

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Trabajo de Tesis Doctoral

**ESTUDIO TEORICO DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES,
ELECTRONICAS, Y DE LA REACTIVIDAD QUIMICA
DE NANOESTRUCTURAS DE MOLIBDENO**

SAMANTA MAGALÍ CARRIÓN

Director: Dr. Reinaldo Pis Diez

Codirectora: Dra. Alicia H. Jubert



2013



PRÓLOGO

Esta tesis realizada por la Lic. Samanta Magali Carrión en el Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR) de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de Catamarca y bajo la dirección del Dr. Reinaldo Pis Diez, y codirección de la Dra. Alicia H. Jubert constituye el Trabajo Final de la carrera Doctorado de la Facultad de Ciencias Exactas Área Química para optar al título de posgrado.

La misma constituye un trabajo original de investigación y ha dado lugar a las siguientes publicaciones y comunicaciones:

* TEORIA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD APLICADA AL ESTUDIO DE PEQUEÑOS CLUSTERS NEUTROS E IONICOS DE MOLIBDENO.

Autores: S. M. Carrión, R. Pis Diez, A. H. Jubert.

Trabajo publicado en CD del XXVIII CONGRESO ARGENTINO DE QUIMICA – Lanús – Septiembre 2010. Con referato.

* TEORIA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD APLICADA AL ESTUDIO DE LA ADSORCION DE HIDROGENO MOLECULAR DE PEQUEÑOS CLUSTERS DE MOLIBDENO

Autores: S. M. Carrión, R. Pis Diez, A. H. Jubert.

Trabajo publicado en CD del XXVIII CONGRESO ARGENTINO DE QUIMICA – Lanús – Septiembre 2010. Con referato.

* CARACTERIZACION DE NANOCLUSTERS Mo_n (n=2-6).

Autores: S. M. Carrión, R. Pis Diez, A. H. Jubert.

Trabajo publicado en libro: El reto del desarrollo sostenible. Estrategias y Acciones. Diálogos y Propuestas (ISBN 978-950-746-188-0) – Catamarca – Septiembre de 2010. Con referato.

* TEORIA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD APLICADA AL ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE DIHIDRÓGENO SOBRE PEQUEÑOS CLUSTERS DE MOLIBDENO (Mo_n , $n=2-6$).

Autores: Samanta. M. Carrión, Reinaldo. Pis Diez, Alicia. H. Jubert.

Trabajo publicado en libro de las Terceras JUCEN – Química (ISBN 978-987-661-05). Catamarca - Noviembre de 2010. Con referato.

* THEORETICAL STUDY OF THE STRUCTURAL, ELECTRONIC AND MAGNETIC PROPERTIES OF SMALL MOLYBDENUM CLUSTERS AND THEIR REACTIVITY TOWARDS H_2 ADSORPTION AND DISSOCIATION.

Autores: S. M. Carrión, R. Pis Diez, A. H. Jubert.

Trabajo publicado en libro de resúmenes del "At the Frontiers of Condensed Matter V" Current Trends and Novel Materials. December 2010, Buenos Aires, Argentina. Con referato.

* ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO MOLECULAR SOBRE NANOESTRUCTURAS DE MOLIBDENO. Autores: Samanta. M. Carrión, Reinaldo. Pis Diez, Alicia. H. Jubert.

Trabajo Publicado el libro de resúmenes de la XI REUNIÓN DE SUPERFICIES Y MATERIALES NANOESTRUCTURADOS. San Martín, Buenos Aires - Mayo 2011. Con referato.

* TÉCNICAS COMPUTACIONALES PARA LA DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES GEOMÉTRICAS, ELECTRÓNICAS Y DE REACTIVIDAD DE NANOESTRUCTURAS DE ALGUNOS METALES DE TRANSICIÓN. Autores:

Samanta. M. Carrión, Reinaldo. Pis Diez, Alicia. H. Jubert.

Trabajo Publicado en libro: Avances en Educación en Ciencia y Tecnología. Enfoques y Estrategias (ISBN 978-950-746-197-2). Catamarca - Junio de 2011. Con referato.

* ESTUDIO DFT DE PEQUEÑOS AGREGADOS DE MOLIBDENO

Autores: S. M. Carrión, R. Pis Diez, A. H. Jubert.

Trabajo completo aceptado para su publicación en la revista *Avances en Ciencias e Ingeniería* (ISSN: 0718-8706), con referato. La Serena-Chile. Período octubre-diciembre de 2011.

Editorial: Executive Business School

* TEORIA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD APLICADA AL ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN Y DISOCIACIÓN DE HIDRÓGENO MOLECULAR SOBRE PEQUEÑOS CLUSTERS DE MOLIBDENO

Autores: S. M. Carrión, R. Pis Diez, A. H. Jubert.

Trabajo publicado en la revista *Avances en Ciencias e Ingeniería* (ISSN: 0718-8706), con referato. La Serena-Chile. Período octubre-diciembre de 2011.

Editorial: Executive Business School

AGRADECIMIENTOS

- Quisiera comenzar dando las gracias a mi director Reinaldo Pis Diez, por su colaboración, sus enseñanzas, su apoyo y su dedicación. Muchas gracias Pili.
- A mi codirectora Alicia Jubert por sus consejos y buena voluntad.
- A mis compañeros y amigos: Carlitos, Martín y Vero, por su buena voluntad y disponibilidad para ayudarme. Muchas Gracias.
- A la gente linda del CEQUINOR: Sole, Luciana, Anita, Veá, Betty, Pato, Eli, Patricia W., Sonia, Evelina, por los buenos momentos compartidos.
- A mi querida suegra, por apoyarme, alentarme y estar siempre pendiente de mí.
- Al amor de mi vida, mi esposo Laureano, por ser la luz de mi corazón, por todo tu apoyo, por estar siempre a mi lado, por tu amor. Gracias mi Amor.
- A mi tía Marqueza por todo su apoyo.
- A mi querida familia: mi hermana y amiga Marisol, mis tres hermanos, Ser, Nel y Wil por todo su apoyo. Y principalmente quiero agradecer a mis amados padres por haberme alentado y apoyado siempre en mis decisiones, por estar siempre a mi lado (en las buenas y las malas), por toda su incondicionalidad. MUCHAS GRACIAS MA y PA.
- A la Universidad Nacional de La Plata.
- A la SeCyT de UNCa y ANPCyT por Beca tipo I.
- Al Conicet por Beca tipo II.
- Al director de CEQUINOR dr. Carlos O. Della Védova por haberme permitido hacer libre uso de las instalaciones del Centro durante la extensión de mi trabajo.

INDICE DE CAPITULOS

Capítulo I: Introducción	10
Capítulo II: Metodología	16
Capítulo III Sistema $Mo_n(n=2-6)$	46
Capítulo IV Sistema $Mo_n-H_2(n=2-6)$	82
Capítulo V Conclusiones Generales	134

INDICE GENERAL

Capítulo I

1-INTRODUCCIÓN.....	11
Referencias.....	15

Capítulo II

2- METODOLOGÍA.....	17
2-1- Introducción.....	17
2-2- Métodos ab initio.....	18
2-3- Funciones de onda OM SCF para estados de capa abierta.....	24
2-4- Conjunto de funciones de base.....	25
2-5- Teoría del Funcional de la Densidad.....	28
• Fundamento de la Teoría del Funcional de la Densidad.....	29
• Antecedentes Teóricos.....	30
• Cálculo de frecuencias.....	36
• Cálculos de índices de Reactividad Química.....	37
- Potencial Químico.....	37
- Dureza y Blandura Química.....	40
- Índice de Electrofilicidad.....	41
2-6- Programa utilizado.....	42
• ADF2010.....	42
Referencias.....	44

Capítulo III

3-SISTEMA Mo _n (n=2-6).....	47
3-1- Introducción.....	47
3-2- Metodología.....	48
3-3- Resultados y Discusión.....	49
3-3-1 Dímero.....	51
3-3-2 Trímero.....	52
3-3-3 Tetramero.....	58
3-3-4 Pentámero.....	65
3-3-5 Hexámero.....	71
3-3-6 Análisis de reactividad de los sistemas estables del Mo _n (n=2-6).....	76
3-4- Conclusiones.....	78
Referencias.....	81

Capítulo IV

4- SISTEMA Mo _n -H (n = 2-6).....	83
4-1- Introducción.....	83
4-2- Metodología.....	83
4-3- Resultados y Discusión.....	84
4-3-1 Dímero.....	85
4-3-2 Trímero.....	88
• Isómero 3-1.....	88
• Isómero 3-3.....	90
4-3-3 Tetramero.....	93
• Isómero 4-1.....	93
• Isómero 4-3.....	97
• Isómero 4-5.....	100
4-3-4 Pentámero.....	104
• Isómero 5-1.....	104

• Isómero 5-4.....	108
• Isómero 5-5.....	113
4-3-5 Hexámero.....	119
• Isómero 6-1.....	119
• Isómero 6-3.....	123
• Isómero 6-4.....	126
4-4- Conclusiones.....	131
Referencias.....	133

Capítulo V

5- CONCLUSIONES GENERALES.....	135
--------------------------------	-----

Apéndice

APÉNDICE.....	138
• Funcionales de intercambio y correlación.....	138
• Resultados y Discusión.....	138
• Conclusión.....	140
Referencias.....	141

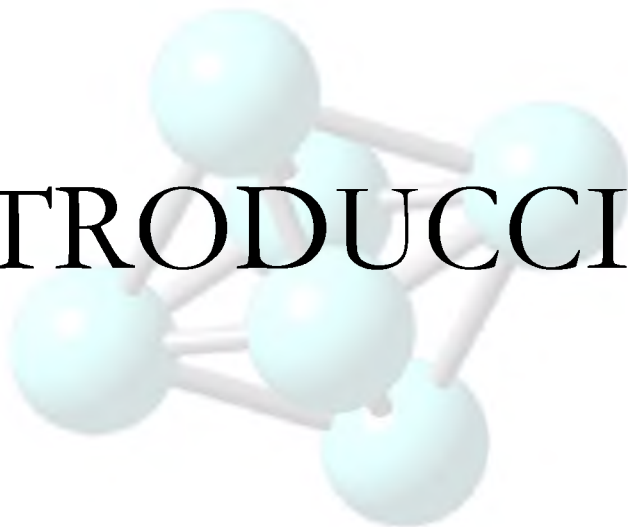
Índices

Índice de capítulos.....	6
Índice General.....	7
Índice de Figuras, Tablas y Gráficos.....	142

CAPITULO I



INTRODUCCIÓN



1-INTRODUCCION

El estudio de sistemas materiales cuyas dimensiones son del orden del nanómetro ha dado inicio a lo que hoy se conoce como nanociencia y las aplicaciones de estos nuevos materiales, en los más diversos campos, ha dado lugar a la nanotecnología [1].

El interés en los sistemas nanométricos o nanoestructuras se debe a la presencia de nuevas propiedades, las que no tienen similitud a las del metal masivo (bulk) [2].

El estudio de sistemas nanoestructurados ha sido posible en épocas relativamente recientes, ya que la escala del nanómetro ha llegado a ser accesible por el empleo de novedosos instrumentos y de procedimientos nuevos [3]. De este modo, la exploración en la ciencia de nanoestructuras se ha convertido, en apenas algunos años, en un nuevo tema común a muchas disciplinas, que van desde sistemas próximos a la biología, donde el carbono es el 'ladrillo' fundamental para las nanoconstrucciones, hasta sistemas que involucran superficies metálicas mixtas.

En el ámbito de aplicaciones potenciales de los sistemas nanoestructurados, si bien se puede mencionar el de la catálisis como uno de los más importantes, donde se aspira a diseñar catalizadores a nivel molecular, la trascendencia a otros ámbitos como el diseño de componentes microelectrónicos es un campo que se encuentra en plena exploración.

Dentro del universo de los materiales nanoestructurados las especies constituidas por metales de transición han despertado un gran interés, sin embargo, la investigación de nanoclusters de metales de transición (NMT) no es la más extensa debido básicamente a que significa un gran desafío, tanto para los investigadores experimentales como teóricos, trabajar con elementos que poseen una complicada estructura electrónica $4s3d$ [4-9].

Dada la complejidad que presentan las estructuras electrónicas de los NMT resulta de gran interés caracterizar todos los parámetros que influyen en el proceso de crecimiento hasta alcanzar la estructura masiva (bulk), que se logra, primero, estudiando las estructuras a nivel atómico. En la actualidad se ha recurrido a las técnicas de modelado y simulación numérica para caracterizar NMT.

Estudiar los NMT constituye en la actualidad un verdadero esfuerzo interdisciplinario basado en tres actividades fundamentales. La primera de ellas es el procesamiento de materias primas usando los “ingredientes naturales” previstos en la Tabla Periódica y una multitud de técnicas físicas, químicas y biológicas para lograr una casi infinita variedad de compuestos. En segundo lugar, la caracterización de los nuevos materiales es posible gracias a un conjunto de sofisticadas herramientas de extremada sensibilidad y muchas veces de una resolución a nivel atómico. Finalmente, el modelado y la simulación de materiales está basado en el desarrollo de nuevas teorías y métodos computacionales que permiten describir, y eventualmente predecir, fenómenos tanto a escalas subatómica y atómica como a escalas meso y macroscópica.

Esa variedad de nuevos materiales nanoestructurados no hace más que resaltar la importancia del modelado y la simulación. Producir nuevos materiales que satisfagan determinados requerimientos sería una tarea más sencilla si se pudiera calcular sus propiedades de antemano. La simulación precisa y predictiva de las propiedades de nuevos compuestos traería aparejada una importante disminución en los costos y en el tiempo asociado a las dos primeras actividades mencionadas en el párrafo anterior.

Tradicionalmente, la comunidad de “modeladores” y “simuladores” de materiales se divide en tres categorías dependiendo de la escala de tamaño de interés en cada caso. En el régimen macroscópico – desde el milímetro hasta el metro – el modelado tiene que ver con ecuaciones de movimiento que deben resolverse por técnicas de elementos finitos o diferencias finitas. En el régimen mesoscópico – desde el micrón hasta el milímetro – la fenomenología microestructural como dislocaciones o la demarcación de granos es estudiada por métodos estocásticos y deterministas. Finalmente, el régimen microscópico – que abarca la región del ángstrom y el nanómetro – está básicamente gobernado por la mecánica cuántica aunque también son de importancia los métodos deterministas [10].

El desafío al que se enfrentan en la actualidad los científicos es lograr un enlace lo más transparente posible entre los diferentes regímenes de forma que cualquier propiedad calculada pueda ser transferida eficientemente entre ellos. En este enfoque jerárquico, una simulación llevada a cabo en uno de los regímenes permite extraer determinadas cantidades para ser luego utilizadas en la definición de parámetros de partida en simulaciones a realizar en otro régimen.

Idealmente, la estructura y propiedades de los materiales deberían poder ser explicadas sólo en términos de los átomos constituyentes, sus interacciones y sus

movimientos en diferentes condiciones de temperatura y presión y bajo la aplicación de otras perturbaciones externas. De esta forma, cualquier propiedad meso o macroscópica puede ser evaluada utilizando el enfoque jerárquico ya mencionado. Esta idea deja en claro la importancia tanto de la aplicación de las herramientas existentes del modelado y simulación a nivel subatómico y atómico como del desarrollo de nuevos programas y metodologías para el tratamiento de la información.

El verdadero poder de una herramienta de modelado reside en la posibilidad de predecir cuantitativamente las propiedades de un material. Hace 40 años, tres físicos – Pierre Hohenberg, Walter Kohn y Liu Sham – establecieron las bases de un eficaz instrumento para el cálculo de la estructura electrónica de moléculas, agregados y sólidos: la aproximación de la densidad local, Local Density Approximation (LDA) en inglés, que dio origen a la más general teoría del funcional de la densidad, Density Functional Theory (DFT) [11]. Si bien durante la década del 80 algunos cálculos permitieron comprobar el poder de la LDA al predecir correctamente que el carbono es más estable termodinámicamente en su fase grafito que en su fase diamante o que el magnesio adopta un empaquetamiento hexagonal en lugar de cúbico, recientemente se ha mostrado mediante resultados teóricos que algunos aluminuros de metales de transición livianos pueden llegar a reemplazar a las superes aleaciones de níquel utilizadas en aviación. Asimismo, sólo mediante cálculo se ha demostrado que una hipotética fase de nitruro de carbono, C_3N_4 , podría ser más dura que el propio diamante [12].

Dada la efectividad comprobada de los cálculos aplicando DFT en metales de transición se encuentra una basta literatura de NMT, en particular, de los metales: Pt, Ag, Au, Cu, Ni y Mo (en el capítulo 4 y 5 de este trabajo se citan las referencias de estos trabajos). De estos metales el molibdeno resulta especialmente interesante porque presenta potenciales aplicaciones en nanotecnología y comprobada aplicación en el área de la petroquímica [13].

Dado que estas nanoestructuras son particularmente interesantes en el área de catálisis heterogénea y como posibles materiales almacenadores de hidrógeno se propone un estudio, considerado de gran utilidad, para caracterizar estas especies.

El objetivo de este trabajo de investigación es determinar las propiedades geométricas, electrónicas, vibracionales y de reactividad de las nanoestructuras de Mo_n ($n = 2-6$), como así también su interacción con la molécula de hidrógeno. Si bien existen estudios teóricos de las propiedades estructurales de Mo_n con n desde 1 hasta 55, existe

una gran controversia aún respecto al patrón de crecimiento de esta serie de NMT y no se cuenta con patrones energéticos y de reactividad en función del tamaño de la nanoestructura. En consecuencia, se propone la búsqueda de los mismos para el sistema en estudio.

La caracterización estructural se realizará a través de la optimización de la geometría de las nanoestructuras y sus posibles isómeros tomando como indicador la distancia de unión Mo-Mo, Mo-H e H-H.

La estabilidad energética se realizará calculando la energía de unión por átomo para la serie Mo_n ($n=2-6$) y la energía de adsorción para Mo_n-H_2 ($n=2-6$).

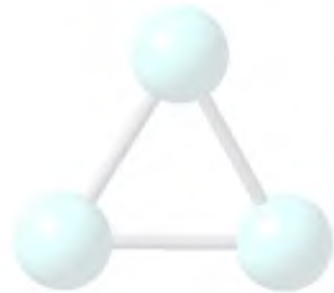
Para profundizar el conocimiento sobre la potencial reactividad química de los agregados más estables de la serie Mo_n ($n=2-6$) se calcularán indicadores globales de reactividad, como ser potencial químico y dureza química

Todos los cálculos se realizaron usando métodos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) según el formalismo del programa ADF2010.

REFERENCIAS

- [1] R.E Hummel, Understanding Materials Science: History, Properties, Applications, Springer-Verlag, 1998.
- [2] K. Eric, Nanosystems: molecular machinery, manufacturing and computation, Interscience, 1992.
- [3] K. Klabunde, Free Atoms, Clusters and Nanosized Particles, 1994.
- [4] M. Haruta, (1997), Catalysis Today, 36 (2000) 153.
- [5] R. Otero, et al., Surface Sci. 550 (2004) 65.
- [6] F. Besenbacher, et al., Science, 279 (1998) 1913.
- [7] R. Otero, A.L. Vázquez de Parga, R. Miranda, Phys. Rev. B, 66 (2002) 115401.
- [8] A.G. Danese, F.G. Curti, R.A. Bartynsky, Phys. Rev. B 70 (2004) 165420.
- [9] L. Aballe, Phys. Rev. Lett. 93 (2004) 196103.
- [10] R Car, M Parrinello, Phys. Rev. Lett. 55 (1985) 2471
- [11] P. Jaque, A. Toro-Labbé, J. Chem. Phys., 117 (2002) 7.
- [12] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136B (1964) 864; W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. 140 B (1965) 1133; R. G. Parr, W. Yang, Oxford University Press, New York, 1989.
- [13] A. Startsev, Catal. Rev. Sci. Eng. 37 (1995) 353.
- [14] Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones, and J. Dobson, J. Phys. D. 36 (2003) 167

CAPITULO II



METODOLOGÍA



2-METODOLOGÍA

Seleccionar el nivel de teoría adecuado para estudiar un determinado problema y evaluar la calidad de los resultados obtenidos son dos de las tareas más complicadas dentro del trabajo de un químico teórico. Antes de llevar a cabo cualquier estudio, se deben tener muy presentes tanto las posibilidades como las limitaciones de los modelos y métodos a utilizar, ya que una aplicación inapropiada de los mismos puede conducir a resultados carentes de sentido. Sin embargo, cuando se emplean adecuadamente, constituyen una herramienta muy valiosa en el análisis e interpretación de resultados experimentales, e incluso en la determinación de propiedades moleculares predictivas para aquellos sistemas de los que no se dispone de valores empíricos.

A continuación se expone una breve revisión de algunos de los métodos cuánticos más empleados, algunos de los cuales han sido utilizados en la elaboración de esta tesis.

2-1- INTRODUCCIÓN

Para describir el estado de un sistema en mecánica cuántica, se postula la existencia de una función de las coordenadas de las partículas y del tiempo, Ψ , llamada función de onda o función de estado. La función de onda contiene toda la información que es posible conocer acerca del sistema. Dentro de una aproximación no relativista, Ψ se obtiene de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo. Si la función de energía potencial del sistema no depende del tiempo, entonces el sistema puede estar en uno de sus estados estacionarios de energía constante. Dichos estados estacionarios se obtienen resolviendo la ecuación de Schrödinger no relativista e independiente del tiempo: $\hat{H}\Psi = E\Psi$. En esta ecuación diferencial de valores propios, \hat{H} es el operador hamiltoniano asociado a la energía del sistema de electrones y núcleos, Ψ es la función de onda que describe el estado del sistema y E es la energía total del sistema en dicho estado. El hamiltoniano molecular contiene términos de movimiento y atracción/repulsión entre las diferentes partículas. Así, se incluyen términos asociados a la energía cinética de los núcleos y de los electrones, repulsión entre los núcleos, atracción entre núcleos y electrones y repulsión entre electrones.

La ecuación de Schrödinger sólo puede resolverse exactamente para sistemas de dos partículas, por lo que es necesario el uso de aproximaciones para sistemas mayores.

Las principales aproximaciones se realizan en el operador hamiltoniano. La aproximación de Born-Oppenheimer simplifica el problema separando los movimientos nuclear y electrónico, basándose en que la masa de los núcleos es miles de veces mayor que la de los electrones y se mueven, por tanto, mucho más lentamente. Así, el movimiento electrónico puede describirse en el campo creado por los núcleos fijos. De esta forma, es posible plantear el hamiltoniano como la suma de un término electrónico y otro nuclear, lo cual permite resolver la ecuación de Schrödinger electrónica y después la ecuación de Schrödinger para el movimiento nuclear.

La ecuación de Schrödinger electrónica continúa siendo irresoluble de forma exacta para sistemas de más de un electrón debido al término de repulsión interelectrónica. Existen diversos métodos, caracterizados por el distinto nivel de aproximación matemática, para la resolución de la ecuación de Schrödinger. Una de las clasificaciones más empleadas por los químicos computacionales es la que distingue entre métodos semiempíricos y métodos *ab initio*, los que se mencionarán en lo que resta de este capítulo.

2-2-MÉTODOS AB INITIO

El término *ab initio* (o primeros principios) hace referencia a cálculos basados únicamente en las leyes de la mecánica cuántica y no emplean otros datos experimentales que no sean los valores de las constantes físicas fundamentales (la velocidad de la luz, las masas y cargas de electrones y núcleos, la constante de Planck, etc.). Son métodos que resuelven la ecuación de Schrödinger haciendo uso de una serie de aproximaciones matemáticas rigurosas. Algunos de estos métodos son capaces de reproducir resultados experimentales, así como de proporcionar predicciones cuantitativas precisas de un amplio rango de propiedades moleculares, para lo que demandan una gran cantidad de recursos computacionales.

Como ya hemos mencionado anteriormente, el término de repulsión interelectrónica es el responsable de que la ecuación de Schrödinger no pueda resolverse analíticamente en sistemas de más de un electrón. La primera aproximación importante

se introdujo de la mano de la teoría de Hartree-Fock (HF) [1-2], en la que la función de onda que describe los electrones del sistema se aproxima a un producto antisimetrizado de funciones monoeléctricas, es decir, se considera el movimiento de cada electrón independientemente. El efecto del resto de electrones sobre cada electrón se tiene en cuenta a través de un potencial promedio. La función de onda Ψ se expresa en la forma de un determinante de Slater (producto antisimétrico de funciones monoeléctricas que, en el caso de átomos son orbitales atómicos y en el caso de moléculas, orbitales moleculares), de forma que se satisface el principio de antisimetría. El conjunto de funciones monoeléctricas que proporcionan la mejor función de onda se puede obtener haciendo uso del principio variacional, según el cual, cualquier función definida correctamente para un sistema proporciona un valor esperado de la energía mayor o igual que el valor exacto de la energía del estado fundamental. La aplicación de este procedimiento da lugar a las ecuaciones de Hartree-Fock, HF, en las que intervienen los orbitales atómicos/moleculares y sus energías y los operadores de Coulomb y de intercambio. Debido a que las soluciones de estas ecuaciones dependen de las funciones que se desea obtener, la resolución de las mismas se lleva a cabo utilizando un método iterativo denominado método del campo autoconsistente, SCF (Self-Consistent Field) y da como resultado un conjunto de orbitales atómicos/moleculares y energías orbitales.

El método de HF implica la resolución iterativa de un sistema de ecuaciones integro-diferenciales que entraña gran dificultad, de manera que sólo es factible para átomos y moléculas diatómicas. Para sistemas mayores, es necesario introducir una nueva aproximación, propuesta en 1951 por Roothaan y Hall, que consiste en expresar los orbitales moleculares como una combinación lineal de un conjunto de funciones de base. Estas funciones acostumbran a estar centradas en los átomos de la molécula y se suelen denominar, de forma general, orbitales atómicos, de ahí que la aproximación se simbolice con el acrónimo OM-CLOA (Orbital Molecular-Combinación Lineal de Orbitales Atómicos). En este caso, la aplicación del principio variacional conduce a la obtención de un sistema de ecuaciones conocidas como ecuaciones de Roothaan, en las que intervienen los coeficientes de la expansión OM-CLOA, las energías orbitales y las integrales de Coulomb, de intercambio y de solapamiento. Al igual que en el caso de las ecuaciones de Hartree-Fock, las ecuaciones descubiertas en 1951 por Roothaan y Hall se resuelven mediante el método SCF, dando como resultado, en este caso, un conjunto de energías orbitales y de coeficientes .

Los electrones se repelen y tienden a alejarse unos de otros. Los movimientos de los electrones están pues correlacionados entre sí, de modo que la probabilidad de encontrar dos electrones en el mismo punto del espacio ha de ser nula. Dentro de la aproximación HF, cada electrón siente la influencia del resto de electrones como una distribución promedio. Ello conlleva a que, si bien la función de onda del sistema tiene en cuenta la correlación entre electrones de espín paralelo para satisfacer el requisito de antisimetría del principio de exclusión de Pauli y, por tanto, la función se anula cuando dos electrones con el mismo espín tienen las mismas coordenadas espaciales, no ocurre lo mismo con los electrones con espines opuestos, para los cuales la probabilidad de ocupar un mismo punto en el espacio no es nula. Se dice por ello que el método HF no correlaciona el movimiento de dichos electrones. Se define la energía de correlación como la diferencia entre la energía exacta no relativista y la energía HF: $E_{\text{corr}} = E_{\text{exacta}} - E_{\text{HF}}$. Se han desarrollado diferentes métodos para el cálculo de dicha energía.

Tradicionalmente, se conocen con el nombre de métodos post-HF, ya que toman como punto de partida el modelo HF, y sobre él añaden correcciones. En función de la estrategia utilizada para resolver las ecuaciones, los métodos se clasifican como variacionales o perturbacionales y, dependiendo de la función de onda tomada como punto de partida, se distingue entre métodos mono- y multiconfiguracionales.

El método variacional post-HF más popular es el llamado Interacción de Configuraciones, CI (Configuration-Interaction) [3]. Este tipo de método pone de manifiesto que la función de onda exacta no se puede expresar como un único determinante, tal y como se procede en la teoría HF. En consecuencia, se construyen otros determinantes reemplazando uno o más orbitales ocupados del determinante HF por orbitales virtuales. Esto es equivalente a excitar un electrón a un orbital de mayor energía. De este modo, se obtienen configuraciones monoexcitadas, doblemente excitadas, triplemente excitadas,..., según que se exciten 1, 2, 3,... electrones desde orbitales ocupados hasta orbitales vacíos. La función de onda molecular Ψ se expresa entonces como una combinación lineal de las configuraciones ϕ : $\Psi = \sum b_i \phi_i$, donde los coeficientes b_i se hallan haciendo uso del método de variaciones lineales.

En los procedimientos *ab initio*, la función de onda se obtiene mediante una doble expansión en serie: la función polielectrónica se expresa como una combinación lineal de determinantes, los cuales se construyen a partir de funciones monoeléctricas (orbitales), expresados, a su vez, como combinación lineal de ciertas funciones de base.

Un cálculo CI que incluya todas las configuraciones posibles se denomina cálculo full CI o FCI (Full Configuration Interaction) que es un cálculo CI completo, y representaría la solución exacta si el conjunto de funciones de base fuese completo. Ya que los cálculos FCI son inviables excepto para moléculas pequeñas, se puede recurrir a un CI limitado, en el que la función de onda HF se aumenta añadiendo solamente un conjunto limitado de configuraciones, truncando la expansión CI a cierto nivel de excitaciones. Uno de los métodos CI más utilizados es el CISD (Configuration Interaction Single and Double), en el que se incluyen todas las mono- y di-excitaciones. Aunque se trata de un método fácil de comprender e implementar, sufre de ciertas limitaciones que hacen poco adecuada su aplicación a sistemas grandes. En concreto, los cálculos CI truncados presentan el problema de la inconsistencia con el tamaño. Así, la energía de un sistema A–B en el que A y B están infinitamente alejados no es igual a la suma de las energías de A y B obtenidas por separado.

Por otra parte, los métodos perturbativos separan el problema en una parte resoluble de forma exacta y una parte complicada para la que no existe una solución analítica general.

La teoría de perturbaciones se basa en dividir el hamiltoniano electrónico \hat{H} en dos partes: $\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda\hat{H}'$ donde \hat{H}^0 representa el sistema sin perturbar y $\lambda\hat{H}'$ es una perturbación aplicada como una corrección. El valor λ es pequeño en comparación con \hat{H}^0 .

El objetivo es relacionar las funciones propias y los valores propios desconocidos del sistema perturbado con las funciones y valores propios del sistema sin perturbar. Así, la función de onda y la energía del sistema pueden expresarse como una serie de potencias del parámetro λ :

$$\Psi = \Psi^0 + \lambda\Psi^{(1)} + \lambda^2\Psi^{(2)} + \lambda^3\Psi^{(3)} + \dots \quad (1)$$

$$E = E^0 + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \lambda^3 E^{(3)} + \dots \quad (2)$$

En 1934, Møller y Plesset [4] propusieron un tratamiento de perturbaciones en el que la función de onda sin perturbar Ψ^0 es la función de HF. La perturbación $\lambda\hat{H}'$ corresponde, por tanto, a la diferencia entre las repulsiones electrónicas verdaderas y el potencial interelectrónico de HF (que es un potencial promedio). Las funciones $\Psi^{(n)}$ representan las correcciones de orden n a la función de onda. Los valores $E^{(1)}, E^{(2)}, \dots, E^{(n)}$ corresponden a las energías de perturbación de orden n de la energía de HF $E^{(0)}$. El

método perturbativo se denota por MPn (Moller-Plesset), en función del orden n en el que se termine la serie. La energía MP1 es idéntica al valor de HF. MP2 es el método perturbativo más simple y práctico para introducir correlación electrónica e incorpora, únicamente, correcciones de energía hasta segundo orden.

Los cálculos MP truncados en cualquier orden son consistentes con el tamaño, lo que combinado con su menor costo computacional respecto a los métodos CI los convierte en muy atractivos. Sin embargo, no son variacionales, y pueden conducir a una energía por debajo de la verdadera. Por otra parte, presentan problemas con los sistemas que tienen estados fundamentales de capa abierta cuando los cálculos se basan en una función de onda SCF (Self-Consistent Field) sin restringir, pudiendo conducir a errores serios en las energías calculadas, como consecuencia de la contaminación de espín. Otras limitaciones del método son que no trabaja bien a geometrías lejos del equilibrio y que no es generalmente aplicable a estados electrónicos excitados. Pese a ello, debido a la eficiencia computacional y a los buenos resultados para las propiedades moleculares, el método MP2 es uno de los métodos más usados para incluir los efectos de la correlación en las propiedades de equilibrio del estado fundamental molecular.

La teoría de Coupled-Clusters (CC), desarrollada por Čížek y Paldus [5-6] en los años 60, sugiere que la función de onda exacta puede describirse como: $\Psi = e^{\hat{T}} \Phi_0$, donde Ψ es la función de onda electrónica molecular exacta del estado fundamental; Φ_0 , la función de onda HF del estado fundamental y \hat{T} es un operador de excitación: $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots + \hat{T}_n$ [6], donde \hat{T}_1 es el operador de excitación de una partícula, \hat{T}_2 es el operador de excitación de dos partículas, etc... El efecto del operador es expresar Ψ como una combinación de determinantes de Slater que incluyen Φ_0 y todas las posibles excitaciones de los electrones desde los espín-orbitales ocupados a los virtuales. La mezcla en la función de onda de determinantes de Slater con distintos grados de excitación electrónica proporciona una estimación de la correlación electrónica.

En la práctica, el operador \hat{T} se aproxima considerando únicamente algunos de los operadores que lo componen. La teoría demuestra que la contribución más importante a \hat{T} la aporta \hat{T}_2 , dando lugar al método de clusters acoplados dobles (CCD) (Coupled Clusters Double). El siguiente paso para mejorar el método es incluir el operador \hat{T}_1 , lo cual da lugar al método de clusters acoplados simples y dobles, CCSD (Coupled Clusters Simple and Double). El método CCSDT (Coupled Clusters

Simple Double and Triple), que incluye también las excitaciones de tres partículas, proporciona resultados muy precisos para las energías de correlación, pero consume mucho tiempo de cálculo y es factible únicamente para moléculas muy pequeñas. Uno de los métodos actuales más utilizados para incluir de forma precisa la correlación electrónica es el CCSD (T), en el que el efecto de las excitaciones triples conectadas se incluye de forma aproximada. Este último método combina un alto grado de precisión y una mayor aplicabilidad, permitiendo, en la actualidad, el cálculo de moléculas de tamaño medio. La gran ventaja de los métodos CC es que son consistentes con el tamaño, al contrario de lo que ocurría con los métodos CI, pero, a diferencia de estos últimos, no son variacionales.

Hasta ahora los métodos descritos pertenecen al grupo de los denominados “single reference” (SR) o de una sola referencia. Es decir, que utilizan una única configuración electrónica o determinante de Slater como función de onda de orden cero o como función de partida para generar todas las excitaciones que se utilizan para la descripción del estado de un sistema.

Sin embargo, existen sistemas y fenómenos para los cuales una función de onda HF no constituye un buen punto de partida, ya que los Orbitales Moleculares HF no resultan adecuados para ser utilizados en cálculos posteriores (por ejemplo, los estados electrónicos excitados y los estados de transición en reacciones químicas, cuya descripción requiere de varias configuraciones electrónicas). La necesidad de poder tratar de forma correcta este tipo de sistemas ha dado lugar al desarrollo de los llamados métodos multiconfiguracionales. La aproximación del campo autoconsistente multiconfiguracional, MCSCF (Multi-Configurational Self-Consistent Field), responde a este tipo de problema. Dicha teoría aparece como una extensión del método Hartree-Fock para tratar las situaciones anteriormente descritas, y con la finalidad de proporcionar una función de orden cero cualitativamente correcta. La función de onda MCSCF se construye como una combinación lineal de determinantes o bien de configuraciones adaptadas a la simetría de espín. Los orbitales moleculares empleados en la construcción de los determinantes y los coeficientes de la expansión lineal se obtienen tras un proceso de optimización simultánea hasta que la energía alcance un valor estacionario. En el caso de una sola configuración, el proceso MCSCF sería equivalente al modelo HF.

El método MCSCF más comúnmente utilizado es el denominado campo autoconsistente en el espacio activo completo, CASSCF (Complete Active Space Self-

Consistent Field) [7-8]. En él, los orbitales se clasifican en inactivos, activos y secundarios, dependiendo del papel que juegan en la construcción de la función de onda polieletrónica. Los orbitales inactivos están doblemente ocupados por electrones inactivos. Los electrones activos se distribuyen en el conjunto de orbitales activos, mientras que los orbitales secundarios (o virtuales) constituyen el resto del espacio orbital. La función de onda CASSCF se forma mediante una combinación lineal de todas las configuraciones posibles que se pueden construir entre los orbitales activos y electrones activos consistentes con la simetría espacial y de espín requerida. La elección del espacio orbital activo no siempre es fácil. Ésta debe estar determinada por los aspectos químicos del problema estudiado.

A nivel CASSCF se tiene en cuenta parte de la correlación electrónica: la correlación estática o de largo alcance, relacionada con la existencia de configuraciones electrónicas cuasi-degeneradas. El resto de la correlación (correlación dinámica), que refleja la interacción electrón-electrón de corto alcance, se puede aproximar bien mediante métodos variacionales como interacción de configuraciones multireferenciales, MRCI (Multi-Reference CI) [9-10] o empleando teoría de perturbaciones mediante el método CASPT2 [11-12] (Complete Active Space Perturbation Theory to Second Order). La aproximación CASSCF/MRCI (Complete Active Space Self-Consistent Field/Multireference Configuration Interaction) toma como punto de partida para un cálculo CI convencional la función de onda CASSCF. Este tipo de cálculos conlleva el uso de grandes recursos de computación y, a menudo, resultan impracticables. El método CASPT2 consiste en un tratamiento de perturbaciones a segundo orden, en el que la función de referencia es de tipo CASSCF. Éste ha dado resultados de alta calidad, similar a la obtenida con los cálculos MRCI, pero con un esfuerzo computacional significativamente menor.

2-3-FUNCIONES DE ONDA OM SCF PARA ESTADOS DE CAPA ABIERTA

En los cálculos MO-SCF (Orbital Molecular Self-Consistent Field) de estados de capa cerrada de moléculas y átomos, en los cuales el número de electrones es siempre par, es habitual considerar que los dos electrones de cada par están descritos por la misma función orbital espacial. Una función de onda HF en la que los electrones cuyos

espines están apareados ocupan el mismo orbital espacial, recibe el nombre de función de onda Hartree-Fock restringida, RHF (Restricted Hartree Fock).

Dentro del esquema HF, para tratar los estados capa abierta de los átomos y moléculas existen dos procedimientos. En el método Hartree-Fock de capa abierta restringido, ROHF (Restricted Open-shell Hartree Fock), los dos electrones apareados están descritos por la misma función orbital espacial. En el formalismo Hartree-Fock sin restringir, UHF (Un-restricted Hartree Fock) se permite que los orbitales espaciales de los electrones con espines diferentes sean distintos.

El principal problema con la función de onda UHF es que, a diferencia de las funciones RHF y ROHF, no es una función propia del operador de espín \hat{S}^2 ; es decir, el momento angular total de espín para una función de onda UHF no es una cantidad bien definida. Cuando se trabaja con funciones de onda UHF, se calcula el valor esperado de \hat{S}^2 para la función UHF y se compara con el valor verdadero para el estado fundamental $s(s+1)\hbar^2$. Si la discrepancia entre ambos valores no es significativa, el método UHF ha proporcionado una función de onda molecular apropiada. En caso contrario, la función de onda UHF se verá como sospechosa y se hablará de “contaminación de espín”, haciendo referencia a la incorporación de cierto grado de “contaminación” debida a estados de espín superiores en la función de onda. La contaminación de espín puede llegar a ser muy significativa en los cálculos HF y Møller-Plesset no restringidos, UHF, UMP2, UMP3 (Un-restricted Moller-Plesset), etc. pero es menos común encontrarla en los cálculos DFT [13].

2-4-CONJUNTOS DE FUNCIONES BASE

La mayor parte de los métodos mecanocuánticos moleculares comienzan el cálculo con la elección de las funciones base. Como se indicó anteriormente, los orbitales moleculares se expresan como una combinación lineal de dichas funciones, por lo que su elección resulta fundamental. Dada la imposibilidad de utilizar un conjunto infinito de funciones base (como se requeriría para obtener la solución exacta dentro del procedimiento escogido), en la práctica se utilizan conjuntos finitos de funciones base normalizadas. A la hora de elegir las funciones deben tenerse en cuenta dos aspectos: el

tipo de funciones escogidas y su número. Dos son los principales tipos de funciones base empleadas:

a) Funciones de Slater STO, (Slater Type Orbital). Están definidas por:

$\chi = N r^{n-1} e^{-\alpha r} Y$, donde N es la constante de normalización, α es el exponente orbital de Slater, Y corresponde al armónico esférico y $n = 1, 2, \dots$ es un número cuántico principal efectivo. Fueron las primeras que se utilizaron para desarrollar los orbitales atómicos debido a que los orbitales hidrogenoides 1s, 2p, 3d, etc. son de este tipo. Estas funciones presentan un gran inconveniente: son muy poco manejables, dado que no permiten una resolución analítica y rápida de las integrales. Los exponentes orbitales, que son números positivos, determinan la *difusibilidad* o tamaño de las funciones base; un exponente grande implica una función de base compacta, un exponente pequeño implica una función de base difusa.

Para cálculos de estructura electrónica, las funciones de tipo Slater describen de manera más correcta las características cualitativas de los orbitales moleculares y menos funciones de Slater son necesarias en la expansión de bases. En estos cálculos se deben calcular cantidades muy grandes de integrales bielectrónicas. La integral general involucra cuatro centros diferentes: R_A, R_B, R_C y R_D . La evaluación de estas integrales de cuatro centros es muy difícil y consume mucho tiempo con funciones de tipo Slater.

b) Funciones Gaussianas GTO (Gaussian Type Orbital). Las funciones gaussianas pueden representarse por: $\chi = N r^{n-1} e^{-\alpha r^2} Y$. Como puede observarse la diferencia básica entre la función de Slater y la función gaussiana está en el término exponencial que, en la función gaussiana, se encuentra elevado al cuadrado. Esta pequeña diferencia introduce una importante ventaja a favor de las funciones gaussianas. Se introdujeron con el fin de superar el problema de la resolución analítica de las integrales de energía. La ventaja es que la multiplicación de dos gaussianas es otra gaussiana centrada entre las dos anteriores y que sus integrales también resultan ser gaussianas. La desventaja es que representan los orbitales peor que las funciones de Slater. Ello conlleva a que, para obtener una misma descripción, se requiera un número mayor de funciones en el caso de las funciones gaussianas. Una solución de compromiso la constituye la utilización de gaussianas contraídas, construidas como combinación lineal de las GTO originales (gaussianas primitivas) de forma que se aproxime, por ejemplo, a una STO. Un ejemplo de las bases más utilizadas de este tipo

es la STO-3G, en la que se utilizan tres funciones gaussianas para representar un orbital de tipo Slater.

La segunda cuestión que es necesario decidir es el número de funciones base que deben emplearse en el cálculo. Atendiendo a la complejidad del conjunto de funciones que describen los orbitales atómicos, se puede realizar la siguiente clasificación:

Un conjunto de funciones de base mínimo contiene el mínimo número de funciones base necesarias para cada átomo, es decir, una función para cada orbital atómico que pertenezca a las capas ocupadas en el estado fundamental del átomo correspondiente. Ej. STO-3G.

Los resultados que se obtienen empleando bases mínimas son muy poco satisfactorios. Una estrategia para solucionar este problema consiste en utilizar bases con un número mayor de funciones. Existen dos posibilidades fundamentales para construir bases mayores. Por un lado, se puede aumentar el número de funciones que se utilizan para representar los orbitales de las capas de valencia (conjuntos de base DZ, TZ..., y "split-valence"). Por otro lado, el conjunto de funciones base se puede incrementar haciendo uso de funciones con un número cuántico "l" superior al de los orbitales de valencia del átomo (conjuntos base que incluyen funciones polarizadas).

En los conjuntos base Doble Zeta (DZ), Triple Zeta (TZ),..., Ntuple Z, se aumenta el tamaño de la base reemplazando cada función del conjunto mínimo por N funciones.

En los conjuntos base de valencia desdoblada (split valence), cada orbital atómico de valencia está descrito por N funciones base (DZ, TZ, etc...) y cada orbital interno por una única función base. Ej. 6-31G: cada orbital interno está descrito por una función gaussiana contraída que es combinación lineal de 6 gaussianas primitivas, y cada orbital atómico de valencia está formado por dos gaussianas contraídas de 3 primitivas y 1 primitiva, respectivamente.

Los conjuntos con funciones de polarización contienen funciones con un momento angular mayor del requerido para la descripción de cada átomo. Ej. 6-31G**: añade funciones de tipo *d* sobre los átomos pesados (Li-Cl), y de tipo *p* sobre el hidrógeno.

Hay conjuntos base que incluyen funciones difusas. Estas son funciones de tipo *s* y *p* cuya extensión espacial es mucho mayor que las que participan en mayor medida en la descripción de los orbitales de valencia. Permiten a los electrones ocupar una región del espacio más grande. Son importantes en sistemas en los que los electrones se

encuentran lejos del núcleo, como moléculas con pares solitarios, aniones, estados excitados, etc... Ej. 6-31+G**^{*}: añade funciones difusas sobre los átomos pesados. Un segundo + indica la adición de funciones difusas también sobre los átomos de hidrógeno.

Los conjuntos de funciones base sobre los que hemos hablado hasta ahora fueron introducidos por Pople [14-15]. En estos conjuntos de funciones, los exponentes y los coeficientes de la contracción de las bases se optimizaron sin tener en cuenta los efectos de la correlación electrónica. Sin embargo, dichas funciones se utilizan, muy a menudo, en cálculos post-HF, en los que sí se consideran dichos efectos. Para superar esta contradicción, se han construido diversos conjuntos de funciones base, entre los que cabe destacar los desarrollados por Dunning y Col. (cc-pVDZ, cc-pVTZ,...) [16], diseñados para su uso en los métodos de cálculo que incluyen correlación electrónica. La adición de funciones difusas polarizadas y no polarizadas da las series aumentadas aug-cc-pVDZ,..., adecuadas para cálculos de correlación en aniones y especies con enlace de hidrógeno [16b].

Otro tipo de funciones base especialmente diseñadas para su utilización en los métodos de correlación es la base de orbitales naturales atómicos o “Atomic Natural Orbitals” (ANOs), diseñadas por Almlöf y Taylor [17].

En este trabajo se han utilizado funciones base de Slater de calidad triple-zeta incluyendo un conjunto de funciones de polarización.

2-5-TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD

Un procedimiento alternativo, y conceptualmente distinto, para obtener información acerca de un sistema y que permite calcular su energía incluyendo la correlación electrónica surge con la Teoría del Funcional de la Densidad, DFT (Density Functional Theory), desarrollada por Hohenberg y Kohn en 1964 [18]. Estos autores demostraron que la energía del estado fundamental de un sistema electrónico está únicamente definida por su densidad electrónica $\rho_0(x,y,z)$. El método del funcional de la densidad no intenta calcular la función de onda molecular, sino que consiste en expresar la energía electrónica del estado fundamental como un funcional de la densidad electrónica $E_0 = E_0[\rho_0]$ donde ρ_0 es una función de solamente tres variables. Así, la

energía se expresa como una suma de funcionales dependientes de la densidad electrónica. Algunos de estos sumandos tienen en cuenta el efecto del intercambio electrónico y de la correlación electrónica. En definitiva, la teoría del funcional de la densidad intenta calcular E_0 y otras propiedades moleculares del estado fundamental a partir de la densidad electrónica de dicho estado.

En los últimos años, los métodos DFT han aumentado su popularidad porque con ellos se pueden conseguir resultados de precisión similar a la obtenida con métodos post-HF, pero con un coste computacional significativamente menor. Por esta razón, estos métodos representan, hoy en día, la gran alternativa para estudiar sistemas con un número elevado de electrones.

Debido a que los métodos basados en la teoría DFT han sido los más utilizados para la caracterización de los sistemas tratados en esta tesis, a continuación se llevará a cabo una descripción más detallada.

-Fundamentos de la Teoría del Funcional de la Densidad

Tal y como se ha mencionado anteriormente, los métodos basados en la teoría del funcional de la densidad han sido los más utilizados en este trabajo para la descripción y caracterización de los sistemas a estudiar. Su elección se basa, fundamentalmente, en el tamaño de los sistemas, que impide un tratamiento utilizando métodos más precisos. La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) se puede aplicar a sistemas relativamente grandes con un coste computacional relativamente bajo, similar al de los cálculos HF, pero incluyendo la correlación electrónica.

El método DFT, aplicado al estudio de sistemas en estado fundamental, presenta una serie de ventajas con respecto a HF. En general, proporciona buenas geometrías, buenos momentos dipolares, excelentes frecuencias vibracionales y una buena estimación de la termoquímica y barreras de reacción con un costo computacional similar al de HF. La densidad electrónica DFT presenta características típicas de las densidades obtenidas con métodos *ab initio* de alta precisión, y los métodos DFT proporcionan excelentes resultados para moléculas tradicionalmente mal descritas a nivel HF.

Entre los principales inconvenientes del método DFT cabe resaltar que trata de forma incorrecta los sistemas con un único electrón (dado que la energía de correlación-intercambio es diferente de cero), los sistemas con enlaces débiles (complejos de Van

der Waals y por transferencia de carga) y la disociación de enlaces en especies iónicas en las que la carga y el espín están separados en distintos fragmentos o localizados en el mismo fragmento. Con todo, el principal inconveniente de la DFT se encuentra en el hecho de que para sistemas en que el modelo escogido da resultados erróneos la teoría no propone una forma sistemática de mejorarlos, a diferencia de los métodos *ab initio*, en los que un truncamiento a órdenes mayores de las aproximaciones siempre conduce a resultados mejores.

-Antecedentes Teóricos

En 1964, Pierre Hohenberg y Walter Kohn demostraron que para moléculas con un estado fundamental no degenerado, la energía del estado fundamental, la función de onda y todas las demás propiedades electrónicas, están determinadas unívocamente por la densidad electrónica del estado fundamental $\rho_0(r)$, una función de solamente tres variables. De acuerdo con la teoría DFT para un sistema de N electrones, el potencial externo $v(r)$ determina completamente el hamiltoniano del sistema y de aquí su energía, función de onda y demás propiedades. Se dice que la energía electrónica del estado fundamental E_0 es un funcional de ρ_0 y se escribe $E_0 = E_0[\rho_0(r)]$, la cual podemos escribir de forma general como:

$$E_0[\rho(r)] = T[\rho(r)] + \int v(r)\rho(r)dr + V_{ee}[\rho(r)] \quad (3)$$

donde $T[\rho(r)]$ y $V_{ee}[\rho(r)]$ son los funcionales de la energía cinética y de la repulsión electrónica respectivamente.

A pesar que la ecuación 3 sienta las bases de la DFT moderna, el teorema de Hohenberg-Kohn no proporciona la fórmula matemática exacta que relaciona la energía con la densidad electrónica, y es necesario recurrir a expresiones aproximadas.

El siguiente paso en el desarrollo de la teoría DFT se dio en 1965 cuando Kohn y Sham idearon un método práctico para resolver el problema de la indeterminación de los funcionales [19]. Consideraron un sistema de referencia de N electrones que no interaccionan sometidos únicamente a la acción de un potencial externo $v_s(r)$ que hace que la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental de referencia $\rho_s(r)$, sea igual a densidad electrónica del estado fundamental exacta $\rho_0(r)$, del sistema de

interés: $\rho_s(r) = \rho_0(r)$. Ya que Hohenberg y Kohn demostraron que la función de densidad de probabilidad del estado fundamental determina el potencial externo, una vez que $\rho_s(r_i)$ está definido por el sistema de referencia, el potencial externo $v_s(r_i)$ en el sistema de referencia está unívocamente determinado. Los electrones no interactúan entre sí en el sistema de referencia, de forma que el Hamiltoniano del sistema de referencia es,

$$H_s = \sum_{i=1}^n \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(r_i) \right] \equiv \sum_{i=1}^n h_i^{KS} \quad \text{donde} \quad h_i^{KS} \equiv -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(r_i) \quad (4)$$

h_i^{KS} es el Hamiltoniano unielectrónico de Kohn-Sham (KS). Se puede relacionar el sistema de referencia ficticio de KS con el sistema real escribiendo el Hamiltoniano $H_\lambda \equiv T + \sum_i v_\lambda(r_i) + \lambda V_{ee}$, donde el parámetro λ toma valores de 0 (sin repulsiones electrónicas, el sistema de referencia), a 1 (el sistema real); y v_λ está definido como un potencial externo que hace que la densidad electrónica del estado fundamental del sistema con Hamiltoniano H_λ sea igual al estado fundamental del sistema real.

Como el sistema de referencia s consta de partículas que no interactúan, la función de onda del estado fundamental del sistema de referencia $\psi_{s,0}$ debe ser un producto antisimetrizado (determinante de Slater), de los espín-orbitales de KS de más baja energía, u_i^{KS} , del sistema de referencia, donde la parte espacial $\theta_i^{KS}(r_i)$ de cada orbital de espín es una función del operador unielectrónico h_i^{KS} ,

$$\begin{aligned} \psi_{s,0} &= |u_1 u_2 \cdots u_n|, & u_i &= \theta_i^{KS}(r_i) \sigma_i \\ h_i^{KS} \theta_i^{KS} &= \epsilon_i^{KS} \theta_i^{KS} \end{aligned} \quad (5)$$

donde σ_i es una función de espín (α ó β), y las ϵ_i^{KS} son las energías orbitales de Kohn-Sham.

Para un estado fundamental de capa cerrada, los electrones estarán apareados en los orbitales de Kohn-Sham. Cabe resaltar que, aunque es común en la literatura referirse al conjunto $\{\theta\}$ como *orbitales de K-S*, y así lo hemos hecho en esta sección,

en el trabajo original de Kohn y Sham los autores hablan de *funciones auxiliares* para definir el conjunto $\{\theta\}$ y no utilizan la palabra *orbital*.

Kohn y Sham reescribieron la ecuación (3) de Hohenberg-Kohn como sigue. Definimos ΔT ,

$$\Delta T[\rho] \equiv T[\rho] - T_s[\rho] \quad (6)$$

como la diferencia entre la energía cinética electrónica del estado fundamental del sistema real y del sistema de referencia de electrones no interactuantes con densidad electrónica igual a la del sistema real. Se omite en ésta y las ecuaciones siguientes el subíndice 0 de ρ .

Sea

$$\Delta V_{ee}[\rho] = V_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (7)$$

la parte no clásica de la interacción electrónica. La cantidad $\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2$ es la expresión clásica (en unidades atómicas), de la energía de repulsión electrostática interelectrónica si los electrones están dispersos en una distribución continua de carga con densidad electrónica ρ .

Con las ecuaciones (6) y (7), (3) se convierte en:

$$E_v[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr + T_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho] \quad (8)$$

Los funcionales ΔT y ΔV_{ee} son desconocidos. Se define el *funcional de la energía de correlación y de intercambio* $E_{xc}[\rho]$, como:

$$E_{xc}[\rho] \equiv \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho] \quad (9)$$

tenemos,

$$E_0 = E_v[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr + T_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{xc} \quad (10)$$

De esta manera, Kohn y Sham resuelven el problema de la indeterminación de $T[\rho]$.

La clave para efectuar un cálculo KS DFT de propiedades químicas con precisión es tener una buena aproximación a E_{xc} .

De la ecuación (10) vemos que necesitamos obtener la expresión para la densidad electrónica del estado fundamental. Como el sistema ficticio de electrones no interactúa se caracteriza por tener la misma densidad electrónica que la del estado fundamental del sistema real $\rho_s = \rho_0$; y como la densidad de probabilidad electrónica de un sistema de n -partículas cuya función de onda es un determinante de Slater de los orbitales de espín $u_i^{KS} = \theta_i^{KS} \sigma_i$, está dada por $\sum_{i=1}^n |\theta_i^{KS}|^2$, entonces,

$$\rho = \rho_s = \sum_{i=1}^n |\theta_i^{KS}|^2 \quad (11)$$

Podemos, por lo tanto, usando las ecuaciones anteriores, obtener E_0 a partir de ρ si podemos obtener los orbitales KS θ_i^{KS} y si conocemos el funcional de E_{xc} .

El teorema variacional de Hohenberg-Kohn nos dice que podemos obtener la energía del estado fundamental variando ρ (si $\int \rho dr = N$), de forma que minimice el funcional $E[\rho]$. De manera similar, en lugar de variar ρ , se puede variar los orbitales KS θ_i^{KS} , que determinan ρ por (11). Se puede demostrar que los orbitales de Kohn-Sham que minimizan la energía del estado fundamental satisfacen:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + v_{xc}(r) \right] \theta_i^{KS}(r) = \epsilon_i^{KS} \theta_i^{KS}(r) \quad (12)$$

donde el *potencial de correlación y de intercambio* v_{xc} , se obtiene como la derivada del funcional de la energía de correlación y de intercambio:

$$v_{xc}(r) \equiv \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (13)$$

Es importante notar, también, que los orbitales de Kohn-Sham θ_i^{KS} son funciones para el sistema de referencia ficticio de electrones que no interactúan, estrictamente hablando no tienen otro significado físico que permitir que se calcule ρ del estado fundamental a partir de la expresión (11).

A partir de (4) y (5), formas alternativas de escribir (12), son:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 + v(r) \right] \theta_i^{KS} = \epsilon_i^{KS} \theta_i^{KS}(r) \quad (14)$$

$$h^{KS} \theta_i^{KS} = \epsilon_i^{KS} \theta_i^{KS} \quad (15)$$

Si se conoce $E_{xc}[\rho]$, su derivada del funcional se obtiene por (13), y de esta forma se conoce v_{xc} . El problema es que no se sabe cuál es la forma funcional exacta de $E_{xc}[\rho]$, por lo que v_{xc} es también desconocido. En el límite de un conjunto de bases infinito, DFT es una teoría exacta, pero las ecuaciones relevantes deben ser resueltas aproximadamente porque un operador clave tiene forma desconocida. Como resultado, esfuerzos considerables se han hecho y se hacen para encontrar funcionales de la densidad que aproximen razonablemente E_{xc} . Además, cómo la densidad se necesita para calcular los elementos de la ecuación (12), pero se determina usando los orbitales derivados de la solución de esta misma ecuación, el proceso de Kohn-Sham debe ser llevado a cabo usando un procedimiento iterativo.

Los orbitales de KS pueden calcularse numéricamente o expresarse en términos de un conjunto de funciones de base, en cada iteración. En este último caso, la resolución de las ecuaciones de KS equivale a encontrar los coeficientes de la expansión de la base.

Se han desarrollado diferentes esquemas para la obtención de formas aproximadas del funcional para la energía de correlación-intercambio. Los distintos funcionales se clasifican según el modo en que tratan las componentes de correlación e intercambio. De este modo, se puede hablar de aproximación local de la densidad, LDA

(Local Density Approximation), en las que se asume que los efectos de correlación-intercambio son locales y dependen únicamente del valor de la densidad electrónica en cada punto (ejemplos de funcionales LDA: VWN, PW92), y de aproximaciones generalizadas del gradiente (GGA, “Generalized Gradient Approximation”), en las que se tiene en cuenta no sólo el valor de la densidad en cada punto, sino también cómo varía esta densidad en sus alrededores (un ejemplo GGA es el funcional BLYP).

Más recientemente, ha aparecido un grupo de funcionales denominados meta-GGA que además de la densidad y su gradiente también considera términos que contienen información semilocal como la densidad de energía cinética y se ha comprobado que provee una mejora respecto de GGA, por ejemplo, en el cálculo de energías de superficies metálicas [20]. Algunos funcionales se conocen por las siglas BB95, mPWB95, TPSS, VSXC, etc.

También se ha explorado la introducción del intercambio exacto en las expresiones de la energía de intercambio y correlación en lo que se conoce con el nombre de métodos híbridos. Éstos definen el funcional de intercambio como una combinación lineal de términos de intercambio HF, local y de términos que incluyen correcciones por gradiente. A modo de ejemplo el funcional híbrido B3LYP es uno de los más usados y el número 3 indica que el funcional tiene tres parámetros. Se define de la siguiente manera:

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0)E_x^{LDA} + a_0E_x^{exacta} + a_xE_x^{B88} + (1 - a_c)E_c^{VWN} + a_cE_c^{LYP} \quad (16)$$

donde E_x^{exacta} usa la definición de HF de la energía de intercambio. Los valores del parámetro $a_0 = 0.20$, $a_x = 0.72$ y $a_c = 0.81$ se escogen de manera de obtener un buen ajuste a las energías de atomización experimentales.

Más recientemente se han desarrollado los denominados funcionales híbridos meta-GGA; por ejemplo B1B95, TPPSh, M05, M06, etc.

En general, los métodos LDA proporcionan resultados sorprendentemente buenos, teniendo en cuenta la simplicidad del modelo en que se basan. Con los métodos LDA se obtienen buenas geometrías, aunque las distancias de enlace aparecen algo subestimadas, buenas frecuencias vibracionales y densidades de carga razonables. Sin embargo, no son adecuados ni para tratar sistemas con enlaces débiles ni para realizar predicciones termoquímicas fiables. Estos métodos tienen una tendencia general a

exagerar la fuerza de los enlaces, sobreestimando la energía de enlace en un 30% aproximadamente.

Con los funcionales GGA mejoran las geometrías, las frecuencias y las densidades de carga LDA. Se obtienen errores promedio de 6 kcal/mol en tests termoquímicos y funcionan razonablemente bien para sistemas con enlaces por puente de hidrógeno, aunque continúan fallando en la descripción de complejos de Van der Waals.

-Cálculo de frecuencias

Las derivadas primeras de la energía con respecto a las coordenadas nucleares permiten la optimización eficiente de la geometría, la búsqueda de estados de transición y de las coordenadas de reacción. Las frecuencias vibracionales dependen de las derivadas segundas, dentro de la aproximación armónica. Derivadas mixtas respecto a las coordenadas nucleares y a las componentes del campo eléctrico proporcionan las intensidades Infrarrojo (IR) y Raman.

El análisis vibracional que se ha utilizado en el presente trabajo es válido únicamente en puntos estacionarios de la superficie de energía potencial. De ahí que los cálculos de frecuencias deban realizarse sobre estructuras optimizadas. Además, para que los resultados tengan sentido, el cálculo de frecuencias y la optimización de geometrías han de llevarse a cabo al mismo nivel de teoría y utilizando el mismo conjunto base.

El análisis vibracional comienza con el cálculo de la matriz Hessiana, matriz de dimensiones $3N \times 3N$, que contiene las derivadas segundas de la energía potencial respecto al desplazamiento de los átomos. Después de realizar un cambio de coordenadas, la matriz resultante se diagonaliza, dando lugar a un conjunto de $3N$ vectores propios y $3N$ valores propios. Las raíces de estos últimos son las frecuencias fundamentales de la molécula. El siguiente paso consiste en determinar los momentos y productos de inercia, con el fin de identificar los vectores correspondientes a las rotaciones y traslaciones. Una vez conocidos éstos, el resto son vibraciones que, tras las transformaciones pertinentes, son convertidos en frecuencias.

Durante el proceso de cálculo de las frecuencias, se obtiene una matriz en la que los vectores columna representan los modos normales, en coordenadas cartesianas. A partir de ellos se puede calcular algunas propiedades espectroscópicas, entre las que se

encuentran las intensidades IR y Raman, así como obtener información únicamente accesible a través del cálculo teórico, ya que los datos espectroscópicos no indican el tipo de movimiento nuclear asociado a cada pico del espectro.

El desarrollo de métodos analíticos para la resolución de las derivadas primera y segunda de la energía en DFT comenzó en las últimas décadas. Los primeros estudios sobre la exactitud de las frecuencias armónicas DFT sobre distintos grupos de moléculas fueron muy alentadores. Investigaciones posteriores han confirmado el éxito general de la teoría DFT en la predicción de constantes de fuerza, frecuencias vibracionales e intensidades. Actualmente se considera que, para moléculas orgánicas, DFT proporciona frecuencias vibracionales que son mejores que las HF y de exactitud comparable al método MP2.

-Cálculos de índices de Reactividad Química

En la Teoría del Funcional de la Densidad la energía puede ser expresada en términos del número de electrones N y el potencial externo v , lo que proporciona una serie de expresiones matemáticas que forman un conjunto de cantidades globales y locales que permiten cuantificar el concepto de reactividad [21]. Los indicadores de reactividad globales constituyen herramientas muy útiles para comprender la reactividad de moléculas, clusters, fragmentos y sólidos en su estado fundamental, mientras los indicadores locales, explican la selectividad de un sistema a interactuar con otro.

Potencial Químico

Según los teoremas de Hohenberg y el Kohn (HK) [20], el funcional de la energía del estado fundamental de un sistema N -electrónico con densidad $\rho(r)$ en un potencial externo u , está dada por:

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int v(r)\rho(r)dr \quad (17)$$

Donde $F[\rho(r)]$ es llamado el funcional HK universal que contiene la contribución de la energía cinética (T) y la interacción electrón-electrón (V_{ee}) del

sistema. La minimización del funcional de la energía de la ecuación (17) usando el método de multiplicadores de Lagrange, conduce a la ecuación de Euler-Lagrange,

$$\mu = [\delta E / \delta \rho]_v = v(r) + \delta F[\rho(r)] / \delta \rho(r) \quad (18)$$

Donde la constante μ se identifica como el potencial químico electrónico [22-23] y, desde un punto de vista matemático, su valor depende de un valor N . Teniendo en cuenta que E es únicamente función de N y v , se puede reescribir la ecuación (18) según:

$$\mu(N) = (\partial E / \partial N)_v \quad (19)$$

Por tanto, μ mide la tendencia de los electrones a escapar de un sistema en equilibrio [22]. La transferencia de electrones entre dos átomos es dirigida por las diferencias del potencial químico. El formalismo DFT lleva rigurosamente al concepto de electronegatividad y al principio de la igualdad de la electronegatividad aun aunque todos estos conceptos hayan sido formulados sobre una anterior base empírica:

$$\mu = -\chi \quad (20)$$

donde χ recibe el nombre de electronegatividad absoluta.

Para su significación física, consideramos el cambio de la energía, dE , de un sistema atómico al pasar de un estado fundamental a otro. Como la energía es un funcional del número de electrones y del potencial externo, se puede escribir la siguiente expresión:

$$dE = (\partial E / \partial N)_v dN + \int (\partial E / \partial v)_n \delta v(r) dr \quad (21)$$

es decir:

$$dE = \mu dN + \int \rho(r) \delta v(r) dr \quad (22)$$

Los teoremas de Hohenberg-Kohn demuestran que $v(r)$ determina completamente la densidad electrónica del estado fundamental. Para calcular μ se debe hacer uso de la aproximación de diferencias finitas puesto que la derivada de la energía con respecto a N es discontinua, entonces:

$$\mu = -(IP + EA) / 2 \quad (23)$$

donde IP es el potencial de ionización y EA la afinidad electrónica. Esta ecuación es exactamente el negativo de la proposición de Mulliken para una escala de electronegatividad:

$$\chi = (IP + EA) / 2 \quad (24)$$

La figura 1 muestra gráficamente la definición de IP y EA , y como estas pueden ser usadas para estimar la primera y segunda derivada de la energía en relación al número de electrones [24]. La pendiente de la recta por la izquierda corresponde al potencial de ionización y la pendiente por la derecha a la afinidad electrónica.

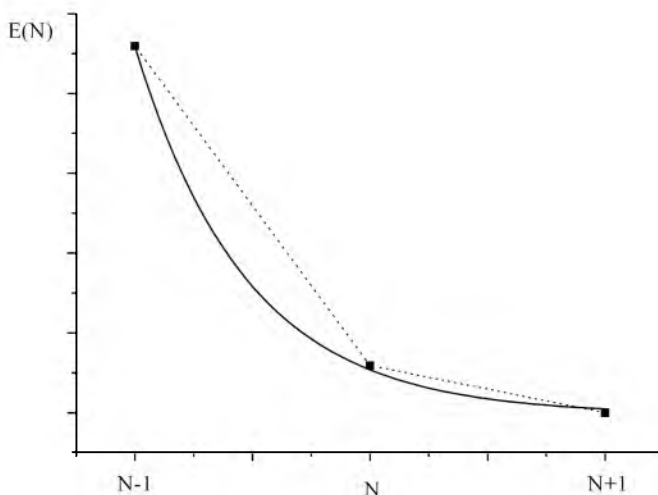


Figura 1: Energía total del sistema en función del número de electrones.

Ajustando estos puntos a una función de contorno suave, vemos que $(\partial E / \partial N)$ es, sencillamente, la pendiente instantánea de la curva. Si se toma como punto de partida la especie neutra, se conoce fácilmente la pendiente media para el sistema entre N y $(N-1)$ electrones, que es el potencial de ionización IP con signo cambiado, y la pendiente

media para el sistema entre N y $(N+1)$ electrones, que es la afinidad electrónica EA con el signo cambiado.

Dureza y Blandura química

Parr y Pearson [25] han definido la dureza global (η) como:

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\partial^2 E / \partial N^2 \right)_v \quad (25)$$

La dureza química es una propiedad global del sistema y mide la resistencia impuesta por este al cambio en su distribución electrónica. En este contexto la dureza es un descriptor de la reactividad [25].

Utilizando la aproximación de diferencia finita tenemos que:

$$\eta = (IP - EA) / 2 \quad (26)$$

La blandura molecular se define como la inversa de la dureza

$$S = 1/\eta = \left(\partial N / \partial \mu \right)_v \quad (27)$$

Es posible usar el teorema de Koopmans [26] para expresar estas propiedades globales (el potencial químico, la dureza y la blandura) en términos de las energías de los orbitales frontera HOMO y LUMO (del inglés Lowest Unoccupied Molecular Orbital, orbital molecular más bajo desocupado): $IP = -\epsilon_H$ y $EA = -\epsilon_L$

Donde las expresiones μ y η se escriben como:

$$\mu = (\epsilon_L + \epsilon_H) / 2 \quad (28)$$

$$\eta = (\epsilon_L - \epsilon_H) / 2 \quad (29)$$

Mientras que el potencial químico electrónico mide la tendencia de ceder o aceptar electrones, la dureza es una medida de resistencia a cambiar la configuración electrónica. Así, cuanto mayor sea la curvatura de la grafica E vs. N (figura 1) más costará que el sistema ceda o acepte un electrón.

Índice de electrofilicidad

Supongamos un sistema electrofílico definido por μ y η y que está inmerso en un mar de electrones con potencial químico igual a cero. El cambio de energía del sistema hasta segundo orden con potencial externo constante, esta dado por:

$$\Delta E = \mu \Delta N + \frac{1}{2} \eta (\Delta N)^2 \quad (30)$$

Si $\Delta E / \Delta N = 0$ entonces se obtiene que la cantidad máxima de electrones que puede recibir el sistema es:

$$\Delta N_{\max} = -\frac{\mu}{\eta} \quad (31)$$

Introduciendo la ecuación (31) en la ecuación (30) se encuentra el índice de electrofilicidad:

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (32)$$

El índice de electrofilicidad es entonces una medida de la estabilización energética del sistema cuando se satura de electrones que provienen del medio externo. Por tanto, el índice ω es un indicador muy útil de la reactividad que permite una clasificación cuantitativa del carácter electrófilo global de una molécula dentro de una escala relativa.

En este trabajo se calcularon potencial químico, electronegatividad y dureza química para describir la reactividad de los sistemas en estudio.

2-6-PROGRAMA UTILIZADO

Los métodos teóricos deben ser traducidos a programas de cálculo para producir resultados. Existen muchos programas de cálculo en química cuántica, de los cuales se ha utilizado en esta tesis el siguiente:

ADF2010: *Amsterdam Density Functional* [27-28] es un programa mecano-cuántico para sistemas poliatómicos que implementa la teoría del funcional de la densidad (DFT) utilizando funciones de base de tipo Slater.

Descripción

ADF se puede utilizar en un gran abanico de campos de la ciencia que incluyen la espectroscopia molecular, la química orgánica e inorgánica, la química farmacéutica y la ciencia de los materiales. Las principales funcionalidades del programa son:

- Cálculos puntuales de la energía.
- Optimizaciones de geometría.
- Búsqueda de estados de transición.
- Cálculos de frecuencias y de propiedades termodinámicas.
- Caminos de reacción.
- Cálculo de cualquier configuración electrónica.
- Energías de excitación e híper polarizabilidades, utilizando la teoría del funcional de la densidad dependiendo del tiempo (TDDFT).
- Determinación de desplazamientos químicos en espectros NMR.
- Cálculo de los coeficientes de Van Der Waals.
- Tratamiento de sistemas grandes y su entorno utilizando la aproximación QM/MM (*Quantum Mechanics/Molecular Mechanics*).
- Tratamiento de los efectos relativísticos con aproximación escalar y espin-órbita utilizando el formalismo ZORA (*Zero Order Regular Approximation*) o el formalismo de Pauli.
- Descomposición de la energía de enlace en los componentes que responden a conceptos químicos relevantes (interacciones estéricas, repulsión de Pauli, interacciones entre orbitales).
- Representación de los resultados (coeficientes moleculares, poblaciones de Mulliken) en términos de los fragmentos químicos que constituyen la molécula.

- Determinación de la carga atómica utilizando los análisis de Hirshfeld y Voronoi además del clásico análisis de población de Mulliken.

Dentro de los esquemas de descomposición de la energía de enlace indicados, se puede mencionar el esquema de Morokuma-Ziegler [29-30]. En este esquema, el que se utilizará en este trabajo, la energía de interacción se descompone en tres términos con significado físico:

$$\Delta E = \Delta V_{\text{elect}} + \Delta E_{\text{Pauli}} + \Delta E_{\text{orb}} \quad (33)$$

El primer término, ΔV_{elect} , corresponde a la interacción electrostática clásica entre las distribuciones de carga no perturbadas de los fragmentos interaccionantes $\rho_A + \rho_B$, cuando se ubican en sus posiciones finales. Este término usualmente es negativo para fragmentos neutros.

La repulsión de Pauli, ΔE_{Pauli} , se origina en el cambio de energía asociado al ir desde las densidades $\rho_A + \rho_B$ a la función $\psi_0 = N (\psi_A \psi_B)$ que obedezca el principio de Pauli a través de la antisimetrización y renormalización de los productos de las funciones de onda de los fragmentos. Comprende las interacciones desestabilizantes entre los orbitales ocupados, y es responsable por cualquier repulsión estérica, ya que esta última se origina por la suma de la interacción electrostática y la repulsión de Pauli, es decir:

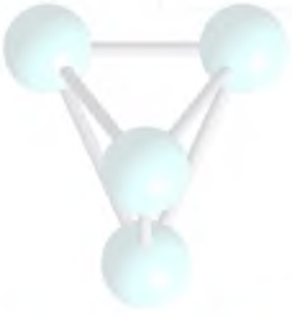
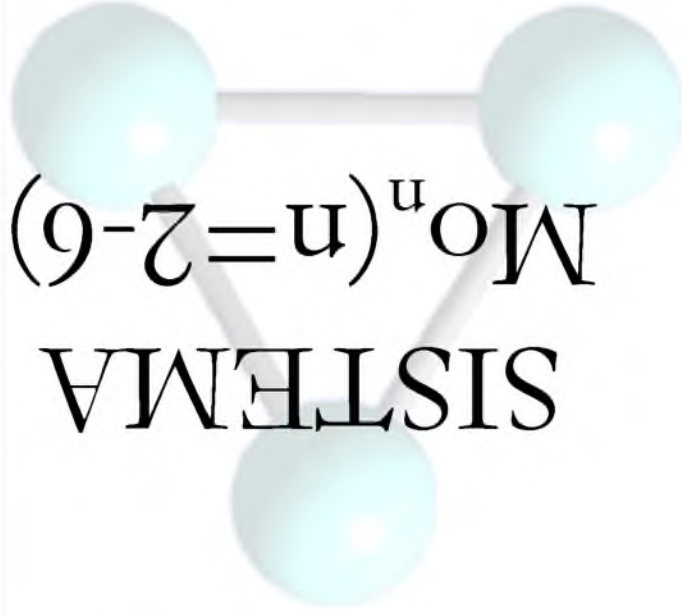
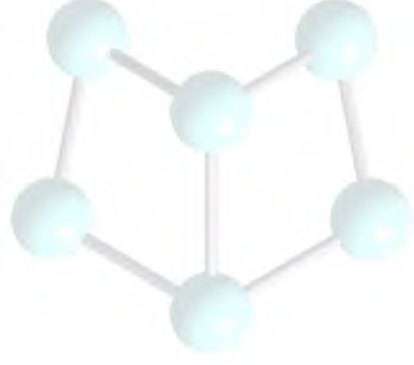
$$\Delta E_{\text{estérica}} = \Delta V_{\text{elect}} + \Delta E_{\text{Pauli}} \quad (34)$$

Una vez que se permite la relajación de la función ψ_0 a la función ψ completamente convergida se obtiene el término ΔE_{orb} , la energía de interacción orbital asociada, que toma en cuenta el enlace de pares de electrones, transferencias de carga (por ejemplo interacciones HOMO-LUMO) y polarización (mezclas de orbitales llenos y vacíos en un fragmento). Este término es factible de ser descompuesto en las contribuciones originadas a partir de las representaciones irreducibles de los sistemas interaccionantes, descomposición que no fue posible en nuestro estudio, ya que se trató con sistemas sin simetría.

REFERENCIAS

- [1] D.R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc., 24 (1928) 328.
- [2] V.A. Fock, Z. Phys., 15 (1930) 126.
- [3] A. Meckler, J. Chem. Phys., 21 (1953) 1750.
- [4] C. Møller, M.S. Plesset, Phys. Rev., 46 (1934) 618.
- [5] J. Čížek, J. Chem. Phys., 45 (1966) 4256.
- [6] J. Čížek, J. Paldus, Int. J. Quantum Chem., 5 (1971) 359.
- [7] a) B.O. Roos, P.R. Taylor, P.E.M. Siegbahn, Chem. Phys., 48 (1980) 157; b) B.O. Roos, Int. J. Quantum Chem. Symp., 14 (1980) 175.
- [8] B.O. Roos, en Advances in Chemical Physics; Ab Initio Methods in Quantum Chemistry-II, (K.P. Lawley, ed.), John Wiley & Sons Ltd., (1987), 399.
- [9] B. Huron, P. Rancurel, J.P. Malrieu, J. Chem. Phys., 58 (1973) 5745.
- [10] R.J. Buenker, S.D. Peyerimhoff, Theor. Chim. Acta, 35 (1974) 33.
- [11] K. Andersson, P.-Å. Malmqvist, B.O. Roos, A.J. Sadlej, K. Wolinski, J. Phys. Chem., 94 (1990) 5483.
- [12] K. Andersson, Tesis Doctoral, Universidad de Lund, Suecia, (1992).
- [13] J. Baker, A.S. Scheiner, J. Andzelm, Chem. Phys. Lett., 216 (1993) 380. G. J. Laming, N.C. Handy, R.D. Amos, Mol. Phys., 80 (1993) 1121.
- [14] W.J. Hehre, L. Radom, P.V.R. Schleyer, J.A. Pople, Ab Initio Molecular Orbital Theory, John Wiley & Sons, (1986).
- [15] E.R. Davidson, D. Feller, Chem. Rev., 86 (1986) 681.
- [16] a) T.H. Dunning Jr., J. Chem. Phys., 90 (1989) 1007; b) R.A. Kendall, T.H. Dunning Jr., R.J. Harrison, J. Chem. Phys., 96 (1992) 6796; c) D.E. Woon, T.H. Dunning Jr., J. Chem. Phys., 98 (1993) 1358.
- [17] J. Almlöf, P.R. Taylor, J. Chem. Phys., 86 (1987) 4070.
- [18] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B, 136 (1964) 864.
- [19] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A, 140 (1965) 1133.
- [20] D.P. Chong (ed.), Recent Advances in Density Functional Methods, World Scientific, (1995).
- [21] P. Geerlings, F. De Proft, W. Langenaeker, Chem. Rev., 103 (2003) 1793
- [22] R.F. Nalewajski, Density Functional Theory III: Interpretation, atoms, molecules and clusters, Springer-Verlag, (1996).

- [23] R.G Parr, R.A. Donnelly, M. Levy, W.E. Palke, J. Chem. Phys., 68 (1978) 3801-3807.
- [24] R.G. Pearson, Chemical Hardness, Applications from Molecules to solids, Germany, (1997).
- [25] W. Yang, R. Parr, Proc. Natl. Acad. Sci (Chemistry), 82 (1985) 6723.
- [26] A.Z. Koopmans, Phisica 1 (1933) 104.
- [27] ADF2010, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>
- [28] C. Fonseca Guerra, J.G. Snijders, G. Te Velde, E.J. Baerends, [Theoretical Chemistry Accounts](#), 99 (1998) 391.
- [29] E.J. Baerends, V. Braundell, M. Sodupl, Chem. Phys. Lett. 265 (1997) 481.
- [30] F.M. Bickelkamp, E. J. Baerends, Rev. Comp. Chem. 15 (2000) 1.



CAPITULO III

3-SISTEMA Mo_n (n=2-6)

3-1- INTRODUCCIÓN

Los sistemas constituidos por átomos de molibdeno cuya característica principal es su tamaño nanométrico son identificados en la literatura como agregados metálicos, nanoclusters o nanopartículas. La razón del interés en estos sistemas es debido a sus aplicaciones industriales, especialmente en catálisis y en la producción de nuevos materiales [1]. Por otra parte, el rápido desarrollo de técnicas experimentales en los últimos años ha hecho posible obtener clusters de metales de transición de tamaño controlado cuyas propiedades, tales como la geometría y momentos magnéticos, son fuertemente dependientes del tamaño del cluster [2-3]. Este comportamiento sorprendente puede ser atribuido al hecho de que los metales de transición tienen los orbitales d incompletos caracterizados por una gran localización y alta densidad de estados. Sin embargo, la información acerca de las propiedades estructurales de pequeños clusters de molibdeno es escasa, tanto desde el punto de vista experimental como teórico. El primer estudio sistemático sobre la geometría, estructura electrónica y propiedades vibracionales y magnéticas de pequeños clusters de molibdeno, de entre dos y cuatro átomos, fue realizado por Pis Diez (2000) aplicando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), usando las aproximaciones LSDA y GGA [4]. Por otro lado, Koteski y colaboradores (2005) reportaron las estructuras más estables y las propiedades electrónicas de Mo_n (n=3 - 6) usando el método de Car-Parinello [5]. El más extenso estudio en esta área fue el realizado por Zhang y colaboradores (2004) quienes investigaron las propiedades de los clusters de Mo_n (n=2 - 55), usando funcionales de tipo GGA [6]. Recientemente, Aguilera-Granja y colaboradores (2008) reportaron estructuras, energías de enlace y momentos magnéticos de los clusters de Mo_n (n=2 - 13) usando funcionales de la familia GGA [7].

En este capítulo se presentan los resultados del estudio teórico, aplicando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), de las propiedades geométricas, electrónicas y la reactividad de nanopartículas de molibdeno, Mo_n (n=2 - 6). Las propiedades estudiadas abarcan las estructuras de diferentes isómeros para cada tamaño, se estudian los diferentes componentes de la energía para cada sistema, las frecuencias de vibración, los potenciales de ionización (IP) y afinidades electrónicas (AE) adiabáticos, todas estas magnitudes han sido calculadas para las estructuras en su

multiplicidad de espín más estable. Finalmente, se calculan indicadores globales de reactividad, como ser potencial químico y dureza química, para profundizar el conocimiento sobre la potencial reactividad química de los agregados más estables.

En todos los casos se resaltan en color los sistemas energéticamente más estables.

3-2- METODOLOGÍA

Los cálculos fueron realizados usando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). Se utilizó el funcional de intercambio de Becke y el funcional de correlación de Lee, Yang y Parr (BLYP) y funciones base de calidad triple-zeta incluyendo un conjunto de funciones de polarización. Todos los cálculos se llevaron a cabo con el programa ADF2010 [8]. Para la selección del funcional se realizó un análisis de los sistemas Mo y Mo₂, empleando todos los funcionales usados por el programa de cálculo ADF, dentro de la DFT, dicho análisis se detalla en el apéndice A.

Las geometrías de partida de los clusters Mo_n (n=2-6) fueron escogidas en base a argumentos de simetría. Sin embargo, las mismas fueron optimizadas sin imponer restricciones adicionales a los criterios de convergencia. Además de la geometría, en cada caso se determinó la multiplicidad de espín que minimiza la energía. Para confirmar que la geometría optimizada corresponde a un mínimo local se diagonalizó la matriz del hessiano buscando que todos sus autovalores sean positivos. Posteriormente, esos autovalores se convirtieron a frecuencias de vibración.

Para diferenciar cuantitativamente cada sistema en estudio se empleó el esquema de Morokuma-Ziegler [9-10], definido en el capítulo anterior.

La estabilidad energética de cada sistema se analizó a través de la energía de atomización por átomo (EA/n) que se calcula según:

$$\frac{EA}{n} = \frac{nE_{Mo} - E_{Cluster}}{n}$$

Donde $E_{Cluster}$ es la energía del cluster conformado por n átomos de molibdeno y E_{Mo} es la energía del átomo de molibdeno en su estado fundamental.

En el caso de los potenciales de ionización y afinidades electrónicas se tomaron como punto de partida las geometrías optimizadas de los agregados neutros y luego se optimizaron las geometrías de las especies cargadas tomando a la multiplicidad de espín nuevamente como parámetro para minimizar la energía.

Para entender la capacidad de atraer electrones de otra especie, en cada sistema se analizó su electronegatividad calculada a partir de potenciales de ionización y afinidades electrónicas, mediante la ecuación:

$$\chi = \frac{1}{2}(IP + AE) = -\mu$$

Donde IP es el potencial de ionización y está dado por:

$$IP = E_{Mo_n^+} - E_{Mo_n}$$

y AE es la afinidad electrónica y está dada por :

$$AE = E_{Mo_n} - E_{Mo_n^-}$$

$E_{Mo_n^+}$ y $E_{Mo_n^-}$ son las energías del catión y anión del cluster de molibdeno respectivamente.

La eventual reactividad de los sistemas en estudio se caracterizó mediante cálculos de parámetros globales de reactividad como el potencial químico (μ) y dureza química (η).

3-3- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las nanoestructuras de molibdeno, Mo_n ($n=2-6$), fueron simuladas usando clusters (racimos de átomos) finitos, partiendo desde un dímero hasta un hexámero y optimizando cada geometría hasta su mínima energía. Se tomó como geometría inicial para el trímero cuatro formas isoméricas: triángulo equilátero (isómero 3-1, figura 2), triángulo isósceles (isómero 3-2, figura 3), estructura lineal (isómero 3-3, figura 4) y triángulo escaleno (isómero 3-4, figura 5). Para el tetrámero se consideraron seis estructuras: cuadrado (isómero 4-1, figura 6), mariposa (isómero 4-2, figura 7),

piramidal (isómero 4-3, figura 8), triángulo coronado en un átomo (isómero 4-4, figura 9), rombo (isómero 4-5, figura 10) y estructura lineal (isómero 4-6, figura 11). Para el pentámero se consideraron 5 estructuras de partida: pirámide de base cuadrada (isómero 5-1, figura 12), bipirámide de base triangular (isómero 5-2, figura 13), bitriángulo (isómero 5-3, figura 14), trapecioide (isómero 5-4, figura 15) y pentágono (isómero 5-5, figura 16). Finalmente para el hexámero se consideraron 4 formas isoméricas: bipirámide con base cuadrada (isómero 6-1, figura 17), tetratriangular (isómero 6-2, figura 18), cuadrado bicoronado (isómero 6-3, figura 19) y rombo bicoronado (isómero 6-4, figura 20). Posteriormente se permitió la relajación del sistema sin restricción de simetría hasta alcanzar su mínima energía. Para cada estructura se consideraron distintas multiplicidades, partiendo desde el singlete, hasta alcanzar la mínima energía para cada estructura. El cambio de multiplicidad implicó un nuevo cálculo hasta optimización de la geometría del sistema.

Las Figuras 1 a 20 muestran la geometría inicial y la optimizada, de los distintos isómeros de Mo_n ($n=2-6$) con sus respectivas multiplicidades y energía relativa, en cada figura se resalta en negrita el isómero en su multiplicidad más estable. Las distancias interatómicas de todas las estructuras se pueden observar en las tablas 1, 4, 8, 12 y 16.

En las tablas 1, 5, 9, 13 y 17 se muestran, los promedios de las distancias interatómicas y frecuencias de vibración armónicas para los isómeros con diferentes estructuras y en sus multiplicidades más estables obtenidos en este trabajo, como así también se reporta los valores de éstos parámetros obtenidos en otros trabajos.

La diferencia cuantitativa entre los distintos agregados se ve claramente mediante la descomposición de la energía de acuerdo al esquema de Morokuma-Ziegler [9-10]. Los valores obtenidos para cada término componente de la energía se presentan en las tablas 2, 6, 10, 14 y 18.

Las nanoestructuras de molibdeno analizadas en este estudio presentan un estado energético propio que constituye una información adicional para evaluar el isómero más estable, esta información es comparable a la reportada en trabajos experimentales y teóricos referida a los isómeros más abundantes. En las tablas 3, 7, 11, 15 y 19 se reporta la energía de atomización por átomo (EA/n) obtenida en este estudio, comparándosela con la obtenida en otros trabajos, también se reporta potencial de ionización (IP), afinidad electrónica (AE) y electronegatividad (χ) de las diferentes estructuras de todos los isómeros de Mo_n ($n= 2-6$). Esta información será utilizada en estudios de interacción con la molécula de hidrógeno en el próximo capítulo.

Finalmente se realiza un análisis de reactividad, reportándose en la tabla 20 potencial químico y dureza química de las nanoestructuras más estables de Mo_n ($n=2-6$).

En todas las tablas se resaltan los sistemas más estables.

3-3-1- Dímero

La figura 1 muestra que la estructura del dímero, Mo_2 , corresponde a un estado singlete, y en la tabla 1 se puede observar que presenta una distancia interatómica de 1.96 Å y una frecuencia vibracional de 523.1 cm^{-1} , que en comparación con los valores reportados experimentalmente, 1.94 Å y 477 cm^{-1} respectivamente [11], podemos decir que guardan una buena concordancia.

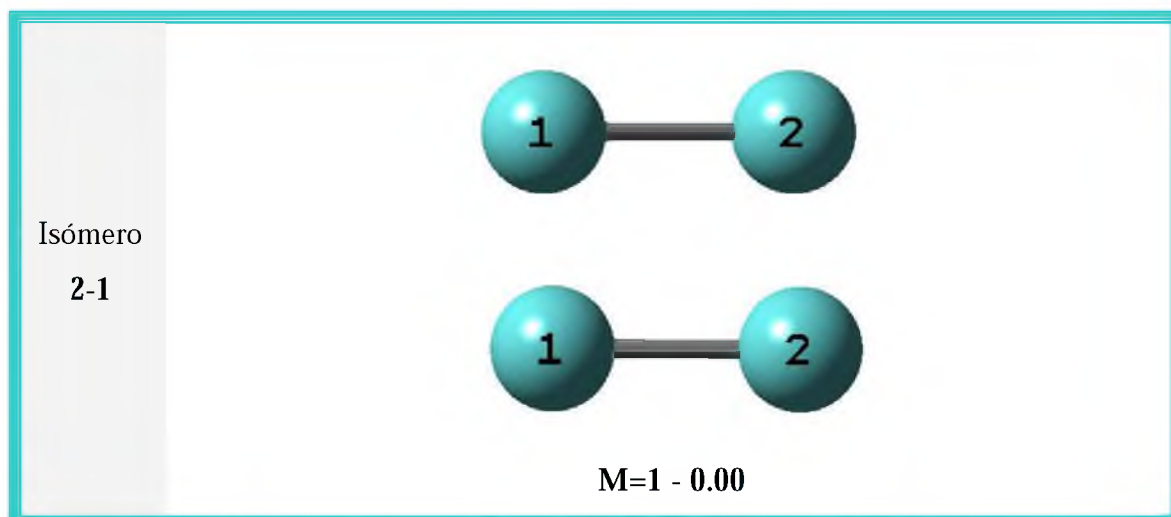


Figura 1: Estructura inicial, seguida de la optimizada, multiplicidad y energía relativa de Mo_2 .

Tabla 1: Comparación de distancia interatómica (R, en Å) y frecuencias vibracionales (Freq, en cm^{-1}) de Mo_2 , obtenidos en este trabajo, con los obtenidos en otros trabajos.

Isómero	R	Otros trabajos	Freq	Otros trabajos
2-1	1.96	1.97 ^[4] 1.80 ^[6] 1.65 ^[7] 1.94 ^[Exp.11]	523.1	552 ^[4] 477 ^[Exp.11]

En la tabla 2 podemos observar las diferentes contribuciones a la energía del Mo_2 .

Podemos ver en la tabla 3 que el dímero posee una energía de atomización por átomo de -2.29 eV con una diferencia de 0.1 eV del valor reportado experimentalmente (-2.19 eV) [11], también se reporta en la misma el potencial de ionización, afinidad electrónica y electronegatividad del Mo₂.

Tabla 2: Variación de los diferentes componentes de la energía de interacción (en eV) para Mo₂.

Isómero	M	ΔE_{pauli}	ΔV_{elect}	$\Delta E_{\text{estérica}}$	ΔE_{orb}	ΔE
2-1	1	38.308	-17.456	20.853	-33.007	-12.154

Tabla3: Energía de atomización por átomo (EA/n, en eV/at), potencial de ionización (PI, en eV), afinidad electrónica (AE, en eV) y electronegatividad (χ , en eV) del conformero estable de Mo₂ obtenido en este trabajo. Se comparan con resultados obtenidos por otros autores cuando estos están disponibles.

Isómero	M	EA/n	Otros trabajos	IP	AE	χ
2-1	1	2.29	2.67 ^[4] 2.54 ^[6] 2.22 ^[7] 2.19 ^[Exp.11]	6.969	0.648	3.809

3-3-2- Trímero

En el caso del trímero se han considerado 4 formas isoméricas planas del Mo₃ (figuras 2 a 5). En el isómero 3-1 podemos ver que la estructura más estable luego de la optimización, de acuerdo al orden energético corresponde a un triángulo equilátero con estado de espín triplete (ver figura 2). En el caso del triángulo con un ángulo obtuso (3-2) podemos observar que luego de la optimización la estructura más estable resulta ser la de un triángulo equilátero cuyo estado de espín corresponde a un triplete. La estructura más estable del isómero lineal (3-3) de Mo₃ se convierte en un triángulo isósceles luego de la optimización y presenta un estado de espín triplete. El triángulo isósceles con un ángulo agudo (3-4) permanece invariante a la optimización en su estructura energéticamente más estable.

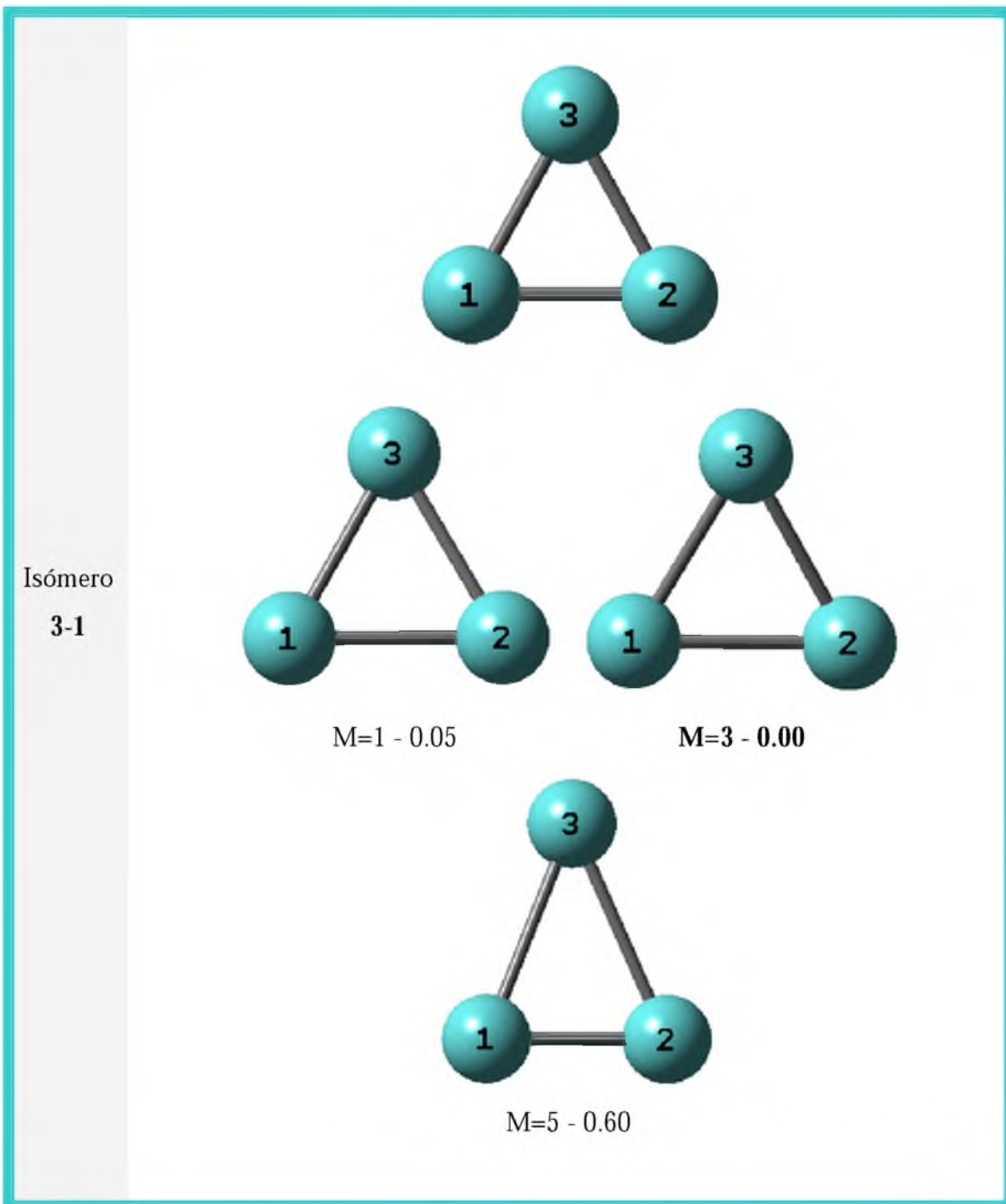


Figura 2: Estructura inicial del isómero 3-1, seguida de las optimizadas, multiplicidades (M) y energía relativa del Mo_3 .

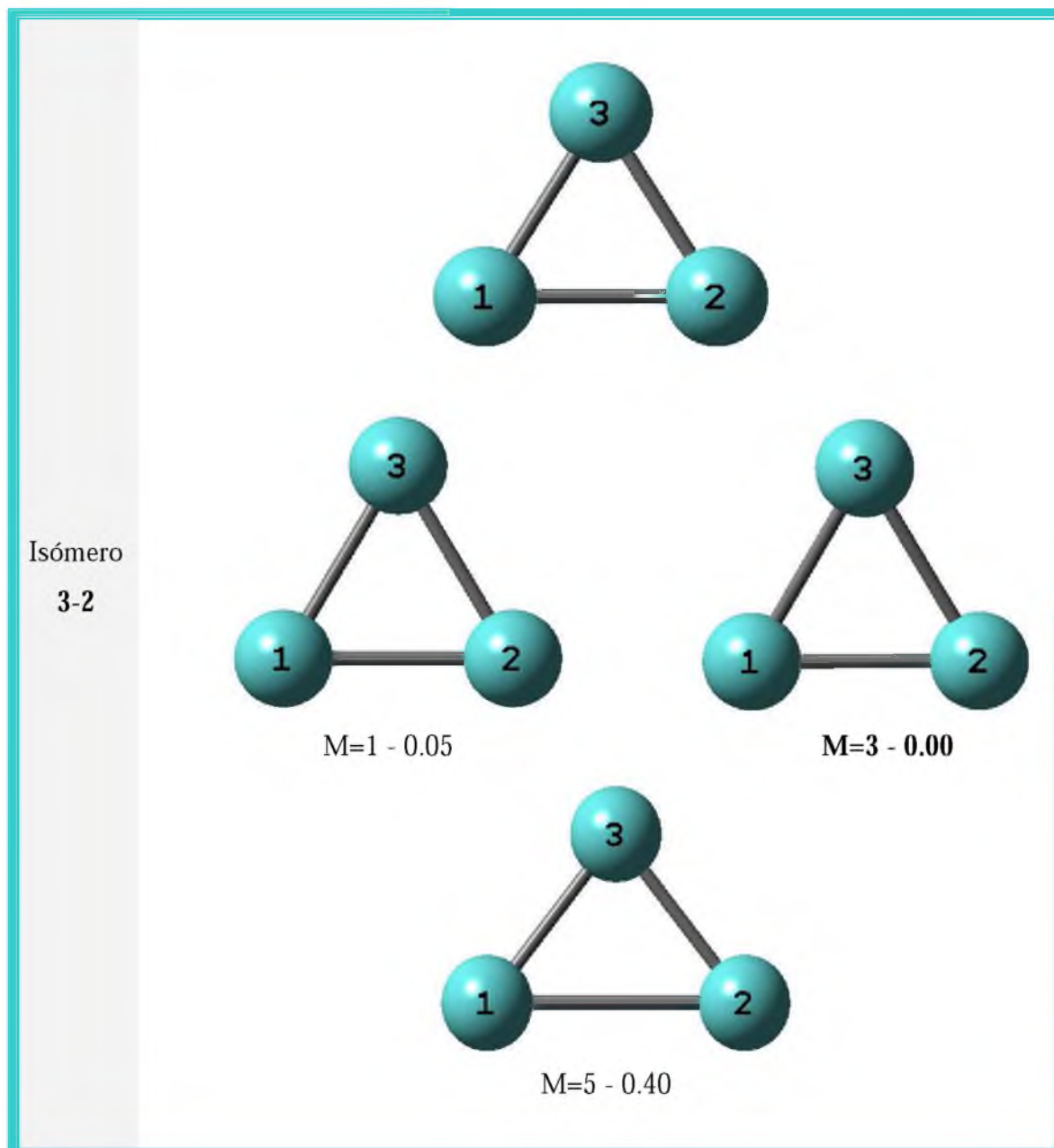


Figura 3: Estructura inicial del isómero 3-2, seguida de las optimizadas, multiplicidades (M) y energía relativa del Mo_3 .

Podemos observar las distancias de éstos isómeros en la tabla 4, donde podemos ver claramente que los isómeros 3-1 y 3-2, en la multiplicidad que minimiza la energía, corresponden a la misma estructura (triángulo equilátero); lo mismo ocurre con los isómeros 3-3 y 3-4 (que corresponden a un triángulo isósceles), por esta razón se descartan los isómeros 3-2 y 3-4 para estudios posteriores.

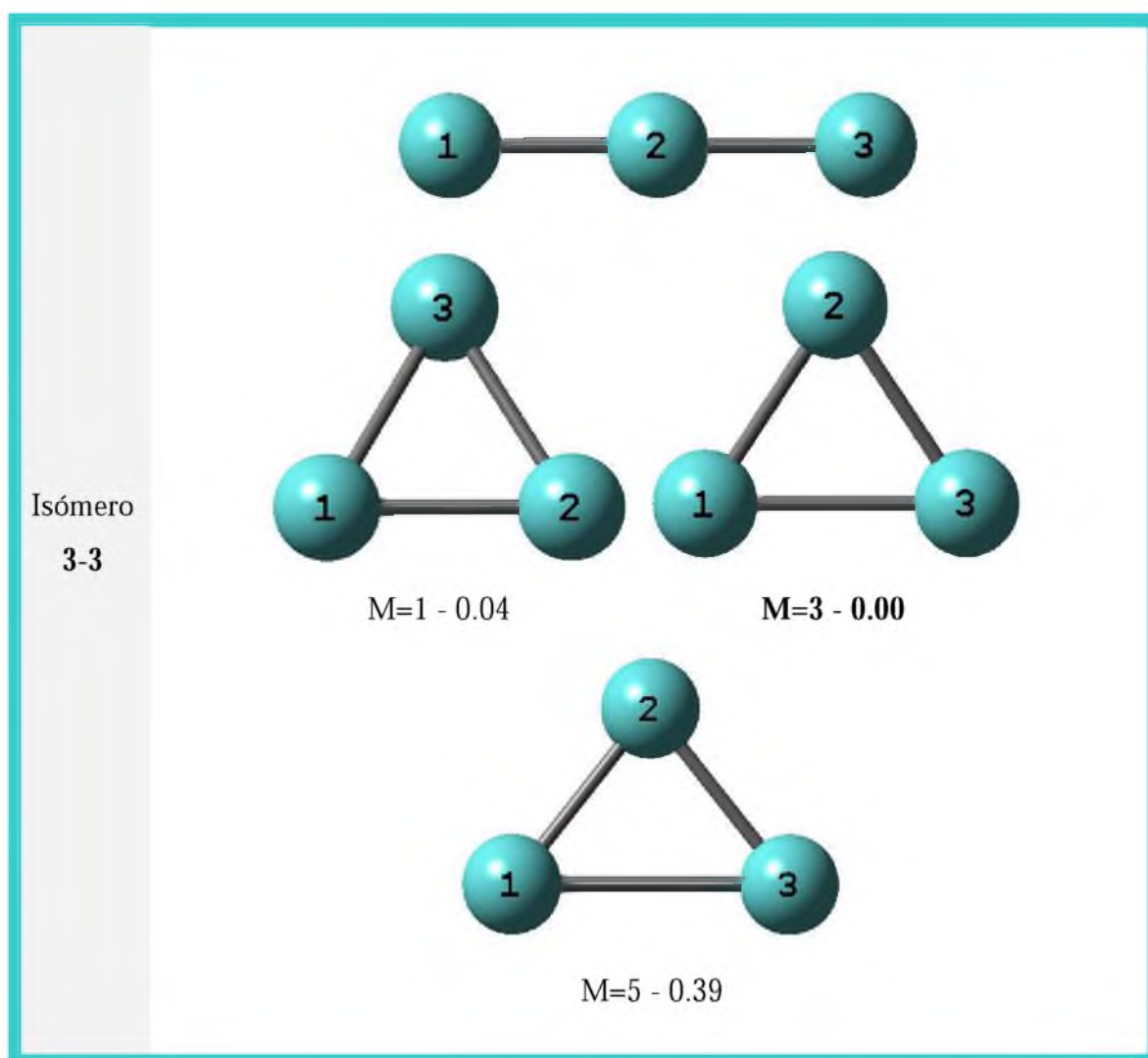


Figura 4: Estructura inicial del isómero 3-3, seguida de las optimizadas, multiplicidades (M) y energía relativa del Mo_3 .

De este análisis obtenemos que existen dos estructuras para el Mo_3 y ambas poseen una multiplicidad 3, en su estado más estable, de manera que en la tabla 5 se muestra, el promedio de las distancias interatómicas y frecuencias de vibración armónicas para ambas estructuras, obtenidos en este trabajo, como así también se reportan los valores de los mismos parámetros obtenidos en otros trabajos.

Observamos también que para el isómero 3-1 existe un excelente acuerdo en cuanto a la distancia interatómica promedio de 2.25 Å obtenida en este trabajo, con la encontrada en otro trabajo de 2.24 Å [4]. Podemos ver que las frecuencias son reales en todos los casos, lo que corrobora que cada sistema se encuentra en un mínimo local, y las mismas son similares a las encontradas en la referencia [4]. Como se puede observar

en la tabla 5 existe en general un muy buen acuerdo de nuestros resultados con los de otros trabajos.

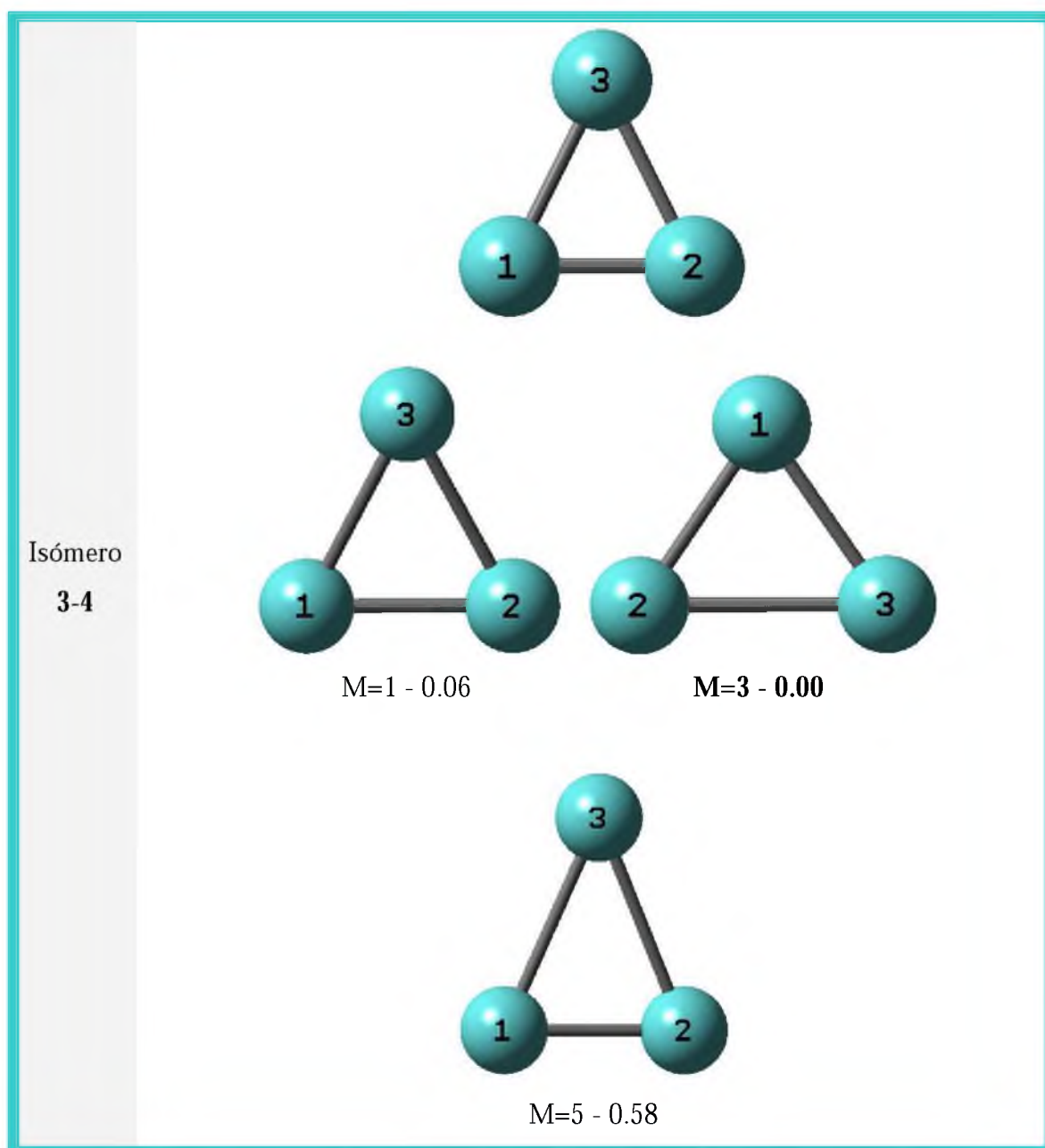


Figura 5: Estructura inicial del isómero 3-4, seguida de las optimizadas, multiplicidades (M) y energía relativa del Mo_3 .

Tabla 4: Multiplicidad (M) y distancia interatómica (R, en Å) para los diferentes conformeros de Mo₃ (figuras 2 a 5).

Isómero	M	R	Isómero	M	R
3-1	1	R _{1,2} = 2.24; R _{1,3} = R _{2,3} = 2.26	3-3	1	R _{1,2} = R _{2,3} = 2.24; R _{1,3} = 2.28
	3	R _{1,2} = R _{1,3} = R _{2,3} = 2.25		3	R _{1,2} = R _{2,3} = 2.19; R _{1,3} = 2.44
	5	R _{1,2} = 2.04; R _{1,3} = R _{2,3} = 2.60		5	R _{1,2} = R _{2,3} = 2.21; R _{1,3} = 2.77
3-2	1	R _{1,2} = 2.28; R _{1,3} = R _{2,3} = 2.24	3-4	1	R _{1,2} = 2.13; R _{1,3} = R _{2,3} = 2.34
	3	R _{1,2} = R _{1,3} = R _{2,3} = 2.25		3	R _{1,2} = R _{1,3} = 2.19; R _{2,3} = 2.44
	5	R _{1,2} = 2.77; R _{1,3} = R _{2,3} = 2.21		5	R _{1,2} = 2.04; R _{1,3} = R _{2,3} = 2.60

Tabla 5: Comparación de distancia interatómica promedio (<R>, en Å) y frecuencias vibracionales (Freq., en cm⁻¹) de los isómeros estables de Mo₃, obtenidos en este trabajo con los obtenidos en otros trabajos.

Isómero	M	<R>	Otros trabajos	Freq.	Otros trabajos
3-1	3	2.25	2.24 ^[4]	241.4, 242.3, 400.7	271, 271, 446 ^[4]
3-3	3	2.32	2.30 ^[4] 2.14 ^[6] 2.19 ^[7]	73.9, 223.9, 394.8	82, 251, 442 ^[4]

En la tabla 6 podemos observar que la contribución energética de Pauli es mayor en el isómero 3-1, 55.794 eV (con una diferencia de 1.216 eV respecto de la siguiente), lo que se contrarresta con la menor repulsión electrostática, -28.281 eV, la suma de estas contribuciones nos da el mayor valor de la interacción estérica en este isómero, -27.513 eV (con una diferencia de 0.513 eV del isómero 3-3), lo que nos llevaría a pensar que el mismo resulta menos estable que el isómero 3-3, sin embargo una vez que se produce la relajación del sistema se obtiene la energía de interacción orbital, la cual como podemos observar es menor en el isómero 3-1, lo que da como resultado el menor valor de energía total, -18.453 eV, y por tanto la mayor estabilidad en esta estructura.

Tabla 6: Variación de los diferentes componentes de la energía de interacción (en eV) para los agregados estables de Mo₃ encontrados en este trabajo.

Isómero	M	ΔE_{Pauli}	ΔV_{elect}	$\Delta E_{\text{estérica}}$	ΔE_{orb}	ΔE
3-1	3	55.794	-28.281	27.513	-45.965	-18.453
3-3	3	54.578	-27.578	27.000	-45.444	-18.444

Podemos observar en la tabla 7 que los valores de la energía de atomización por átomo para cada estructura estudiada son muy similares, y al compararlas con las obtenidas por otros autores guardan un buen acuerdo con una diferencia de 0.71 eV para el isómero 3-1 [4] y una diferencia en el rango de 0.11 a 0.68 eV para el isómero 3-2 [4, 6, 7]. En cuanto al potencial de ionización, la afinidad electrónica y la electronegatividad podemos ver que ambos isómeros poseen valores muy similares con diferencias de 0.005 eV en IP, 0.059 eV en AE, y 0.032 eV en χ respectivamente.

Tabla7: Energía de atomización por átomo (EA/n, en eV/at), potencial de ionización (PI, en eV), afinidad electrónica (AE, en eV) y electronegatividad de los conformeros más estables de Mo₃ obtenidos en este trabajo. Se comparan con resultados obtenidos por otros autores cuando están disponibles.

Isómero	M	EA/n	Otros trabajos	IP	AE	χ
3-1	3	2.37	3.08 ^[4]	5.484	1.120	3.302
3-3	3	2.36	3.04 ^[4] 2.25 ^[6] 1.68 ^[7]	5.479	1.061	3.270

3-3-3- Tetrámero

Para los isómeros del Mo₄ se han considerado seis estructuras (Figuras 6-11) de las cuales tenemos cuatro bidimensionales (4-1, 4-4, 4-5 y 4-6) las que son convertidas a tridimensionales luego de la optimización en sus estructuras energéticamente más estables, excepto para el caso del rombo (4-5) que permanece invariante, y dos tridimensionales (4-2 y 4-3) quienes mantienen su estructura luego de ser optimizadas.

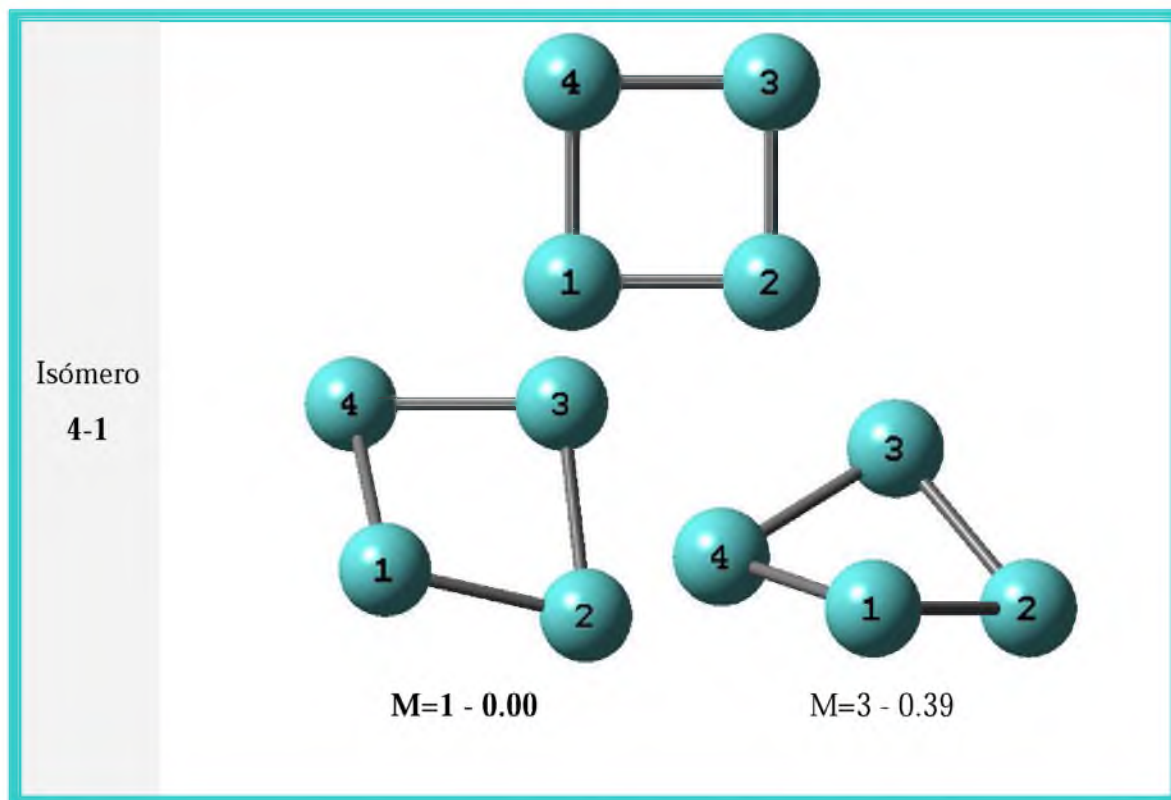


Figura 6: Estructura inicial del isómero 4-1, seguida de las optimizadas, multiplicidades (M) y energía relativa del Mo₄.

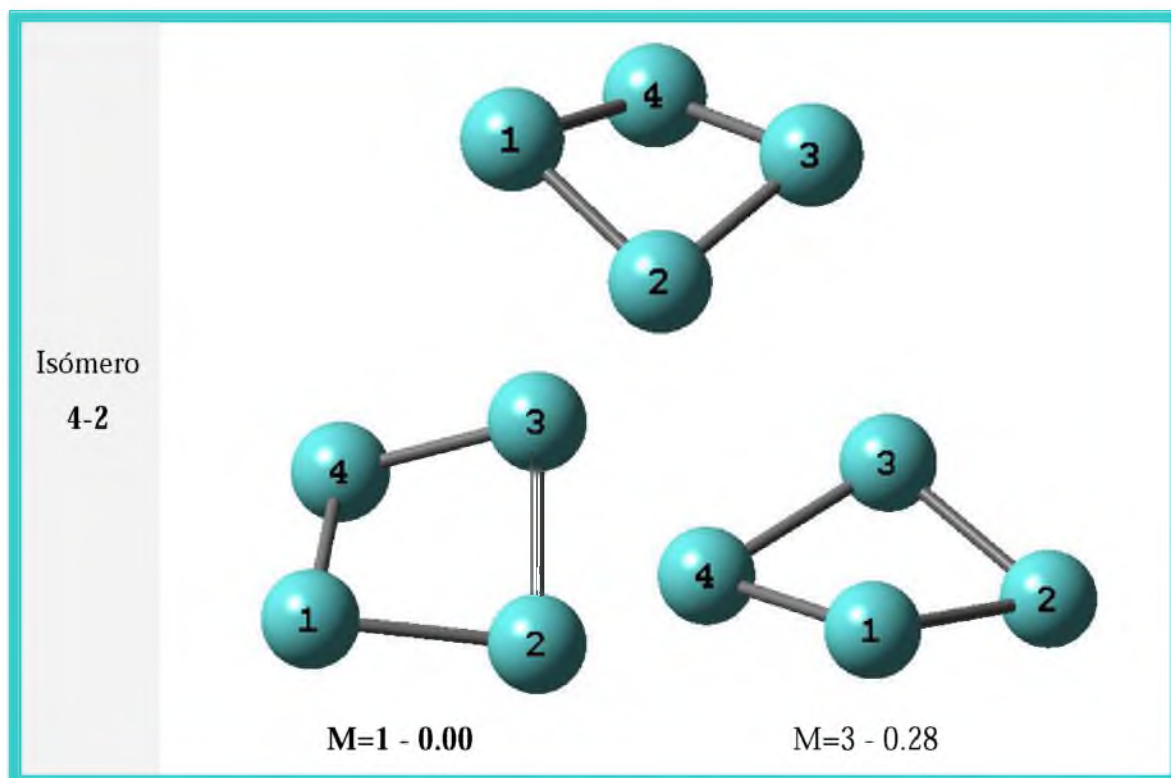


Figura 7: Estructura inicial del isómero 4-2, seguida de las optimizadas, multiplicidades (M) y energía relativa del Mo₄.

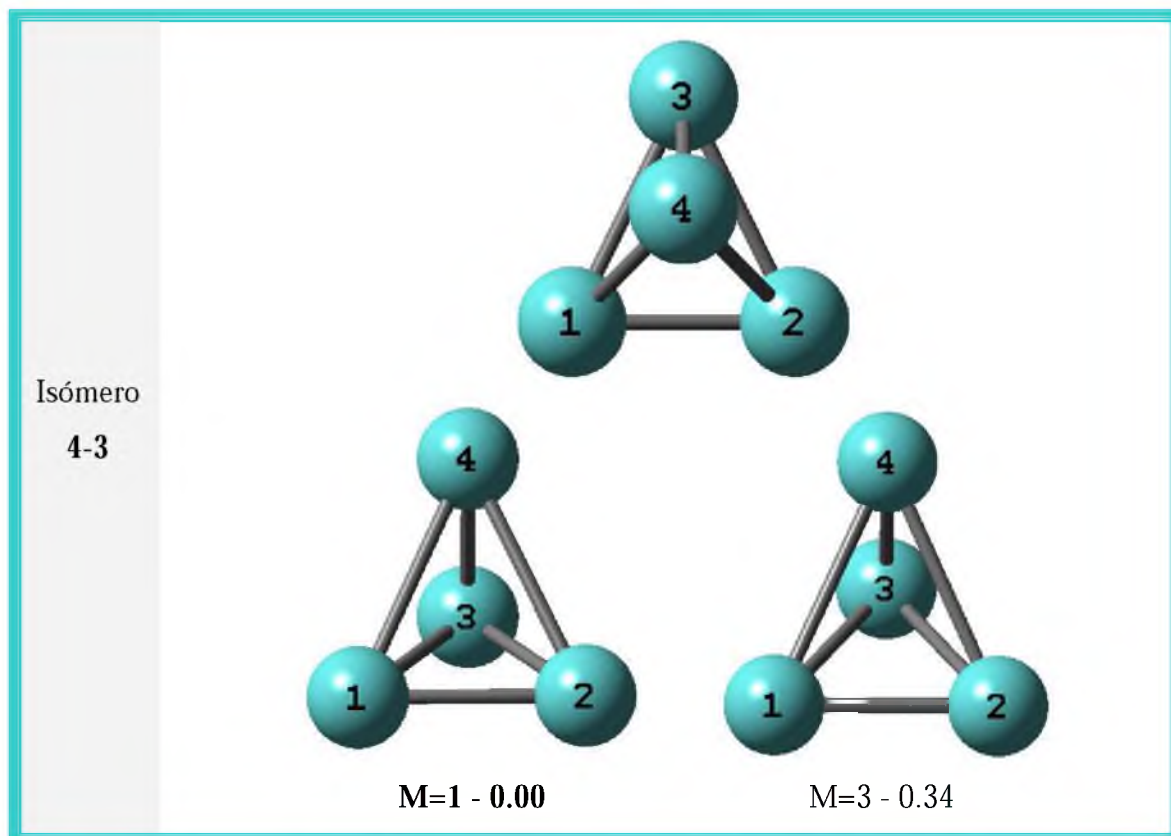


Figura 8: Estructura inicial del isómero 4-3, seguida de las optimizadas, multiplicidades (M) y energía relativa del Mo_4 .

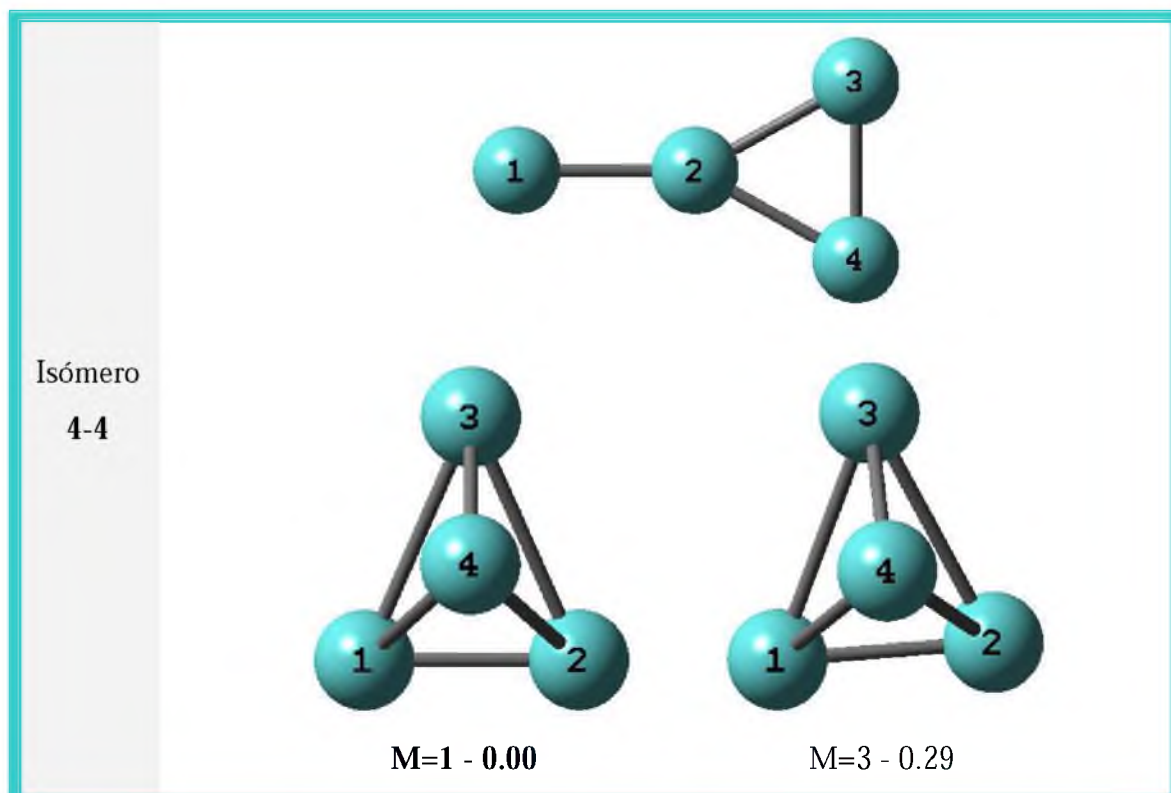


Figura 9: Estructura inicial del isómero 4-4, seguida de las optimizadas, multiplicidades (M) y energía relativa del Mo_4 .

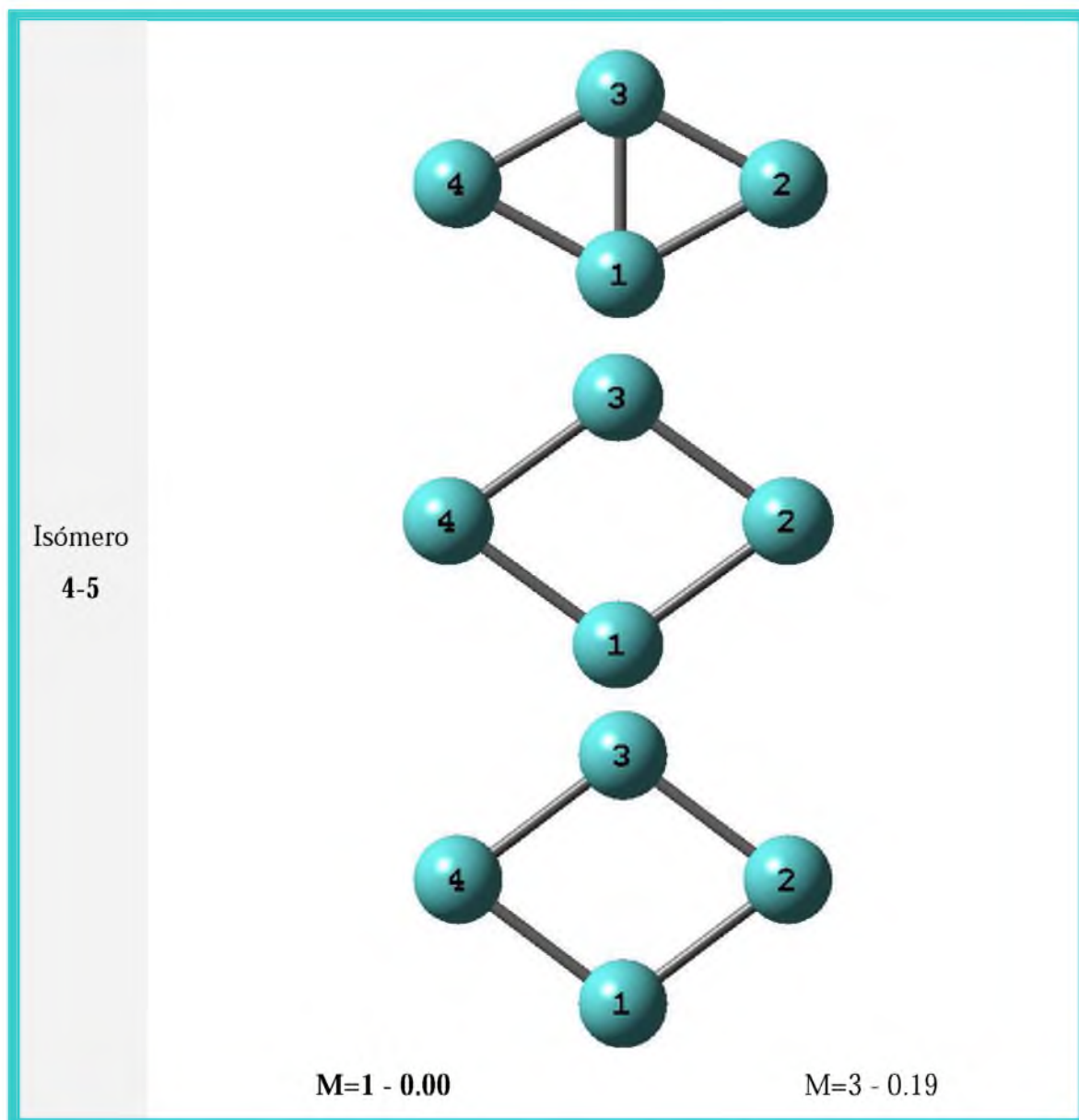


Figura 10: Estructura inicial del isómero 4-5, seguida de las optimizadas, multiplicidades (M) y energía relativa del Mo_4 .

También podemos ver que en la mayoría de los casos la estructura más estable luego de la optimización corresponde a un estado de excitación singlete, excepto en el isómero 4-6 (figura 11) que posee un estado de espín triplete en su estructura energéticamente más estable. Se puede observar en las figuras 6 y 7 que los isómeros 4-1 y 4-2 adoptan la misma estructura mariposa final, si bien existe una pequeña diferencia en cuanto a las distancias interatómicas de ambos isómeros (ver tabla 8), estos presentan energías de atomización iguales. El isómero 4-6 en la figura 11 nos muestra que posee también una estructura mariposa final, igual al isómero 4-1 (ver tabla

8). Los isómeros 4-3 y 4-4 adoptan una forma piramidal en su estructura más estable (ver figuras 8 y 9), esto también puede verse claramente en la tabla 8, donde se presentan las distancias interatómicas de los distintos isómeros de Mo_4 . Para estudios posteriores se descartan los isómero 4-2 y 4-4, por poseer la misma estructura final que los sistemas 4-1 y 4-3 respectivamente.

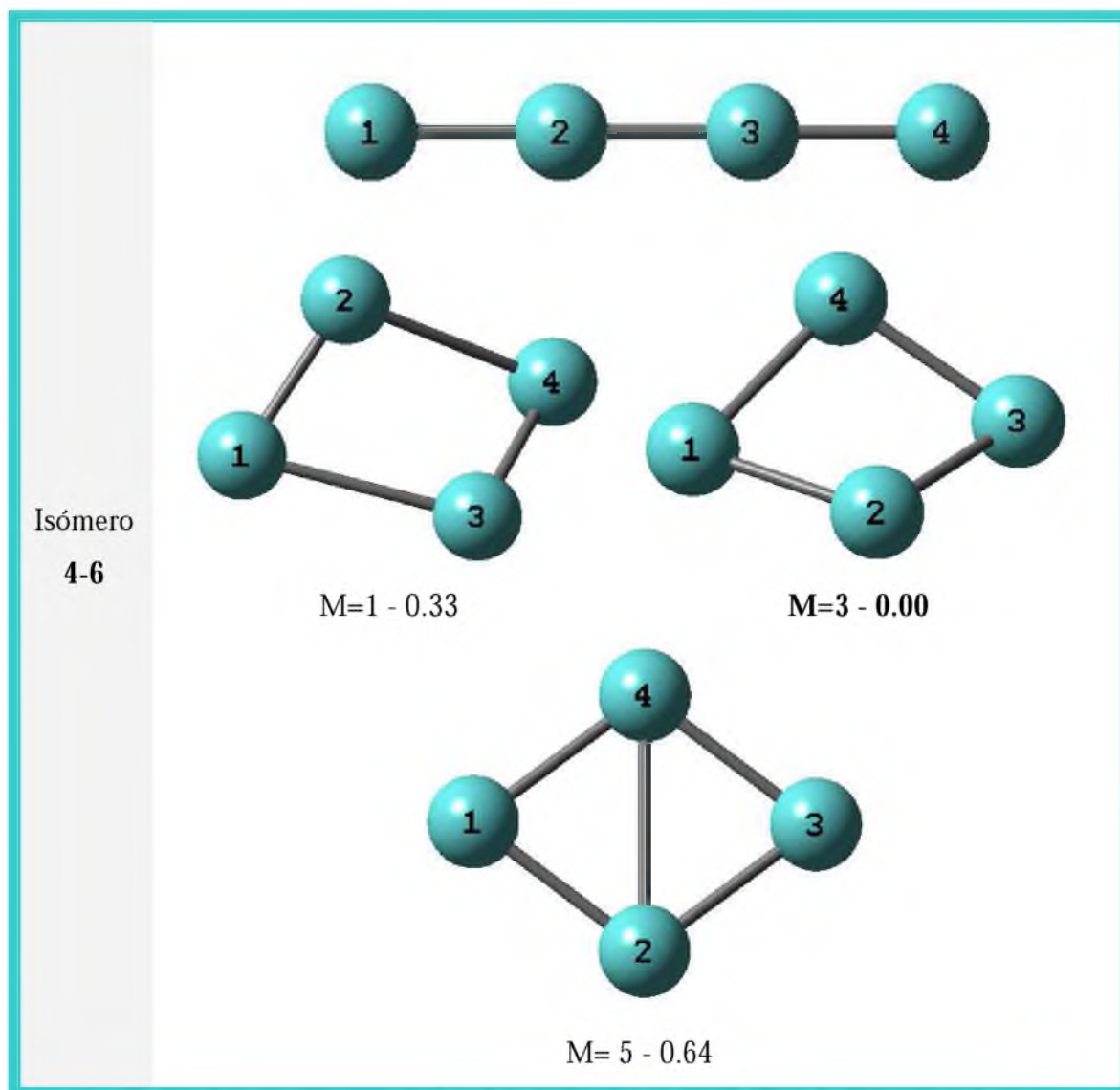


Figura 11: Estructura inicial del isómero 4-6, seguida de las optimizadas, multiplicidades (M) y energía relativa del Mo_4 .

Observamos en la tabla 9 que el isómero 4-1 posee la menor distancia interatómica promedio de 2.27 Å y en el caso del isómero 4-3 podemos comparar la distancia interatómica promedio obtenida por nosotros con la obtenida en otro trabajo [7]. En todos los casos las frecuencias resultan ser reales.

Tabla 8: Distancia interatómica $R_{\text{Mo-Mo}}$ y multiplicidad (M) para los diferentes conformeros de Mo_4 (figuras 6 a11).

Isómero	M	$R_{\text{Mo-Mo}}$ (Å)
4-1	1	$R_{1-2} = R_{3-4} = 2.25$; $R_{1-4} = R_{2-3} = 2.29$
	3	$R_{1-2} = R_{1-4} = R_{2-3} = R_{3-4} = 2.27$
4-2	1	$R_{1-2} = R_{1-4} = R_{2-3} = R_{3-4} = 2.25$
	3	$R_{1-2} = R_{3-4} = 2.30$; $R_{1-4} = R_{2-3} = 2.25$
4-3	1	$R_{1-2} = R_{3-4} = 2.10$; $R_{1-3} = R_{1-4} = R_{2-3} = R_{2-4} = 2.70$
	3	$R_{1-2} = 2.18$; $R_{1-3} = R_{1-4} = R_{2-3} = R_{2-4} = 2.63$; $R_{3-4} = 2.13$
4-4	1	$R_{1-2} = R_{3-4} = 2.10$; $R_{1-3} = R_{1-4} = R_{2-3} = R_{2-4} = 2.70$
	3	$R_{1-2} = R_{3-4} = 2.12$; $R_{1-3} = R_{1-4} = R_{2-3} = R_{2-4} = 2.69$
4-5	1	$R_{1-2} = R_{1-4} = R_{2-3} = R_{3-4} = 2.29$
	3	$R_{1-2} = R_{1-4} = R_{2-3} = R_{3-4} = 2.28$
4-6	1	$R_{1-2} = R_{3-4} = 2.06$; $R_{1-3} = R_{2-4} = 2.67$
	3	$R_{1-2} = R_{3-4} = 2.25$; $R_{1-4} = R_{2-3} = 2.29$
	5	$R_{1-2} = R_{1-4} = R_{2-3} = R_{3-4} = 2.27$; $R_{2-4} = 2.71$

Tabla 9: Comparación de distancia interatómica promedio ($\langle R \rangle$, en Å) y frecuencias vibracionales (Freq., en cm^{-1}) de los isómeros estables de Mo_4 , obtenidos en este trabajo con los obtenidos en otros trabajos

Isómero	M	$\langle R \rangle$	Otros trabajos	Freq.	Otros trabajos
4-1	1	2.27	---	7.2, 96.3, 226.5, 280.8, 303.2, 351.5	---
4-3	1	2.50	2.42 ^[1] 2.20 ^[3] 2.54 ^[4]	53.9, 127.5, 159.3, 183.9, 362.5, 407.1	181, 182, 255, 364, 364, 405 ^[1]
4-5	1	2.29	2.54 ^[3]	34.4, 197.3, 237.3, 261.8, 320.0, 358.1	---
4-6	3	2.27	---	132.9, 136.1, 171.8, 188.9, 404.2, 422.7	---

En la tabla 10 observamos que el isómero 4-1 posee el mayor valor de la interacción estérica (proveniente de la suma de ΔE_{Pauli} y ΔV_{elect}), con una diferencia de 0.999 eV respecto al conformero 4-3. Sin embargo luego de la relajación del sistema obtenemos el menor valor de la energía de interacción orbital -67.161, razón por la que obtenemos la mayor estabilidad energética en este isómero con una energía total de -26.506 eV encontrándose una diferencia de 0.188 eV con la estructura más próxima.

Tabla 10: Variación de los diferentes componentes de la energía de interacción (en eV) para los agregados estables de Mo_4 encontrados en este trabajo.

Isómero	M	ΔE_{Pauli}	ΔV_{elect}	$\Delta E_{\text{estérica}}$	ΔE_{orb}	ΔE
4-1	1	82.137	-41.483	40.654	-67.161	-26.506
4-3	1	80.4626	-40.807	39.655	-65.973	-26.318
4-5	1	76.7916	-38.774	38.018	-64.253	-26.236
4-6	3	79.1459	-40.016	39.130	-65.357	-26.227

Podemos ver en la tabla 11 que el isómero 4-1 corresponde a la estructura más estable, con una energía de atomización por átomo de 2.84 eV. Es importante resaltar que no se ha reportado estudios que indiquen una estabilidad especial para esta geometría. En el caso del isómero 4-3 podemos observar que existe una diferencia de 0.04 eV en cuanto al valor de la energía de atomización obtenida por nosotros, 2.79 eV, con la obtenida en otro trabajo [6]. También pueden verse en la tabla 11, los valores de potenciales de ionización, afinidades electrónicas y electronegatividades, encontrándose como sistema más electronegativo al isómero 4-5.

Tabla 11: Energía de atomización por átomo (EA/n, en eV/at), potencial de ionización (PI, en eV), afinidad electrónica (AE, en eV) y electronegatividad (χ , en eV) de los conformeros estables de Mo_4 obtenidos en este trabajo. Se comparan con resultados obtenidos por otros autores cuando estos están disponibles.

Isómero	M	EA/n	Otros trabajos	IP	AE	χ
4-1	1	2.84		5.268	1.401	3.334
4-3	1	2.79	3.75 ^[4] 2.83 ^[6] 2.46 ^[7]	5.231	0.622	2.926
4-5	1	2.77	2.54 ^[6]	5.586	1.392	3.489
4-6	3	2.77		5.207	0.780	2.993

3-3-4- Pentámero

Las figuras 12 a 16 muestran los 5 isómeros de Mo_5 estudiados. De los cuales 5-1 y 5-2 presentan estructuras tridimensionales, 5-3, 5-4 y 5-5 representan estructuras planas inicialmente.

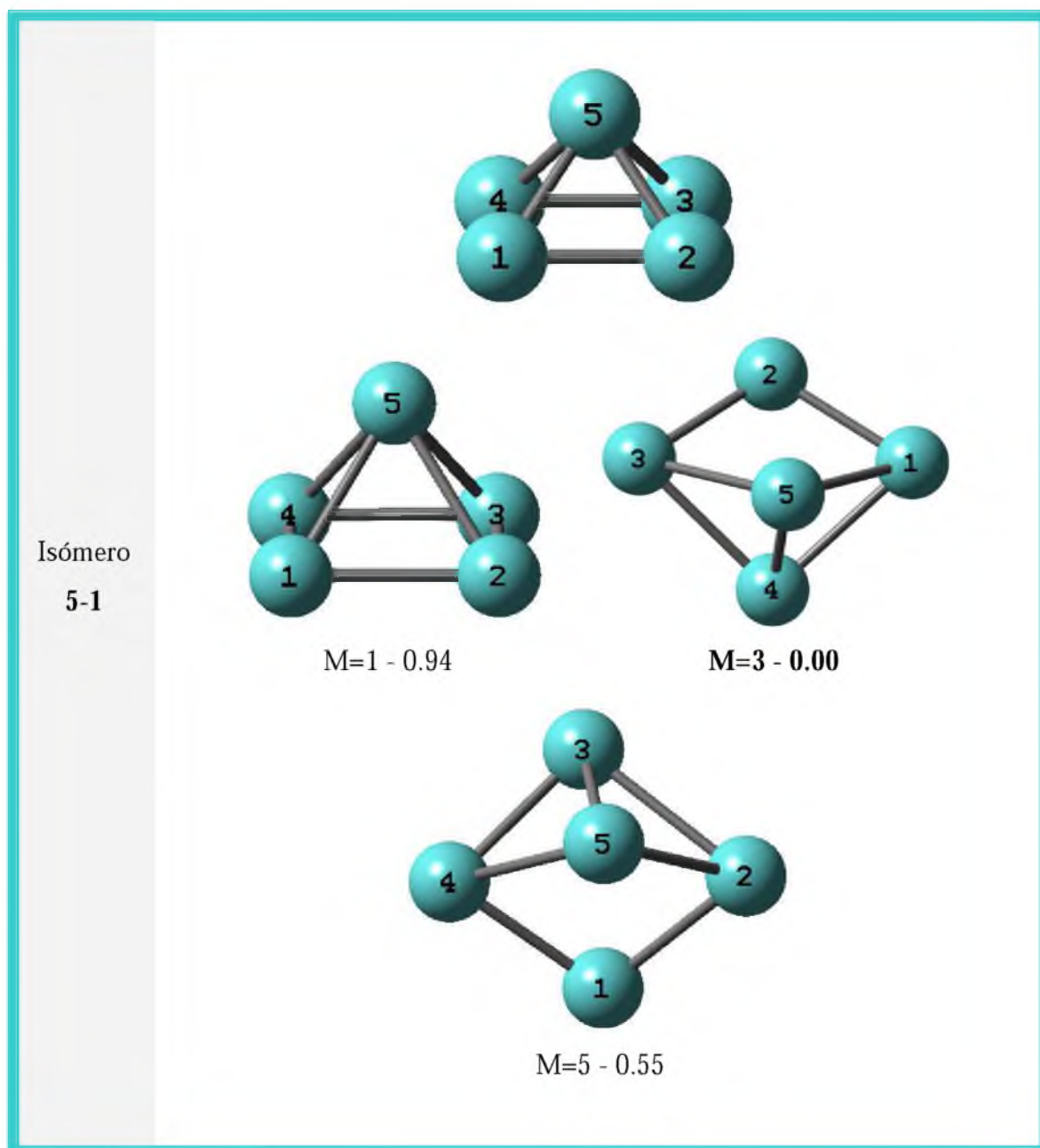


Figura 12: Estructura inicial del isómero 5-1, seguida de las optimizadas, multiplicidades (M) y energía relativa del Mo_5 .

Podemos observar que los isómeros 5-3 y 5-4 adoptan una forma tridimensional luego de la optimización, mientras que el isómero 5-5 mantiene su estructura pentagonal inicial. Se puede observar también en las figuras 12 a 14 que los isómeros 5-1, 5-2 y 5-3 en su estado más estable corresponden a un estado triplete y adoptan la misma estructura final, por esta razón descartaremos los isómeros 5-2 y 5-3 para estudios posteriores.

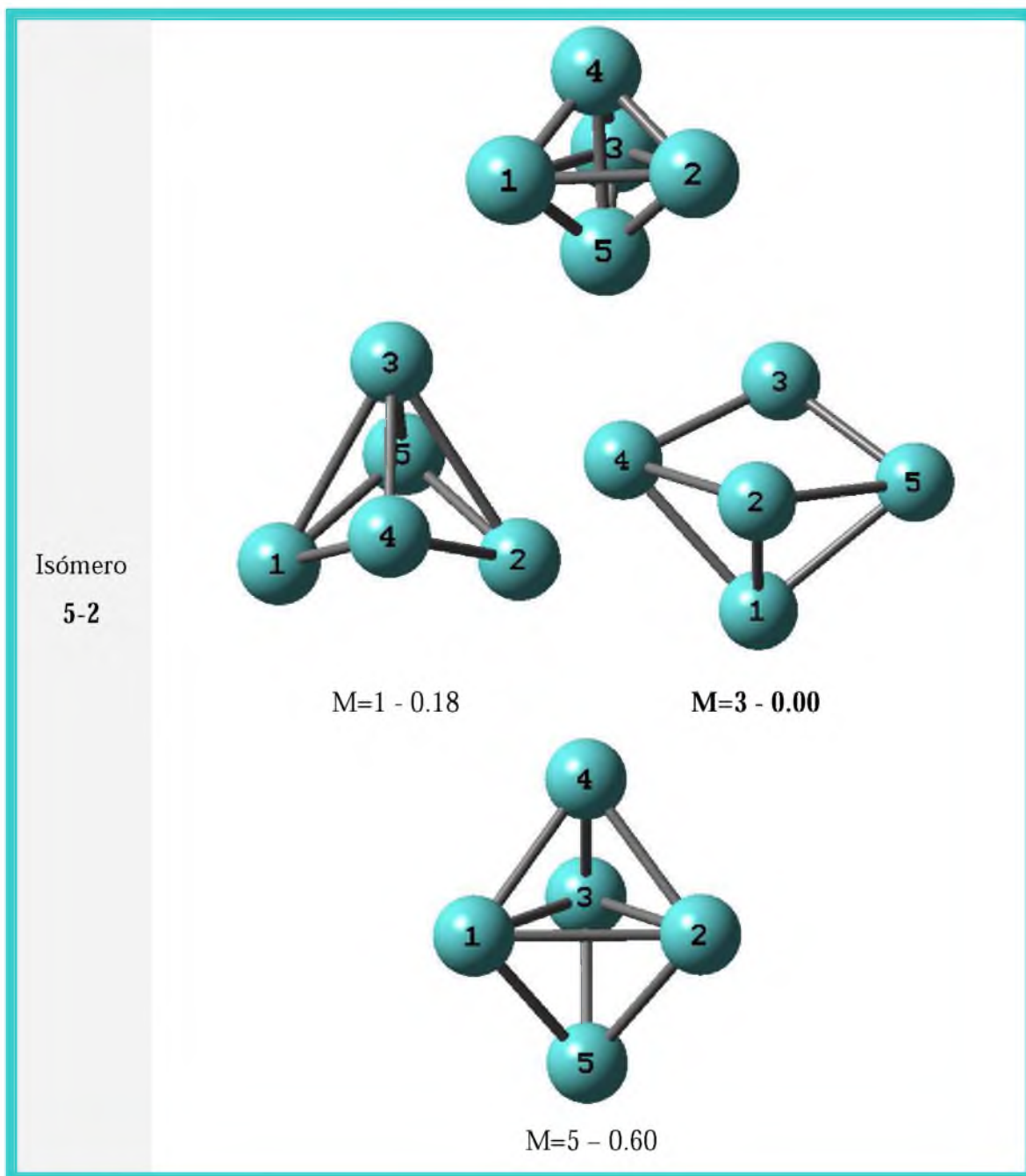


Figura 13: Estructura inicial del isómero 5-2, seguida de las optimizadas, multiplicidades (M) y energía relativa del Mo_5 .

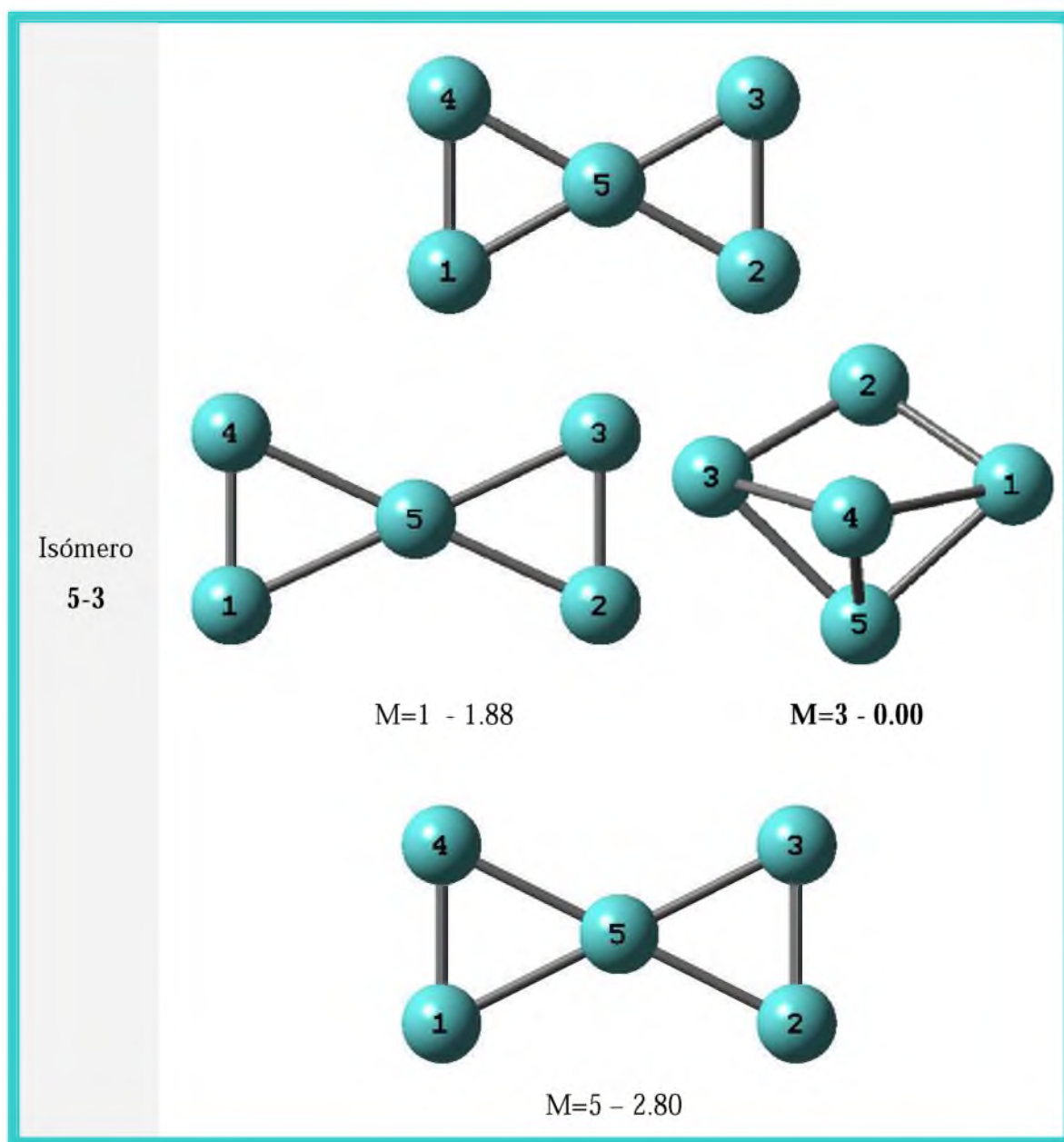


Figura 14: Estructura inicial del isómero 5-3, seguida de las optimizadas, multiplicidades (M) y energía relativa del Mo_5 .

Los isómeros 5-4 y 5-5 (figuras 15 y 16) presentan un estado singlete en su estructura energéticamente más estable.

Las distancias interatómicas de todos los isómeros se pueden observar en la tabla 12.

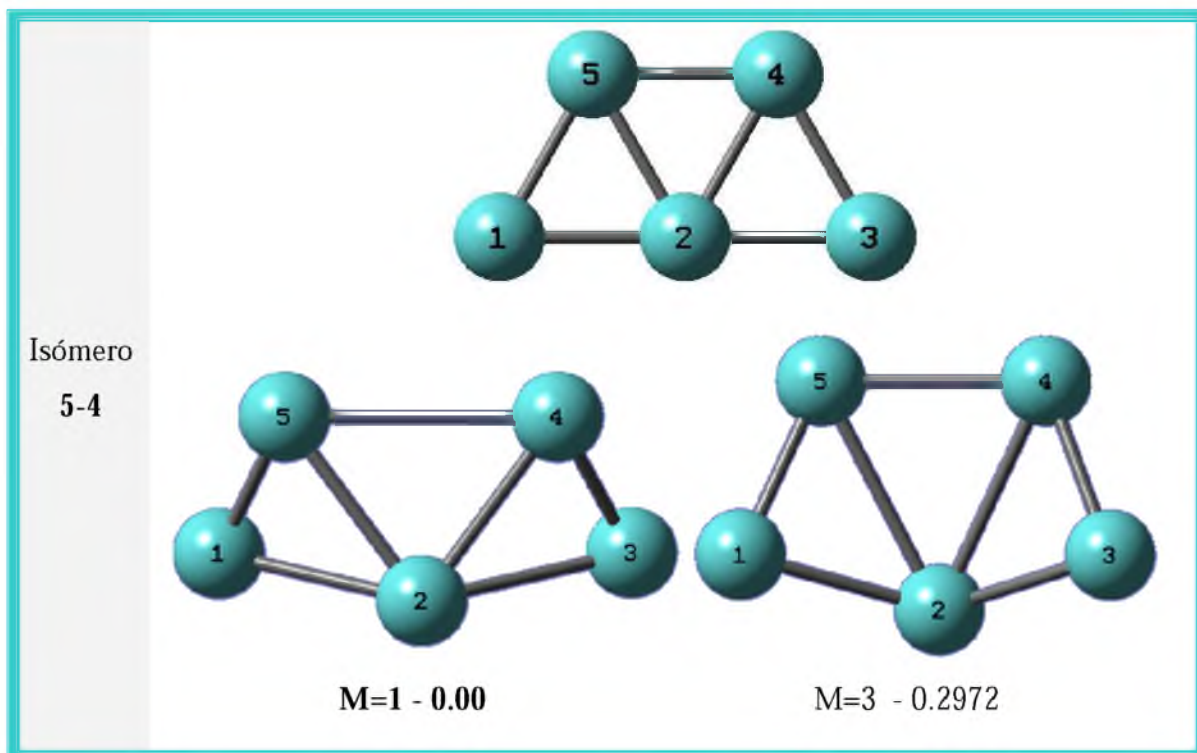


Figura 15: Estructura inicial del isómero 5-4, seguida de las optimizadas, multiplicidades (M) y energía relativa del Mo₅.

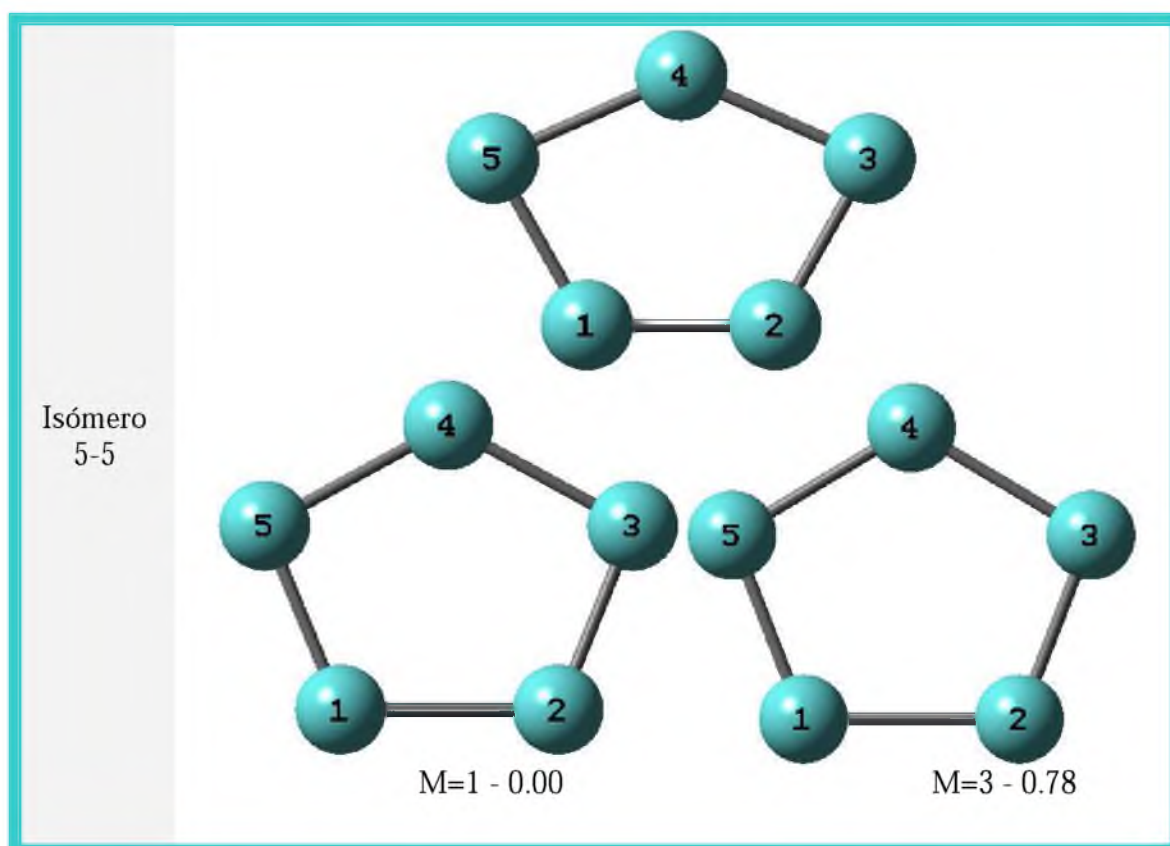


Figura 16: Estructura inicial del isómero 5-5, seguida de las optimizadas, multiplicidades y energía relativa del Mo₅.

Podemos ver en la tabla 13 que el isómero 5-1 posee una distancia promedio de 2.47 Å que guarda excelente concordancia con la distancia promedio de 2.48 Å obtenida en otro estudio teórico [7]. Se encontraron frecuencias reales en todos los casos. Las mismas no pudieron ser comparadas debido a la falta de información existente sobre éstos sistemas en la literatura.

Tabla 12: Distancia interatómica R_{Mo-Mo} y multiplicidad (M) para los diferentes conformeros de Mo_5 (figuras 12 a 16)

Isómero	M	R_{Mo-Mo} (Å)
5-1	1	$R_{1-2} = R_{1-4} = R_{2-3} = R_{3-4} = 2.44$; $R_{1-5} = R_{2-5} = R_{3-5} = R_{4-5} = 2.45$
	3	$R_{1-2} = R_{2-3} = 2.30$; $R_{1-4} = R_{1-5} = R_{3-4} = R_{3-5} = 2.51$; $R_{2-4} = R_{2-5} = 2.95$; $R_{4-5} = 2.21$
	5	$R_{1-2} = R_{1-4} = R_{2-5} = R_{3-4} = 2.31$; $R_{1-5} = 2.90$; $R_{2-3} = R_{4-5} = 2.58$; $R_{3-5} = 2.50$
5-2	1	$R_{1-2} = R_{1-3} = R_{2-3} = 2.84$; $R_{1-4} = R_{1-5} = R_{2-4} = R_{2-5} = R_{3-4} = R_{3-5} = 2.35$
	3	$R_{1-2} = 2.21$; $R_{1-3} = R_{2-3} = 2.95$; $R_{1-4} = R_{2-5} = 2.50$; $R_{1-5} = R_{2-4} = 2.51$; $R_{3-4} = R_{3-5} = 2.30$
	5	$R_{1-2} = 2.72$; $R_{1-3} = R_{2-3} = 2.87$; $R_{1-4} = R_{1-5} = R_{2-4} = 2.40$; $R_{3-4} = R_{3-5} = 2.36$
5-3	1	$R_{1-4} = R_{2-3} = 2.11$; $R_{1-5} = R_{2-5} = R_{3-5} = R_{4-5} = 2.47$
	3	$R_{1-2} = R_{2-3} = 2.30$; $R_{1-4} = R_{1-5} = R_{3-4} = R_{3-5} = 2.51$; $R_{2-5} = 2.95$; $R_{4-5} = 2.21$
	5	$R_{1-4} = R_{2-3} = 2.18$; $R_{1-5} = R_{2-5} = R_{3-5} = R_{4-5} = 2.44$
5-4	1	$R_{1-2} = R_{2-3} = 2.56$; $R_{3-4} = R_{5-1} = 2.08$; $R_{2-4} = R_{5-2} = 2.49$; $R_{4-5} = 2.95$
	3	$R_{1-2} = R_{2-3} = 2.37$; $R_{1-5} = R_{3-4} = 2.14$; $R_{2-4} = R_{2-5} = 2.82$; $R_{4-5} = 2.51$
5-5	1	$R_{1-2} = 2.37$; $R_{1-5} = R_{2-3} = 2.16$; $R_{3-4} = R_{4-5} = 2.29$
	3	$R_{1-2} = 2.38$; $R_{1-5} = R_{2-3} = 2.17$; $R_{3-4} = R_{4-5} = 2.30$

Tabla 13: Comparación de distancia interatómica promedio ($\langle R \rangle$, en Å) y frecuencias vibracionales (Freq., en cm^{-1}) de los isómeros estables de Mo_5 obtenidos en este trabajo, con los obtenidos por otros autores cuando estos están disponibles.

Isómero	M	$\langle R \rangle$	Otros trabajos	Freq.
5-1	3	2.47	2.43 ^[6] 2.48 ^[7]	51.8, 120.7, 123.0, 148.8, 179.2, 230.3, 300.8, 307.4, 385.5
5-4	1	2.22		55.8, 71.5, 118.6, 137.2, 253.4, 254.8, 278.6, 341.7, 363.4
5-5	1	2.46	2.38 ^[6] 2.50 ^[7]	46.5, 48.0, 99.7, 109.6, 178.3, 183.5, 245.8, 419.5, 423.5

En la tabla 14 encontramos, que el isómero 5-1 presenta un valor de interacción estérica de 50.987 eV, con una diferencia de 0.275 eV respecto al siguiente isómero, 5-4. Podemos observar que los valores de la energía de interacción orbital de los isómeros 5-1 y 5-5 son muy próximos, con una diferencia de 0.182 eV, sin embargo dado que el sistema 5-5 posee el valor más alto de la interacción estérica, 52.506 eV, resulta corresponder al sistema menos estable. La estructura de menor energía corresponde al isómero 5-1 con una energía total de -34.372 eV.

Tabla 14: Variación de los diferentes componentes de la energía de interacción (en eV) para los agregados estables de Mo_5 encontrados en este trabajo.

Isómero	M	ΔE_{Pauli}	ΔV_{elect}	$\Delta E_{\text{estérica}}$	ΔE_{orb}	ΔE
5-1	3	105.662	-54.675	50.987	-85.359	-34.372
5-4	1	101.911	-51.199	50.712	-83.966	-33.254
5-5	1	104.196	-51.886	52.310	-85.559	-33.249

Podemos ver en la tabla 15 que al isómero 5-1 le corresponde el mayor valor de la energía de atomización, 3.09 eV, con una diferencia de 0.25 eV respecto a otro estudio teórico [6]. La tabla 15 también nos muestra los potenciales de ionización, afinidades electrónicas y electronegatividades de los isómeros estables estudiados. Encontramos como más electronegativo al isómero 5-1.

Tabla15: Energía de atomización por átomo (EA/n, en eV/at), potencial de ionización (PI, en eV), afinidad electrónica (AE, en eV) y electronegatividad (χ , en eV) de los conformeros estables de Mo₅ obtenidos en este trabajo. Se comparan con resultados obtenidos por otros autores cuando estos están disponibles.

Isómero	M	EA/n	Otros trabajos	IP	AE	χ
5-1	3	3.09	2.84 ^[6] 2.26 ^[7]	4.901	1.159	3.030
5-4	1	2.82		3.882	1.377	2.629
5-5	1	2.10	2.67 ^[6] 2.50 ^[7]	3.877	1.488	2.682

3-3-5- Hexámero

La figuras 17 a 20 representan 4 formas isoméricas de Mo₆, 6-1 estructura tridimensional y 6-2, 6-3, 6-4 estructuras planas. Puede observarse que en casi todos los casos, los isómeros adquieren una estructura piramidal luego de la optimización.

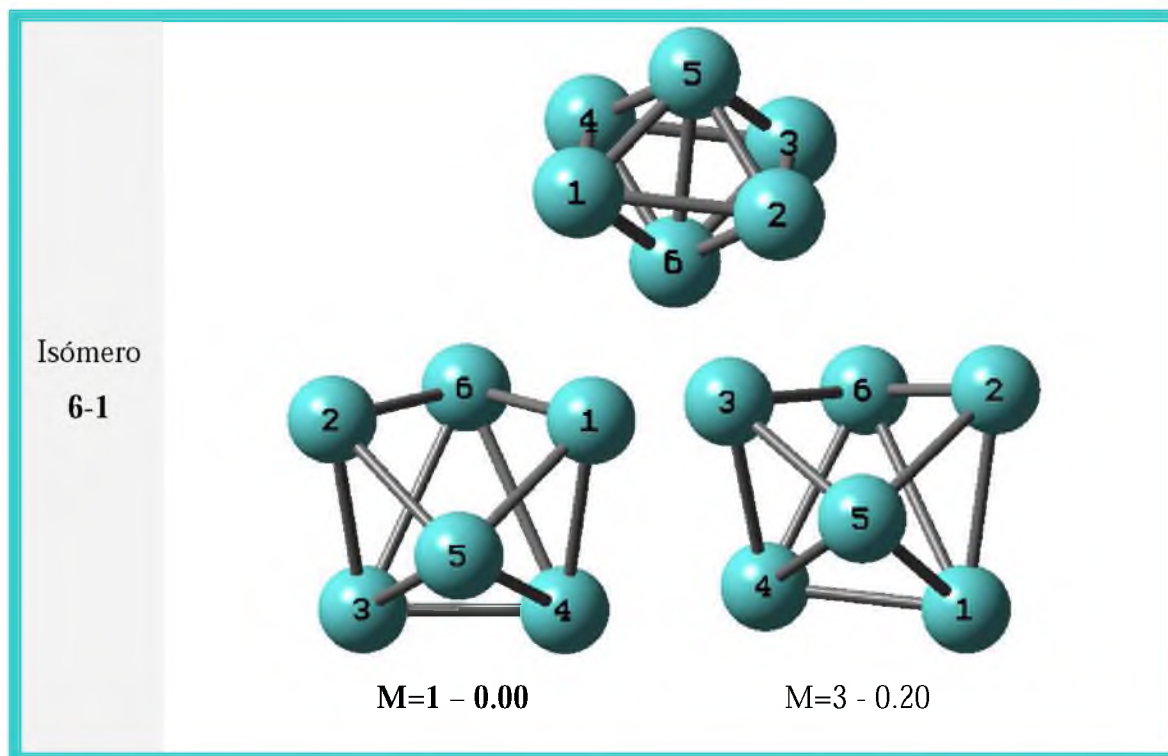


Figura 17: Estructura inicial del isómero 6-1, seguida de las optimizadas, multiplicidades (M) y energía relativa de Mo₆.

Encontramos que los isómeros 6-1 y 6-2 adquieren la misma estructura final con estados sigletes en sus formas más estables (figuras 17 y 18, tabla 16). La estructura más estable del isómero 6-3 corresponde a un estado triplete (figura 19, tabla 16). En el isómero 6-4 (figura 20) observamos que la estructura energéticamente más estable no varía luego de la optimización, manteniendo su forma bidimensional y presenta un estado electrónico singlete.

En este análisis descartamos el isómero 6-2, para estudios posteriores.

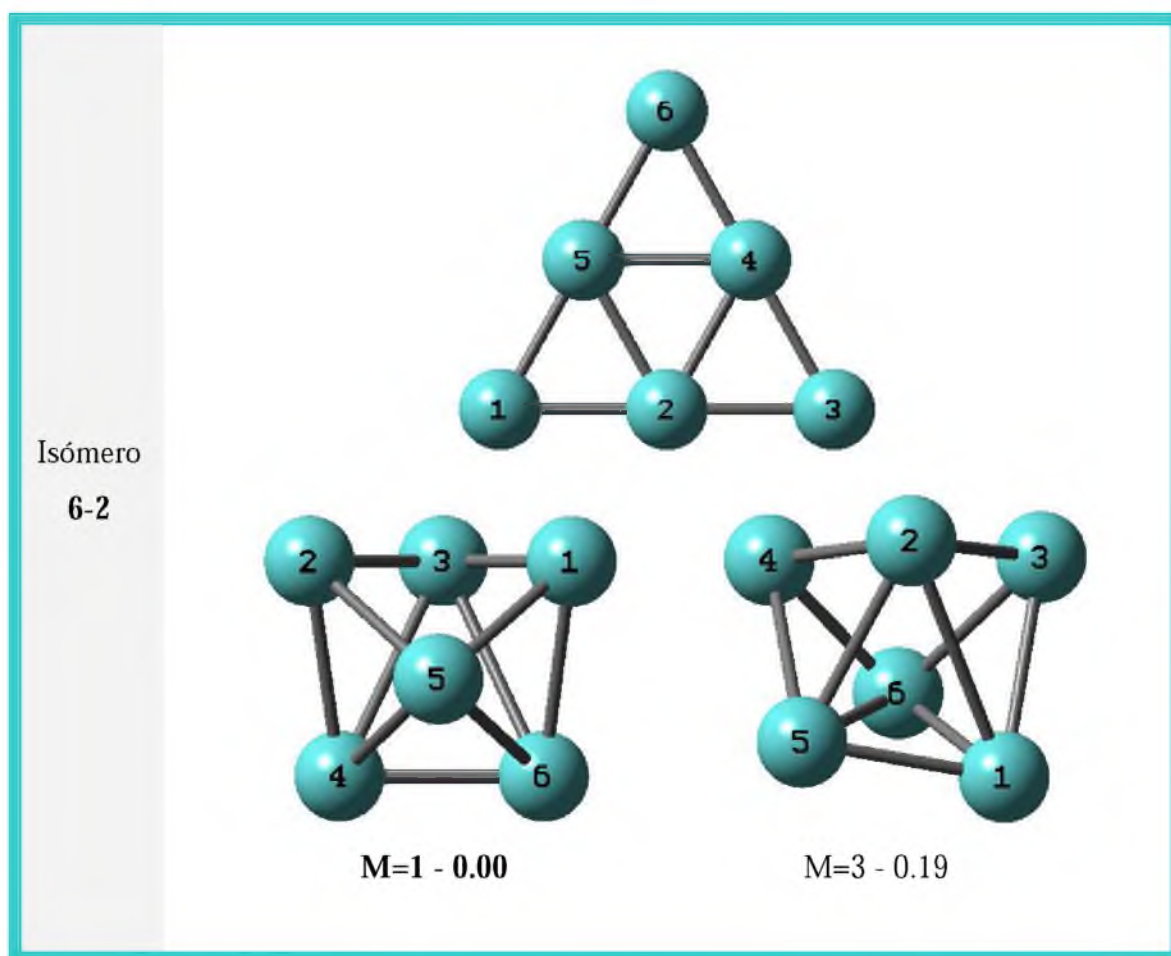


Figura 18: Estructura inicial del isómero 6-2, seguida de las optimizadas, multiplicidades (M) y energía relativa de Mo_6 .

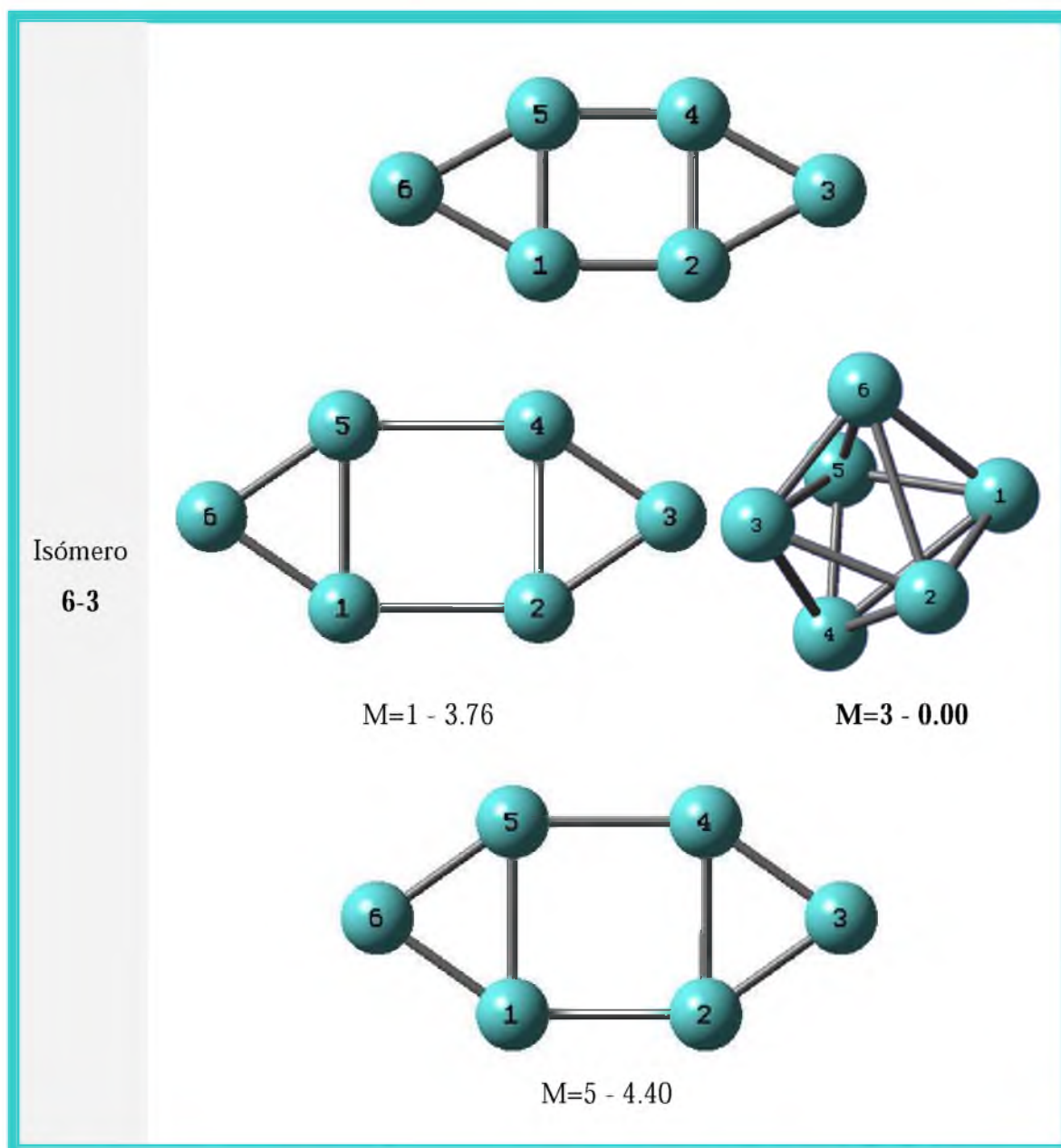


Figura 19: Estructura inicial del isómero 6-3, seguida de las optimizadas, multiplicidades (M) y energía relativa de Mo_6 .

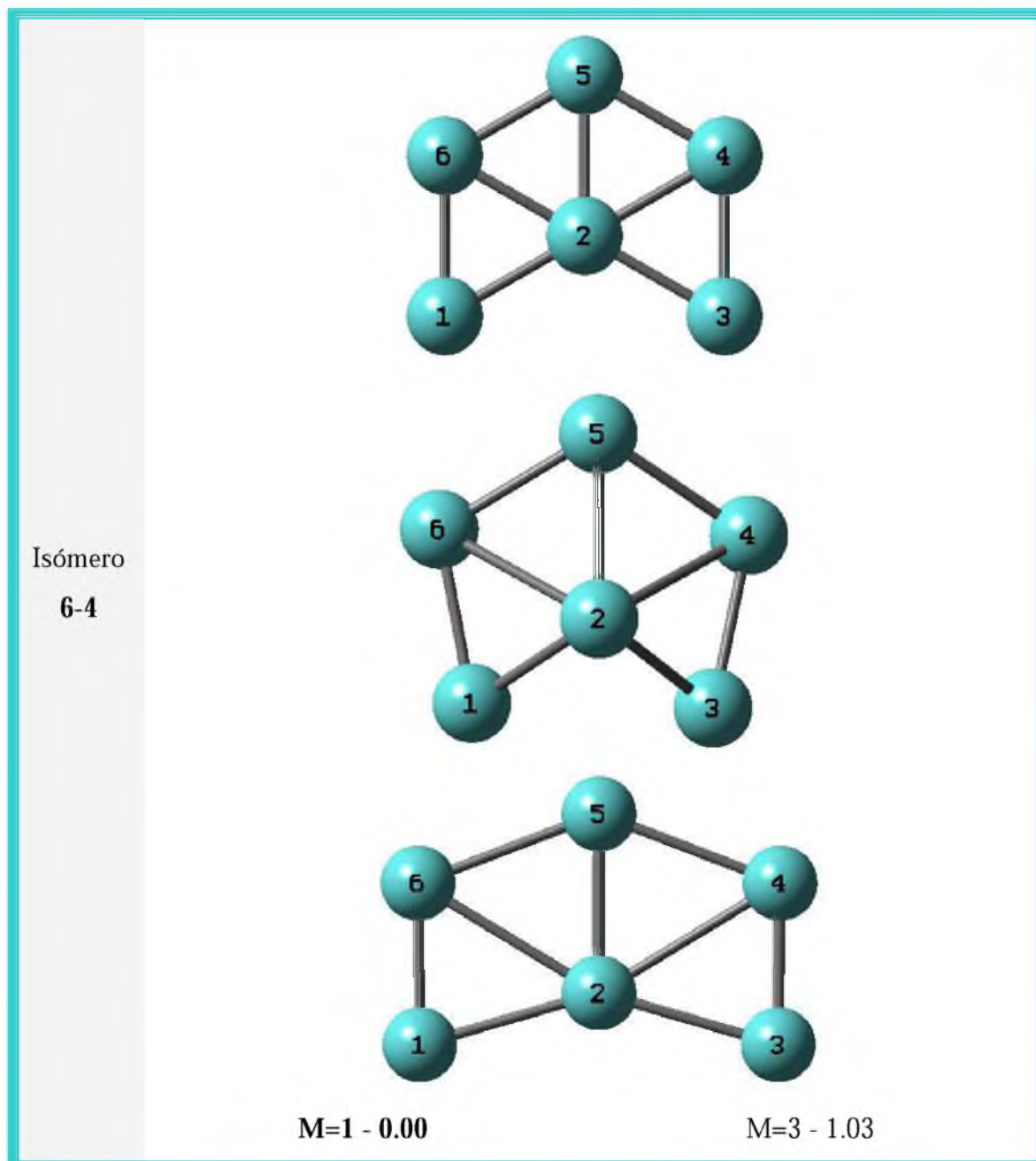


Figura 20: Estructura inicial del isómero 6-4, seguida de las optimizadas, multiplicidades (M) y energía relativa de Mo_6 .

En la tabla 17 podemos observar que el isómero 6-1 posee una distancia interatómica promedio de 2.51 \AA con una diferencia de 0.03 \AA respecto de la reportada en otro trabajo [6]. También podemos ver que la distancia interatómica promedio de 2.50 \AA calculada por nosotros para el isómero 6-4, es similar a la reportada en otro trabajo [7]. Observamos que todos los sistemas poseen frecuencias reales.

Tabla 16: Multiplicidad (M) y distancia interatómica (R, en Å) para los diferentes conformeros de Mo₆ (figuras 17 a 20).

Isómero	M	R _{Mo-Mo} (Å)
6-1	1	R _{1,4} = R _{2,3} = 2.51; R _{1,5} = R _{1,6} = R _{2,5} = R _{2,6} = 2.35; R _{3,4} = 2.21; R _{3,5} = R _{3,6} = R _{4,5} = R _{4,6} = 2.75
	3	R _{1,2} = R _{1,5} = R _{2,5} = R _{3,4} = R _{3,6} = R _{4,6} = 2.49; R _{1,4} = R _{2,6} = R _{3,5} = 2.31; R _{1,6} = R _{4,5} = 2.93
6-2	1	R _{1,3} = R _{1,5} = R _{2,3} = R _{2,5} = 2.35; R _{1,6} = R _{2,4} = 2.51; R _{3,4} = R _{3,6} = R _{4,5} = R _{5,6} = 2.75; R _{4,6} = 2.21
	3	R _{1,2} = R _{3,4} = 2.93; R _{1,3} = R _{1,6} = R _{2,4} = R _{2,5} = R _{3,6} = R _{4,5} = 2.49; R _{2,3} = R _{2,5} = R _{4,6} = 2.31
6-3	1	R _{1,2} = R _{4,5} = 2.68; R _{1,5} = R _{2,4} = 2.49; R _{1,6} = R _{2,3} = R _{3,4} = R _{5,6} = 2.20
	3	R _{1,2} = R _{3,6} = R _{4,5} = 2.31; R _{1,4} = 2.93; R _{1,5} = R _{1,6} = R _{2,3} = R _{2,4} = R _{3,4} = R _{3,6} = R _{5,6} = 2.49; R _{4,6} = 3.53
	5	R _{1,2} = R _{4,5} = 2.57; R _{1,5} = R _{2,4} = 2.58; R _{1,6} = R _{2,3} = R _{3,4} = R _{5,6} = 2.22
6-4	1	R _{1,2} = R _{2,3} = 2.31; R _{1,3} = 3.0; R _{1,6} = R _{3,4} = 2.21; R _{2,4} = R _{2,6} = 2.82; R _{2,5} = 2.56; R _{4,5} = R _{5,6} = 2.36
	3	R _{1,2} = R _{2,3} = 2.45; R _{1,6} = R _{3,4} = 2.11; R _{4,5} = R _{5,6} = 2.54

Tabla 17: Comparación de distancia interatómica promedio (<R>, en Å) y frecuencias vibracionales (Freq., en cm⁻¹) de los isómeros estables de Mo₆ obtenidos en este trabajo, con los obtenidos por otros autores cuando estos están disponibles.

Isómero	M	<R>	Otros trabajos	Freq.
6-1	1	2.51	2.48 ^[6] 2.64 ^[7]	33.0, 96.3, 128.8, 143.4, 157.1, 194.2, 200.2, 240.2, 293.9, 300.3, 331.5, 354.8
6-3	3	2.57	---	33.0, 96.3, 128.8, 143.4, 157.1, 194.2, 200.2, 240.2, 293.9, 300.3, 331.5, 354.8
6-4	1	2.50	2.06 ^[6] 2.49 ^[7]	15.1, 92.8, 99.7, 142.3, 166.0, 179.8, 228.4, 256.0, 284.4, 288.4, 336.4, 352.0

En la tabla 18 se presentan los valores de los distintos componentes de la energía para los conformeros más estables de Mo₆. Podemos observar que la repulsión de Pauli disminuye en cada isómero, de la misma manera que el potencial electrostático (en términos de valor absoluto), sin embargo, no existe esta tendencia en la interacción estérica donde el mayor valor lo presenta el isómero 6-1 (65.639 eV) siguiéndole el isómero 6-4 (64.422 eV). También podemos ver en cuanto al valor de la energía de interacción orbital que existe una tendencia a disminuir desde el isómero 6-1 al 6-4, por

este motivo se produce la misma tendencia en los valores de la energía total, de manera que resulta más estable el isómero 6-1 con una energía total de -42.872 eV.

Tabla 18: Variación de los diferentes componentes de la energía de interacción (en eV) para los agregados estables de Mo₆ encontrados en este trabajo.

Isómero	M	ΔE_{Pauli}	ΔV_{elect}	$\Delta E_{\text{estérica}}$	ΔE_{orb}	ΔE
6-1	1	135.841	-70.202	65.639	-108.510	-42.872
6-3	3	132.515	-68.682	63.833	-106.505	-42.672
6-4	1	131.323	-66.901	64.422	-106.488	-42.066

Podemos ver en la tabla 19 que el mayor valor de la energía de atomización por átomo lo posee el isómero 6-1, 3.36 eV, con una diferencia de 0.03 eV respecto de la estructura siguiente y una diferencia de 0.36 eV del valor obtenido en otro trabajo [6]. Los valores de potenciales de ionización, afinidades electrónicas y electronegatividades también son reportados en la tabla 19. La mayor electronegatividad la presenta el isómero 6-4.

Tabla19: Energía de atomización por átomo (EA/n, en eV/at), potencial de ionización (PI, en eV), afinidad electrónica (AE, en eV) y electronegatividad (χ , en eV) de los conformeros estables de Mo₆ obtenidos en este trabajo. Se comparan con resultados obtenidos por otros autores cuando estos están disponibles.

Isómero	M	EA/n	Otros trabajos	IP	AE	χ
6-1	1	3.36	3.00 ^[3] 2.66 ^[4]	5.028	1.060	3.044
6-3	3	3.33	---	4.829	1.243	3.036
6-4	1	3.23	3.08 ^[3] 2.76 ^[4]	5.192	1.121	3.092

3-3-6- ANALISIS DE REACTIVIDAD DE LOS SISTEMAS ESTABLES DEL Mo_n (n=2-6)

Dado que del análisis energético se han deducido los sistemas más estables a partir de las geometrías optimizadas de la serie Mo_n (n = 2-6), en este apartado se caracterizará los mismos según los indicadores globales de reactividad.

En la tabla 20 se muestran los valores calculados de los indicadores globales de reactividad dureza química (η) y potencial químico (μ) para los sistemas estables de Mo_n ($n = 2-6$), se resaltan en color los casos de mayor dureza.

Es interesante observar que los agregados más estables con número par de átomos presentan estados electrónicos singlete, mientras que aquellos con número impar de átomos exhiben estados electrónicos triplete.

El potencial químico (μ) nos da una medida de la reactividad del sistema, es decir que cuanto menor sea el potencial mayor será la reactividad de dicho sistema. Se observa en la tabla 20 que el menor potencial químico lo presenta el isómero 5-4 del pentámero y el mayor potencial corresponde al dímero.

La dureza química (η) es una propiedad electrónica que sirve para caracterizar la estabilidad del sistema, por lo tanto también se espera un comportamiento oscilante, con máximos locales en agregados cuyo número de átomos es par. En la tabla 20 se observa que la mayor dureza la presenta el dímero (y por lo tanto la mayor estabilidad) y la menor dureza le corresponde al isómero 5-4 (y por lo tanto la menor estabilidad). El Gráfico 1 muestra la dureza obtenida en función del tamaño del cluster de los isómeros más estables de cada tamaño.

Gráfico 1: Dureza química en función del tamaño del cluster para las estructuras más estables de Mo_n .

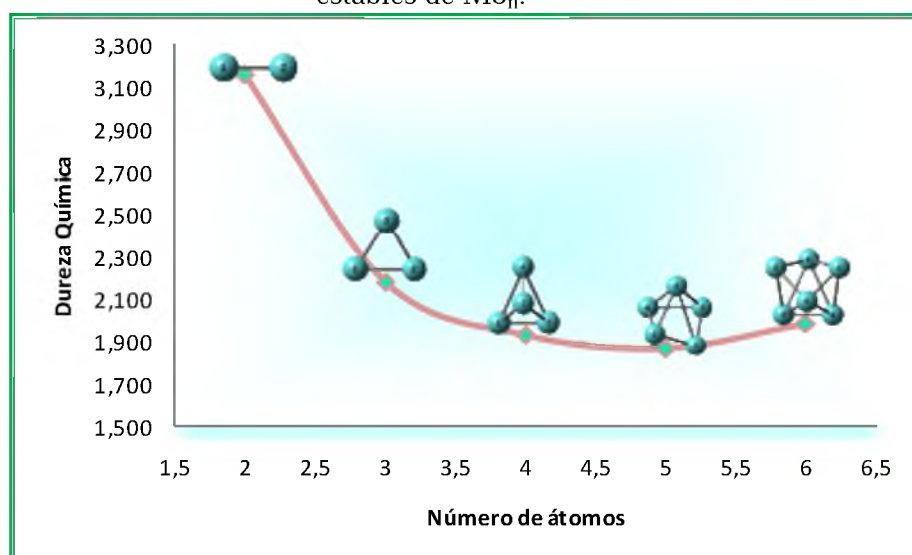


Tabla 20: Multiplicidad (M), potencial químico (μ , en eV) y dureza química (η , en eV) de los clusters estables de la serie Mo_n ($n=2-6$) obtenidos en este trabajo.

Isómero	M	$-\mu$	η
2-1	1	3.809	3.161
3-1	3	3.303	2.182
3-3	3	3.270	2.209
4-1	1	3.335	1.934
4-3	1	2.927	2.305
4-5	1	3.489	2.097
4-6	3	2.993	2.214
5-1	3	3.030	1.871
5-4	1	2.630	1.253
5-5	1	2.683	1.195
6-1	1	3.044	1.984
6-3	3	3.036	1.793
6-4	1	3.157	2.036

3-4-CONCLUSIONES

-El estudio de las propiedades geométricas, energéticas y de reactividad de nanoestructuras de Mo_n ($n=2-6$) nos permite confirmar gran parte de las estructuras geométricas reportadas en otros trabajos y en otros casos reportar estructuras que no han sido estudiadas hasta la fecha como las estructuras 4-1, 4-6, 5-4 y 6-3.

-Del estudio geométrico obtenemos que para la estructura del Mo_3 existen dos formas isoméricas, triángulo equilátero (3-1) y triángulo isósceles (3-3). Para el Mo_4

obtenemos tres formas isómericas, estructura mariposa (4-1), estructura piramidal (4-3) y estructura rómbica (4-5). En el caso de Mo_5 obtenemos tres formas isómericas, dos estructuras tridimensionales: estructura piramidal (5-1) y estructura trapezoidal (5-4), y una estructura bidimensional: estructura pentagonal (5-5). Para el Mo_6 obtenemos tres formas isoméricas: estructura piramidal (6-1), estructura bipiramidal (6-3) y estructura rómbica bicoronada (6-4).

-El análisis energético permite determinar que las estructuras más estables son las de multiplicidad uno y tres, encontrándose en las estructuras energéticamente más estables de cada sistema un estado singlete para las estructuras con número par y triplete para las estructuras con número impar de átomos de molibdeno. También obtenemos de este análisis que las estructuras más electronegativas corresponden a los isómeros 2-1, 3-1, 4-5, 5-1 y 6-4.

-El análisis vibracional permite determinar que todos los sistemas presentan frecuencias reales.

-Del análisis de la energía empleando el esquema de Morokuma-Ziegler, realizado a los casos estables de los distintos isómeros obtenemos que al comparar el sistema más estable con el menos estable para cada tamaño, es decir 3-1 con 3-3, para el trímero, por ejemplo, se ve que el potencial electrostático (ΔV_{elect}) siempre favorece al más estable (sistema 3-1 en este caso), aunque luego al sumarle la repulsión de Pauli (ΔE_{Pauli}) y formar la interacción estérica ($\Delta E_{\text{estérica}}$) lo convierte en más desfavorable. Sin embargo la energía orbital (ΔE_{orb}) siempre favorece al caso más estable razón por la cual la energía total (ΔE) también favorece al sistema más estable de cada tamaño.

-Por otra parte, el análisis de la serie Mo_n ($n = 2-6$) a través de los indicadores globales de reactividad permiten visualizar especies más o menos reactivas como agentes de gran interés en catálisis heterogénea. Nuestros resultados nos permiten concluir que los sistemas con número par de átomos son en general los más estables, es decir los que poseen mayor valor de dureza. Y que los sistemas más reactivos corresponde a los que presentan número impar de átomos, siendo los más reactivo y en consecuencia los menos estables los isómeros 5-4 y 5-5 con valores de potencial

químico de -2.630 eV (sistema 5-4) y -2.683 eV (sistema 5-5) y valores de dureza de 1.253 (sistema 5-4) y 1.195 eV (sistema 5-5) respectivamente.

-En general nuestros resultados se ajustan bastante bien a otros datos experimentales y teóricos encontrados en la literatura, en los casos en que no responden a una tendencia esperada se debe básicamente a el método seleccionado como herramienta de cálculo.

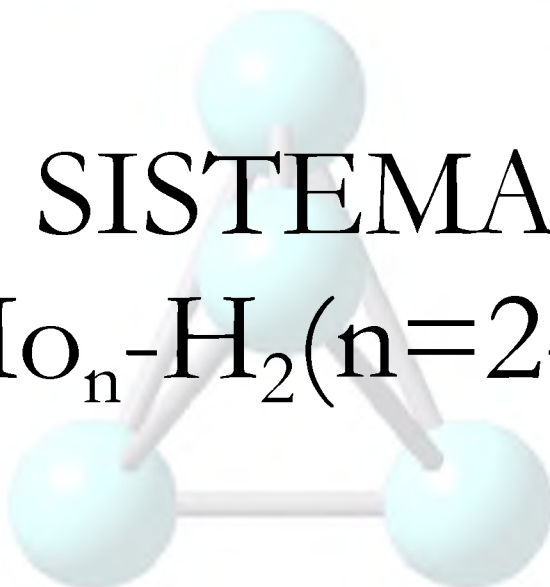
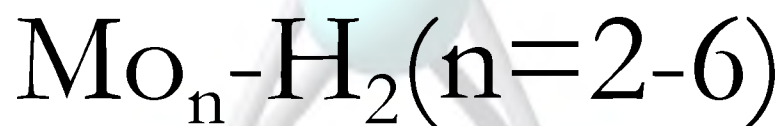
REFERENCIAS

- [1] P. Murugan, V. Kumar, V. Kawazoe, N. Ota, J. Phys. Chem. 111 (2007) 2778.
- [2] Y. Sun, R. Fournier, M. Zhang, Phys. Rev. A. 79 (2009) 043202.
- [3] A. I. Frenkel, A. Yevick, C. Cooper, R. Vasic, Annu. Rev. Anal. Chem. 4 (2011) 23.
- [4] R. Pis Diez, Int. J. Quantum Chem. 76 (2000) 105.
- [5] V. Koteski, B. Cekic, N. Novakivic, J. Belosevic. J. Mat. Science and Processes, 494 (2005) 79-82.
- [6] W. Zhang, X. Ran, H. Zhao, L.J. Wang, J. Chem. Phys. 121 (2004) 7717.
- [7] F. Aguilera-Granja, A. Vega, L.J. Gallego, Nanotechnology, 19 (2008) 145.
- [8] ADF2010, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>
- [9] E.J. Baerends, V. Braundell, M. Sodupl, Chem. Phys. Lett. 265 (1997) 481.
- [10] F.M. Bickelkamp, E.J. Baerends, Rev. Comp. Chem. 15 (2000) 1.
- [11] M.D. Morse, Chem. Rev. 86 (1986) 1049.

CAPITULO IV



SISTEMA



4- Sistema $\text{Mo}_n\text{-H}$ ($n = 2\text{-}6$)

4-1- INTRODUCCION

El estudio de la interacción de hidrógeno con metales de transición ha generado un gran interés en las últimas décadas [1-3]. El uso de pequeños agregados de metales como componentes de nanodispositivos, el desarrollo de materiales basados en nanoclusters o nanopartículas y las propiedades catalíticas de estos nuevos materiales, son algunas de las razones para el estudio de la interacción de átomos y moléculas de hidrógeno con sistemas nanoestructurados [3-4].

Comprender la interacción de hidrógeno con pequeños agregados metálicos es importante debido a dos razones básicas. En primer lugar, hay un gran interés en desarrollar nuevos materiales almacenadores de hidrógeno para aplicarlos en celdas de combustión. En segundo lugar, muchos de los materiales orgánicos y sistemas biológicos que contienen hidrógeno están involucrados en importantes reacciones catalíticas [5-9].

Sin embargo las técnicas de estudio aplicadas para determinar el tamaño de los clusters y los sitios de adsorción de hidrógeno son ambiguas.

Hasta el momento no se ha encontrado estudios teóricos que detallen el patrón de adsorción de hidrógeno sobre nanoclusters neutros de molibdeno. Por lo tanto, un estudio sistemático de la interacción de H_2 con agregados de Mo sería de gran utilidad para comprender la naturaleza del enlace $\text{Mo}_n\text{-H}_2$.

En este capítulo presentamos el estudio de la adsorción de una molécula de hidrógeno sobre distintos sitios de los sistemas más estables de la serie Mo_n ($n=2\text{-}6$) tal como fueron determinados en el capítulo anterior. Se pretende analizar la naturaleza de la interacción $\text{Mo}_n\text{-H}_2$ a través de distintos descriptores.

4-2- METODOLOGIA

Se realizaron cálculos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad usando el funcional de intercambio y correlación BLYP y bases de calidad triple-zeta con funciones de polarización.

El modelado del sistema se basó en seleccionar los clusters más estables de la serie Mo_n ($n=2-6$), estudiados en el capítulo anterior, y adsorber sobre cada uno de ellos una molécula de hidrógeno en todos los sitios posibles.

En primer lugar, se calcularon las barreras energéticas para el acercamiento de la molécula H_2 al agregado. Se tomó como punto de partida arbitrario una distancia de separación de 5 Å. En cada punto de la barrera calculado, se permitió la relajación de la distancia H-H, manteniendo fija la estructura del agregado.

Una vez establecido el carácter no repulsivo de cada estado estudiado, la molécula H_2 , en su geometría relajada, fue ubicada a 1.7 Å del sitio escogido, distancia que en la mayoría de los casos se encuentra luego del máximo de la barrera. La distancia H-H y la distancia de cada átomo de hidrógeno al agregado fueron optimizadas sin restricciones, manteniendo fijas las estructuras de Mo_n en una primera etapa (A) y permitiendo variar estas últimas en una segunda etapa (B).

La diferencia cuantitativa en la interacción de la molécula de H_2 y el isómero de molibdeno, para cada caso en las diferentes estructuras, se ve claramente mediante la descomposición de la energía de acuerdo al esquema de Morokuma-Ziegler [10-11], descrito en el capítulo 2, cabe destacar que este análisis se realizó únicamente a los casos en la etapa B, ya que son estos los que muestran cambios significativos. La energía de adsorción (E_{ads}) se calculó según:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{Mon-H}_2} - E_{\text{Mon}} - E_{\text{H}_2}$$

El término $E_{\text{Mon-H}_2}$ corresponde a la energía del agregado metálico con el hidrógeno molecular adsorbido, y eventualmente dissociado, E_{Mon} y E_{H_2} son las energías del cluster metálico y de la molécula de hidrógeno, ambos en su estado fundamental. En cada optimización se consideraron diferentes multiplicidades de espín hasta dar con la que minimiza la energía.

Todos los cálculos se llevaron a cabo con el programa ADF2010 [12].

4-3- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La molécula de hidrógeno fue optimizada sin restricciones, obteniéndose una distancia interatómica de 0.74 Å y una energía total de -6.6919 eV.

Las barreras energéticas se construyeron eligiendo de forma arbitraria un sitio de cada isómero para el acercamiento de la molécula H_2 . Obtuvimos que el máximo de las mismas se encuentra en el rango de 1.7 a 2.9 Å y su magnitud en él es de 0.1539 eV a 1.3955 eV. Esto puede observarse en los gráficos 1 a 12.

El análisis de los sitios de adsorción sobre los isómeros más estables de la serie Mo_n ($n=2-6$) permite determinar la selectividad del H_2 en función de la energía de adsorción. Para ello se optimizó la distancia entre los distintos sitios posibles (denominados como casos) entre el agregado y la molécula de hidrógeno. En la etapa A se mantuvo fija la geometría del Mo_n y se dejó relajar los átomos de hidrógeno, en la etapa B se permitió la relajación de todo el sistema. Para cada sistema se consideraron distintas multiplicidades, partiendo desde el singlete, hasta alcanzar la mínima energía. El cambio de multiplicidad implicó un nuevo cálculo hasta optimización de la geometría del sistema. Las estructuras de los diferentes casos en las dos etapas se puede observar en las figuras 1 a 22.

La estabilidad de cada sistema diferente se analizó calculando la energía de adsorción, las mismas junto a las distancias interatómicas H-H y Mo-H se muestran en las tablas 1,3, 4, 6, 7, 8, 10, 11, 12, 14, 15 y 16.

La diferencia cuantitativa entre los casos más estables de cada isómero en la etapa B, se ve claramente mediante la descomposición de la energía de acuerdo al esquema de Morokuma-Ziegler. Los valores obtenidos para cada término componente de la energía se presentan en las tablas 2, 5, 9, 13 y 17.

4-3-1- Dímero

En el gráfico 1 observamos el acercamiento de la molécula de hidrógeno al dímero de molibdeno. Podemos ver que el máximo de la barrera se encuentra a la distancia de 1.7 Å y su magnitud es de 1.297 eV. Esto establece el carácter no repulsivo de este sistema.

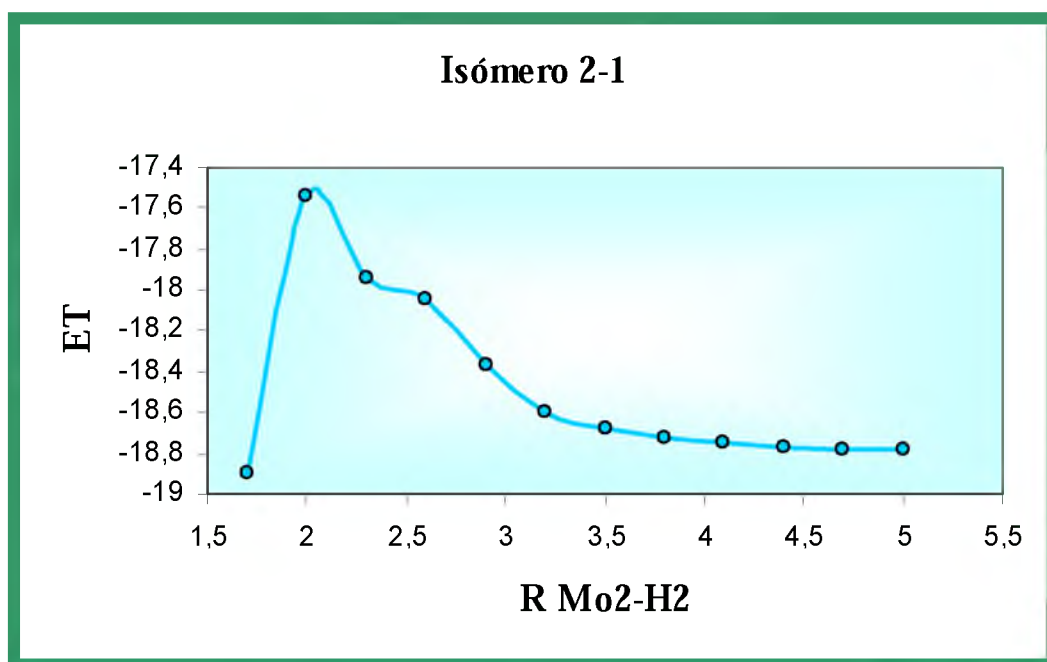


Gráfico 1: Barrera energética para el acercamiento de H₂ al isómero 2-1 (caso1).

Se consideraron 4 casos para la adsorción de H₂ en el dímero, tanto sus estructuras de partida como las geometrías optimizadas (cuando éstas no son repulsivas) en las etapas A y B se muestran en la figura 1. Observamos que en el caso 1, tanto en la etapa A como en la B, la molécula de hidrógeno se encuentra disociada luego de la optimización, donde cada átomo de hidrógeno opta por un sitio monocoordinado, y si miramos la tabla 1 encontramos que el sistema presenta un estado singlete en ambas etapas. Las distancias interatómicas Mo-H de 1.716 Å en la etapa A y 1.710 Å en la etapa B nos muestran que existe interacción Mo-H, sin embargo éstas son muy débiles con energías de adsorción de -0.070 y -0,086 eV respectivamente. Los casos 2, 3 y 4 presentan repulsión entre el agregado y la molécula de hidrógeno. Encontramos finalmente que el dímero mantiene su estructura geométrica en la etapa B.

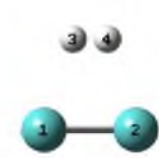
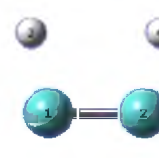
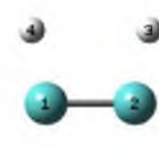
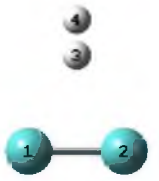
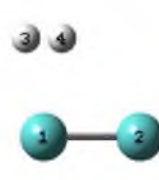
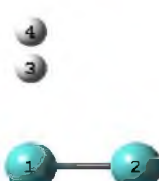
Casos	Etapa A	Etapa B
1 		
2 	Repulsivo	Repulsivo
3 	Repulsivo	Repulsivo
4 	Repulsivo	No converge

Figura 1: Casos estudiados para la adsorción de H₂ en el Mo₂.

Tabla 1: Multiplicidad (M), distancia mínima de enlace Mo-H (R1, en Å), distancia H-H (R2, en Å) y energía de adsorción (E_{ads}, en eV) de los casos no repulsivos para el sistema Mo₂H₂ (en las etapas A y B).

Casos A	M	R1	R2	E _{ads}
1	1	1.716	2.000	-0.070
Casos B				
1	1	1.710	2.687	-0.086

En la tabla 2 se muestran las diferentes contribuciones a la energía del sistema Mo₂H₂ en la etapa B.

Tabla 2: Variación de los diferentes componentes de la energía (en eV): repulsión de Pauli (ΔE_{Pauli}), interacción electrostática (ΔV_{elect}), repulsión estérica ($\Delta E_{\text{estérica}}$), energía de interacción orbital (ΔE_{orb}) y energía total (ΔE) del caso más estable, en la etapa B, del sistema Mo₂H₂.

Casos B	ΔE_{Pauli}	ΔV_{elect}	$\Delta E_{\text{estérica}}$	ΔE_{orb}	ΔE
1	46.660	-20.048	26.612	-45.534	-18.922

4-3-2- Trímero

Isómero 3-1

Observamos en el gráfico 2, la barrera energética para la adsorción de H_2 en el isómero 3-1, encontramos el máximo de la misma a la altura de 1.7 \AA con una magnitud de 1.396 eV . Demostramos así el carácter no repulsivo de este sistema.

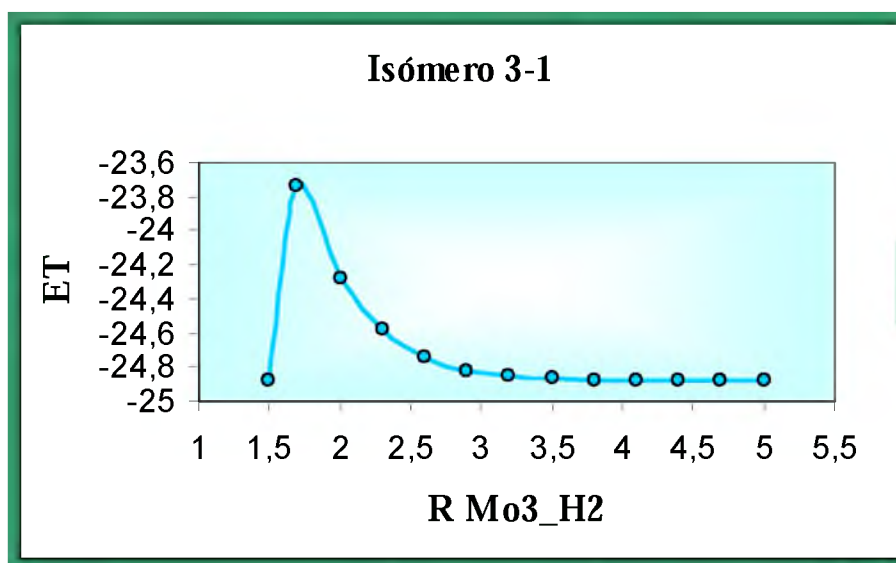


Gráfico 2: Barrera energética para el acercamiento de H_2 al isómero 3-1 (caso 3).

En la figura 2 se muestran 5 casos para la interacción de la molécula de hidrógeno con el isómero 3-1. Las multiplicidades, distancias mínimas del enlace Mo-H, distancias H-H y las energías de adsorción de los distintos casos para este sistema se encuentran en la tabla 3.

En la etapa A se obtiene que los casos 1, 2, y 4 presentan estados repulsivos, por esta razón estos casos son descartados. En los casos 3 y 5 encontramos que, si bien parten de sistemas diferentes, adoptan la misma estructura luego de la optimización y por lo tanto presentan valores muy similares de los parámetros estudiados (ver figura 2 y tabla 3), por lo tanto consideraremos sólo el caso tres para continuar nuestro estudio. Observamos en este sistema que existe adsorción de hidrógeno, ya que obtenemos una distancia mínima Mo-H de 1.749 \AA y una energía de adsorción igual a -1.265 eV , asimismo se produce la disociación de la molécula de hidrógeno donde H(5) opta por un sitio monocoordinado, mientras que H(4) prefiere un sitio bicoordinado, ver figura 2.


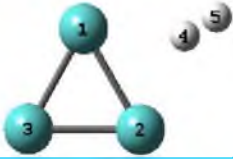


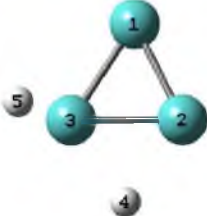
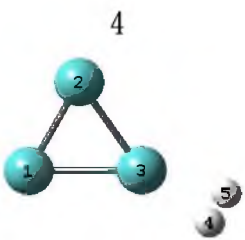
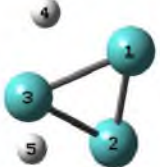
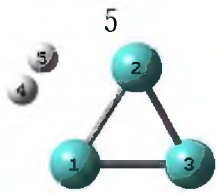

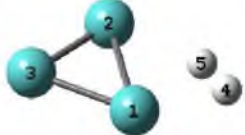
Casos	Etapa A	Etapa B
<p>1</p> 	Repulsivo	Repulsivo
<p>2</p> 	Repulsivo	Repulsivo
<p>3</p> 		
<p>4</p> 	Repulsivo	
<p>5</p> 		

Figura 2: Casos estudiados para la adsorción de H₂ en el isómero 3-1.

En la etapa B encontramos que existe interacción Mo-H en los casos 3, 4 y 5 con unas distancias mínimas 1.741 Å para el caso 3 y 4, y 1.922 Å para el caso 5. Podemos ver claramente en la figura 2 y en la tabla 3 que los casos 3 y 4 adoptan la misma estructura final, razón por la que despreciaremos el caso 4. Los casos 1 y 2 también son descartados para estudios posteriores ya que presentan estados repulsivos. El caso 3 luego de la optimización cambia su estructura inicial a un triángulo escaleno (ver figura

2), en el mismo se produce la disociación del H₂ donde el H(5) opta por un sitio monocoordinado y el H(4) opta por un sitio bicoordinado. El caso 5 si bien presenta pequeñas modificaciones en las distancias interatómicas mantiene su estructura geométrica. En este caso los átomos de hidrógenos se alejan un poco pero la molécula no llega a disociarse. El sitio escogido por la molécula H₂ corresponde a un bicoordinado. Este sistema presenta una fisisorción con una energía de adsorción de -0.101 eV.

Del sistema 3-1 obtenemos que la mayor estabilidad en ambas etapas la presenta el caso 3 (ambos con estado singlete) con energías de adsorción de -1.265 eV en la etapa A y -1.390 eV en la etapa B.

Tabla 3: Multiplicidad (M), distancia mínima de enlace Mo-H (R1, en Å), distancia H-H (R2, en Å) y energía de adsorción (E_{ads}, en eV) de los casos no repulsivos, para el sistema Mo₃H₂ (isómero 3-1).

Casos A	M	R1	R2	E _{ads}
3	1	1.749	2.969	-1.265
5	1	1.749	2.965	-1.263
Casos B				
3	1	1.741	2.787	-1.390
4	1	1.741	2.791	-1.390
5	3	1.922	0.872	-0.101

Isómero 3-3

El gráfico 3 muestra la barrera energética para el isómero 3-3, donde el máximo de la misma corresponde a una altura de 2.9 Å con una magnitud de 0.159 eV. Se demuestra así el carácter no repulsivo en éste isómero.

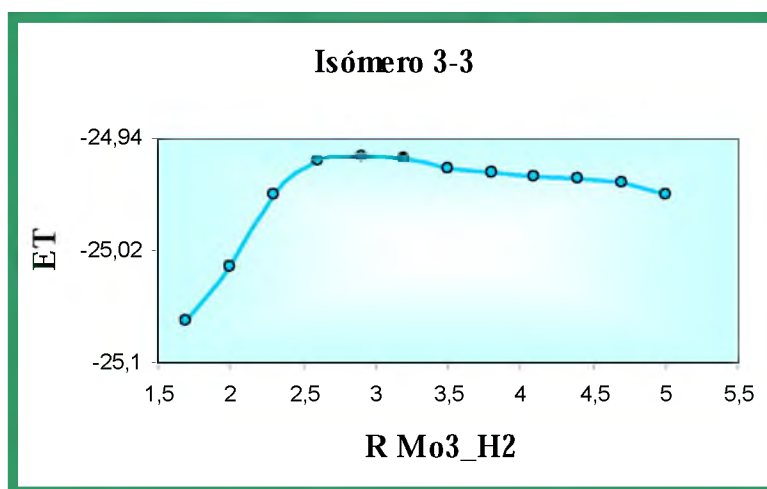


Gráfico 3: Barrera energética para el acercamiento de H₂ al isómero 3-3 (caso 9).

Podemos ver en las figuras 3 y 4 que se consideran nueve casos para la interacción de H₂ con el sistema 3-3.

La tabla 4 nos muestra las multiplicidades, distancias interatómicas Mo-H e H-H y las energías de adsorción de los diferentes casos del isómero 3-3 en ambas etapas. En la etapa A obtenemos que el caso 2 no llega a la optimización de la geometría y los casos 1, 3, 4, 5, 6, 7 y 8 poseen estados repulsivos, por lo tanto estos sistemas fueron despreciados. Encontramos finalmente que se produce adsorción de hidrógeno en el caso 9 con una distancia Mo-H de 1.914 Å y una energía de adsorción de -0.460 eV, este sistema presenta un estado triplete. La molécula de H₂ logra la disociación en este sistema y ambos átomos de hidrógeno optan por un sitio bicoordinado (ver figura 3).

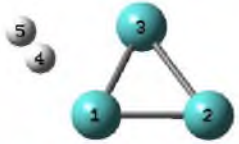
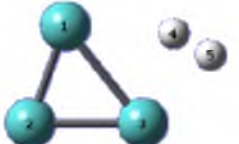
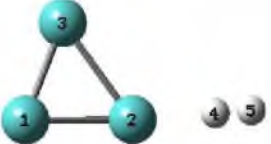
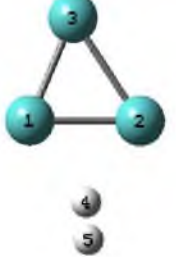
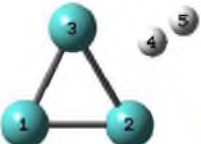
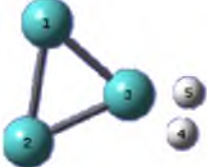
Casos	Etapa A	Etapa B
1 	Repulsivo	
2 	No converge	Repulsivo
3 	Repulsivo	Repulsivo
4 	Repulsivo	

Figura 3: Casos 1 a 4 para la adsorción de H₂ en el isómero 3-3.

En la etapa B se encuentran distancias Mo-H cortas en los casos 1, 4, 7, 8 y 9, sin embargo las energías de adsorción son muy pequeñas, por lo que consideramos que

existen interacciones muy débiles, donde el sistema energéticamente más estable corresponde al caso 4 con una E_{ads} igual a -0.119 eV y un estado singlete (ver tabla 4). También encontramos en éstos casos que si bien las distancias interatómicas varían (esta variación es pequeña) los mismo mantienen su estructura geométrica, y la molécula H_2 no llega a disociarse. Finalmente encontramos que en todos los sistemas no repulsivos, la molécula H_2 opta por sitios monocoordinados y bicoordinados (ver figuras 3 y 4).

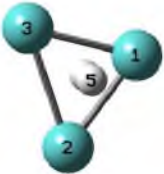
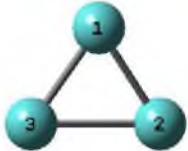
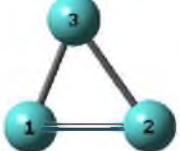
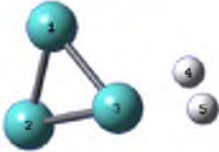
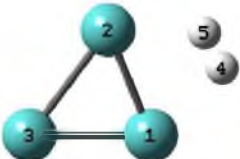
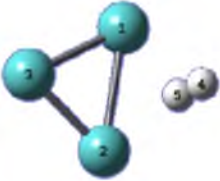

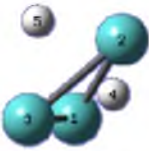
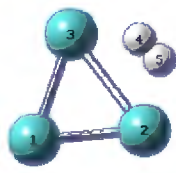
Casos	Etapa A	Etapa B
5 	Repulsivo	Repulsivo
6 	Repulsivo	Repulsivo
7 	Repulsivo	
8 	Repulsivo	
9 		

Figura 4: Casos 5 a 9 para la adsorción de H_2 en el isómero 3-3.

Tabla 4: Multiplicidad (M), distancia mínima enlace Mo-H (R1, en Å), distancia H-H (R2, en Å) y energía de adsorción (E_{ads} , en eV) de los casos no repulsivos para el sistema Mo_3H_2 (isómero 3-3).

Casos A	M	R1	R2	E_{ads}
9	3	1.914	2.096	-0.460
Casos B				
1	1	1.976	0.851	-0.012
4	1	2.192	0.746	-0.119
7	3	2.166	0.780	-0.013
8	1	1.871	0.909	-0.061
9	3	1.921	0.872	-0.110

La tabla 5 muestra los diferentes componentes de la energía de interacción de los casos estables del trímero, en la etapa B. Podemos ver en ambos isómeros que existen pequeñas diferencias en todas las contribuciones energéticas, esto se debe a que todos los sistemas estudiados mantienen su estructura triangular.

Tabla 5: Variación de los diferentes componentes de la energía (en eV): repulsión de Pauli (ΔE_{Pauli}), interacción electrostática (ΔV_{elect}), repulsión estérica ($\Delta E_{estérica}$), energía de interacción orbital (ΔE_{orb}) y energía total (ΔE), de los casos estables del sistema Mo_3H_2 en la etapa B.

Isómeros	Casos	ΔE_{Pauli}	ΔV_{elect}	$\Delta E_{estérica}$	ΔE_{orb}	ΔE
3-1	3	70.493	-33.094	37.399	-63.923	-26.524
	5	72.902	-32.506	40.396	-65.460	-25.063
3-3	1	70.951	-30.777	40.174	-65.311	-25.138
	4	69.559	-30.359	39.199	-64.444	-25.244
	8	71.344	-31.685	39.658	-64.845	-25.187
	9	70.495	-30.654	39.841	-65.077	-25.236

4-3-3- Tetrámero

Isómero 4-1

El gráfico 4 nos muestra la barrera energética para el isómero 4-1, donde el máximo de la misma se encuentra a 1.5 Å y posee una magnitud de 1.256 eV, lo que corrobora el carácter no repulsivo de éste sistema.

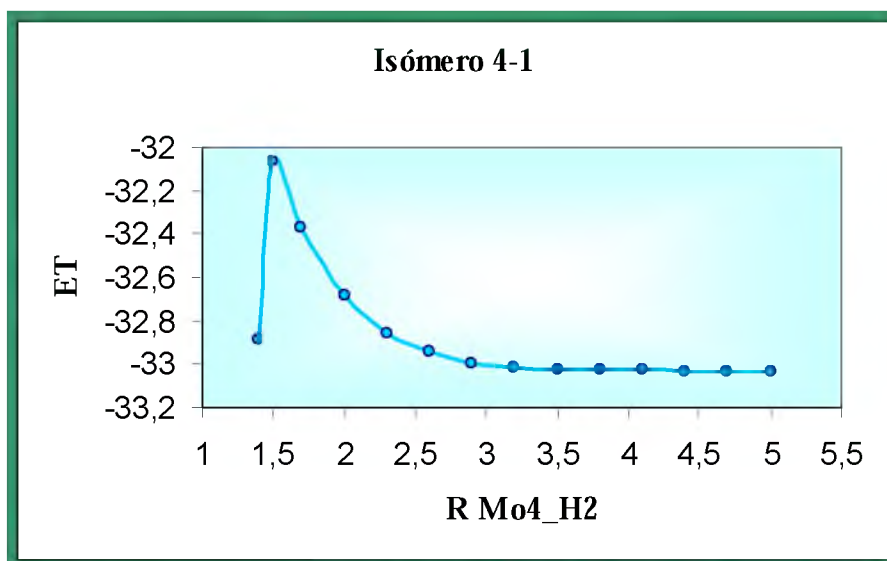


Gráfico 4: Barrera energética para la adsorción de H₂ en el isómero 4-1 (caso 7).

Las figuras 5 y 6 nos muestran que se consideraron nueve casos para la interacción de H₂ con el isómero 4-1.

En la etapa A podemos ver que los casos 2, 4, 5 y 6 adquieren la misma estructura final luego de la optimización, esto se puede corroborar observando los estados de multiplicidad (singlete), las distancias y energías de adsorción en la tabla 6. Encontramos en estos sistemas que la distancia H-H aumenta alrededor de 0.1 Å, lo que indica una activación del enlace sin llegar a verificar disociación (ver tabla 6). Vemos también en la tabla 6, que existe interacción Mo-H en los casos 7, cuya multiplicidad corresponde a un estado singlete, 8 y 9 los cuales presentan estado de multiplicidad triplete. En estos sistemas se produce la disociación del hidrógeno molecular. Encontramos también que el caso 3 presenta un estado repulsivo respecto a la interacción Mo-H, con distancias interatómicas muy grandes. Finalmente podemos resaltar de ésta etapa que la mayor adsorción se produce en el caso 7, con una E_{ads} igual a -0.872 eV.

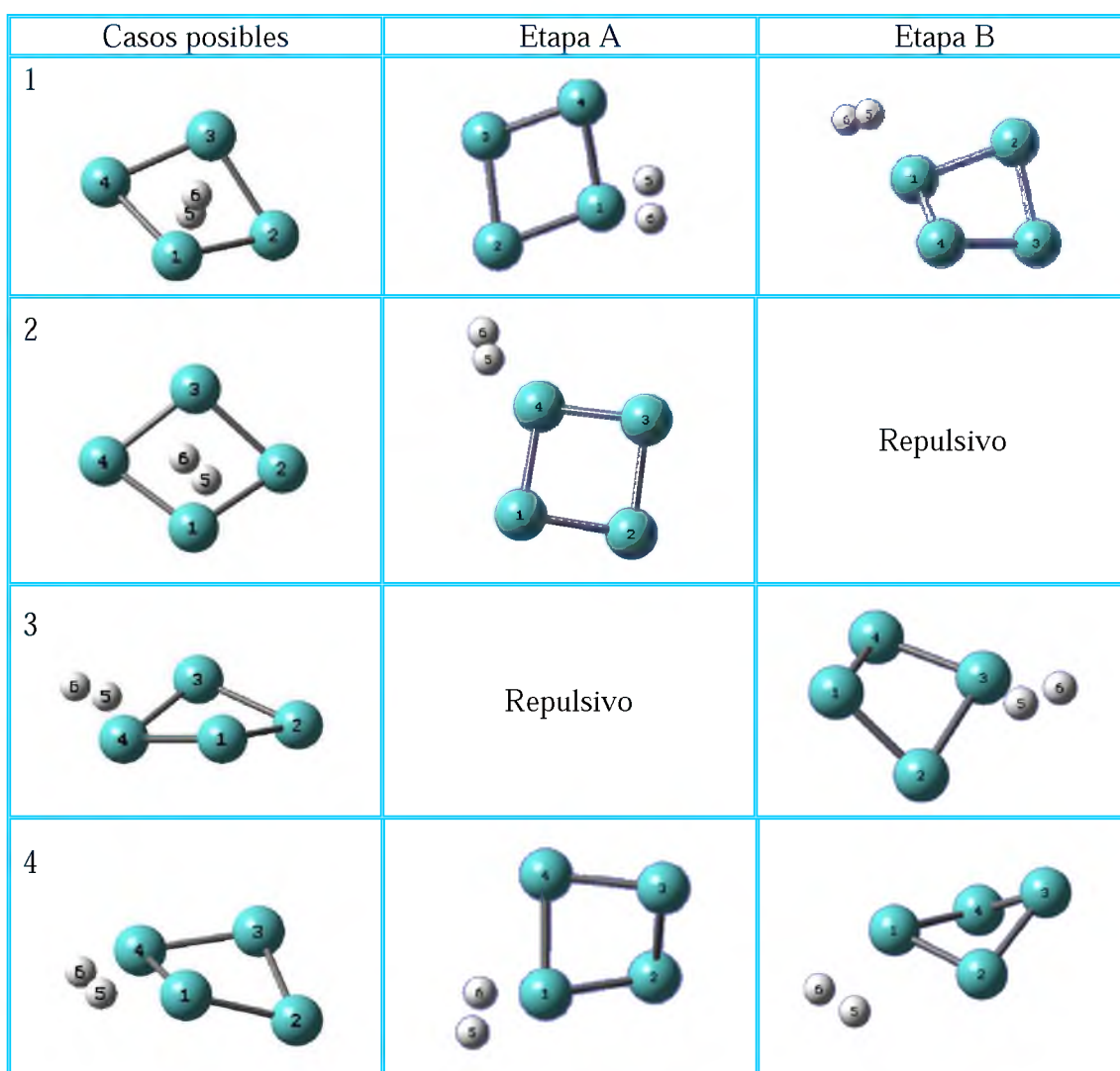


Figura 5: Casos 1 a 4 para la adsorción de H₂ en el isómero 4-1.

En la etapa B encontramos que existe interacción Mo-H en los casos 1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, y 9. Obtenemos también que los casos 1, 5 y 6 adoptan la misma estructura final, cuya multiplicidad corresponde a un estado singlete. De la misma manera los casos 8 y 9 adquieren la misma estructura luego de la optimización, con un estado triplete. Asimismo observamos que los casos 4 y 7 poseen un estado singlete y en éstos dos al igual que en los casos 8 y 9 se produce la disociación de la molécula de H₂. En esta etapa encontramos que la mayor adsorción de hidrógeno se produce en el caso 4, con una E_{ads} igual a -0.443 eV. También encontramos en esta etapa que todos los sistemas manifiestan un estiramiento del enlace Mo-Mo, sin embargo los mismos mantienen su estructura mariposa.

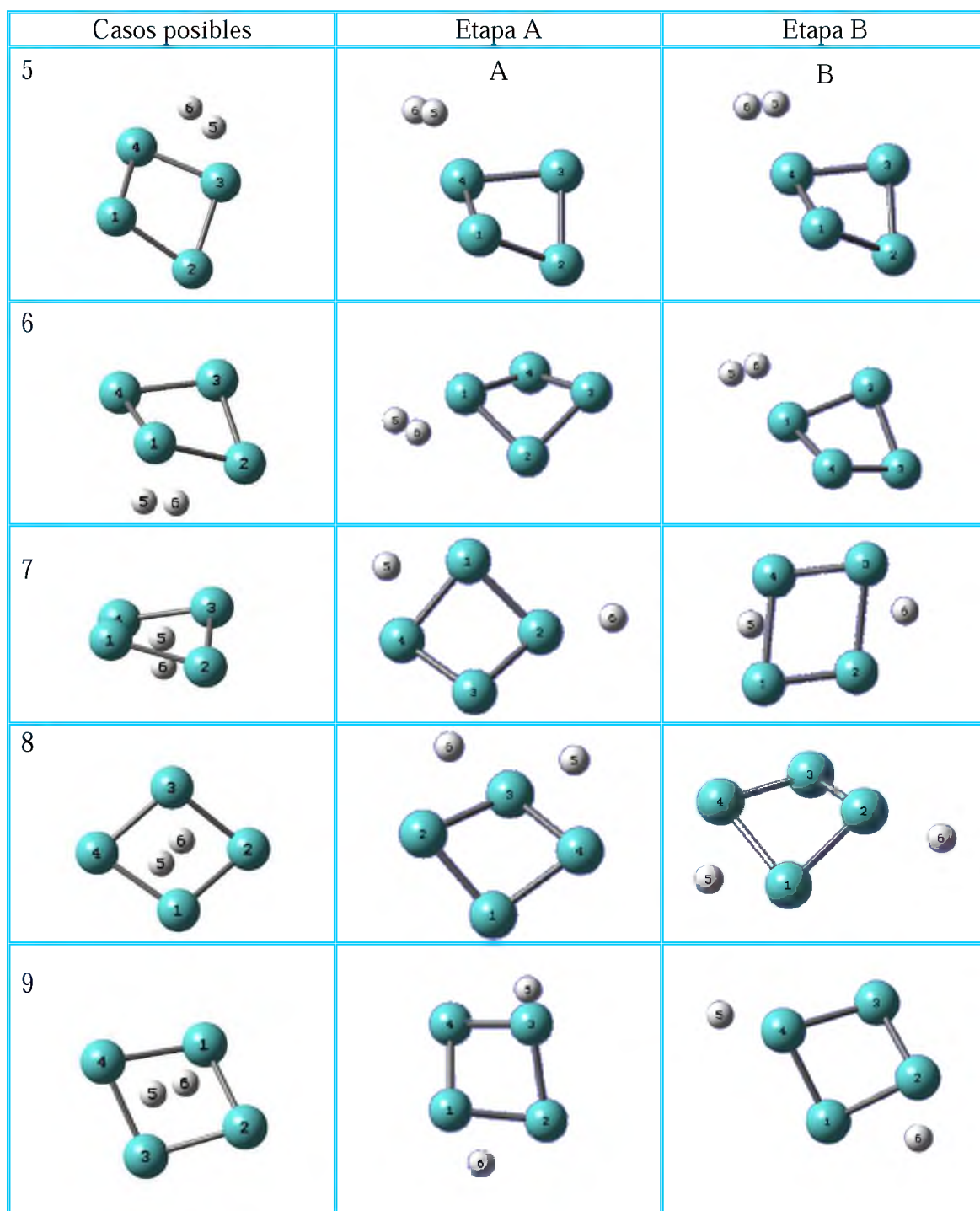


Figura 6: Casos 5 a 9 para la adsorción de H₂ en el isómero 4-1.

Finalmente encontramos que en ambas etapas el hidrógeno siempre opta por sitios monocoordinados y bicoordinados (ver figuras 5 y 6).

Tabla 6: Multiplicidad (M), distancia mínima enlace Mo-H (R1, en Å), distancia H-H (R2, en Å) y energía de adsorción (E_{ads} , en eV) de los casos no repulsivos para el sistema Mo_4H_2 (isómero 4-1).

Casos A	M	R1	R2	E_{ads}
1	3	2.06	0.791	0.027
2	1	1.900	0.844	-0.370
4	1	1.905	0.843	-0.365
5	1	1.904	0.843	-0.368
6	1	1.905	0.843	-0.367
7	1	1.769	5.154	-0.827
8	3	1.893	2.654	-0.468
9	3	1.802	4.198	-0.331
Casos B				
1	1	1.901	0.843	-0.381
3	3	1.923	0.836	-0.032
4	1	1.724	2.881	-0.443
5	1	1.902	0.843	-0.382
6	1	1.902	0.843	-0.381
7	1	1.841	4.316	-0.313
8	3	1.711	3.170	-0.441
9	3	1.712	3.176	-0.441

Isómero 4-3

El gráfico 5 presenta la barrera energética para el acercamiento del H_2 al isómero 4-3. El máximo de la misma se encuentra a la distancia de 2 Å y su magnitud corresponde a 0.773 eV. Esto nos muestra el carácter no repulsivo de este sistema.

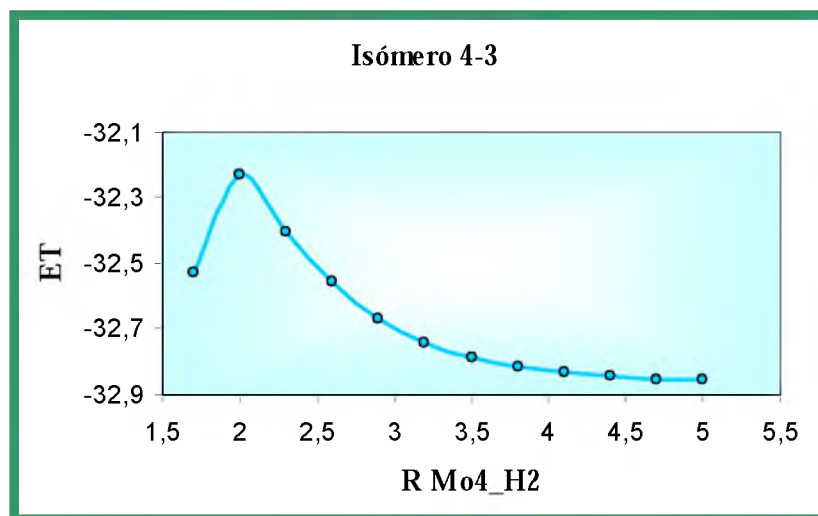


Gráfico 5: Barrera energética para la adsorción de H_2 en el isómero 4-3 (caso 8).

Podemos ver en las figuras 7 y 8 que se consideraron 8 casos para la adsorción de H_2 en el sistema 4-3. Si observamos la tabla 7, encontramos que en todos los casos (tanto en la etapa A como en la B) existe interacción Mo-H. Podemos ver en la etapa A que los casos 1, 4 y 5 adoptan la misma estructura final y corresponden a un estado singlete, en éstos sistemas junto con los casos 2 y 3 (que también poseen un estado singlete) se observa que la molécula de hidrógeno no llega a disociarse. Mientras que en los casos 6, 8 (con multiplicidad igual a 1) y 7 (con multiplicidad igual a 3) observamos la disociación del H_2 . En esta etapa encontramos que el sistema más estable corresponde al caso 8 con una energía de adsorción de -0.998 eV.

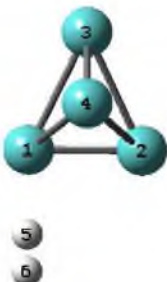
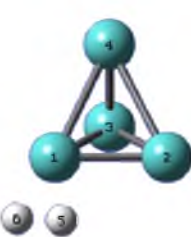
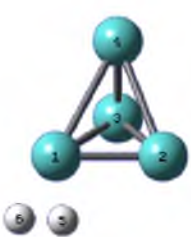
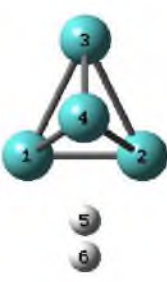
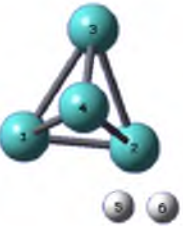
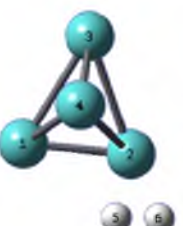


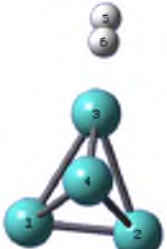
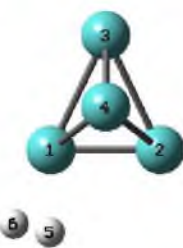
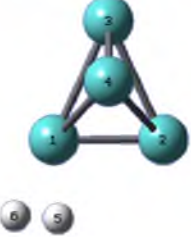
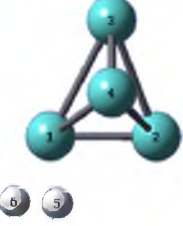
Casos	Etapa A	Etapa B
1 		
2 		
3 		
4 		

Figura 7: Casos 1 a 4 para la adsorción de H_2 en el isómero 4-3.

En la etapa B encontramos que los casos 1 y 4 adquieren la misma estructura final y presentan un estado de multiplicidad singlete (ver figura 7 y tabla 7). Hallamos en todos los casos estudiados en esta etapa que se produce un alargamiento de los enlaces Mo-Mo. Sin embargo la mayoría mantiene su estructura piramidal, la excepción la constituye el caso 5 (ver figura 8) que cambia su estructura inicial a una estructura mariposa, este sistema presenta un estado triplete. Los casos 2, 3, 7 y 8 presentan un estado de multiplicidad singlete, mientras que el caso 6 posee un estado triplete. Finalmente obtenemos en esta etapa que, en los casos 5, 6, 7 y 8 la molécula de hidrógeno se disocia, y el sistema más estable corresponde al caso 8 con una energía de adsorción de -1.138 eV.

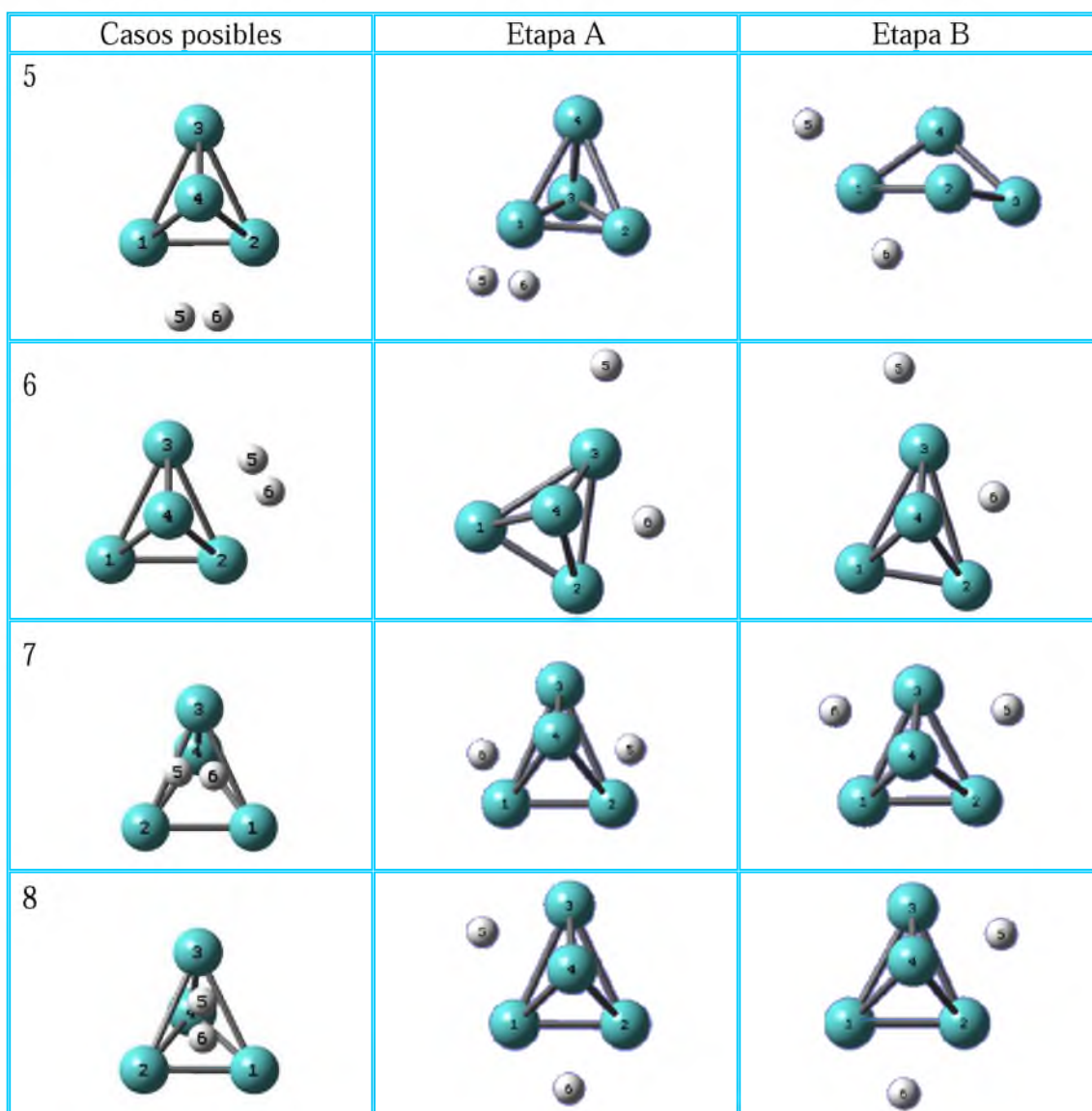


Figura 8: Casos 5 a 8 para la adsorción de H₂ en el isómero 4-3.

Tabla 7: Multiplicidad (M), distancia mínima enlace Mo-H (R1, en Å), distancia H-H (R2, en Å) y energía de adsorción (E_{ads} , en eV) de los casos no repulsivos para el sistema Mo_4H_2 (isómero 4-3).

Casos A	M	R1	R2	E_{ads}
1	1	1.905	0.865	-0.252
2	1	1.891	0.872	-0.277
3	1	1.931	0.846	-0.197
4	1	1.906	0.864	-0.253
5	1	1.907	0.864	-0.252
6	3	1.804	3.464	-0.566
7	1	1.758	3.024	-0.927
8	1	1.871	3.582	-0.998
Casos B				
1	1	1.885	0.864	-0.367
2	1	1.892	0.871	-0.277
3	1	1.931	0.846	-0.198
4	1	1.885	0.865	-0.367
5	3	1.753	3.235	-0.367
6	3	1.786	3.555	-0.763
7	1	1.931	3.390	-1.046
8	1	1.889	3.658	-1.138

Encontramos en todos los casos estudiados (en ambas etapas) del isómero 4-3, que el hidrógeno siempre opta por enlazarse a sitios monocoordinados y bicoordinados (ver figuras 7 y 8).

Isómero 4-5

El gráfico 6 muestra la barrera energética para el acercamiento del H_2 al isómero 4-5, se puede ver claramente que el máximo de la misma corresponde a una distancia de 2 Å y posee una magnitud de 1.125 eV. De esta manera se muestra el carácter no repulsivo de este sistema.

Se estudiaron siete casos para la interacción Mo- H_2 en el isómero 4-5, las estructuras de partida como las optimizadas se muestran en las figuras 9 y 10.

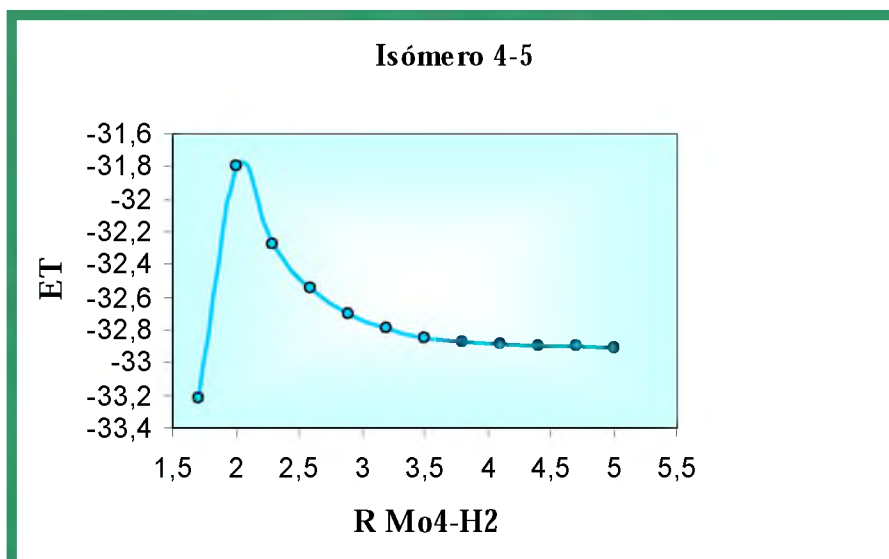


Gráfico 6: Barrera energética para la adsorción de H₂ en el isómero 4-5 (caso 7).

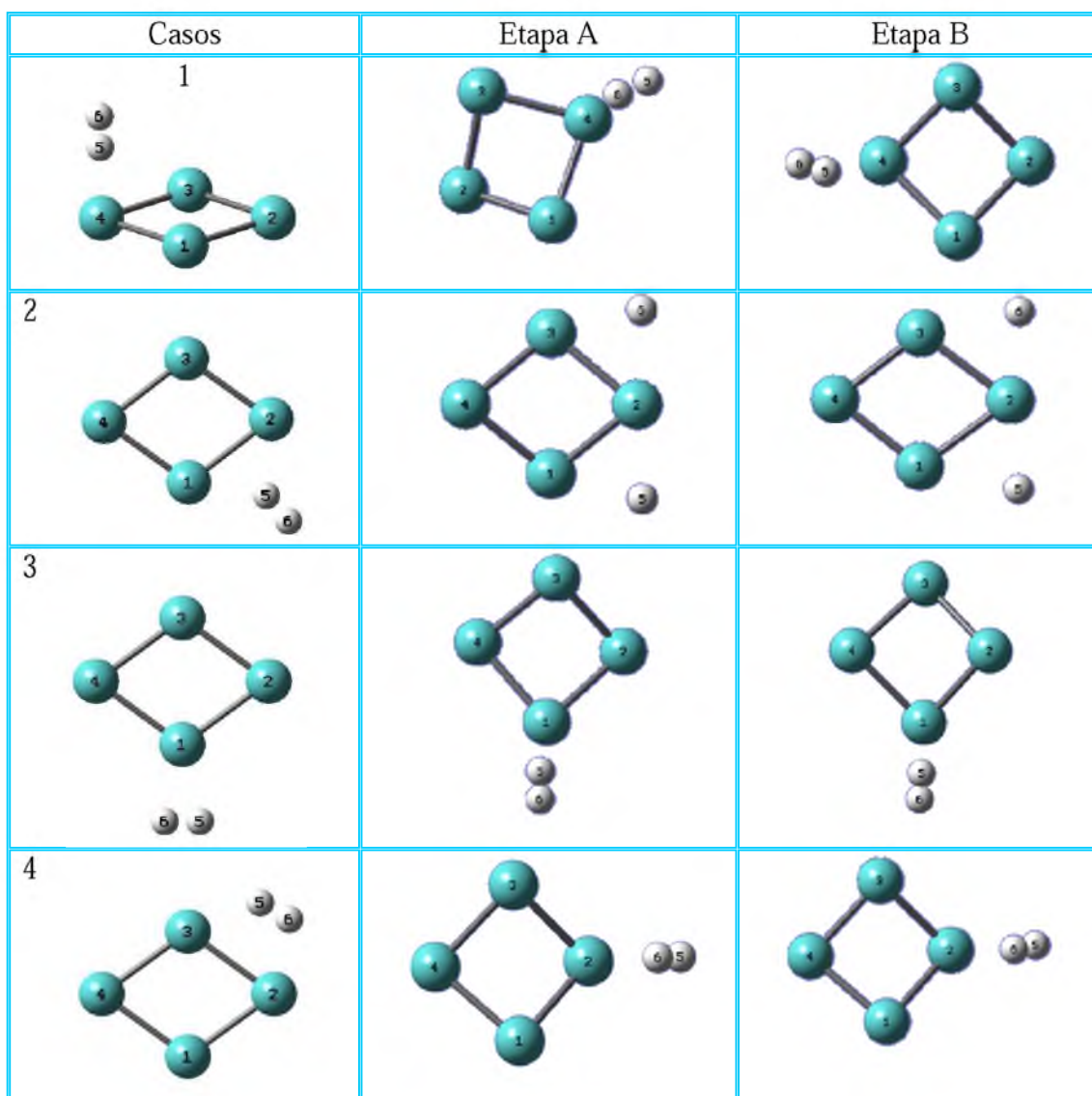


Figura 9: Casos 1 a 4 para la adsorción de H₂ en el isómero 4-5.

En la tabla 8 se puede ver que tanto en la etapa A como en la B, existe adsorción de hidrógeno en casi todos los casos, excepto el 5, que presenta un estado repulsivo. También podemos ver en la figura 9 y tabla 8 que los casos 1, 3 y 4 (en ambas etapas) adoptan la misma estructura final, por esta razón solo continuaremos con el estudio del caso 1. En este caso encontramos que, la molécula de hidrógeno no llega a disociarse, y estos sistemas poseen un estado singlete, mientras que en los casos 2, 6 y 7 se produce la disociación de la molécula (H_2), y estos sistemas corresponden a un estado triplete. Obtenemos que la mayor adsorción de hidrógeno se produce en el caso 7 (en ambas etapas), con una energía de adsorción de -1.004 eV, en la etapa A, y -1.042 en la etapa B respectivamente. También encontramos en todos los casos estables que el hidrógeno siempre opta por enlazarse a sitios monocoordinados y bicoordinados. Finalmente obtenemos que en la etapa B todos los casos estudiados modifican su estructura rómbica (2D) a una estructura mariposa (3D).

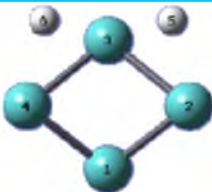
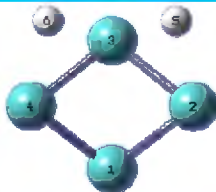
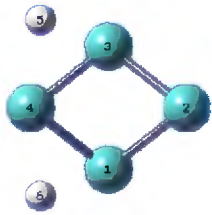

Casos	Etapa A	Etapa B
5	Repulsivo	Repulsivo
6		
7		

Figura 10: Casos 5 a 7 para la adsorción de H_2 en el isómero 4-5.

Tabla 8: Multiplicidad (M), distancia mínima enlace Mo-H (R1, en Å), distancia H-H (R2, en Å) y energía de adsorción (E_{ads} , en eV) de los casos no repulsivos para el sistema Mo_4H_2 (isómero 4-5).

Casos A	M	R1	R2	E_{ads}
1	1	1.899	0.844	-0.616
2	3	1.887	3.790	-0.834
3	1	1.900	0.844	-0.617
4	1	1.900	0.844	-0.616
6	3	1.893	2.648	-0.772
7	3	1.742	2.883	-1.004
Casos B				
1	1	1.902	0.844	-0.652
2	3	1.865	3.713	-0.729
3	1	1.900	0.844	-0.649
4	1	1.901	0.842	-0.655
6	3	1.753	5.680	-0.742
7	3	1.909	3.804	-1.042

La tabla 9 muestra los diferentes componentes de la energía de interacción de los casos estables del tetrámero, en la etapa B. Se resaltan en color los casos más estables de cada isómero.

Tabla 9: Variación de los diferentes componentes de la energía (en eV): repulsión de Pauli (ΔE_{Pauli}), interacción electrostática (ΔV_{elect}), repulsión estérica ($\Delta E_{estérica}$), energía de interacción orbital (ΔE_{orb}) y energía total (ΔE), de los casos estables de los isómeros del sistema Mo_4H_2 en la etapa B.

Isómero	Casos	ΔE_{Pauli}	ΔV_{elect}	$\Delta E_{estérica}$	ΔE_{orb}	ΔE
4-1	3	92.603	-42.132	50.471	-83.691	-33.220
	4	93.547	-44.565	48.982	-82.614	-33.631
	5	95.355	-43.702	51.653	-85.223	-33.570
	7	94.197	-44.829	49.368	-82.869	-33.501
	8	90.252	-43.826	46.426	-80.055	-33.629
4-3	1	94.031	-43.405	50.627	-83.993	-33.367
	2	92.165	-42.933	49.232	-82.509	-33.278
	3	95.591	-44.207	51.384	-84.581	-33.197
	5	90.985	-44.129	46.857	-80.695	-33.838
	6	90.982	-43.813	47.169	-80.932	-33.763
	7	95.807	-46.832	48.975	-83.022	-34.047
	8	95.878	-46.730	49.148	-83.286	-34.138
4-5	1	95.451	-43.751	51.699	-85.269	-33.570
	2	92.748	-44.031	48.716	-82.365	-33.648
	6	88.659	-43.180	45.479	-79.139	-33.660
	7	91.749	-44.320	47.429	-81.388	-33.959

Podemos observar que todos los sistemas presentan un comportamiento similar. Obtenemos que el caso 1 del isómero 4-5 posee el mayor valor de la interacción estérica (proveniente de la suma de ΔE_{Pauli} y ΔV_{elect}), con una diferencia de 0.016 eV respecto al siguiente (caso5 del isómero 4-1). Sin embargo luego de la relajación del sistema obtenemos el menor valor de la energía de interacción orbital -85.269 para este sistema.

4-3-4- Pentámero

Isómero 5-1

El gráfico 7 nos muestra la barrera energética para el acercamiento de la molécula de hidrógeno al isómero 5-1. Encontramos que el máximo de la misma se encuentra a 2 Å y su magnitud corresponde a 0.679 eV, esto demuestra el carácter no repulsivo de este sistema.

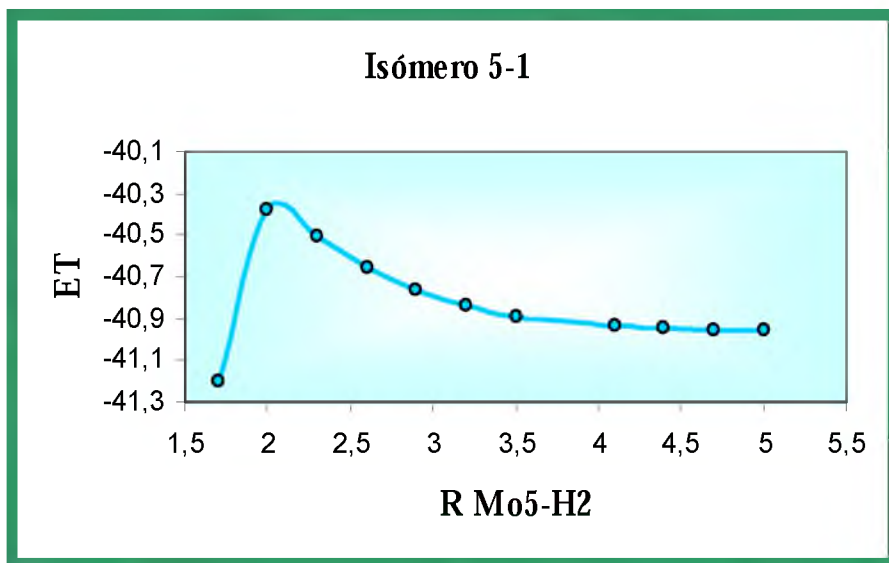


Gráfico 7: Barrera energética para la adsorción de H₂ en el isómero 5-1 (caso 7).

Las figuras 11 y 12 muestran que se consideraron diez casos para interacción de H₂ con el isómero 5-1.

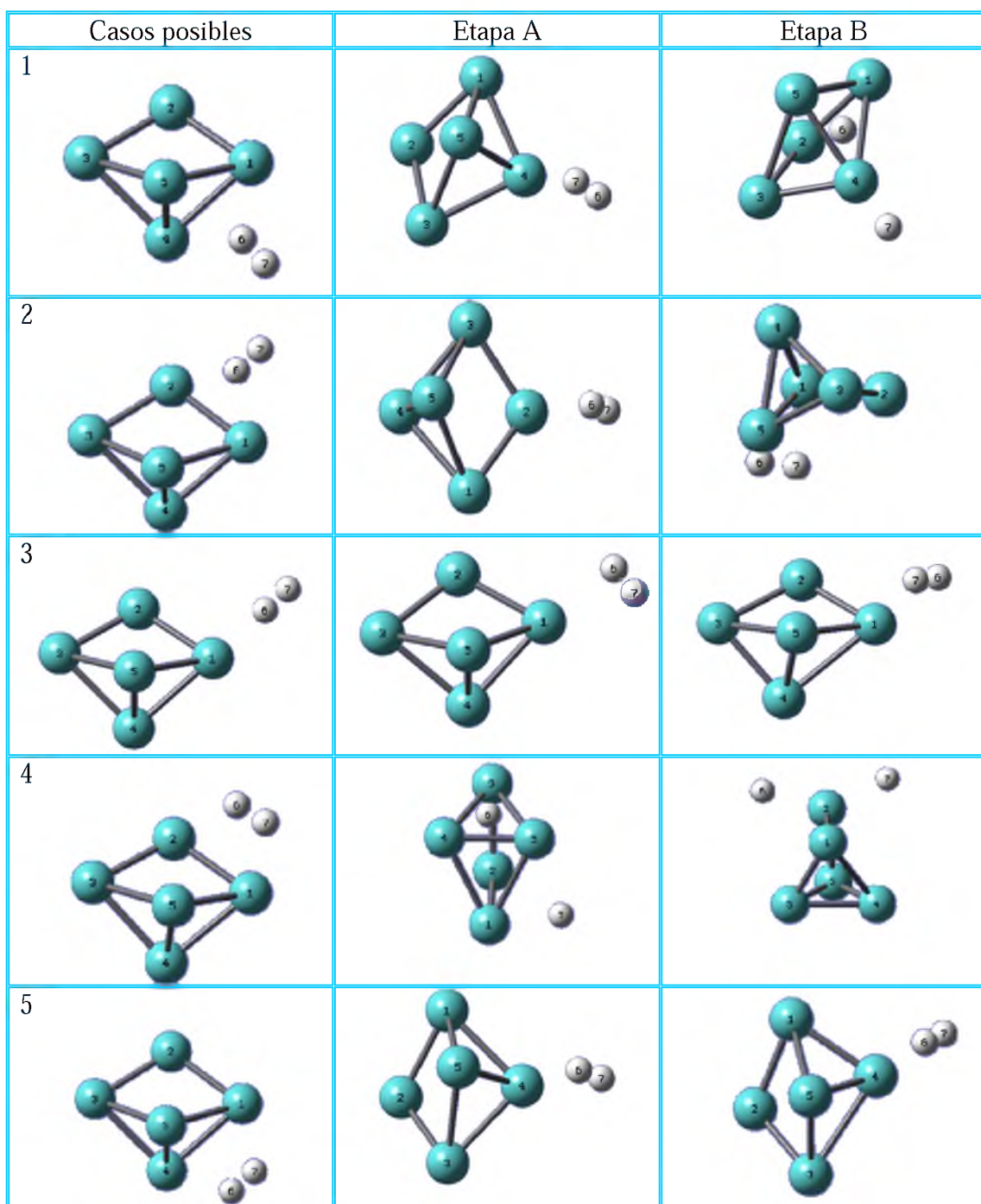


Figura 11: Casos 1 a 5 para la adsorción de H₂ en el isómero 5-1.

En la etapa A observamos que existe interacción Mo-H en casi todos los casos excepto en el caso 9, el cual presenta un estado repulsivo. Los casos 1, 2, 5 y 10 adquieren la misma geometría final, donde la molécula de hidrógeno interacciona con un solo átomo de molibdeno, razón por la que continuaremos únicamente con el estudio del caso 2, al que corresponde el menor valor de E_{ads} (-0.429 eV) entre estos y presenta

un estado singlete. Los casos 3 y 6 muestran la misma estructura final, de manera que solo continuaremos con el estudio del caso 3, el cual presenta un estado triplete.

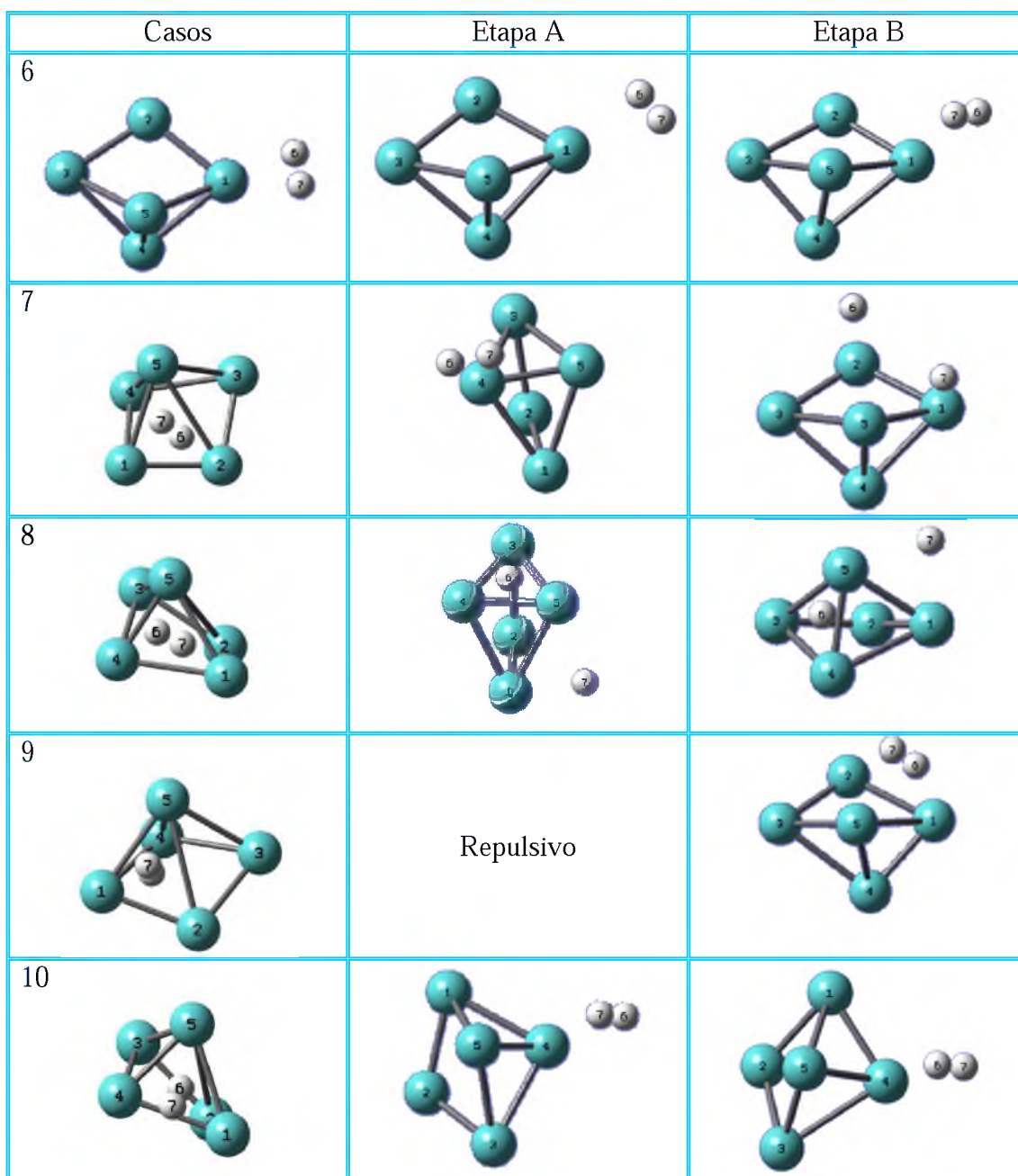


Figura 12: Casos 6 a 10 para la adsorción de H_2 en el isómero 5-1.

También podemos ver en las figuras 11 y 12 que los casos 4 y 8 adquieren una estructura muy similar, donde se produce la disociación de la molécula de hidrógeno luego de la optimización, sin embargo vemos en la tabla 10 que corresponden a diferentes estados de multiplicidad (caso 4 con multiplicidad igual a 3 y caso 8 con multiplicidad igual a 1) y obtienen valores muy diferentes de E_{ads} (caso 4, E_{ads} igual a -

0.861, y caso 8, E_{ads} igual a -1.081). Finalmente obtenemos al caso 7 como más estable de esta etapa, con un valor de E_{ads} igual a -1.191 eV y un estado singlete.

Tabla 10: Multiplicidad (M), distancia mínima enlace Mo-H (R1, en Å), distancia H-H (R2, en Å) y energía de adsorción (E_{ads} , en eV) de los casos no repulsivos para el sistema Mo_5H_2 (isómero 5-1).

Casos A	M	R1	R2	E_{ads}
1	1	1.885	0.888	-0.413
2	1	1.877	0.881	-0.429
3	3	2.080	0.809	-0.106
4	3	1.902	3.433	-0.861
5	1	1.886	0.888	-0.414
6	3	2.121	0.784	-0.105
7	1	1.885	0.888	-1.191
8	1	1.903	3.360	-1.081
10	1	1.885	0.889	-0.418
Casos B				
1	3	1.775	2.442	-0.909
2	1	1.932	3.586	-1.114
3	1	1.883	0.886	-0.243
4	1	1.775	3.300	-1.126
5	1	1.870	0.890	-0.547
6	1	1.881	0.887	-0.244
7	1	1.804	4.642	-1.383
8	1	1.861	3.307	-1.257
9	1	1.950	0.852	-0.182
10	1	1.868	0.892	-0.545

En la etapa B encontramos que existe interacción Mo-H en todos los casos, y en las figuras 11 y 12 podemos ver claramente que se produce la disociación de la molécula de hidrógeno en los casos 1, 2, 4, 7 y 8. Esto se corrobora observando las distancia H-H en la tabla 10, en los casos restantes si bien las distancias aumentan, éste aumento es muy pequeño, de manera que la molécula no logra romperse. Podemos ver en la tabla 10 que el caso 1 corresponde a un estado triplete, mientras que los demás casos presentan un estado singlete. También hemos encontrado que los casos 3 y 6 adoptan la misma estructura final, al igual que los casos 5 y 10 corresponden al mismo sistema luego de la optimización. Por último hemos encontrado que el sistema más estable corresponde al caso 7 con una E_{ads} igual a -1.383 eV. En todos los casos

estudiados se produce un alargamiento del enlace Mo-Mo, sin embargo los sistemas mantienen su estructura piramidal.

Obtenemos en ambas etapas que el hidrógeno siempre opta por enlazarse a sitios monocoordinados y bicoordinados (ver figuras 11 y 12).

Isómero 5-4

Se observa en el gráfico 8 la barrera energética para el acercamiento de la molécula de hidrógeno al isómero 5-4, donde el máximo de la misma corresponde a 2 Å y su magnitud es de 0.838 eV. De esta manera se comprueba el carácter no repulsivo de éste sistema.

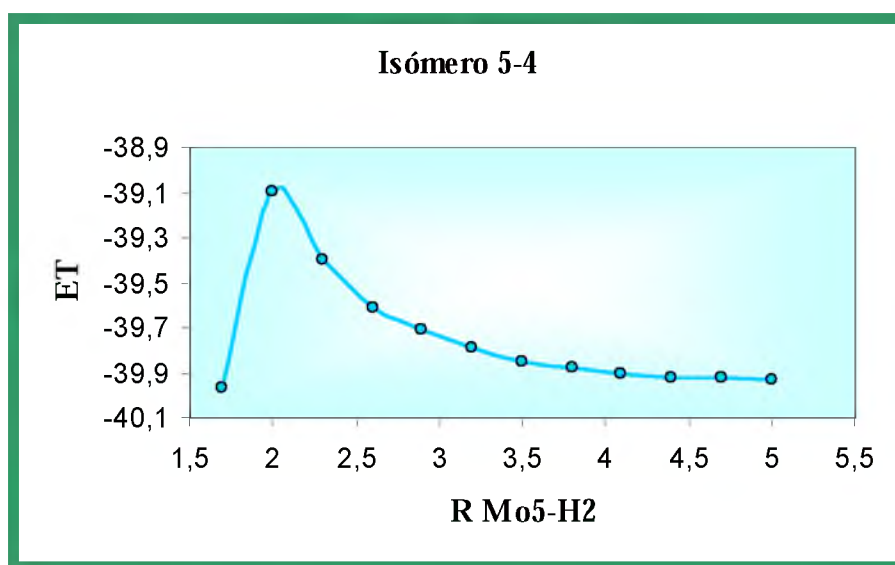


Gráfico 8: Barrera energética para la adsorción de H₂ en el isómero 5-4 (caso 10).

Los gráficos 13 y 14 nos muestran que se consideraron 13 casos para la interacción de la molécula de hidrógeno con el isómero 5-4.

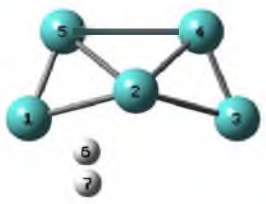
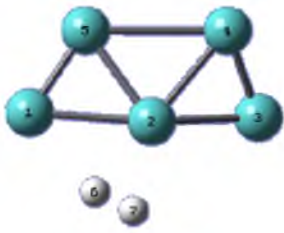


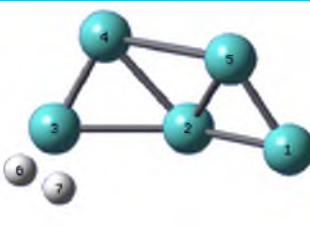
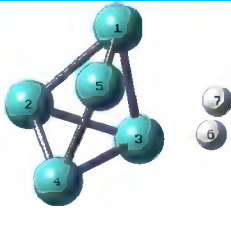
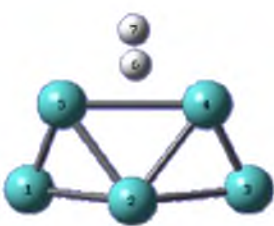
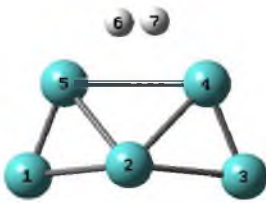
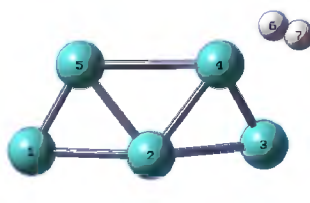
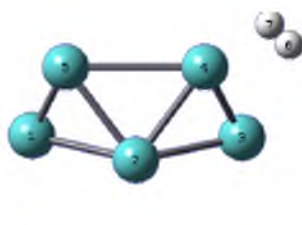
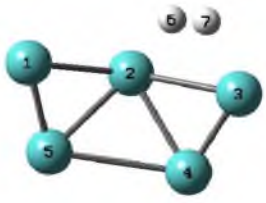
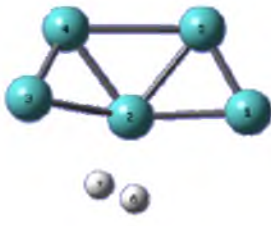
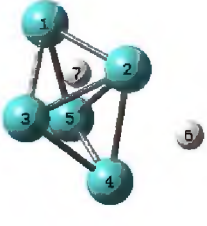

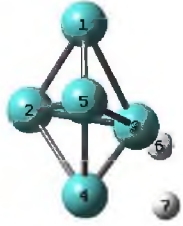
Casos posibles	Etapa A	Etapa B
1 		
2 		
3 	Repulsivo	Repulsivo
4 		
5 		
6 	Repulsivo	

Figura 13: Casos 1 a 6 para la adsorción de H₂ en el isómero 5-4.

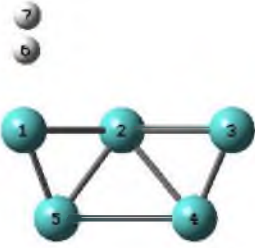
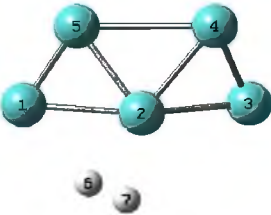
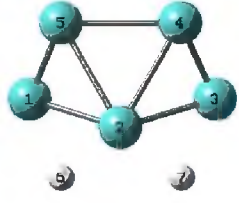
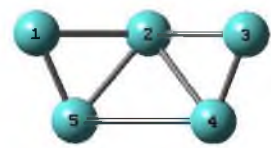
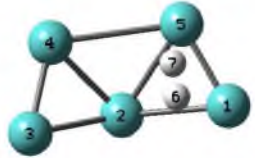
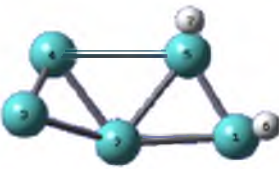
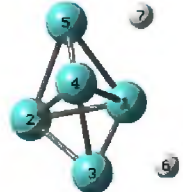
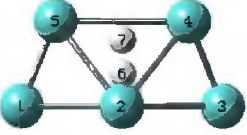

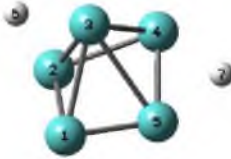

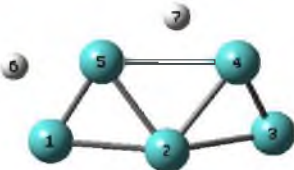
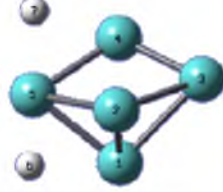




Casos posibles	Etapa A	Etapa B
7 		
8 	Repulsivo	Repulsivo
9 		
10 		
11 		
12 	Repulsivo	
13 	Repulsivo	

Figura 14: Casos 7 a 13 para la adsorción de H₂ en el isómero 5-4.

En la etapa A encontramos que los casos 3, 6, 8, 12 y 13 poseen estados repulsivos (ver figuras 13 y 14). Los casos restantes si presentan interacción Mo-H. Sin embargo el caso 9, como se observa en la tabla 11, presenta una energía de adsorción mayor a cero, razón por la cual se analizará con mayor profundidad este caso más adelante. Encontramos que los casos 1, 5 y 7 adoptan la misma estructura final, por lo que continuaremos sólo con el estudio del caso 5 (al que corresponde la mayor estabilidad entre éstos). Observamos en la tabla 11, que todos los casos que continuamos estudiando (casos 2, 4, 5, 9, 10 y 11), corresponden a un estado singlete y sólo se produce la disociación de la molécula de hidrógeno en los casos 9, 10 y 11. Encontramos finalmente que el sistema más estable corresponde al caso 10 con una energía de adsorción de -0.479 eV.

Tabla 11: Multiplicidad (M), distancia mínima enlace Mo-H (R1, en Å), distancia H-H (R2, en Å) y energía de adsorción (E_{ads} , en eV) de los casos no repulsivos para el sistema Mo_5H_2 (isómero 5-4).

Casos A	M	R1	R2	E_{ads}
1	1	1.908	0.896	-0.171
2	1	1.943	0.827	-0.248
4	1	2.038	0.794	-0.250
5	1	1.898	0.875	-0.186
7	1	1.912	0.889	-0.168
9	1	1.722	2.820	1.227
10	1	1.802	3.614	-0.479
11	1	1.830	3.732	-0.259
Casos B				
1	3	1.915	0.889	-2.048
2	3	1.994	0.836	-1.248
4	1	2.052	0.789	-1.118
5	3	1.922	3.409	-2.088
6	1	1.774	2.861	-2.538
7	1	1.848	2.713	-1.446
9	3	1.882	3.602	-2.135
10	3	1.834	5.143	-1.881
11	3	1.844	3.472	-2.115
12	3	1.767	3.461	-2.060
13	3	1.914	3.726	-2.458

En la etapa B hemos encontrado que casi todos los sistemas poseen adsorción de hidrógeno, excepto los casos 3 y 8 que presentan estados repulsivos. En las figuras 13 y 14 se observa claramente como los casos 2, 5, 6, 9, 10, 11, 12 y 13 modifican toda su

estructura de partida, pasando de una forma trapezoidal a una piramidal, esto nos muestra que la forma piramidal es la más apta para la adsorción de hidrógeno. En los casos restantes (1, 4, y 7) se produce un acortamiento de los enlaces Mo-Mo, pero los sistemas mantienen su estructura trapezoidal. En la tabla 11 podemos ver que los casos 1, 2, 5, 9, 10, 11, 12 y 13 corresponden a un estado triplete, mientras que los casos 4, 6 y 7 presentan un estado singlete. Encontramos también que en todos los casos se produce un alargamiento de la distancia H-H, sin embargo éste solo logra disociarse en los casos 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 y 13. Finalmente obtenemos que el sistema más estable corresponde al caso 6 con una energía de adsorción de -2.538 eV.

En ambas etapas obtenemos que en todos los casos estables, el hidrógeno siempre opta por sitios monocoordinados y bicoordinados.

-Caso 9:

Con el fin de comprobar si existe o no interacción Mo-H en el caso 9 A del isómero 5-4, se calculó la barrera energética para este sistema. Podemos ver en el gráfico 9 que este caso presenta dos mínimos, uno a la distancia Mo-H de 2.6 Å donde se produce una fisisorción y luego un segundo mínimo a la distancia Mo-H de 1.4 Å. Es decir que este sistema presenta un estado metaestable de fisisorción, donde el mínimo está más alto en energía que el límite de disociación. Los máximos corresponden a 1.7 Å y 2.9 Å con magnitudes de 1.0278 eV y 0.8606 eV respectivamente. De esta manera comprobamos el carácter no repulsivo de este sistema.

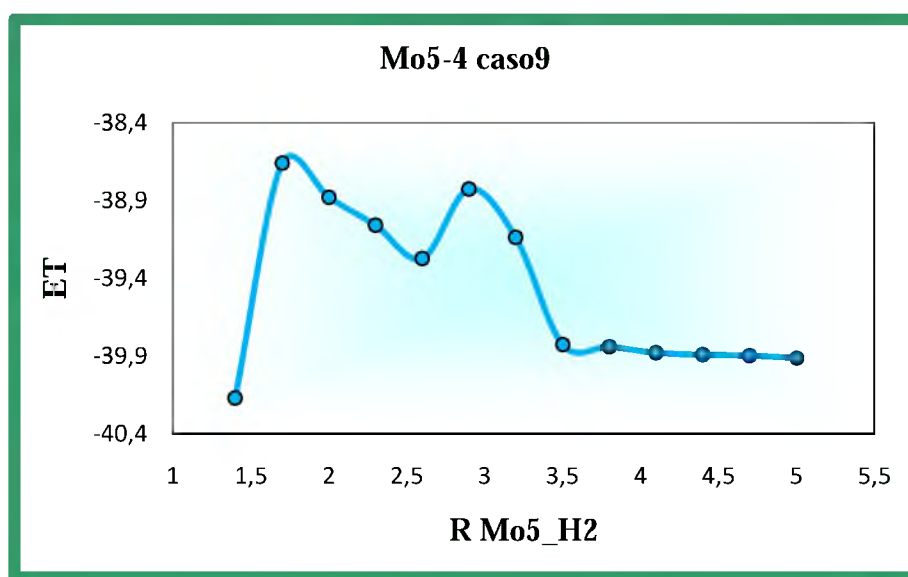


Gráfico 9: Barrera energética para la adsorción de H₂ en el isómero 5-4 (caso 9).

Isómero 5-5

Podemos ver en el gráfico 10 la barrera energética para el isómero 5-5, encontramos que su máximo corresponde a 2 Å y su magnitud es de 0.698 eV. Esto comprueba el carácter no repulsivo de éste sistema.

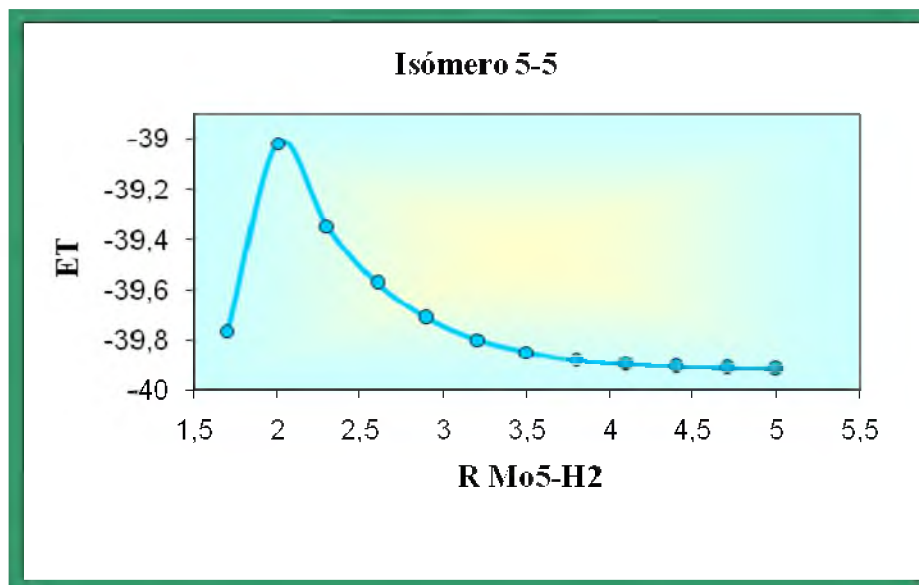


Gráfico 10: Barrera energética para la adsorción de H₂ en el isómero 5-5 (caso 10).

En las figuras 15 y 16 observamos que se estudiaron 12 casos para la interacción de la molécula de hidrógeno con el isómero 5-5. La tabla 12 nos muestra, multiplicidades, distancias interatómicas, y energías de adsorción de éstos casos en las etapas A y B.

En la etapa A encontramos que existe interacción Mo-H en casi todos los casos, sin embargo el caso 11, como se observa en la tabla 12, presenta una energía de adsorción mayor a cero, razón por la cual se analizará con mayor profundidad este caso más adelante. También obtenemos que los casos 2, 4, 6, 7 y 8 adquieren la misma estructura final, de manera que continuaremos sólo con el estudio del caso 4 (al que corresponde la mayor estabilidad), entre los mencionados anteriormente. Podemos observar que casi todos los casos, excepto el caso 3 (estado triplete), presentan un estado singlete. También vemos que sólo se produce la disociación de la molécula de hidrógeno en los casos 10, 11 y 12. Finalmente encontramos que la mayor estabilidad corresponde al caso 10 con una energía de adsorción igual a -1.026 eV.

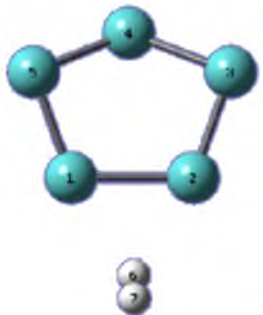
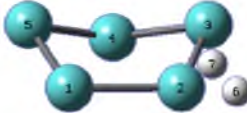
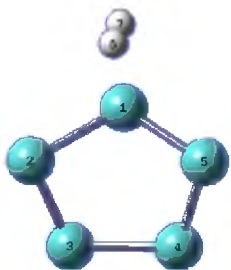
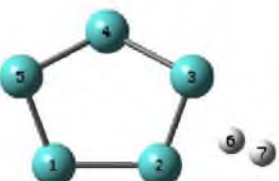
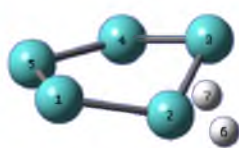
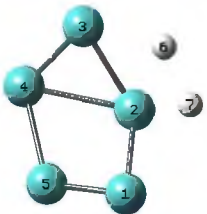
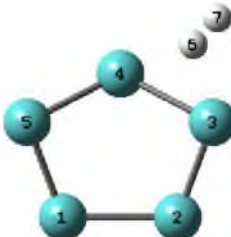
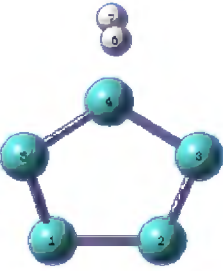
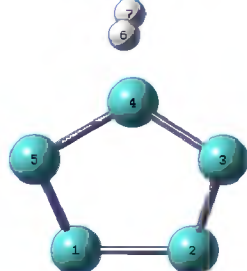
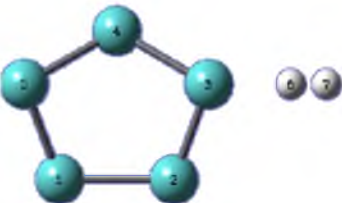
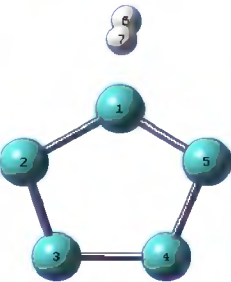
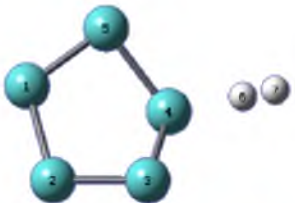
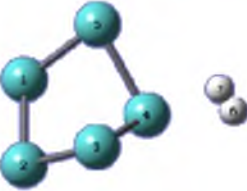
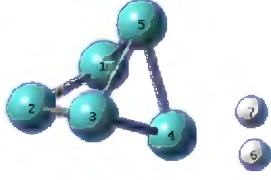
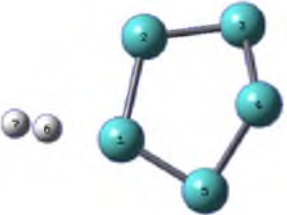
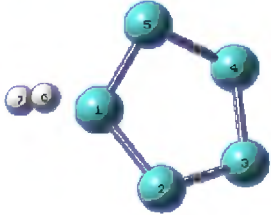
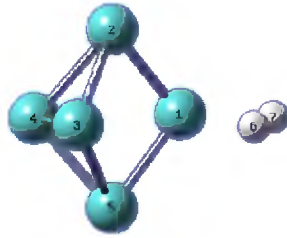
Casos posibles	Etapa A	Etapa B
1 		
2 		
3 		
4 		Repulsivo
5 		
6 		

Figura 15: Casos 1 a 6 para la adsorción de H_2 en el isómero 5-5.

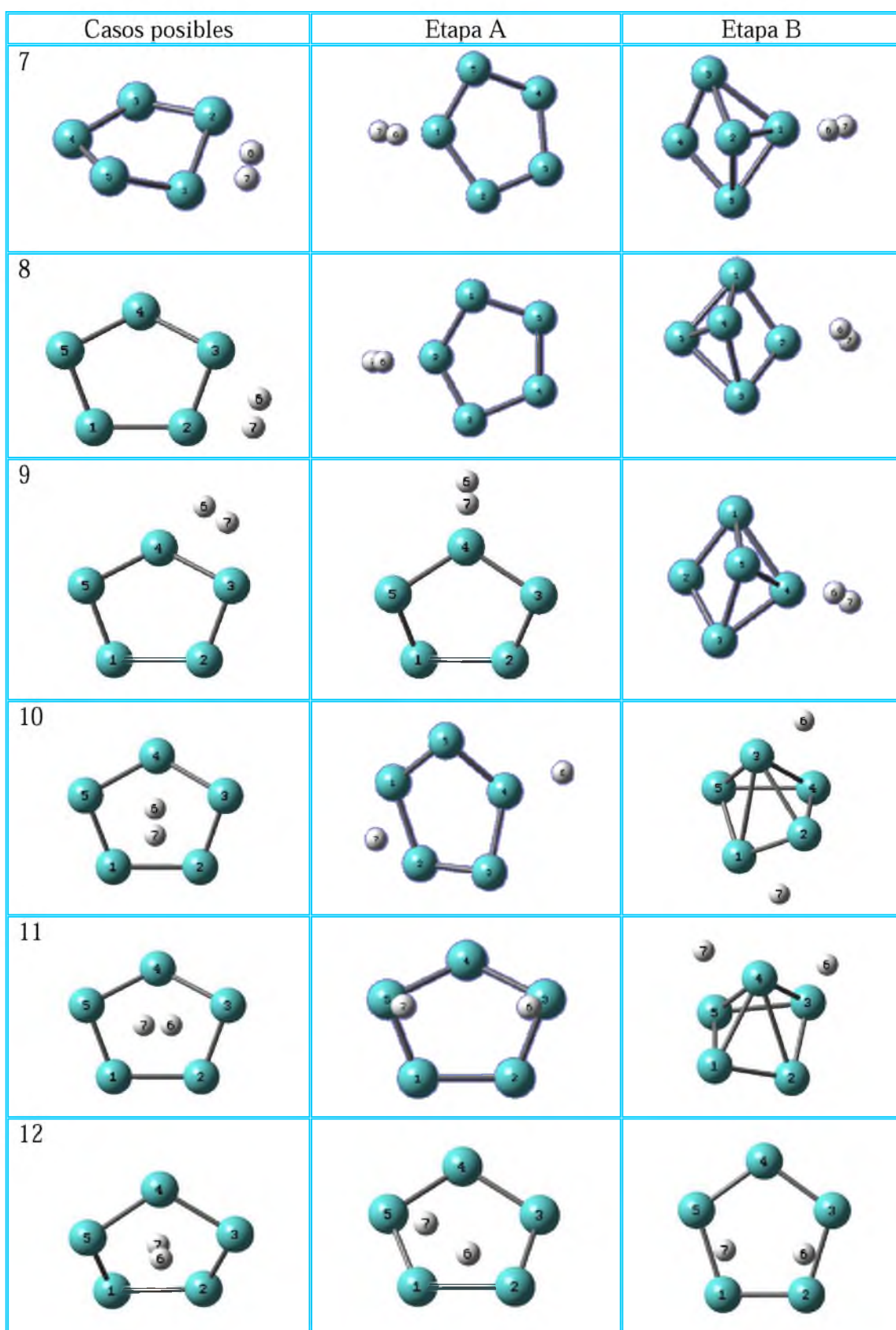


Figura 16: Casos 7 a 8 para la adsorción de H₂ en el isómero 5-5.

Tabla 12: Multiplicidad (M), distancia mínima enlace Mo-H (R1, en Å), distancia H-H (R2, en Å) y energía de adsorción (E_{ads} , en eV) de los casos no repulsivos para el sistema Mo_5H_2 (isómero 5-5).

Casos A	M	R1	R2	E_{ads}
1	1	2.012	0.798	-0.438
2	1	1.907	0.839	-0.475
3	1	1.877	0.862	-0.738
4	1	1.906	0.839	-0.478
5	3	1.878	0.861	-0.760
6	1	1.907	0.839	-0.476
7	1	1.908	0.839	-0.475
8	1	1.908	0.839	-0.475
9	1	1.878	0.861	-0.737
10	1	1.765	5.606	-1.026
11	1	1.737	3.094	0.029
12	1	1.845	3.998	-0.686
Casos B				
1	1	1.858	0.880	-1.337
2	1	1.759	2.411	-1.457
3	1	1.859	0.879	-1.333
5	1	1.873	0.886	-1.885
6	3	1.875	0.882	-1.670
7	3	1.876	0.899	-1.700
8	3	1.875	0.882	-1.670
9	3	1.874	0.901	-1.700
10	3	1.835	5.144	-2.101
11	3	1.910	3.445	-2.473
12	1	1.858	3.994	-0.804

En la etapa B encontramos que salvo en el caso 4 (que presenta un estado repulsivo), todos los restantes interaccionan con la molécula de hidrógeno. Podemos ver en las figuras 15 y 16 que todos los casos pasan de una estructura 2D a una 3D luego de la optimización. Sin embargo los casos 1, 3 y 12 mantienen una estructura pentagonal, mientras que los casos 2, 5, 6, 7, 8, 9, 10 y 11 optan por una forma piramidal. También observamos que el caso 1 posee la misma estructura final que el caso 3, por lo que descartamos el caso 3, y al igual que los casos 2, 5 y 12 poseen un estado singlete. De la misma manera los casos 6, 7, 8 y 9 adquieren una estructura final muy similar, por lo que nos quedaremos sólo con el caso 7. Estos presentan un estado triplete al igual que los casos 10 y 11. Hemos encontrado en esta etapa, que la molécula de hidrógeno llega a disociarse en los casos 2, 10, 11 y 12, de los cuales el sistema más estable corresponde

al caso 11, con una energía de adsorción de -2.473 eV. Obtenemos en ambas etapas que el hidrógeno siempre opta por enlazarse a sitios monocoordinados y bicoordinados.

Caso 11 A:

Con el fin de comprobar si existe o no interacción Mo-H en el caso 11 A del isómero 5-5, se calculó la barrera energética para este sistema. Podemos ver en el gráfico 11 que el mínimo y el máximo de la barrera se encuentran muy próximos entre sí con una distancia de 0.1 Å entre ellos. Observamos en el gráfico que el mínimo está por debajo del límite de la disociación de manera que nos encontramos frente a un estado metaestable de fisisorción. Optemos el máximo de la curva a 1.8 Å y su magnitud es de 0.9972 eV. De esta manera se comprueba el carácter no repulsivo de este sistema.

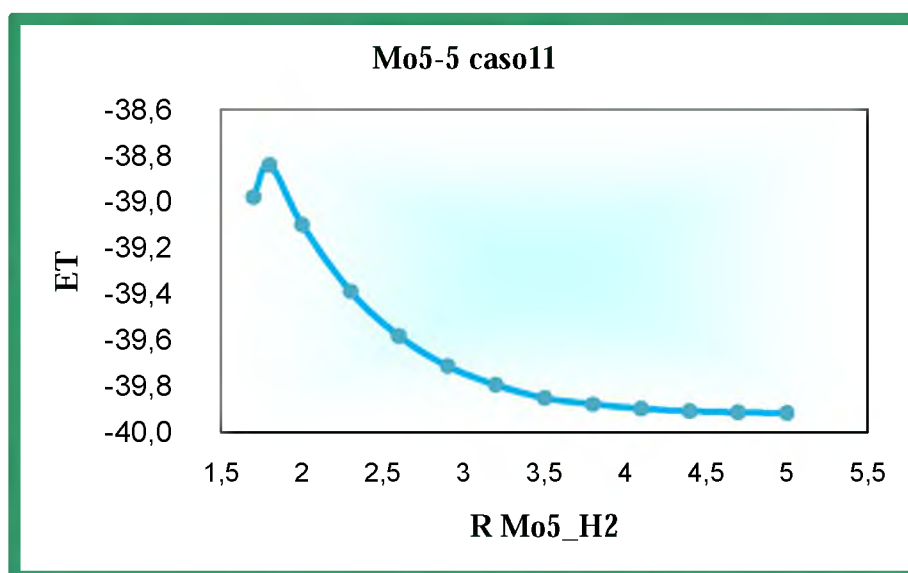


Grafico 11: Barrera energética para la adsorción de H₂ en el isómero 5-5 (caso 11)

En la tabla 13 podemos ver una comparación en los componentes de la energía de los casos estables de cada isómero del pentámero, en la etapa B. Se resaltan en color los casos más estables de cada isómero. Encontramos que los valores en todos los casos son similares. Observamos las mayores diferencias en la contribución energética de Pauli (donde los sistemas varían en un rango de 0.068 a 8.384 eV) y la interacción electrostática (donde los sistemas varían en un rango de 0.104 a 8.338 eV). Finalmente obtenemos que el sistema de mayor energía total (en términos de valor absoluto) corresponde al caso 6 del isómero 5-4 con un valor de ΔE igual a -42.474 eV y una diferencia de 0.037 eV del siguiente, como vemos en la tabla 13 este sistema presenta

un comportamiento muy similar al caso 7 del isómero 5-1, esto se debe a que el isómero 5-4 modifica su estructura a una forma piramidal igual a la correspondiente al isómero 5-1.

Tabla 13: Variación de los diferentes componentes de la energía (en eV): repulsión de Pauli (ΔE_{Pauli}), interacción electrostática (ΔV_{elect}), repulsión estérica ($\Delta E_{\text{estérica}}$), energía de interacción orbital (ΔE_{orb}) y energía total (ΔE), de los casos estables, de los isómeros del sistema Mo_5H_2 en la etapa B.

Isómero	Casos	ΔE_{Pauli}	ΔV_{elect}	$\Delta E_{\text{estérica}}$	ΔE_{orb}	ΔE	
5-1	1	116.734	-57.861	58.873	-100.836	-41.963	
	2	122.704	-60.826	61.878	-104.046	-42.168	
	4	118.042	-58.386	59.656	-101.836	-42.180	
	5	120.309	-57.890	62.419	-104.021	-41.601	
	6	119.997	-57.667	62.330	-103.628	-41.298	
	7	119.947	-59.485	60.462	-102.899	-42.437	
	8	121.313	-60.067	61.246	-103.557	-42.312	
	9	122.061	-58.093	63.967	-105.203	-41.236	
	5-4	1	121.151	-60.017	61.135	-103.118	-41.984
2		118.884	-56.878	62.006	-103.190	-41.184	
4		114.320	-52.488	61.832	-101.841	-40.009	
5		120.515	-59.723	60.792	-102.816	-42.024	
6		119.824	-59.369	60.454	-102.928	-42.474	
7		118.412	-56.657	61.754	-103.136	-41.382	
9		122.602	-60.722	61.880	-103.951	-42.071	
10		118.193	-58.553	59.640	-101.457	-41.817	
11		119.649	-59.075	60.574	-102.625	-42.051	
12		118.057	-58.704	59.353	-101.349	-41.996	
13		122.636	-60.575	62.061	-104.455	-42.394	
5-5		1	117.398	-54.463	62.935	-103.410	-40.475
		2	116.615	-55.975	60.641	-101.815	-41.174
	5	120.332	-57.880	62.452	-104.054	-41.602	
	7	118.202	-57.054	61.148	-102.565	-41.417	
	10	118.187	-58.557	59.630	-101.449	-41.818	
	11	121.371	-60.030	61.341	-103.530	-42.190	
	12	114.892	-54.946	59.946	-100.466	-40.521	

4-3-5- Hexámero

Isómero 6-1

El gráfico 12 nos muestra la barrera energética para la adsorción de H_2 en el isómero 6-1, encontramos que el máximo de la misma corresponde a 2 Å y su magnitud es de 1.018 eV, de esta manera comprobamos el carácter no repulsivo de este sistema.

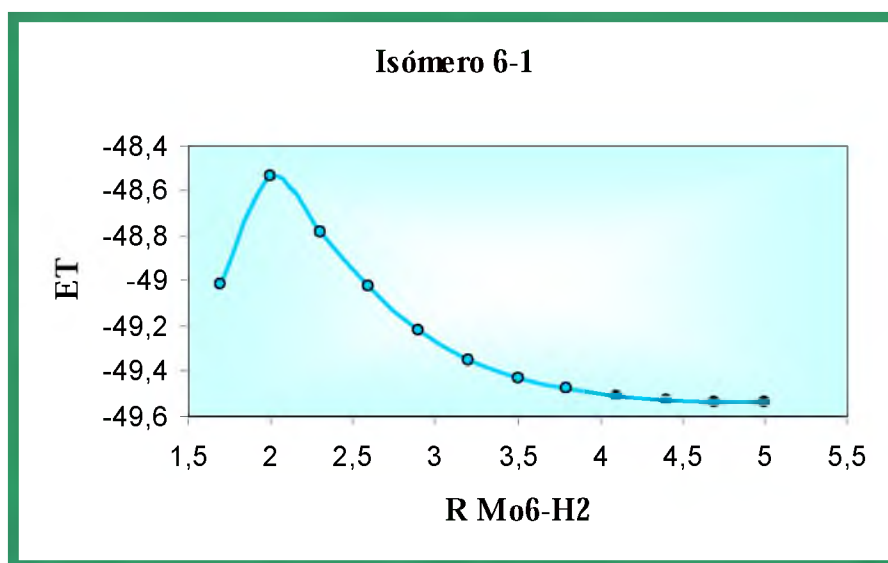


Gráfico 12: Barrera energética para la adsorción de H_2 en el isómero 6-1 (caso 10).

Las figuras 17 y 18 muestran que se estudiaron 12 casos para la interacción de la molécula de hidrógeno con el isómero 6-1.

Podemos ver en la etapa A que los casos 1, 2 y 3 adquieren la misma estructura final, por lo que descartaremos los casos 2 y 3. Asimismo los casos 5, 6 y 7 adoptan la misma estructura luego de la optimización, razón por la continuaremos sólo el estudio del caso 5. En la tabla 14 podemos ver que existe interacción Mo-H en casi todos los casos, excepto en los casos 11 y 12. Encontramos que los casos 1, 4, 5 y 10 poseen un estado singlete, mientras que los casos 8 y 9 presentan un estado triplete. Por último encontramos que sólo se produce la disociación de la molécula H_2 en los casos 8, 9 y 10, de los cuales corresponde la mayor estabilidad al caso 10 con un valor de E_{ads} igual a -0.814 eV.

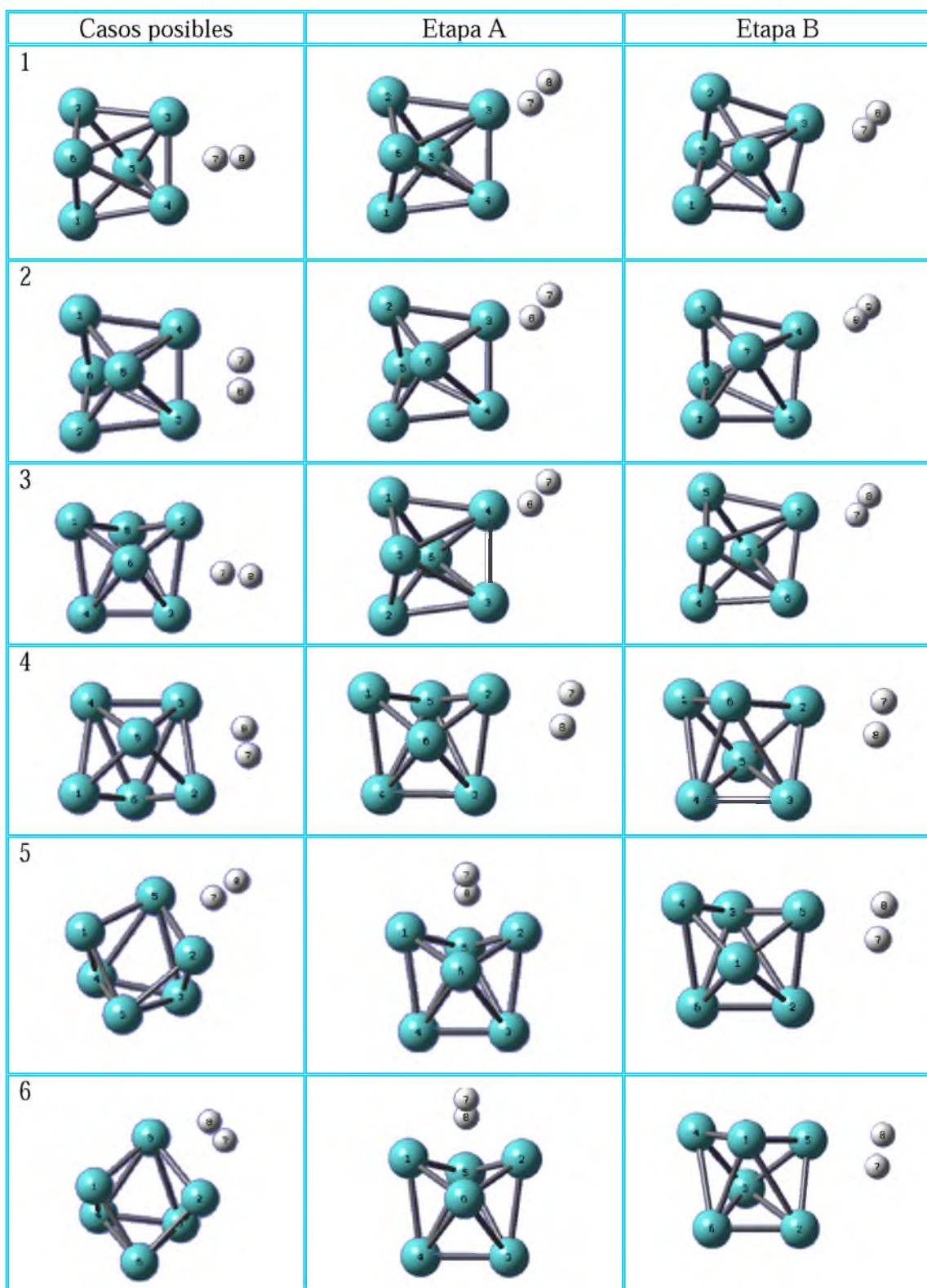


Figura 17: Casos 1 a 6 para la adsorción de H_2 en el isómero 6-1.


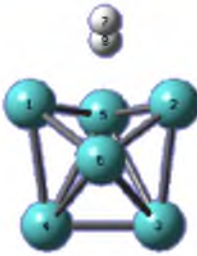


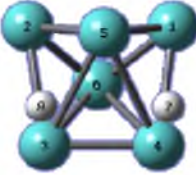
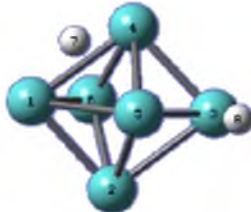


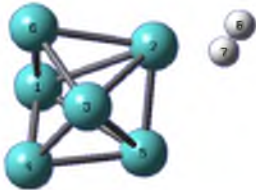
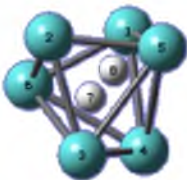
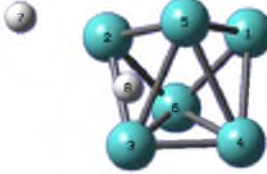


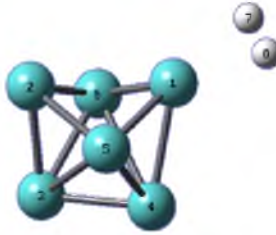

Casos posibles	Etapa A	Etapa B
7 		
8 		
9 		
10 		
11 	Repulsivo	
12 	Repulsivo	Repulsivo

Figura 18: Casos 7 a 12 para la adsorción de H_2 en el isómero 6-1.

Tabla 14: Multiplicidad (M), distancia mínima enlace Mo-H (R1, en Å), distancia H-H (R2, en Å) y energía de adsorción (E_{ads} , en eV) de los casos no repulsivos para el sistema Mo_6H_2 (isómero 6-1).

Casos A	M	R1	R2	E_{ads}
1	1	1.941	0.840	-0.334
2	1	1.940	0.840	-0.334
3	1	1.940	0.840	-0.333
4	1	1.933	0.850	-0.282
5	1	2.005	0.805	-0.282
6	1	2.001	0.806	-0.281
7	1	2.005	0.805	-0.282
8	3	1.850	2.463	-0.198
9	3	1.924	2.707	-0.590
10	1	1.803	3.753	-0.814
Casos B				
1	1	1.883	0.877	-0.373
2	1	1.883	0.877	-0.374
3	1	1.883	0.877	-0.371
4	1	1.909	0.876	-0.331
5	1	1.909	0.876	-0.333
6	1	1.907	0.878	-0.332
7	1	1.787	4.178	-1.167
8	1	1.866	3.712	-0.802
9	1	1.883	0.876	-0.375
10	1	1.796	3.029	-1.095
12	3	1.902	0.860	-0.158

En la etapa B observamos que los casos 1, 2, 3 y 9 tienen la misma estructura final, de manera que sólo continuaremos el estudio del caso 9 (al que corresponde la mayor estabilidad entre éstos). Asimismo los casos 4, 5 y 6 adquieren la misma estructura luego de la optimización, por lo que seguiremos el estudio del caso 5 (al que corresponde la mayor estabilidad entre éstos). Encontramos en ésta etapa que casi todos los casos interaccionan con la molécula H_2 , excepto el caso 11 que posee un estado repulsivo. También encontramos que la mayoría de los casos poseen un estado singlete, la excepción es el caso 12 que presenta un estado triplete. Finalmente obtenemos que la molécula de hidrógeno alcanza la disociación en los casos 7, 8 y 10, de los cuales el sistema más estable corresponde al caso 7 con una energía de adsorción de -1.167 eV respectivamente.

Encontramos en este sistema, tanto en la etapa A como en la B, que el hidrógeno siempre opta por enlazarse a sitios monocoordinados y bicoordinados del cluster de molibdeno (ver figuras 17 y 18).

Isómero 6-3

Podemos ver en el gráfico 13 la barrera energética para la interacción de H_2 con el isómero 6-3. Obtenemos que el máximo de la barrera se encuentra a 2.3 Å y presenta una magnitud de 1.236 eV. De esta manera comprobamos el carácter no repulsivo de éste sistema.

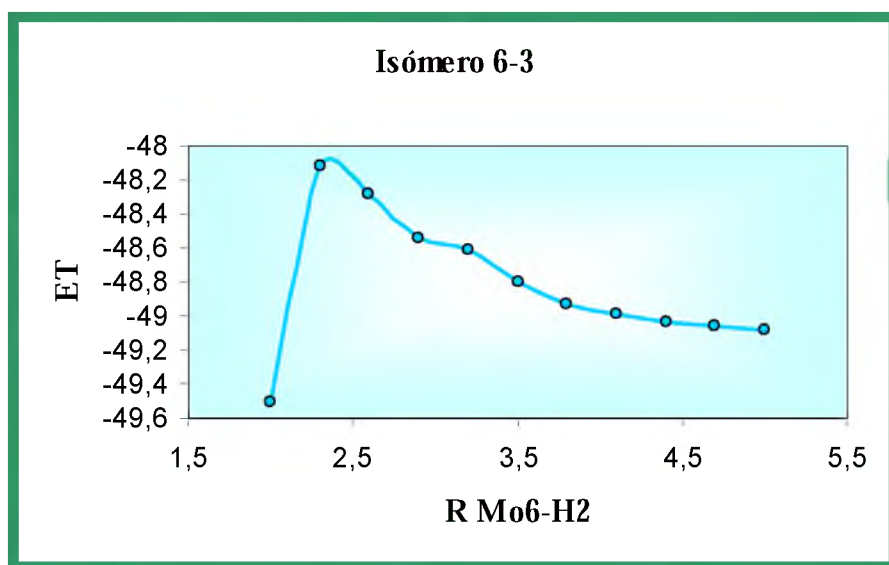


Gráfico 13: Barrera energética para la adsorción de H_2 en el isómero 6-3 (caso 1).

Las figuras 19 y 20 nos muestran que se consideraron 8 casos para la interacción de H_2 con el isómero 6-3.

En la etapa A encontramos que existe interacción Mo-H en todos los casos (ver tabla 15, figuras 19 y 20) y que los casos 6 y 7 adquieren la misma estructura final, de manera que se descarta el caso 7. También obtenemos que se produce la disociación de la molécula de hidrógeno en casi todos los casos, excepto en el caso 5. Por último encontramos que los casos 1, 2, 3 y 6 poseen un estado singlete, mientras que los casos 4, 5 y 8 presentan estado triplete, y que el sistema más estable corresponde al caso 1 con una energía de adsorción de -1.222 eV.

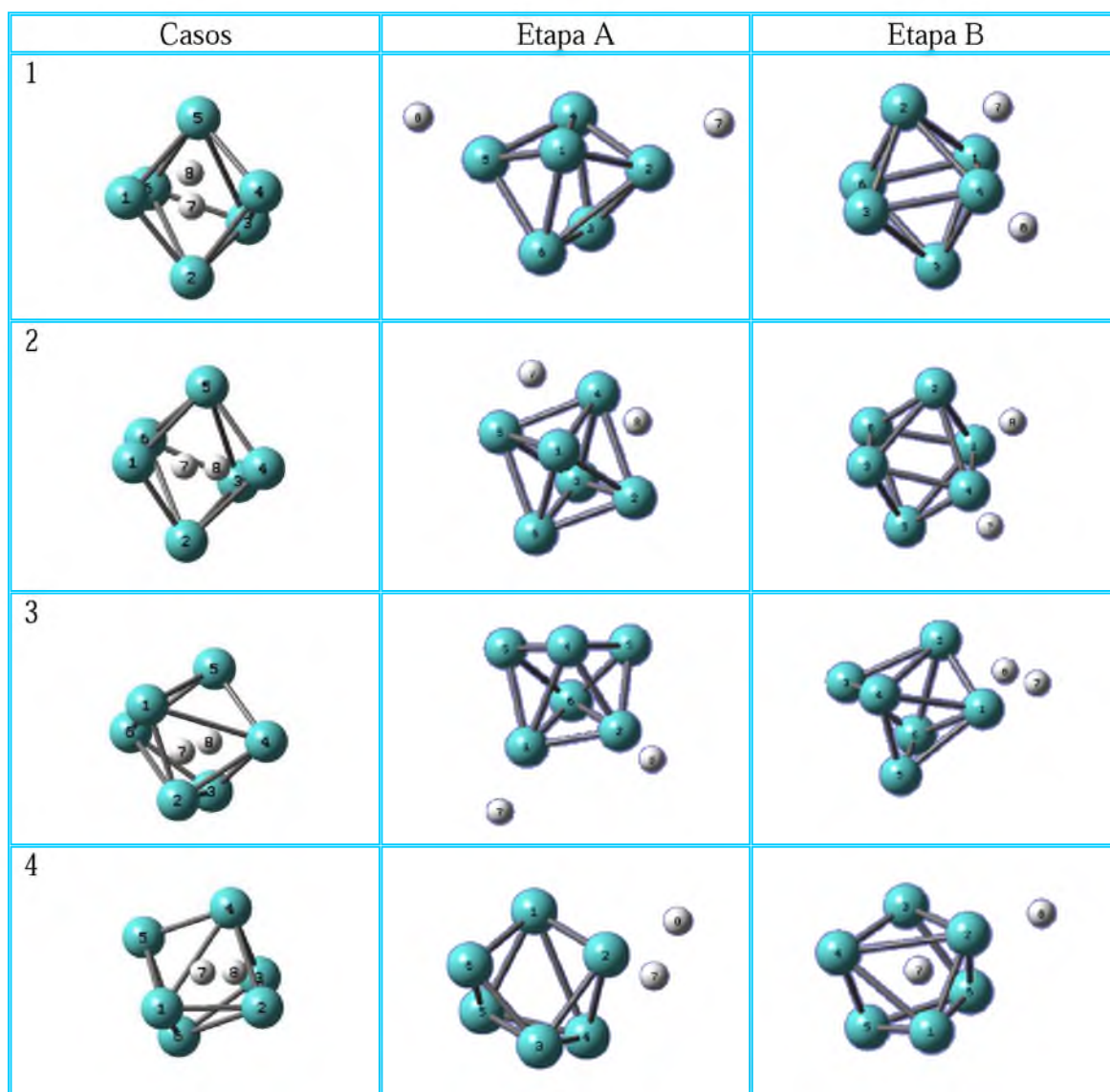


Figura 19: Casos 1 a 4 para la adsorción de H₂ en el isómero 6-3.

En la etapa B obtenemos que todos los casos interaccionan con la molécula de H₂. También encontramos que los casos 1 y 2 se convierten en el mismo caso luego de la optimización. De la misma manera los casos 4 y 5 adquieren la misma estructura final. Por esta razón descartaremos los casos 2 y 4. Encontramos que casi todos los casos poseen un estado singlete, excepto el caso 7 que presenta un estado triplete, asimismo podemos ver que en la mayoría de los casos se produce la disociación de la molécula de hidrógeno, salvo en los casos 3 y 8. Por último hemos obtenido como sistema más estable, al caso 5 con una energía de adsorción de -1.304 eV. También obtenemos en todos los sistemas que se produce un alargamiento de los enlaces Mo-Mo, sin embargo los mismos mantienen su estructura bipyramidal.

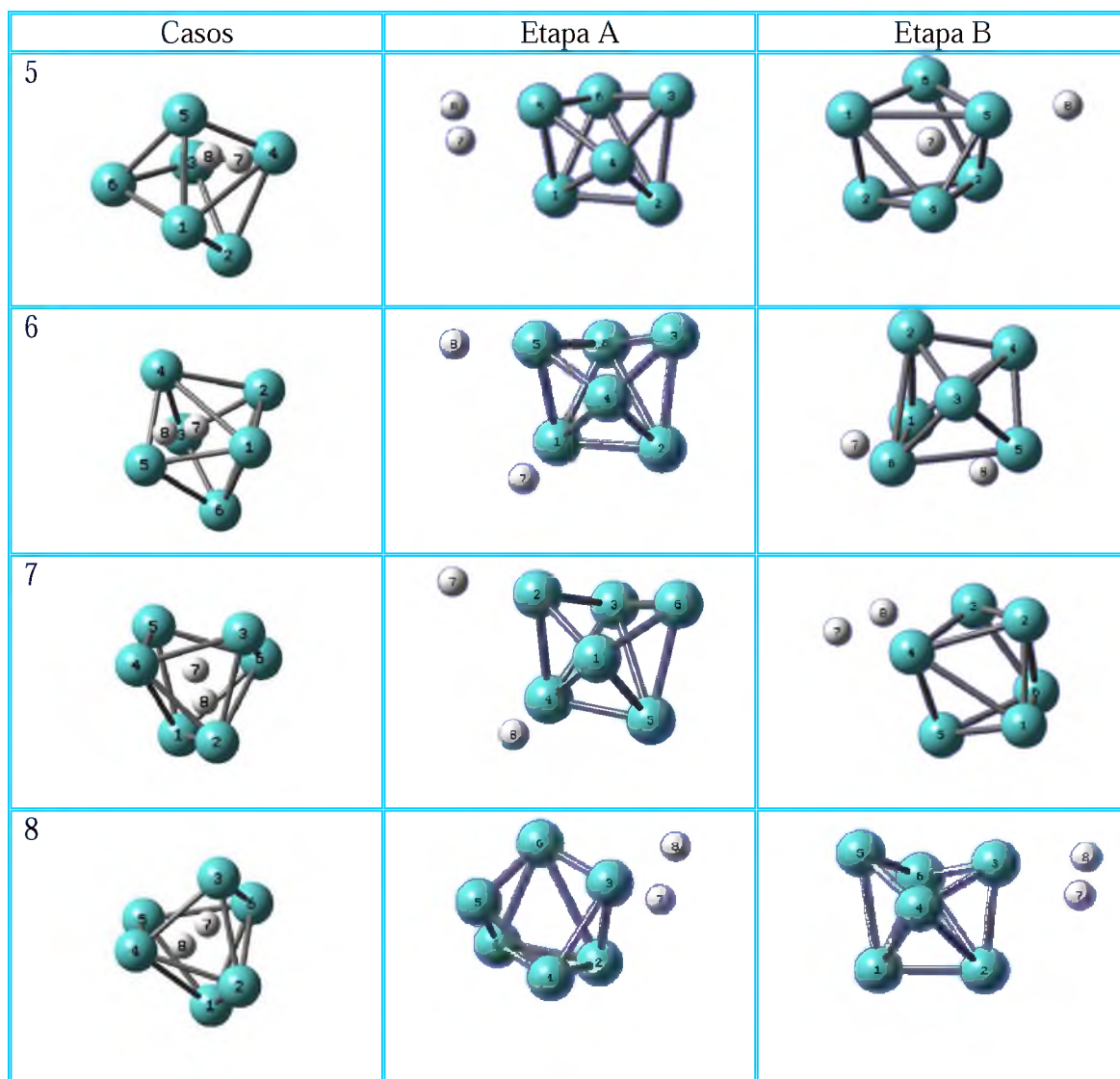


Figura 20: Casos 5 a 8 para la adsorción de H_2 en el isómero 6-3.

Obtenemos en ambas etapas que el hidrógeno siempre escoge enlazarse a sitios monocoordinados y bicoordinados (ver figuras 19 y 20).

Tabla 15: Multiplicidad (M), distancia mínima enlace Mo-H (R1, en Å), distancia H-H (R2, en Å) y energía de adsorción (E_{ads} , en eV) de los casos no repulsivos para el sistema Mo_6H_2 (isómero 6-3).

Casos A	M	R1	R2	E_{ads}
1	1	1.789	6.441	-1.222
2	1	1.934	2.726	-1.221
3	1	1.788	4.631	-1.137
4	3	1.785	2.430	-0.599
5	3	1.927	0.852	-0.246
6	1	1.787	4.413	-1.159
7	1	1.787	4.417	-1.159
8	3	1.785	2.434	-0.600
Casos B				
1	1	1.933	2.725	-1.217
2	1	1.934	2.725	-1.216
3	1	1.883	0.877	-0.573
4	1	1.795	3.101	-1.302
5	1	1.794	3.112	-1.304
6	1	1.792	2.991	-1.189
7	3	1.776	2.361	-0.691
8	1	1.910	0.875	-0.774

Isómero 6-4

Podemos ver en el gráfico 14 la barrera energética para la adsorción de H_2 en el isómero 6-3. Encontramos el máximo de la misma a 2 Å con una magnitud de 0.678 eV, de esta manera se comprueba el carácter no repulsivo de éste sistema.

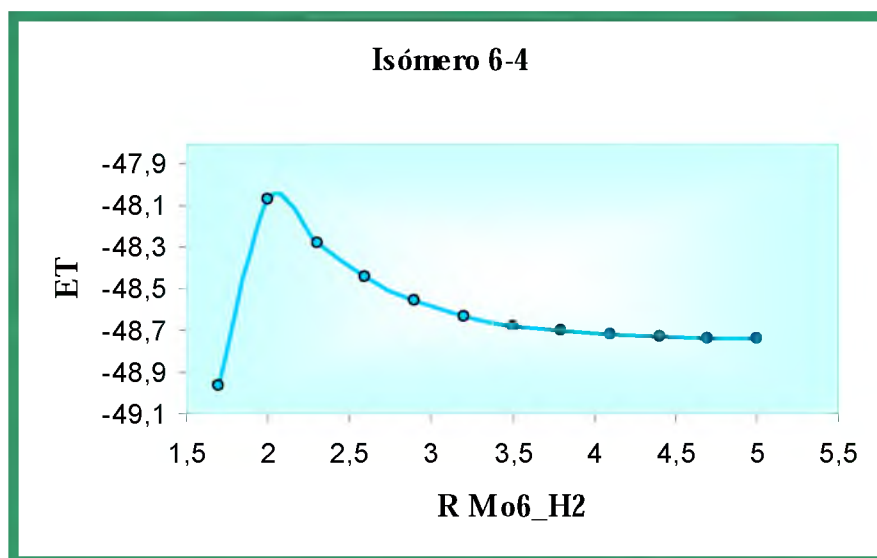


Gráfico 14: Barrera energética para la adsorción de H_2 en el isómero 6-4 (caso 7).

Las figuras 21 y 22 muestran que se estudiaron 12 casos para la interacción de H_2 con el isómero 6-4.

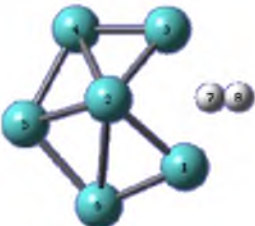
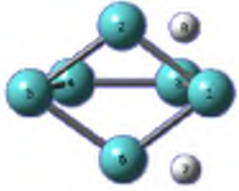



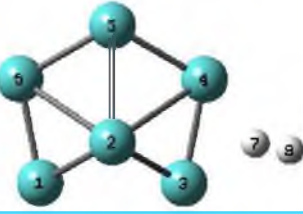

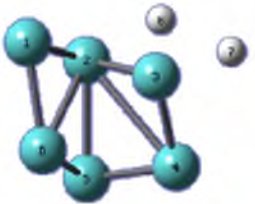


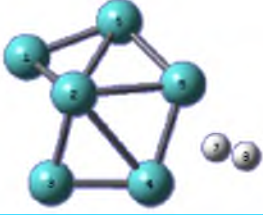
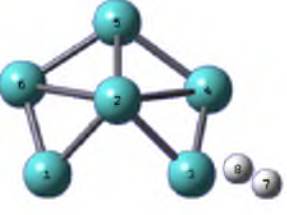


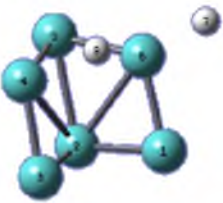
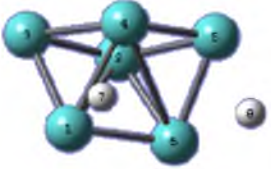
Casos posibles	Etapa A	Etapa B
1 	Repulsivo	
2 		
3 		
4 	Repulsivo	
5 		
6 		

Figura 21: Casos 1 a 6 para la adsorción de H_2 en el isómero 6-4.

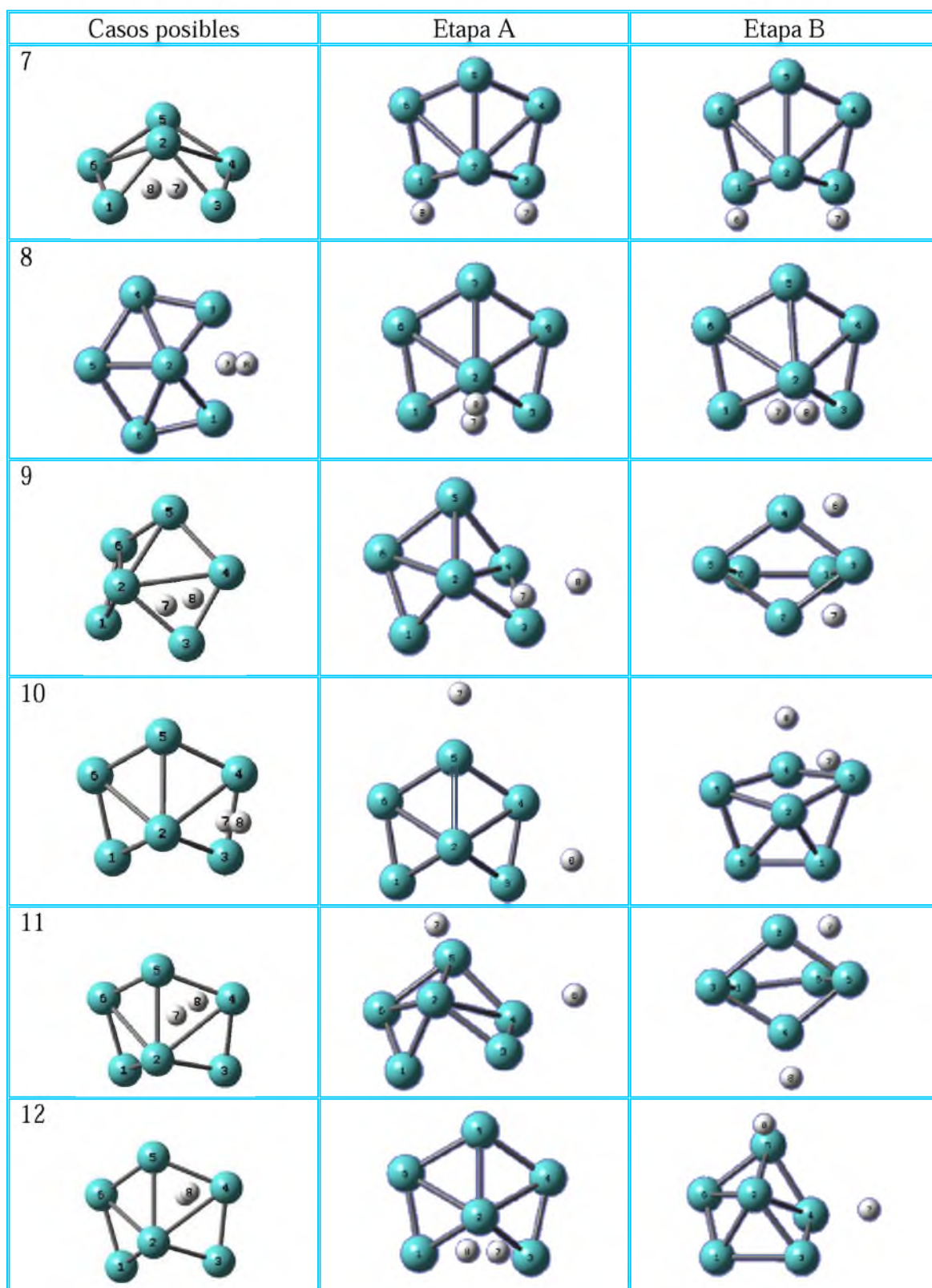


Figura 22: Casos 7 a 12 para la adsorción de H₂ en el isómero 6-4.

En la tabla 16 se detallan multiplicidades, distancias interatómica, y energías de adsorción para cada caso.

En la etapa A observamos que los casos 2 y 12 adquieren la misma forma luego de la optimización. De la misma manera los casos 3 y 5 adoptan la misma estructura final, de manera que se descartan los casos 12 y 5 respectivamente. Obtenemos que los casos 1 y 4 poseen estados repulsivos, razón por la que son también descartados. Encontramos en los demás casos que existe interacción Mo-H y que la mayoría corresponden a un estado singlete, excepto los casos 6 y 8 que presentan un estado triplete. Obtenemos finalmente que la molécula H₂ se disocia en los casos 6, 7, 8, 9, 10 y 11, de los cuales resulta como más estable el caso 7 con una energía de adsorción de -0.952 eV.

Tabla 16: Multiplicidad (M), distancia mínima enlace Mo-H (R1, en Å), distancia H-H (R2, en Å) y energía de adsorción (E_{ads}, en eV) de los casos no repulsivos para el sistema Mo₆H₂ (isómero 6-4).

Casos A	M	R1	R2	E _{ads}
2	1	1.978	0.828	-0.523
3	1	1.921	0.851	-0.194
5	1	1.921	0.852	-0.191
6	3	1.783	3.473	-0.664
7	1	1.933	2.934	-0.952
8	3	1.786	4.328	-0.666
9	1	1.852	3.217	-0.904
10	1	1.801	5.548	-0.380
11	1	1.767	4.315	-0.771
12	1	1.978	0.829	-0.523
Casos B				
1	3	1.926	3.009	-1.444
2	1	1.948	0.847	-0.558
3	3	1.777	2.622	-0.934
4	3	1.771	2.379	-1.128
5	1	1.889	0.878	-0.221
6	3	1.898	3.591	-1.145
7	1	1.954	2.856	-1.143
8	1	1.779	4.249	-0.877
9	3	1.925	3.007	-1.442
10	1	1.784	4.520	-1.535
11	3	1.780	4.395	-1.372
12	1	1.780	4.540	-1.213

En la etapa B observamos que todos los casos pasan de una estructura 2D a una 3D luego de la optimización, también vemos que los casos 1 y 9 adquieren la misma

estructura final, por lo que descartaremos el caso 9 (ver figuras 21 y 22). Encontramos que todos los casos interaccionan con la molécula de hidrógeno, y que en la mayoría se produce la disociación de la misma (excepto en los casos 2 y 5). Podemos ver en la tabla 16 que los casos 2, 5, 7, 8, 10 y 12 poseen un estado singlete, mientras que los casos 1, 3, 4, 6 y 11 presentan un estado triplete. Finalmente obtenemos que la mayor adsorción de hidrógeno se produce en el caso 10 con energía de adsorción de -1.535 eV.

Encontramos en todos los casos estables de este isómero (tanto en la etapa A como en la B) que el hidrógeno siempre opta por enlazarse a sitios monocoordinados y bicoordinados (ver figuras 21 y 22).

Tabla 17: Variación de los diferentes componentes de la energía (en eV): repulsión de Pauli (ΔE_{Pauli}), interacción electrostática (ΔV_{elect}), repulsión estérica ($\Delta E_{\text{estérica}}$), energía de interacción orbital (ΔE_{orb}) y energía total (ΔE), para los casos estables, de los isómeros del sistema $\text{Mo}_6\text{-H}_2$ en la etapa B.

Isómero	Casos	ΔE_{Pauli}	ΔV_{elect}	$\Delta E_{\text{estérica}}$	ΔE_{orb}	ΔE
6-1	5	148.259	-72.236	76.023	-125.910	-49.887
	7	147.548	-73.913	73.635	-124.355	-50.720
	8	149.497	-74.946	74.551	-124.907	-50.355
	9	148.527	-72.349	76.178	-126.106	-49.928
	10	147.590	-73.834	73.755	-124.404	-50.648
	12	145.982	-70.956	75.027	-124.739	-49.711
6-3	1	152.098	-76.507	75.592	-126.163	-50.571
	3	148.449	-72.323	76.127	-126.055	-49.927
	5	147.457	-73.775	73.682	-124.340	-50.658
	6	147.842	-73.565	74.277	-124.819	-50.543
	7	143.944	-71.984	72.001	-122.046	-50.045
	8	148.248	-72.228	76.020	-125.906	-49.886
6-4	1	146.152	-72.953	73.199	-123.391	-50.192
	2	144.289	-69.120	75.169	-124.475	-49.306
	3	143.200	-71.251	71.949	-121.631	-49.682
	4	144.039	-71.687	72.352	-122.228	-49.876
	5	144.433	-69.437	74.996	-123.965	-48.969
	6	145.824	-72.744	73.080	-122.974	-49.893
	7	145.431	-71.852	73.579	-123.470	-49.891
	8	143.252	-70.394	72.859	-122.484	-49.625
	10	144.502	-72.210	72.291	-122.574	-50.283
	11	143.693	-71.737	71.956	-122.077	-50.120
	12	144.256	-71.745	72.511	-122.472	-49.961

La tabla 17 nos muestra una comparación de los diferentes componentes de la energía, de los casos estables de los distintos isómeros del hexámero, en la etapa B. Podemos observar en los distintos isómeros que existen pequeñas diferencias en todas las contribuciones energéticas. Encontramos que el caso 9 del isómero 6-1 posee el mayor valor de la interacción estérica (proveniente de la suma de ΔE_{Pauli} y ΔV_{elect}), con una diferencia de 0.051 eV respecto al siguiente (caso 3 del isómero 6-3). Sin embargo luego de la relajación del sistema obtenemos el menor valor de la energía de interacción orbital igual a -126.106 eV para este sistema. Obtenemos finalmente, la mayor estabilidad en el caso 7 del isómero 6-1 con una energía total de -50.720 y una diferencia de 0.062 eV respecto a la siguiente (caso 5 del isómero 6-3).

4-4- CONCLUSIONES

El estudio de la adsorción de la molécula de hidrogeno sobre nanoestructuras de molibdeno de la serie $\text{Mo}_n\text{-H}_2$ ($n=2-6$), aplicando la teoría del Funcional de la Densidad, ha permitido arribar a las siguientes conclusiones:

-En los casos elegidos arbitrariamente se encuentra una barrera energética para el acercamiento de la molécula de hidrógeno al cluster de molibdeno.

-El estudio geométrico permite determinar que la molécula de hidrógeno por lo general tiende a disociarse durante la adsorción sobre pequeños agregados de molibdeno.

-Los átomos de hidrogeno presentan una notable selectividad ante los sitios de adsorción de nanoestructuras de molibdeno, siendo los sitios energéticamente más favorables los de menor coordinación (monocoordinados y bicoordinados).

-El análisis energético permite determinar que las estructuras más estables son las de multiplicidad uno y tres. También nos permite determinar que los casos 5-4 y 5-5 corresponden a los sistemas energéticamente más favorables. Esto coincide con el análisis de reactividad realizado en el capítulo anterior donde los casos 5-4 y 5-5 aislados presentan la mayor reactividad (es decir la menor dureza).

-Los casos 9 (isómero 5-4) y 11 (isómero 5-5) en la etapa A experimentan un proceso de fisisorción a través de estados metaestables. Ambos sistemas presentan barreras energéticas, demostrando así su carácter no repulsivo.

-El análisis de la energía empleando el esquema de Morokuma-Ziegler (M-Z), si bien en el capítulo anterior tuvo una utilidad en cuanto a la estabilidad relativa de los sistemas aislados, en este capítulo no hemos podido encontrar ninguna correlación entre los términos definidos en el análisis de M-Z y la reactividad.

-Luego de todos los parámetros analizados obtenemos que los sistemas más estables corresponden al estado B, de manera que resulta más conveniente relajar todo el sistema en estudio para la interacción Mo-H₂.

-Finalmente se destaca que hasta nuestro conocimiento no se ha encontrado en la literatura la caracterización de la adsorción de la molécula de hidrogeno sobre pequeños agregados de molibdeno, por lo que se espera aportar una visión diferente al estudio de adsorción de moléculas sobre nanoestructuras de metales de transición.

REFERENCIAS

- [1] Y. Okamoto, Chem. Phys. Lett. 405 (2005) 79.
- [2] A. Sebetci, Chem. Phys. 331 (2006) 9.
- [3] G. P. Petrova, G. N. Vayssilov, N. Rösch, Chem. Chem. Phys. 12 (2010) 11015.
- [4] A. Pundt, R. Kirchheim, Annu. Rev. Mater. Res. 36 (2006) 555.
- [5] J. H. Wang, W. L. Dai, J.F. Deng, Appl. Surf. Sci. 126 (1998) 148.
- [6] J. K. Baird, T. R. King, C. Stein, J. Phys. Chem. Solids. 60 (1999) 891.
- [7] M. R. Salazar, C. Saravanan, J. D. Kress, A. Redondo, Surf. Sci. 449 (2000) 75.
- [8] A. Sierralta, O. Lisboa, L. Rodriguez, J. Mol. Structure: THEOCHEM. 729 (2005) 91.
- [9] S. Lobos, A. Sierralta, F. Ruetter, E. Rodríguez-Arias, J. Mol. Catal. 192 (2007) 203.
- [10] E.J. Baerends, V. Braundell, M. Sodupl, Chem. Phys. Lett. 265 (1997) 481.
- [11] F.M. Bickelkamp, E. J. Baerends, Rev. Comp. Chem. 15 (2000) 1.
- [12] ADF2010, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>

CAPITULO V



CONCLUSIONES
GENERALES



5-CONCLUSIONES GENERALES

El estudio de las propiedades geométricas, electrónicas, vibracionales y la reactividad de nanoestructuras de molibdeno, Mo_n ($n=2-6$), aplicando la Teoría del Funcional de la Densidad ha permitido arribar a las siguientes conclusiones:

-Nuestros resultados ratifican que si bien no hemos encontrado un patrón de crecimiento, sin embargo, se puede confirmar que los agregados más pequeños adoptan una geometría plana (2D) hasta $n=3$, para sistemas superiores adoptan mayormente una estructura tridimensional (3D). Habiéndose encontrado dos formas isoméricas para el trímero (triángulo equilátero y triángulo isósceles). Para el Mo_4 obtuvimos tres formas isoméricas (estructura mariposa, estructura piramidal y estructura rómbica). En el caso de Mo_5 encontramos tres formas isoméricas (estructura piramidal, estructura trapezoidal y estructura pentagonal). Para el Mo_6 obtuvimos tres formas isoméricas (estructura piramidal, estructura bipiramidal y estructura rómbica bicoronada).

-La caracterización de la serie en estudio a través de indicadores globales de reactividad, potencial químico y dureza química, permite arribar a un patrón de reactividad para la serie Mo_n ($n=2-6$), confirmando que los más reactivos son los que tienen número impar de átomos.

-El análisis vibracional del sistema Mo_n ($n=2-6$), permite confirmar que todas las estructuras presentan frecuencias reales.

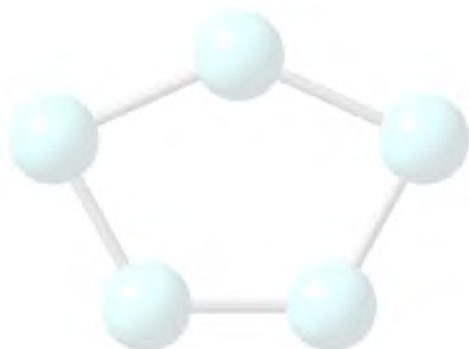
-El estudio de la adsorción de la molécula de hidrógeno sobre los nanoclusters estables de la serie Mo_n ($n=2-6$) permite concluir que los átomos de hidrógeno se adsorben selectivamente en sitios monocoordinados y bicoordinado. Y la mayor energía de adsorción la presentan los nanoclusters más reactivos. Es decir, se puede establecer un patrón energético de adsorción de hidrógeno, dado que sistemáticamente las nanoestructuras de número impar de átomos son las que adsorben más fuertemente átomos de hidrógeno.

-No se ha encontrado en la literatura una caracterización de la serie $\text{Mo}_n\text{-H}_2$ ($n=2-6$), por lo que este estudio constituye el primer aporte desde la química teórica.

Finalmente, es de destacar que nuestros resultados permiten confirmar que la química teórica se ha convertido en la actualidad en una herramienta indispensable para la investigación en el ámbito de la química. Partiendo de la física aplicable a los átomos y moléculas y gracias al espectacular desarrollo de la informática, la química teórica puede hoy no solamente interpretar el comportamiento de numerosos sistemas químicos, sino también predecirlo de forma fiable. Por este motivo, su utilización ha rebasado el campo estrictamente académico para convertirse en apoyo de la investigación aplicada en campos industriales como el de la catálisis heterogénea.



APENDICE



APÉNDICE

FUNCIONALES DE INTERCAMBIO Y CORRELACIÓN

En este apéndice se realiza una selección del método adecuado, probando cada uno de los funcionales GGA, en el monómero y dímero de molibdeno.

Los cálculos fueron realizados usando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). Se emplearon los funcionales de intercambio y correlación disponibles en el programa de cálculo utilizado: BP86 [1-2], PW91 [3], mPW [3-4], PBE [4], RPBE [4-5], revPBE [4-6], mPBE [4-7], BLYP [8, 9-11], OLYP [9, 11], OPBE [4, 9], XLYP [9-11, 12], KT1 [13], KT2 [14], y funciones base de calidad triple-zeta incluyendo un conjunto de funciones de polarización. Todos los cálculos se llevaron a cabo con el programa ADF [15].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La tabla 1 nos muestra una comparación de la energía de los diferentes estados atómicos del molibdeno para cada funcional estudiado. Entre paréntesis se indica la diferencia respecto al valor experimental cuando este está disponible. Podemos ver claramente que el estado de menor energía en todos los casos corresponde al estado atómico 7S y esto concuerda con el valor experimental.

En la tabla 2 podemos ver las energías de atomización por átomo y frecuencias vibracionales de Mo_2 obtenidas para cada funcional estudiado. Entre paréntesis se indica la diferencia respecto al valor experimental. Encontramos que la menor discrepancia respecto al valor experimental en cuanto a la energía de atomización la posee el funcional BP86. Sin embargo en cuanto a la frecuencia vibracional, la menor diferencia la presenta el funcional BLYP. De manera que haciendo un promedio de las diferencias de los parámetros estudiados respecto al valor experimental, obtenemos como más adecuado al funciona BLYP.

Tabla 1: Energía relativa (en eV) de los diferentes estados atómicos del molibdeno.

Estado Funcional	7S	$^5S(a)$	$^5S(b)$	5D	3H
BP86	0.00	1.48 (0.15)	2.60	2.12 (0.65)	4.04
PW91	0.00	1.57 (0.24)	2.63	2.23 (0.76)	4.12
mPW	0.00	1.62 (0.29)	2.69	2.30 (0.83)	4.19
PBE	0.00	1.55 (0.22)	2.67	2.23 (0.76)	4.14
RPBE	0.00	1.51 (0.18)	2.67	2.25 (0.78)	4.24
revPBE	0.00	1.58 (0.25)	2.72	2.31 (0.84)	4.28
mPBE	0.00	1.54 (0.21)	2.66	2.23 (0.76)	4.16
BLYP	0.00	1.04 (0.29)	2.18	1.60 (0.13)	3.27
OLYP	0.00	1.12 (0.21)	1.64	2.09 (0.62)	4.20
OPBE	0.00	1.75 (0.42)	3.13	2.90 (1.43)	5.28
XLYP	0.00	1.00 (0.33)	2.12	1.54 (0.07)	3.19
KT1	0.00	1.34 (0.01)	2.52	1.91 (0.44)	3.76
KT2	0.00	1.84 (0.51)	3.20	2.67 (1.20)	4.93
Experimental [16]	0.00	1.33	---	1.47	---

a: $4d^5s^1(\downarrow)$

b: $4d^5s^1(\uparrow)$

Tabla 2: Comparación de energías de atomización por átomo (EA/n, en eV) y frecuencias vibracionales (Freq., en cm^{-1}) de Mo_2 en los funcionales estudiados, con respecto los valores experimentales.

Funcional	EA/n	Freq.
BP86	2.19 (0.00)	540.70 (63.70)
PW91	1.92 (0.27)	540.69 (63.69)
mPW	1.77 (0.42)	537.62 (60.62)
PBE	1.70 (0.49)	541.93 (64.93)
RPBE	1.63 (0.56)	537.02 (60.02)
revPBE	1.63 (0.56)	538.22 (61.02)
mPBE	1.83 (0.36)	540.60 (63.60)
BLYP	2.29 (0.10)	523.15 (46.15)
OLYP	1.85 (0.34)	559.66 (82.66)
OPBE	1.25 (0.94)	578.41 (101.41)
XLYP	2.32 (0.13)	546.81 (69.81)
KT1	2.42 (0.23)	547.12 (70.12)
KT2	1.42 (0.77)	563.92 (86.92)
Experimental [16]	2.19	477

CONCLUSIÓN

-Encontramos que el estado atómico de menor energía para el átomo de molibdeno corresponde al estado 7S , en concordancia con el valor experimental, de manera que éste será el que usaremos en todo nuestro estudio.

-De acuerdo a un balance realizado en comparación con los datos experimentales obtenemos que el funcional más adecuado para nuestro estudio corresponde al el funcional de intercambio de Becke y el funcional de correlación de Lee, Yang y Parr.

REFERENCIAS

- [1] A.D. Becke, Physical Review A, 38 (1988) 3098.
- [2] J.P. Perdew, Phys. Rev. B, 33 (1986) 8822. Erratum: J.P. Perdew, Phys. Rev. B, 34 (1986) 7406.
- [3] J.P. Perdew, et al., Phys. Rev. B, 46 (1992) 6671.
- [4] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Letters, 77 (1996.) 3865.
- [5] B. Hammer, L.B. Hansen, J.K. Norskov, Phys. Rev., B59 (1999)7413.
- [6] Y. Zhang, W. Yang, Phys. Rev. Letters, 80 (1998) 890.
- [7] C. Adamo and V. Barone, J. Chem. Phys 116 (1996) 5933.
- [8] Becke, A.D., Physical Review A, 1988. 38: p. 3098.
- [9] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Phys. Rev. B, 37(2) (1988) 785.
- [10] Johnson, B.G., P.M.W. Gill, and J.A. Pople, J. Chem. Phys., 98(7) (1993) 5612.
- [11] T.V Russo, R.L. Martin, P.J. Hay, J. Chem. Phys., 101(9) (1994) 7729.
- [12] X. Xu, W.A. Goddard III, Proceedings of the National Academy of Sciences 101 (2004) 2673.
- [13] T.W. Keal and D.J. Tozer, J. Chem. Phys., 119 (2003) 3015.
- [14] M. D. Morse, Chem. Rev. 86 (1986) 1049.
- [15] ADF2010, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>

INDICE DE FIGURAS, TABLAS Y GRAFICOS

Capítulo III- Figuras

Figura 1: Estructura inicial, seguida de la optimizada, multiplicidad y energía relativa de Mo ₂	51
Figura 2: Estructura inicial del isómero 3-1, seguida de las optimizadas, multiplicidades (M) y energía relativa del Mo ₃	53
Figura 3: Estructura inicial del isómero 3-2, seguida de las optimizadas, multiplicidades (M) y energía relativa del Mo ₃	54
Figura 4: Estructura inicial del isómero 3-3, seguida de las optimizadas, multiplicidades (M) y energía relativa del Mo ₃	55
Figura 5: Estructura inicial del isómero 3-4, seguida de las optimizadas, multiplicidades (M) y energía relativa del Mo ₃	56
Figura 6: Estructura inicial del isómero 4-1, seguida de las optimizadas, multiplicidades (M) y energía relativa del Mo ₄	59
Figura 7: Estructura inicial del isómero 4-2, seguida de las optimizadas, multiplicidades (M) y energía relativa del Mo ₄	59
Figura 8: Estructura inicial del isómero 4-3, seguida de las optimizadas, multiplicidades (M) y energía relativa del Mo ₄	60
Figura 9: Estructura inicial del isómero 4-4, seguida de las optimizadas, multiplicidades (M) y energía relativa del Mo ₄	60
Figura 10: Estructura inicial del isómero 4-5, seguida de las optimizadas, multiplicidades (M) y energía relativa del Mo ₄	61

Figura 11: Estructura inicial del isómero 4-6, seguida de las optimizadas, multiplicidades (M) y energía relativa del Mo ₄	62
Figura 12: Estructura inicial del isómero 5-1, seguida de las optimizadas, multiplicidades (M) y energía relativa del Mo ₅	65
Figura 13: Estructura inicial del isómero 5-2, seguida de las optimizadas, multiplicidades (M) y energía relativa del Mo ₅	66
Figura 14: Estructura inicial del isómero 5-3, seguida de las optimizadas, multiplicidades (M) y energía relativa del Mo ₅	67
Figura 15: Estructura inicial del isómero 5-4, seguida de las optimizadas, multiplicidades (M) y energía relativa del Mo ₅	68
Figura 16: Estructura inicial del isómero 5-5, seguida de las optimizadas, multiplicidades (M) y energía relativa del Mo ₅	68
Figura 17: Estructura inicial del isómero 6-1, seguida de las optimizadas, multiplicidades (M) y energía relativa de Mo ₆	71
Figura 18: Estructura inicial del isómero 6-2, seguida de las optimizadas, multiplicidades (M) y energía relativa de Mo ₆	72
Figura 19: Estructura inicial del isómero 6-3, seguida de las optimizadas, multiplicidades (M) y energía relativa de Mo ₆	73
Figura 20: Estructura inicial del isómero 6-4, seguida de las optimizadas, multiplicidades (M) y energía relativa de Mo ₆	74

Capítulo III- Tablas

Tabla 1: Comparación de distancia interatómica (R, en Å) y frecuencias vibracionales (Freq, en cm ⁻¹) de Mo ₂ , obtenidos en este trabajo, con los obtenidos en otros trabajos.	51
---	----

Tabla 2: Variación de los diferentes componentes de la energía de interacción (en eV) para Mo ₂	52
Tabla3: Energía de atomización por átomo (EA/n, en eV/at), potencial de ionización (PI, en eV), afinidad electrónica (AE, en eV) y electronegatividad (χ , en eV) del conformero estable de Mo ₂ obtenido en este trabajo. Se comparan con resultados obtenidos por otros autores cuando estos están disponibles.....	52
Tabla 4: Multiplicidad (M) y distancia interatómica (R, en Å) para los diferentes conformeros de Mo ₃ (figuras 2 a 5).....	57
Tabla 5: Comparación de distancia interatómica promedio ($\langle R \rangle$, en Å) y frecuencias vibracionales (Freq., en cm ⁻¹) de los isómeros estables de Mo ₃ , obtenidos en este trabajo con los obtenidos en otros trabajos.....	57
Tabla 6: Variación de los diferentes componentes de la energía de interacción (en eV) para los agregados estables de Mo ₃ encontrados en este trabajo.....	58
Tabla7: Energía de atomización por átomo (EA/n, en eV/at), potencial de ionización (PI, en eV), afinidad electrónica (AE, en eV) y electronegatividad de los conformeros más estables de Mo ₃ obtenidos en este trabajo. Se comparan con resultados obtenidos por otros autores cuando están disponibles.....	58
Tabla 8: Distancia interatómica (R, en Å) y multiplicidad (M) para los diferentes conformeros de Mo ₄ (figuras 6 a 11).....	63
Tabla 9: Comparación de distancia interatómica promedio ($\langle R \rangle$, en Å) y frecuencias vibracionales (Freq., en cm ⁻¹) de los isómeros estables de Mo ₄ , obtenidos en este trabajo con los obtenidos en otros trabajos.....	63
Tabla 10: Variación de los diferentes componentes de la energía de interacción (en eV) para los agregados estables de Mo ₄ encontrados en este trabajo.....	64
Tabla11: Energía de atomización por átomo (EA/n, en eV/at), potencial de ionización (PI, en eV), afinidad electrónica (AE, en eV) y electronegatividad (χ , en eV) de los conformeros estables de Mo ₄ obtenidos en este trabajo. Se comparan con resultados obtenidos por otros autores cuando estos están disponibles.....	64

Tabla 12: Distancia interatómica (R , en Å) y multiplicidad (M) para los diferentes conformeros de Mo_5 (figuras 12 a 16).....	69
Tabla 13: Comparación de distancia interatómica promedio ($\langle R \rangle$, en Å) y frecuencias vibracionales (Freq., en cm^{-1}) de los isómeros estables de Mo_5 obtenidos en este trabajo, con los obtenidos por otros autores cuando estos están disponibles.....	70
Tabla 14: Variación de los diferentes componentes de la energía de interacción (en eV) para los agregados estables de Mo_5 encontrados en este trabajo.....	70
Tabla 15: Energía de atomización por átomo (EA/n , en eV/at), potencial de ionización (PI, en eV), afinidad electrónica (AE, en eV) y electronegatividad (χ , en eV) de los conformeros estables de Mo_5 obtenidos en este trabajo. Se comparan con resultados obtenidos por otros autores cuando estos están disponibles.....	71
Tabla 16: Multiplicidad (M) y distancia interatómica (R , en Å) para los diferentes conformeros de Mo_6 (figuras 17 a 20).....	75
Tabla 17: Comparación de distancia interatómica promedio ($\langle R \rangle$, en Å) y frecuencias vibracionales (Freq., en cm^{-1}) de los isómeros estables de Mo_6 obtenidos en este trabajo, con los obtenidos por otros autores cuando estos están disponibles.....	75
Tabla 18: Variación de los diferentes componentes de la energía de interacción (en eV) para los agregados estables de Mo_6 encontrados en este trabajo.....	76
Tabla 19: Energía de atomización por átomo (EA/n , en eV/at), potencial de ionización (PI, en eV), afinidad electrónica (AE, en eV) y electronegatividad (χ , en eV) de los conformeros estables de Mo_6 obtenidos en este trabajo. Se comparan con resultados obtenidos por otros autores cuando estos están disponibles.....	76
Tabla 20: Multiplicidad (M), potencial químico (μ , en eV) y dureza química (η , en eV) de los clusters estables de la serie Mo_n ($n=2-6$) obtenidos en este trabajo.....	77

Capítulo III- Gráficos

Gráfico 1: Dureza química en función del tamaño del cluster para las estructuras más estables de Mo_n	77
---	----

Capítulo IV- Figuras

Figura 1: Casos estudiados para la adsorción de H_2 en el Mo_2	87
Figura 2: Casos estudiados para la adsorción de H_2 en el isómero 3-1.....	89
Figura 3: Casos 1 a 4 para la adsorción de H_2 en el isómero 3-3.....	91
Figura 4: Casos 5 a 9 para la adsorción de H_2 en el isómero 3-3.....	92
Figura 5: Casos 1 a 4 para la adsorción de H_2 en el isómero 4-1.....	95
Figura 6: Casos 5 a 9 para la adsorción de H_2 en el isómero 4-1.....	96
Figura 7: Casos 1 a 4 para la adsorción de H_2 en el isómero 4-3.....	98
Figura 8: Casos 5 a 8 para la adsorción de H_2 en el isómero 4-3.....	99
Figura 9: Casos 1 a 4 para la adsorción de H_2 en el isómero 4-5.....	101
Figura 10: Casos 5 a 7 para la adsorción de H_2 en el isómero 4-5.....	102
Figura 11: Casos 1 a 5 para la adsorción de H_2 en el isómero 5-1.....	105
Figura 12: Casos 6 a 10 para la adsorción de H_2 en el isómero 5-1.....	106
Figura 13: Casos 1 a 6 para la adsorción de H_2 en el isómero 5-4.....	109
Figura 14: Casos 7 a 13 para la adsorción de H_2 en el isómero 5-4.....	110
Figura 15: Casos 1 a 6 para la adsorción de H_2 en el isómero 5-5.....	114

Figura 16: Casos 7 a 8 para la adsorción de H ₂ en el isómero 5-5.....	115
Figura 17: Casos 1 a 6 para la adsorción de H ₂ en el isómero 6-1.....	120
Figura 18: Casos 7 a 12 para la adsorción de H ₂ en el isómero 6-1.....	121
Figura 19: Casos 1 a 4 para la adsorción de H ₂ en el isómero 6-3.....	124
Figura 20: Casos 5 a 8 para la adsorción de H ₂ en el isómero 6-3.....	125
Figura 21: Casos 1 a 6 para la adsorción de H ₂ en el isómero 6-4.....	127
Figura 22: Casos 7 a 12 para la adsorción de H ₂ en el isómero 6-4.....	128

Capítulo IV- Tablas

Tabla 1: Multiplicidad (M), distancia mínima de enlace Mo-H (R1, en Å), distancia H-H (R2, en Å) y energía de adsorción (E _{ads} , en eV) de los casos no repulsivos para el sistema Mo ₂ H ₂ (en las etapas A y B).....	87
---	----

Tabla 2: Variación de los diferentes componentes de la energía (en eV): repulsión de Pauli (ΔE _{Pauli}), interacción electrostática (ΔV _{elect}), repulsión estérica (ΔE _{estérica}), energía de interacción orbital (ΔE _{orb}) y energía total (ΔE) del caso más estable, en la etapa B, del sistema Mo ₂ H ₂	87
--	----

Tabla 3: Multiplicidad (M), distancia mínima de enlace Mo-H (R1, en Å), distancia H-H (R2, en Å) y energía de adsorción (E _{ads} , en eV) de los casos no repulsivos, para el sistema Mo ₃ H ₂ (isómero 3-1).....	90
--	----

Tabla 4: Multiplicidad (M), distancia mínima enlace Mo-H (R1, en Å), distancia H-H (R2, en Å) y energía de adsorción (E _{ads} , en eV) de los casos no repulsivos para el sistema Mo ₃ H ₂ (isómero 3-3).....	93
--	----

Tabla 5: Variación de los diferentes componentes de la energía (en eV): repulsión de Pauli (ΔE _{Pauli}), interacción electrostática (ΔV _{elect}), repulsión estérica (ΔE _{estérica}), energía	
---	--

de interacción orbital (ΔE_{orb}) y energía total (ΔE), de los casos estables del sistema Mo_3H_2 en la etapa B.....	93
Tabla 6: Multiplicidad (M), distancia mínima enlace Mo-H (R1, en Å), distancia H-H (R2, en Å) y energía de adsorción (E_{ads} , en eV) de los casos no repulsivos para el sistema Mo_4H_2 (isómero 4-1).....	97
Tabla 7: Multiplicidad (M), distancia mínima enlace Mo-H (R1, en Å), distancia H-H (R2, en Å) y energía de adsorción (E_{ads} , en eV) de los casos no repulsivos para el sistema Mo_4H_2 (isómero 4-3).....	100
Tabla 8: Multiplicidad (M), distancia mínima enlace Mo-H (R1, en Å), distancia H-H (R2, en Å) y energía de adsorción (E_{ads} , en eV) de los casos no repulsivos para el sistema Mo_4H_2 (isómero 4-5).....	103
Tabla 9: Variación de los diferentes componentes de la energía (en eV): repulsión de Pauli (ΔE_{Pauli}), interacción electrostática (ΔV_{elect}), repulsión estérica ($\Delta E_{estérica}$), energía de interacción orbital (ΔE_{orb}) y energía total (ΔE), de los casos estables del sistema Mo_4H_2 en la etapa B.....	103
Tabla 10: Multiplicidad (M), distancia mínima enlace Mo-H (R1, en Å), distancia H-H (R2, en Å) y energía de adsorción (E_{ads} , en eV) de los casos no repulsivos para el sistema Mo_5H_2 (isómero 5-1).....	107
Tabla 11: Multiplicidad (M), distancia mínima enlace Mo-H (R1, en Å), distancia H-H (R2, en Å) y energía de adsorción (E_{ads} , en eV) de los casos no repulsivos para el sistema Mo_5H_2 (isómero 5-4).....	111
Tabla 12: Multiplicidad (M), distancia mínima enlace Mo-H (R1, en Å), distancia H-H (R2, en Å) y energía de adsorción (E_{ads} , en eV) de los casos no repulsivos para el sistema Mo_5H_2 (isómero 5-5).....	116
Tabla 13: Variación de los diferentes componentes de la energía (en eV): repulsión de Pauli (ΔE_{Pauli}), interacción electrostática (ΔV_{elect}), repulsión estérica ($\Delta E_{estérica}$), energía de interacción orbital (ΔE_{orb}) y energía total (ΔE), de los casos estables del sistema Mo_5H_2 en la etapa B.....	118

Tabla 14: Multiplicidad (M), distancia mínima enlace Mo-H (R1, en Å), distancia H-H (R2, en Å) y energía de adsorción (E_{ads} , en eV) de los casos no repulsivos para el sistema Mo_6H_2 (isómero 6-1).....122

Tabla 15: Multiplicidad (M), distancia mínima enlace Mo-H (R1, en Å), distancia H-H (R2, en Å) y energía de adsorción (E_{ads} , en eV) de los casos no repulsivos para el sistema Mo_6H_2 (isómero 6-3).....126

Tabla 16: Multiplicidad (M), distancia mínima enlace Mo-H (R1, en Å), distancia H-H (R2, en Å) y energía de adsorción (E_{ads} , en eV) de los casos no repulsivos para el sistema Mo_6H_2 (isómero 6-4).....129

Tabla 17: Variación de los diferentes componentes de la energía (en eV): repulsión de Pauli (ΔE_{Pauli}), interacción electrostática (ΔV_{elect}), repulsión estérica ($\Delta E_{\text{estérica}}$), energía de interacción orbital (ΔE_{orb}) y energía total (ΔE), de los casos estables del Mo_6H_2 en la etapa B.....130

Capítulo IV- Gráficos

Gráfico 1: Barrera energética para el acercamiento de H_2 al isómero 2-1 (caso1).....86

Gráfico 2: Barrera energética para el acercamiento de H_2 al isómero 3-1 (caso 3).....88

Gráfico 3: Barrera energética para el acercamiento de H_2 al isómero 3-3 (caso 9).....90

Gráfico 4: Barrera energética para la adsorción de H_2 en el isómero 4-1 (caso 7).....94

Gráfico 5: Barrera energética para la adsorción de H_2 en el isómero 4-3 (caso 8).....97

Gráfico 6: Barrera energética para la adsorción de H_2 en el isómero 4-5 (caso 7).....101

Gráfico 7: Barrera energética para la adsorción de H_2 en el isómero 5-1 (caso 7).....104

Gráfico 8: Barrera energética para la adsorción de H_2 en el isómero 5-4 (caso 10)....108

Gráfico 9: Barrera energética para la adsorción de H ₂ en el isómero 5-4 (caso 9).....	112
Gráfico 10: Barrera energética para la adsorción de H ₂ en el isómero 5-5 (caso 10)...	113
Gráfico 11: Barrera energética para la adsorción de H ₂ en el isómero 5-5 (caso 11)...	117
Gráfico 12: Barrera energética para la adsorción de H ₂ en el isómero 6-1 (caso 10)...	119
Gráfico 13: Barrera energética para la adsorción de H ₂ en el isómero 6-3 (caso 1)....	123
Gráfico 14: Barrera energética para la adsorción de H ₂ en el isómero 6-4 (caso 7)....	126