ua.

En la Figura 2.6, la longitud del enlace H.-H presenta dos máximos, uno de ellos es muy amplio y está localizado exactamente en el vértice de la pirámide, el cual inicia a 3 ua del vértice. La longitud del enlace H-H a partir de la distancia de 4 ua medidas desde el

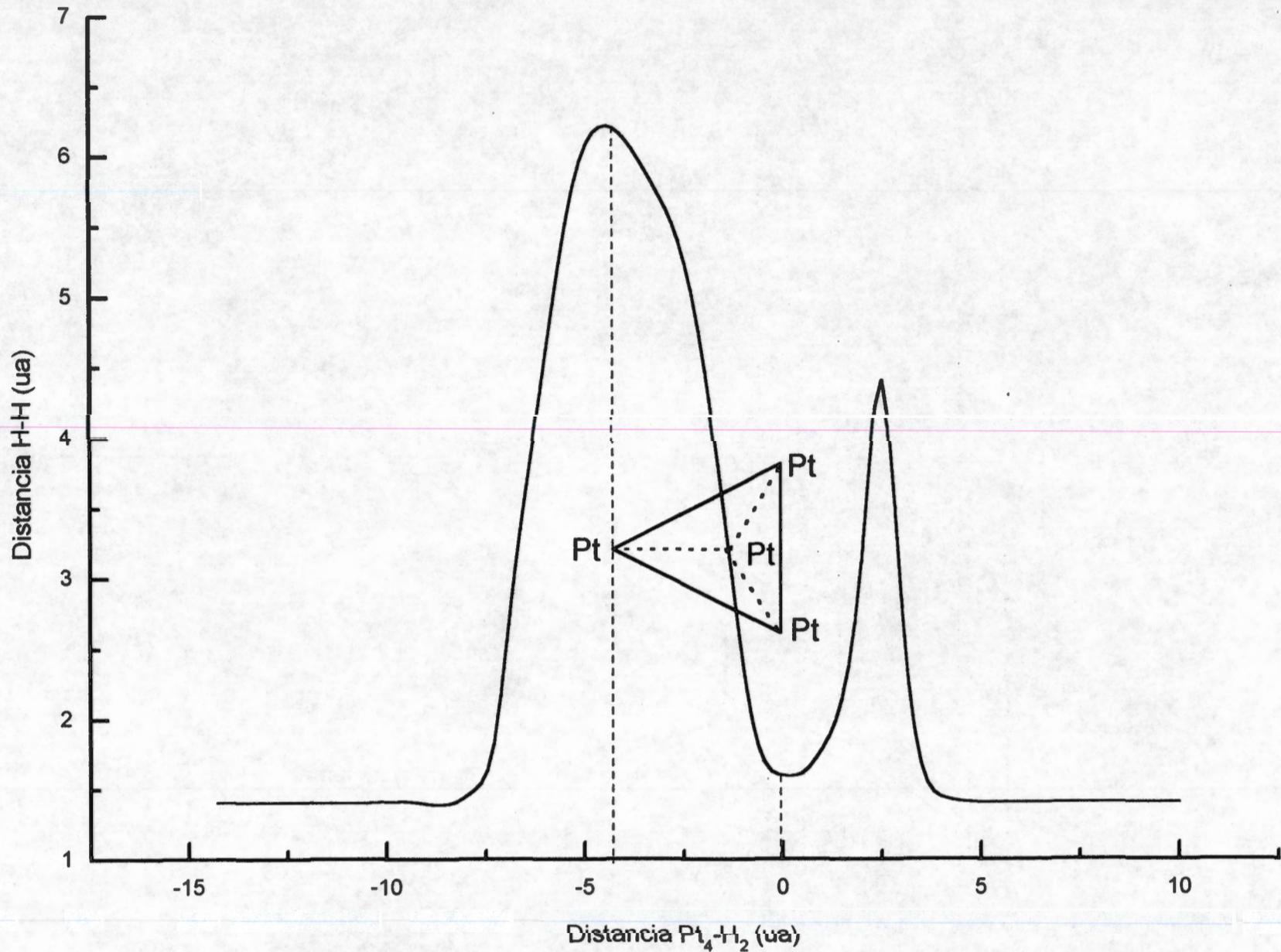


Figura 2.6. Curva de relación del enlace H-H para el estado triplete mas bajo del sistema Pt₄-H₂.

vértice, empieza a abrirse muy rápidamente desde 1.41 ua hasta 6.2 ua, en donde alcanza su máximo alargamiento, pasando este punto la longitud del enlace H-H empieza a disminuir, hasta llegar a un mínimo de 1.6 ua. y este valor se alcanza exactamente en la base de la pirámide, por lo tanto, podemos decir que en la región del máximo, la molécula de H_2 está completamente disociada.

Por otro lado, midiendo desde la base de la pirámide, a 3.5 ua., la distancia H-H empieza a incrementarse desde la longitud del enlace de la molécula de H_2 libre (1.41 ua) hasta un máximo, en este punto la distancia H-H es de 4.4 ua. y la distancia Pt_4-H_2 es de 2.5 ua medidas desde la base de la pirámide, aquí la molécula de H_2 también está disociada. Es muy importante señalar que en este máximo, si vemos la Figura 2.5, la curva de energía potencial del Pt_4-H_2 alcanza un mínimo, así que a un mínimo de energía encontramos una máxima distancia H-H.

Así que, la molécula de hidrógeno nunca es absorbida por el cúmulo de platino, solo es adsorbida en la superficie. La geometría correspondiente del Pt_4 piramidal se presenta en la misma Figura 2.6 con el propósito de compararla con la curva de relajación de la distancia H-H, la distancia Pt_4-H_2 está medida desde la base de la pirámide.

2.9.2 Estados singuletes de capa abierta y capa cerrada

Las curvas de reacción del sistema Pt_4-H_2 para los estados singuletes tanto de capa abierta como de capa cerrada se presentan en la Figura 2.7, cuando el H_2 se acerca por la base así como por el vértice, estas curvas de reacción han sido optimizadas para cada punto haciendo la relajación del enlace H-H a nivel HF-MCSCF-CI.

Las curvas de la Figura 2.7 presentan tres cruces evitados cuando el H_2 se acerca al cúmulo de Pt_4 por la base, el cual está modelado por una pirámide con arreglo fcc. Cuando el H_2 se acerca por el vértice del cúmulo, no se observa ningún cruce evitado.

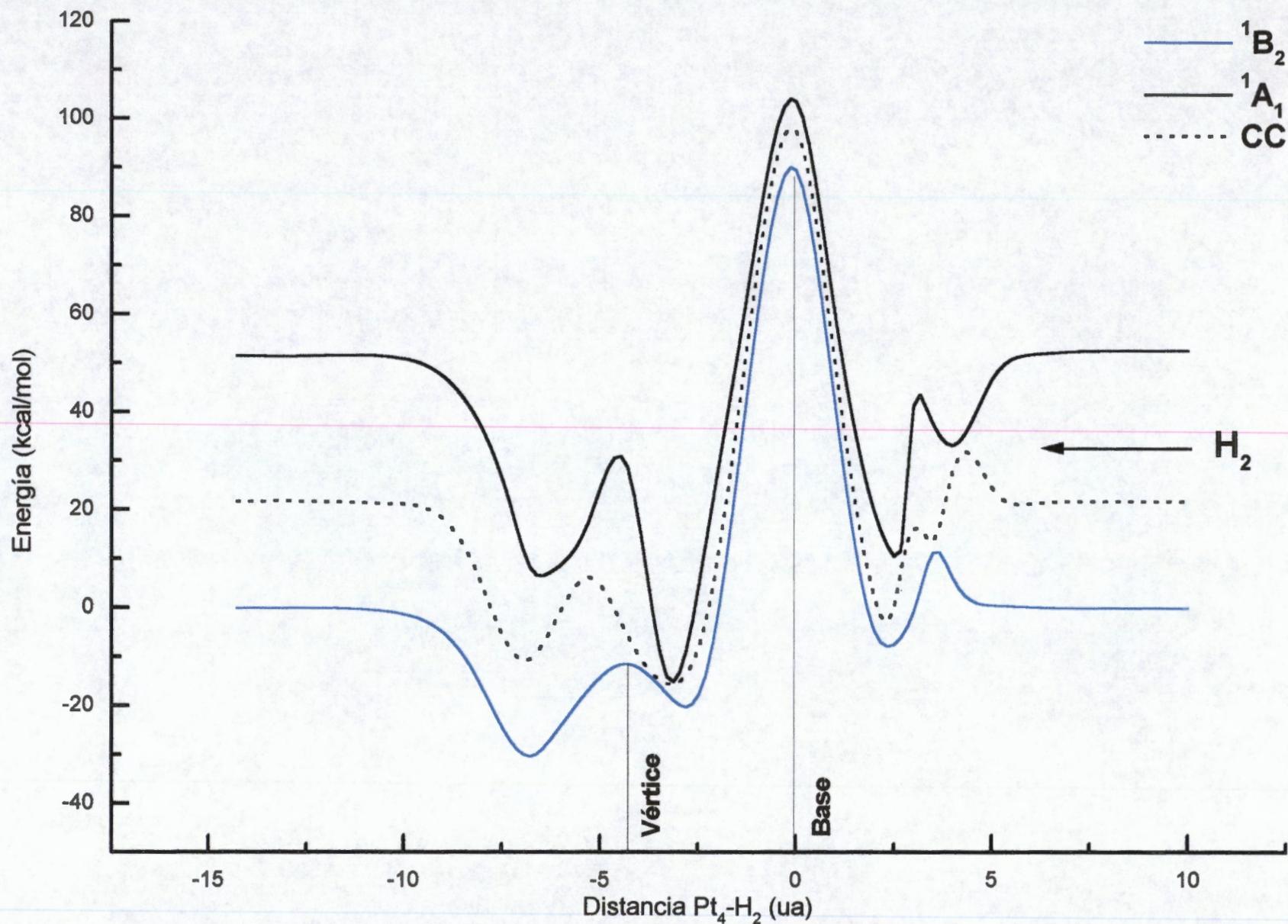


Figura 2.7. Curvas de energía potencial para los tres estados singuletes más bajos del sistema $\text{Pt}_4\text{-H}_2$. El enlace H-H está en el plano de simetría. El H_2 se acerca al cúmulo de Pt_4 por la base de la pirámide.

Las curvas de la Figura 2.7 presentan tres mínimos cuando el H_2 se acerca por la base de la pirámide. El mínimo más profundo, 1B_2 , está localizado a 2.3 ua desde la base de la pirámide del Pt_4 y la profundidad del pozo es de 8.7 kcal/mol, con respecto a las especies separadas del estado fundamental. El otro está localizado a 2.3 ua medidas también desde la base de la pirámide, la profundidad del pozo es de 3.2 kcal/mol, con respecto a las especies separadas del estado fundamental.

Por el vértice, el pozo más profundo corresponde al singulete de capa abierta (1B_2) y es de 30.4 kcal/mol y está a 2.5 ua desde el vértice de la pirámide, mientras que el pozo del singulete de capa cerrada es de 32.4 kcal/mol, con respecto a sus propias especies separadas y está a 2.6 ua desde el vértice de la pirámide, Figura 2.7.

Otro mínimo está dentro del cúmulo, es menos profundo que el que está por el lado del vértice, éste solo puede ser alcanzado por el hidrógeno por el lado del vértice, ya que justo sobre la base de la pirámide hay una gran barrera de más de 100 kcal/mol.

Con respecto a las barreras de energía que se observan en la Figura 2.7, cuando el H_2 se acerca por la base de la pirámide, la curva inferior, que corresponde al estado singulete de capa abierta, 1B_2 , presenta un primer cruce evitado con la curva del estado singulete de capa abierta que viene de la curva superior, 1A_1 , presentando una barrera de 10.2 kcal/mol y a una distancia de 3.4 ua desde la base de la pirámide. La curva del singulete de capa abierta 1B_2 también presenta un segundo cruce evitado con la curva del singulete de capa cerrada (cc) a una distancia de 2.8 ua desde la base de la pirámide.

El estado singulete de capa cerrada presenta un comportamiento similar al del estado singulete de capa abierta, como se menciona en el párrafo anterior, encontramos dos cruces evitados, el primero con la curva del singulete de capa abierta que viene de arriba y tiene una barrera de 8.1 kcal/mol y a una distancia de 3.9 desde la base de la pirámide, el segundo cruce evitado lo tiene con la curva inferior que corresponde al singulete de capa abierta, este cruce está a 2.8 ua medidos desde la base de la pirámide.

Claramente, la molécula de hidrógeno nunca se absorbe en platino por la base de la pirámide, el mismo comportamiento se ha observado para el sistema de tres átomos de Pt. Pero la molécula de hidrógeno puede ser absorbida en el cúmulo de platino por el vértice de la pirámide, igualmente sucede para el arreglo de tres átomos de platino.

La curva de relajación de la distancia H-H para el estado singulete de capa cerrada para la reacción $\text{Pt}_4\text{-H}_2$ se presenta en la Figura 2.8. La distancia H-H a 5 ua del vértice y de la superficie de la base de la pirámide, es igual a la distancia de la molécula de H_2 libre (1.41 ua). En ambos casos, cuando la distancia $\text{Pt}_4\text{-H}_2$ empieza a disminuir, entonces la distancia H-H empieza a aumentar, pero en la base de la pirámide esta distancia H-H es otra vez de 1.6 ua.

En la Figura 2.8, hay dos máximos del enlace H-H, uno de ellos es un muy amplio y está localizado alrededor del vértice de la pirámide, el cual inicia a 3 ua del cúmulo. La distancia H-H, a 4 ua del vértice, aumenta muy rápidamente desde 1.41 ua hasta 6.2 ua, alrededor del vértice, así que en esta región la molécula de H_2 está completamente dissociada.

Por el lado de la base de la pirámide, a 3.5 ua, la distancia H-H empieza a aumentar desde 1.41 ua hasta alcanzar un máximo, en este punto la distancia H-H es de casi 5.8 ua y a una distancia $\text{Pt}_4\text{-H}_2$ de 2.5 ua medida desde la base de la pirámide, la molécula de hidrógeno también está dissociada. Es importante señalar que a esta distancia de 2.5 ua, Figura 2.7, la curva presenta un mínimo de energía, por lo que encontramos que a un mínimo de energía corresponde un máximo de distancia H-H. Si ahora vemos por el lado del vértice, este no es el caso, el máximo de distancia H-H está localizado justo alrededor del vértice, y en este punto encontramos una barrera de energía, Figura 2.7.

Por lo que podemos concluir que la molécula de hidrógeno se adsorbe en un cúmulo de Pt_4 , por ambos lados de la pirámide. La absorción puede ocurrir solo por el vértice, pero el mínimo interno es local.

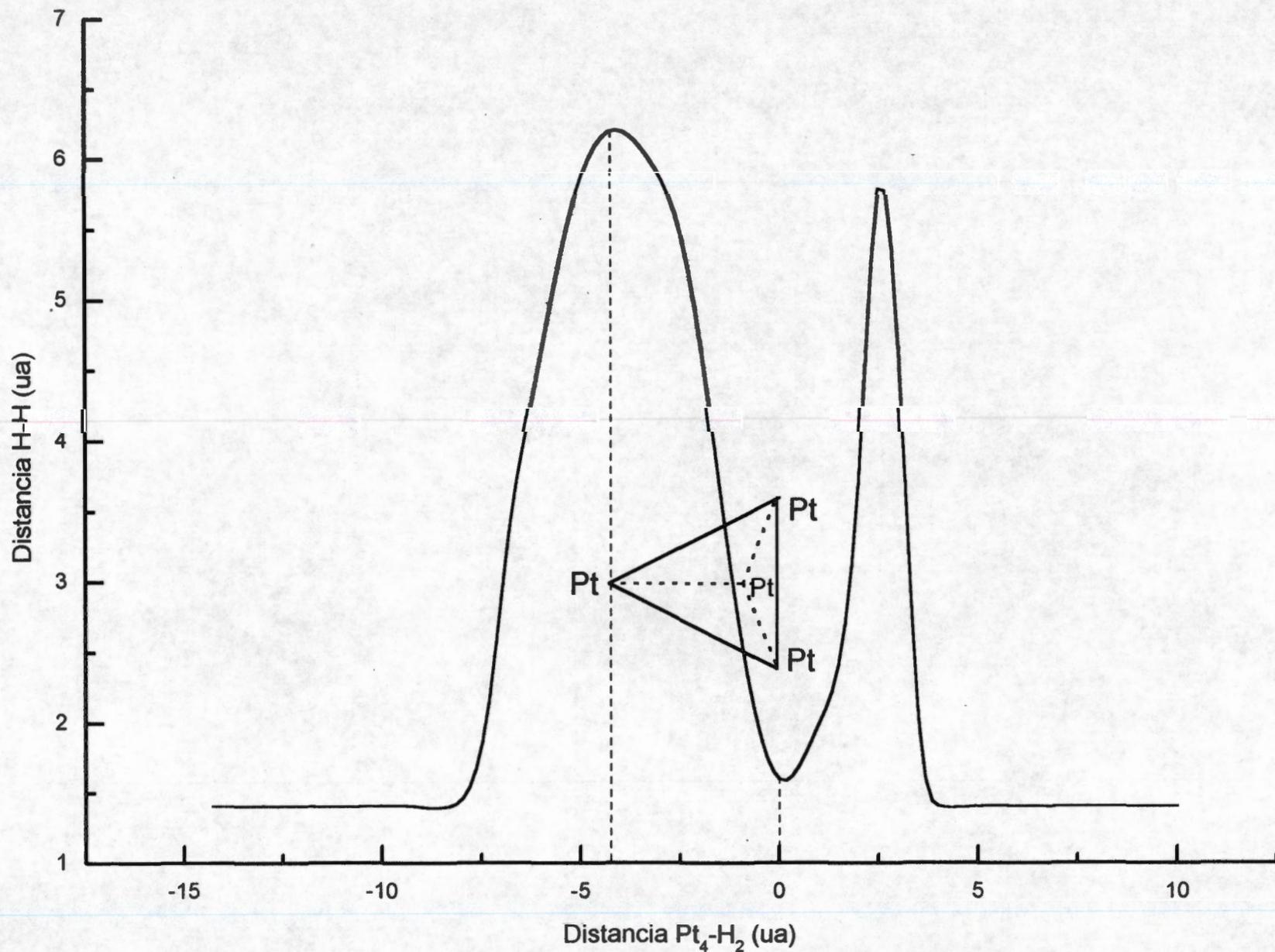


Figura 2.8. Curva de relajación del enlace H-H para el singulete de capa cerrada del sistema Pt₄-H₂.

2.9.3 Comparación de los sistemas $\text{Pt}_4\text{-H}_2$ y $\text{Pd}_4\text{-H}_2$

Con el propósito de comparar nuestros resultados con otros sistemas equivalentes, usamos los resultados de la reacción del $\text{Pd}_4\text{-H}_2$ desarrollados por otros autores [46], ellos usaron métodos comparables y equivalentes y con las mismas características que los que usamos nosotros en la reacción $\text{Pt}_4\text{-H}_2$.

El estado fundamental del cúmulo de Pd_4 corresponde al triplete, el siguiente estado excitado es el singulete de capa abierta, el cual se localiza a 1 kcal/mol por encima, el siguiente estado excitado es el singulete de capa cerrada, el cual está a 37 kcal/mol por encima del triplete, que es, como ya se menciono, el fundamental.

Comparando las curvas del platino, con las del estado triplete del $\text{Pd}_4\text{-H}_2$ también presenta tres mínimos, dos están fuera del cúmulo: uno de ellos está localizado a 3 ua desde el vértice de la pirámide del Pd_4 , y la profundidad del pozo es de 18.38 kcal/mol. El otro está localizado a 2 ua medido desde la base de la pirámide, justo en el lado opuesto del cúmulo, la profundidad del pozo es de 38.59 kcal/mol, este mínimo es mas profundo que el que está por el lado del vértice en 20 kcal/mol.

El mínimo que está dentro del cúmulo es muy profundo, 42.04 kcal/mol, este mínimo nunca podrá ser alcanzado por la molécula de hidrógeno o por los átomos de hidrógeno separados, debido a dos barreras muy altas. Una por el lado del vértice y la otra por el lado de la base de la pirámide, la del lado del vértice es de 16 kcal/mol, la otra barrera es de 44 kcal/mol sobre la energía de las especies separadas Pd_4 y H_2 .

Ciertamente la molécula de hidrógeno nunca es absorbida en el cúmulo de paladio, en este estado, el mismo comportamiento ha sido observado para sistemas de dos y tres átomos de Pd.

Para el sistema $\text{Pd}_4\text{-H}_2$, la longitud del enlace H.-H presenta dos máximos, uno de ellos es muy amplio y está localizado exactamente en el vértice de la pirámide. Por otro lado, en el otro máximo la distancia H-H es de 2.6 ua. y la distancia $\text{Pd}_4\text{-H}_2$ es de 2 ua medidas desde la base de la pirámide, aquí la molécula de H_2 también está disociada. Es muy importante señalar que en este máximo, la curva de energía potencial del $\text{Pd}_4\text{-H}_2$ alcanza un mínimo, así que a un mínimo de energía encontramos una máxima distancia H-H.

Las curvas de reacción del sistema $\text{Pd}_4\text{-H}_2$ para los estados singuletes de capa cerrada y de capa abierta, también presentan cruces evitados por ambos lados del tetrámero de Pd, el cual está modelado por una pirámide con arreglo fcc. Un cruce, está presente por el lado de la base de la pirámide, por el lado del vértice también hay un cruce evitado.

El estado singulete de capa cerrada tiene tres mínimos, dos están afuera del cúmulo: uno está localizado a 3 ua del vértice de la pirámide del Pd_4 y la profundidad del pozo es de 18.6 kcal/mol. El otro está localizado a 2 ua medidas desde la base de la pirámide, justo en el lado opuesto del cúmulo, la profundidad del pozo es de 49.4 kcal/mol, este pozo es más profundo que el que está por el lado del vértice por 30.8 kcal/mol. El tercer mínimo está dentro del cúmulo, es más profundo que el que está por el lado del vértice, por 55 kcal/mol, este mínimo solo puede ser alcanzado por el hidrógeno por el lado del vértice, ya que justo sobre la base de la pirámide hay una pequeña barrera de 7.2 kcal/mol, sobre la energía de los fragmentos libres.

Los análisis de población de Mulliken, a nivel SCF, de los tetrámeros de Pt y Pd en reacción con H_2 se muestran en las Tablas 2.13, 2.14 y 2.15. En general, en las reacciones de los tetrámeros de Pt hay transferencia de carga desde los átomos de H hacia los átomos de Pt. En cambio, para los tetrámeros de Pd, para el mismo tipo de reacción, hay transferencia de carga desde los átomos de Pd hacia los átomos de hidrógeno. Estos comportamientos opuestos de ambos metales también se encuentran en los resultados experimentales, como ya se mencionó anteriormente.

2.9.4 Conclusiones para las interacciones Pt_3-H_2 y Pd_3-H_2

Para los trímeros de Pt y Pd en interacción triangular con la molécula de H_2 las distancias de captura y relajación son menores para los trímeros de Pd que para la estructura del Pt, porque en el cúmulo de Pd el hidrógeno va hacia adentro del triángulo rígido, mostrando absorción. En consecuencia, las estructuras triangulares describen cualitativamente bien la quimisorción de H_2 por medio de superficies de Pt y Pd, mostrando sus diferencias.

Tabla 2.13. Análisis de población de Mulliken para los tetrámeros de Pt y Pd en reacción con la molécula de H_2 , por el lado de la base de la pirámide (en el mínimo).

Geometría	Estado	Me1 ^a	Me2 ^a	Me3,4 ^a	2H	ΔH^b
Pt ₄ -H ₂ Triplete	³ B ₂	10.370	10.103	9.999	1.530	-0.470
Pt ₄ -H ₂ Singulete (cc)	¹ A ₁	10.351	10.130	9.884	1.752	-0.248
Pd ₄ -H ₂ Triplete	³ B ₂	9.939	9.879	9.912	2.358	+0.358
Pd ₄ -H ₂ Singulete (cc)	¹ A ₁	10.110	9.923	9.827	2.312	+0.312

^adonde Me1 es el metal del vértice, y los Me2, 3,4 son los de la base de la pirámide.

^bLos signos + y - significan transferencia de carga hacia o desde los dos átomos de H, respectivamente.

Tabla 2.14. Análisis de población de Mulliken para los tetrámeros de Pt y Pd en reacción con la molécula de H₂, por el lado del vértice de la pirámide (en el mínimo).

Geometría	Estado	Me1 ^a	Me2 ^a	Me 3, 4 ^a	2H	ΔH ^b
Pt ₄ -H ₂ Triplete	³ B ₂	9.627	10.211	10.194	1.774	-0.226
Pt ₄ -H ₂ Singulete (cc)	¹ A ₁	9.625	9.933	10.251	1.940	-0.060
Pd ₄ -H ₂ Triplete	³ B ₂	10.063	9.826	9.994	2.124	+0.124
Pd ₄ -H ₂ Singulete (cc)	¹ A ₁	9.952	9.943	9.932	2.242	+0.242

^adonde Me1 es el metal del vértice, y los Me2, 3, 4 son los de la base de la pirámide.

^bLos signos + y - significan transferencia de carga hacia o desde los dos átomos de H, respectivamente.

Tabla 2.15. Análisis de población de Mulliken para los tetrámeros de Pt y Pd en reacción con la molécula de H₂, justo en la base de la pirámide.

Geometría	Estado	Me1 ^a	Me2 ^a	Me3, 4 ^a	2H	ΔH ^b
Pt ₄ -H ₂ Triplete	³ B ₂	10.139	10.289	9.931	1.706	-0.294
Pt ₄ -H ₂ Singulete (cc)	¹ A ₁	10.330	10.059	10.012	1.588	-0.412
Pd ₄ -H ₂ Triplete	³ B ₂	9.875	9.815	9.876	2.558	+0.558
Pd ₄ -H ₂ Singulete (cc)	¹ A ₁	10.051	9.822	9.818	2.492	+0.492

^adonde Me1 es el metal del vértice, y los Me2, 3, 4 son los de la base de la pirámide.

^bLos signos + y - significan transferencia de carga hacia o desde los dos átomos de H, respectivamente.

En los trómeros lineales los resultados son mejores que los anteriores: los acercamientos simétricos del H₂, están descritos por los cálculos también como en los procesos no activados (E_{ac} = 0).

En todos los casos hay claramente capturas de la molécula de hidrógeno y los calores de adsorción están bien descritos por la profundidad de los pozos, E_a .

En todos los acercamientos asimétricos del H_2 sobre los trímeros lineales de Pt y Pd, hay captura de la molécula, pero esta forma de acercamiento es menos eficiente que en el caso del acercamiento simétrico.

El estado fundamental del cúmulo de Pt_4 corresponde a un triplete, el siguiente estado excitado es un singulete de capa abierta, el cual se localiza a 1.6 kcal/mol por arriba, y el siguiente es el singulete de capa cerrada, el cual está a 21.2 kcal/mol desde el triplete fundamental. Como se puede ver los tres estados están relativamente cerca.

Las curvas de reacción del sistema Pt_4-H_2 para los estados tripletes presentan cruces evitados por la base del cúmulo de Pt_4 , el cual está modelado por una pirámide con arreglo fcc. Por el vértice de la pirámide no hay ningún cruce evitado.

Para el estado triplete del Pt_4-H_2 el mínimo más profundo está localizado a 2.2 ua desde la base de la pirámide del Pt_4 , y la profundidad del pozo es de 10.0 kcal/mol, con respecto a la energía de las especies separadas del estado fundamental. El otro mínimo está localizado a 2.5 ua medido desde la base de la pirámide, la profundidad del pozo es de 27.5 kcal/mol, pero este mínimo está por arriba de los fragmentos libres del estado fundamental. La profundidad del pozo por el lado del vértice es de 29.3 kcal/mol. El mínimo que está dentro del cúmulo tiene una profundidad de 61.8 kcal/mol, pero nunca podrá ser alcanzado por la molécula de hidrógeno o por los átomos de hidrógeno separados, debido a dos barreras muy altas: una por el lado del vértice y la otra por el lado de la base de la pirámide, de 35 kcal/mol y de 71 kcal/mol, respectivamente.

Para el estado triplete, la longitud del enlace H.-H presenta dos máximos, uno de ellos es muy amplio y está localizado exactamente en el vértice de la pirámide, por lo tanto, podemos decir que en esta región, la molécula de H_2 está completamente dissociada. Por otro

lado, midiendo desde la base de la pirámide, a 3.5 ua., la distancia H-H empieza a incrementarse hasta un máximo, en este punto la distancia H-H es de 4.4 ua. y la distancia Pt₄-H₂ es de 2.5 ua, aquí la molécula de H₂ también está disociada. Es muy importante señalar que en este máximo, la curva de energía potencial del Pt₄-H₂ alcanza un mínimo, así que a un mínimo de energía encontramos una máxima distancia H-H.

Las curvas de reacción del sistema Pt₄-H₂ para los estados singuletes tanto de capa abierta como de capa cerrada presentan cruces evitados por la base del cúmulo de Pt₄, el cual está modelado por una pirámide con arreglo fcc. Por el vértice de la pirámide no hay ningún cruce evitado.

Las curvas de los estados singuletes de capa abierta y cerrada presentan tres mínimos. El mínimo más profundo está localizado a 2.3 ua desde la base de la pirámide del Pt₄ y la profundidad del pozo es de 8.7 kcal/mol, con respecto a las especies separadas del estado fundamental. El otro está localizado a 2.3 ua medidas también desde la base de la pirámide, la profundidad del pozo es de 3.2 kcal/mol, con respecto a las especies separadas del estado fundamental. Por el vértice, el pozo más profundo corresponde al singulete de capa abierta y es de 30.4 kcal/mol y esta a 2.5 ua desde el vértice de la pirámide, mientras que el pozo del singulete de capa cerrada es de 32.4 kcal/mol, con respecto a sus propias especies separadas y esta a 2.6 ua desde el vértice de la pirámide. Otro mínimo está dentro del cúmulo, es menos profundo que el que está por el vértice, este solo puede ser alcanzado por el hidrógeno por el vértice, ya que justo sobre la base de la pirámide hay una gran barrera de más de 100 kcal/mol.

Claramente, la molécula de hidrógeno nunca se absorbe en platino, por la base de la pirámide, el mismo comportamiento se ha observado para el sistema de tres átomos de Pt. Pero la molécula de hidrógeno puede ser absorbida en el cúmulo de platino por el vértice de la pirámide, igualmente sucede para el arreglo de tres átomos de platino.

Además, se observa un comportamiento similar entre ambos metales (platino y paladio). Por la base de la pirámide, ambos metales capturan y rompen la molécula de H_2 . Por el vértice, también hay adsorción de H_2 . En este último caso la molécula de H_2 también es absorbida por los cúmulos de Pt y Pd, pero la absorción en Pd es estable, mientras que en el Pt solo hay un mínimo local.

Los análisis de población de Mulliken, de los tetrámeros de Pt y Pd en reacción con H_2 , en general, los tetrámeros (y los trímeros) de Pt presentan transferencia de carga desde los átomos de H hacia los átomos de Pt. En cambio, para los tetrámeros (y los trímeros) de Pd, para el mismo tipo de reacción, hay transferencia de carga desde los átomos de Pd hacia los átomos de hidrógeno. Estos comportamientos opuestos de ambos metales también se encuentran en los resultados experimentales.

CAPITULO 3

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE H₂ POR CÚMULOS DE AuPt

3.1 Atomo de Au

Un paso importante del presente estudio consiste en el cálculo de la espectroscopia del átomo de Au. Se calculó la diferencia de la energía relativa de los tres estados electrónicos más bajos del átomo oro. Los resultados se presentan en la Tabla 3.1, se puede ver, que estos valores muestran que el átomo de oro está descrito adecuadamente y que la precisión es consistente con los valores obtenidos para Pt (presentados en el capítulo anterior).

Tabla 3.1. Energías atómicas relativas calculadas y experimentales para los tres estados atómicos más bajos del Au.

Estado atómico	E (este trabajo)	E (experimental ^a)
² S(5d ¹⁰ 6s ¹)	0.0	0.0
² D(5d ⁹ 6s ²)	44.8	40.2
² P(5d ¹⁰ 6p ¹)	101.5	114.1

Energías en kcal/mol.

^a valores promedio sobre todos los componentes de espín-orbita [33].

3.2 Sistema AuH

Antes de estudiar la interacción Au-H₂, se presenta el hidruro de oro. Encontramos como estado fundamental del sistema el ¹Σ⁺. Resultados similares se encuentran en la literatura [35].

3.3 Sistema Au-H₂

También se estudia la interacción del átomo de Au en sus tres estados más bajos con H₂. Esos estados del átomo de oro son: ²S, ²D y ²P.

En el presente trabajo, se encuentra que el estado fundamental y el primer estado excitado del átomo de oro no reaccionan espontáneamente con H₂, y que el átomo de Au en el estado excitado Au (²P) puede capturar espontáneamente H₂. Este resultado es similar al reportado por Balasubramanian et al. [36]. Observaciones experimentales sugieren, que el estado fundamental del átomo de oro no activa espontáneamente al H₂.

3.4 Sistema AuPt

Con relación a estudios *ab initio* sobre el sistema AuPt, podemos citar como uno de los primeros trabajos publicados el reportado por D. Dai et al [37]. Los resultados reportados por esos autores y los nuestros son parecidos, el estado fundamental y los dos estados excitados más bajos del dímero AuPt calculados por nosotros son: ²Δ, ²Σ⁺ y ²Π, ordenados en la misma forma y la diferencia de energía entre ambos estados es como en la referencia [37].

3.5 Sistema AuPt-H₂

Se considera la interacción de H₂, en el acercamiento perpendicular con el sistema AuPt en sus dos estados electrónicos más bajos. Este acercamiento consiste en que un solo átomo de platino interacciona perpendicularmente con los dos átomos de hidrogeno, y el segundo átomo metálico esta mas alejado de los hidrógenos, es decir, se esta considerando una extensión del caso de un átomo metálico con H₂ formando un triángulo isósceles.

Los valores obtenidos y la curva de energía potencial (CEP) del estado electrónico más bajo del sistema AuPt-H₂ se muestra en la Figura 3.1. Los datos obtenidos y la curva de relajación del enlace H-H en el acercamiento perpendicular se muestra en la Figura 3.2.

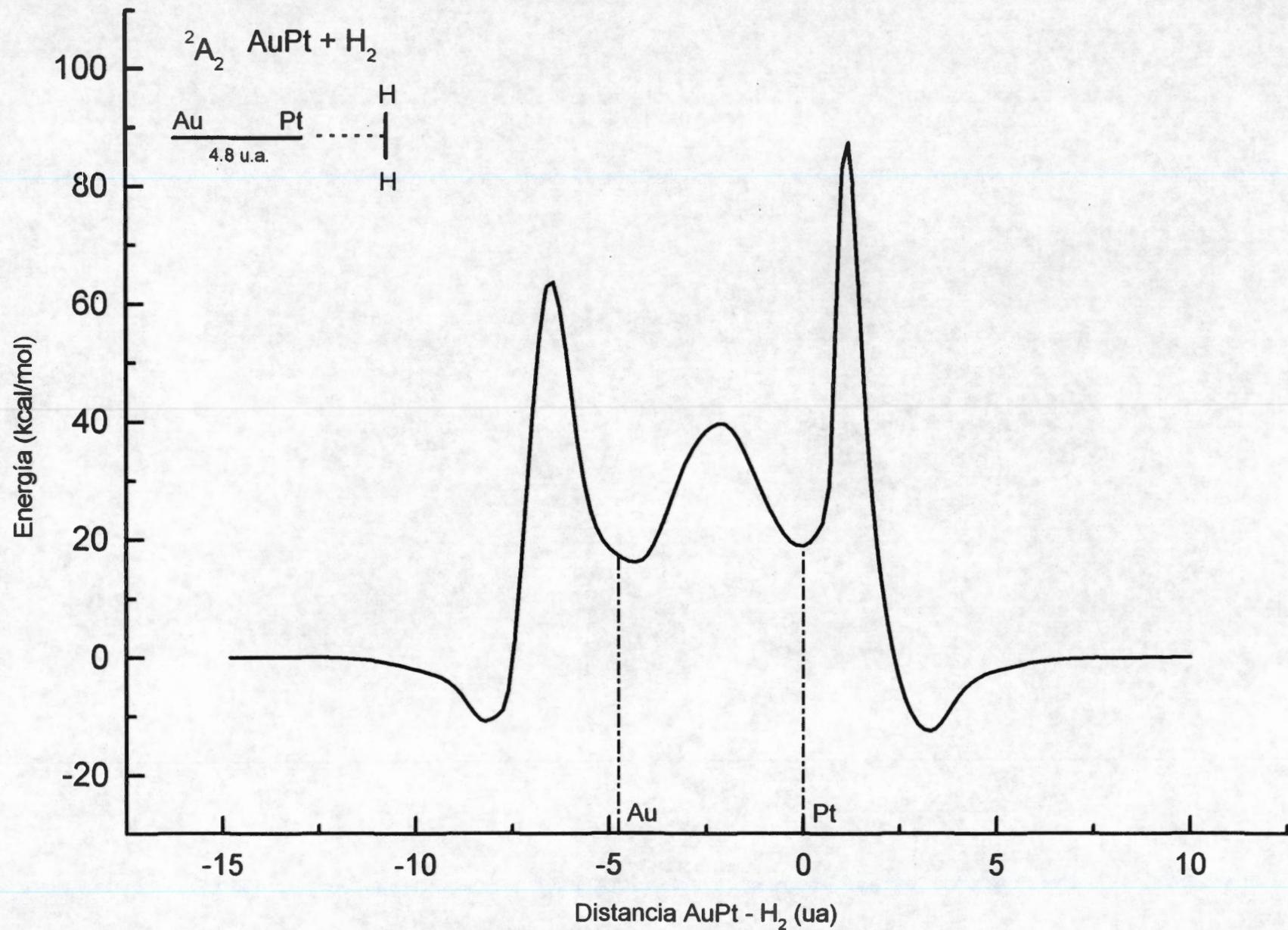


Figura 3.1. Curva de energía potencial para el sistema $\text{PtAu} + \text{H}_2$.

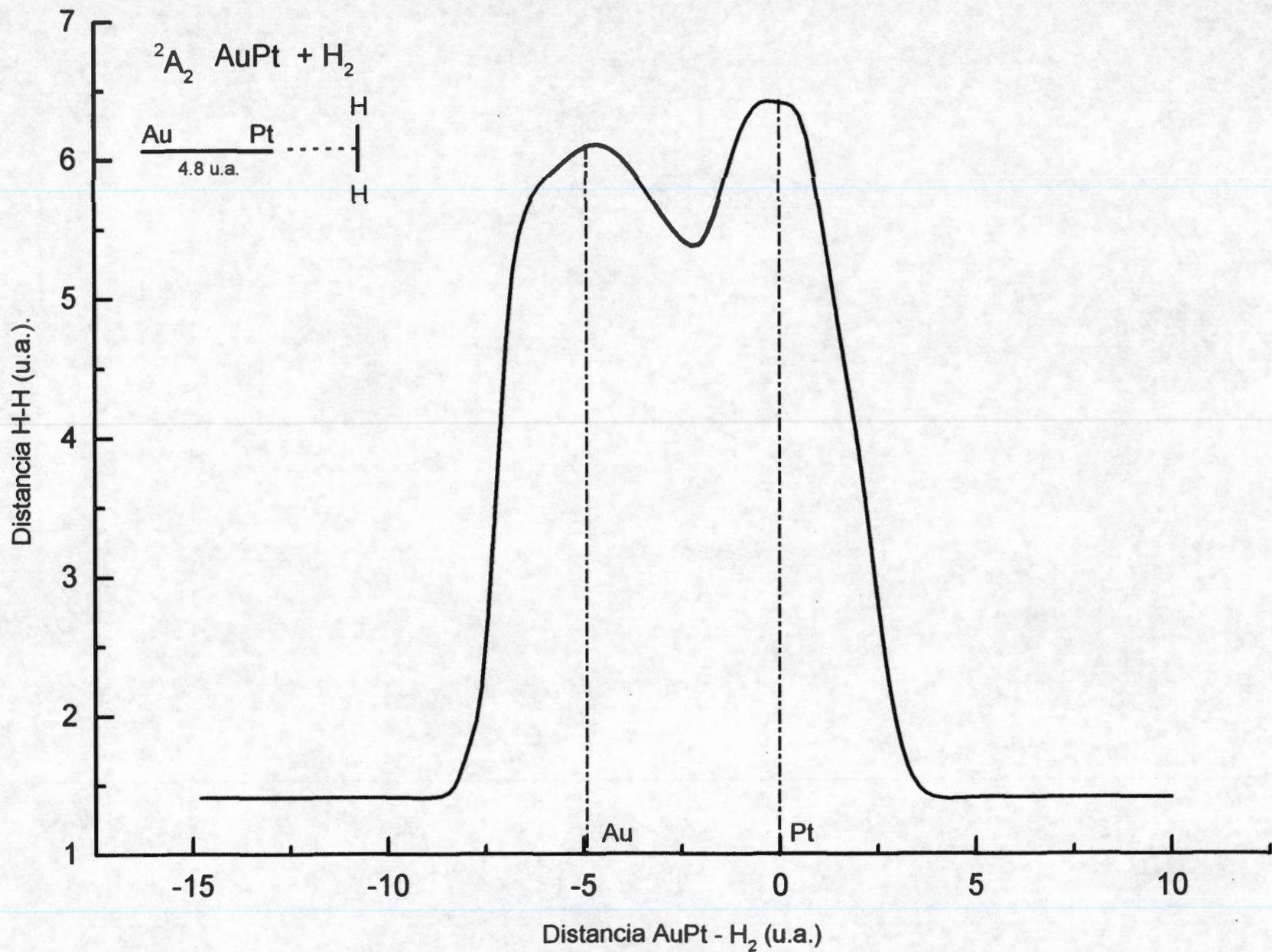


Figura 3.2. Curva de relajación del enlace H-H para el sistema PtAu + H₂

En la Figura 3.1, el acercamiento perpendicular del enlace H-H hacia el dímero AuPt también se muestra. La molécula de hidrógeno en su acercamiento hacia el dímero fue considerada desde el infinito y también pasar a través del cúmulo AuPt.

La Tabla 3.2 muestra los principales resultados de la interacción del AuPt en sus estados electrónicos más bajos con H₂. Como comparación, se incluyen los resultados obtenidos para el dímero de platino en estado singulete y triplete.

El oro tiene el efecto de envenenamiento de la actividad del Pt, como podemos ver en los calores de adsorción y en la relajación del enlace H-H que disminuye casi el 50% comparado con el singulete de capa cerrada de Pt₂.

Es importante mencionar que la adsorción de H₂ se da por ambos lados del dímero AuPt, la explicación puede ser dado en términos de la transferencia de carga que se observa para ambas especies. La Tabla 3.3 muestra la transferencia de carga calculada a nivel SCF, cálculos realizados recientemente nos muestran que estas distribuciones de carga tienen la misma tendencia cuando se calculan usando los orbitales naturales.

Tabla 3.2. Principales características de las interacciones de los sistemas: Pt₂-H₂ y AuPt-H₂ en acercamiento perpendicular con H₂, en ambos casos de acercamiento, hacia el Pt o hacia el Au.

Estado	Sistema	Distancia Metal- cm(H ₂)	Distancia H-H	% relajación H-H	E _a	E _a *	E _b	E _b *	E _{ac}	E _{ac} *
¹ A ₁	Pt ₂ -H ₂	1.52	1.48	97	23.5	10-18	63.4	57-61	0.0	0.0
³ A ₁	Pt ₂ -H ₂	1.59	0.93	24	18.1	10-18	60.7	57-61	0.0	0.0
² A ₂	PtAu-H ₂	1.80	0.85	13	10.9		57.1		0.0	0.0
² A ₁	PtAu-H ₂	1.59	0.95	27	11.2		57.2		0.0	0.0
² A ₂	AuPt-H ₂	1.80	0.85	13	12.2		57.7		0.0	0.0
² A ₁	AuPt-H ₂	1.64	0.90	21	13.8		58.5		0.0	0.0

Todas las energías están en kcal/mol. Todas las distancias en Å.

E_a es el calor de adsorción calculado (profundidad del pozo de la CEP).

E_b es la energía de unión de Pt-H.

E_{ac} es la energía de activación (barrera).

*Valores experimentales tomados de [14], para el átomo de H enlazado al Pt de la superficie.

Tabla 3.3. Análisis de población de Mulliken para los sistemas Pt₂ y Au-Pt en interacción perpendicular con H₂ (calculados en los mínimos). Los estados de espín son los más bajos.

Estado	Sistema	Pt u Au mas alejado	Pt	2H	Δq en cada H ^{&}
¹ A ₁	Pt ₂ -H ₂	10.330	9.840	1.830	-0.085
³ A ₁	Pt ₂ -H ₂	10.415	9.715	1.870	-0.065
² A ₂	PtAu-H ₂	10.979	10.039	1.982	-0.009
² A ₂	AuPt-H ₂	11.034	9.972	1.994	-0.003
² A ₁	PtAu-H ₂	10.954	10.090	1.956	-0.022
² A ₁	AuPt-H ₂	11.018	9.957	2.024	+0.012

[&]variación de la carga.

La Tabla 3.3 muestra que en los dímeros considerados, cuando el H₂ se acerca a ellos, el hidrogeno transfiere carga al átomo que esta en interacción directa. A su vez, el átomo del metal que esta más cerca de la molécula de hidrógeno, transfiere carga al átomo del metal que esta más lejos. En los cúmulos de Pt₂ estas transferencias son relativamente mayores que en los cúmulos de AuPt, además para la interacción por el lado del Pt y del Au se tiene la misma tendencia, con excepción de la última interacción mostrada en la tabla que corresponde al caso en que Pt esta siendo muy envenenado por el Au. Así, estos resultados explican la razón por la cual, la relajación del enlace H-H disminuye drásticamente en comparación con el sistema Pt₂-H₂ y muestra el efecto de envenenamiento del átomo de oro en el cúmulo AuPt en interacción con H₂.

Se encuentra que la contribución más importante del orbital enlazante del metal-H₂ proviene del traslape del orbital dz² del Pt o del dz² del Au con el orbital σ del H₂, lo que explica que el Pt y el Au por ambos extremos del dímero son igualmente activos. Es importante notar que sin la presencia del Pt, el Au es inactivo en interacción con hidrogeno, lo cual a su vez significa que si hay una activación del Au por el Pt, fenómeno que no había sido observado teóricamente.

Estos resultados muestran que los átomos de oro disminuyen la actividad del Pt, y en algunos casos fuertemente, pero no la bloquean. La disminución de la actividad en la captura y activación del H₂ por ambos lados del dímero de AuPt, muestran que el efecto producido por el oro, es de carácter electrónico en toda su forma, en lugar de tener carácter topológico o geométrico.

3.6 Sistema AuPt₂-H₂

Se considera una estructura en forma de triángulo isósceles, en donde la longitud del enlace Pt-Pt (3.89 Å), correspondiente al plano Pt (011) [38], mientras que la longitud de enlace Au-Pt fue necesario considerar un valor optimizado. Las reacciones fueron estudiadas en el plano definido por los átomos del metal.

El estado fundamental del sistema AuPt₂ corresponde a un estado electrónico ²A₁ y el primer estado excitado corresponde al estado electrónico ⁴A₁.

También, para tener una visión completa de la interacción AuPt₂-H₂, la molécula de hidrógeno fue forzada a cruzar a través del triángulo, Figura 3.3, donde se muestra la curva de energía potencial (CEP) del sistema AuPt₂-H₂. La curva de relajación del enlace H-H se presenta en la Figura 3.4.

En la Tabla 3.4, se muestran los principales resultados de la interacción del estado fundamental y del primer estado excitado del AuPt₂ y cúmulos de Pt₃ con H₂.

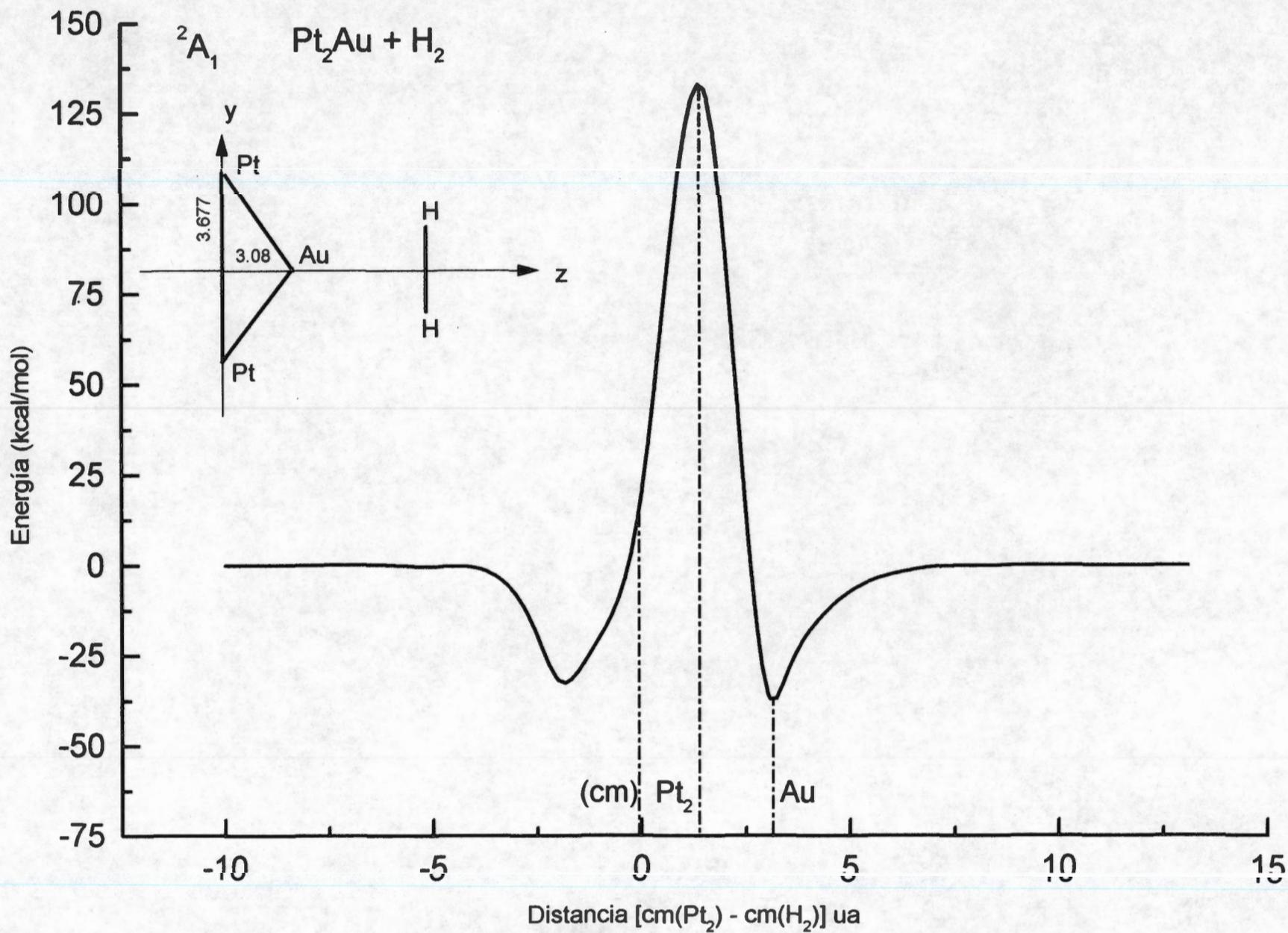


Figura 3.3. Curva de energía potencial para el sistema $\text{Pt}_2\text{Au} + \text{H}_2$

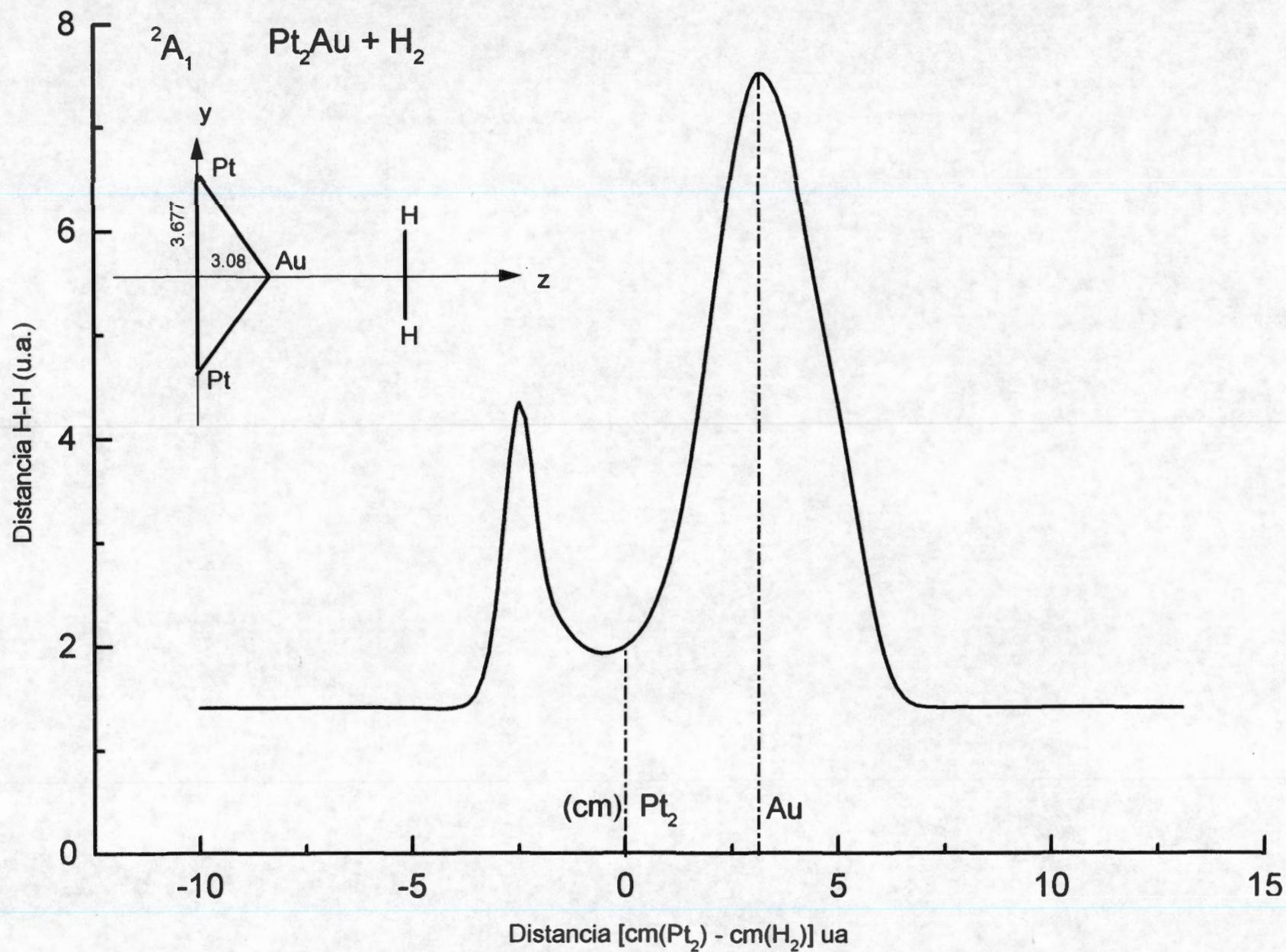


Figura 3.4. Curva de relajación del enlace H-H, para el sistema Pt₂Au + H₂.

Tabla 3.4. Principales parámetros de captura en la geometría triangular de los cúmulos (1A_1) Pt₃, (3A_1) Pt₃, (2A_1) AuPt₂ y (4A_1) AuPt₂, en interacción con H₂.

Estado	Sistema	Distancia Pt ₂ -H ₂	Distancia H-H	% de relajación H-H	E _a	E _a *	E _b	E _b *	E _{ac}	E _{ac} *
1A_1	Pt ₃ -H ₂ Por el lado Pt ₂	0.53	1.16	55	51.6	10-18	77.4	57-61	2.1	0.0
3A_1	Pt ₃ -H ₂ Por el lado Pt ₂	0.79	1.22	63	56.2	10-18	60.7	57-61	3.2	0.0
1A_1	Pt ₃ -H ₂ Por el vértice	1.59	0.95	28	41.2	10-18	77.4	57-61	0.0	0.0
3A_1	Pt ₃ -H ₂ Por el vértice	1.06	2.23	198	28	10-18	60.7	57-61	0.0	0.0
2A_1	Pt ₂ Au-H ₂	1.63	3.97	432	37.1		70.2		0.0	0.0
2A_1	AuPt ₂ -H ₂	1.06	1.59	113	32.0		67.6		0.0	0.0
4A_1	Pt ₂ Au-H ₂	1.63	3.70	396	28.5		65.9		0.0	0.0
4A_1	AuPt ₂ -H ₂	1.25	2.33	212	31.4		67.3		0.0	0.0

Todas las energías están en kcal/mol. Todas las distancias en Å.

E_a es el calor de adsorción calculado (profundidad del pozo de la CEP).

E_b es la energía de unión de Pt-H.

E_{ac} es la energía de activación (barrera).

*Valores experimentales tomados de [14], para el átomo de H enlazado al Pt de la superficie.

& "Dist." es la distancia de centro de masa a centro de masa.

En esta tabla, podemos ver:

Que todos los valores del calor de adsorción del $\text{AuPt}_2\text{-H}_2$ disminuyen, pero siempre manteniendo la captura, y una vez más muestra que la interacción del Au-Pt disminuye la actividad del Pt.

Las distancias H-H son entre 113 y 432% más grandes que el enlace de la molécula de H_2 , mientras que en las reacciones Pt_3+H_2 , estas distancias están solamente 50% relajadas.

Las distancias $\text{AuPt}_2\text{-H}_2$ están más relajadas en los estados fundamentales.

Para todos los trímeros y dímeros considerados, encontramos que el H_2 es capturado afuera del cúmulo. Este resultado está en línea con la poca solubilidad del hidrógeno en los metales Pt y Au [14].

3.7 Conclusiones de los sistemas AuPt-H_2 y $\text{AuPt}_2\text{-H}_2$

El efecto que tiene el oro sobre la actividad del Pt depende de la relación Pt/Au, como se reporta en la literatura. En el cúmulo PtAu, los calores de adsorción del H_2 son menores comparados con los cúmulos monometálicos de Pt. Tenemos el mismo comportamiento en la relajación del enlace H-H.

En el cúmulo PtAu en reacción con H_2 , los efectos del oro son notoriamente de naturaleza electrónica, porque son similares cuando el H_2 se acerca al cúmulo por el lado del oro o del platino, es decir, en esta reacción, en lugar de bloquear la actividad del Pt por el depósito de los átomos de oro sobre los átomos de Pt, el sitio activo se transforma, y el H_2 se captura formando orbitales enlazantes H-metal, por el traslape del orbital d_{z^2} del Pt o del Au con el orbital σ del H_2 en el dímero, donde el H_2 no está disociado.

Para el sistema AuPt_2 , encontramos que la presencia de Au envenena fuertemente la adsorción de H_2 observada para el Pt y las distancias H-H están más relajadas. Estos efectos

favorecen las reacciones de hidrogenación, por que los átomos de H están disponibles para reaccionar con otras moléculas.

En concordancia con las observaciones experimentales la captura de hidrógeno siempre se mantiene como un proceso no activado, y también encontramos que no hay absorción de la molécula de hidrógeno.

CAPITULO 4

ESTUDIO TEÓRICO DE LA INTERACCIÓN DE LOS SISTEMAS Pt_2Au - Y $PtAu_2$ CON LA MOLÉCULA DE HIDRÓGENO

4.1 Antecedentes

Como ya se menciona en capítulos anteriores, el estudio de la interacción de los metales de transición con ligandos, en los procesos catalíticos que ocurren en la industria y en sistemas biológicos, es un campo muy importante de investigación.

En el capítulo 3, se encuentra que en las reacciones de la molécula de H_2 con el más pequeño de los cúmulos de $PtAu$, los efectos producidos por los átomos metálicos, notoriamente de naturaleza electrónica, son similares cuando el H_2 se acerca por el lado del oro y cuando se acerca por el lado del platino. Los experimentos muestran que el sistema $PtAu$ es suficiente para el estudio de los efectos de asociación metal-metal en las reacciones de hidrogenación. Mas aún, se sabe que el oro es un metal inactivo en éstos tipos de reacciones, normalmente se emplea para inducir modificaciones en la selectividad de las reacciones de hidrogenación [10,11]. Schwank y colaboradores [11] estudiando el sistema $Pt-Au$, muestran que la selectividad de las reacciones de hidrogenación de hidrocarburos depende de la relación molar Pt/Au . Observaron que la quimisorción de H_2 disminuye drásticamente al aumentar el contenido de Au . Explicaron los cambios como efectos geométricos: el Au depositado sobre átomos de Pt bloquea los sitios activos, y/o disminuye el área activa de Pt . Sin embargo, el espectro TPR (Reducción a Temperatura Programada) de los catalizadores de mayor relación Pt/Au mostró la falta de interacción metálica, mientras que aumentando el contenido de Au , la interacción entre los metales parece aumentar.

El propósito de este capítulo es estudiar las propiedades electrónicas de los sistemas Pt_2Au y $PtAu_2$ con H_2 , así como sus efectos catalíticos en la reactividad de la molécula de hidrógeno. Estos pequeños fragmentos metálicos se usarán como modelos de la superficie

Pt (100). La meta principal es estudiar los efectos que el átomo de Au produce en la reactividad y selectividad de la superficie del platino cuando se reemplaza, ya sea un átomo de Pt del volumen, un átomo de Pt de la superficie o dos átomos de Pt de la superficie, por átomos de Au. Este estudio se realiza por medio del método de funcionales de la densidad (DFT), con la finalidad de mostrar también que esta metodología también permite obtener información suficiente para explicar el comportamiento de los cúmulos de metales de transición en interacción con hidrógeno. Esta metodología (DFT) que presenta muchas variantes, se explica mas adelante, particularmente la aquí utilizada, actualmente muy en boga.

4.2 Procedimiento computacional

Se realiza un estudio teórico para solo un modo seleccionado de coordinación de la molécula de hidrógeno, quimisorbida en una superficie de Pt fcc(100), que se modela para los sistemas AuPt₂ y PtAu₂. Se estudian los modos de reacción del hidrogeno sobre los sistemas AuPt₂ y PtAu₂, de forma que el eje H-H es paralelo al eje Pt-Pt, en el primer caso y al eje Au-Au en el segundo. Entonces, el sistema AuPt₂ permite el análisis de las superficies (100) Au(v)Pt(s)Pt(s) y Pt(v)Pt(s)Au(s), donde “v” indica volumen y “s” superficie. El modelo PtAu₂ genera una superficie Pt(v)Au(s)Au(s). En todos estos casos las distancias Pt-Pt, Pt-Au, y Au-Au son iguales a las que se presenta en la superficie Pt (100), básicamente los parámetros de red de ambos metales son similares.

Los cálculos se realizan con el programa Turbomole [49,54-57] acoplado al visualizador Insight II [59]. Los cálculos incluyen las correcciones de Cowan-Griffin [58] en los pseudopotenciales para dar cuenta en la energía de los efectos relativista. En este trabajo, también se emplean bases de calidad DZP (doble zeta) para todas las especies atómicas. La energía de intercambio-correlación se describe a través de un funcional tipo BLYP (que incluye la aproximación de Becke para el intercambio y Lee, Yang y Parr para la correlación). El análisis de población se realiza por medio de los esquemas de Mulliken (MUL), Loewdin (LOW), y Roby-Davidson (RD). Los cálculos se realizan considerando las distancias interatómicas Pt-Pt y/o Pt-Au fijas, mientras que la molécula de hidrógeno, se

considera con todas las posibilidades de relajarse para obtener la energía mas baja, esto es la longitud de su enlace es optimizada, este tratamiento es general en todos los trabajos presentados, de manera que la curva obtenida es la óptima de la superficie de potencial. Para éstos sistemas metal-H₂, se reportan a continuación los cambios electrónicos y estructurales de la molécula de H₂ quimisorbida, así como también los cambios electrónicos que la molécula de H₂ produce en el cúmulo metálico.

4.3 RESULTADOS

4.3.1 Sistema Pt₃-H₂

Primero se presenta el modo de reacción de la molécula de hidrógeno sobre Pt₃. Aquí, el eje H-H es paralelo al eje de Pt-Pt. La multiplicidad (M) de este sistema es igual a uno. La geometría optimizada, usando el esquema BLYP, para este modo de coordinación se muestra en la Figura 4.1. Se encuentra que el cúmulo de Pt₃(100) es capaz de quimisorber la molécula de H₂ con una fuerte energía de enlace de 43.0 kcal/mol. El resultado de los análisis de población de MUL, LOW y RD indica que hay transferencia de carga desde el H₂ hacia el cúmulo de Pt₃. En particular, los resultados RD indican que hay una transferencia de carga de -0.1266 y de -0.0254 electrones, desde el H₂ a cada uno de los átomos de Pt de la superficie y del volumen, respectivamente, Tabla 4.1. El cúmulo de Pt₃ produce una relajación grande de la longitud del enlace de la molécula de hidrógeno, prácticamente es un rompimiento del enlace, el enlace H-H aumenta en un 117 %. Finalmente, la distancia de equilibrio calculada del eje Pt-Pt al eje H-H, es de 1.025 Å. Este es un valor relativamente corto, y refleja una interacción enlazante fuerte entre los hidrógenos y la superficie metálica, ver la Figura 4.1. Los orbitales moleculares de frontera, HOMO-LUMO, para el modo de coordinación Pt₃-H₂ optimizado se muestran en la Figura 4.2. Se encuentra una separación HOMO-LUMO grande, igual a 2.47 eV Estos resultados muestran que el cúmulo de Pt₃ ha cambiado substancialmente las propiedades estructurales y electrónicas del hidrógeno desde molecular a atómico. De hecho, esta molécula ha sido activada por el cúmulo.

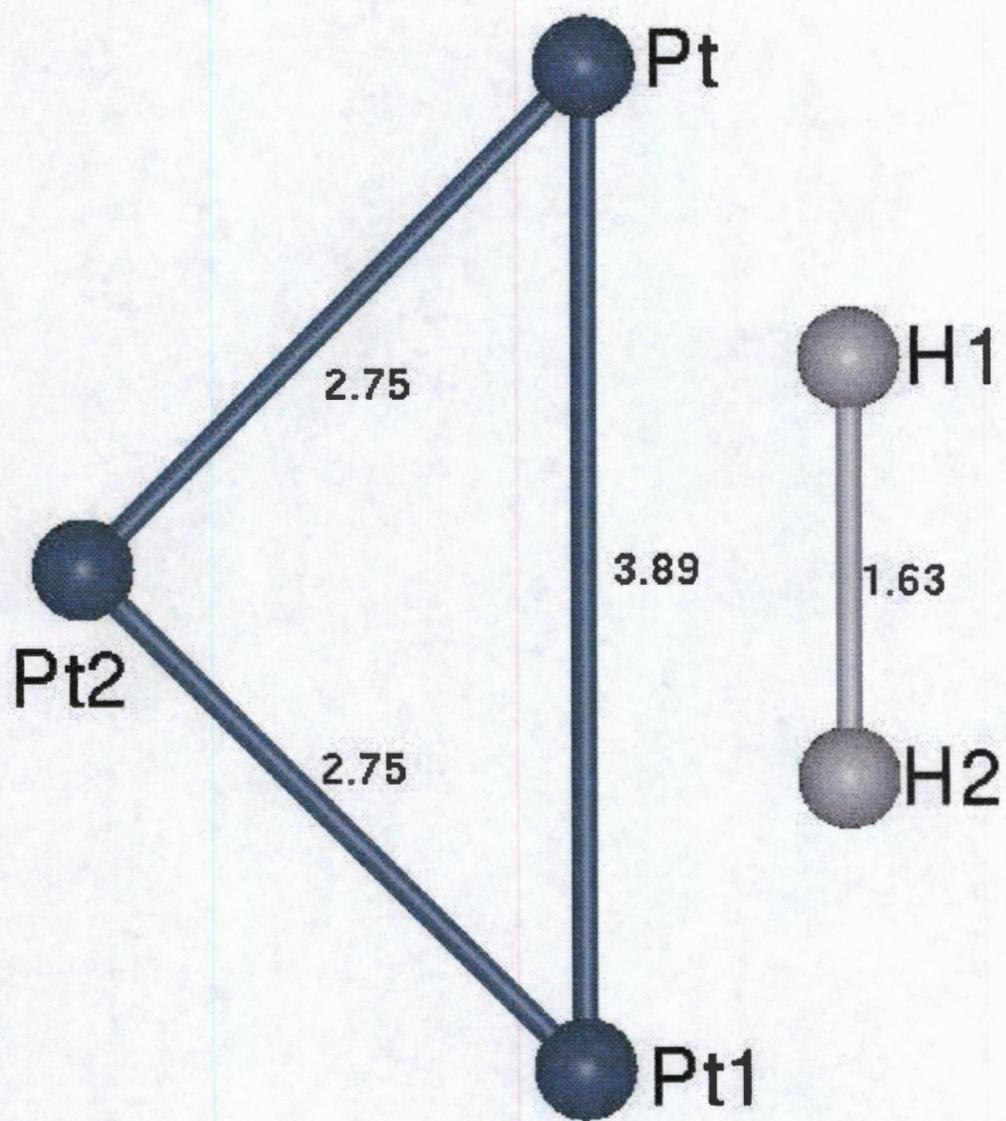


Figura 4.1. Estructura optimizada del sistema Pt₃(100)-H₂

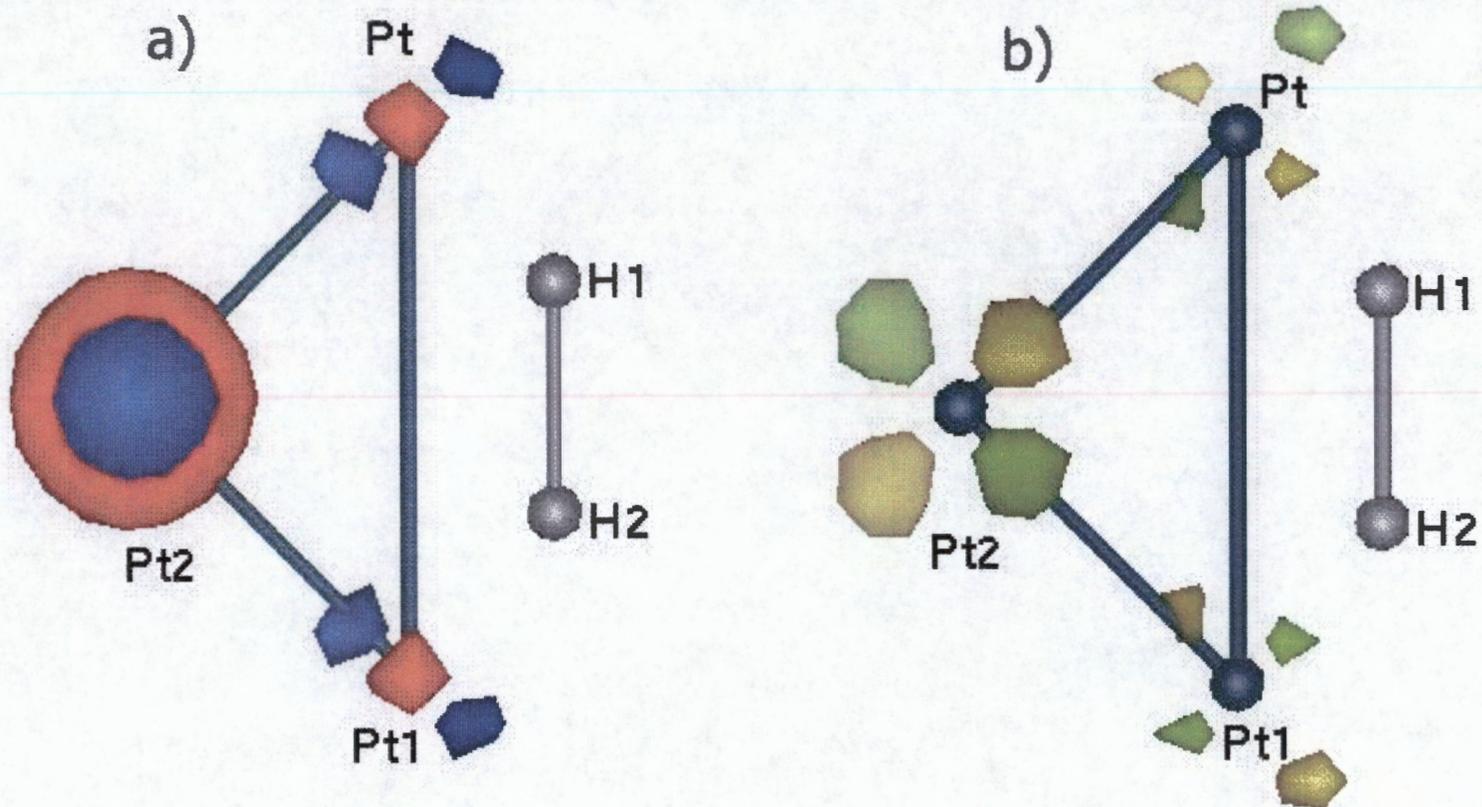


Figura 4.2. a) HOMO y b) LUMO para el sistema Pt₃(100)-H₂ en modo de coordinación por encima.

Tabla 4.1 Análisis de población de Mulliken(MUL), Lowdin(Low) y Roby-Davidson(RD) para el modo de coordinación Pt₃-H₂.

Átomo	Cargas parciales (ua)		
	MUL	LOW	RD
1 Pt(s)	-0.0361	-0.2301	-0.1266
2 Pt(s)	-0.0361	-0.2301	-0.1266
3 Pt(v)	-0.0122	-0.0244	-0.0254
4 H	0.0422	0.2423	0.1393
5 H	0.0422	0.2423	0.1393

4.3.2 Sistema Au(v)Pt(s)Pt(s)-H₂

El siguiente paso de nuestro estudio es la sustitución del átomo de Pt del volumen por un átomo de Au. La estructura optimizada para este modo de coordinación Au(v)Pt(s)Pt(s)-H₂ se muestra en la Figura 4.3. Se encuentra que el estado de más baja energía para este sistema, tiene una multiplicidad de 2. La energía de enlace para este cúmulo es de 31.6 kcal/mol, la cual es menor que la que se obtuvo para el sistema de Pt₃ puro. En este sistema AuPt₂-H₂, la longitud del enlace H-H es igual a 1.56 Å; que es un valor muy similar al obtenido para el sistema Pt₃. También, es un alargamiento relativamente grande, ya que en la molécula de H₂ libre la longitud del enlace H-H es de 0.75 Å, la disociación es del 108 % del enlace original. La distancia de equilibrio entre el eje Pt1(s)-Pt2(s) al eje H-H es igual a 0.99 Å. En resumen, en el sistema AuPt₂-H₂, los cambios estructurales son muy similares a los del sistema Pt₃-H₂. Sin embargo, la energía de enlace se reduce substancialmente por la sustitución del átomo de Pt del volumen por uno de Au. Este es un efecto electrónico y se puede relacionar con una capacidad más grande del átomo de Pt del volumen, cuando se compara con el átomo de Au del volumen, para atraer hacia sí la carga electrónica que se ha transferido desde la molécula de H₂ libre hacia el cúmulo.

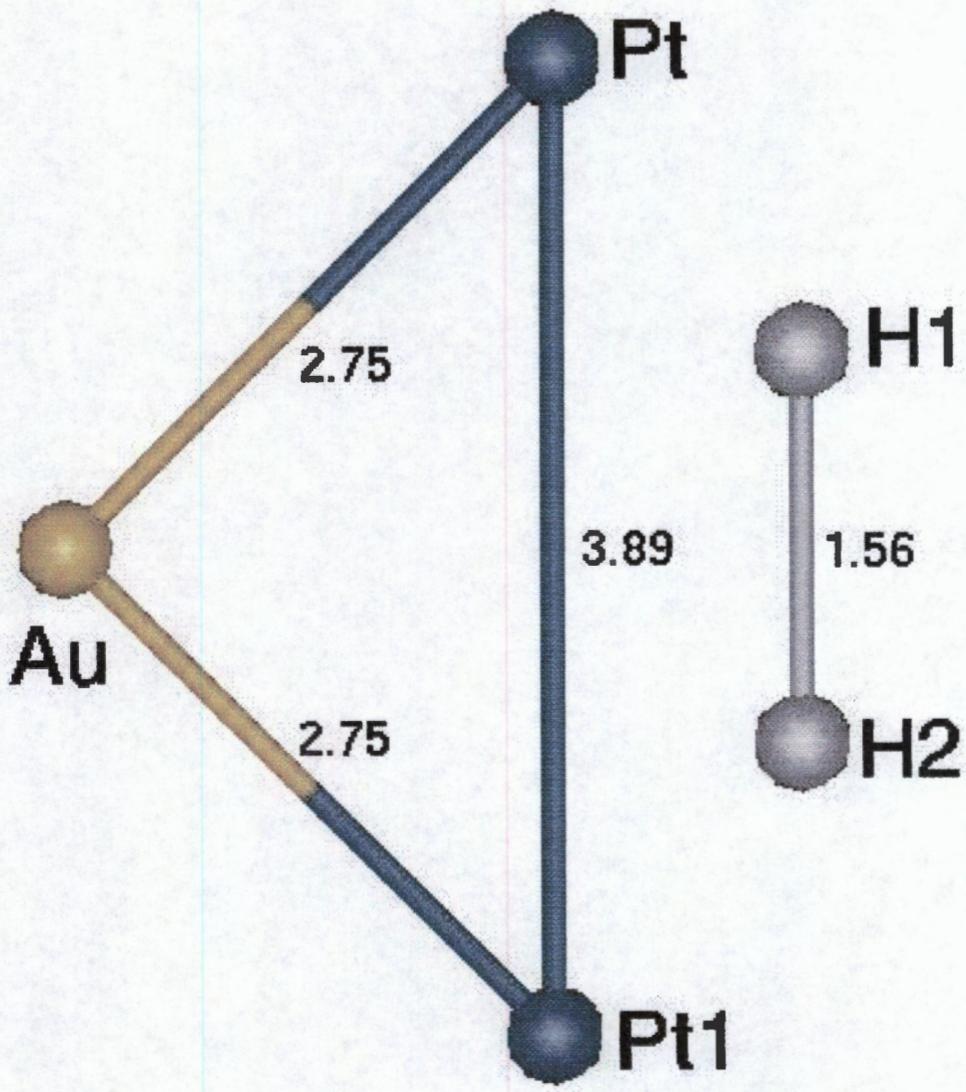


Figura 4.3. Estructura optimizada del sistema Au(v)Pt(s)Pt(s)-H₂

4.3.3 Sistema Pt(v)Au(s)Pt(s)-H₂

En el cúmulo de Pt₃, también se sustituye, un átomo de Pt de la superficie por una átomo de Au, produciendo el sistema Pt(v)-Pt(s)Au(s) con una simetría más baja en la superficie Pt(s)Au(s). La estructura optimizada para este modo de coordinación Pt(v)-Pt(s)Au(s)-H₂ se muestra en la Figura 4.4. Se encuentra que el estado mas bajo de energía para este sistema es un doblete, (M=2). La energía de enlace calculada, es de 25.8 kcal/mol, la cual es menor que la que se obtiene, tanto para el Pt₃ puro como para el sistema Au(v)Pt(s)Pt(s). En el estado mas bajo de energía de este modo de coordinación AuPt₂-H₂, la longitud del enlace H-H es igual a 1.97 Å. Esta superficie Pt(v)Pt(s)Au(s) presenta el alargamiento de la distancia H-H más grande en los diferentes modelos de superficie Pt/Au, 163 % del valor H-H original. Es más, en este sistema, la coordinación del H₂ en la superficie Au(s)Pt(s) es muy asimétrica, ya que el H₂ sólo está enlazada al átomo de Pt(s). Este resultado refleja el hecho de que el átomo de Au es menos activo a la adsorción y/o activación del H₂, estando la mayor parte del enlace hacia el átomo de Pt(s), o por lo menos sus características en esta geometría no cambian tan fuertemente como se observo en el capítulo anterior. Se observa que la distancia Pt(s)-H(2), igual a 1.53 Å, revela también una fuerte interacción del Pt 1(s)-H. Entonces, la sustitución de un átomo de Pt de la superficie por un átomo de Au produce un cambio drástico en las propiedades electrónicas del cúmulo de Pt.

4.3.4 Sistema Pt(v)Au(s)Au(s)-H₂

Finalmente, la sustitución de los dos átomos de Pt de la superficie por átomos de Au da un sistema Pt(v)Au(s)Au(s) que es prácticamente incapaz de quimisorber la molécula de hidrógeno, ya que hay una barrera de energía de 8.3 kcal/mol; esto está de acuerdo con la evidencia experimental donde las superficies de Au no muestran comportamiento catalítico en las reacciones con hidrógeno. La estructura optimizada para este modo de coordinación Pt(v)Au(s)Au(s)-H₂ se muestra en la Figura 4.5. La longitud del enlace H-H es igual a 0.82 Å; para una distancia del cumulo metálico al hidrogeno muy larga, esto representa un alargamiento muy pequeño (9.2 % del enlace original de H-H), ya que en la molécula de H₂

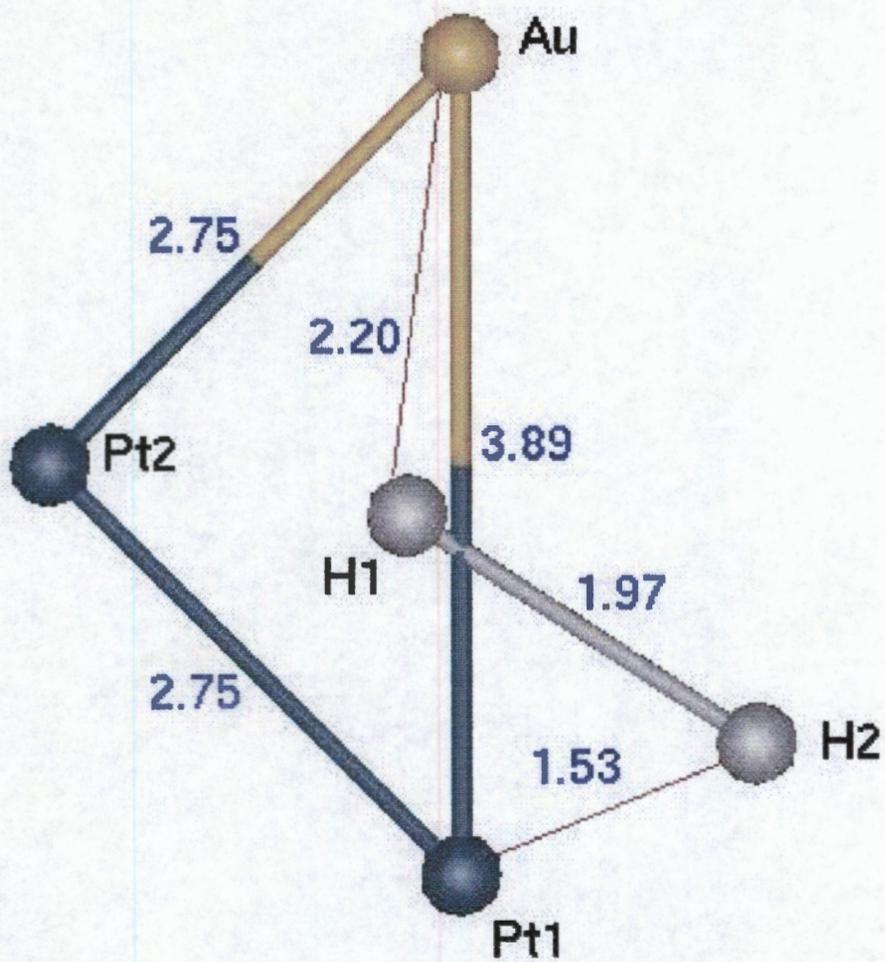


Figura 4.4. Estructura optimizada del sistema Pt(v)Au(s)Pt(s)-H₂

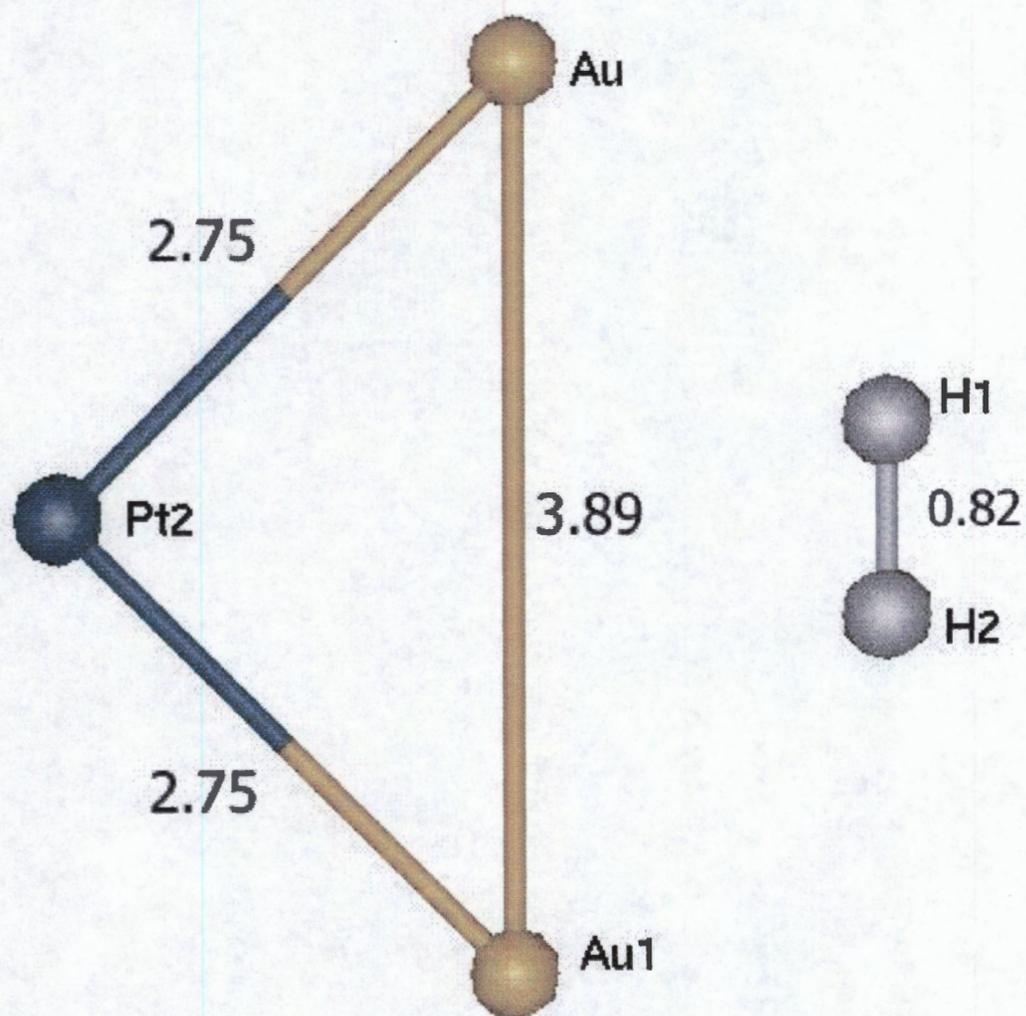


Figura 4.5. Estructura optimizada del sistema Pt(v)Au(s)Au(s)-H₂

libre, la longitud del enlace H-H es de 0.75 Å. En el sistema Pt(v)Au(s)Au(s)-H₂, hay una energía de separación HOMO-LUMO igual a 2.474 eV. La Tabla 4.2 muestra el análisis de población de MUL, LOW y RD para este sistema. La Figura 4.6 muestra el HOMO y LUMO calculado para este sistema. Siguiendo los resultados RD, se encuentra que hay una transferencia de carga de aproximadamente -0.14 electrones desde la molécula de H₂ a cada uno de los átomos de Au de la superficie, así como también para el átomo de Pt del volumen. A pesar de la pequeña energía enlazante, esta interacción Pt(v)Au(s)Au(s)-H₂ puede producir una molécula de hidrógeno reactiva, porque hay una gran transferencia de carga total desde la molécula de hidrógeno hacia el cúmulo Pt(v)Au(s)Au(s). Igualmente, la distancia de equilibrio metal-ligando, medida desde el eje Au-Au al eje H-H es de 1.59 Å que es considerablemente más grande que la que se encuentra, igual a 1.02 Å, en el Pt₃. Esto significa que como la molécula de H₂ no se une fuertemente a la superficie metálica, podría reaccionar mas rápidamente con otras especies moleculares de la mezcla reactiva, comparado con los casos antes mostrados.

Tabla 4.2 Análisis de población de Mulliken(MUL), Lowdin(LOW) y Roby-Davidson(RD) para el modo de coordinación Pt(v)Au(s)Au(s)-H₂.

Átomo	Cargas parciales (ua)		
	MUL	LOW	RD
1 Au(s)	0.0276	-0.1266	-0.1425
2 Au(s)	0.0276	-0.1266	-0.1425
3 Pt(v)	-0.0988	0.0091	-0.0861
4 H	0.0218	0.1220	0.1855
5 H	0.0218	0.1220	0.1855

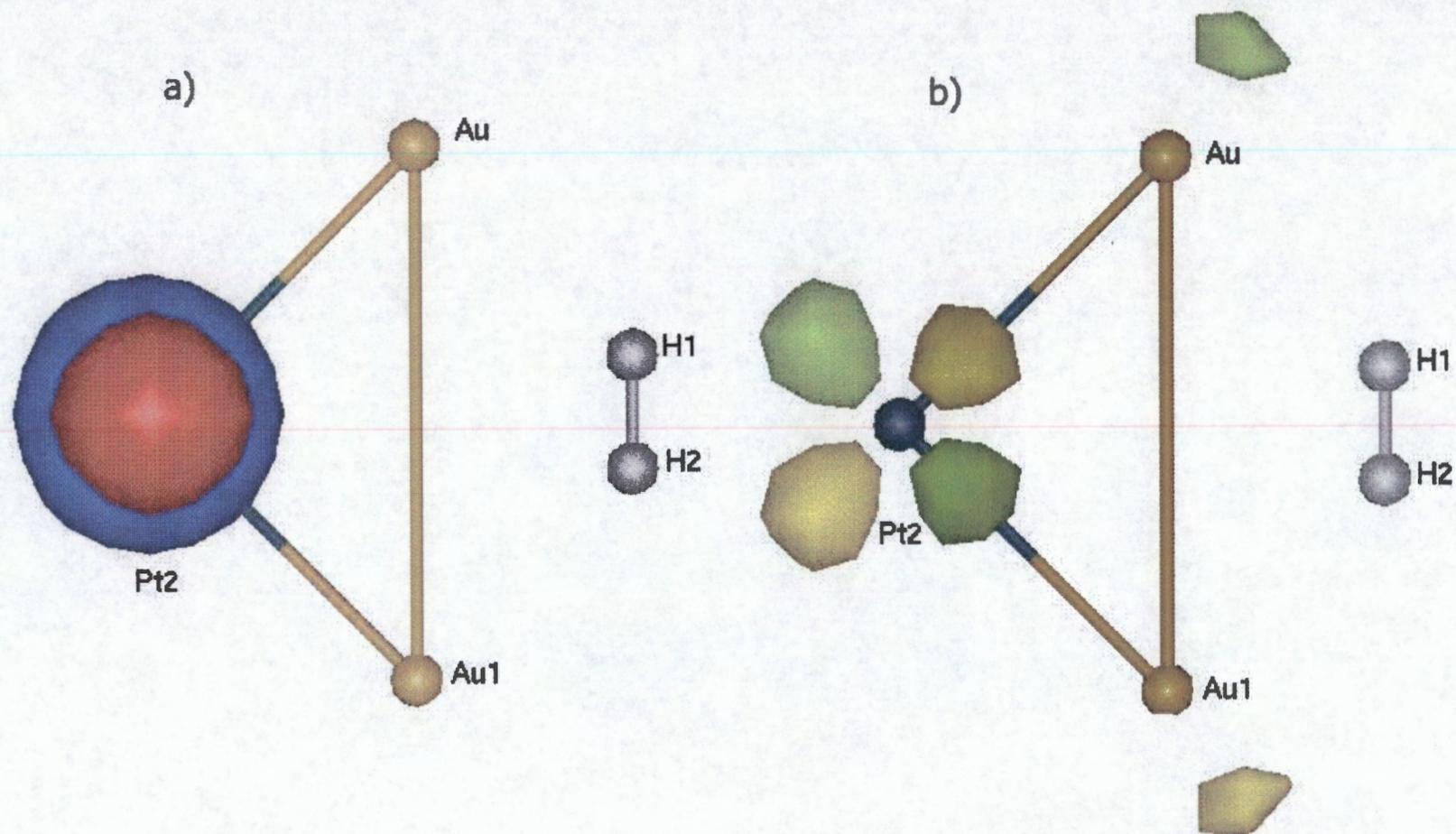


Figura 4.6. a) HOMO y b) LUMO para el sistema Pt(v)Au(s)Au(s)-H₂, en modo de coordinación por encima

4.4 Conclusiones

El método DFT y la aproximación de pseudopotenciales en los átomos metálicos, son adecuados y nos permite dar cuenta de la interacción de la molécula de hidrógeno con cúmulos de Pt(100).

Nuestros resultados muestran que el estudio de los cúmulos Pt_3 , $AuPt_2$, y $PtAu_2$, como modelos de superficie, permiten investigar la inducción de la selectividad de los cúmulos de Pt, por la presencia de átomos de Au, ya sea en el volumen o en la superficie. Se encuentra que la capacidad catalítica del cúmulo de Pt(100) es modificada fuertemente según sea el tipo de sustitución de Pt por Au.

Los resultados para el sistema Pt_3-H_2 indican que cuando el cúmulo es únicamente de átomos de platino es la más reactiva, ya que la energía de enlace en ese sistema alcanza su valor más alto, igual a 43.0 kcal/mol. Por lo tanto, nuestros resultados sugieren que el cúmulo de Pt(100) es un buen catalizador para las reacciones de hidrogenación, esto está de acuerdo con la evidencia experimental.

La presencia de átomos de Au produce cambios substanciales en la energía de enlace metal-ligando. Se obtiene un valor de energía de enlace de 31.6 kcal/mol cuando el átomo de Au queda en un sitio del volumen y de 25.8 cuando el átomo de Au se localiza en un sitio de la superficie. Estos resultados sugieren que existe selectividad, en las reacciones de hidrogenación, la cual es promovida por la introducción de los átomos de Au en el cúmulo de platino.

La metodología DFT escogida es muy apropiada para la descripción de estos sistemas metal-ligando, la cual puede describir adecuadamente los principales efectos electrónicos responsable de los comportamientos observados. Esto se logra por medio de un funcional de correlación de intercambio adecuado, así como también, la inclusión de pseudopotenciales, da buena cuenta de átomos metálicos, con un fuerte ahorro de tiempo computacional, lo cual nos permitirá en el futuro considerar cúmulos y superficies mucho más grandes. Comparando los resultados obtenidos en el capítulo anterior haciendo uso del

método de interacción de configuraciones multireferencial, podemos también concluir que para el DFT, los resultados obtenidos muestran un átomo de oro menos activo y que naturalmente se debe a las aproximaciones propias de este último método. Aun así los resultados son muy efectivos y adecuados para dar cuenta de fenómenos catalíticos.

CAPITULO 5

INTERACCIÓN DE CÚMULOS DE Pt₃(100) Y Pt₃(111) CON LA MOLÉCULA DE ETILENO

5.1 Antecedentes

Como prueba del éxito obtenido en los cálculos presentados en el capítulo anterior, en este capítulo nos proponemos utilizar esa metodología en un problema más complejo y de mayor importancia en la descripción de los procesos catalíticos.

Los mecanismos de la quimisorción de hidrocarburos simples, como el etileno, sobre superficies de metales de transición, como el Pt, y sus reacciones de superficie subsecuentes, son de gran importancia en la ciencia de superficies, así como también en la comprensión de las fases iniciales de los procesos catalíticos de hidrocarburos, también, establecer una estrategia para la interpretación de los resultados en sistemas más complejos, por ejemplo, como un paso para el estudio de reacciones de hidrogenación de moléculas orgánicas complejas, como la carvona, la cual tiene por lo menos tres diferentes dobles enlace C-C.

Por lo que sabemos, la forma en que una molécula orgánica compleja, se fija en la superficie de Pt no se conoce todavía y para desarrollar un estudio teórico de su hidrogenación, es necesario determinar la forma en la que ocurre la adsorción en la superficie del metal, por lo menos en cada uno de sus sitios de hidrogenación.

En un trabajo anterior se estudia la quimisorción de moléculas de hidrógeno en pequeños cúmulos de Pt [27]. Aquí, se estudian dos diferentes modos de adsorción de la molécula del etileno sobre un pequeño cúmulo de Pt₃. P.K. Wang y colaboradores [60] usaron espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (NMR) para determinar la estructura del C₂H₄ adsorbido en pequeños cúmulos de Pt soportados en alúmina. Ellos

encontraron que el rompimiento de los enlaces C=C depende de la superficie del Pt y de la temperatura. No hay ningún rompimiento del enlace C=C a temperatura ambiente. El rompimiento empieza a 117°C y es completo a 207°C y solo se obtienen átomos de carbono y especies CH₃, pasando a través de la formación de un intermediario complejo el C-CH₃ (etilidino). La especie etilidino también se encontró en las superficies Pt(100) y Pt(111). La longitud del enlace C-C se encuentra igual a 1.49 Å en la especie C-CH₃. Este resultado está de acuerdo con estudios del cristal [60].

También, estos resultados concuerdan con un artículo [61] donde el mecanismo de conversión del etileno a etilidino sobre metales de transición se estudia a través de espectroscopia infrarroja de absorción por reflexión, y desorción por temperatura programada, TPD. Se propone un mecanismo irreversible de tres pasos, primero la adsorción del etileno en la superficie por la formación de dos enlaces superficie-C, luego la isomerización a etilideno, con la eliminación de un enlace superficie-C, (superficie-CH-CH₃), y finalmente la deshidrogenación compleja a etilidino + H (superficie-C-CH₃ + superficie-H). La isomerización inversa de etilideno a etileno es despreciable.

De esta manera el primer rompimiento del enlace ocurre en uno de los enlaces C-H (energía de enlace igual a 98.3 ± 0.8 kcal/mol.) y no en el enlace C=C (energía de enlace igual a 144 ± 5 kcal/mol) como es de esperarse. En la reacción de este tipo de compuestos con metales de transición, en primer lugar, los carbonos se colocan en los tres huecos y el enlace C=C es paralelo a la superficie. Los autores de la ref. [61] reportan que encuentran compuestos de etilidino como complejos estables en una serie de metales de transición, como Pt, Pd, Ni, Rh, y otros.

Otra especie intermediaria puede ser el acetileno [62]. El etileno adsorbido a baja temperatura, alrededor de -180°C, tiene un enlace di-sigma. Calentando el sistema, se observan dos desorciones fuertes de H₂. Estas observaciones apoyan al modelo propuesto en la ref. [61] y calculado por Hoffmann con métodos teóricos, los cuales favorecen la formación del etilidino en la adsorción del etileno [63,64].

Los esquemas de la adsorción de etileno en la superficie Ni(100) han sido mostrados por Kiselev y Krylov [8], donde los dos átomos de C son adsorbidos a través de un solo átomo de Ni, y los átomos de H están soportados por los cuatro átomos vecinos de Ni. En la superficie de Ni(110) el etileno puede estar en ángulo con la superficie del metal. El autor sugiere que el Ni(111) parece ser el menos conveniente para la adsorción del etileno. La adsorción en dos-puntos también se propone (cada átomo de C en cada uno de los dos átomos adyacentes de Ni), con los átomos de H en ángulo a la superficie, la molécula del etileno está siendo unida a través de dos enlaces sigma, a los dos átomos adyacentes del metal. Este cambio de geometría le permitió a los átomos de H estar en posiciones más reactivas.

La quimisorción del etileno (C_2H_4) sobre la superficie del platino (111) también ha sido estudiada por espectroscopia fotoelectrónica ultravioleta (UPS), difracción electrónica de baja-energía (LEED), espectroscopia de pérdida de energía de alta-resolución electrónica (ELS), y por espectroscopia de desorción térmica (TDS) [65]. Los resultados reportados confirman la presencia de por lo menos dos estados enlazantes y la conversión de un estado al otro como una función de la temperatura. Sin embargo, el enlace y la naturaleza de las especies absorbidas no han sido completamente caracterizados. Por lo tanto, el estudio teórico proporciona una excelente alternativa para la caracterización de los parámetros estructurales y electrónicos involucrados en las fases iniciales de la quimisorción.

El estudio de las interacciones de ligandos con metales de transición es un campo muy importante de investigación que está relacionado con los procesos catalíticos que ocurren en la industria y en sistemas biológicos. De esta forma, un objetivo importante es el diseño de un catalizador con unas características de selectividad deseada. Por ejemplo, las superficies de platino actúan como catalizadores en varias reacciones, como la hidro/deshidrogenación de hidrocarburos [8]. De hecho, las superficies de platino se usan ampliamente en reacciones de átomos de hidrógeno. Una pregunta interesante es la determinación del tipo de plano que muestra un comportamiento catalítico óptimo en las reacciones deseadas. Diferentes planos presentan diferentes comportamientos de

reactividad [8], lo cual es una consecuencia de las interacciones metal-metal que se llevan a cabo entre los átomos de la superficie así como entre los átomos de la superficie y del volumen de esa superficie seleccionada. La investigación preliminar de las propiedades de la quimisorción de los reactivos separados es una etapa importante para entender el mecanismo de las reacciones en la catálisis heterogénea.

Los metales de transición del grupo VIII son conocidos como buenos catalizadores para las reacciones de hidrocarburos. Así, es de gran interés estudiar la adsorción del etileno sobre la superficie de estos metales. La adsorción de C_2H_4 en la superficie del Pt (111), con estudios de HREELS, indica que este proceso es muy complejo. En las ref. [66,67] se menciona que las especies $=CH-CH_3$ aparecen en la superficie. En la ref [68] la formación de etilidino fue observada y aceptada como especie intermedia existente.

5.2 Metodología

Se hace un estudio teórico para dos modos de coordinación, perpendicular y coplanar, para la quimisorción de la molécula de etileno en las superficies Pt(100) y Pt(111) que se modelan por medio de cúmulos de Pt_3 . En los cúmulos de $Pt_3(100)$ y $Pt_3(111)$, las distancias Pt-Pt son fijas e iguales a las del Pt correspondiente de la superficie grande [14]. El cúmulo de $Pt_3(100)$ tiene la forma de un triángulo isósceles con distancias de 3.89 Å para los átomos Pt(s)-Pt(s) de la superficie y de 2.75 Å para los átomos Pt(s)-Pt(v) (s es superficie y v es volumen).

En este caso la distancia Pt(s)-Pt(s) es relativamente grande. Por otro lado, el cúmulo de $Pt_3(111)$ se parece a un triángulo equilátero con distancias Pt-Pt igual a 2.75 Å.

Los cálculos, también, se realizan con el programa Turbomole [49,54-57], acoplado al visualizador Insight II [59]. Las correcciones Cowan-Griffin [58] de energía relativista fueron incluidas, así como también los potenciales efectivos del core. Se emplean bases de

orbitales de calidad DZP para todas las especies atómicas. Se usa una funcional BLYP para la descripción de la energía de intercambio-correlación.

Es bien conocido que el cálculo de la energía de intercambio-correlación de sistemas que contienen átomos de metales de transición es muy complejo y difícil tratar. De hecho, las propiedades electrónicas de los metales de transición dependen sensiblemente del nivel de teoría usado para la energía de intercambio-correlación. En particular, el funcional BLYP describe la energía de intercambio-correlación de estas partículas metálicas razonablemente, pero requiere de grandes cantidades de tiempo de cómputo. Los análisis de población se hacen por medio de los esquemas de Mulliken (MUL), Lowdin (LOW), y Roby-Davidson (RD). Se lleva a cabo una optimización de la geometría para los sistemas $Pt_3-C_2H_4$. Durante este procedimiento de relajación las distancias interatómicas Pt-Pt se mantienen fijas, mientras que la molécula del etileno se le permitieron todos los grados de libertad para relajarse, es decir, las longitudes de enlace y los ángulos de enlace fueron simultáneamente optimizados. Para este tipo de sistemas optimizados metal- C_2H_4 a continuación se reportan los cambios electrónicos y estructurales que son experimentados por la molécula de etileno quimisorbida, así como también los cambios electrónicos que esta molécula produce en la superficie metálica.

5.3 Resultados

En primer lugar, se lleva a cabo el estudio de los cúmulos de $Pt_3(100)$ y $Pt_3(111)$ y de la molécula libre de C_2H_4 . Los resultados de los análisis de población de MUL, LOW y RD para estos fragmentos se muestran en las Tablas 5.1, 5.2 y 5.3, respectivamente. Estos resultados merecen un comentario. Estos tres esquemas indican un resultado similar para la molécula de C_2H_4 los átomos de C se cargan negativamente, mientras que los átomos de H tienen una carga ligeramente positiva. El esquema LOW indica transferencia de carga del hidrógeno al carbono. Para el cúmulo de $Pt_3(100)$, aunque los valores de carga son bastante pequeños, están distribuidos de manera desigual. En este caso los valores de MUL y LOW muestran una tendencia similar: los átomos de la superficie son positivos mientras que los del volumen se carga negativamente. En el esquema RD, un átomo de la superficie y uno

del volumen son ligeramente negativos, ya que la otra partícula de la superficie compensa esa carga.

Tabla 5.1. Análisis de población de Mulliken(MUL), Lowdin(LOW) y Roby-Davison(RD) para el cúmulo de Pt₃(100).

Átomo	Cargas parciales (ua.)		
	MUL	LOW	RD
1 Pt(s)	0.0093	0.0097	-0.0012
2 Pt(s)	0.0126	0.0130	0.0045
3 Pt(v)	-0.0219	-0.0226	-0.0033

Tabla 5.2. Análisis de población de Mulliken(MUL), Lowdin(LOW) y Roby-Davison(RD) para el cúmulo de Pt₃(111).

Átomo	Cargas parciales (ua.)		
	MUL	LOW	RD
1 Pt(s)	0.0001	-0.0063	-0.0024
2 Pt(s)	0.0001	-0.0062	-0.0019
3 Pt(v)	-0.0002	0.0125	0.0043

Tabla 5.3. Análisis de población de Mulliken(MUL), Lowdin(LOW) y Roby-Davison(RD) para la molécula de C₂H₄.

Átomo	Cargas parciales (ua.)		
	MUL	LOW	RD
1 C	-0.0340	-0.2179	-0.0511
2 H	0.0170	0.1089	0.0255
3 H	0.0170	0.1089	0.0255
4 C	-0.0340	-0.2179	-0.0511
5 H	0.0170	0.1089	0.0255

Luego, se escogen dos diferentes tipos de acercamiento de la molécula del etileno hacia el cúmulo de platino (100) y (111): 1) en modo de coordinación perpendicular, y 2) en modo de coordinación coplanar.

Se lleva a cabo la optimización de la geometría y el cálculo de las propiedades electrónicas para ambos sistemas.

5.4 Pt₃-C₂H₄ modo de coordinación perpendicular

5.4.1 Cúmulo de Pt₃(100)

En el modo de coordinación perpendicular, el eje C-C es paralelo al eje Pt-Pt, mientras que el plano del etileno es perpendicular al definido por el Pt₃; los átomos de C están en el mismo plano definido por el cúmulo de Pt₃(100), mientras que los átomos de H están fuera del plano. Se encuentra que el cúmulo de Pt₃(100) es capaz de quimisorber la molécula de C₂H₄ produciendo una fuerte energía de enlace Pt₃-C₂H₄, igual a 50.27 kcal/mol.

La geometría optimizada, usando el esquema BLYP, para este modo de coordinación se muestra en la Figura 5.1. Los resultados del análisis de población de MUL, LOW y RD indican que hay una transferencia de carga desde la molécula de C₂H₄ hacia la superficie del Pt₃. Por ejemplo, los resultados de RD indican que hay una transferencia de carga, de 0.056 y de 0.082 de electrón, desde el C₂H₄ hacia cada uno de los átomos de la superficie y del volumen, respectivamente, ver la Tabla 5.4. Es decir, la mayoría de los electrones transferidos van hacia el átomo del volumen, del cúmulo de Pt₃(100), permitiendo una mejor estabilización de la carga electrónica. Los resultados de MUL y LOW, sugieren un cuadro diferente, la mayoría de los electrones son transferidos a los átomos de la superficie. En particular, el análisis LOW sobrestima la transferencia de carga, con respecto a aquéllos encontrados en las distribuciones MUL y RD. La característica común de éstos tipos de análisis de población es que el sistema Pt₃(100) permanece cargado negativamente, mientras que la molécula de C₂H₄ es positiva. Esto origina la aparición de

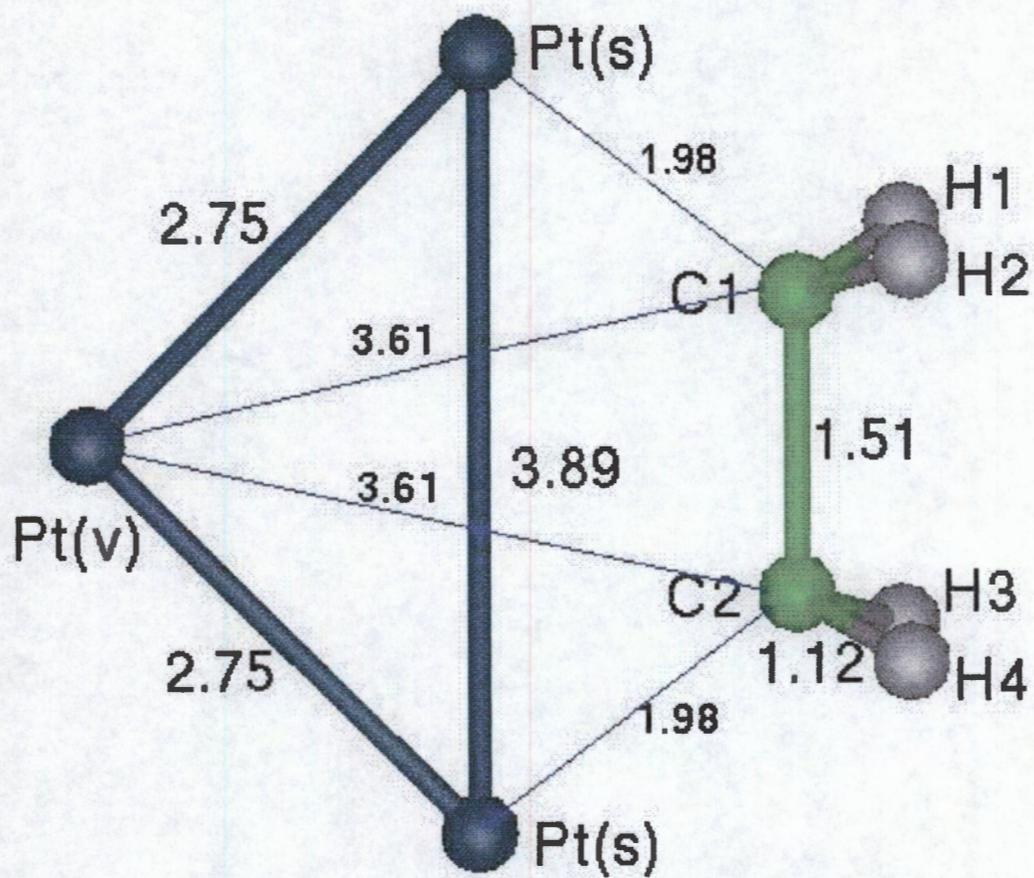


Figura 5.1. Estructura optimizada del $\text{Pt}_3(100)\text{-C}_2\text{H}_4$ en modo de coordinación perpendicular

interacciones electrostáticas atractivas que contribuyen para la gran energía de enlace para este modo de interacción del $\text{Pt}_3\text{-C}_2\text{H}_4$.

La Figura 5.2 muestra los orbitales moleculares de frontera, HOMO y LUMO, para este modo de coordinación optimizado del $\text{Pt}_3\text{-C}_2\text{H}_4$. Note que hay una gran separación HOMO-LUMO, igual a 2.18 eV. Ambos HOMO y LUMO muestran un claro comportamiento anti-enlazante entre los átomos de la superficie del Pt y la molécula de C_2H_4 . El análisis de la optimización de la geometría revela una fuerte relajación estructural de la molécula de etileno quimisorbida. La longitud del enlace C-C aumenta de 1.34 Å a 1.51 Å. Mientras que la distancia C-H aumenta de 1.09 Å a 1.12 Å. Los ángulos también cambian. El ángulo H-C-H va de 120 a 111.57 grados y el ángulo H-C-C cambió de 120 a 110.26 grados. La distancia del eje Pt-Pt al eje C-C es de 1.59 Å. La distancia de Pt(s)-C es igual a 1.98 Å, mientras que la separación de Pt(s)-H muestra un valor más grande, igual a 2.41 Å. Es decir, los átomos de hidrógeno son empujados lejos del cúmulo Pt(100), así que están listos para el proceso de deshidrogenación. Estos resultados reflejan que los platinos del cúmulo (100) producen cambios estructurales fuertes en la molécula del etileno, la cual empieza a ser activada.

Tabla 5.4. Análisis de población de Mulliken(MUL), Lowdin(LOW) y Roby-Davison(RD) para el acercamiento del etileno en modo perpendicular al cúmulo de $\text{Pt}_3(100)$.

Átomo	Cargas parciales (ua.)		
	MUL	LOW	RD
1 Pt(s)	-0.0720	-0.2346	-0.0562
2 Pt(s)	-0.0720	-0.2346	-0.0562
3 Pt(v)	-0.0323	-0.0638	-0.0818
4 C	0.0208	0.0211	0.0310
5 H	0.0337	0.1227	0.0330
6 H	0.0337	0.1227	0.0330
7 C	0.0208	0.0211	0.0310
8 H	0.0337	0.1227	0.0330
9 H	0.0337	0.1227	0.0330

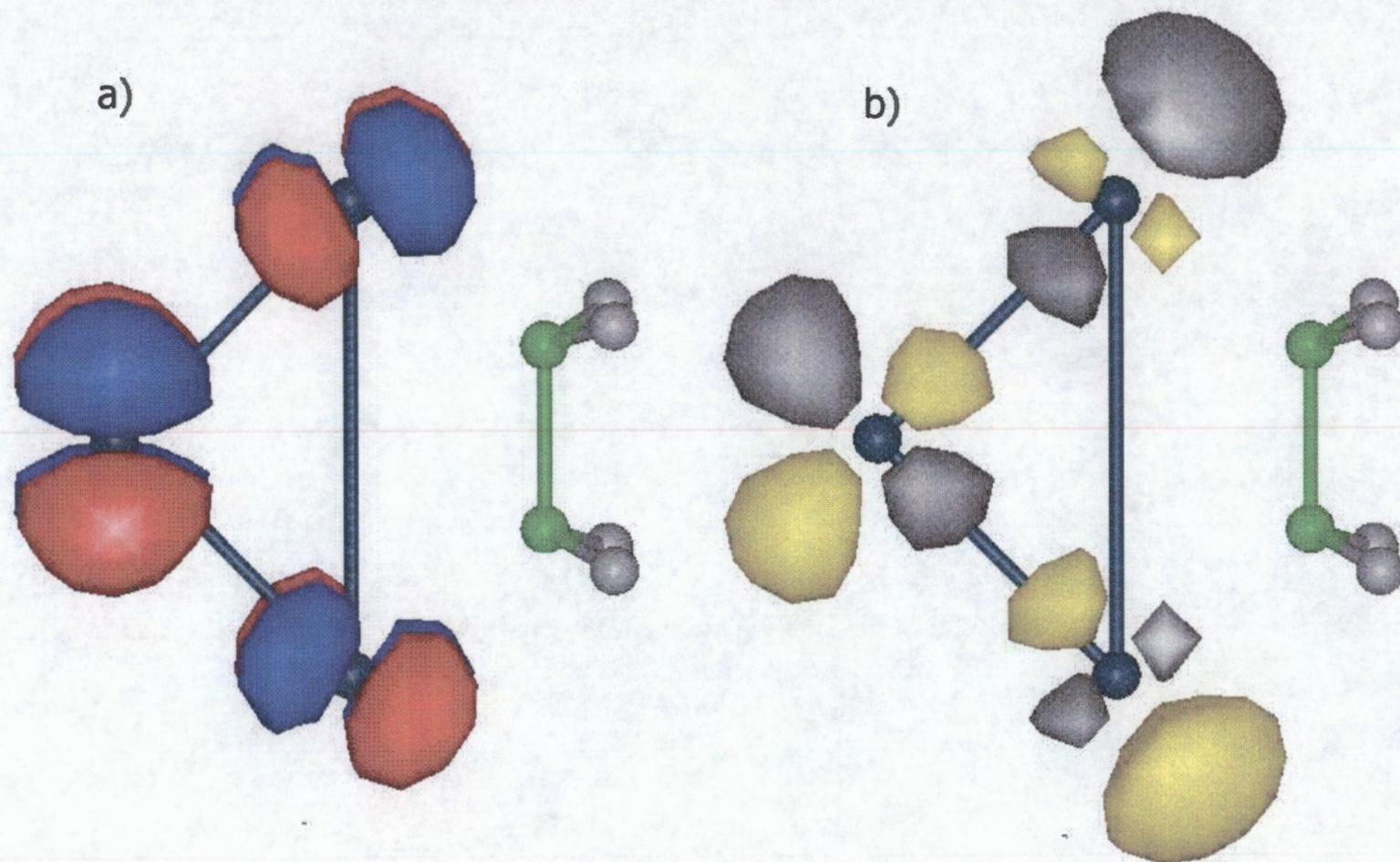


Figura 5.2. a) HOMO y b) LUMO para el sistema Pt₃(100)-C₂H₄ en modo de coordinación perpendicular

5.4.2 Cúmulo de Pt₃(111)

Se encuentra que el cúmulo de Pt₃(111) también es capaz de quimisorber la molécula de C₂H₄ en el mismo tipo de acercamiento geométrico, produciendo una energía de enlace para el Pt₃-C₂H₄ de 28.05 kcal/mol, la cual es substancialmente mas baja que la que se obtuvo para el cúmulo de Pt₃(100). La Figura 5.3 muestra la geometría optimizada para este sistema. Los parámetros estructurales de la molécula de C₂H₄ quimisorbida cambian como sigue. La longitud del enlace C-C aumenta de 1.34 Å a 1.48 Å. mientras que, la distancia C-H aumenta de 1.09 Å a 1.12 Å. El ángulo H-C-H cambia de 120 a 113.61 grados y el ángulo H-C-C cambia de 120 a 114.29 grados. La distancia del eje molecular C-C al eje Pt-Pt es igual a 1.88 Å. Esta longitud metal-ligando es más grande que la que se encuentra para el caso Pt₃(100), a causa de la más baja energía de enlace exhibida por esta superficie Pt₃(111). Estos resultados reflejan que el cúmulo de platino (111) modifica las propiedades estructurales de la molécula del etileno, lo cual indica que dicha molécula es activada.

Los resultados del análisis de población MUL, LOW, y RD indican que también hay una transferencia de carga del C₂H₄ hacia la superficie del Pt₃. En particular, los resultados RD indican que aproximadamente se transfieren 0.25 electrones desde el C₂H₄ hacia el átomo de Pt del volumen, mientras que los átomos de Pt de la superficie son ligeramente positivos. En el análisis de MUL, una cantidad menor de electrones transferidos (aproximadamente 0.13) va hacia el volumen, mientras que los átomos de Pt de la superficie son ligeramente negativos. Por otro lado, la distribución LOW indica que la transferencia de carga del ligando hacia el metal está igualmente distribuida entre los átomos de Pt de la superficie y del volumen, Tabla 5.5. La Figura 5.4 muestra el HOMO y LUMO para este modo de interacción del Pt₃(111)-C₂H₄.

Hay una separación HOMO-LUMO grande, igual a 2.47 eV. Estos gaps son consistentes con las reactividades observadas para estas superficies de Pt₃.

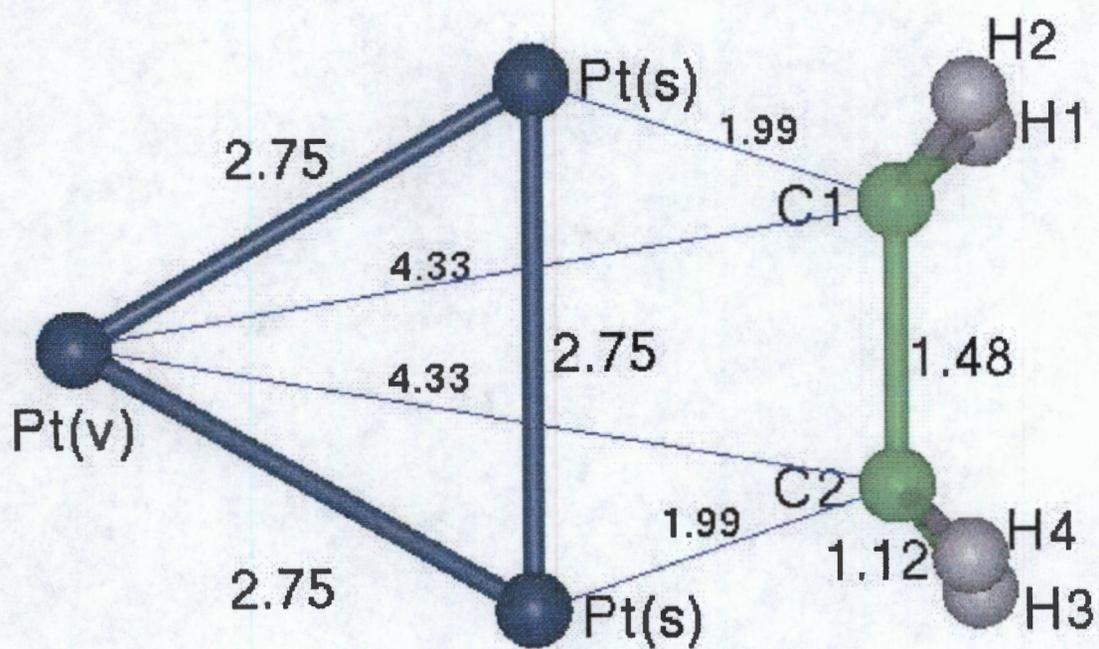


Figura 5.3. Estructura optimizada del $\text{Pt}_3(111)\text{-C}_2\text{H}_4$ en modo de coordinación perpendicular

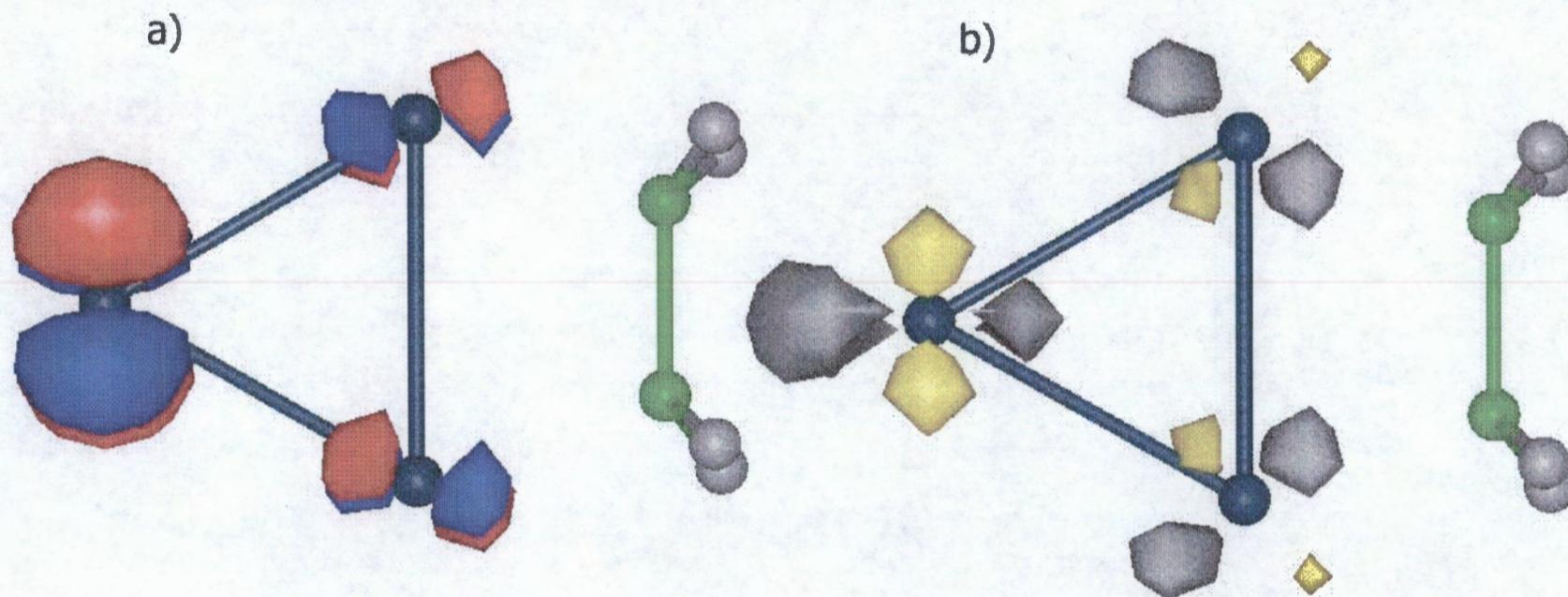


Figura 5.4. a) HOMO y b) LUMO para el sistema Pt₃(111)-C₂H₄ en modo de coordinación perpendicular

5.5 Pt₃-C₂H₄ modo de coordinación coplanar

5.5.1 Cúmulo de Pt₃(100)

La Figura 5.5 muestra el sistema Pt₃-C₂H₄, donde el plano del etileno es paralelo al definido por el cúmulo de Pt₃(100). En este caso, el etileno es adsorbido con una pequeña energía de enlace, igual a 4.28 kcal/mol. Siguiendo el resultado RD, se encuentra que hay una transferencia de carga de -0.0478, -0.1251 y -0.0454 electrones desde la molécula del etileno hacia los Pt₃, ver la Tabla 5.6. La Figura 5.6 muestra el HOMO y LUMO calculado para este sistema. La separación HOMO-LUMO es igual a 2.37 eV.

Al hacer un análisis del resultado obtenido se observa que la distancia del eje (Pt-Pt) al eje (C-C) es de 2.58 Å. La distancia C-C disminuye de 1.34 a 1.30 Å, mientras que la distancia C-H aumenta de 1.07 Å a 1.19 Å y 1.49 Å, para los átomos de hidrógeno (H1, H3) que están más cerca de los átomos de platino, para los otros dos átomos de hidrógeno (H2, H4) la distancia cambia a 1.10 Å y 1.43 Å. Además, los ángulos también cambian, por ejemplo el ángulo H-C-H que era de 120 grados disminuye a 115.09 y el ángulo H-C-C que era originalmente de 120 grados aumenta a 130.58, ver la Figura 5.5.

Tabla 5.5. Análisis de población de Mulliken(MUL), Lowdin(LOW) y Roby-Davison(RD) para el acercamiento del etileno en modo perpendicular al cúmulo de Pt₃(111).

Átomo	Cargas parciales (ua)		
	MUL	LOW	RD
1 Pt(s)	-0.0102	-0.1780	0.0549
2 Pt(s)	-0.0105	-0.1781	0.0553
3 Pt(v)	-0.1260	-0.1713	-0.2475
4 C	-0.0023	0.0127	0.0025
5 H	0.0379	0.1254	0.0330
6 H	0.0379	0.1254	0.0330
7 C	-0.0025	0.0128	0.0026
8 H	0.0379	0.1255	0.0331
9 H	0.0379	0.1255	0.0331

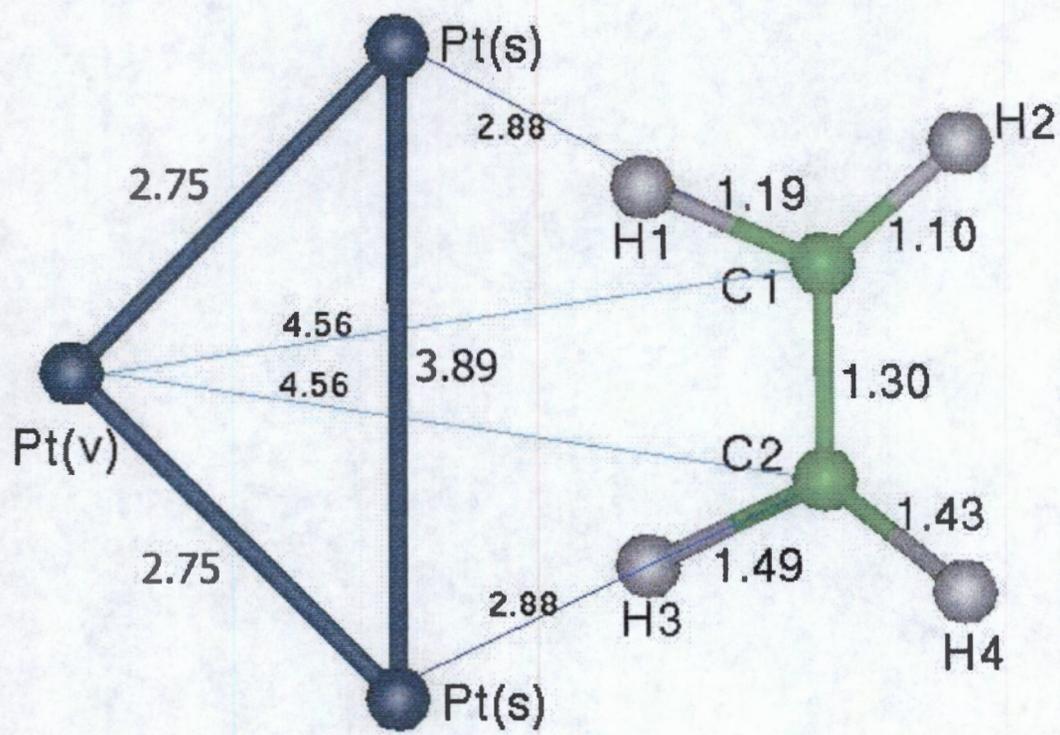


Figura 5.5. Estructura optimizada del Pt₃(100)-C₂H₄ en modo de coordinación coplanar

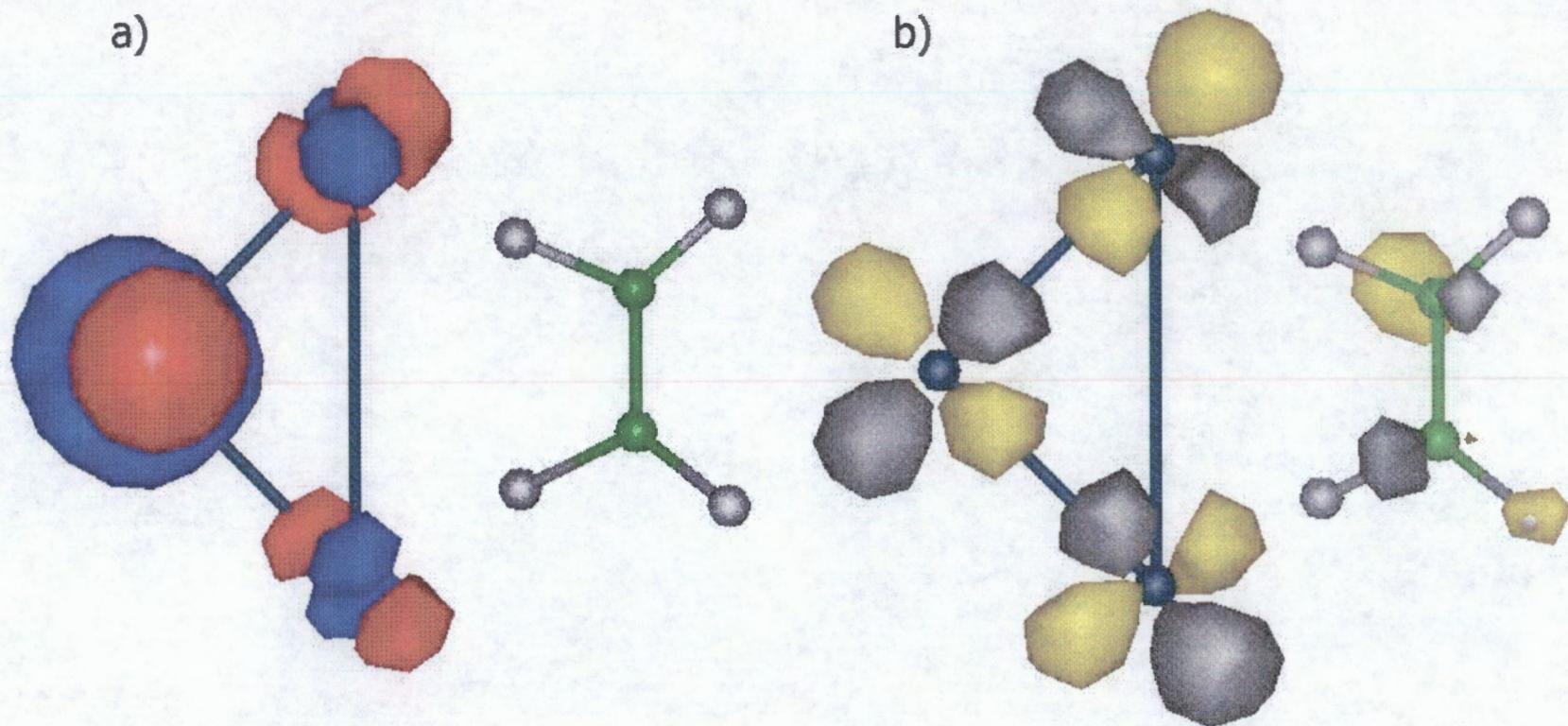


Figura 5.6. a) HOMO y b) LUMO para el sistema Pt₃(100)-C₂H₄ en modo de coordinación coplanar

Tabla 5.6. Análisis de población de Mulliken(MUL), Lowdin(LOW) y Roby-Davison(RD) para el acercamiento del etileno en modo coplanar al cúmulo de Pt₃(100).

Átomo	Cargas parciales (ua)		
	MUL	LOW	RD
1 Pt(s)	-0.0392	-0.1536	-0.0478
2 Pt(s)	-0.1049	-0.1152	-0.1251
3 Pt(v)	-0.0352	-0.1501	-0.0454
4 C	-0.0685	-0.1097	-0.0041
5 H	0.1123	0.1817	0.0849
6 H	0.0463	0.1377	0.0285
7 C	-0.0684	-0.1103	-0.0033
8 H	0.1106	0.1819	0.0835
9 H	0.0469	0.1376	0.0288

5.5.2 Cúmulo de Pt₃(111)

Para el sistema Pt₃-C₂H₄, donde el etileno se acerca en modo paralelo a los átomos del cúmulo de Pt₃(111), se llevan a cabo los cálculos correspondientes. La Figura 5.7 muestra la geometría optimizada. Se encuentra que la superficie de platino es capaz de quimisorber la molécula de etileno con una energía enlazante igual a 30.57 kcal/mol. Siguiendo el resultado RD, se encuentra que hay una transferencia de carga de -0.1414, -0.1815 y -0.0886 electrones de la molécula del etileno hacia el Pt₃, ver la Tabla 5.7. La Figura 5.8 despliega el HOMO y LUMO calculado para este sistema, y una separación HOMO-LUMO de 2.47 eV.

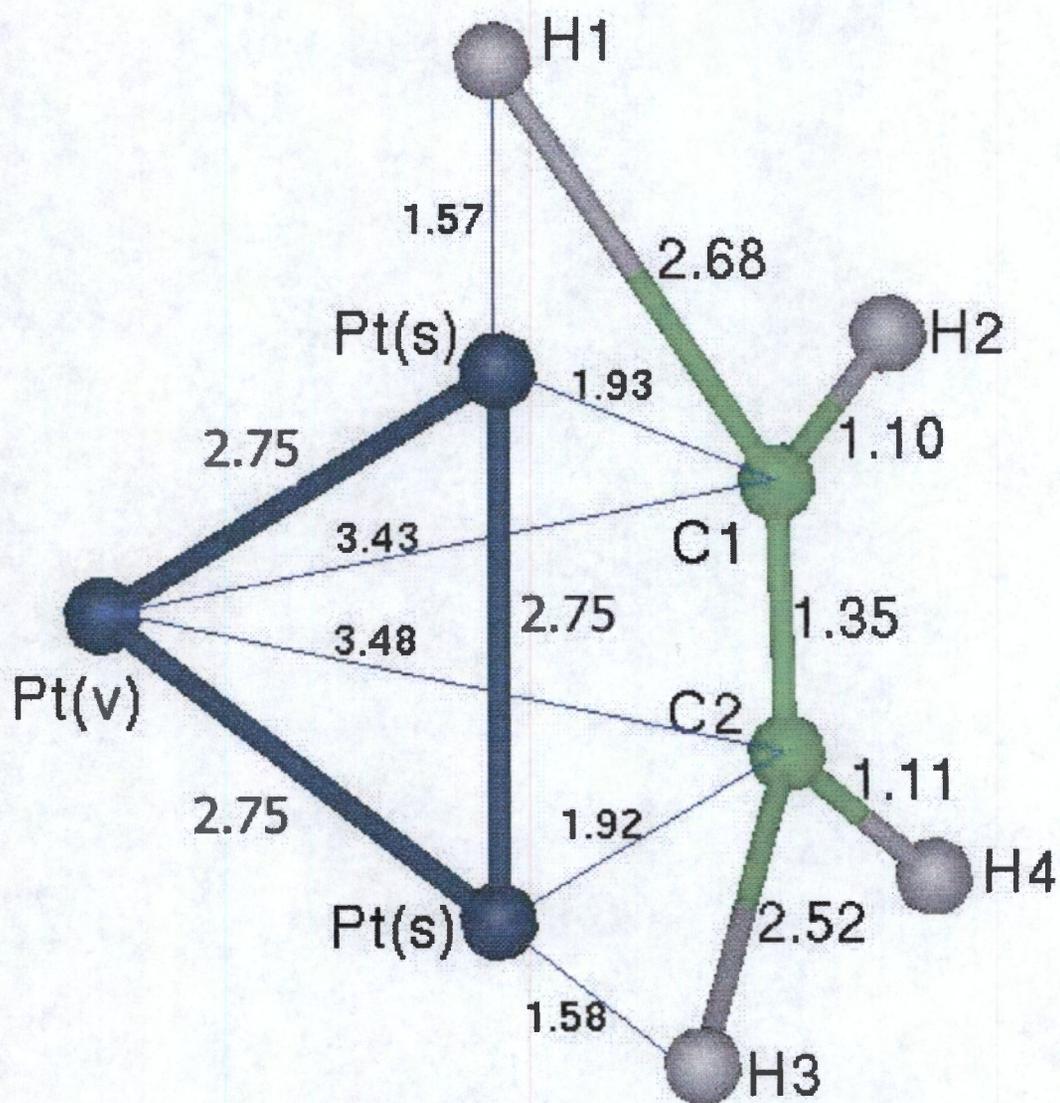


Figura 5.7. Estructura optimizada del sistema $\text{Pt}_3(111)\text{-C}_2\text{H}_4$ en modo de coordinación coplanar

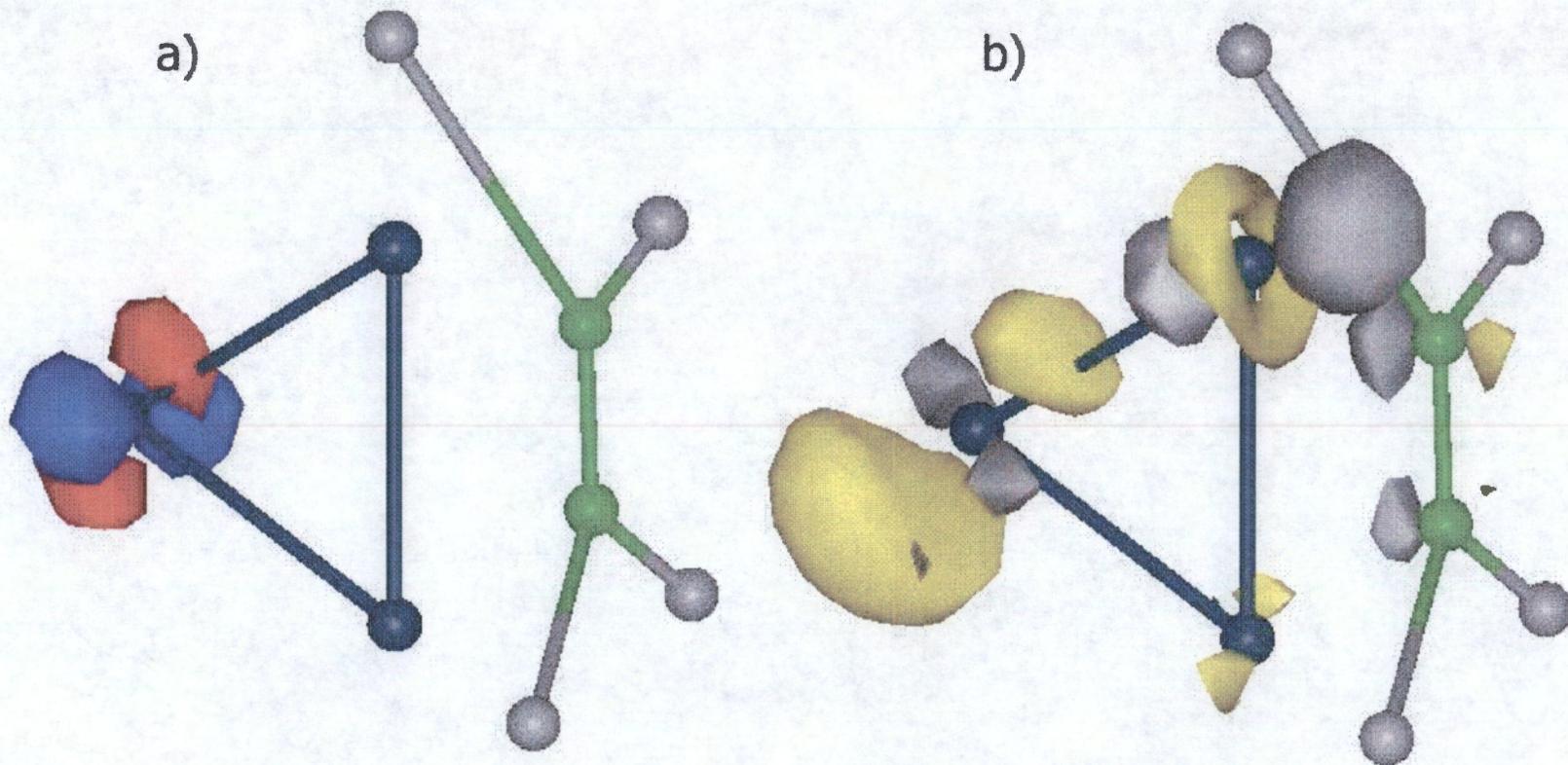


Figura 5.8. a) HOMO y b) LUMO para el sistema Pt₃(111)-C₂H₄ en modo de coordinación coplanar

Tabla 5.7. Análisis de población de Mulliken(MUL), Lowdin(LOW) y Roby-Davison(RD) para el acercamiento del etileno en modo coplanar al cúmulo de Pt₃(111).

Átomo	Cargas parciales (ua)		
	MUL	LOW	RD
1 Pt1(s)	0.0375	-0.3633	-0.1414
2 Pt2(s)	-0.1302	-0.2140	-0.1815
3 Pt3(v)	0.1175	-0.2524	-0.0886
4 C1	0.0227	0.0907	0.0528
5 H1	-0.0636	0.1911	0.1033
6 H2	0.0206	0.1396	0.0304
7 C2	0.0431	0.1074	0.0942
8 H3	-0.0717	0.1623	0.1018
9 H4	0.0241	0.1385	0.0290

Al hacer un análisis del resultado obtenido se observa que la distancia del eje (Pt1-Pt2) al eje (C1-C2) se optimiza a 1.8 Å. También, la distancia C1-C2 permanece prácticamente sin cambios de 1.34 a 1.35 Å (varia 0.7%), mientras que la distancia del C1 al H2 aumenta de 1.07 a 1.10 Å y la distancia del C2 al H4 aumenta a 1.11 Å. Para los átomos de hidrógeno que están más cerca de los átomos de platino, la distancia C1 a H1 crece a 2.68 Å y la distancia C2 a H3 crece igual a 2.52 Å. Además, también se observan cambios en los ángulos, el ángulo H1-C1-H2, de 120 disminuye a 85.8, el ángulo H1-C1-C2, de 120 grados aumenta a 128.6, el ángulo C1-C2-H4 aumenta a 126.8 y el ángulo H3-C2-H4 disminuye a 99.0 grados. Las distancias obtenidas son las siguientes: Pt1-C1 = 1.93 Å, Pt2-C2 = 1.92 Å, Pt1-H1 = 1.57 Å, Pt2-H3 = 1.58 Å. Estos resultados indican que la superficie de platino modifica fuertemente las propiedades de la molécula del etileno ya que los enlaces C1-H1 y C2-H3 se rompen espontáneamente para producir acetileno [54].

5.6 Conclusiones

La quimisorción de la molécula del etileno sobre los cúmulos de Pt₃(100) y Pt₃(111), puede bien ser estudiada por medio de técnicas DFT, como están implementadas en el programa Turbomole en que la superficie es modelada por Pt₃.

Los dos modos de coordinación para el sistema Pt₃-C₂H₄ muestran comportamientos diferentes. Para el cúmulo de Pt₃(100), se encuentra que en el modo de coordinación perpendicular Pt₃-C₂H₄ la energía de enlace es mucho más grande que en el modo coplanar. De hecho, el primero corresponde al estado fundamental del sistema metal-ligante y presenta una energía de 50.3 kcal/mol; mientras la segunda exhibe una energía de enlace muy pequeña del orden de 4 kcal/mol.

En la estructura perpendicular, la molécula del etileno se activa, debido a que el enlace C-C experimenta un gran alargamiento (de 1.34 Å a 1.51 Å) con respecto a la molécula libre de C₂H₄, lo que indica una disminución considerable del enlace químico. En el caso del cúmulo de Pt₃(111), para el modo de coordinación perpendicular Pt₃-C₂H₄ la energía de enlace es de 28.05 kcal/mol, la cual es similar a la del modo de coordinación coplanar que es igual a 30.57 kcal/mol. Para el modo de coordinación perpendicular, la distancia del eje Pt-Pt al eje C-C es de 1.88 Å y para el modo coplanar es de 1.8 Å.

La longitud del enlace C-C para el modo perpendicular aumenta de 1.34 Å a 1.48 Å, mientras que para el modo coplanar dicha longitud cambio ligeramente de 1.34 Å a 1.35 Å. Cabe hacer notar que en el caso del acercamiento del etileno en modo de coordinación coplanar, para los átomos de hidrógeno que están más cerca de los átomos de platino, la distancia C1 a H1 cambia drásticamente a 2.68 Å y la distancia C2 a H3, igual a 2.52 Å, lo cual indica que los enlaces extremos C-H, cercanos a los platinos, se rompen espontáneamente para producir acetileno (C₂H₂).

Por lo tanto, los resultados indican que los cúmulos de Pt₃(100) y Pt₃(111) son buenos catalizadores en las reacciones de hidrogenación de hidrocarburos no-saturados.

Esto indica, que el trímero de platino es un buen modelo para estudiar los efectos locales del enlace químico de este cúmulo.

CAPITULO 6

ESTUDIO TEÓRICO DE LA INTERACCIÓN DE Pt₂Au - y PtAu₂-CON EL ETILENO

6.1 Antecedentes

El propósito de este capítulo es estudiar las propiedades electrónicas de los sistemas Pt₂Au y PtAu₂, así como sus efectos catalíticos en la reactividad de la molécula del etileno. Estos fragmentos metálicos pequeños se usarán como modelos del cúmulo tipo fcc de Pt(100).

La meta principal es estudiar los efectos que el átomo de Au produce en la reactividad y en la selectividad del platino cuando activa a la molécula de etileno. En este caso y como continuación natural de los capítulos previos se reemplaza, ya sea un átomo de Pt del volumen, dos átomos de Pt del volumen y/o de la superficie, por átomos de oro. Este estudio se hace por medio de las mismas técnicas DFT utilizadas previamente, una descripción y sus alcances se explicaran en la próxima sección.

6.2 Procedimiento computacional

Se estudian los modos de reacción del etileno sobre los sistemas Pt₂Au y PtAu₂, en donde el eje C-C es perpendicular al eje Pt-Pt, en el primer caso, al eje Pt-Au, en el segundo caso y al eje Au-Au, en el tercer caso. Por lo tanto, los cúmulos Pt₂Au y PtAu₂ generan cuatro modelos diferentes. Entonces, el sistema Pt₂Au permite construir dos modelos de la superficie (100): a) Au(v)-Pt(s)Pt(s) y b) Pt(v)-Pt(s)Au(s); donde "v" es volumen y "s" superficie. El cúmulo PtAu₂ también genera dos modelos de la superficie (100): a) Pt(v)-Au(s)Au(s) y b) Au(v)-Au(s)Pt(s). En todos estos casos las distancias Pt-Pt, Pt-Au, y Au-Au son iguales a aquéllas de la superficie Pt (100).

Los cálculos se realizan con el programa Turbomole [49,54-57], acoplado al visualizador Insight II [59]. Las correcciones relativistas fueron en parte incluidas [58] en los pseudopotenciales utilizados para los metales. Se emplearon conjuntos de bases de calidad DZP para todas las especies atómicas. Se hace uso de una funcional BLYP para la descripción de la energía de intercambio-correlación.

El análisis de población electrónica se realiza por medio de los esquemas de Mulliken (MUL), Lowdin (LOW), y Roby-Davidson (RD). Durante los cálculos las distancias interatómicas Pt-Pt y/o Pt-Au se mantienen fijas, mientras que los parámetros topológicos del sistema y geométricos de la molécula del etileno fueron completamente relajados, esto es, se optimizaron sus longitudes y ángulos de enlace simultáneamente.

Para éstos sistemas optimizados metal-C₂H₄, se reportan a continuación los cambios electrónicos y estructurales de la molécula de etileno quimisorbida, así como los cambios electrónicos que esta molécula produce en la superficie metálica.

6.3 RESULTADOS

6.3.1 Sistema Pt₃-etileno

Este estudio ya fue presentado en el capítulo anterior. Se encuentra que el trímero de platino captura al etileno por la base (Pt₂) del triángulo en dos esquemas: cuando el etileno interacciona en el plano metálico y cuando los hidrógenos del etileno están fuera del plano metálico

6.3.2 Sistemas Pt₂Au-etileno

6.3.2.1 Sistema Au(v)-Pt(s)Pt(s)-C₂H₄

El siguiente paso es la sustitución del átomo de Pt del volumen por un átomo de Au. La estructura optimizada para este modo de coordinación Au(v)-Pt(s)Pt(s)-C₂H₄ se muestra en la Figura 6.1a. Para este sistema se encuentra que el estado de energía más bajo es un

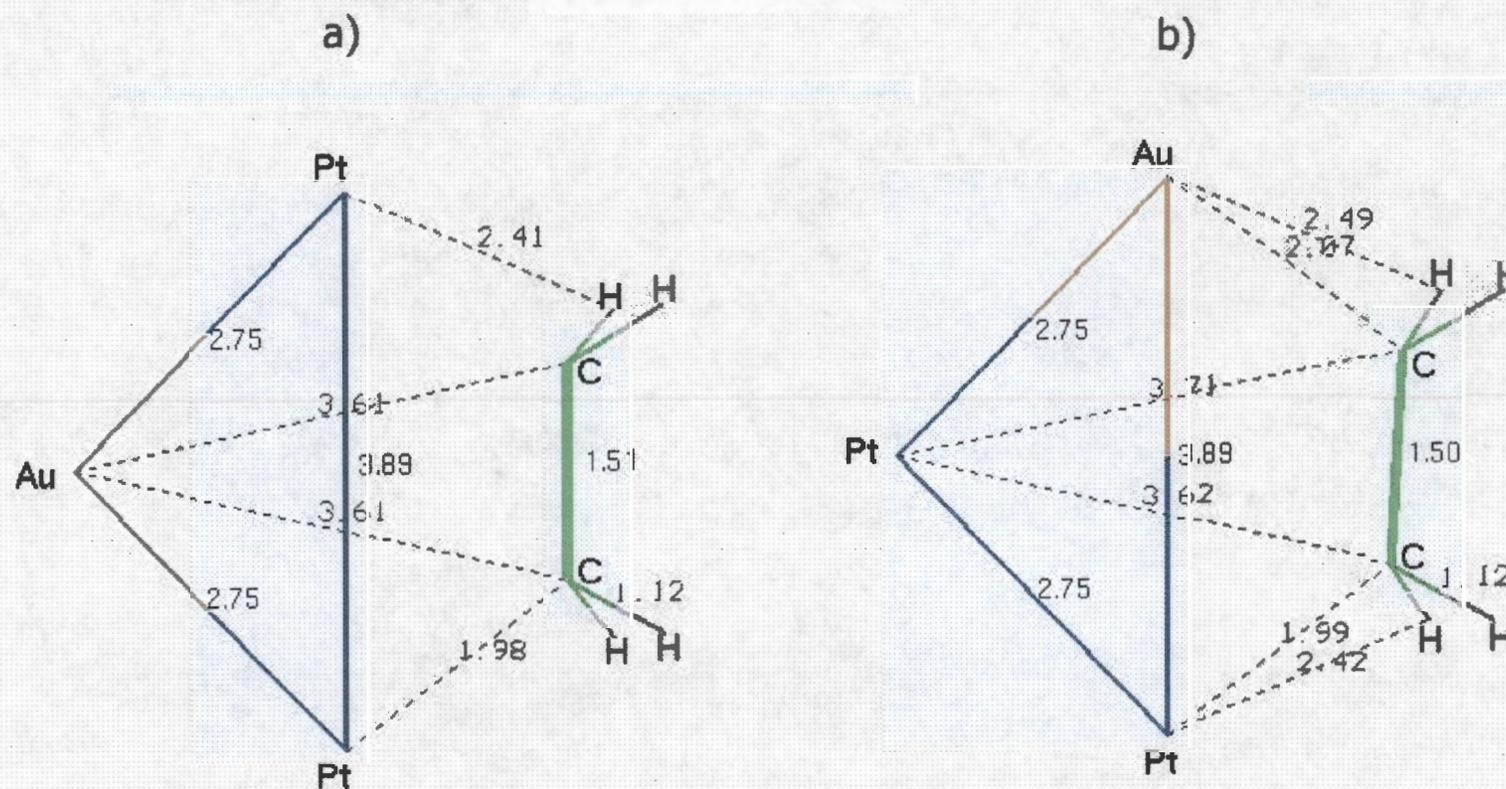


Figura 6.1. Estructuras optimizadas de los sistemas a) $\text{Au}(v)\text{Pt}(s)\text{Pt}(s)\text{-C}_2\text{H}_4$ y b) $\text{Pt}(v)\text{Au}(s)\text{Pt}(s)\text{-C}_2\text{H}_4$

doblete ($M=2$). La energía de enlace calculada para este cúmulo es de 37.6 kcal/mol, la cual es sustancialmente más baja que la que se obtiene para el sistema de Pt puro (50.27 kcal/mol). En este sistema $\text{AuPt}_2\text{-C}_2\text{H}_4$, la longitud del enlace C-C es igual a 1.51 Å; qué es el mismo valor que se obtiene para el caso del Pt_3 .

Este es un alargamiento relativamente grande (13%) ya que para la molécula libre de C_2H_4 la longitud del enlace C-C es de 1.34 Å. La distancia de equilibrio del eje Pt1(s)-Pt2(s) al eje C-C es igual a 1.576 Å; mientras que la distancia C-H cambia de 1.09 a 1.12 Å. Similarmente, el ángulo H-C-C cambia de 120 a 110.4 grados y el ángulo H-C-H cambia de 120 a 111.49 grados. En resumen, en el sistema $\text{AuPt}_2\text{-C}_2\text{H}_4$ los cambios estructurales son muy similares a los del $\text{Pt}_3\text{-C}_2\text{H}_4$. Sin embargo, la energía de enlace se reduce sustancialmente debido a la sustitución del átomo de Pt del volumen por uno de Au. Este es un efecto electrónico y se puede relacionar con una capacidad más grande del átomo de Pt del volumen para atraer hacia sí la carga electrónica que se transfiere de la molécula libre de C_2H_4 al cúmulo, cuando se compara con el átomo de Au del volumen.

6.3.2.2 Sistema $\text{Pt(v)-Au(s)Pt(s)-C}_2\text{H}_4$

Ahora, se procede a la sustitución de un átomo de Pt de la superficie por uno de Au. La geometría optimizada para este modo de coordinación $\text{Pt(v)-Au(s)Pt(s)-C}_2\text{H}_4$ se muestra en la Figura 6.1b. La multiplicidad de este complejo también es igual a dos. Este sistema produce una energía de enlace metal- C_2H_4 de 13.3 kcal/mol; qué es sustancialmente mas baja que los valores obtenidos para los sistemas Pt_3 y $\text{Au(v)-Pt}_2\text{(s)}$. Esta baja energía de enlace indica que la sustitución de un átomo de Pt(s) por un átomo de Au reduce considerablemente el enlace del sistema metal- C_2H_4 .

La distancia Au(s)-C1 es igual a 2.07 Å, mientras que la distancia de equilibrio Pt(s)-C2 es igual a 1.99 Å. Este último valor es más pequeño e indica una interacción enlazante más fuerte entre el Pt(s)-C2 que entre el Au(s)-C1 . Se observa que en la geometría optimizada, el eje C-C ya no es paralelo al eje Au-Pt. La longitud del enlace C-C

es igual a 1.50 Å que es casi el mismo valor al que se encontró anteriormente para los sistemas Pt₃ y Au(v)-Pt₂(s).

6.3.3 Sistemas PtAu₂-etileno

6.3.3.1 Sistema Au(v)-Pt(s)Au(s)-C₂H₄

La sustitución de un átomo de Pt del volumen y de un átomo de Pt de la superficie por átomos de Au, respectivamente, da un sistema Au(v)-Pt(s)Au(s) que es capaz de quimisorber a la molécula de etileno con una energía de enlace de 14.2 kcal/mol que es muy parecido al obtenido para el sistema Pt(v)-Pt(s)Au(s) (13.3 kcal/mol) e indica que el efecto dominante es producido por la sustitución de un átomo de Pt(s) por un átomo de Au(s).

La multiplicidad para este sistema es igual a uno. La estructura optimizada para este modo de coordinación Au(v)-Pt(s)Au(s)-C₂H₄ se muestra en la Figura 6.2a. La longitud de enlace C-C es igual a 1.51 Å el cual es un valor muy similar al encontrado en los catalizadores anteriores. Sin embargo, hay una diferencia de energía HOMO-LUMO muy pequeña, igual a 0.071 eV. La Figura 6.3 muestra el HOMO y LUMO para este modo de coordinación. Esta figura indica que yendo desde el Pt₃ hasta el Au(v)-Pt(s)Au(s), los átomos de Au producen efectos electrónicos fuertes en las interacciones metal-ligando. La Tabla 6.1 muestra el análisis de población de MUL, LOW y RD para este sistema. Los resultados del esquema RD indican que hay una transferencia de carga de -0.316 y de -0.140 electrones desde la molécula de etileno hasta los átomos de Au(s) y Pt(s), respectivamente.

6.3.3.2 Sistema Pt(v)-Au₂(s)-C₂H₄

Finalmente, la sustitución de los dos átomos de Pt de la superficie por átomos de Au da un sistema Pt(v)-Au₂(s) que es incapaz de quimisorber a la molécula de C₂H₄, aquí se observa que hay una barrera de energía de 12.72 kcal/mol; esto está de acuerdo con la

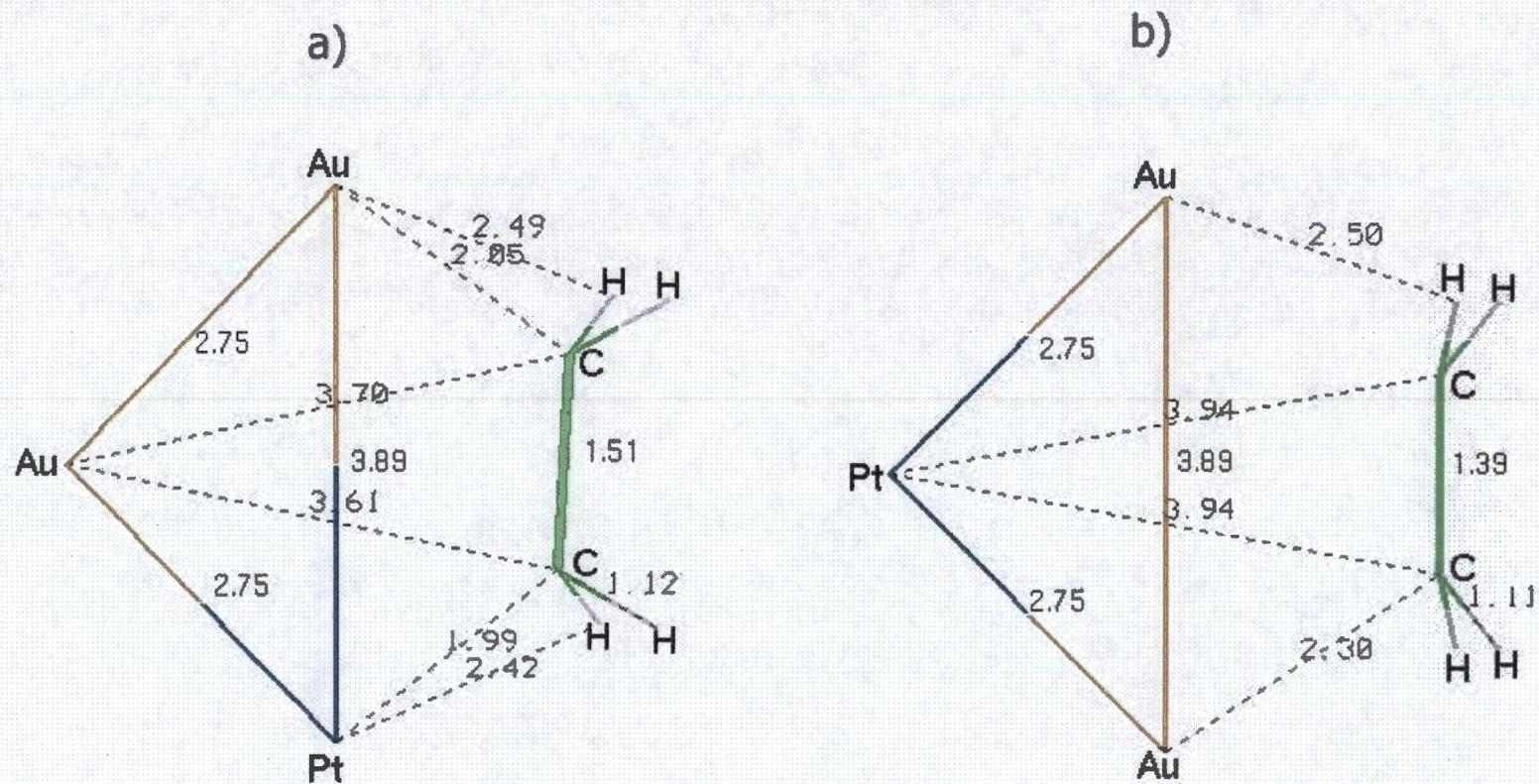


Figura 6.2. Estructuras optimizadas de los sistemas: a) Au(v)Au(s)Pt(s)-C₂H₄ y b) Pt(v)Au(s)Au(s)-C₂H₄

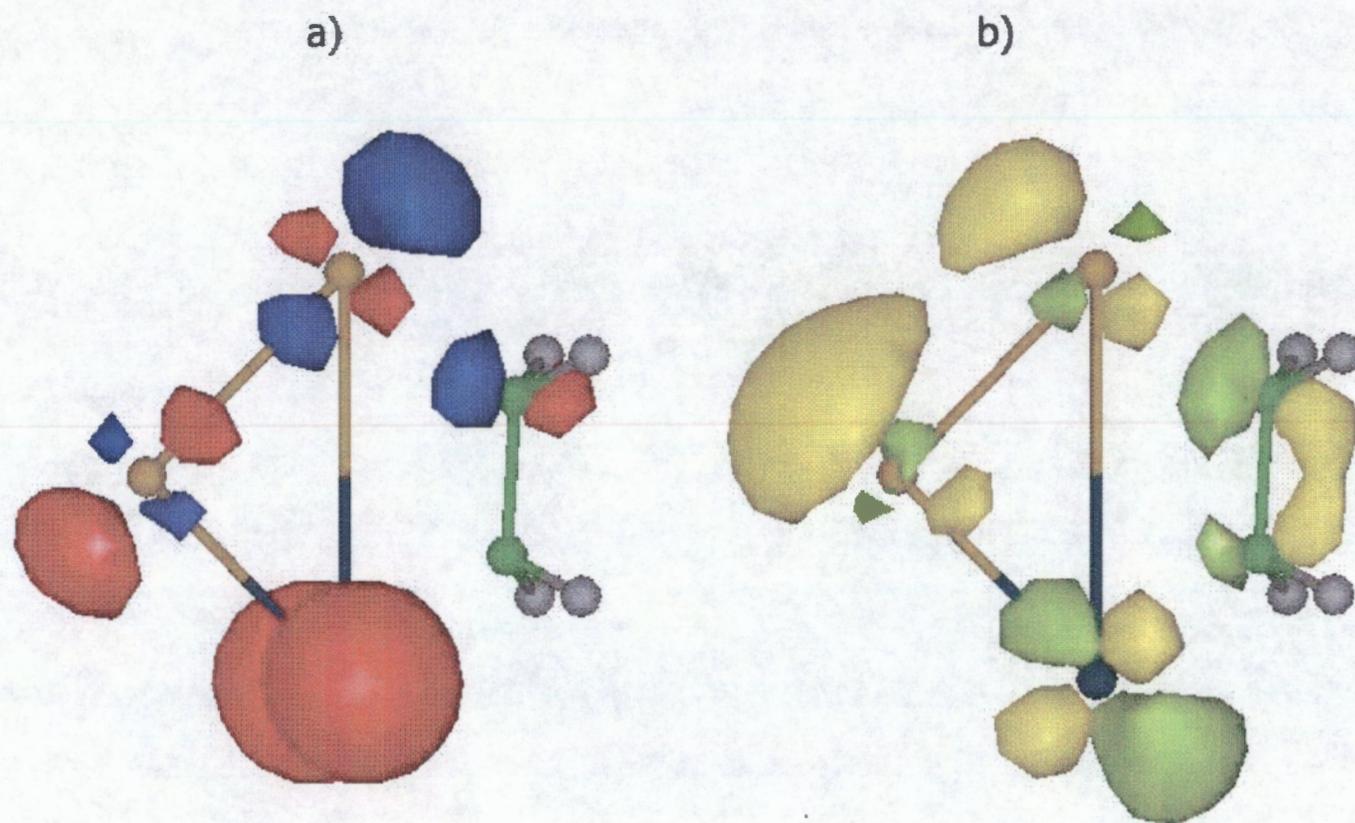


Figura 6.3. a) HOMO y b) LUMO para el sistema Au(v)Au(s)Pt(s)-C₂H₄

evidencia experimental ya que las superficies de Au no muestran conducta catalítica en las reacciones del C_2H_4 .

La estructura optimizada para este modo de coordinación Pt(v)-Au(s)Au(s)- C_2H_4 se muestra en la Figura 6.2b. La longitud del enlace C-C es igual a 1.39 Å; esto representa un agrandamiento muy pequeño, ya que en la molécula del C_2H_4 , la longitud del enlace C-C es de 1.34 Å.

En este sistema Pt(v)-Au₂(s)- C_2H_4 , hay también una energía de separación HOMO-LUMO muy pequeña, igual a 0.044 eV. La Tabla 6.2 muestra las cargas atómicas de MUL, LOW y RD para este sistema. La Figura 6.4 despliega el HOMO y LUMO calculado para este sistema. Siguiendo el resultado de RD, se encuentra que hay una transferencia de carga de aproximadamente -0.18 electrones desde la molécula de C_2H_4 hasta cada uno de los átomos de Au de la superficie, así como también para el átomo de Pt del volumen. A pesar de la falta de energía de enlace, esta interacción Pt(v)-Au₂(s)- C_2H_4 puede producir también una molécula de etileno reactiva, porque hay una gran transferencia de carga total desde el etileno hasta el cúmulo de Pt(v)-Au₂(s).

Así, se encuentra que casi medio electrón es transferido. Igualmente, la distancia de equilibrio metal-ligando, medida desde el eje Au-Au al eje C-C es de 1.934 Å la cual es considerablemente más grande que la que se encuentra para el Pt₃ (1.586 Å). Esto significa que la molécula de C_2H_4 no se enlaza fuertemente a la superficie metálica, pero podría reaccionar rápidamente con otras especies moleculares de la mezcla reactiva.

6.4 Conclusiones

Los cálculos teóricos DFT, con pseudopotenciales, son adecuados para estudiar la interacción de la molécula del etileno con una superficie (100) del platino, nuestra representación de esta puede extenderse y considerar cúmulos más grandes.

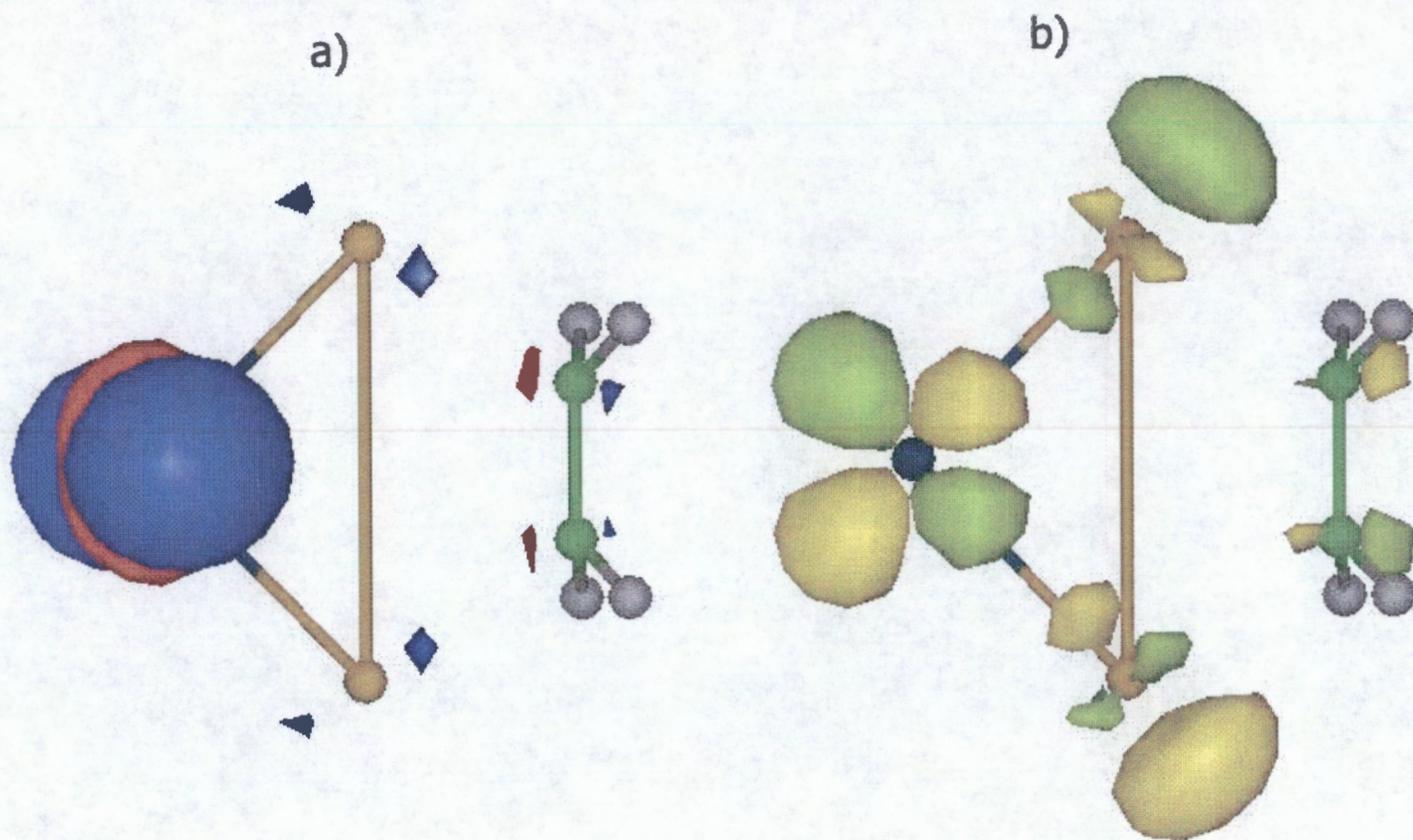


Figura 6.4. a) HOMO y b) LUMO para el sistema Pt(v)Au(s)Au(s)-C₂H₄

Tabla 6.1 Análisis de población de Mulliken(MUL), Lowdin(LOW) y Roby-Davidson(RD) para el modo de coordinación Au(v)-Au(s)Pt(s)-C₂H₄.

Átomo	Cargas parciales (ua)		
	MUL	LOW	RD
1 Au(s)	-0.1200	-0.3529	-0.3162
2 Pt(s)	-0.1708	-0.2252	-0.1403
3 Au(v)	0.0256	-0.1000	0.0450
4 C	0.0379	0.0670	0.1337
5 H	0.0610	0.1537	0.0909
6 H	0.0610	0.1537	0.0909
7 C	0.0257	0.0477	0.0350
8 H	0.0398	0.1280	0.0305
9 H	0.0398	0.1280	0.0305

Tabla 6.2 Análisis de población de Mulliken(MUL), Lowdin(LOW) y Roby-Davidson(RD) para el modo de coordinación Pt(v)-Au(s)Au(s)-C₂H₄.

Átomo	Cargas parciales (ua)		
	MUL	LOW	RD
1 Au(s)	0.0419	-0.2295	-0.1795
2 Au(s)	0.0291	-0.2380	-0.1836
3 Pt(v)	-0.2402	-0.1269	-0.1814
4 C	-0.0371	-0.0289	0.1058
5 H	0.0597	0.1621	0.0821
6 H	0.0597	0.1621	0.0821
7 C	-0.0336	-0.0253	0.1103
8 H	0.0602	0.1621	0.0822
9 H	0.0603	0.1621	0.0822

Nuestros resultados muestran que el uso de cúmulos de Pt₃, Pt₂Au, y PtAu₂, como modelos de superficie, permiten investigar la forma en que la selectividad es inducida por la presencia de átomos de Au, ya sea en el volumen o en los sitios de la superficie.

Se encuentran indicios de que la capacidad catalítica del cúmulo de Pt(100) es modificada fuertemente según sea el tipo de sustitución de átomos de Pt por átomos de Au.

Los resultados para el sistema Pt₃-C₂H₄ indican que el cúmulo de platino puro es el más reactivo, ya que la energía del sistema alcanza su valor más alto, igual a 50.3 kcal/mol. De hecho, nuestros resultados sugieren que el cúmulo de Pt(100) puede ser un buen catalizador en la hidrogenación de hidrocarburos no-saturados, de acuerdo con la evidencia experimental.

La presencia de átomos de Au cambia sustancialmente la energía enlazante del metal-ligando. Cuando un átomo de Au está en un sitio del volumen, se obtiene una energía de enlace de 37.6 kcal/mol, y cuando está en un sitio de la superficie se produce una energía de enlace pequeña, igual a 13.31 kcal/mol. Estos resultados sugieren que en las reacciones de hidrogenación la selectividad cambia, cuando se introducen átomos de Au en un cúmulo de platino.

Como se comenta, la metodología DFT escogida es muy apropiada para la descripción de estos sistemas metal-ligando, la cual puede describir adecuadamente los principales efectos electrónicos responsable de los comportamientos observados. Esto se logra por medio de un adecuado funcional de intercambio y correlación, así como también por la inclusión de pseudopotenciales.

CAPITULO 7

CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS

El principal objetivo de este trabajo de tesis es estudiar el papel que juegan otros átomos metálicos, particularmente el oro, en la capacidad de pequeños cúmulos de platino para adsorber hidrogeno y etileno. Se estudian los cambios de selectividad inducidos por átomos de Au, en reacciones de hidrogenación, debido a que, en general, una gran parte de las explicaciones señaladas en informes experimentales atribuyen al oro efectos geométricos de bloqueo de los sitios activos del catalizador de Pt, más que a efectos electrónicos. Este trabajo de tesis dilucida esta controversia y se propone en consecuencia evaluar el efecto electrónico en las modificaciones inducidas por el Au sobre el Pt.

Como primera parte de este trabajo (Capítulo 2) se realiza un estudio del cúmulo Pt_2 en interacción con la molécula de hidrógeno. Se presentan y comparan los estados singuletes y tripletes más bajos del sistema, considerando dos tipos de acercamientos (paralelo, perpendicular).

Se encuentra que:

- en las interacciones $Pt_2 + H_2$, el acercamiento paralelo de H_2 hacia el Pt_2 es el más efectivo para disociar y capturar a la molécula de hidrógeno. En este modo de reacción, los estados A_1 , singuletes y tripletes de Pt_2 , claramente disocian el enlace H-H.
- las curvas de energía potencial de los dos estados singuletes más bajos (capa abierta y capa cerrada) de Pt_2 con H_2 muestran un cruce evitado entre ellos.
- también, las curvas de energía potencial de los dos estados tripletes más bajos de Pt_2 con H_2 muestran un cruce evitado.

- el cruce evitado que se observa entre las curvas de energía potencial permite alcanzar desde la curva superior al mínimo de la curva inferior, decayendo suavemente a través de esta región. En esta zona la molécula de hidrógeno, se disocia y los átomos de H se unen débilmente a los átomos de platino a través de un traslape H(s)-Pt(d).
- estos últimos resultados explican porque los átomos de hidrógeno quimisorbidos pueden reaccionar fácilmente con otras moléculas vecinas, de acuerdo con las propiedades catalíticas de cúmulos de platino.
- la variedad de acercamientos geométricos y estados encontrados en los dímeros y trímeros de platino que pueden capturar y disociar la molécula de hidrógeno, explica, en parte, la razón por la cual el platino es usado como catalizador en reacciones de hidrogenación.

En este mismo Capítulo 2, para el caso de la quimisorción de H₂ por cúmulos de Pt₃ y Pt₄, se llega a las siguientes conclusiones:

- para los trímeros triangulares de Pt y Pd en interacción con la molécula de H₂ las distancias de captura y relajación son menores para los trímeros de Pd que para la estructura del Pt, porque en el cúmulo de Pd el hidrógeno va hacia adentro del triángulo rígido, ocurriendo una absorción. En consecuencia, las estructuras triangulares describen bien la quimisorción de H₂ por medio de superficies de Pt y Pd, presentando algunas diferencias.
- en todos los otros casos hay claramente capturas de la molécula de hidrógeno y los calores de adsorción están bien descritos por la profundidad de los pozos.
- el estado fundamental del cúmulo de Pt₄ corresponde a un triplete, el siguiente estado excitado es un singulete de capa abierta, el cual se localiza a 1.6 kcal/mol por arriba, y el siguiente es el singulete de capa cerrada, el cual está a 21.2 kcal/mol.

- las curvas de energía potencial (3B_2 y 3A_1) cuando el H_2 se acerca por la base, presentan dos mínimos. El mínimo más profundo está localizado a 2.2 ua desde la base de la pirámide del Pt_4 , y la profundidad del pozo es de 10.0 kcal/mol, con respecto a la energía de las especies separadas del estado fundamental.
- el otro mínimo está localizado a 2.5 ua medido desde la base de la pirámide, la profundidad del pozo es de 27.5 kcal/mol (con respecto a sus propias especies separadas), sin embargo, este mínimo está por arriba de las especies separadas del estado fundamental. Para el caso en que el H_2 se acerca por el vértice, la profundidad del pozo es de 29.3 kcal/mol, para el 3B_2 y de 35.7 kcal/mol para la curva 3A_1 , respectivamente, cada una con respecto a sus propias especies separadas.
- el mínimo más profundo que está dentro del cúmulo es de 21.0 kcal/mol, pero nunca podrá ser alcanzado por la molécula de hidrógeno o por los átomos de hidrógeno separados, debido a dos barreras muy altas: una por el lado del vértice y la otra por el lado de la base de la pirámide. Claramente la molécula de hidrógeno nunca es absorbida en el cúmulo de platino; el mismo comportamiento ha sido observado para sistemas de dos y tres átomos de Pt.
- para el mismo estado triplete, la curva de relajación del enlace H.-H presenta dos máximos, uno de ellos es muy amplio y está localizado exactamente en el vértice de la pirámide, por lo tanto, en esta región, la molécula de H_2 está completamente disociada. En el otro máximo, la distancia H-H es de 4.4 ua. y la distancia Pt_4-H_2 es de 2.5 ua, la molécula de H_2 también está disociada.
- las curvas de reacción del sistema Pt_4-H_2 para los estados singuletes de capa cerrada y de capa abierta presentan tres cruces evitados cuando el H_2 se acerca al cúmulo de Pt_4 por la base, el cual está modelado por una pirámide con arreglo fcc. Cuando el H_2 se acerca por el vértice del cúmulo, no se observa ningún cruce evitado.
- estas curvas presentan tres mínimos cuando el H_2 se acerca por la base de la pirámide.

- por el vértice, el pozo más profundo corresponde al singulete de capa abierta (1B_2)
- otro mínimo está dentro del cúmulo, es menos profundo que el que está por el lado del vértice, éste solo puede ser alcanzado por el hidrógeno por el lado del vértice, ya que justo sobre la base de la pirámide hay una gran barrera de más de 100 kcal/mol.
- finalmente, los análisis de población de Mulliken, indican que los tetrámeros (y los trímeros) de Pt en reacción con H_2 , presentan transferencia de carga desde los átomos de H hacia los átomos de Pt. En cambio, para los tetrámeros (y los trímeros) de Pd, para el mismo tipo de reacción, hay transferencia de carga desde los átomos de Pd hacia los átomos de hidrógeno. Estos comportamientos opuestos de ambos metales también se encuentran en los resultados experimentales.

En la reacción del H_2 con el dímero de AuPt (Capítulo 3), la molécula de hidrógeno se acerca en forma perpendicular al eje del dímero AuPt desde grandes distancias hasta cada extremo del dímero, en consideración a que ambos metales difunden, de modo que el sitio catalítico puede tener uno u otro metal en la superficie. Además, como la actividad de los catalizadores de AuPt parece depender de la relación atómica Pt/Au, también se considera la reacción con el cúmulo $AuPt_2$. En estos bimetálicos se encuentra que:

- los cúmulos del dímero AuPt, en sus estados más bajos $^2\Delta$ y $^2\Sigma^+$, capturan espontánea y disociativamente la molécula de hidrógeno. Sorprendentemente, los parámetros de captura encontrados son casi de la misma magnitud en el acercamiento por el lado del Pt y en el efectuado por el lado del Au.
- una explicación de que la adsorción del H_2 se encuentra por ambos lados del dímero AuPt, se puede dar en términos de la transferencia de carga. Cuando el H_2 se acerca a ellos, el átomo del metal que está más cerca de la molécula de hidrógeno, transfiere carga al átomo del metal que está más lejos. En los cúmulos de Pt_2 estas transferencias son mayores que en los cúmulos de AuPt, explicando porque la relajación del enlace H-H disminuye drásticamente en comparación con el sistema Pt_2-H_2 y explicando también

el efecto de envenenamiento producido por los átomos de oro en cúmulos de Pt en reacciones de hidrogenación.

- todos estos resultados muestran que los átomos de oro disminuyen la actividad del Pt, pero no la bloquean. La disminución de la actividad en la captura y activación del H_2 por ambos lados del dímero de AuPt, muestran que el efecto electrónico del oro es muy importante, tal vez más importante que el geométrico, hipótesis que debe estudiarse con cúmulos mayores y diferentes distribuciones de los metales.
- el efecto del oro sobre la actividad del Pt depende de la relación Pt/Au, como se reporta en la literatura. En el cúmulo PtAu, los calores de adsorción del H_2 se reducen en comparación con los valores de los cúmulos monometálicos de Pt. Se tiene el mismo comportamiento en la relajación del enlace H-H.
- también en el AuPt₂, la presencia de Au envenena fuertemente la adsorción de H_2 observada para el Pt y las distancias H-H están más relajadas. Estos efectos favorecen las reacciones de hidrogenación, por que los átomos de H están disponibles para reaccionar con otras moléculas.
- en concordancia con las observaciones experimentales la captura de hidrógeno siempre se mantiene como un proceso no activado, y también se encuentra que no hay absorción de la molécula de hidrógeno.

Para la interacción de los sistemas Pt₂Au - y PtAu₂ con la molécula de hidrógeno (Capítulo 4), se encuentra que:

- por medio de cálculos tipo DFT, la capacidad catalítica de la superficie (100) de Pt se modifica fuertemente según sea el sitio de sustitución de Pt por Au, para la reacción con H_2 . Los resultados para el sistema Pt₃- H_2 indican que la superficie de platino es la más reactiva, ya que la energía de enlace en ese sistema alcanza su valor más alto, igual a 43.0 kcal/mol. La presencia de átomos de Au produce cambios sustanciales en la energía

de enlace metal-ligando. Se obtiene un valor de energía de enlace de 31.6 kcal/mol cuando el átomo de Au está en un sitio del volumen y de 25.8 cuando el átomo de Au está en un sitio de la superficie. Estos resultados sugieren que hay selectividad en las reacciones de hidrogenación, la cual es promovida por la introducción de impurezas de Au en la superficie del platino.

En el caso de la interacción de cúmulos de $Pt_3(100)$ y $Pt_3(111)$ con la molécula del etileno (Capítulo 5), se encuentra que:

- también por medio de técnicas DFT, como están implementadas en el programa Turbomole, la quimisorción que la molécula del etileno experimenta sobre las superficies (100) y (111) del platino, se estudia sobre una superficie modelada Pt_3 . Se estudian dos modos de coordinación para el sistema $Pt_3-C_2H_4$. Para la superficie $Pt(100)$, se encuentra que en el modo de coordinación perpendicular $Pt_3-C_2H_4$ la energía de enlace es mucho más grande que en el modo coplanar. Por lo tanto, estos resultados indican que las superficies (100) y (111) del platino son buenos catalizadores en las reacciones de hidrogenación de hidrocarburos no-saturados. Esto indica, que el trímero de platino es un buen modelo para estudiar los efectos locales del enlace químico de esta superficie. Por último, estos resultados demuestran que los métodos basados en la teoría de funcionales de la densidad pueden ser capaces de tratar la interacción metal-ligando, donde las interacciones de intercambio y efecto de la correlación son muy complejas.

Finalmente, el propósito de esta contribución es estudiar las propiedades electrónicas de los sistemas Pt_2Au y $PtAu_2$ (Capítulo 6), así como los efectos catalíticos en la reactividad de la molécula del etileno, concluyendo lo siguiente:

- también, por medio de funcionales de la densidad, usando potenciales efectivos del core, se estudia la interacción de la molécula del etileno con la superficie (100) del platino. Nuestros resultados muestran que el uso de los cúmulos Pt_3 , Pt_2Au , y $PtAu_2$, como modelos de la superficie, permiten investigar cómo la selectividad es inducida por la presencia de átomos de Au, ya sea en el volumen o en los sitios de la superficie.

Este trabajo de tesis no cierra las alternativas de estudio del fenómeno aquí presentado, por el contrario, se puede continuar, ya que aún falta mucho por hacer. En trabajos recientes, otros autores (Rosch y Pacchionni) en un trabajo experimental afirman que “one single atom is enough” y en ese trabajo encuentran experimentalmente que hay activación de acetileno para la formación de benceno con un solo átomo de paladio y demuestran que la selectividad del paladio, en su caso, cambia drásticamente cuando se considera un número entre 1 y 30 átomos. En el futuro, nuestro grupo tiene contemplado trabajar con estos mismos sistemas y otros, empleando cúmulos más grandes para definir los rangos en que se observa esa selectividad.

También, utilizando el programa Gaussian-98, con diferentes modelos químico – cuánticos y otros tales como MOLCAS, de interacción de configuraciones con espacio completo de excitaciones simples y dobles, nos interesa conocer la flexibilidad que muestran estos métodos de cálculo rápidos y con posibilidades de incluir un número grande de átomos y de poder representar superficies más realistas.

Hemos observado que algunos de los métodos que incluyen aproximaciones dan cuenta de los fenómenos catalíticos, pero que se pierde gran parte de la información o bien los fenómenos aparecen más débiles. Resultan muy útiles pero es necesario combinar estos métodos con otros más exactos para conocer cuantitativamente los fenómenos. Así mismo, hemos visto que los métodos perturbativos más allá de una configuración multireferencial dan resultados muy exactos y de acuerdo con los experimentos, por lo cual es necesario incluirlo dentro de los métodos normales como alternativa última de cálculo, este proceso requiere del trabajo computacional para realizar los programas.

BIBLIOGRAFIA

1. A. Dedieu, Chem. Rev. 100 (2000) 543.
2. I. Efremenko, E.D. German y M. Sheintuch, J. Phys. Chem. A 104 (2000) 8089.
3. R.A. Olsen, P.H.T. Philipsen y E.J. Baerends, J. Phys. Chem. 106 (1997) 9286.
4. M. Fernández-García, J.C. Conesa, A. Clotet, J.M. Ricart, N. López y F. Illas, J. Phys. Chem. B 102 (1998) 141.
5. G. Meitzner, G.H. via, F.W. Lytle, S.C. Fung y J.H. Sinfelt, J. Phys. Chem. 92 (1988) 2925.
6. S.D. Jackson, J. Willis, G.D. McLellan, G. Webb, M.B.T. Keegan, R.B. Moyens, S. Simpson, P.E. Wells y R. Whyman, J. Catal. 139 (1992) 191.
7. Tarjeta de JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards), para Difracción de R-X.
8. V.F. Kiselev y O.V. Krylov, en "*Adsorption and catalysis on transition metals and their oxides*". Editado por R. Gomer. Springer Series in Surface Science. N° 9 (1989). New York/ London/ Paris/ Tokyo.
9. J. Barbier, P. Marécot, G. Del Angel, P. Bosch, J.P. Boitiaux, B. Didillon, J. M. Domínguez, I. Schifter y G. Espinosa. Appl. Catal. A: Gral. 116 (1994) 179.
10. G. Del Angel, R. Meléndrez, V. Bertin, J.M. Domínguez, P. Marécot, y J. Barbier, Studies in Surface Science and Catalysis 78 (1993) 171.
11. J. Schwank, K. Balakrishnan y A. Sachdev. Proc. 10th Inter. Cong. Catal. (1992) 905. Hungría.
12. K. Balakrishnan, A. Sachdev y J. Schwank, J. Catal. 121 (1990) 441.
13. H. Okamoto y T. B. Massalski, Bull. Alloy Phase Diag. 6 (1985) 298.
14. K.R. Christman en "*Hydrogen effects in catalysis*". Editado por Z. Paál y P.G. Menon. Marcel Dekker. Inc. (1988). New York.
15. "*Quantum chemistry approaches to chemisorption and heterogeneous catalysis*" Editor F. Ruetter, Kluwer Academic Publishers (1992). Dordrecht/ Boston/ London.
16. F. Le Normand, D. Bazin, H. Dexpert, P. Legarde y J.P. Bournonville, Proc. XX Int Congr. Catal. Calgary. Canadá (1988) 1401.

17. G. Del Angel, S. Alerasool, J.M. Domínguez, R.D. González y R. Gómez, Surf. Sci. 224 (1989) 407.
18. B.D. Chandler, A.B. Schabel y L.H. Pignolet, J. Catal. 193 (2000) 186.
19. E. Poulain, J. García-Prieto, M.E. Ruiz y O. Novaro, Int. J. Quantum Chem. 29 (1986) 1181.
20. G.A. Del Angel, B. Coq, G. Ferrat, F. Figueras y S. Fuentes, Surf. Sci. 156 (1985) 943.
21. A. Alarcón. Tesis de Grado. Univ. de Claude Bernard, Lyon, Francia. 1975.
22. A. Renouprez, P. Bosch, y B. Moraweck. Actas V Simposio Iberoamericano de Catálisis, México D.F., 1974.
23. J.P. Brunelle, A. Sugier y R. Montamal, C.R. Acad. Sc. 282 C (1976) 879.
24. C. Betizeau, G. Leclercq, R. Maurel, C. Bolívar, H. Charcosset, R. Frety y L. Tournayan, J. Catal. 45 (1976) 179.
25. H. Nakatsuji, Y. Matsuzaki and T. Yonezawa, J. Chem. Phys. 88 (1988) 5759.
26. K. Balasubramanian, J. Chem. Phys. 94 (1991) 1253.
27. E. Poulain, V. Bertin, S. Castillo and A. Cruz, J. Mol. Catal. A: Chem. (1997) 385.
28. J.P. Daudey, PHSF pseudopotential program, base on the original HONDO-76.
29. P.H. Durand and J.C. Barthelat, Theor. Chim. Acta 38 (1975) 283.
30. F.B. Van Duijneveldt, IBM Res. Report RJ, (1971) 445.
31. B. Huron, J.P. Malrieu and P. Rancurel, J. Chem. Phys. 58 (1973) 5745.
32. J.C. Barthelat y P.H. Durand, Molecular Phys. 33, (1977) 159.
33. C.E. Moore, Atomic Energy Levels (U.S. National Bureau of the Standards. U.S. Govt Printing Office, Washington, DC, 1971.
34. P. J. Hay and R. Wadt, J. Chem. Phys. 82 (1985) 270.
35. G. Herzberg in *Molecular Spectra and Molecular Structures. I. Spectra of Diatomic Molecules*. Edited by Van Nostrand Company ILC, page 506f, 2nd edition 1967 Princeton, Nev Jersey.
36. K. Balasubramanian and M.Z. Liao, J. Phys. Chem. 93 (1989) 89.
37. D. Dai and K. Balasubramanian. J. Chem. Phys. 100 (1994) 4401.
38. *Handbook of Chemistry and Physics*, Chemical Rubber, Cleveland (1984-85).
39. Y. Zhou and J.M. Davis, Catal. Lett., 15 (1992) 51 and Amer. Chem. Symp. Series 48: (1982) 160.

40. P. Bosch, M.A. Valenzuela, B. Zapata, D. Acosta, G. Aguilar-Ríos, C. Maldonado and I. Schifter, *J. Molec. Catal.* 99 (1994) 67.
41. G. Aguilar-Ríos, M. Valenzuela, P. Salas, H. Armendáriz, P. Bosch, G. Del Toro, R. Silva, V. Bertin, S. Castillo, A. Ramírez-Solis and I. Schifter, *App. Catal. A: General* 127 (1995) 65.
42. G. Blyholder, in "Quantum Chemistry Approaches to Chemisorption and Heterogeneous Catalysis. F. Ruetten (editor). Kluwer Academic Publishers, 1992.
43. E. Poulain, S. Castillo, A. Cruz y V. Bertin, *Revista Mexicana de Física* 41, No. 1 (1995) 50.
44. S. Castillo, A. Cruz, V. Bertin, E. Poulain, J. S. Arellano y G. Del Angel. *Int. J. Quant. Chem.*, 62 (1997) 29-45.
45. D. Dai, D.W. Liao and K. Balasubramanian, *J. Chem. Phys.* 102 (1995).
46. Private communication from S. Gozalez Pérez, M. in Sc. Thesis in process, to be sustained in UAIM-I (2000).
47. R. Carbó, M. Pelisier, J.P. Daudey and J. Rubio: GMCP (MC-SCF) program, based on the elementary Jacobi rotation algorithm.
48. E. Clementi in: "Lecture Notes in Chemistry". Ed. Springer-Verlag, Berlin, (1980) Vol. 19.
49. R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, 23 (1955), 1833.
50. S. Castillo, E. Poulain and O. Novaro, *Int. J. Quant. Chem.* 25 (1991) 577.
51. H. Nakatsuji, M. Hada and T. Yonezawa, *JACS* 109 (1987) 1902.
52. Herzberg, G. "Electronic Spectra and Electronic Structure of poly-atomic Molecules", Van Nostrand Reinhold: New York, 1966; p 67.
53. A. Cruz, E. Poulain, G. Del Angel, S. Castillo, V. Bertin, *Int. J. Quantum Chem.* 67, (1998) 399.
54. R. Ahlrichs, N. Bär, M. Horn Häser, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.*, 162 (1989) 165.
55. J. Andzelm, J. Baker, A. Scheiner, M. Wrinn, *Int. J. Quantum Chem.* 56 (1995) 733.
56. W.J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer, J.A. Pople, Wiley Interscience: New York (1986).
57. James B. Foresman, Martin Head-Gordon, John A. Pople, and Michael J. Frisch, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 135.

58. R.D. Cowan, D.C. Griffin, *J. Opt. Soc. Am.*, 66 (1976) 1010.
59. Molecular Simulations Inc., 96.0/4.0.0, 9685 Scranton Road, San Diego, CA 92121-3752.
60. P-K. Wang, C.P. Slichter, J.H. Sinfelt, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 3606.
61. F. Zaera, C.R. French, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 2236.
62. H. Steininger, H. Ibach, S. Lehwald, *Surf. Sci.* 117 (1982) 685.
63. A. Gavezotti, M. Simonetta, *Surf. Sci.* 99 (1980) 453.
64. A.B. Anderson, A.T. Hubbard, *Surf. Sci.* 99 (1980) 384.
65. L.L. Kesmodel, L. H. Dubois, and G. A. Somorjai, *J. Chem. Phys.* 70 (1979) 2180.
66. H. Ibach and S. Lehwald, *J. Vacuum Sci. Technol.* 15 (1978) 407.
67. H. Ibach, H. Hopster and B. Sexton, *Appl. Surface Sci.* 1 (1977) 1.
68. H. Steininger, H. Ibach and S. Lehwald, *Surface Sci.* 117 (1982) 685.
69. M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Physik*, 1927, 84, 457.
70. W. Pauli, *Phys. Rev.*, 1940, 58, 716.
71. C.C.J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, 1951, 23, 2, 69.
72. P.O. Löwdin, *Advan. Chem. Phys.*, 1959, 2, 207.
73. L. Brillouin: "Les champs 'self-consistents' de Hartree et de Fock," p. 19 Hermann & Cie, Paris, 1934.
74. J.C. Slater: "Quantum Theory of Atomic Structure." Vol. 1 and 2, McGraw-Hill Book Company, New York, 1960.
75. R.J. Bartlett, G.D. Purvis, *Int. J. Quant. Chem.*, 1978, 14, 561. ; E.R. Davidson, *The World of Quantum Chemistry*, R. Daudel and B. Pullman, Eds. (reidel, Dordrecht, 1974).
76. C. Möller, M.S. Plesset, *Phys. Rev.*, 1934, 46, 618.
77. J. Goldstone, *Proc. Roy. Soc. (London) A*, 1957, 239, 267.
78. W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev.*, 1965, 140, A1133.
79. M.J.S. Dewar, *J. Mol. Struct.*, 1983, 100, 41.
80. J.C. Slater, *Adv. Quantum Chem.*, 1972, 6, 1.
81. J.A. Pople, R.K. Nesbet, *Chem. Phys.*, 1954, 22, 571.
82. L. Hedin, B.I. Ludquist, *J. Phys. C.*, 1971, 4, 2064.
83. D.M. Ceperley, B.J. Alder, *J. Phys. Rev. Lett.*, 1980, 45, 566.

84. Ludquist y March, 1954, 22, 571.
85. U. Von Barth, L. Hedin, J. Phys. C., 1972, 5, 1629.
86. S.J. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Can. J. Phys., 1980, 58, 1200.
87. J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev., 1992, B45, 13244.
88. T. Ziegler, T. Chem. Rev., 1991, 91, 651.
89. K. Labanoski, J. Andzelm, Eds. Density Functional Methods in Chemistry, Springer-Verlag: New York, 1991.
90. P. Politzer, J.M. Seminario, Eds. Density Functional Theory: A Tool for Chemistry, Elsevier, 1995.
91. A.D. Becke, J. Chem. Phys., 1988, 88, 2547.
92. C. Lee, W. Yang and R.G. Parr, Phys. Rev. B, 1988, 37, 785.
93. J. Andselm, E. Wimmer, D.R. Salahub, Eds. "Spin density functional approach to the chemistry of transition metal clusters: Gaussian type orbital implementation", in the Challenge of d- and f- Electrons theory and computation, D.R. Salahub, M.C. Zerner, Eds. ACS Symposium ser. 394, 1989.
94. L. Versluis, T.J. Ziegler, Chem. Phys., 1988, 88, 3322.

ANEXO

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

PROGRAMA PSHF

El programa PSHF es utilizado para realizar cálculos de sistemas moleculares. Dicho programa se fundamenta en el método de campo autoconsistente de Hartree-Fock-Roothaan y utiliza también de manera opcional, la aproximación matemática de pseudopotenciales dentro del esquema no empírico, desarrollado por Barthelat [9], en cuyo formalismo el pseudopotencial de un átomo se describe como

$$W_{ps} = -\frac{z}{r} + \sum_l W_l(r) P_l \quad (1)$$

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

$$P_l = \sum_{m=-l}^l |Y_l^m\rangle \langle Y_l^m| \quad (2)$$

es el operador de proyección del momento angular y

$$W_l(r) = \sum_i^n c_i \frac{e^{-\alpha_i r^2}}{r^{n_i}} \quad (3)$$

es una función radial.

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

Para el conjunto de funciones de base existe la opción de realizar contracciones entre las que son del mismo tipo. Dichas contracciones consisten en reemplazar las funciones individuales de base por combinaciones lineales apropiadas.

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

Para sistemas de capa cerrada, la función de onda se puede aproximar por un determinante de Slater y se realizan los cálculos usando el método HF-SCF.

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

PROGRAMAS IJKL Y FOCK

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

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

PROGRAMA CIPSI

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

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

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

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

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

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

Para el cálculo perturbativo se toma la función de onda variacional expresada en términos de la base de determinantes que forman el espacio configuracional "S".

MÉTODO DE CÁLCULO

1.1 Introducción

Un sistema molecular es un arreglo de núcleos y electrones, los cuales interactúan mutuamente mediante fuerzas electromagnéticas y cuyo comportamiento está determinado por las leyes de la mecánica cuántica. En general, tenemos un sistema molecular con S núcleos y N electrones. La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para este sistema está dada por:

$$H \Psi = E \Psi \quad (1)$$

donde, H el operador Hamiltoniano es no relativista, en coordenadas referidas al centro de masa viene dado por

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^S \frac{\nabla_k^2}{m_k} - \frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^N \nabla_{\mu}^2 - \sum_{\mu} \sum_k \frac{z_k}{r_{\mu k}} + \sum_{k<l} \frac{z_k z_l}{r_{kl}} + \sum_{\mu<\nu} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \quad (2)$$

(en unidades atómicas)

donde m_k es la masa del núcleo k ; z_k y z_l son los números atómicos de los núcleos k y l respectivamente, r_{kl} es la distancia entre el núcleo k y el l ; $r_{\mu k}$ es la distancia entre el electrón μ y el núcleo k ; $r_{\mu\nu}$ es la distancia entre el electrón μ y el ν .

El significado físico de cada uno de los cinco términos del Hamiltoniano es el siguiente: el primer término representa la energía cinética de los núcleos; el segundo representa la energía cinética de los electrones del sistema; el tercero, representa el potencial de atracción núcleo-electrón; el cuarto término representa la energía potencial de repulsión entre los núcleos y por último el quinto término representa la energía potencial de repulsión entre los electrones del sistema.

Encontrar las soluciones de la ecuación de Schrödinger para un sistema molecular es una gran tarea. Para llegar a ellas, es necesario llevar a cabo una serie de aproximaciones. Esta tarea, en parte, se reduce al considerar que el movimiento de un sistema molecular se puede separar en varios componentes independientes: electrónico, vibracional y rotacional. Esto tiene su base experimental en las observaciones de los espectros moleculares, en que

la energía total de un sistema molecular puede ser vista como la suma de términos que difieren entre sí en varios ordenes de magnitud. En éste capítulo se bosquejan los esquemas de aproximaciones utilizados para llevar a cabo los cálculos moleculares de este trabajo. En primer lugar, se muestra bajo que condiciones la ecuación de Schrödinger de un sistema molecular puede ser separada en una parte electrónica y en una parte nuclear.

1.2 Aproximación de Born-Oppenheimer

El Hamiltoniano de un sistema molecular, (ec. 2), depende de las coordenadas de los núcleos y electrones y por lo tanto la solución de la ecuación de Schrödinger depende también de ambos conjuntos de coordenadas

$$H \Psi (r, R) = E \Psi (r, R) \quad (3)$$

(en donde r representa las coordenadas electrónicas y R las nucleares)

Tomando en cuenta los dos primeros términos de la ec. 2 y debido a que la masa de los núcleos es mucho mayor que la de los electrones (~1800 veces), al comparar el primer término del Hamiltoniano con el segundo, podemos decir que el movimiento de los núcleos es mucho más lento que el de los electrones. Es decir, el movimiento de los electrones se da como si los núcleos permanecieran fijos en el espacio. Un ligero cambio en el movimiento de los núcleos dejará prácticamente a los electrones en un estado estacionario [69]. A su vez, el movimiento de los núcleos puede describirse como el resultado de un campo promedio debido a que los electrones actúan sobre éstos. En términos de la función de onda, lo anterior significa que ésta pueda separarse y escribirse como un producto de funciones.

$$\Psi = \psi_R (r) \phi (R) \quad (4)$$

donde la función $\psi_R (r)$ es la función de onda electrónica, la cual depende para posiciones nucleares fijas, sólo de los estados cuánticos de los electrones, es decir, esta función depende paramétricamente de las coordenadas nucleares. La función $\phi (R)$ es la función de

onda nuclear; ésta describe el movimiento rotacional y vibracional de los núcleos en un potencial S eléctrico.

La ecuación de Schrödinger que describe el movimiento de los electrones, considerando que los núcleos permanecen fijos, está dada por

$$\left\{ \sum_{\mu}^N \left[-\frac{1}{2} \nabla_{\mu}^2 - \sum_k^S \frac{z_k}{r_{\mu k}} + \sum_{\mu < \nu}^N \frac{1}{r_{\mu \nu}} \right] + \sum_{k < l}^N \frac{z_k z_l}{r_{kl}} \right\} \psi_R(\mathbf{r}) = \varepsilon \psi_R(\mathbf{r}) \quad (5)$$

en que N es el número de electrones y S el total de núcleos y a esta expresión se le conoce como la ecuación de Schrödinger electrónica.

Para separar el movimiento nuclear, se sustituye en la ecuación de Schrödinger del sistema molecular, la expresión para la función de onda dada por (4), esto es

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{k=1}^S \frac{\nabla_k^2}{m_k} - \sum_{\mu=1}^N \nabla_{\mu}^2 - \sum_{\mu}^N \sum_k^S \frac{z_k}{r_{\mu k}} + \sum_{k < l}^S \frac{z_k z_l}{r_{kl}} + \sum_{\mu < \nu}^N \frac{1}{r_{\mu \nu}} \right] \psi_R(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) = E \psi_R(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) \quad (6)$$

desarrollando el primer miembro de esta ecuación, tenemos

$$\begin{aligned} & - \sum_k^S \frac{1}{m_k} \left\{ \nabla_k \psi_R(\mathbf{r}) \cdot \nabla_k \phi(\mathbf{R}) + \frac{1}{2} [\nabla_k^2 \psi_R(\mathbf{r})] \phi(\mathbf{R}) \right\} - \sum_k^S \frac{1}{2m_k} \psi_R(\mathbf{r}) \nabla_k^2 \phi(\mathbf{R}) - \\ & \frac{1}{2} \sum_{\mu}^N \left[\left(\nabla_{\mu}^2 - \sum_k^S \frac{z_k}{r_{\mu k}} \right) \psi_R(\mathbf{r}) \right] \phi(\mathbf{R}) + \left[\sum_{k < l}^S \frac{z_k z_l}{r_{kl}} + \sum_{\mu < \nu}^N \frac{1}{r_{\mu \nu}} \right] \psi_R(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{R}) = E \psi_R(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{R}) \end{aligned} \quad (7)$$

La aproximación adiabática o de Born-Oppenheimer [69] considera que la función electrónica varía muy lentamente con respecto de las coordenadas nucleares, por lo tanto, es posible despreciar los términos de la primera sumatoria, entonces, la ecuación de Schrödinger de un sistema molecular queda dada por

$$\left[- \sum_k^S \frac{1}{2m_k} \nabla_k^2 \phi(\mathbf{R}) + \varepsilon(\mathbf{R}) \phi(\mathbf{R}) \right] \psi_R(\mathbf{r}) = \varepsilon \psi_R(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{R}) \quad (8)$$

donde ε es la energía aproximada al valor exacto E . De la ecuación (8) se tiene que la función de onda nuclear $\phi(R)$ satisface la siguiente ecuación

$$[T_R \phi(R) + \varepsilon(R)\phi(R)] = \varepsilon \phi(R) \quad (9)$$

Esta es la ecuación de Schrödinger que describe el movimiento de los núcleos en un potencial $V = \varepsilon(R)$, proporcionado por los electrones. En resumen, dentro de la aproximación adiabática, las soluciones de las ecuaciones (5) y (8) describen respectivamente los movimientos electrónicos y nucleares en un sistema molecular.

En la siguiente sección se presentan los métodos para resolver la parte electrónica de la ecuación de Schrödinger, de un sistema molecular.

1.3 Método de Hartree-Fock

El método de Hartree-Fock tiene un papel central en el estudio de los sistemas moleculares. Este método además introduce nuevos conceptos y herramientas básicas e imprescindibles en el desarrollo del estudio de muchos cuerpos y si en algunos casos los valores de las energías, distribuciones de carga, etc., que nos proporciona no son lo suficientemente exactos o satisfactorios, las funciones de onda obtenidas sirven para llevar a cabo métodos más precisos. En esta sección se presentan los principales desarrollos del método de Hartree-Fock aplicado al estudio de los sistemas moleculares.

El problema central de nuestro estudio es resolver la ecuación de *Schrödinger electrónica* de un sistema molecular dentro de la aproximación adiabática ó de Born-Oppenheimer

$$\left\{ -\sum_{\mu}^N \frac{1}{2} \nabla_{\mu}^2 - \sum_k^N \frac{z_k}{r_{\mu k}} + \sum_{\mu < \nu}^N \frac{1}{r_{\mu \nu}} + \sum_{k < l}^S \frac{z_k z_l}{r_{kl}} \right\} \psi_R(\mathbf{r}) = E \psi_R(\mathbf{r}) \quad (10)$$

Ya que, en esta aproximación, las coordenadas nucleares se consideran fijas, el último término del Hamiltoniano es constante. Aplicando álgebra de operadores se tiene que cualquier constante sumada a un operador sólo tiene como efecto sumarse a los valores

propios sin afectar las funciones propias. Así, para encontrar la solución de la *ecuación de Schrödinger electrónica* basta considerar la ecuación

$$\sum_{\mu}^N \left[-\frac{1}{2} \nabla_{\mu}^2 - \sum_k^N \frac{z_k}{r_{\mu k}} + \sum_{\mu < \nu}^N \frac{1}{r_{\mu \nu}} \right] \psi_R(\mathbf{r}) = E \psi_R(\mathbf{r}) \quad (11)$$

El estudio cuántico de los sistemas moleculares se inicia con el átomo de hidrógeno, siendo este sistema, el único cuya ecuación de *Schrödinger* se resuelve exactamente; las soluciones de esta ecuación se conocen de forma analítica.

1.3.1 Orbitales espaciales y espín orbitales

Se define como orbital electrónico a la función de onda que describe la distribución espacial de un electrón en un sistema molecular. La ecuación de *Schrödinger* no relativista (1) no considera los términos que involucran al espín electrónico, por lo que es necesario incluir en el planteamiento de la solución esta propiedad electrónica. En general, un orbital electrónico dependerá tanto de las coordenadas espaciales como de las de espín. Una base completa para describir el espín de un electrón consiste de dos funciones ortogonales $\alpha(\omega)$ y $\beta(\omega)$ (ω es la coordenada de espín). Se define como espín orbital a la función de onda de un electrón que describe tanto su distribución espacial como su espín. Con cada orbital $\varphi(\mathbf{r})$, se pueden construir dos espín orbitales, uno correspondiente al espín con proyección $m_s = \frac{1}{2}$ y el otro a $m_s = -\frac{1}{2}$. Multiplicando a este orbital por las funciones α ó β respectivamente, se tiene que:

$$\chi(\mathbf{x}) = \begin{cases} \varphi(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \varphi(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases}$$

1.3.2 Determinantes de Slater

Los electrones en un sistema molecular forman un conjunto de partículas idénticas e indistinguibles, por lo tanto, los resultados medibles que se tienen deben ser independientes de cualquier intento de asignar etiquetas a las partículas del sistema, por lo que la función de onda del sistema debe ser simétrica o antisimétrica al intercambio de

etiquetas. En 1940, W. Pauli [70] postuló que todas las partículas con espín $\frac{1}{2}$ y sus múltiplos son descritas por funciones de onda totales antisimétricas. Esto se puede resumir en el “principio de exclusión de Pauli”, ó principio de antisimetría: *La función de onda electrónica debe ser antisimétrica con respecto al intercambio de coordenadas para cualquier par de electrones.*

Un primer acercamiento a la resolución de la ecuación de *Schrödinger* de un sistema molecular, consiste en despreciar los términos de la repulsión electrónica del Hamiltoniano. Si estos términos son ignorados, la ecuación es separable en ecuaciones de electrones individuales, para llevar a cabo esto, la función de onda total se expresa como un producto de espín orbitales

$$\psi(x_1, x_2, \dots, x_n) = \prod_i^N \chi_i(x_i) \quad (12)$$

a los esquemas de resolución de la ecuación de *Schrödinger* que permiten separarla en ecuaciones de electrones individuales, se les conoce como modelos de partícula independiente.

Las funciones de onda totales del tipo de la ecuación (12) no satisfacen el principio de antisimetría, por lo que físicamente no son aceptables. Para resolver esto es necesario aplicarles el operador antisimetrizador y así obtener una función antisimétrica. La expresión para este operador es

$$A = (N!)^{-\frac{1}{2}} \sum_P (-1)^P P \quad (13)$$

donde P es un operador de permutación y la sumatoria viene dada por

$$\sum_P (-1)^P P = 1 - \sum_{ij} P_{ij} + \sum_{ijk} P_{ijk} - \dots$$

P_{ij} , P_{ijk} son los operadores que permutan dos o tres partículas, respectivamente. El resultado de aplicar el operador antisimétrico a la expresión (12), es una función de onda multielectrónica constituida por la suma de $N!$ términos, los cuales se obtienen de todas las

permutaciones de coordenadas diferentes llevadas a cabo en las funciones de espín orbitales del producto propuesto. Esta función se puede escribir como el determinante generado con las N espín orbitales $\chi_i(x_i)$

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_n) = (N!)^{-\frac{1}{2}} |\chi_1(x_1) \chi_2(x_2) \dots \chi_N(x_N)| = A \psi \quad (14)$$

A este tipo de determinantes se les conoce como determinantes de Slater. Entre las propiedades de los determinantes de Slater se tiene que si dos electrones son representados por el mismo espín orbital, la función se cancela, resultado que engloba al principio de exclusión de Pauli.

En el modelo de Hartree-Fock (HF) la función de onda total de un sistema molecular se propone como una combinación lineal de determinantes de Slater. En la siguiente sección entre otros resultados veremos que el esquema de Hartree-Fock es un esquema de partícula independiente.

1.3.3 Ecuaciones de Hartree-Fock

En la sección anterior, se presentó la conveniencia de expresar la función de onda que describe un estado electrónico de un sistema molecular, como un determinante de Slater o una suma de ellos, generados por un conjunto de espín orbitales $\{\chi\}$ a determinar mediante la resolución de la ecuación de *Schrödinger*. Sin embargo, sólo es posible resolverla en forma directa en casos muy simples, por lo que se debe recurrir a métodos aproximados, como por ejemplo, el método variacional. El problema matemático a resolver con el método variacional, es determinar un conjunto de funciones φ_i para los cuales el valor esperado E de la energía de un estado molecular es un mínimo

$$E = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$

Un resultado importante del método variacional es que el valor esperado de la energía satisface la desigualdad

$$E_0 \leq E$$

donde E_0 es la energía exacta del estado fundamental del sistema molecular. Este resultado permite tener un criterio de energía para aproximarse a la función de onda exacta del estado fundamental del sistema molecular.

La función antisimétrica más simple para representar al estado fundamental de una molécula o de un sistema molecular con N electrones, es un solo determinante de Slater construido con N espín orbitales

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_n) = (N!)^{-\frac{1}{2}} \chi_1(x_1) \chi_2(x_2) \dots \chi_N(x_N) \quad (15)$$

con esta función se determina el valor esperado del Hamiltoniano

$$E = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$

De las propiedades del operador antisimetrizante A , se tiene

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \langle \psi | A^2 \psi \rangle = (N!)^{\frac{1}{2}} \langle \psi | A \psi \rangle$$

Sustituyendo (13) en esta expresión, resulta que

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \langle \psi | \psi \rangle - \langle \psi | \sum P_{ij} | \psi \rangle + \langle \psi | \sum P_{ijk} | \psi \rangle - \dots$$

Tomando un conjunto de funciones orbitales $\{\phi_i\}$ ortogonales, esto es

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$$

se tiene la ortogonalidad entre los espín orbitales

$$\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (16)$$

con lo que

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = 1 \quad (17)$$

así, el valor esperado del Hamiltoniano E resulta dado por

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$$

el cual se puede escribir como

$$E = \langle A \psi | H | A \psi \rangle = \langle \psi | A^+ H | A \psi \rangle$$

De las propiedades del operador A , se tiene que $A^+ = A$, lo que conduce a

$$E = \langle \psi | A H | A \psi \rangle$$

El operador Hamiltoniano H es simétrico con respecto al intercambio de partículas, por lo tanto, conmuta con el operador antisimetrizante A, esto lleva a

$$E = \langle \psi | H | A^2 \psi \rangle = (N!)^{\frac{1}{2}} \langle \psi | H | A \psi \rangle$$

De la definición del operador A, resulta

$$E = \sum_P (-1)^P \langle \psi | H | P \psi \rangle \quad (18)$$

definiendo el operador mono-electrónico h_μ , como un

$$h_\mu = -\frac{1}{2} \nabla_\mu^2 - \sum_k \frac{z_k}{r_{\mu k}}$$

el operador Hamiltoniano de un sistema molecular queda dado por

$$H = \sum_\mu h_\mu + \sum_{\mu < \nu} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \quad (18b)$$

sustituyendo esta expresión en (18), se tiene

$$E = \sum_P (-1)^P \left\langle \psi \left| \sum_\mu h_\mu \right| P \psi \right\rangle + \sum_P (-1)^P \left\langle \psi \left| \sum_{\mu < \nu} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \right| P \psi \right\rangle$$

de la igualdad (15), esta expresión se reduce a

$$E = \sum_i \langle \chi_i(1) | h(1) | \chi_i(1) \rangle + \sum_i \sum_j \left[\left\langle \chi_i(1) \chi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_i(1) \chi_j(2) \right\rangle - \left\langle \chi_i(1) \chi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_j(1) \chi_i(2) \right\rangle \right] \quad (19)$$

En sistemas moleculares con un número 2M de electrones, el estado basal se puede describir por un determinante construido con 2M espín orbitales a partir de M orbitales φ , donde las funciones espín orbitales vienen dadas por pares de la manera siguiente

$$\begin{aligned} \chi_{2i-1}(\mathbf{x}) &= \varphi_i(\mathbf{r}) \alpha(\omega) \\ \chi_{2i}(\mathbf{x}) &= \varphi_i(\mathbf{r}) \beta(\omega) \\ (\text{para } i &= 1, 2, \dots, M) \end{aligned}$$

a este determinante se le conoce como determinante de Slater de capa cerrada.

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_{2M}) = (N!)^{-\frac{1}{2}} |\varphi_1(x_1)\varphi_1(x_2) \dots \varphi_M(x_{2M-1})\varphi_M(x_{2M})|$$

donde se ha tomado la siguiente notación

$$\varphi(X) = \varphi(r)\alpha(\omega)$$

$$\varphi(X) = \varphi(r)\beta(\omega)$$

para un determinante de capa cerrada, la expresión de la energía (19) se reduce a

$$E = 2 \sum_i^M \langle \varphi_i(1) | h(1) | \varphi_i(1) \rangle + \sum_i^M \sum_j^M \left[2 \left\langle \varphi_i(1)\varphi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_i(1)\varphi_j(2) \right\rangle - \left\langle \varphi_i(1)\varphi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_j(1)\varphi_i(2) \right\rangle \right] \quad (20)$$

definiendo I_i, J_{ij}, K_{ijk} como

$$I_i = \langle \varphi_i(1) | h(1) | \varphi_i(1) \rangle$$

$$J_{ij} = \left\langle \varphi_i(1)\varphi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_i(1)\varphi_j(2) \right\rangle$$

$$K_{ij} = \left\langle \varphi_i(1)\varphi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_j(1)\varphi_i(2) \right\rangle$$

la expresión (20) queda dada por

$$E = 2 \sum_i^M I_i + \sum_i^M \sum_j^M [2J_{ij} - K_{ij}] \quad (21)$$

J_{ij} es conocida como la integral de Coulomb y K_{ij} como la integral de intercambio, las cuales tienen las siguientes propiedades

$$J_{ij} = J_{ji} = J_{ij}^* = J_{ji}^*$$

$$K_{ij} = K_{ji} = K_{ij}^* = K_{ji}^*$$

$$J_{ij} = K_{ij}$$

asociados a las integrales de Coulomb y de intercambio tenemos a los operadores J_i y K_i que quedan definidos por

$$J_i(\mu)\varphi_j(\mu) = \left\langle \varphi_i(\nu) \left| \frac{1}{r_{\nu\mu}} \right| \varphi_i(\nu) \right\rangle \varphi_j(\mu)$$

$$K_i(\mu)\varphi_j(\mu) = \left\langle \varphi_i(\nu) \left| \frac{1}{r_{\nu\mu}} \varphi_j(\nu) \right. \right\rangle \varphi_i(\mu)$$

El operador J_i es el operador de Coulomb y K_i es el operador de Intercambio; este último operador es no local, puesto que no presenta un valor único para cada punto de observación. Ambos operadores son hermitianos.

El valor esperado de la energía para un estado representado por un determinante de capa cerrada viene dado por la expresión (21). Tomando la variación a primer orden de la energía con respecto a las funciones φ_i y haciendo uso del cálculo de variaciones sujetos a restricciones, se encuentran las ecuaciones que deben satisfacer las funciones orbitales φ_i que minimizan el valor de la energía y que por otro lado, sean ortonormales

$$\delta \left\{ 2 \sum_i^M \langle \varphi_i(1) | h(1) | \varphi_i(1) \rangle + \sum_i^M \sum_j^M \left[2 \left\langle \varphi_i(1) \varphi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(1) \varphi_j(2) \right. \right\rangle - \left\langle \varphi_i(1) \varphi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \varphi_j(1) \varphi_i(2) \right. \right\rangle \right] + \sum_i^M \sum_j^M \lambda_{ij} \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle \right\} = 0$$

Haciendo uso de las propiedades de las dobles sumas, así como la hermiticidad de los operadores J y K , la expresión anterior conduce a

$$2 \sum_i^M \left[\left\langle \delta \varphi_i \left| h_\mu + \sum_j^M [2J_j - K_j] \varphi_i \right. \right\rangle - \sum_j^M \lambda_{ji} \langle \delta \varphi_i | \varphi_j \rangle \right] + 2 \sum_i^M \left[\left\langle \delta \varphi_i \left| h_\mu + \sum_j^M [2J_j - K_j] \varphi_i^* \right. \right\rangle - \sum_j^M \lambda_{ij} \langle \delta \varphi_i | \varphi_j^* \rangle \right] = 0 \quad (22)$$

por independencia lineal de las variaciones $\delta \varphi_i$ tenemos de la expresión (22) que

$$\left[h_\mu + \sum_j^M (2J_j - K_j) \right] \varphi_i = \sum_j^M \lambda_{ji} \varphi_j \quad (23)$$

$$\left[h_\mu^* + \sum_j^M (2J_j^* - K_j^*) \right] \varphi_i^* = \sum_j^M \lambda_{ij} \varphi_j^* \quad (24)$$

sustrayendo de la expresión (23) el complejo conjugado de (24), se tiene

$$\sum_j^M (\lambda_{ji} - \lambda_{ji}^*) \varphi_j = 0$$

de donde

$$\lambda_{ji} = \lambda_{ij}^* \quad (25)$$

Así, la matriz $\lambda = (\lambda)_{ij}$ es hermitiana y este resultado hace ver que la ecuación (24), es el complejo conjugado de la (23), por lo que cualesquiera de ellas será la condición a satisfacer por las φ_i buscadas. La ecuación (23) se escribe en forma matricial, de la siguiente manera

$$F N = N E \quad (26)$$

donde,
$$F = h + \sum_{j=1}^M (2J_j - K_j), \quad N = (\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_M), \quad \text{y} \quad E = (\lambda)_{ij}$$

A continuación se demuestra que cualquier conjunto M de funciones φ_i linealmente independientes, obtenidas mediante una transformación unitaria de las funciones φ_i que satisfacen el sistema de ecuaciones (23), también satisfacen estas ecuaciones. Para llevar a cabo esto, se toma la matriz N de dimensión 1 x M que satisface la ecuación (26) y una matriz N' de dimensión 1 x M de orbitales φ'

$$N' = (\varphi'_1, \varphi'_2, \dots, \varphi'_M)$$

Estas matrices se relacionan mediante una matriz unitaria U

$$N' = N U$$

Como la matriz U es unitaria se tiene,

$$N = N' U^+ \quad (27)$$

sustituyendo (27) en (26) resulta

$$F' N' = N' U^+ N U \quad (28)$$

Como N es una matriz hermitiana, existe una matriz unitaria U para la cual $U^+ E U$ es una matriz diagonal con elementos ε_i reales. De la expresión (28) se tiene que

$$F' \varphi'_i = \varepsilon'_i \varphi'_i \quad \text{para } (i = 1, 2, \dots, M)$$

redefiniendo $\varphi'_i = \varphi_i$ se llega a

$$F\varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad \text{para } (i = 1, 2, \dots, M) \quad (29)$$

El sistema de ecuaciones anteriores se le conoce como ecuaciones de Hartree-Fock. En forma explícita vienen dadas por

$$h(\mu)\varphi_i(\mu) + \left[2 \sum_{j=1}^M \int \frac{\varphi_j^*(\nu)\varphi_j(\nu)}{r_{\mu\nu}} dV \right] \varphi_i(\mu) - \sum_{j=1}^M \left[\int \frac{\varphi_j^*(\nu)\varphi_i(\nu)}{r_{\mu\nu}} dV \right] \varphi_j(\mu) = \varepsilon_i \varphi_i(\mu)$$

Estas ecuaciones corresponden a un estado que está descrito por un determinante de capa cerrada; de manera análoga se encuentran las ecuaciones de Hartree-Fock para un estado descrito por un determinante en general

$$h(1)\chi_i(1) + \left[\sum_j^M \int \frac{\chi_j^*(2)\chi_j(2)}{r_{12}} dx_2 \right] \chi_i(1) - \sum_j^M \left[\int \frac{\chi_j^*(2)\chi_i(2)}{r_{12}} dx_2 \right] \chi_j(1) = \varepsilon_i \chi_i(1)$$

para $(i = 1, 2, \dots, N)$

Estas ecuaciones pueden expresarse en función de los orbitales φ_i , así

$$h(1)\varphi_i(1) + \left[\sum_j^N \int \frac{\varphi_j^*(2)\varphi_j(2)}{r_{12}} dr_2 \right] \varphi_i(1) - \sum_j^N \left[\delta(m_s^i, m_s^j) \int \frac{\varphi_j^*(2)\varphi_i(2)}{r_{12}} dr_2 \right] \varphi_j(1) = \varepsilon_i \varphi_i(1) \quad (30)$$

para $(i = 1, 2, \dots, N)$

En general se tiene

$$\begin{cases} F\varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \\ F|\varphi_i\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i\rangle \end{cases} \quad (31)$$

de

$$F = h + \sum_j^N (J_j - K_j)$$

Algunos de los términos de intercambio en el operador F podrán ser cero dependiendo del espín de las ecuaciones χ_j en (30). Al operador F se le conoce como el operador monoeléctrico de Fock, en tanto que el operador de Hartree-Fock de un sistema molecular, se define como

$$H_{\text{HF}} = \sum_i^N \left[h(i) + \sum_s^N [J_s(1) - K_s(1)] \right]$$

el cual será usado en una sección posterior.

Las ecuaciones de Hartree-Fock nos indican que el esquema de Hartree-Fock es un esquema de partícula independiente. Las ecuaciones de Hartree-Fock resultan ser un sistema de ecuaciones integrodiferenciales acopladas y por lo tanto para resolverlas es necesario hacerlo de manera iterativa. En 1951 C.C.J. Roothaan publicó un importante artículo [71] en el cual se propone un método para resolver las ecuaciones de Hartree-Fock, el cual se describe a continuación. Se toma un conjunto de funciones base $\{\phi_p\}$, no necesariamente ortogonales, en el cual se expresan las funciones φ_i

$$\begin{cases} \varphi_i = \sum_P c_{Pi} \phi_P \\ |\varphi_i\rangle = \sum_P c_{Pi} |\phi_P\rangle \end{cases} \quad (32)$$

$$\phi = [\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_M] \quad (33)$$

Prácticamente sólo es posible tomar un conjunto finito de M; $M > N$ funciones base. Debido a que el espacio de funciones base está truncado, se debe tener cuidado con la selección del conjunto de funciones que mejor describan al problema en consideración. Con ayuda de la expresión (32) se encuentran los elementos de la matriz del operador de Fock en la base $\{\phi_p\}$, esto es

$$\langle \phi_s | F | \phi_p \rangle = \langle \phi_s | h | \phi_p \rangle + \sum_1 \sum_t c_{ij}^* c_{ij} \left\langle \phi_s \phi_1 \left| \frac{1}{r_{12}} \phi_p \phi_t \right. \right\rangle - \sum_1 \sum_t c_{ij}^* c_{ij} \left\langle \phi_s \phi_1 \left| \frac{1}{r_{12}} \phi_t \phi_p \right. \right\rangle$$

Ahora sustituyendo (32) en las ecuaciones de Fock (31), y multiplicando por el bra $\langle \phi_s |$ se tiene la expresión

$$\sum_p \langle \phi_s | F | \phi_p \rangle c_{pi} = \epsilon_i \sum_p \langle \phi_s | \phi_p \rangle c_{pi}$$

definiendo a la matriz de traslape S como

$$S_{sp} = \langle \phi_s | \phi_p \rangle$$

la ecuación anterior se escribe como

$$\sum_p F_{sp} c_{pi} = \epsilon_i \sum_p S_{sp} c_{pi}$$

para $(i = 1, 2, \dots, N)$

la forma matricial de las ecuaciones de Hartree-Fock es

$$FC = SC\epsilon \quad (34)$$

1.3.4 Interpretación física de las ecuaciones de Hartree-Fock

Las ecuaciones de Hartree-Fock forman un sistema de N ecuaciones monoeléctricas, las cuales vienen dadas por la expresión (30). A continuación se analiza el significado físico de estas ecuaciones; este análisis permite conocer las propiedades y limitaciones de sus soluciones. Para ello, consideramos una de ellas en particular

$$h(1)\varphi_i(1) + \left[\sum_j \int \frac{\varphi_j^*(2)\varphi_j(2)}{r_{12}} dr_2 \right] \varphi_i(1) - \sum_j \left[\delta(m_s^i, m_s^j) \int \frac{\varphi_j^*(2)\varphi_i(2)}{r_{12}} dr_2 \right] \varphi_j(1) = \epsilon_i \varphi_i(1) \quad (35)$$

con el fin de facilitar el análisis de esta ecuación, se multiplica y divide el término de intercambio por $\varphi_i^*(1)\varphi_i(1)$, obteniendo

$$h(1)\varphi_i(1) + \left[\sum_j^N \int \frac{\varphi_j^*(2)\varphi_j(2)}{r_{12}} dr_2 \right] \varphi_i(1) - \sum_j^N \left[\delta(m_s^i, m_s^j) \int \frac{\varphi_i^*(1)\varphi_j^*(2)\{r_{12}^{-1}\}\varphi_j(1)\varphi_i(2)}{\varphi_i^*(1)\varphi_i(1)} dr_2 \right] \varphi_i(1) = \varepsilon_i \varphi_i \quad (36)$$

Esta ecuación muestra que la función φ_i es solución de una ecuación de Schrödinger monoeléctronica en donde el operador Hamiltoniano viene dado por la suma de los operadores de energía cinética, energía potencial en el campo de los núcleos, energía potencial en el campo de N electrones distribuidos en los orbitales ocupados en el determinante de Slater, menos un término que involucra al operador de intercambio; este potencial es debido a la distribución de carga

$$P(2) = - \sum_j^N \left[\delta(m_s^i, m_s^j) \frac{\varphi_i^*(1)\varphi_j^*(2)\{r_{12}^{-1}\}\varphi_j(1)\varphi_i(2)}{\varphi_i^*(1)\varphi_i(1)} \right] \quad (37)$$

a la cual se le conoce como densidad de carga de intercambio; a esta densidad sólo contribuyen los electrones que tienen igual espín que el electrón descrito por el orbital φ_i . Integrando (37) en todo el espacio la carga resulta ser igual a uno y con esto llegamos al resultado de que un electrón descrito por las ecuaciones de Hartree-Fock se mueve en un potencial promedio debido a los N - 1 electrones restantes. Otra propiedad importante de la densidad de carga de intercambio es reducir la densidad de carga del término de Coulomb en el punto de observación r_i en una cantidad

$$- \sum_j^N \delta(m_s, m_s) \varphi_j(r_i) \varphi_j(r_i)$$

Esto significa que, en la región alrededor del punto de observación se tiene un hueco en la densidad de carga que es debida a los electrones con espín igual al electrón descrito por $\varphi_i(r_i)$. A este hueco se le conoce como agujero de Fermi. La existencia de la densidad de carga en la región del agujero de Fermi, la cual es debida a los electrones con diferente espín al del electrón descrito por φ_i , tiene por consecuencia que la energía de Hartree-Fock sea más positiva de lo deseado, por repulsión coulombiana.

1.3.5 Energía de Correlación Electrónica

En la sección anterior se enfatizó que un electrón descrito por las ecuaciones de Hartree-Fock se mueve en un potencial promedio debido a los $N - 1$ electrones restantes del sistema considerado, sin embargo, esto es sólo una aproximación a la interacción instantánea que se da entre electrones. La interpretación física de las ecuaciones de Hartree-Fock presentada, lleva a que el movimiento de un electrón es independiente de las posiciones instantáneas de los otros electrones del sistema, por lo que el movimiento de un electrón en el modelo de Hartree-Fock no se encuentra totalmente correlacionado al movimiento de los $N - 1$ electrones del sistema. El modelo de Hartree-Fock corrige sólo parte de este error, al tener para cada electrón un agujero de Fermi.

En ciertos casos el modelo de Hartree-Fock se derrumba debido a degeneraciones entre diferentes determinantes de Slater; esto ocurre cuando se determinan superficies de potencial, ejemplo de esto, es el cálculo de la energía de disociación de la molécula de N_2 a nivel Hartree-Fock, esta energía resulta ser mayor a la obtenida mediante la diferencia de energía Hartree-Fock entre dos átomos de nitrógeno y la molécula de N_2 . La razón de este incremento se debe a que un solo determinante de Slater no es la función de onda correcta para describir dos átomos de nitrógeno separados por una gran distancia. También se tienen problemas cuando se tratan ciertos estados atómicos donde los orbitales son cercanos en energía aunque no degenerados. Por ejemplo en el átomo de berilio, el orbital 2p es muy cercano en energía al orbital 2s. Esta cercanía tiene como resultado que la configuración $(1s)^2(2p)^2$ contribuye significativamente en la función de onda del estado fundamental 1s $(1s)^2(2s)^2$ del berilio. Estas limitaciones indican que las descripciones proporcionadas por el método de Hartree-Fock deben generalmente ser mejoradas en los estudios moleculares.

Una medida de la aproximación de las soluciones que proporciona el método a la descripción de un sistema molecular es la llamada energía de correlación, que Löwdin [72] define como: "La energía de correlación para un cierto estado con respecto a un Hamiltoniano, es la diferencia entre el valor propio exacto del Hamiltoniano y su valor esperado en la aproximación de Hartree-Fock para el estado en consideración".

En forma matemática queda dada por

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

Es necesario resaltar que el método de Hartree-Fock en su versión MO-LCAO proporciona un número grande de resultados valiosos acerca de la estructura electrónica de las moléculas. Sin embargo, no es exacto y no incluye correlación electrónica. En la siguiente sección se tratará el método de interacción de configuraciones (IC), el cual es utilizado en este trabajo para incluir la corrección al método de Hartree-Fock por error de correlación electrónica.

1.4 Método de Interacción de Configuraciones

La idea central del método de interacción de configuraciones es diagonalizar el Hamiltoniano de N electrones en una base de determinantes de Slater N -electrónicos. Si la base de funciones fuera completa, se podrían obtener las energías exactas, tanto del estado base, como de todos los estados excitados. En la práctica se trabaja con una base finita de determinantes de Slater, la cual se construye a partir de un número M ($M > N$) de espín orbitales ortogonales

$$\chi_k(r), \quad k = 1, 2, \dots, M$$

El número total de determinantes diferentes que se pueden construir con N electrones en M orbitales es igual a

$$N_T = \binom{M}{N} = \frac{M!}{N!(M-N)!}$$

Tomando una función Ψ que es una combinación lineal de esta base

$$\Psi = \sum_k C_k D_k \quad (38)$$

donde, D_k son determinantes de Slater.

El valor esperado de la energía para esta función, viene dado por

$$E = \frac{\sum_k \sum_l c_k^* c_l \langle D_k | H | D_l \rangle}{\sum_k |c_k|^2} \quad (39)$$

Llevando a cabo la variación sobre los coeficientes e igualando a cero, se tiene el siguiente sistema de ecuaciones

$$\sum_l [H_{kl} - E \delta_{kl}] c_l = 0 \quad (40)$$

$$\text{para, } k = 1, 2, \dots, N_T$$

Estas ecuaciones se escriben en forma matricial

$$HC = EC \quad (41)$$

Este conjunto de ecuaciones tiene soluciones no triviales si el determinante de la matriz $(H - E)$ es igual a cero. Con los valores propios encontrados se determinan los coeficientes que definen a las N_T funciones propias de los estados más bajos del sistema molecular tratado.

A continuación se presenta como se utiliza el método variacional para mejorar la descripción de los estados moleculares que proporciona el método Hartree-Fock. Por simplicidad, se ejemplifica con un estado fundamental cuya función de onda pueda ser dada por un solo determinante de Slater que se construye resolviendo las ecuaciones de Roothaan que determinan a este estado. Se construye la solución de Hartree-Fock $|\Phi_0\rangle$ con los N orbitales moleculares ocupados. Con esta solución y los orbitales virtuales obtenidos, se genera un conjunto adecuado de determinantes de dimensión $N \times N$, que junto con dicha solución $|\Phi_0\rangle$ forman una base para expresar a la función de onda de este estado

$$|\Psi_0\rangle = c_0 |\Phi_0\rangle + \sum_{a < b} c_a^r |\Phi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} c_{ab}^{rs} |\Phi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{\substack{a < b < c \\ r < s < t}} c_{abc}^{rst} |\Phi_{abc}^{rst}\rangle + \dots \quad (42)$$

$|\Phi'_a\rangle$ es una configuración que difiere del estado fundamental por un espín orbital, resultado de sustituir al orbital ocupado ϕ_a de la solución de Hartree-Fock $|\Phi_0\rangle$ por el orbital virtual ϕ_r . En forma esquemática la expresión (42) se escribe como

$$|\Phi_0'\rangle = C_0|\Phi_0\rangle + C_S|S\rangle + C_D|D\rangle + C_T|T\rangle + C_Q|Q\rangle + \dots$$

La estructura de matriz \mathbf{H} viene dada como

$$\begin{array}{cccccc} \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle & 0 & \langle \Phi_0 | H | D \rangle & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \langle S | H | S \rangle & \langle S | H | D \rangle & \langle S | H | T \rangle & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \langle D | H | D \rangle & \langle D | H | T \rangle & \langle D | H | Q \rangle & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \langle T | H | T \rangle & \langle T | H | Q \rangle & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{array}$$

donde se ha escrito sólo la parte superior de la matriz \mathbf{H} . El elemento $\langle \Phi_0 | H | S \rangle$ es igual a cero en virtud del teorema de Brillouin [73], además esta matriz tiene elementos iguales a cero debido a las reglas de Slater [74].

1.4.1 Cálculo de la Energía de Correlación mediante el Método Variacional

En la sección anterior se expresa que la función de onda que describe un estado fundamental molecular, es la solución Hartree-Fock más una combinación lineal de determinantes N-electrónicos generados por los orbitales que proporcionan las ecuaciones de Roothaan. Aplicando el método variacional se obtienen tanto la energía como los coeficientes de la función de onda para este estado. La energía de correlación también puede expresarse en términos de estos coeficientes, para ello se toma

$$(H - E_0)|\Psi_0\rangle$$

donde E_0 es la energía del estado fundamental. Desarrollando esta expresión, resulta que

$$(H - E_0)|\Psi_0\rangle = (E - E_0)|\Psi_0\rangle$$

de la definición de energía de correlación tenemos que

$$(H - E_0)|\Psi_0\rangle = E_{corr}|\Psi_0\rangle \quad (43)$$

sustituyendo (42) en (43) tenemos que

$$E_{corr} = \sum_{a < b} c_{ab}^{rs} \langle \Phi_0 | H | \Phi_{ab}^{rs} \rangle \quad (44)$$

Esta expresión sólo tiene aplicación práctica cuando se conocen todos los coeficientes de las dobles excitaciones del desarrollo de la función $|\Psi_0\rangle$, y esto sucede cuando es posible llevar a cabo la interacción de configuraciones completa "Full CI", lo cual no es normalmente posible para la mayoría de los sistemas moleculares.

En el estudio de reacciones de sistemas moleculares se trabaja en la determinación de las rutas que conducen a la formación de nuevas moléculas, por lo que se hace necesario contar con esquemas de aproximación que sean confiables en cualquier punto de la coordenada de reacción. Como el interés se centra en las diferencias relativas de energía de moléculas diferentes, estos esquemas deben ser igualmente efectivos para tratar moléculas con diferente número de electrones. En general, físicamente es necesario que la energía de un sistema de partículas aún en presencia de interacciones sea proporcional al número de éstas (N); lo que se le conoce como la consistencia de tamaño.

Las energías proporcionadas por un IC truncado no son consistentes en tamaño, sin embargo, en muchos casos, los errores se reducen drásticamente si las cuatriexcitaciones son incluidas en el espacio de IC. Esto normalmente sucede para moléculas con un máximo de cincuenta electrones [75]. Por otra parte, el método variacional proporciona energías consistentes en tamaño cuando se lleva a cabo el IC completo, como es de esperarse de una teoría formalmente exacta.

1.4.2 Teoría de Perturbaciones de Muchos Cuerpos

En la sección anterior se ha descrito el método de IC, mostrando como este método permite mejorar los resultados que proporciona el esquema de Hartree-Fock. En la práctica, aún para moléculas con pocos electrones no es posible llevar a cabo un IC completo, debido a la gran extensión del espacio de determinantes que puede ser generado, por lo que se hace necesario trabajar con IC truncados, que como se apuntó en la sección anterior, proporcionan valores de la energía que pueden no ser consistentes en tamaño. Afortunadamente se cuenta con métodos alternativos para tratar sistemas de muchos cuerpos los cuales cumplen la condición de consistencia de tamaño (mencionado anteriormente); entre ellos tenemos el método de perturbaciones.

Los cálculos moleculares llevados a cabo en este trabajo utilizan el esquema de la teoría de perturbaciones de Rayleigh- Schrödinger (RSPT), el cual se describe a continuación.

El Hamiltoniano de un sistema molecular se separa en dos componentes

$$H = H_0 + V$$

H_0 es un Hamiltoniano de orden cero, del cual se conocen completamente sus funciones y valores propios, y V es la parte perturbativa, la cual es pequeña comparada con H_0 . La eficiencia del método depende de una buena elección de H_0

$$H_0|\Phi_n\rangle = E_n^0|\Phi_n\rangle \quad \text{ó} \quad H_0|n\rangle = E_n^0|n\rangle \quad (45)$$

donde E_n son los valores propios de H_0 .

por conveniencia se escribe el Hamiltoniano del sistema como

$$H = H_0 + \lambda V; \quad \lambda \in [0,1]$$

Consideremos una función propia Ψ_i del Hamiltoniano H

$$H|\Psi_i\rangle = (H_0 + \lambda V)|\Psi_i\rangle = E_i|\Psi_i\rangle \quad (46)$$

expresando a Ψ_i como una combinación lineal de las funciones Φ_i (estas forman una base completa)

$$|\Psi_i\rangle = |\Phi_i\rangle + \sum_{k \neq i} c_{ik} |\Phi_k\rangle \quad (47)$$

en que Φ_i es la función de orden cero de esta solución. Desarrollando el resto de la solución en serie de potencias de un parámetro λ

$$c_{ik} = \sum_{s=1} c_{ik}^{(s)} \lambda^s$$

se tiene para (47) que

$$|\Psi_i\rangle = |\Phi_i\rangle + \sum_{k \neq i} \sum_{s=1} c_{ik} \lambda^s |\Phi_k\rangle \quad (48)$$

de manera semejante se toma un desarrollo para la energía

$$E_i = E_i^0 + \sum_{t=1} \lambda^t E_i^{(t)} \quad (49)$$

sustituyendo (48) y (49) en (46), se tiene

$$[H_0 + \lambda V] \left\{ |\Phi_i\rangle + \sum_{k \neq i} \lambda c_{ik}^{(1)} |\Phi_k\rangle + \dots \right\} = \left\{ E_i^0 + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots \right\} \times \left\{ |\Phi_i\rangle + \sum_{k \neq i} \lambda c_{ik}^{(1)} |\Phi_k\rangle + \dots \right\} \quad (50)$$

Factorizando en términos de las potencias de λ y utilizando la independencia lineal se tiene

$$\sum_{k \neq i} c_{ik}^{(1)} H_0 |\Phi_k\rangle + V |\Phi_i\rangle = E_i^{(1)} |\Phi_i\rangle + E_i^0 \sum_{k \neq i} c_{ik}^{(1)} |\Phi_k\rangle$$

$$\sum_{k \neq i} c_{ik}^{(1)} V |\Phi_k\rangle + \sum_{k \neq i} c_{ik}^{(2)} H_0 |\Phi_k\rangle = E_i^{(2)} |\Phi_i\rangle + E_i^0 \sum_{k \neq i} c_{ik}^{(2)} |\Phi_k\rangle \quad (51)$$

$$E_i^{(1)} \sum_{k \neq i} c_{ik}^{(1)} |\Phi_k\rangle \quad (52)$$

donde se ha tomado sólo hasta segundo orden en λ . De estas expresiones se sigue que

$$E_i^{(1)} = \langle \Phi_i | V | \Phi_i \rangle \quad (53)$$

$$E_i^{(2)} = \sum_{k \neq i} \frac{\langle \Phi_i | V | \Phi_k \rangle \langle \Phi_k | V | \Phi_i \rangle}{E_i^0 - E_k^0} \quad (54)$$

para la función de onda se tiene que

$$|\Psi_i^{(1)}\rangle = \sum_{k \neq i} \frac{\langle \Phi_k | V | \Phi_i \rangle}{E_i^0 - E_k^0} |\Phi_k\rangle \quad (55)$$

Así, en resumen, tenemos la función de onda total a 1^{er} orden

$$|\Psi_i^{(1)}\rangle = |\Phi_i\rangle + \sum_{k \neq i} \frac{\langle \Phi_k | V | \Phi_i \rangle}{E_i^0 - E_k^0} |\Phi_k\rangle + \dots \quad (56)$$

la energía total a 2^o orden viene dada por

$$E_i = \langle \Phi_i | H_0 | \Phi_i \rangle + \langle \Phi_i | V | \Phi_i \rangle + \sum_{k \neq i} \frac{\langle \Phi_i | V | \Phi_k \rangle \langle \Phi_k | V | \Phi_i \rangle}{E_i^0 - E_k^0} \quad (57)$$

los términos de orden superior se obtienen de manera semejante.

1.4.3 Teoría de Perturbaciones de Möller-Plesset

Las soluciones que proporciona el esquema de Hartree-Fock para un sistema molecular pueden ser mejoradas utilizando los resultados de la teoría de perturbaciones de Rayleigh- Schrödinger (RS) aplicada a muchos cuerpos. Para llevar a cabo esto, se toma al operador Hartree-Fock (H_{HF}) de dicho sistema como su operador Hamiltoniano de orden cero

$$H = H_{HF} + V$$

Donde H_{HF} , como se sabe tiene por expresión a

$$H_{HF} = \sum_i \left[h(i) + \left[\sum_s J_s(i) - K_s(i) \right] \right] \quad (58)$$

y el operador V viene dado en consecuencia por

$$V = \sum_{j<i} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_s [J_s(i) - K_s(i)] \quad (58b)$$

con lo que se recupera la ecuación (18b). Esta manera de particionar al Hamiltoniano en la teoría RS de muchos cuerpos, es debida a C. Möller y M.S. Plesset [76] quienes la introdujeron en los primeros días de la mecánica cuántica. Es por ello que a la teoría de perturbaciones RS de muchos cuerpos que utiliza esta partición, se le conoce como teoría de perturbaciones de Möller-Plesset.

La teoría de perturbaciones de muchos cuerpos de Möller-Plesset (MPPT) proporciona energías consistentes en tamaño. J. Goldstone [77] usando métodos diagramáticos demostró que las energías que se obtienen con esta teoría son, a todos los ordenes de aproximación, proporcionales al número de partículas. Esta característica de la teoría MP la hace muy útil en el estudio de sistemas moleculares.

1.5 El método CIPSI

En la práctica, como se mencionó anteriormente aún para moléculas con pocos electrones no es posible llevar a cabo un IC completo debido a la gran extensión de la base

de determinantes que puede ser generada, por lo que se hace necesario trabajar con IC truncados. Con el fin de evitar los errores que dependen de este truncamiento, se recurre al esquema que proporciona la teoría de perturbaciones de Möller-Plesset en donde la energía de correlación se calcula a través del potencial de perturbación. Sin embargo, su convergencia depende de la calidad de las funciones de orden cero. Pudiendo suceder que aún para el estado fundamental esta sea lenta y para los estados excitados no se alcance. Una solución alternativa consiste en trabajar con una función de onda multiconfiguracional que resulta de una variación previa sobre las configuraciones más importantes, la cual se lleva a cabo mediante una selección iterativa sobre un conjunto dado de determinantes. Este camino es seguido por el método conocido como CIPSI (Configuration Interaction by Perturbation with Multiconfigurational Zeroth-order Wavefunction Selected by Iterative Process), el cual fue desarrollado por J.P. Malrieu [31] y colaboradores, método que se bosquejará a continuación.

En el método CIPSI se determina de manera variacional la función de onda de orden cero de un estado o de varios de ellos. La variación se lleva a cabo sobre un conjunto seleccionado de determinantes, en tanto que la contribución de los otros determinantes acoplados a esta función se toma a segundo orden en perturbación.

El método se inicia con la selección de un conjunto $\{S\}$ de N determinantes generados a partir de mono y dobles excitaciones llevadas a cabo sobre un determinante de referencia. Con este conjunto como base de funciones, se diagonaliza el Hamiltoniano H , obteniéndose N funciones y valores propios de la energía. Para un estado M considerado la función de onda multiconfiguracional Ψ_M^0 y energía E_{VM} son tales que

$$|\Psi_M^0\rangle = \sum_{k \in S} c_{MK}^0 |D_k\rangle \quad (59)$$

$$P_S H P_S |\Psi_M^0\rangle = E_{VM} |\Psi_M^0\rangle \quad (60)$$

donde

P_S es el operador que proyecta sobre el espacio de los determinantes contenidos en el espacio S , esto es

$$P_S = \sum_{ks} |D_k\rangle\langle D_k|$$

la contribución de los determinantes D_I exteriores acoplados al conjunto $\{S\}$, se incluye mediante la teoría de perturbaciones hasta segundo orden de energía

$$E_M^2 = \langle \Psi_M^0 | H | \Psi_M^0 \rangle + \sum_{Is} \frac{\langle \Psi_M^0 | V | D_I \rangle \langle D_I | V | \Psi_M^0 \rangle}{E_M^0 - E_I^0} \quad (61)$$

$$|\Psi_M^1\rangle = |\Psi_M^0\rangle + \sum_{Is} \frac{\langle \Psi_M^0 | V | D_I \rangle}{E_M^0 - E_I^0} |D_I\rangle \quad (62)$$

en donde, la selección de las energías E_M^0 y E_I^0 definen la partición del Hamiltoniano.

1.5.1 Partición del Hamiltoniano en el Método CIPSI

En el esquema CIPSI se manejan tres tipos de particiones para el Hamiltoniano de un sistema molecular que son los siguientes:

1) Partición de Möller-Plesset Baricéntrica (MPB)

En esta partición se toma como energía de orden cero E_M^0 del estado M , al valor (63) baricéntrico de los valores esperados del Hamiltoniano de Hartree-Fock en los determinantes del conjunto $\{S\}$

$$E_M^0 = \langle \Psi_M^0 | H_{HF} | \Psi_M^0 \rangle = \sum_{ks} |c_{Mk}^0|^2 \langle D_k | H_{HF} | D_k \rangle \quad (63)$$

Las energías E_I^0 vienen dadas por

$$E_I^0 = \langle D_I | H_{HF} | D_I \rangle \quad (63b)$$

H_{HF} es el operador de Hartree-Fock (58) y V viene dada por la expresión (58b). Esta partición proporciona energías que cumplen la consistencia de tamaño.

2) Partición de Epstein-Nesbet Baricéntrica (ENB)

En esta partición se toma como la energía de orden cero E_M^0 del estado M , al valor baricéntrico de los valores esperados del Hamiltoniano en los determinantes del conjunto $\{S\}$, como parte perturbativa se toma la V de Möller-Plesset

$$E_M^0 = \langle \Psi_M^0 | H | \Psi_M^0 \rangle = \sum_{ks} |c_{Mk}^0|^2 \langle D_k | H_{HF} | D_k \rangle \quad (64)$$

Las energías E_I^0 vienen dadas por

$$E_I^0 = \langle D_I | H | D_I \rangle \quad (65)$$

Las energías que proporciona esta partición no cumplen la consistencia de tamaño.

3) Partición Epstein-Nesbet de Valores Propios (ENVP)

En esta última partición se toma como energía de orden cero E_M^0 del estado M , al valor de la energía variacional E_{VM} obtenido al diagonalizar al Hamiltoniano en el conjunto $\{S\}$; como parte perturbativa se toma la V de Möller-Plesset

$$E_M^0 = E_{VM}$$

Las energías E_I^0 vienen dadas por

$$E_I^0 = \langle D_I | H | D_I \rangle$$

esta partición al igual que la anterior proporciona energías que no cumplen la consistencia de tamaño.

Por último, es importante señalar que J. P. Malrieu [30] y colaboradores demuestran que de las tres particiones presentadas, la de Möller-Plesset Baricéntrica (MPB) es la más adecuada para describir energías de transición. Esto es debido a que las contribuciones

acopladas a dos estados Ψ_I y Ψ_J se cancelan mutuamente. En tanto que en la partición ENVP lleva a energías de transición dependientes del tamaño del sistema.

1.6 Pseudopotenciales Atómicos

El método de pseudopotenciales, o de potencial efectivo de core, no empíricos consiste básicamente en sustituir la interacción core-core y core-valencia presente en un átomo por un potencial W_R . Lo que permite trabajar con un número mucho menor de electrones, que se traduce en una apreciable disminución del cálculo computacional y con resultados equivalentes a los cálculos *ab-initio* con todos los electrones.

El método de pseudopotenciales se sustenta en que las propiedades físicas y químicas observadas en las reacciones moleculares dependen principalmente de los electrones externos de los átomos (electrones de valencia) y no de los electrones internos, electrones del core. Como confirmación podemos ver la tabla periódica, en donde los átomos agrupados en una misma columna (con el mismo número de electrones externos) presentan propiedades físicas y químicas semejantes.

En el presente trabajo se utilizan pseudopotenciales atómicos determinados con el método desarrollado por Ph. Durand y J.C. Barthelat [29], el cual se explica a continuación.

El operador Hamiltoniano total de un átomo con N electrones esta dado por:

$$H = \sum_{i=1}^N \left[1 - \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right] + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (66)$$

(en unidades atómicas)

donde Z es el número atómico del átomo. Los N electrones del átomo se pueden dividir en N_c electrones del core y N_v electrones de valencia, en que esta partición es arbitraria en base a lo cual el operador Hamiltoniano se escribe como

$$H = H_c + H_v \quad (67)$$

donde

$$H_c = \sum_{i=1}^{N_c} \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right] + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{N_c} \frac{1}{r_{ij}} \quad (68)$$

$$H_v = \sum_{i=N_c+1}^N \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{z}{r_i} \right] + \frac{1}{2} \sum_{i,j=N_c+1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^{N_c} \sum_{j=N_c+1}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

renumerando los electrones de valencia de 1 a N_v , tenemos que

$$H_v = \sum_{i=1}^{N_v} \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{z}{r_i} \right] + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{N_v} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^{N_v} \sum_{j=1}^{N_c} \frac{1}{r_{ij}} \quad (69)$$

de donde

$$H_v = \sum_{i=1}^{N_v} \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - W_{ps}(i) \right] + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{N_v} \frac{1}{r_{ij}} \quad (70)$$

con

$$W_{ps}(i) = -\frac{z}{r_i} + \sum_{j=1}^{N_c} \frac{1}{r_{ij}}$$

El pseudo-Hamiltoniano total de valencia definido a partir de H_v viene dado por la expresión:

$$H_{ps} = \sum_{i=1}^{N_v} \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{z}{r_i} + \sum_{j=1}^{N_c} \frac{1}{r_{ij}} \right] + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{N_v} \frac{1}{r_{ij}} \quad (71)$$

las coordenadas de los electrones del core se consideran fijas (coordenadas medias). Aplicando el método de Hartree-Fock al Hamiltoniano anterior, nos conduce a un sistema de N_v ecuaciones monoeléctricas

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{z}{r_i} + \sum_{j=1}^{N_c} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{j=1}^{N_v} [J_j - K_j] \right\} \phi_{vi} = \epsilon_{vi} \phi_{vi} \quad (72)$$

para $(i = 1, \dots, N_v)$

las funciones ϕ_v son las funciones pseudo orbitales de valencia; el operador monoeléctrico resultante H_{ps} tiene la forma general

$$H_{ps} = T + W_{ps} + V_v \quad (73)$$

donde V_v representa la suma de los operadores de Coulomb y de intercambio. Así, tenemos que

$$\{T + W_{ps} + V_v\} \phi_v = \epsilon_v \phi_v \quad (74)$$

Consideremos ahora la aplicación del método de Hartree-Fock al Hamiltoniano Total del átomo, expresión (1), la que conduce a un sistema con N número de ecuaciones monoeléctricas

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{z}{r_i} + \sum_{j=1}^N [J_j - K_j] \right\} \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i \quad (75)$$

para $(i = 1, \dots, N)$

donde φ_i son las funciones orbitales y ϵ_i las energías orbitales. El operador monoeléctrico resultante H (el operador de Fock) tiene la forma general

$$H = T - \frac{z}{r} + V_{\varphi_c} + V_{\varphi_v} \quad (76)$$

donde V_{φ_c} y V_{φ_v} representan la suma de los operadores de Coulomb y de Intercambio para la parte del core y de valencia, respectivamente. Así, tenemos que

$$\left\{ T - \frac{z}{r} + V_{\varphi_c} + V_{\varphi_v} \right\} \varphi = \epsilon \varphi \quad (77)$$

Consideremos ahora la relación que guardan el operador H_{ps} y el operador H , la cual viene dada por

$$H_{ps} = H + V_R \quad (78)$$

El operador V_R es un operador monoeléctrico hermitiano, repulsivo alrededor del núcleo del átomo, de tal manera que las energías propias más bajas de H_{ps} coincidan con las energías propias ε_v de H en la región de valencia. Sustituyendo (76) en (78) se tiene que

$$H_{ps} = T - \frac{Z}{r} + V_{\varphi_c} + V_{\varphi_v} + V_R \quad (79)$$

Ahora, comparando con la expresión (73) y (74), se tiene que

$$W_{ps} = -\frac{Z}{r} + V_{\varphi_c} + V_{\varphi_v} - V_{\varphi_s} + V_R$$

como el operador W_{ps} a grandes distancias tiende a $\frac{N_v}{r}$ es conveniente tomar

$$W_{ps} = -\frac{N_v}{r} + W_R \quad (80)$$

donde

$$W_R = V_{\varphi_c} - \frac{N_c}{r} + V_{\varphi_v} - V_{\varphi_s} + V_R \quad (81)$$

W_R es un operador no local (debido a los términos no locales que contiene); redefiniendo a $Z = N_v$, tenemos de la expresión (80) que

$$W_{ps} = -\frac{Z}{r} + W_R \quad (82)$$

sustituyendo (82) en (74), se tiene

$$\left\{ T - \frac{Z}{r} + W_R + V_{\varphi_v} \right\} \varphi_v = \varepsilon_v \varphi_v \quad (83)$$

El operador W_R es repulsivo en las cercanías del núcleo, atractivo en la región del core y cero en la región de valencia. El objetivo del método de pseudopotenciales es determinar una expresión para este operador. El método desarrollado por Durand y Barthelat [28] para calcular pseudopotenciales atómicos, se inicia con la determinación de los pseudo-orbitales de valencia ϕ_v . Se pide que éstos no presenten nodos en la región del core. El propósito es evitar el uso de una base externa, la cual se hace necesaria para llegar a reproducir las oscilaciones de estas funciones de onda cerca del núcleo. Esta restricción se basa en que sólo la parte externa de los orbitales de valencia contribuyen a la descripción de los enlaces de las moléculas. Los pseudo-orbitales vienen definidos por las siguientes condiciones:

- 1) La parte radial del pseudo-orbital ϕ_v y del orbital de valencia verdadero φ_v coinciden lo mejor posible a partir de una distancia r superior a cierto radio del core R_c .
- 2) La parte radial de ϕ_v decrece de manera monótona hacia cero para $r < R_c$.

Para un orbital dado el valor de R_c se obtiene por la interacción de la parte radial $P(r)$ del orbital de valencia con el orbital del core más externo de la misma simetría. Los pseudo-orbitales son obtenidos minimizando la función

$$f = \langle \phi_v - \varphi_v | \phi_v - \varphi_v \rangle R_c \quad (84)$$

con la constricción

$$\langle \phi_v | \phi_v \rangle = 1$$

Una vez que se han determinado los pseudo-orbitales de valencia, se obtiene el operador pseudopotencial W_{Fl} , el cual se propone en forma semi-local de la siguiente manera

$$W_R = \sum_i \sum_n \frac{B_{n,i}}{r^n} P_i \quad (85)$$

donde P_i es el proyector de polinomios de Legendre; los coeficientes $B_{n,i}$ se determinan minimizando la norma

$$\|\Theta\| = [\epsilon^2 + [\epsilon' - 2\epsilon_{\nu} \epsilon_{\nu}'] s_{\nu}^2]^{\frac{1}{2}} \quad (86)$$

con

$$s_{\nu} = \langle \phi_{\nu} | \phi_{\nu} \rangle$$

$$\epsilon_{\nu}' = \left\langle \phi_{\nu} \left| T - \frac{z}{r} + V_{\phi_{\nu}} + \sum_i \sum_n \frac{B_{i,n}}{r^n} \right| \phi_{\nu} \right\rangle$$

Los coeficientes $B_{n,l}$ encontrados, a su vez pueden desarrollarse en términos de funciones gaussianas.

Cabe destacar que en el método desarrollado por Durand y Barthelat, los pseudopotenciales son determinados por el conocimiento simultáneo de una previa selección de pseudo-orbitales de valencia ϕ_{ν} y las energías atómicas de valencia ϵ_{ν} , obtenidas de cálculos teóricos Hartree-Fock del estado fundamental del átomo y promedios de los primeros estados excitados.

1.6 Teoría de Funcionales de la Densidad

Una forma diferente de evaluación y cálculo de la energía de un sistema molecular y la consideración de la energía de correlación electrónica es el uso de los métodos de cálculo basados en la teoría de funcionales de la densidad. Como se dijo anteriormente, el problema de la correlación electrónica es importante en fenómenos químicos, como en el caso de los enlaces químicos, disociación de enlaces y reactividad. El método de cálculo y la aproximación que se usa en los capítulos 5, 6 y 7, para la evaluación de la energía y las propiedades de los sistemas moleculares es la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT). Es necesario mencionar que algunos métodos químico cuánticos se usan para estimar la energía de correlación incluida en la función de onda para muchos electrones. Los esfuerzos en computación involucrados con los métodos convencionales tales como la interacción de configuraciones (CI) y la teoría de perturbaciones de muchos cuerpos, están en escala de N^5 , sin incluir simetría, donde N es el número de electrones involucrados. El método DFT puede optimizar del orden de N^3 . En las ecuaciones el formalismo DFT se parece a la teoría de Hartree-Fock (HF), al mismo tiempo los resultados son mejores que

los de HF. Esto permite tratar sistemas grandes con mayor rapidez aunque involucren elementos pesados, para los cuales DFT ha tenido más éxito.

La función del estado base está en términos de la densidad de carga. La teoría de los funcionales de la densidad se basa en el teorema de Hohenberg y Kohn [78] en 1964 después generalizado por Levy 1979 [79] en donde se establece que todas las propiedades del estado base son funciones de la densidad de carga ρ , específicamente la energía total E_e , está descrita como

$$E_e[\rho] = T[\rho] + U[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (87)$$

donde $T[\rho]$ es la energía cinética para el sistema no interactuante de densidad ρ , $U[\rho]$ es la energía electrostática clásica debido a la interacción del potencial de coulomb, y $E_{xc}[\rho]$ incluye todas las contribuciones de muchos cuerpos para la energía total, en particular, la energía de intercambio y correlación. La ecuación (87) se escribe de esa forma para hacer énfasis en la dependencia explícita de esas cantidades en ρ (en subsecuentes ecuaciones, esta dependencia no se indica).

Otra forma de tratar el problema [71, 80] es aplicar el método de los orbitales moleculares en que la función de onda debe ser un producto antisimetrizado de funciones de una partícula (determinante de Slater), esto es, un producto de Orbitales Moleculares (OM)

$$\Psi = A(n) |\phi_1(1) \cdot \phi_2(2) \cdot \phi_3(3) \cdots \phi_n(n)| \quad (88)$$

los orbitales moleculares también deben ser ortonormales, es decir, $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$, para este caso la densidad de carga esta dada por

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\phi_i|^2 \quad (89)$$

donde la suma se desarrolla sobre todos los OM, ϕ_i , la densidad obtenida de esta expresión es también conocida como la densidad de carga. Los orbitales moleculares pueden estar

ocupados con un electrón con espín hacia arriba (alfa), o con espín hacia abajo (beta), usando el mismo ϕ_i para ambos electrones alfa o beta, es conocido como cálculo de espín no restringido o un espín no polarizado. En el caso no restringido es posible formar dos densidades de carga diferentes, uno para OM's alfa y otro para OM's beta, por lo que al realizar la suma sobre los orbitales se obtiene la densidad de carga total y su diferencia de la densidad de espín, que sería el excedente de espín alfa o beta. Este es análogo a los cálculos de espín restringido y no restringido en el método HF [81].

Para la función de onda, la ecuación (87) y la densidad de carga en la ecuación (89), los componentes de la energía pueden escribirse (en unidades atómicas) como:

$$T = \sum_i \left\langle \phi_i \left| -\frac{\nabla^2}{2} \right| \phi_i \right\rangle \quad (90)$$

$$U = \sum_i^n \sum_a^N \left\langle \phi_i(r) \left| -\frac{Z}{R_0 - r} \right| \phi_i(r) \right\rangle + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left\langle \phi_i(r_1) \phi_j(r_2) \left| \frac{1}{r_1 - r_2} \right| \phi_i(r_1) \phi_j(r_2) \right\rangle + \sum_\alpha \sum_{\beta(\alpha)} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|}$$

$$U = \sum_i^N \left\langle \rho(r_1) \left| \frac{-Z}{R_\alpha - r_1} \right| \right\rangle + \frac{1}{2} \left\langle \rho(r_1) \cdot \rho(r_2) \left| \frac{1}{|r_1 - r_2|} \right| \right\rangle + \sum_\alpha \sum_{\beta(\alpha)} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|}$$

$$U = \langle -\rho(r_1) V_N \rangle + \left\langle \rho(r_1) \frac{V_e(r_1)}{2} \right\rangle + V_{NN} \quad (91)$$

En la ecuación (91), Z_α hace referencia a la carga del núcleo α para un sistema de N átomos, en donde el primer término ρV_N representa la atracción núcleo-electrón y el segundo $\rho V_e/2$ representa la repulsión electrón-electrón, el termino final V_{NN} representa la repulsión núcleo-núcleo.

El último término en la ecuación (87), la energía de intercambio y correlación, requiere de algunas aproximaciones para que este método pueda ser tratado computacionalmente como una buena aproximación para la densidad local, que se basa en

la energía de intercambio y correlación para un sistema de gas de electrones homogéneo [82-84]. En estos estudios se desarrollaron algunas representaciones analíticas [85-87], en donde la aproximación de la densidad local supone que la densidad de carga, varía lentamente en escala atómica (es decir, cada región de una molécula busca asemejarse a un gas de electrones) y la energía total de intercambio y correlación puede ser obtenida por la integración del gas de electrones homogéneo, resultando

$$E_{xc}[\rho] \equiv \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad (92)$$

donde, $\varepsilon_{xc}[\rho]$, es la densidad de energía de intercambio y correlación para partículas de un gas de electrones homogéneo y ρ es el número de partículas. El uso de esta implementación contribuye a la forma derivada por Vosko [86] y colaboradores, la cual se denota como el funcional VWN. Otros funcionales de espín local, han sido desarrollados por Von Barth, y Hedin [85] (BH), Janak, Norruzi y Williams (JMW), Perdew y Wang (PW) [87].

Una vez definida la E_{xc} , la aproximación de la densidad local de espín puede ser exitosa en los estudios de la estructura molecular covalente, por otro lado las energías para reacciones isotérmicas, la termoquímica de procesos para la disociación y para cada una de las estructuras con sistemas de enlace débil (tales como los enlaces de hidrógeno) se ha encontrado que tienen errores significativos [88, 89]. El siguiente paso es mejorar el modelo de la densidad de espín local (LSD), el cual toma en cuenta la inhomogeneidad del gas de electrones que ocurre en cualquier sistema molecular y se obtiene mediante un gradiente de expansión de la densidad, algunas veces referido como la aproximación de espín no local (NLSD). En años anteriores en la literatura se encontró que el gradiente corregido de la energía de intercambio y correlación $E_{xc}[\rho, d\rho]$, es necesario para estudiar la termoquímica de los procesos moleculares [90]. Recientemente varios de los funcionales NLSD han sido incluidos en el programa Turbomole, que es el usado en nuestros cálculos incluyendo las correcciones de Becke (B) [91]; funcional de intercambio del gradiente corregido. Este nivel de aproximación para el Hamiltoniano NLSD es referido como el funcional BP, además está también el funcional de correlación del gradiente corregido de Lee, Yang y Parr (LYP) [92].

Considerando los términos de correlación, la energía total puede ser escrita como:

$$E_1[\rho] = \sum_i^n \left\langle \phi_i \left| \frac{-\nabla^2}{2} \right| \phi_i \right\rangle + \left\langle \rho(r_i) \cdot \left[\epsilon_{xc}[\rho(r)] + \frac{V_e(r_i)}{2} - V_N \right] \right\rangle + V_{NN} \quad (93)$$

Para determinar la energía total, las variaciones en E_1 , deben de ser optimizadas con respecto a las variaciones en ρ y en ϕ_i sujeto a la ortonormalidad de la ecuación (88) (Kohn y Sham [78]).

$$\frac{\delta E_1}{\delta \rho} - \sum_i \sum_j \epsilon_{ij} \langle \phi_i | \phi_j \rangle = 0 \quad (94)$$

Donde la ϵ_{ij} es el multiplicador Lagrangiano. De este conjunto se obtiene un sistema de ecuaciones acopladas propuestas por Kohn y Sham [78],

$$\left\{ \frac{\nabla^2}{2} - V_n + V_e + \mu_{xc}[\rho] \right\} \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (95)$$

el término μ_{xc} es el potencial de intercambio y correlación, el cual resulta de la aproximación E_{xc} . La aproximación de la densidad de espín local al potencial μ_{xc} es

$$\mu_{xc}[\rho] = \frac{\partial}{\partial \rho} (\rho \epsilon_{xc}) \quad (96)$$

usando los eigenvalores de la ecuación (95), conduce a una nueva forma para la expresión de la energía como:

$$E_1[\rho] = \sum_i^n \epsilon_i + \left\langle \rho(r_i) \cdot \left[\epsilon_{xc}[\rho(r)] - \frac{V_e(r_i)}{2} - \mu_{xc} \right] \right\rangle + V_{NN} \quad (97)$$

En la práctica es conveniente, expandir los OM en términos de orbitales atómicos (OA).

$$\phi_i = \sum_{\mu} C_{i\mu} \chi_{\mu} \quad (98)$$

Los orbitales atómicos χ_{μ} se conocen como el conjunto de las funciones base y las $C_{i\mu}$ son los coeficientes de expansión de los OM. La combinación lineal de OA y los $C_{i\mu}$ se conocen como LCAO-OM. Varias elecciones son posibles para los conjuntos base, incluyendo la Gaussiana [93] y Slater [94].

A diferencia de los OM, los OA no son ortonormales, esto conduce a una nueva fórmula para DFT, la ecuación (95) se puede escribir de la siguiente manera

$$HC = \epsilon SC \quad (99)$$

Donde

$$H_{\mu\nu} = \left\langle \chi_{\mu}(r_1) \left| \frac{\nabla^2}{2} - V_N + V_e + \mu_{xc} \cdot \rho(r_1) \right| \chi_{\nu}(r_1) \right\rangle \quad (100)$$

y

$$S_{\mu\nu} = \left\langle \chi_{\mu}(r_1) \left| \chi_{\nu}(r_1) \right\rangle \quad (101)$$

Debido a que H depende de C, la ecuación (99) debe resolverse por una técnica iterativa, la cual puede desarrollarse por el siguiente procedimiento: a) elegir un conjunto inicial de $C_{i\mu}$, b) construir un conjunto inicial de OM ϕ_i , c) construir ρ por la ecuación (89), d) usar ρ , para construir V_e y μ_{xc} , e) construir $H_{\mu\nu}$, f) resolver la ecuación (99), para un conjunto de $C_{i\mu}$, g) construir una nueva ϕ_i y una ρ , h) si $\rho_{nueva} = \rho_{anterior}$ evalúa las E_i por medio de la ecuación (97) y termina, i) si $\rho_{nueva} \neq \rho_{anterior}$, regresa al paso d).

Para una molécula orgánica, se necesitan cerca de 10 iteraciones para obtener la convergencia a $|\rho_{nueva} - \rho_{anterior}| < 10^{-6}$. Para sistemas metálicos se necesita frecuentemente mucho más iteraciones para alcanzar la convergencia.

Theoretical Characterization of H₂ Adsorption on AuPt Clusters

A. CRUZ,¹ E. POULAIN,² G. DEL ANGEL,³ S. CASTILLO,⁴
V. BERTIN³

¹Subdirec. de Transformación Industrial, IMP, A. P. 14-805, 07730, México, D.F., México

²Div. de Est. de Posgrado e Invest., ITTLA, A. P. 750, 54070 Tlalnepanitla de Baz, México

³Dep. de Química, CBI, UAM-I, A. P. 55-534, 09340, México, D.F., México

⁴Area de Física, CBI, UAM-A, Av. San Pablo 180, 02200, México, D.F., Mexico

Received 14 February 1997; revised 2 July 1997; accepted 5 November 1997

ABSTRACT: Linear and triangular AuPt_n cluster reactions with H₂ are studied theoretically, using ab initio multiconfiguration self-consistent field (MC-SCF) calculations, followed by extensive multireference configuration interaction (MR-CI) variational and perturbative. Both the linear dimer and the triangular trimers capture the hydrogen molecule by the Pt cluster side and by the Au cluster side. Gold has an electronic effect on the Pt activity, more important than a geometrical one, poisoning the Pt activity to dissociate H₂ and lowering the adsorption heats. This effect is stronger in the AuPt dimer, where the H₂ capture occurs only at the molecular level, without showing hydrogen bond dissociation. The trimers look more active, relaxing the H—H bond until breakage. No activation barriers are observed in all the cases considered. The hydrogen molecule is not able to cross the clusters due to the large barriers present.

© 1998 John Wiley & Sons, Inc. *Int J Quant Chem* 67: 399–409, 1998

Key words: Au; Pt; H₂ adsorption; AuPt clusters

Introduction

The catalytic addition of H atoms to a nonsaturated molecule (hydrogenation reactions) requires the previous H atoms adsorption on the

catalyst metal atoms. Hence, a deeper understanding of the interaction between metals and hydrogen is necessary to explain the activity and selectivity variations of catalyzed hydrogenation reactions, when the metal site is modified. Moreover, the hydrogen dissociative chemisorption on the transition-metal surfaces seems to be the speed determining step [1], and it is well known that this process modifies the hydrogenation catalytic site's nature [2].

Correspondence to: E. Poulain.

Contract grant sponsor: CONACYT, México.

Contract grant numbers: 1411F, 3494PF, and 4864F.

activity of these sites. Few authors consider electronic changes. To prove the reliability of these explanations, in this work we study the role played by gold atoms on the Pt cluster activity to adsorb H₂. We choose the perpendicular H₂ reaction mode with the AuPt dimer, approaching H₂ by both dimer sides. Besides, as the AuPt catalysts activity seems to depend on the atomic PVAu ratio, we consider also the reaction with the AuPt₂ cluster.

The small cluster size considered is related with a site in a catalyst surface. In effect, the catalytic behavior is a surface property, a phase where the metal atoms have lower coordination numbers, compared to bulk atoms. Hence, the orbitals of these small cluster atoms should behave like those of larger cluster surface atoms [6]. In other words, we are not interested to work with clusters with a pronounced similarity with the metal phase. Nevertheless, the chemisorption of hydrogen by large clusters is the object of our future work. To our knowledge, there are no theoretical studies of AuPt clusters in reaction with H₂.

Method of Calculation

The method used in our calculations is an ab initio pseudopotential method developed by J. P. Daudey and collaborators [11], which includes a relativistic effective core potential (RECP). This method begins with self-consistent field (SCF) calculations performed with a pseudopotential Hartree-Fock (PSHF) code program, which is followed by a multiconfiguration (MC)-SCF which gives the starting energies and wave functions. The calculations have been made with a xenon-type RECP for platinum [12] and gold [13].

The atomic basis sets considered are gaussian type. The platinum atom basis set was taken from [12], with a triple-zeta contraction scheme (3s1p4d/3s1p3d), where the *p* function is polarization. The gold basis set was taken from [13] also with a triple-zeta contraction scheme (3s3p3d/3s2p3d). The hydrogen set is a double-zeta basis set with two polarization functions; the contraction scheme is (4s2p/2s2p) from [14]. Some different contraction tests for both metals give us not more than 2 kcal/mol differences, which it is considered into the calculation error.

The basis sets quality used here have been proved before in many studies [15-17] and references therein, where the agreement in the differ-

ences with experimental results are under 1% for the Pt-H distances, not more than 20% for dissociation energies and 2.8% for vibrational frequencies.

Basis-set superposition errors were systematically tested and corrected for by following the counterpoise correction of Kolos [18] when necessary. The basis set were selected by thoroughly testing their accuracy in the reproduction of the energy splitting between the ground and lowest excited states (Pt³D-¹S and Au²S-²D, and ²S-²P).

The electron correlation effects were taken into account through a multireference configuration interaction (MR-CI) variational and perturbative theory scheme, using the CIPSI program [19], which diagonalizes the Hamiltonian of the configuration interactions, that selects a multiconfigurational reference state, providing a zeroth-order perturbational wave function (200-400 determinants), from which the second-order perturbational Rayleigh-Schrödinger method, using the Moller-Plesset (MP2) partition of the purely electronic Hamiltonian, allows a quite larger configurational interaction space (of 10-20 millions, or more, determinants). The total MRCI-MR/MP2 energies are the sum of the variational energy in the reference space and the second-order Moller-Plesset energy contribution determinants outside the reference space.

Results and Discussion

PLATINUM AND GOLD ATOMS

The Pt and Au atomic spectra were calculated. These results are presented in Tables I and II, where we can see that the energy values and the states order are in agreement with those observed in reported experiments [20].

TABLE I
Experimental and calculated atomic spectrum for three lowest atomic states of Pt.^a

Atomic state	<i>E</i> (this work)	<i>E</i> (experimental ^b)
³ D(5d ⁹ 6s ¹)	0.0	0.0
¹ S(5d ¹⁰)	11.5	11.0

^a Energies in kcal/mol.

^b *J*-averaged values over all spin-orbit components [16].

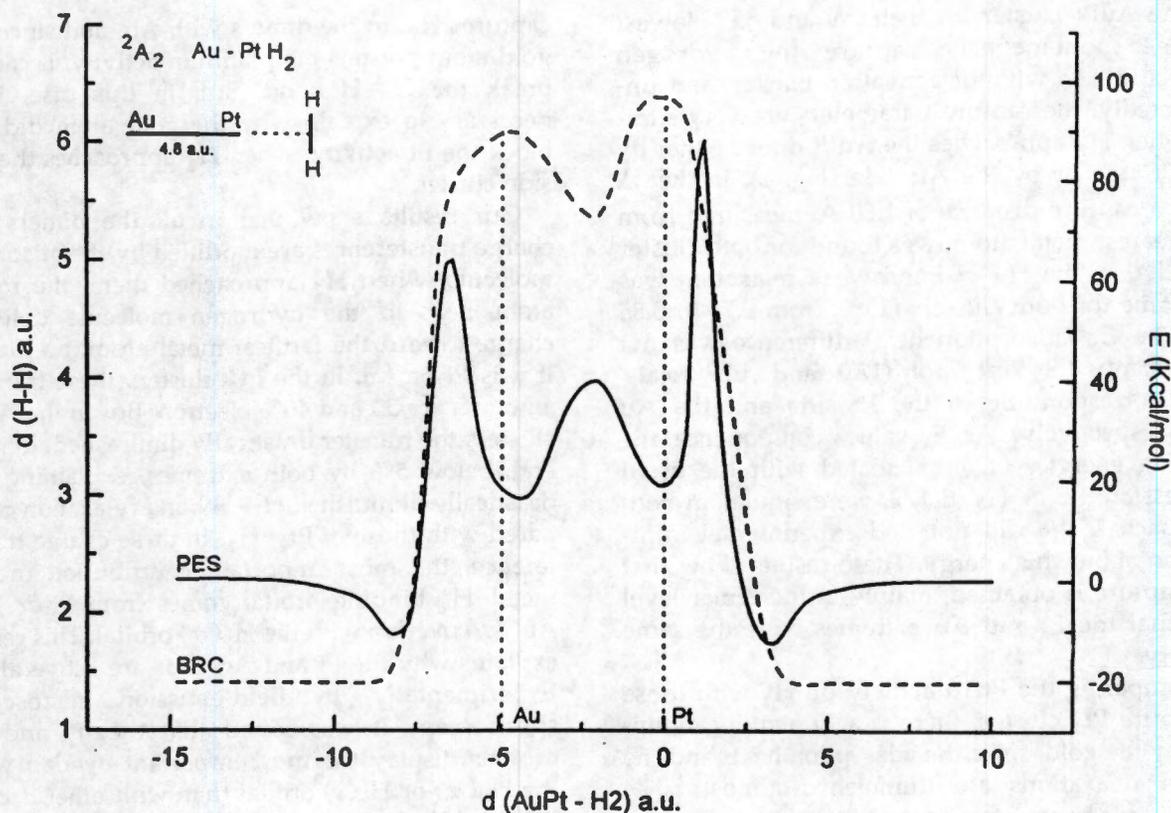


FIGURE 1. Potential energy surface (PES) and H—H bond relaxation curve (BRC) for the AuPt + H reaction.

results [15] and with experimental reports [25] for H adsorbed on metal surfaces. The Pt crystal face (100) geometry was employed for the monometallic dimer (Pt—Pt distance of 2.77 Å) [26].

As we can see from Table III, the singlet and triplet Pt dimer states show strong capture, without activation barriers ($E_{ac} = 0$), and a significant

H—H bond relaxation, stronger in the singlet state, where the H—H bond is relaxed almost 100%. Concerning this dimer, we found that the perpendicular H₂ to the dimer approach was not the most efficient to activate H₂, whereas the H—H rupture was found in the parallel approach mode [15].

TABLE III

Main characteristics of 1A_1 Pt₂-H₂, 3A_1 Pt₂-H₂, 2A_2 AuPt-H₂, and 2A_1 AuPt-H₂ interactions in end-on H₂ to Pt or Au approaches.^{a,b}

State	Molecule	d		H—H % relax	E_a	E_a^c	E_b	E_b^c	E_{ac}	E_{ac}^c
		M-mcH ₂	H—H							
1A_1	Pt ₂ -H ₂	1.52	1.48	97	23.5	10-18	63.4	57-61	0.0	0.0
3A_1	Pt ₂ -H ₂	1.59	0.93	24	18.1	10-18	60.7	57-61	0.0	0.0
2A_2	PtAu-H ₂	1.80	0.85	13	10.9		57.1		0.0	0.0
2A_2	AuPt-H ₂	1.80	0.85	13	12.2		57.7		0.0	0.0
2A_1	PtAu-H ₂	1.59	0.95	27	11.2		57.2		0.0	0.0
2A_1	AuPt-H ₂	1.64	0.90	21	13.8		58.5		0.0	0.0

^a All energies are in kcal/mol. All distance in Å.

^b E_a is the adsorption calculated heat (PES depth of well). E_b is the Pd—H binding energy. E_{ac} is the activation energy (barrier).

^c Experimental values from [22], for the H atom bonded to a Pt surface.

minimum at the Pt atom and 3.2 Å in the other minimum, which corresponds to more than 300% H—H bond distance. Resuming, these results show that gold atoms diminish the Pt activity but do not block it, and since the activity diminution to capture and activate H₂ is the same by both AuPt dimer sides, the gold effect must be electronic in nature rather than geometric.

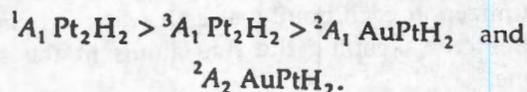
As mentioned before, ²Σ AuPt excited state is very near to the ground state. It shows a very similar behavior to the one performed by the ground state when it reacts with H₂ (Table III), although the H—H relaxation percent is duplicated. The ²Σ AuPt state + H₂ PES shape is similar to the ground state. But, in the ²Σ⁺ state, the largest of the three inner barriers is located close to the gold atom (75 kcal/mol) at 0.53 Å from the well. In addition, as it happened with the ²Λ state, the largest H—H relaxation is observed when the H atoms are crossing the barriers at the metal atom on both sides (337%).

The AuPt cluster, with H₂ at 8 Å looks like the Au⁺⁰⁰³Pt⁻⁰⁰³ dipole. At shorter AuPt—H₂ distances this polarity reverses many times along the pathway, showing charge changes in all the atoms. Approaching H₂ to the cluster by the Pt side or the Au side, in both minima, the H atoms are softly positive and the nearest atom is also positive, showing the similar behavior of both metal atoms in the H₂ capture.

During the capture, the bonding *d*_{z²} metal orbital introduces a node between the H atoms, and the H₂ (σ*) orbital receives charge, unbalancing the H—H bond, as reported by Upton and Stevens [21]; this transference is steepest, although not strong, which explains the small H—H bond relaxation obtained in the capture. Out of both wells, Figure 1, crossing the barriers, the hydrogen atoms are strongly negative and the nearest metal atom is strongly positive, but the AuPt polarity looks like that observed in the wells. At the Au atom sides the H atoms are strongly negative, just as they were in the barrier. But the Au atom is also negative. When the hydrogen atoms are at the Pt sides, both H atoms and the platinum are almost neuter, though very slightly positives. Finally, in the rhombic geometry, where the H atoms mass center (mc) is located between the metal atoms, we have a metastable state, the H atoms are strongly negative and both metal atoms are positive. The PES shape reflects, in general, these charge variations.

Comparing the Pt₂ and AuPt A₁ and A₂ states, they may be ordered according to the H₂ charge-

transfer magnitude between the metals and the hydrogen atoms, in the following way:

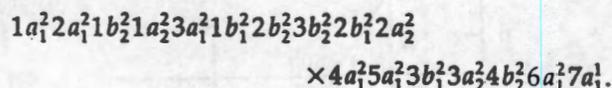


The potential energy depth of well (*E_a*) and the H—H bond relaxation are ordered in the same way.

To summarize, compared with the pure Pt dimer, the AuPt dimer, in ground and lowest excited states, reacting with H₂ by both sides of the cluster, presents a weak activity to chemisorb H₂. This is a consequence of the electronic metal interaction, which is more important than any gold geometric effect. The AuPt system behavior shows that, when the Au/Pt ratio is 1/1, the Pt and Au activities are modified by the interaction between these metals, and by their interaction with the hydrogen molecule. Experimentally, it is observed that a decrease in the Au/Pt ratio leads to a growth in the molecule activity to react with the probe molecule, therefore, we explored also the Pt₂Au activity.

AuPt₂—H₂ REACTION

The Au—Pt₂ system ground state corresponds to a ²A₁ electronic state. The valence electronic configuration is:



The ⁴A₁ Au—Pt₂ state was found to be the lowest excited state. The Au—Pt₂ cluster reactivity with H₂, in the ground and first excited states, is compared with the previously studied Pt₃ reactivity for singlet and triplet states [16]. To represent both trimer geometrical arrangements, we have assembled an isosceles triangle, with the Pt—Pt bond lengths corresponding to the Pt (011) crystal plane geometry (2.77 and 3.89 Å) [26], while, the equilibrium Au—Pt bond length (2.54 Å) was optimized, resulting the same employed in the dimer. The reactions were studied in the metal atoms triangle plane. The hydrogen molecule was forced to cross the triangle, parallel to the triangle base joining the Pt atoms, by the line between the Au and the Pt atoms mass center. In what follows the symbol AuPt₂ + H₂ will refer to the reaction by the Pt atoms side, and Pt₂Au + H₂, the reaction

TABLE V
Main H₂ capture parameters of triangular AuPt₂ (²A₁), AuPt₂ (⁴A₁), Pt₃ (¹A₁), and Pt₃ (³A₁) clusters in interaction with H₂.^a

State	Molecule	Pt ₂ -H ₂ <i>d</i> ^b	H-H <i>d</i>	H-H % relax	<i>E</i> _a	<i>E</i> _a	<i>E</i> _b	<i>E</i> _b	<i>E</i> _{ac}	<i>L</i> _{ac}
¹ A ₁	Pt ₃ -H ₂	0.53	1.16	55	51.6	10-18	77.4	57-61	2.1	0.0
³ A ₁	Pt ₃ -H ₂	0.79	1.22	63	56.2	10-18	60.7	57-61	7.3	0.0
² A ₁	Pt ₂ Au-H ₂	1.63	3.97	432	37.1		70.2		0.0	0.0
² A ₁	AuPt ₂ -H ₂	1.06	1.59	113	32.0		67.6		0.0	0.0
⁴ A ₁	Pt ₂ Au-H ₂	1.63	3.70	396	28.5		65.9		0.0	0.0
⁴ A ₁	AuPt ₂ -H ₂	1.25	2.33	212	31.4		67.3		0.0	0.0

^a All energies are in kcal/mol. All distances in Å.

^b *d* is mc-mc distance. Symbols mean as in Table V.

distances are more relaxed in the ground states. As consequence of the high calculated adsorption heats, all the calculated binding Pt-H energy values are higher in the trimers than the experimental values (Table V). The Pt-H *E*_b values were much better reproduced in the dimer series. Experimentally, the *E*_b metal adsorbate falls with the size of the cluster.

The results show a Pt/Au atomic ratio effect over the catalyst activity. When this ratio is increased, the H-H bond is broken and the formed Pt-H bond is weak, both events lead to subsequent reactions involving the released H atoms.

As mentioned before, gold delivers a small quantity of charge toward the Pt atoms. The Mulliken population analysis at the clusters minima is presented in Table VI. There, we observe that in both Pt₃ + H₂ spin states reactions, the H atoms deliver charge to the metal cluster: in the singlet state the three Pt atoms receive charge. And in the triplet state, those Pt atoms closer to the hydrogen molecule receive charge from both the hydrogen

atoms and from the farthest Pt atoms. Whereas, in the bimetallic AuPt₂ clusters, there is charge transference from the Pt atoms to the gold and to the hydrogen. Hence, when H₂ approached the cluster, the charge-transfer direction is inverted, since the gold atom is a charge acceptor.

When the approach is done by the gold side, the hydrogen atoms mass center falls over the gold atom (Table V), and consequently the gold atom is between the hydrogen. Besides, they are closer to the Pt atoms (1.59 Å) than to the Au atom (1.98 Å), and they have a charge of the same sign than the Au atom. As result of this, the H atoms are quite apart.

For the reaction by the Pt atoms side, the charge distribution is alike, but the hydrogen atoms are almost neutral, leading to a lower H-H bond relaxation. Nevertheless the Pt-H distance (1.53 Å) resembles the one obtained by the gold side interaction. This reaction mode can be compared with the previously studied Pt_n + H₂ reactions [15, 16].

TABLE VI
Mulliken population analysis of Pt₃ and Pt₂Au triangular trimers in interaction with H₂.

State	Molecule	Au	Pt	2Pt	2H	Δ <i>q</i> ^a H
¹ A ₁	Pt ₃ -H ₂	—	10.106	20.310	1.584	-0.208
³ A ₁	Pt ₃ -H ₂	—	9.888	20.416	1.696	-0.152
² A ₁	Pt ₂ Au-H ₂	11.043	—	19.600	2.356	+0.178
² A ₁	AuPt ₂ -H ₂	11.267	—	19.666	2.068	+0.034
⁴ A ₁	Pt ₂ Au-H ₂	11.206	—	19.434	2.360	+0.180
⁴ A ₁	AuPt ₂ -H ₂	11.236	—	19.722	2.042	+0.021

^a Charge variation.

In addition, the calculations with these small monometallic clusters in reaction with H₂ correlates with experimental reports: Pt particles capture dissociatively or at least strongly relax the hydrogen molecule, and Au particles only capture H atoms. Also the Au and Pt spectroscopic states order is well described.

ACKNOWLEDGMENTS

This research was supported by CONACYT (México), grants No. 1411P, 3494PE, and 4864E. The calculations were made using a DEC 400 4/233 Alphaserver of the Chemistry Department, UAM-I, a DEC 3000/300 Workstation of the Physics Area, UAM-A, and a SUN Sparcstation of the DEPI, ITTLA. The authors are grateful to Professor R. Gómez for helpful discussions.

References

1. M. W. Roberts and C. S. McKee, in *Chemistry of the Metal-Gas Interface*, (Clarendon Press, Oxford, 1978).
2. P. Fayet, A. Kaldor, and D. M. Cox, *J. Chem. Phys.* **92**, 254 (1990).
3. G. Del Angel, R. Meléndrez, V. Bertin, J. M. Dominguez, P. Marecot, and J. Barbier, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **78**, 171 (1993).
4. J. Schwank, K. Balakrishnan, and A. Sachdev, *Proc. 10th Intern. Congress on Catalysis, Hungary*, 905, 1992.
5. K. Balakrishnan, A. Sachdev, and J. Schwank, *J. Catal.* **121**, 441 (1990).
6. V. F. Kiselev and O. V. Krylov, in *Adsorption and Catalysis on Transition Metals and Their Oxides* (Springer, Berlin Heidelberg, 1989) Chapter 6.
7. J. -P. Brunelle, A. Sugier, and R. Montarnal, *C.R. Acad. Sc.*, **282 C**, 879 (1976).
8. C. Betizeau, G. Leclercq, R. Maurel, C. Bolivar, H. Charcosset, R. Frety, and L. Tournayan, *J. Catal.* **45**, 179 (1976).
9. H. Okamoto and T. B. Massalski, in *Binary Alloy Phase Diagrams*, T. B. Massalski, Ed. (American Society of Metals, New York, 1986).
10. V. Bertin, P. Bosch, G. Del Angel, R. Gómez, J. Barbier, and P. Marécot, *J. Chim. Phys.* **92**, 120 (1995).
11. J. P. Daudey, PSHF pseudopotential Program, based on the original HONDO-76, QCPE program No. 338 (1977) by M. Dupuis, J. Rys, and H. F. King, Open-Shell code by R. Caballol.
12. Ph. Durand and J. C. Barthelat, *Theor. Chim. Acta* **38**, 283 (1975).
13. P. J. Hay and R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **82**, 270 (1985).
14. F. B. Van Duijneveldt, *IBM Res. Rep. RJ*, 1971, p. 445.
15. E. Poulain, A. Cruz, S. Castillo, and V. Bertin, *J. Molec. Catal.* **116**, 385 (1997).
16. E. Poulain, V. Bertin, A. Cruz, and S. Castillo, to appear.
17. S. Castillo, A. Cruz, V. Bertin, J. S. Arellano, G. Del Angel, and E. Poulain, *Int. J. Quant. Chem.* **62**, 29 (1997).
18. W. Kolos, *Theor. Chim. Acta*, **51**, 219 (1979).
19. B. H. Huron, J. P. Malrieu, and P. Rancurel, *J. Chem. Phys.*, **58**, 5745 (1973). CIPSI code written by J. P. Daudey, M. Pélisier, J. P. Malrieu, S. Evangelisti, F. Spiegelmann, and D. Maynau.
20. C. E. Moore, *Atomic Energy Levels*, U.S. National Bureau of Standards, Washington, DC, 1971.
21. F. Ruetle, Ed., *Quantum Chemistry Approaches to Chemisorption and Heterogeneous Catalysis* (Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1992).
22. G. Herzberg, in *Molecular Spectra and Molecular Structures. I. Spectra of Diatomic Molecules*, 2nd Ed. (Van Nostrand Company ILC, Princeton, NJ, 1967), p. 506f.
23. K. Balasubramanian and M. Z. Liao, *J. Phys. Chem.* **93**, 89 (1989).
24. D. Dai and K. Balasubramanian, *J. Chem. Phys.* **100**, 4401 (1994).
25. K. R. Christmann, in *Hydrogen Effects in Catalysis*, Z. Paál and P. G. Menon, Ed. (Marcel Dekker, New York, 1988).
26. *Handbook of Chemistry and Physics* (Chemical Rubber, Cleveland, 1984-85).