

Universidad Autónoma de Madrid

Facultad de Ciencias

Reactividad de sistemas de oro con hidrógeno molecular: del átomo aislado a agregados



Tesis presentada por

Anaís Dorta Urrea

para obtener el grado de Doctor en Ciencias

Tesis dirigida por

Dr. Alfredo Aguado Gómez[†]

Dr. Octavio Roncero Villa[‡]

Dr. Alexandre Zanchet[‡]

[†]Departamento de Química Física Aplicada, UAM

[‡]Instituto de Física Fundamental, CSIC

2013

A mis padres y a Pedro

Esta tesis se realizó en la Unidad Asociada entre el departamento de Química Física Aplicada de la Facultad de Ciencias de la Universidad Autónoma de Madrid (UAM) y el departamento de Física Atómica Molecular y de Agregados (FAMA), del Instituto de Física Fundamental (IFF), del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). Durante el período octubre/2008 - octubre/2012, Anaís Dorta Urra ha sido beneficiaria de una beca JAE-predoc del programa “Junta de Ampliación de Estudios”, cofinanciada por el Fondo Social Europeo y ha formado parte de los siguientes proyectos: CTQ2007-62898, FIS2010-18132 y FIS2011-29596-C02, del Ministerio de Ciencia e Innovación y S-2009/MAT-1467, de la Comunidad Autónoma de Madrid. La autora agradece al Centro Técnico de Informática del CSIC por haberle permitido utilizar los recursos necesarios para realizar los cálculos correspondientes a esta tesis.

Agradecimientos

Esta tesis ha sido posible gracias a la ayuda directa o indirecta (pero no menos importante), de muchas personas. A todos ellos quiero dar gracias.

En primer lugar quiero dar las gracias a mis directores de tesis, Octavio Roncero, Alfredo Aguado y Alexandre Zanchet.

Cuando conocí a Octavio en el *Photodynamics* del 2008, no era capaz de imaginar el tesoro que había encontrado. Trabajar con Octavio ha sido un grandísimo reto profesional. Tomás dice que Octavio es una fuerza de la naturaleza y tiene toda la razón. Su altura científica sólo es superada por su bondad y su calidad humana. Es un ejemplo a seguir.

Quiero darle gracias a Alfredo por todo lo que me ha enseñado, en especial, estructura electrónica. Alguien dijo: “Un verdadero maestro es un océano infinito”, y Alfredo es eso para mí. Es el maestro de los orbitales moleculares, de los grupos de simetría y de la paciencia. Muchas gracias, de verdad.

A Alex, por ser primero mi amigo y mi compañero de trabajo. Por todas las tantísimas veces que me ha ayudado con el día a día, con los cálculos que no salen. Por sus discusiones sobre QCT, por su buen carácter, por los cafelitos y por las cañas.

A Jesús Rubayo del InSTEC, allá en La Habana. Chuchi, como lo conocemos todos, es el que propició que hoy esté a punto de hacerme doctora. En 2008 quise cambiar de tema de investigación y fui a hablar con él. Gracias a él entré en el apasionante mundo de la Física Molecular y de Agregados y gracias a él conocí este maravilloso grupo del departamento de FAMA del IFF del CSIC, en Madrid. A Chuchi le doy las gracias especialmente.

A todos los miembros del departamento de FAMA del IFF del CSIC, en especial a Gerardo, Pablo: ¡A sus órdenes mi comandante! A Salva, Pepe, Marta, Tomás, Carmela, Pilar, Rita, Estela y Massi. Muchas gracias a todos por el ejemplo, por los chinos y por las risas. Muchas gracias a Sefi, Luis y en especial a Adela y a María Jesús.

A todos los miembros del departamento de Química Física Aplicada de la UAM,

en especial a Rafa, Garci, Guillermo, Jesús y Juan Carlos.

A Néstor, por todos los momentos en que dejó lo suyo para echarme una mano. Si los contara sumarían días. Muchas gracias Néstor, ¡eres un crack! A “MK the man” por el Fortran, a Patri por su ayuda con Latex. A Richman, “el pícaro sevillano”... A Cristina porque sí, ¡porque lo digo yo! A David por su buen humor y elegancia. A Álvaro y a Laura por tantas noches de aventuras, discusiones de todo tipo, disfraces, karaokes y consuelos. Y a todos por su amistad.

A los compañeros de la obra de teatro “Oxígeno”, por los malos y los buenos momentos, porque valió la pena.

A Zoe en especial. Por sus consejos, por su atención, por estar pendiente siempre de mí, escuchando con el oído del corazón. A Carmen por ser mi ejemplo de mujer coraje. Yo quiero ser como tú cuando sea grande.

A Ernesto y a Margó por las risas, el baile y todo lo bueno del mundo.

A Roxana y Cristina, “las *series*”, por ser mi familia, por no descansar de nosotros ni un minuto. Chicas, ¡sois la caña!

A mis amigos de Cuba. A Alejandro Lage por darme ánimo en los malos momentos cuando salí de la UCI. A los espectaculares del InSTEC, Germán, Maykel Leonardo, Franklin, Wilmer, Helencita, Tame, Alfo, Alejandro, Yansel, Quintas, Roly y todos los demás.

A Chachy por sus correcciones y por haberse inspirado en esta tesis para escribir un cuento, eso le da un valor extra muy interesante a este trabajo. ¡Muchas gracias Chachy!

A mi familia por ser incondicionales, ¡los he echado mucho de menos! A mis suegros por llenar ese espacio que tanto necesita quien está fuera de casa. Los quiero mucho.

Por último a Pedro, sin él no hubiera sido posible esto... y no es una metáfora. ¡Muchísimas gracias!

Índice general

Agradecimientos	vii
1. Introducción	1
2. Métodos de estructura electrónica	7
2.1. Ecuación de Schrödinger	7
2.2. Métodos Hartree-Fock y post Hartree-Fock	9
2.2.1. Método de Hartree	9
2.2.2. Determinantes de Slater	10
2.2.3. Método de Hartree-Fock	11
2.2.4. Funciones de onda Multiconfiguracionales	15
2.2.5. Método Multiconfiguracional	17
2.2.6. Método de Interacción de Configuraciones	18
2.2.7. Método de agregados acoplados	20
2.3. Teoría de los Funcionales de la Densidad	22
2.3.1. Teoremas de Hohenberg y Kohn	22
2.3.2. Aproximación de Kohn-Sham	24
2.3.3. Funcional de intercambio-correlación PW91	31
2.4. Funciones de base y pseudopotenciales	34
2.4.1. Funciones de base	34
2.4.2. Pseudopotenciales	36
3. Cálculo de Superficies de Energía Potencial	39
3.1. Características generales	39
3.1.1. Aproximación de Born-Oppenheimer	39
3.1.2. Puntos estacionarios	42
3.1.3. Cruces evitados e intersecciones cónicas	43
3.2. Ajuste de los puntos <i>ab initio</i>	46
3.2.1. Sistemas de coordenadas y propiedades de simetría	50

3.2.2.	Metodología	52
3.2.3.	Términos de dos cuerpos	52
3.2.4.	Términos de tres cuerpos	53
4.	Método de trayectorias cuasiclásicas	57
4.1.	Ecuaciones de movimiento y sistema de coordenadas	59
4.2.	Algoritmo de integración numérica	62
4.3.	Valores iniciales de las variables dinámicas	64
4.4.	Propiedades finales	66
4.5.	Cálculo de la probabilidad de reacción y de la sección eficaz	67
4.6.	Comprobación de las trayectorias	69
5.	Colisiones de hidrógeno molecular con un átomo de oro	71
5.1.	Superficies de Energía Potencial	71
5.1.1.	El sistema Au+H ₂	74
5.1.2.	El sistema Au ⁺ +H ₂	79
5.1.3.	El sistema Au ⁻ +H ₂	83
5.1.4.	Comparación de los tres sistemas	86
5.2.	Dinámica cuasiclásica de colisiones reactivas	95
5.2.1.	El sistema Au+H ₂	95
5.2.2.	El sistema Au ⁺ +H ₂	98
5.2.3.	El sistema Au ⁻ +H ₂	100
5.2.4.	Comparación con resultados experimentales: JCP 134 , 024310 (2011)	102
5.2.5.	Comparación de los tres sistemas	105
6.	Reactividad de hidrógeno molecular con agregados de oro	115
6.1.	Del átomo aislado a agregados	116
6.2.	Reactividad de hidrógeno molecular en agregados planos cargados	120
6.2.1.	Obtención del camino de mínima energía	122
6.2.2.	Formación del pozo de “entrada”	125
6.2.3.	Disociación del H ₂	128
6.2.4.	Cruce de orbitales y simetría	129
6.2.5.	Efecto de la relajación de los agregados	134
6.3.	Reactividad de hidrógeno molecular en cadenas lineales de oro	139
6.3.1.	Cadenas finitas de oro	139
6.3.2.	Efectos de borde.	144
6.3.3.	Efecto de la correlación electrónica	147

6.3.4. Efecto del aumento de la distancia entre los átomos de oro . .	148
6.3.5. Reactividad de hidrógeno molecular en nanocontactos de oro .	150
6.3.6. Reactividad de hidrógeno molecular en agregados planos dobla- dos de oro	155
7. Conclusiones	161
Bibliografía	167

Capítulo 1

Introducción

El oro ha sido durante mucho tiempo conocido como el más noble de todos los metales [1]. Sin embargo, el oro esconde una belleza que va más allá de su incapacidad para reaccionar. Cuando este metal precioso, brillante, amarillo y valioso, es dividido a escala nanométrica, se convierte en increíblemente reactivo.

A mediados del siglo XIX, Michael Faraday observó que al colocar una lámina de oro conectada al polo positivo de una batería, dentro de una mezcla de gases de oxígeno e hidrógeno, se producía la reacción entre ellos. El volumen de gas comenzaba a disminuir considerablemente para convertirse en agua [2].

A principios de los años 70 el profesor Bond investigó el oro como intermediario en procesos de hidrogenación [3, 4]. En los años posteriores se continuaron estos trabajos [5, 6, 4, 7, 8, 9, 10, 11].

En 1987, Haruta *et al.* [12], observaron experimentalmente una serie de compuestos de oro que podían oxidar el monóxido de carbono a temperaturas tan bajas como 197 K y que se mantenían estables ante una atmósfera de aire húmedo. Estos catalizadores estaban formados por partículas ultrafinas de oro y un óxido de los metales de transición $3d$, del grupo VIII: Fe, Co y Ni. En este trabajo se demostró que el oro en forma de nanopartículas es más reactivo en muchos procesos de selección oxidativa, incluso más que los metales del grupo del platino. Estos niveles de reactividad no son frecuentes en los catalizadores usuales como la Hopcalita (mezcla de óxido de cobre y manganeso que se usa comúnmente para convertir el monóxido de carbono en dióxido de carbono presente en el aire), en los que las temperaturas se elevan por encima de los 373 K [13]. Por tanto, fue un descubrimiento maravilloso que el oro fuera un catalizador redox activo. Más aún, es un catalizador selectivo y durante siglos se desconocieron por completo estas propiedades.

Las superficies de metales nobles son químicamente inertes debido a que sus capas d están completas [14]. Por ejemplo, el H_2 no puede dissociarse en superficies de

Au(110) [15], Ag(111) [16] o Cu(110) [17, 18, 19]. Sin embargo, se ha observado que en pequeños agregados o capas delgadas depositadas en diferentes sustratos hay gran actividad catalítica [20, 21]. Las capas delgadas, que son similares a las superficies de volúmenes metálicos, son capaces de disociar las moléculas de hidrógeno [22, 23] debido a la presencia de los defectos locales. Las barreras de reacción suelen ser mayores en las caras de las nanopartículas y disminuyen en las posiciones de los átomos de los bordes, que tienen menor coordinación [20, 24, 25, 26, 27, 28].

El oro es un catalizador activo en reacciones de hidrogenación de alquenos, alquedios, alquinos, moléculas aromáticas de doble enlace C-C y de dióxido de carbono, entre otras [29, 30], demostrando un comportamiento selectivo. En un trabajo reciente, Kesavan et al. [31] proponen, para la oxidación de tolueno sin solvente, un catalizador heterogéneo basado en nanopartículas de Au-Pd, que son más eficientes que los aluminofosfatos microporosos previamente utilizados. Otras líneas de actualidad en las que participa el oro son: control de polución, procesos químicos en general, sensores y celdas de combustible [32]. Como catalizador heterogéneo se propuso el Au/Fe₂O₃ para la oxidación selectiva del CO a través del oro para su utilización en celdas de combustible [33]. Existen muchos estudios sobre la reactividad de partículas de oro con moléculas de hidrógeno, tanto aisladas [34, 35, 36, 24, 26, 37, 38, 39], como depositadas [40, 41, 42]. También se han realizado estudios de la reactividad de agregados de oro neutros y cargados, tanto aislados como depositados sobre sustratos [27].

Estudiar la dependencia de las propiedades catalíticas de las nanopartículas de oro con el tamaño y la forma, es importante por su uso en la catálisis industrial. Los nanohilos metálicos de un solo átomo [43, 44], que son aquellos en los que la sección de corte es solamente un átomo, constituyen sistemas ideales para el estudio de la reactividad dado que su tamaño puede controlarse mecánicamente con precisión a escala atómica. Los átomos en un hilo tienen una coordinación relativamente baja si se comparan con los que forman parte de agregados, y por esto se espera que sean fuertemente reactivos. La incorporación de impurezas en su estructura ha sido objeto de numerosos estudios [45, 46, 47, 48, 49, 50]. En particular, la presencia de picos de conductancia fraccionaria [47] en la conductancia de nanohilos de oro en presencia de gas de hidrógeno, se ha explicado por la presencia de hidrógeno atómico, lo que sugiere que hay disociación de hidrógeno molecular como resultado de su reactividad con el nanohilo. Estudios teóricos que usan la teoría de los funcionales de la densidad (DFT) han confirmado estos resultados [48, 49], encontrando pequeñas barreras de disociación del orden de 0.1 eV [49]. Otros trabajos hablan de pequeñas barreras de disociación del H₂ en Au, en sitios donde el oro tiene baja coordinación, como en

los bordes de superficies de agregados pequeños [26, 24, 25].

Las bajas barreras de activación han sido asociadas a la capacidad que tienen estos agregados para cambiar de forma (isómeros) [24], al bajo número de coordinación [24, 26, 41, 39], a efectos de forma [41] y a la flexibilidad de la estructura [24]. No se ha encontrado en la literatura una explicación para el aumento de la reactividad en nanoobjetos de oro cuyo enfoque abarque desde los más simples, como las cadenas, hasta otros más complejos, como los nanocontactos y los planos quebrados. Se hace necesario realizar un estudio de estos mecanismos en detalle para poder entender la causa que explique simultáneamente lo que ocurre en nanohilos y agregados.

La reactividad de superficies metálicas ha sido correlacionada con los estados unielectrónicos en el nivel de Fermi, con la cantidad de huecos en las bandas d [51, 52, 53], con alguna hibridización extra entre los estados d y con los estados renormalizados del adsorbato que interactúan con los estados sp del metal [1, 54]. Sin embargo, falta un estudio sistemático de cómo cambia la reactividad en agregados de oro, desde baja hasta alta coordinación.

Las reacciones químicas, en general, están limitadas por barreras de energía potencial. El monto de las barreras determina la cantidad de productos que se forman. La caracterización completa del mecanismo de una reacción química, en la que hay ruptura y formación de enlaces (como en los casos que nos ocupan), implica dar información explícita de la estructura y los detalles energéticos intermedios, así como de las estructuras de transición relevantes en el curso de la misma. Experimentalmente es imposible obtener, en general, todos estos detalles; no así teóricamente. Con el desarrollo de las técnicas computacionales se han podido explorar muchos pormenores de las reacciones químicas anteriormente desconocidos.

Los efectos de correlación deben tomarse en cuenta en la teoría convencional de orbitales moleculares, incluso para dar una visión cualitativamente correcta del camino de reacción. Si se desea precisión cuantitativa, es necesario hacer un tratamiento más sofisticado de los efectos de correlación para asegurar una descripción balanceada de las estructuras de transición y la de mínima energía. El método de Hartree-Fock falla en esto porque subestima las barreras de reacción. Una razón importante para que así ocurra es el estrechamiento de los enlaces que se produce durante algunos estados de transición. Por debajo de cierto punto, esto conduce al colapso de la función de onda (FO), que en el caso de Hartree-Fock está compuesta por un solo determinante de Slater y por tanto no es favorable. Para tener en cuenta el estrechamiento de los enlaces, es necesario usar una función de onda multideterminantal, combinada con la inclusión de la correlación dinámica.

Existen métodos como CASPT2, MRCI o ACPF, que están basados en funciones

de onda de orden cero CASSCF, tan caros computacionalmente que no pueden jugar el papel de herramienta estándar en el estudio de sistemas grandes, de hasta 12 átomos, como los que se presentan en esta tesis. Sin embargo, resultan ideales cuando el costo computacional lo permite, en sistemas pequeños, como veremos más adelante. Existen otros métodos de un solo determinante de referencia, conocidos en Inglés como *Single Reference Methods*, como el MP2 o el CCSD(T), que han demostrado suficiente exactitud en muchos casos. Sin embargo, no siempre queda claro cuándo son apropiados o no. Un problema de estos métodos es que no escalan bien con el tamaño del sistema, lo cual se debe al hecho de que, según el sistema que sea, a veces es necesario usar una base muy grande para que el cálculo converja.

La eficiencia computacional de la DFT, combinada con la inclusión de los efectos de correlación no dinámica y dinámica inherentes a los funcionales que se usen, hacen de ella un competidor muy razonable para los métodos convencionales. En los años recientes, la DFT se ha usado con mucho éxito para el estudio de diferentes sistemas moleculares.

Para el estudio de sistemas compuestos por oro se han usado diferentes funcionales. Para el estudio de la reactividad de nanocontactos de oro con H₂, Barnett *et al.* [48], usaron el funcional de Perdew Burke y Ernzerhof [55], que se comporta bien ante un escalamiento del gas uniforme de electrones. Para el estudio de la disociación de H₂ en agregados de oro, Barrio *et al.* [24], emplearon el funcional PW91 implementado en el programa DMOL³ [56]. Cuando recalcularon los resultados obtenidos con otros funcionales, obtuvieron el mismo mecanismo de disociación, pero con diferentes valores de energía. Dos trabajos publicados, uno por Corma *et al.* [26] y otro por Boronat *et al.* [41], que estudian la reactividad en nanobjetos de oro y superficies de TiO₂ dopadas con átomos de Au, usan el PW91 del código VASP [57, 58], que es el mismo que utiliza el paquete de cálculo MOLPRO [59] y el PW92 [60].

El funcional PW91 [61] es uno de los más usados en estudios de reactividad y catálisis involucradas con H₂, C, CO, CO₂ y O₂, como los de Bahn *et al.* [62, 45], Bongiorno y Landman [63], Häkkinen *et al.* [64], Molina y Alonso [37], Novaes *et al.* [65, 66] y Yoon *et al.* [67].

Otros funcionales como el B3LYP [68, 69] y el BPW91 [70, 60], se han usado en otros estudios de reactividad. El B3LYP, fue usado por Andrews *et al.* [71], en un estudio de estructura y estabilidad, para el cálculo de la frecuencia de infrarrojo de la molécula AuH₂; por Khairallah *et al.* [72], para el cálculo de las energías de compuestos de oro obtenidos experimentalmente; por Okumura *et al.* [73], para el estudio de la actividad catalítica interpretada en términos de transferencia de carga

entre la superficie de oro y las moléculas de O₂, CO y H₂; y por Varganov *et al.* [36], para analizar la adsorción y disociación de H₂ en Au₂ y Au₃ cargados negativamente y neutros.

El BPW91, fue empleado por Andrews *et al.* [71], en el mismo trabajo experimental antes citado, para comparar las frecuencias vibracionales experimentalmente obtenidas, con frecuencias vibracionales analíticamente calculadas a partir de la Superficie de Energía Potencial en la aproximación armónica de las estructuras optimizadas. En este caso, el funcional B3LYP, funciona casi tan bien como este. Wells *et al.* [74] también lo usaron para estudiar la reactividad del H₂ y el O₂ sobre Au₃, trabajo en el que evaluaron la exactitud del método comparándolo con otros resultados y comprobando que es aplicable en este tipo de casos.

En esta tesis se presenta el estudio de reactividad de hidrógeno molecular en sistemas de oro que van desde el átomo aislado, hasta agregados planos de hasta 10 átomos de oro. Este trabajo tiene como objetivos establecer los mecanismos de reacción del hidrógeno molecular en sistemas de oro, ver los efectos que aparecen en el átomo aislado y cómo se manifiestan en agregados de mayor tamaño; cómo cambia la reactividad en función de la carga, del grado de coordinación, de la hibridación y del número de átomos de oro de la estructura.

La tesis se organiza como sigue. Los primeros cuatro capítulos están dedicados a la teoría que sustenta los métodos y técnicas empleados en los capítulos posteriores. El segundo capítulo explica los métodos que se han empleado para los cálculos de estructura electrónica. El tercer capítulo trata sobre el método de obtención de una Superficie de Energía Potencial y habla del método de ajuste utilizado. El cuarto capítulo está dedicado al método empleado en el programa de trayectorias cuasiclásicas desarrollado en esta tesis. El quinto capítulo presenta el estudio de la reactividad de hidrógeno molecular en sistemas de oro aislado en función de la carga, Au^q + H₂ (q = 0, ±1), a través de la obtención de las Superficies de Energía Potencial y la dinámica cuasiclásica correspondiente. El sexto capítulo está dedicado al estudio de la reactividad de hidrógeno molecular en sistemas extendidos de oro como agregados planos, nanohilos, nanocontactos y planos doblados. Por último, en el séptimo, se presenta las conclusiones finales y las referencias bibliográficas.

Capítulo 2

Métodos de estructura electrónica

En este capítulo se describen los métodos de cálculo de la estructura electrónica que se han usado para la realización de esta tesis. Tras indicar los términos que se incluyen en el operador hamiltoniano, se describe el método de Hartree-Fock, punto de partida de los métodos que tiene en cuenta la correlación electrónica. A continuación se introducen los métodos Multiconfiguracional, de Interacción de Configuraciones, la Teoría de los Funcionales de la Densidad y por último se introducen conceptos de la mecánica cuántica que son importantes en el marco de lo que se discute.

2.1. Ecuación de Schrödinger

En el marco de la teoría cuántica el estado de un sistema viene descrito por la función de onda, que depende de las coordenadas de todas las partículas del sistema (espaciales y de espín) y del tiempo. La ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo permite describir la evolución temporal de dicho estado

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = H\Psi \quad (2.1)$$

donde H es el operador hamiltoniano del sistema. En el caso habitual en el que el hamiltoniano no depende del tiempo, la función de onda se puede factorizar en una parte espacial que depende de las coordenadas \mathbf{R} y otra temporal,

$$\Psi(\mathbf{R}, t) = \Psi(\mathbf{R})e^{-iEt/\hbar} \quad (2.2)$$

y donde E es una constante de movimiento que se asocia a la energía del sistema. Así, se deduce que el observable asociado al hamiltoniano corresponde con la energía

E , y que se obtiene de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

$$H\Psi(\mathbf{R}) = E\Psi(\mathbf{R}) \quad (2.3)$$

El operador hamiltoniano H en el caso en el que nos ocupa no depende explícitamente del tiempo y por tanto, tiene en cuenta las siguientes interacciones[75]:

- Términos no relativistas, como son los términos de energía cinética de electrones y núcleos o los términos de energía potencial electrostática entre electrones, núcleos y electrones y núcleos.
- Términos relativistas, normalmente tratados de forma perturbativa ya que su contribución a la energía es menor que los anteriores. Cabe destacar los siguientes:
 - Interacciones entre electrones, como la interacción órbita-órbita, acoplamiento espín-órbita y acoplamientos entre los espines electrónicos.
 - Interacciones entre electrones y núcleos, como la interacción espín electrónico-espín nuclear o la interacción magnética entre el espín nuclear y el movimiento orbital de los electrones.
 - Interacciones entre los espines nucleares.

En esta tesis solamente hemos tenido en cuenta en el hamiltoniano las contribuciones no relativistas, mientras que las contribuciones relativistas se han incluido en el pseudopotencial que se ha utilizado para describir los átomos de oro. Así, para un sistema de electrones y núcleos, el hamiltoniano no relativista se expresa de la forma

$$H = H_e + T_n \quad (2.4)$$

donde

$$H_e = - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i,A} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.5)$$

$$T_n = - \sum_A \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2.$$

Veremos en el siguiente capítulo cómo dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer podemos estudiar primero el movimiento electrónico, considerando los núcleos fijos. En las siguientes secciones vamos a describir los diferentes métodos de cálculo de la estructura electrónica.

2.2. Métodos Hartree-Fock y post Hartree-Fock

2.2.1. Método de Hartree

Consideremos un sistema de N electrones no interactuantes. El Hamiltoniano del sistema tiene la forma:

$$H = \sum_i^N h_i \quad (2.6)$$

donde h_i es el operador de energía cinética y potencial del electrón i -ésimo. Obviando la repulsión electrón-electrón, el Hamiltoniano del sistema tiene esa forma. También h_i puede verse como el Hamiltoniano de un electrón que tiene en cuenta la repulsión electrón-electrón de forma promedio. El operador h_i tiene un conjunto de autofunciones que se pueden escoger como un conjunto de espín-orbitales χ_j :

$$h(i)\chi_j(\mathbf{x}_i) = \varepsilon_j\chi_j(\mathbf{x}_i). \quad (2.7)$$

La función de onda del sistema se puede escribir como un producto de las autofunciones de los electrones, denominado producto de Hartree:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2) \cdots \chi_N(\mathbf{x}_N). \quad (2.8)$$

De manera que,

$$H\Psi = E\Psi, \quad (2.9)$$

cuyo autovalor E , es la suma de las energías de cada uno de los espín-orbitales presentes en el producto de la ecuación 2.8:

$$E = \sum_i^N \varepsilon_i. \quad (2.10)$$

El producto de Hartree es la función de onda de un conjunto de electrones independientes no correlacionados porque,

$$|\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{x}_1 \cdots d\mathbf{x}_N, \quad (2.11)$$

es la probabilidad de encontrar simultáneamente al electrón uno en el elemento de volumen $d\mathbf{x}_1$, centrado en \mathbf{x}_1 , al dos en $d\mathbf{x}_2$, centrado en \mathbf{x}_2 y así sucesivamente hasta el último. Esta probabilidad es la misma que esta otra:

$$|\chi_1(\mathbf{x}_1)|^2 d\mathbf{x}_1 |\chi_2(\mathbf{x}_2)|^2 d\mathbf{x}_2 \cdots |\chi_N(\mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{x}_N. \quad (2.12)$$

La probabilidad de encontrar un electrón en cierta región del espacio es independiente de encontrar a otro en otra, pues no interactúan. Se dice que son eventos independientes. En realidad los electrones se repelen con un potencial de Coulomb y “evitarán” las regiones próximas a otros, por lo que su movimiento estará correlacionado.

“En mecánica clásica las partículas idénticas (por ejemplo, los electrones), a pesar de la identidad de sus propiedades físicas, no pierden, sin embargo, su “individualidad”. Así, cabe imaginar que las partículas que forman parte del sistema físico dado se “enumeran” en un cierto instante y que luego se sigue el movimiento de cada una de ellas a lo largo de su trayectoria: entonces en un instante cualquiera será posible identificarlas [76]”. En mecánica cuántica la situación cambia drásticamente debido al principio de incertidumbre de Heisenberg. El concepto de trayectoria pierde sentido y las partículas con idénticas propiedades físicas son indistinguibles (principio de indistinguibilidad).

Considerando un Hamiltoniano como el de la ecuación 2.6 de electrones independientes, puede verse que el producto de Hartree tiene una deficiencia básica, no tiene en cuenta el principio de indistinguibilidad, porque el electrón uno está en el espín-orbital χ_1 , el dos en el χ_2 , etc.

2.2.2. Determinantes de Slater

Para tener en cuenta el principio de indistinguibilidad, basta con que la función de onda sea autofunción del operador de permutación entre electrones. En el caso de fermiones, como los electrones, la función de onda debe ser antisimétrica, es decir, debe cambiar de signo cuando se intercambien las coordenadas (tanto espaciales como de espín) de dos electrones cualquiera[75]. Evidentemente un intercambio de los electrones mantiene constante la densidad electrónica, $|\Psi|^2$.

Para el caso de un sistema de dos electrones, el principio de antisimetría de Pauli se expresa como $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = -\Psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1)$. Evidentemente el producto de Hartree no satisface esta condición. Sin embargo, podemos realizar una combinación lineal de funciones de Hartree tal que lo satisfaga. Es fácil comprobar que esta combinación lineal se puede poner como un determinante de Slater, que para N partículas tiene la forma:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_N) & \chi_2(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}. \quad (2.13)$$

En notación reducida representaremos la diagonal principal:

$$|\Psi\rangle = |\chi_1\chi_2 \cdots \chi_i\chi_j \cdots \chi_N\rangle \quad (2.14)$$

Un determinante de Slater es una expresión matemática que sirve para definir funciones de onda antisimétricas que describen los estados colectivos de un conjunto de fermiones y que cumple con el principio de indistinguibilidad y de exclusión de Pauli.

Los N electrones ocupan N espín-orbitales $(\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_N)$, sin especificar cuál electron en cuál orbital. Las filas representan los electrones, $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N$ y las columnas los orbitales, $\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_N$. Si se intercambian dos filas, es como intercambiar las coordenadas de dos electrones y en ese caso, por las propiedades de los determinantes, la función de onda cambia de signo (principio de antisimetría) conservándose el valor de $|\Psi|^2$ (principio de indistinguibilidad). Si dos electrones ocupan el mismo espín-orbital, equivale a tener dos columnas idénticas y la función de onda es igual a cero (principio de exclusión).

El determinante de Slater asegura la correlación en el movimiento de los electrones de espines paralelos, que se llama correlación de intercambio, mientras que el movimiento de electrones de espines no paralelos permanece no correlacionado.

2.2.3. Método de Hartree-Fock

El método de Hartree-Fock es una forma aproximada de resolver la ecuación de Schrödinger para fermiones y sobre todo es ampliamente usado como punto de partida en otros métodos, como el de Interacción de Configuraciones, que será analizado más adelante.

Supongamos que tenemos un sistema de N electrones cuya función de onda normalizada para el estado fundamental está representada por un determinante de Slater como el de la ecuación 2.13, Ψ_0 . El principio variacional establece que la función de onda que mejor se ajusta a esta situación es aquella que se corresponde con la menor energía

$$E_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle, \quad (2.15)$$

Por tanto, los espín-orbitales se optimizarán con esta ligadura y que sean ortonormales, es decir:

$$\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (2.16)$$

La ecuación que satisface la condición de menor energía, se llama ecuación de Hartree-Fock:

$$\begin{aligned} h(\mathbf{x}_1)\chi_i(\mathbf{x}_1) + \sum_{j \neq i} \left[\int d\mathbf{x}_2 |\chi_j(\mathbf{x}_2)|^2 r_{12}^{-1} \right] \chi_i(\mathbf{x}_1) \\ - \sum_{j \neq i} \left[\int d\mathbf{x}_2 \chi_j^*(\mathbf{x}_2) \chi_i(\mathbf{x}_2) r_{12}^{-1} \right] \chi_j(\mathbf{x}_1) = \varepsilon_i \chi_i(\mathbf{x}_1), \end{aligned} \quad (2.17)$$

donde

$$h(\mathbf{x}_1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}}, \quad (2.18)$$

es la energía cinética y la potencial de atracción entre los núcleos y un electrón escogido como el 1. La energía espín-orbital χ_i es ε_i . Las interacciones electrón-electrón o bielectrónicas, son las representadas por las sumas de integrales en la ecuación 2.17. Sin esos términos, la ecuación quedaría como,

$$h(\mathbf{x}_1)\chi_i(\mathbf{x}_1) = \varepsilon_i \chi_i(\mathbf{x}_1), \quad (2.19)$$

que sería equivalente a un electrón que sólo interactúa con el campo de los núcleos. El segundo término es el de Coulomb, que también está presente en el método de Hartree y el tercero es el de intercambio, que surge del carácter antisimétrico de la función de onda.

Consideremos el potencial de Coulomb:

$$v_i^{coul}(\mathbf{x}_1) = \sum_{j \neq i} \int d\mathbf{x}_2 |\chi_j(\mathbf{x}_2)|^2 r_{12}^{-1}. \quad (2.20)$$

Supongamos que el electrón 2 ocupa el espín-orbital χ_j . El potencial del electrón 2 que siente el electrón 1 se substituye por un potencial de un electrón promediado. Se calcula la interacción entre 1 y 2 en todas las posibles coordenadas espaciales y de espín que pueda tener el electrón 2, ponderado o pesado por la probabilidad $d\mathbf{x}_2 |\chi_j(\mathbf{x}_2)|^2$ de que el electrón 2 ocupe el elemento de volumen $d\mathbf{x}_2$ centrado en \mathbf{x}_2 . Si se suma por todos los restantes orbitales, se obtiene el potencial total promedio entre el electrón 1, y el resto de $N - 1$ electrones.

El operador de Coulomb se define como:

$$\mathcal{J}_j(\mathbf{x}_1) = \int d\mathbf{x}_2 |\chi_j(\mathbf{x}_2)|^2 r_{12}^{-1}. \quad (2.21)$$

Representa el potencial promedio en \mathbf{x}_1 del electrón en χ_j .

El término de intercambio no tiene una interpretación clásica como el de Coulomb. Si escribimos la ecuación de Hartree-Fock 2.17 como una ecuación de autovalores:

$$\left[h(\mathbf{x}_1) + \sum_{j \neq i} \mathcal{J}_j(\mathbf{x}_1) - \sum_{j \neq i} \mathcal{K}_j(\mathbf{x}_1) \right] \chi_i(\mathbf{x}_1) = \varepsilon_i \chi_i(\mathbf{x}_1), \quad (2.22)$$

se puede definir el operador de intercambio junto con el efecto que produce cuando actúa sobre el espín-orbital $\chi_i(\mathbf{x}_1)$:

$$\mathcal{K}_j(\mathbf{x}_1) \chi_i(\mathbf{x}_1) = \left[\int d\mathbf{x}_2 \chi_j^*(\mathbf{x}_2) \chi_i(\mathbf{x}_2) r_{12}^{-1} \right] \chi_j(\mathbf{x}_1). \quad (2.23)$$

De forma análoga se reescribe el término de Coulomb:

$$\mathcal{J}_j(\mathbf{x}_1) \chi_i(\mathbf{x}_1) = \left[\int d\mathbf{x}_2 \chi_j^*(\mathbf{x}_2) \chi_j(\mathbf{x}_2) r_{12}^{-1} \right] \chi_i(\mathbf{x}_1). \quad (2.24)$$

Cuando $\mathcal{K}_j(\mathbf{x}_1)$ actúa sobre $\chi_i(\mathbf{x}_1)$ significa que se “intercambian” el electrón 1 y el 2. A diferencia del operador de Coulomb, este está deslocalizado, no está definido para un punto del espacio, \mathbf{x}_1 , como ocurre con el operador de Coulomb. El resultado de operar $\mathcal{K}_j(\mathbf{x}_1)$ sobre $\chi_i(\mathbf{x}_1)$ depende del valor de $\chi_i(\mathbf{x}_1)$ en todo el espacio, no sólo en \mathbf{x}_1 , como se ve en la ecuación 2.23. Para un electrón en el orbital χ_i el valor esperado de los potenciales de Coulomb y de intercambio, \mathcal{J}_j y \mathcal{K}_j , viene dado por las integrales:

$$\langle \chi_i(\mathbf{x}_1) | \mathcal{J}_j(\mathbf{x}_1) | \chi_i(\mathbf{x}_1) \rangle = \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_i^*(\mathbf{x}_1) \chi_i(\mathbf{x}_1) \chi_j^*(\mathbf{x}_2) \chi_j(\mathbf{x}_2) r_{12}^{-1} \quad (2.25)$$

y

$$\langle \chi_i(\mathbf{x}_1) | \mathcal{K}_j(\mathbf{x}_1) | \chi_i(\mathbf{x}_1) \rangle = \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_i^*(\mathbf{x}_1) \chi_j(\mathbf{x}_1) \chi_j^*(\mathbf{x}_2) \chi_i(\mathbf{x}_2) r_{12}^{-1} \quad (2.26)$$

La suma que se realiza sobre los electrones en la ecuación de Hartree-Fock es para $j \neq i$, pero en realidad no es necesaria esta restricción porque cuando $i = j$, la resta de los dos operadores es cero, que es el caso analizado antes del electrón que sólo

interactúa con el campo de los núcleos. Por tanto, se puede poner así:

$$\left[h(\mathbf{x}_1) + \sum_j \mathcal{J}_j(\mathbf{x}_1) - \sum_j \mathcal{K}_j(\mathbf{x}_1) \right] \chi_i(\mathbf{x}_1) = \varepsilon_i \chi_i(\mathbf{x}_1). \quad (2.27)$$

El operador de Fock se define como:

$$f(\mathbf{x}_1) = h(\mathbf{x}_1) + v^{HF}(\mathbf{x}_1), \quad (2.28)$$

donde,

$$v^{HF}(\mathbf{x}_1) = \sum_j \left[\mathcal{J}_j(\mathbf{x}_1) - \mathcal{K}_j(\mathbf{x}_1) \right] \quad (2.29)$$

y la ecuación de Hartree-Fock toma la forma,

$$f|\chi_i\rangle = \varepsilon_i|\chi_i\rangle. \quad (2.30)$$

La ecuación de Hartree-Fock (ecuación 2.30), tiene la forma de una ecuación de autovalores, donde los espín-orbitales son las autofunciones y sus energías, los autovalores. La solución exacta conlleva obtener los espín-orbitales exactos de Hartree-Fock. Normalmente se introduce un conjunto de funciones de base para expandir los espín-orbitales y se resuelve un conjunto de ecuaciones matriciales.

La ecuación 2.30 es una ecuación de pseudo autovalores, porque el operador de Fock (ecuación 2.28) depende funcionalmente, a través de los operadores de Coulomb e intercambio, de las soluciones χ_i . Por tanto, las ecuaciones de Hartree-Fock no son lineales y tendrán que resolverse con procedimientos iterativos. Una vez que se conozcan los orbitales, el operador de Fock estará definido completamente.

Cada solución $|\chi_i\rangle$ tiene asociada una energía orbital ε_i . Los N orbitales de menor energía, se denominan orbitales ocupados de $|\Psi_0\rangle$ con subíndices $1, 2, \dots, a, b, \dots, N$. Los restantes corresponden con los orbitales virtuales o no ocupados, que se nombran con los subíndices r, s, \dots, ∞ .

La energía de correlación

La energía de correlación [77], está determinada explícitamente por la interacción electrón-electrón. Se define como la diferencia entre la energía exacta del estado de un sistema y la energía del límite HF. Para el estado fundamental:

$$E_{corr} = E_0 - E_0(HF) \quad (2.31)$$

A pesar de que puede ser una energía pequeña en comparación con la energía total del sistema, es esencial para la descripción de procesos químicos y su exclusión puede conducir a resultados erróneos. La correlación se puede clasificar en correlación dinámica y no dinámica. La primera es la energía asociada al cambio de posición de los electrones, teniendo en cuenta la probabilidad de que estén en un región del espacio rodeado del resto. También se conoce como de corto alcance. En el método de HF, el término de la repulsión electrónica se toma como un promedio para cada átomo, lo que significa que la probabilidad de encontrar a un electrón en una posición alrededor de un átomo sólo depende de la distancia que lo separa del átomo y no tiene en cuenta la distancia que lo separa del resto. Esta aproximación se llama aproximación de campo central. La segunda, también conocida como de largo alcance, viene del hecho de que HF sólo incluye una configuración y resulta inadecuado para describir situaciones en las que hay varias degeneradas o muy próximas entre sí. Un ejemplo típico de estos sistemas es la molécula de hidrógeno, en que el HF restringido de capa cerrada no describe correctamente la disociación por lo que predice una energía de enlace mayor.

En la siguiente sección veremos cómo se puede corregir este comportamiento incluyendo la correlación no dinámica, expandiendo la función de onda como una combinación lineal de determinantes de Slater.

2.2.4. Funciones de onda Multiconfiguracionales

Supongamos que se tiene un conjunto de funciones de base de dimensión K . Con dicho conjunto se pueden representar a su vez K orbitales moleculares espaciales que se convierten en $2K$ espín-orbitales al multiplicarlos por la parte de espín. Para el estado fundamental, según el principio variacional, la mejor función de onda monodeterminantal es la solución de la ecuación de Hartree-Fock:

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_a\chi_b\cdots\chi_N\rangle. \quad (2.32)$$

Sin embargo, esta es sólo una de las posibles combinaciones que se pueden formar con $2K > N$ espín-orbitales:

$$\binom{2K}{N} = \frac{(2K)!}{N!(2K-N)!} \quad (2.33)$$

Utilizaremos el determinante del estado fundamental, $|\Psi_0\rangle$, como referencia para clasificar el resto. Así, se llama determinante simplemente excitado a aquel en el que

se ha intercambiado un orbital ocupado, a , por uno virtual, r :

$$|\Psi_a^r\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_r\chi_b\cdots\chi_N\rangle \quad (2.34)$$

y representa un estado simplemente excitado de la molécula. Se llama determinante doblemente excitado a aquel en el que se han intercambiado dos orbitales ocupados por dos virtuales:

$$|\Psi_{ab}^{rs}\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_r\chi_s\cdots\chi_N\rangle \quad (2.35)$$

y representa un estado doblemente excitado de la molécula.

Nótese que el electrón se promueve conservando su orientación de espín, de tal manera que el espín total de esta nueva configuración electrónica es el mismo que el de la configuración de partida. El límite superior al tipo de excitaciones posibles estará dado únicamente por el número de electrones, N y el número de orbitales virtuales, $2K$.

Los $\binom{2K}{N}$ determinantes pueden ser interpretados tanto como el estado fundamental de HF, o estados simple, doble, triple o N veces excitado.

Consideremos el uso de determinantes excitados como funciones de base de N electrones. Supongamos que tenemos un conjunto de espín-orbitales completo, $\{\chi_i(\mathbf{x})\}$. Cualquier función $\Psi(\mathbf{x}_1)$ de una sola variable puede expandirse como:

$$\Psi(\mathbf{x}_1) = \sum_i a_i \chi_i(\mathbf{x}_1) \quad (2.36)$$

donde a_i son los coeficientes de la expansión. De forma análoga, se podría expandir una función de dos variables $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ de la siguiente manera. Si se toma \mathbf{x}_2 fijo, se puede hacer así:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \sum_i a_i(\mathbf{x}_2) \chi_i(\mathbf{x}_1) \quad (2.37)$$

Los coeficientes de la expansión $a_i(\mathbf{x}_2)$, ahora dependen de \mathbf{x}_2 . A su vez, estos podrían expandirse en términos del conjunto completo $\{\chi_i\}$. Así:

$$a_i(\mathbf{x}_2) = \sum_j b_{ij} \chi_j(\mathbf{x}_2) \quad (2.38)$$

Substituyendo arriba, queda:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \sum_{ij} b_{ij} \chi_i(\mathbf{x}_1) \chi_j(\mathbf{x}_2) \quad (2.39)$$

Si fuera necesario garantizar que Ψ fuese antisimétrica,

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = -\Psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1), \quad (2.40)$$

entonces $b_{ij} = -b_{ji}$ y $b_{ii} = 0$, o

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \sum_i \sum_{j>i} b_{ij} [\chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2) - \chi_j(\mathbf{x}_1)\chi_i(\mathbf{x}_2)] = \sum_{i<j} 2^{1/2} b_{ij} |\chi_i \chi_j\rangle \quad (2.41)$$

Por tanto, una función cualquiera de dos variables (o electrones), puede ser expandida de forma exacta en términos de todos los determinantes formados por un conjunto completo de funciones de una variable, $\{\chi_i(\mathbf{x})\}$. Este argumento puede extenderse a más de dos variables (o electrones), de forma que la función de onda exacta para el estado fundamental y los excitados de los N electrones puede escribirse como una combinación de todos los posibles determinantes de Slater formados con el conjunto completo de espín-orbitales $\{\chi_i\}$.

Ya hemos visto que todos los determinantes pueden escribirse tomando como referencia el determinante de HF. Por tanto, si consideramos un conjunto completo de espín-orbitales, la función de onda exacta de cualquier sistema, $|\Phi\rangle$, se puede escribir como:

$$|\Phi\rangle = c_0 |\Psi_0\rangle + \sum_a c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} c_{abc}^{rst} |\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \dots \quad (2.42)$$

La suma con las restricciones, $a < b$ y $r < s$, garantiza que los pares de espín-orbitales se cuenten una sola vez, ocupados y virtuales, respectivamente. Lo mismo para las excitaciones dobles y triples. Por tanto, el conjunto infinito de determinantes de N electrones $\{|\Psi_i\rangle\} = \{|\Psi_0\rangle, |\Psi_a^r\rangle, |\Psi_{ab}^{rs}\rangle, \dots\}$, es un conjunto completo para la expansión de cualquier función de onda de N electrones. La energía exacta del estado fundamental y de los excitados de un sistema son los autovalores del Hamiltoniano, $\langle \Psi_i | H | \Psi_j \rangle$, formados por el conjunto completo $\{|\Psi_i\rangle\}$.

En la práctica no se puede utilizar un conjunto completo, por lo que se introducen varias aproximaciones que permiten el cálculo aproximado de las energías electrónicas.

2.2.5. Método Multiconfiguracional

El método multiconfiguracional (MCSCF, del Inglés *Multiconfigurational Self Consistent Field*), clasifica los orbitales moleculares espaciales como *core* (doble-

mente ocupados), *active* (parcialmente ocupados) y *virtual* (vacíos). En función de esta clasificación se construyen los determinantes de Slater, Ψ_R , formando excitaciones en todo el espacio activo (*active*). La función de onda del sistema, Φ , se aproxima como una combinación lineal de estos determinantes,

$$\Phi = \sum_R c_R \Psi_R, \quad (2.43)$$

por tanto, Φ es de naturaleza multiconfiguracional. Cuanto más grande se tome el espacio activo, más exacto será el resultado del cálculo.

Este método optimiza variacionalmente, tanto los orbitales moleculares del espacio activo, como los coeficientes de la combinación lineal de determinantes. Los orbitales moleculares del *core* también se pueden, o no, optimizar y además, simultáneamente se pueden optimizar varios estados. El MCSCF es el método indicado para tener en cuenta la correlación no dinámica, ya que incluye varios determinantes de referencia, que es importante en sistemas que tengan estados degenerados o de energías muy cercanas, o que involucren ruptura y formación de enlaces.

2.2.6. Método de Interacción de Configuraciones

Método de interacción de configuraciones completo

El método de interacción de configuraciones completo (*full CI*, del Inglés *full Configuration Interaction*), se basa en expresar la función de onda total del sistema como una combinación lineal de todas las posibles configuraciones electrónicas, tal y como está en la ecuación (2.42). Los coeficientes $c_a^r, c_{ab}^{rs}, \dots$, se optimizan empleando el principio variacional. En principio, se pueden obtener las funciones de onda y energía para todos los estados electrónicos. El autovalor más bajo de la matriz Hamiltoniano es la energía del estado fundamental, \mathcal{E}_0 , que es la energía exacta no relativista dentro de la aproximación BO cuando el Hamiltoniano es no relativista. Este procedimiento proporciona la solución exacta de la ecuación de Schrödinger electrónica en la base usada, pero al ser muy costoso, sólo puede ser usado en sistemas pequeños (con pocos electrones).

Si se utiliza un conjunto de $2K$ espín-orbitales $\{\chi_i | i = 1, 2, \dots, 2K\}$, para N electrones, se pueden formar $\binom{2K}{N}$ determinantes, que no forman una base completa. Sin embargo, al diagonalizar la matriz Hamiltoniano formada por estos determinantes, se obtienen soluciones que son exactas dentro del espacio de un electrón expresado en los $2K$ espín-orbitales, o equivalentemente, dentro del espacio de N electrones tomado en los $\binom{2K}{N}$ posibles determinantes. En la práctica esto también

resulta muy costoso desde el punto de vista computacional para la mayoría de los sistemas.

Método de interacción de configuraciones de simples y dobles excitaciones

Para intentar disminuir el tamaño del problema al calcular un CI completo, se pueden considerar no todas sino algunas de todas las excitaciones posibles, lo que se conoce como CI truncado. La más usual consiste en incluir solamente simples y dobles excitaciones de las configuraciones de referencia, lo que constituye el método de interacción de configuraciones de simples y dobles excitaciones (CISD, del Inglés *Configuration Interaction Simple and Double*). Así, la función de onda dada por la ecuación 2.42 se aproxima como:

$$|\Phi\rangle = c_0|\Psi_0\rangle + \sum_a c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle. \quad (2.44)$$

Este truncamiento conduce a un error de consistencia en tamaño. Se dice que un método es consistente en tamaño si a una distancia suficientemente grande, la suma de la energía de las partes de un sistema es igual a la energía de todo el sistema. La energía de un CI truncado de un sistema de N partes no es igual a la suma de las N energías CI de cada subsistema a ninguna distancia. La energía de correlación por monómero, calculada según el CI truncado, guarda la siguiente relación con la del sistema completo:

$$E_{\text{corr}}^{\text{sistema}} = \sqrt{N} E_{\text{corr}}^{\text{monómero}}, \quad (2.45)$$

o sea, que no es lineal con N , como cabría esperar si el cálculo fuera consistente en tamaño.

Existen diversos métodos para corregir este problema, como el CI cuadrático (QCISD) [78] desarrollado en el grupo de John Pople. Se deriva del CISD incluyendo excitaciones de mayor orden, términos cuadráticos en los coeficientes de las configuraciones que fuerzan la consistencia en tamaño. El resultado es en la mayoría de los casos, similar al *Coupled Cluster Single and Double* que describiremos más adelante.

Con el fin de incluir las contribuciones del resto de excitaciones, Davidson [79], propuso un método de extrapolación de la energía CISD (CISD+Q). Así, basándose en métodos perturbativos, propone una fórmula simple que permite estimar dichas contribuciones. Aunque existen varias fórmulas [80, 59], en esta tesis hemos usado

la forma estándar en su forma multireferencial:

$$\Delta E_{Davidson} = \frac{1 - c_0^2}{c_0^2} E(CISD), \quad (2.46)$$

donde $E(CISD)$ es la corrección CISD a la energía HF y c_0^2 es el coeficiente de los determinantes de referencia.

Conviene tener en cuenta que en la vecindad de cruces evitables, esta corrección puede dar resultados incorrectos, dado que la función de referencia puede solaparse con la CI, haciendo necesario la utilización de otras expresiones que tiene en cuenta el hecho de la existencia de cruces[59].

Método de Interacción de Configuraciones Multireferencial

El método de interacción de configuraciones multireferencial (MRCI, del inglés *Multireference Configuration Interaction*), toma configuraciones de referencia de un cálculo previo, típicamente HF o MCSCF y construye una función de onda realizando excitaciones sobre ellas. Las configuraciones de referencia también se pueden seleccionar manualmente ($\Psi_1, \Psi_2, \Psi_5, \dots$). Las excitaciones que se realizan pueden ser de cualquier tipo, aunque son usuales sólo las simples y dobles. Si los determinantes de partida son Ψ_R ($R = 1, \dots, N$), la función de onda MRCI sería:

$$|\Phi\rangle = \sum_R \left(c_R |\Psi_R\rangle + \sum_a c_{Ra}^r |\Psi_{Ra}^r\rangle + \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} c_{Rab}^{rs} |\Psi_{Rab}^{rs}\rangle + \dots \right) \quad (2.47)$$

Este método mejora el resultado y aumenta la correlación, mientras más adaptados sean los determinantes de referencia que se tomen. Sólo se optimizan los coeficientes, $c_R, c_{Ra}^r, c_{Rab}^{rs}, \dots$.

2.2.7. Método de agregados acoplados

El método de agregados acoplados (CC, del Inglés *Coupled Cluster*), es uno de los métodos post Hartree-Fock más utilizados en química computacional. Sirve para describir sistemas de muchos cuerpos y presenta la ventaja de que es consistente en tamaño. Utiliza como función de referencia la solución Hartree-Fock normalizada, $|\Phi_0\rangle$ y expresa la función de onda exacta en la forma[81]

$$|\Psi\rangle = e^{\hat{T}} |\Phi_0\rangle, \quad (2.48)$$

donde \hat{T} es un operador de excitación que cuando actúa sobre $|\Phi_0\rangle$, produce una combinación lineal de determinantes de Slater.

La gran ventaja del método CC es que expresa la función de onda aplicando un operador de excitación permitiendo garantizar la extensividad en tamaño de la solución. La mayor desventaja que tiene este método es que, debido a las aproximaciones que se hacen, no es variacional. El operador exponencial $e^{\hat{T}}$ se expresa mediante un desarrollo en serie de Taylor

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T} + \frac{\hat{T}^2}{2!} + \dots \quad (2.49)$$

donde el operador de cluster \hat{T} se escribe como:

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots + \hat{T}_N, \quad (2.50)$$

siendo N el número de electrones de la molécula, \hat{T}_1 el operador de las simples excitaciones, \hat{T}_2 el de las dobles y así sucesivamente. En el formalismo de la segunda cuantización, estos operadores se definen:

$$\hat{T}_1 = \sum_i \sum_a t_i^a \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_i, \quad (2.51)$$

$$\hat{T}_2 = \frac{1}{4} \sum_{i,j} \sum_{a,b} t_{ij}^{ab} \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_b^\dagger \hat{a}_j \hat{a}_i \quad (2.52)$$

y así sucesivamente. \hat{a}^\dagger y \hat{a} son operadores de creación y aniquilación, respectivamente, e i y j representan orbitales ocupados y a y b virtuales. En esta tesis se ha utilizado el método CCSD(T) (del Inglés *Coupled Cluster Singles and Doubles excitations and Triples perturbatively*), para comparar puntualmente con algunos de los resultados de los métodos DFT y MRCI. El CCSD(T) incluye en el operador \hat{T} las simples y dobles excitaciones, mientras que las triples se consideran perturbativamente.

Si sólo se consideran las excitaciones simples y dobles, la expansión en serie de Taylor del operador exponencial $e^{\hat{T}}$, se aproxima como:

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T} + \frac{\hat{T}^2}{2!} + \dots = 1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{\hat{T}_1^2}{2} + \hat{T}_1 \hat{T}_2 + \frac{\hat{T}_2^2}{2} \quad (2.53)$$

Para hallar una solución de $|\Psi\rangle$ es necesario obtener los coeficientes t_i^a y t_{ij}^{ab} , para todos los valores de i, j y a, b . A continuación la ecuación de Schrödinger se

transforma en:

$$\hat{H}e^{\hat{T}}|\Psi_0\rangle = Ee^{\hat{T}}|\Psi_0\rangle \quad (2.54)$$

$$\langle\Psi^*|\hat{H}e^{\hat{T}}|\Psi_0\rangle = E\langle\Psi^*|e^{\hat{T}}|\Psi_0\rangle \quad (2.55)$$

donde $|\Psi^*\rangle$ es el conjunto de determinantes excitados apropiados.

Aplicando $e^{-\hat{T}}$ a ambos lados de la ecuación, se obtiene:

$$\langle\Psi_0|e^{-\hat{T}}\hat{H}e^{\hat{T}}|\Psi_0\rangle = E \quad (2.56)$$

$$\langle\Psi^*|e^{-\hat{T}}\hat{H}e^{\hat{T}}|\Psi_0\rangle = E\langle\Psi^*|e^{-\hat{T}}e^{\hat{T}}|\Psi_0\rangle = 0, \quad (2.57)$$

siendo estas las ecuaciones a resolver. El método CCSD estandar es:

$$\langle\Psi_0|e^{-(\hat{T}_1+\hat{T}_2)}\hat{H}e^{(\hat{T}_1+\hat{T}_2)}|\Psi_0\rangle = E, \quad (2.58)$$

$$\langle\Psi_S|e^{-(\hat{T}_1+\hat{T}_2)}\hat{H}e^{(\hat{T}_1+\hat{T}_2)}|\Psi_0\rangle = 0, \quad (2.59)$$

$$\langle\Psi_D|e^{-(\hat{T}_1+\hat{T}_2)}\hat{H}e^{(\hat{T}_1+\hat{T}_2)}|\Psi_0\rangle = 0, \quad (2.60)$$

Este conjunto de ecuaciones se resuelven iterativamente.

2.3. Teoría de los Funcionales de la Densidad

La Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT) es un método de cálculo de la estructura electrónica que se usa para investigar las propiedades del estado fundamental de sistemas de muchos cuerpos, en particular átomos, moléculas y materia condensada. Las magnitudes observables se calculan usando funcionales (funciones de otras funciones) de la densidad electrónica. En la actualidad, la DFT es una de los métodos más versátiles que existen en química física computacional debido a que permite estudiar sistemas grandes con un costo computacional relativamente pequeño, comparado con el de los métodos basados en la función de onda ¹.

2.3.1. Teoremas de Hohenberg y Kohn

En 1964, Hohenberg y Kohn publicaron dos teoremas que son los fundamentos de la Teoría de los Funcionales de la Densidad moderna [83]. A partir de su formalismo, conceptos como el potencial químico, la suavidad y la dureza, entre otros, quedaron definidos de manera precisa.

¹ El contenido de esta sección ha sido tomado, en gran medida, del libro: “*A Chemist’s Guide to Density Functional Theory*”, de Koch y Holthausen, 2001 (ver Ref. [82]).

El primer teorema de Hohenberg y Kohn prueba que la densidad electrónica determina unívocamente al operador Hamiltoniano del sistema y por lo tanto todas sus propiedades. El teorema establece que:

“El potencial externo, $V_{ext}(\mathbf{r})$, es un funcional único de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$; a partir de eso, $V_{ext}(\mathbf{r})$ determina completamente \hat{H} para el estado fundamental del sistema de muchos cuerpos que es un funcional único de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ ”.

Esto significa que la densidad electrónica del estado fundamental ρ_0 , determina unívocamente el operador Hamiltoniano \hat{H} , la función de onda, Ψ_0 y a partir de ellas se determina la energía del estado fundamental, E_0 y viceversa:

$$\rho_0 \Leftrightarrow \{N, Z_A, R_A\} \Leftrightarrow \hat{H} \Leftrightarrow \Psi_0 \Leftrightarrow E_0 \quad (2.61)$$

Es importante subrayar que es la densidad del estado fundamental la que tiene la información sobre las posiciones y las cargas de los núcleos, permitiendo obtener a partir de ella el potencial externo, no así la densidad de los estados excitados.

El segundo teorema de Hohenberg y Kohn establece que el funcional de la densidad, $F_{HK}[\rho]$, que da lugar a la energía del estado fundamental del sistema, da lugar a la mínima energía, sí y sólo sí la densidad electrónica de partida es la que corresponde al estado fundamental, ρ_0 , que no es otra cosa que el Principio Variacional.

Teniendo cualquier aproximación de la densidad electrónica $\rho'(r)$, de forma tal que $\rho'(r) \geq 0$ y $\int \rho'(r)dr = N$, la energía total será siempre mayor o igual que la energía exacta del sistema, es decir: $E[\rho'] \geq E[\rho] = E_0$.

Se puede definir, por tanto, un funcional universal de la densidad $F[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_e | \Psi \rangle$, debido a que estos operadores son aplicables universalmente a todos los sistemas. Estos teoremas nos dicen que en principio existe una vía única de hallar E_0 en función de ρ y advierten que la densidad usada debe ser la del estado fundamental, de manera que la energía calculada a partir de ella sea la mínima del sistema, que cumple con el Principio Variacional. Lo que estos teoremas no dicen es cómo construir el funcional de la densidad $F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$ que se necesita para calcular \hat{H} , Ψ_0 y E_0 .

Es importante tener presente la aplicabilidad del Principio Variacional en los casos reales. El segundo teorema establece que se cumple el Principio Variacional cuando tenemos el funcional de la densidad, $F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$, exacto. Pero la forma explícita de este no es conocida en absoluto, a lo sumo se tiene una aproximación. Muchas teorías basadas en la función de onda, como las descritas en la sección ante-

rior (ver sección 2.2), cumplen con el esquema variacional. Su energía $E = \langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle$, es un indicador de calidad, mientras menor sea E , más cercana es $\tilde{\Psi}$ a Ψ_0 . En la DFT esto no se cumple porque el Hamiltoniano del sistema se pone en términos del funcional de la densidad que es una aproximación del exacto $F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$. De esta manera, puede ocurrir que la energía calculada sea menor que la del estado fundamental. Por tanto, el segundo teorema de Hohenberg y Kohn sólo tiene validez teórica, ya que el funcional de la densidad tiene forma desconocida.

2.3.2. Aproximación de Kohn-Sham

La aproximación de Kohn-Sham (KS), fue publicada un año más tarde que los teoremas de Hohenberg y Kohn, en el año 1965 [84]. Esto constituyó un avance en la DFT porque mostraron cómo poder obtener estos funcionales de la densidad, haciendo la teoría más palpable. En el centro de su ingeniosa idea estaba darse cuenta de que la mayoría de los problemas que tenían que ver con funcionales de la densidad como los del método de Thomas-Fermi, estaban conectados con la manera en que se calculaba la energía cinética. Con el objetivo de solucionar esto y al darse cuenta de que las aproximaciones basadas en los orbitales, como el de HF, se ajustan mejor a este propósito, Kohn y Sham introdujeron el concepto de sistema de referencia no interactuante construido a partir de un conjunto de orbitales (por ejemplo, funciones monoeléctricas), de manera que la mayor parte de la energía cinética pueda ser calculada con bastante exactitud. El resto es mezclado con la contribución no clásica a la repulsión electrónica, que por lo general no se conoce pero que es suficientemente pequeña. Con este método, la mayor parte de la información se calcula exactamente, dejando sólo una pequeña parte de la energía para ser determinada por un funcional aproximado que incluye no sólo los efectos de intercambio y correlación sino también la parte de la energía cinética que tiene que ver con que el sistema de partículas interactúe.

Los teoremas de Hohenberg y Kohn nos permiten, en rigor, construir una teoría de muchos cuerpos usando la densidad electrónica como magnitud fundamental. La energía del estado fundamental de un sistema atómico o molecular, se puede escribir como:

$$E_0 = \min_{\rho \rightarrow N} \left(F(\rho) + \int \rho(\mathbf{r}) \mathbf{V}_{N_e} \mathbf{d}\mathbf{r} \right) \quad (2.62)$$

donde el funcional universal $F(\rho)$, contiene las contribuciones individuales a la energía cinética, la interacción clásica de Coulomb y la parte no clásica debido a la

corrección de auto interacción, intercambio y correlación electrónica. Esto es:

$$F[\rho(\mathbf{r})] = \mathbf{T}[\rho(\mathbf{r})] + \mathbf{J}[\rho(\mathbf{r})] + \mathbf{E}_{\text{ncl}}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.63)$$

De aquí, sólo $J[\rho(\mathbf{r})]$ es conocido, mientras que la forma de los otros dos funcionales es una incógnita. Para los modelos de Thomas-Fermi y Thomas-Fermi-Dirac, estos términos son funcionales explícitos de la densidad electrónica. En este esquema, los resultados que se obtienen son incorrectos cuando se requiere precisión cuantitativa. Una prueba devastadora es que bajo el modelo de Thomas-Fermi ningún sistema molecular es estable con relación a sus fragmentos, lo que es lo mismo que afirmar que no existe el enlace químico. Uno de sus principales fallos está en considerar que el funcional de energía cinética tiene la forma: $\int \rho^{5/3}(\mathbf{r})\mathbf{d}\mathbf{r}$, que al parecer resulta demasiado sencilla. En este sentido Kohn y Sham resolvieron el problema de tratar la energía cinética con más exactitud.

En el esquema de HF, la función de onda está compuesta por un solo determinante de Slater Φ_{SD} , construido a partir de N espín-orbitales. Esta función de onda puede considerarse ficticiamente como la de un sistema de electrones que no interactúan entre ellos a través de la Fuerza de Coulomb, pero sí con un potencial promedio V_{HF} . Para este tipo de funciones la energía cinética puede escribirse como:

$$T_{HF} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \chi_i | \nabla^2 | \chi_i \rangle \quad (2.64)$$

Los espín-orbitales χ_i , se escogen de manera que el valor esperado de la energía E_{HF} , sea el mínimo posible, bajo la ligadura de que permanezcan ortonormales.

$$E_{HF} = \min_{\Phi_{SD} \rightarrow N} \langle \Phi_{SD} | \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} | \Phi_{SD} \rangle \quad (2.65)$$

De esta expresión, que es válida para fermiones no interactuantes, trataremos de obtener la mayor fracción de la energía cinética de nuestro sistema de electrones interactuantes.

Usaremos un Hamiltoniano para un sistema de electrones no interactuantes, en el que no aparezca ningún término de interacción electrón-electrón:

$$\hat{H}_S = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_i^N V_S(\mathbf{r}_i) \quad (2.66)$$

De acuerdo con él, la función de onda del estado fundamental se representará como un determinante de Slater sustituyendo Θ_S por Φ_{SD} y φ por χ para el determinante

y los espín-orbitales, respectivamente, para subrayar que no estamos en presencia del esquema de HF.

$$\Theta_S = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{x}_1) & \varphi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \varphi_N(\mathbf{x}_1) \\ \varphi_1(\mathbf{x}_2) & \varphi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \varphi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \varphi_1(\mathbf{x}_N) & \varphi_2(\mathbf{x}_N) & \cdots & \varphi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (2.67)$$

donde los orbitales están determinados por:

$$\hat{f}^{KS} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (2.68)$$

donde \hat{f}^{KS} es el operador monoeléctrico de KS, que está definido como:

$$\hat{f}^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_S(\mathbf{r}) \quad (2.69)$$

Para distinguir estos orbitales de los orbitales de HF, son usualmente llamados orbitales de KS. La conexión de este sistema artificial con aquel verdadero en el que estamos interesados se puede establecer escogiendo el potencial efectivo V_S , de manera tal que la densidad que resulte de sumar el módulo del cuadrado de los orbitales $\{\varphi_i\}$, sea exactamente la del estado fundamental de nuestro sistema interactuante que es el objeto de estudio,

$$\rho_S(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{i}} \sum_{\mathbf{s}} |\varphi_{\mathbf{i}}(\mathbf{r}, \mathbf{s})|^2 = \rho_0(\mathbf{r}) \quad (2.70)$$

Veamos la forma de calcular de la manera más exacta posible la energía cinética de acuerdo con la idea de Kohn y Sham, dado que no se puede encontrar un funcional exacto que describa la energía cinética. La idea de Kohn y Sham es expresar la energía cinética del sistema de partículas no interactuantes en función de la densidad del sistema de partículas interactuantes:

$$T_S = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (2.71)$$

que no es igual a la energía cinética exacta del sistema de partículas no interactuantes. De hecho: $T_S < T$. El resto de ellas va incluido en el funcional de intercambio-

correlación, E_{XC} :

$$F[\rho(\mathbf{r})] = \mathbf{T}_S[\rho(\mathbf{r})] + \mathbf{J}[\rho(\mathbf{r})] + \mathbf{E}_{XC}[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.72)$$

$$E_{XC}[\rho] \equiv (T[\rho] - T_S[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) = T_C[\rho] + E_{ncl}[\rho] \quad (2.73)$$

La parte residual de la energía cinética se suma simplemente a las contribuciones no clásicas de la energía total. El funcional de intercambio-correlación contiene todo lo que es desconocido, no sólo lo correspondiente a la autointeracción, el intercambio y la correlación que son contribuciones a la energía potencial del sistema, sino también una parte correspondiente a la energía cinética.

Sin embargo, la ecuación (2.71) no está definida explícitamente en términos de ρ , sino en términos de los orbitales. Veamos cómo se pueden hallar unívocamente estos orbitales en nuestro sistema de referencia no interactuante. En otras palabras, cómo hallar un V_S que nos brinde un determinante de Slater que esté determinado por exactamente la misma densidad de nuestro sistema real. Para esto escribiremos la expresión de la energía de nuestro sistema real, interactuante, en los términos de la ecuación (2.72) y sustituiremos las expresiones (2.70) y (2.71):

$$\begin{aligned} E[\rho(\mathbf{r})] &= T_S[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] + E_{Ne}[\rho] \\ &= T_S[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \mathbf{E}_{XC}[\rho] + \int \mathbf{V}_{Ne}\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \int \int |\varphi_i(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\varphi_j(\mathbf{r}_2)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &\quad + E_{XC}[\rho] - \sum_i^N \int \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} |\varphi_i(\mathbf{r}_1)|^2 d\mathbf{r}_1 \end{aligned} \quad (2.74)$$

En este punto, la única incógnita que queda es E_{XC} , el funcional de intercambio-correlación. De forma similar al procedimiento de HF, se aplica el Principio Variacional y se busca qué condiciones deben cumplir los orbitales $\{\varphi_i\}$ para minimizar la expresión de la energía bajo la usual condición de $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$. Las ecuaciones resultantes son:

$$\begin{aligned} \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \left[\int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + \mathbf{V}_{XC}(\mathbf{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right] \right) \varphi_i &= \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff} \right) \varphi_i \\ &= \varepsilon_i \varphi_i \end{aligned} \quad (2.75)$$

Si comparamos esta ecuación con las ecuaciones de una partícula en el sistema de referencia no interactuante, se ve inmediatamente que $V_{eff}(\mathbf{r})$ es idéntico a $V_S(\mathbf{r})$

(ver ecuación (2.69)):

$$V_S(\mathbf{r}) \equiv \mathbf{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + V_{XC}(\mathbf{r}_1) - \sum_{\mathbf{A}}^M \frac{Z_{\mathbf{A}}}{r_{1\mathbf{A}}} \quad (2.76)$$

Por tanto, una vez que conocemos todas las contribuciones en la ecuación (2.76), podemos substituirlo en las ecuaciones de una partícula para calcular los orbitales y después, la densidad electrónica y la energía del estado fundamental empleando la expresión (2.74). Como la expresión para calcular V_{eff} depende de la densidad y por tanto de los orbitales, las ecuaciones monoelectrónicas de KS, deben ser resueltas iterativamente como en el esquema de Hartree-Fock.

El término de la ecuación (2.76), V_{XC} , que es debido a la energía E_{XC} no tiene expresión explícita ya que no conocemos la forma de la energía de intercambio-correlación, E_{XC} . Por tanto, V_{XC} se define en términos de la densidad electrónica a través de E_{XC} así:

$$V_{XC} \equiv \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho} \quad (2.77)$$

Si la forma exacta de E_{XC} se conociera, el esquema KS sería exacto y el autovalor del operador Hamiltoniano en la ecuación de Schrödinger sería la energía exacta del sistema. Desafortunadamente esto no ocurre así, puesto que siempre se cuenta con una forma aproximada de este funcional de intercambio-correlación. El formalismo de HF introduce la aproximación al principio, al contrario de DFT, HF define la función de onda del sistema a través de un solo determinante de Slater, donde teóricamente deberían ser infinitos. El objetivo principal de la DFT hoy en día es encontrar cada vez mejores aproximaciones del funcional E_{XC} de energía y del potencial, V_{XC} .

John J. Perdew *et al.* clasificaron estas aproximaciones en un esquema conocido como la escalera de Jacob [85]. La primera aproximación se conoce como Aproximación de la Densidad Local (LDA, del Inglés *Local Density Approximation*). Consiste en suponer que la energía de intercambio y correlación depende sólo de la densidad en ese punto, valor que corresponde al de un gas de electrones libres con esa densidad. A pesar de ser una aproximación bastante fuerte, se obtienen resultados sorprendentemente precisos para algunos sistemas. En ocasiones proporciona resultados que son del orden o superiores a los de HF, como en el caso de estructuras de equilibrio, frecuencias armónicas y momentos de cargas. Por el contrario, falla en el valor de las energías de enlace tendiendo a sobreestimar la formación de enlaces atómicos.

Fue a principios de la década de los 80 cuando se realizaron las primeras exten-

siones a la LDA. El primer paso lógico fue usar no solo la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$, en cada posición \mathbf{r} , sino introducir el gradiente de la densidad en ese punto, $\nabla\rho(\mathbf{r})$, con el objetivo de tener en cuenta la no homogeneidad de la verdadera densidad electrónica. En otras palabras, la LDA puede entenderse como el primer término de una expansión en serie de Taylor de la verdadera densidad electrónica del sistema. Es de esperar que aumente la exactitud de los resultados si se extiende la serie con el menor término que le sigue. De esta forma, el funcional de intercambio-correlación E_{XC} , puede ser escrito como una suma de términos de la expansión en serie de Taylor de la densidad electrónica:

$$E_{XC}^{GEA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho \varepsilon_{XC}(\rho_\alpha, \rho_\beta) d\mathbf{r} + \sum_{\sigma, \sigma'} \int C_{XC}^{\sigma, \sigma'}(\rho_\alpha, \rho_\beta) \frac{\nabla\rho_\sigma}{\rho_\sigma^{2/3}} \frac{\nabla\rho_{\sigma'}}{\rho_{\sigma'}^{2/3}} d\mathbf{r} + \dots \quad (2.78)$$

Esta aproximación es conocida como Expansión del Gradiente Generalizado (GEA, del Inglés *Generalized Expansion Approximation*) y es aplicable a sistemas en que la densidad cambia lentamente. Desafortunadamente, a pesar de que a simple vista puede parecer que funciona, la GEA aplicada a sistemas moleculares reales no tiene la exactitud que debería y en ocasiones funciona peor que la LDA. La razón de que esto ocurra está en que el hueco de intercambio-correlación asociado con un funcional como en la ecuación (2.78), ha perdido muchas de las propiedades que hacen que el hueco LDA sea físicamente significativo. La clave del éxito de la LDA es precisamente que el hueco intercambio-correlación se parece al hueco exacto, sobre todo a distancias pequeñas entre el electrón de referencia y el otro. En un sistema real, donde la densidad de carga puede variar considerablemente, esta suposición se debilita a medida que aumenta dicha distancia. Este problema se puede resolver poniendo restricciones válidas para los huecos reales. Si hay partes en los huecos de la GEA que violen el requerimiento de ser en cualquier punto negativos, se ponen como cero. En aras de tener la regla de suma correcta, simplemente se truncan los huecos. Los funcionales que incluyen los gradientes de la densidad de carga y donde las condiciones para los huecos han sido restaurados, se llaman colectivamente Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA, del Inglés *Generalized Gradient Approximation*). Estos funcionales son los caballos de batalla de la DFT actual y pueden escribirse genéricamente como:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta) d\mathbf{r} \quad (2.79)$$

La forma explícita de f tiene muchas variantes, algunas ajustadas semiempírica-

mente a valores de referencia en vez de ser derivada de primeros principios. Usualmente E_{XC}^{GGA} se divide en la contribución de intercambio más la de correlación:

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA} \quad (2.80)$$

y la derivación de las dos expresiones se hace una con independencia de la otra. Estos funcionales se construyen más sobre la base de que los resultados concuerden con valores de referencia, que basados en modelos físicos. En la mayoría de las ocasiones la forma que tienen es complicada y no merece ser físicamente interpretada.

El funcional de intercambio puede escribirse también como:

$$E_X^{GGA} = E_X^{LDA} - \sum_{\sigma} \int F(s_{\sigma}) \rho_{\sigma}^{4/3}(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} \quad (2.81)$$

El argumento de F es el gradiente de densidad reducido s_{σ} , para espín σ :

$$s_{\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla \rho_{\sigma}(\mathbf{r})|}{\rho_{\sigma}^{4/3}(\mathbf{r})} \quad (2.82)$$

s_{σ} debe ser interpretado como el parámetro de inhomogeneidad local. Éste toma grandes valores no sólo para grandes gradientes, sino también en regiones de baja densidad, tales como dependencias exponenciales alejadas del núcleo. Por el contrario, toma valores pequeños para pequeños gradientes en regiones de enlace o de alta densidad. Para el caso del gas homogéneo, s_{σ} es igual a cero en cualquier sitio, porque no hay gradientes de densidad. La razón por la cual se divide la expresión por $\rho^{4/3}$ en lugar de dividirla por ρ es debido a que es necesario que este parámetro sea adimensional, la densidad tiene dimensiones de $[r]^{-3}$ y el gradiente de $[r]^{-4}$ y $\rho^{4/3}$ tiene dimensiones de $([r]^{-3})^{4/3} = [r]^{-4}$ y el cociente queda adimensional.

Finalmente, es interesante hacer una aclaración. Los funcionales GGA usualmente son denominados como “no locales”. Esta terminología en realidad no es estricta. Un potencial es “local”, cuando su valor depende solamente de la posición \mathbf{r} , en el espacio y no del valor que este tenga en otras posiciones del espacio \mathbf{r}' . Por este motivo, el potencial de intercambio-correlación, V_{XC} , es también “local”, no así el que sale en la aproximación HF, cuya parte de intercambio es “no local”, debido a que se calcula como un promedio en todas las posiciones del espacio. Las ecuaciones de KS tienen una estructura que en principio es menos complicada formalmente que las de la aproximación de HF. Sin embargo, hay que agregar que, probablemente el potencial KS tiene una dependencia mucho más complicada con la densidad. Su valor en un punto particular del espacio dependerá de la densidad

en todos los demás puntos del espacio de una forma inaccesible. Si esta dependencia fuera conocida, la ecuación de Schrödinger tendría solución exacta. Pero de acuerdo a la definición de “local”, todos los funcionales GGA lo son, su valor en un punto \mathbf{r} depende sólo de la información de $\rho(\mathbf{r})$ y de su gradiente $\nabla\rho(\mathbf{r})$. Llamarlos “no-locales”, es una forma coloquial de hacer referencia a que ellos van más allá de los de la Aproximación de la Densidad “Local”.

2.3.3. Funcional de intercambio-correlación PW91

Como ya hemos indicado en la sección anterior, existen múltiples funcionales de intercambio y correlación, consecuencia de que el funcional exacto es desconocido. Por tanto, a la hora de elegir uno u otro hay que tener en cuenta si es o no adecuado para estudiar el sistema que nos interesa. Por ese motivo, hemos realizado una búsqueda bibliográfica previa a la elección del funcional.

Los compuestos de oro han sido estudiados con diferentes funcionales. Uno de los más utilizados es el PW91 en diferentes modalidades. En un estudio de la disociación de H_2 en agregados de oro, Barrio *et al.* [24], emplearon el PW91 implementado en el programa DMOL³ [56]. Los resultados obtenidos fueron recalculados con otros funcionales, obteniendo el mismo mecanismo de disociación pero con diferentes valores de energía. En dos trabajos publicados, uno por Corma *et al.* [26] y otro por Boronat *et al.* [41] se usa el PW91 [61] del código VASP [57, 58], que es el mismo que usa el paquete de cálculo MOLPRO [59] y el PW92 [60]. En estos trabajos se estudia la reactividad en nanobjetos de oro y superficies de TiO_2 dopadas con átomos de Au. Otros trabajos relevantes en reactividad de oro con hidrógeno molecular son: [55, 62, 45, 64, 65, 48, 36, 63, 66, 37, 67].

A continuación se describe el funcional de intercambio-correlación PW91 [61], que es el empleado en los cálculos DFT que se presentan en esta tesis.

La energía de intercambio-correlación en la aproximación GGA tiene la forma:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int d^3\mathbf{r} f(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}, \nabla\rho_{\downarrow}), \quad (2.83)$$

donde ρ_{\uparrow} y ρ_{\downarrow} son las densidades de espín α y β , respectivamente. Todas las ecuaciones están escritas en unidades atómicas ($\hbar = e^2 = m = 1$; energías en hartree y distancias en bohr).

$$E_{xc} = E_x + E_c \quad (2.84)$$

La energía de intercambio PW-GGA-II es:

$$E_x^{PWGGA-II}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \frac{1}{2}E_X^{PWGGA-II}[2\rho_\uparrow] + \frac{1}{2}E_x^{PWGGA-II}[2\rho_\downarrow] \quad (2.85)$$

donde,

$$E_x^{PWGGA-II}[\rho] = \int d^3\mathbf{r} \rho \varepsilon_x(r_s, 0) F(s) \quad (2.86)$$

y

$$r_s = [3/4\pi(\rho_\uparrow + \rho_\downarrow)]^{1/3} \quad (2.87)$$

s es el gradiente de densidad escalado.

$$s = |\nabla\rho|/2k_F\rho \quad (2.88)$$

y k_F es el vector de onda local de Fermi:

$$k_F = (3\pi^2\rho)^{1/3} = 1.91916 r_s \quad (2.89)$$

$$\varepsilon_x(r_s, 0) = -3k_F/4\pi \quad (2.90)$$

La función $F(s)$ es:

$$F(s) = \frac{1 + 0.19645s \sinh^{-1}(7.7956s) + (0.2743 - 0.1508e^{-100s^2})s^2}{1 + 0.19645s \sinh^{-1}(7.7956s) + 0.004s^4} \quad (2.91)$$

Para pequeños valores de s se puede utilizar un desarrollo en serie,

$$F(s) = 1 + 0.1234s^4 + O(s^4) \quad (2.92)$$

La energía de correlación PW-GGA-II es:

$$E_c^{PW-GGA-II}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \int d^3r \rho[\varepsilon_c(r_s, \zeta) + H(t, r_s, \zeta)] \quad (2.93)$$

donde

$$r_s = [3/4\pi(\rho_\uparrow + \rho_\downarrow)]^{1/3} \quad (2.94)$$

y

$$\zeta = (\rho_\uparrow - \rho_\downarrow)/(\rho_\uparrow + \rho_\downarrow) \quad (2.95)$$

t es otro gradiente de densidad escalado.

$$t = |\nabla\rho|/2gk_s\rho \quad (2.96)$$

$$g = [(1 + \zeta)^{2/3} + (1 - \zeta)^{2/3}]/2 \quad (2.97)$$

y k_s es el vector de onda de apantallamiento:

$$k_s = (4k_F/\pi)^{1/2} \quad (2.98)$$

La función H es igual a la suma $H_0 + H_1$, donde:

$$H_0 = g^3 \frac{\beta^2}{2\alpha} \ln \left[1 + \frac{2\alpha}{\beta} \frac{t^2 + At^4}{1 + At^2 + A^2t^4} \right] \quad (2.99)$$

$\alpha = 0.09$, $\beta = \nu C_c(0)$, $\nu = (16/\pi)(3\pi^2)^{1/3}$, $C_c(0) = 0.004235$, $C_x = -0.001667$ y

$$A = \frac{2\alpha}{\beta} \frac{1}{e^{-2\alpha\varepsilon_c(r_s, \zeta)/(g^3\beta^2)} - 1} \quad (2.100)$$

El parámetro $\varepsilon_c(r_s, \zeta)$, que aparece en la ecuación (2.100), se definió como sugieren Perdew y Wang en un artículo de 1992 (ver Ref. [60]):

$$\varepsilon_c(r_s, \zeta) = \varepsilon_c(r_s, 0) + \alpha_c(r_s) \frac{f(\zeta)}{f''(0)} (1 - \zeta^4) + [\varepsilon_c(r_s, 1) - \varepsilon_c(r_s, 0)] f(\zeta) \zeta^4 \quad (2.101)$$

$$f(\zeta) = \frac{[(1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3} - 2]}{(2^{4/3} - 2)} \quad (2.102)$$

Nótese que $f(0) = 0$ y $f(1) = 1$.

$$f''(0) = 1.709921 \quad (2.103)$$

$$\alpha_c(r_s) = f''(0) [\varepsilon_c(r_s, 1) - \varepsilon_c(r_s, 0)] \quad (2.104)$$

$$\varepsilon_c(r_s, 0) = -0.40/r_s^{3/4} + 0.46/r_s \quad (2.105)$$

$$\varepsilon_c(r_s, 1) = \frac{1}{2} \varepsilon_c^{RPA}(2^{-4/3} r_s, 0) \quad (2.106)$$

El segundo término de la suma $H = H_0 + H_1$, H_1 , queda:

$$H_1 = \nu [C_c(r_s) - C_c(0) - 3C_x/7] g^3 t^2 \exp[-100g^4 (k_s^2/K_F^2) t^2] \quad (2.107)$$

El término $C_c(r_s)$ se extrae de la expresión: $C_{xc}(r_s) = C_x + C_c(r_s)$. Según Rasolt y Geldart [86]:

$$C_{xc}(r_s) = 10^{-3} \frac{2.568 + ar_s + br_s^2}{1 + cr_s + dr_s^2 + 10br_s^3} \quad (2.108)$$

con $a = 23.266$, $b = 7.389 \times 10^{-3}$, $c = 8.723$ y $d = 0.472$

2.4. Funciones de base y pseudopotenciales

2.4.1. Funciones de base

En los apartados anteriores hemos descrito cómo se puede expresar una función de onda multielectrónica como una combinación lineal de determinantes de Slater contruidos con espín-orbitales. En este apartado vamos a describir cómo se pueden obtener los orbitales, expresándolos como una combinación lineal de un conjunto de funciones de base.

Usualmente para estas funciones de base se eligen orbitales atómicos centrados en los átomos, aunque en principio pueden utilizarse cualquier función que cumpla los requisitos adecuados, como las ondas planas que se usan en cálculos de materiales en física del estado sólido. Un orbital atómico es una función matemática que describe el comportamiento ondulatorio de un electrón alrededor de un átomo. Esta función permite calcular la probabilidad de encontrar un electrón en cualquier región alrededor del átomo. Un orbital molecular es una función matemática que describe el comportamiento de un electrón alrededor de una molécula. Los orbitales moleculares se construyen cambiando orbitales atómicos u orbitales híbridos formados por otros orbitales moleculares o atómicos.

Aunque históricamente se han utilizado diferentes tipos de funciones de base (por ejemplo orbitales hidrogenoides), en la actualidad se utilizan principalmente dos tipos de orbitales: orbitales de tipo Slater (STO) y orbitales de tipo Gauss (GTO). Además para describir la parte angular se pueden utilizar funciones cartesianas (productos de las coordenadas cartesianas $x^l y^m z^n$) o armónicos esféricos ($Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$). A lo largo de la tesis hemos utilizado los armónicos esféricos.

La parte radial de los orbitales de tipo Slater (STOs) tienen la forma:

$$R_n(r) = A r^{n-1} e^{-\alpha r}$$

donde n es el número cuántico principal, A es la constante de normalización y los parámetros α se obtienen por minimización de energía, o ajustando las energías a orbitales conocidos (estos valores están tabulados).

Los STOs satisfacen correctamente la forma física de la dependencia con la distancia al núcleo de los orbitales exactos y garantizan una rápida convergencia con el aumento del número de funciones. La principal desventaja que tienen es que no se puede calcular analíticamente integrales de tres o cuatro centros, aunque en la actualidad ya hay programas de cálculo eficiente de dichas integrales[87, 88]. No describen nodos radiales, aunque esto se puede lograr haciendo combinaciones lineales

de orbitales de Slater. En la práctica se usan para hacer cálculos de gran precisión en sistemas atómicos y diatómicos y en métodos semiempíricos que no usen integrales de tres o cuatro centros.

Los orbitales gaussianos (GTOs), tienen la forma:

$$R_\ell(r) = Ar^\ell e^{-\alpha r^2}, \quad (2.109)$$

donde ℓ es el número cuántico de momento angular. Los orbitales gaussianos son inferiores a los de Slater en varias cosas. En el núcleo, las GTOs tienen pendiente cero, mientras que las STOs tienen una cúspide. Por tanto, el comportamiento de la función de onda en las proximidades del núcleo no se describe correctamente. Además, las GTOs decrecen muy rápidamente con la distancia. Para solucionar estas deficiencias se pueden usar combinaciones lineales de funciones gaussianas (denominadas primitivas) que permiten ajustarse al comportamiento deseado.

Atendiendo a su tamaño, las bases se clasifican en bases mínimas, dobles, triples, etc. Las bases mínimas con aquellas que sólo usan una función para cada orbital del átomo neutro, por ejemplo:

$$\begin{array}{lll} 1^{\text{ra}} \text{ fila:} & 1s, 2s, 2p & 5 - \text{orbitales atómicos} \\ 2^{\text{da}} \text{ fila:} & 1s, 2s, 3s, 2p, 3p & 9 - \text{orbitales atómicos} \end{array} \quad (2.110)$$

Las bases doble zeta (DZ, del Inglés *double zeta*), triple zeta, ..., son las que duplican, triplican, ..., el número de funciones de base respecto de una base mínima. Tienen mayor flexibilidad para describir la distribución de carga en la molécula, cosa que las bases mínimas no pueden hacer. Además, ampliar las funciones de base tiene como ventaja una mejor descripción de los enlaces en la región de valencia.

Con el fin de describir mejor la formación de enlaces químicos se añaden además funciones de polarización, es decir funciones de base con momento angular superior. En principio no son necesarios para describir el átomo aislado, pero sí cuando este está dentro de una molécula. Las funciones p , inducen polarización en orbitales s y las d en los p , etc. Esta técnica ayuda a recuperar una fracción de la energía de correlación dinámica.

Por otro lado, se pueden añadir funciones difusas, por tanto con exponentes pequeños, con el propósito específico de mejorar la descripción de los aniones. Además este tipo de funciones de base permite obtener una mejor descripción de las propiedades moleculares, como son los momentos dipolares y polarizabilidades.

Las funciones de base contraídas (CGTO), son funciones de base que utilizan

las funciones primitivas (PGTO), por ejemplo 10 gaussianas y realizan una combinación lineal de ellas con coeficientes, para terminar en, por ejemplo, 3 gaussianas contraídas. Ésto disminuye el costo computacional a expensas de la precisión del resultado. La parte que usualmente se contrae más es la del *core*, que es la menos “importante” desde el punto de vista químico.

$$\chi(r) \equiv \sum_{s=1}^M d_s \chi_s(r) \quad (2.111)$$

donde $\chi(r)$ es la GTO contraída y $\chi_s(r)$ es la GTO primitiva centrada en el mismo sitio.

En esta tesis hemos utilizado dos conjuntos de funciones base, cc-pVTZ y aug-cc-pVTZ de Dunning [89], para los átomos de hidrógeno. La primera base es una triple zeta de valencia consistente en correlación, que incluye funciones de polarización, en este caso, de $5s, 2p, 1d$ primitivas se pasa a una contracción $3s, 2p, 1d$, y la segunda es igual pero aumentada con funciones difusas, una s , una p y una d . Hemos elegido estas funciones de base porque con un tamaño moderado (16/14 funciones primitivas/contraídas para la base cc-pVTZ y 25/23 para la aug-cc-pVTZ) permiten una buena descripción de la estructura electrónica de la molécula de hidrógeno.

2.4.2. Pseudopotenciales

Los cálculos *ab-initio* tienen un costo computacional que crece con el número de electrones involucrados. Cuando los átomos son pesados, como en el caso del oro, es conveniente usar pseudopotenciales para describir los electrones del core. Un pseudopotencial (PP) o Potencial de Core efectivo (ECP, del Inglés *Effective Core Potential*), es una función que permite tratar el conjunto de electrones de core incluyendo de una forma eficiente efectos core-valencia además de efectos relativistas.

Así en la ecuación de Schrödinger se incluye un término de potencial además del de Coulomb, por ejemplo en forma semilocal

$$V_{ECP}(\mathbf{r}) = \sum_{\ell, j} V_{\ell j}(r) \mathcal{P}_{\ell j} \quad (2.112)$$

donde V_{ECP} es un potencial radial para cada combinación de números cuánticos de momento angular ℓ y $j = \ell \pm \frac{1}{2}$, siendo $\mathcal{P}_{\ell j}$ el proyector en dicho subespacio. El pseudopotencial se elige de tal manera que se eliminan los nodos radiales en los orbitales de valencia, además de ajustarse para tener en cuenta los efectos relativistas.

En la literatura consultada se encuentran trabajos sobre reactividad en sistemas

de oro que hacen uso de estos pseudopotenciales. El trabajo de Barnett *et al.* [48], trata sobre la influencia en la conductancia eléctrica, de la adsorción de hidrógeno en nanohilos de oro. Estos autores usaron el ECP de Troullier y Martins [90] con una base de ondas planas (OP's). Barrio *et al.* [24], utilizaron el ECP de Andrae *et al.* [91] con base numérica, verificando que la misma proporciona buenos resultados para estudiar la disociación de hidrógeno molecular en agregados de oro. Una metodología similar la emplearon otros autores, ([92, 63]), para estudiar la adsorción molecular en oro, usando el pseudopotencial de Vanderbilt [93] con base de OP's y Varganov *et al.* [36], usaron el ECP de Stevens *et al.* [94] para estudiar la reactividad del Au₂ y Au₃, neutros y cargados negativamente, con H₂. Bahn *et al.* [45], estudiaron propiedades químicas en cadenas de oro que adsorben átomos de oxígeno y monóxido de carbono, usando DFT, base de ondas planas y el pseudopotencial suave propuesto por Vanderbilt [93]. Kang *et al.* [39], para estudiar la adsorción y disociación de hidrógeno molecular en agregados de oro de 1 a 6 átomos, emplearon el pseudopotencial de Andrae *et al.* [91], comparando sus resultados con el cálculo de la energía del punto cero del AuH y con distancias de enlace obtenidas experimentalmente, obteniendo buena concordancia. Empleando moléculas más heterogéneas, dentro de las cuáles está el oro, Khairallah *et al.* [72], emplean el ECP de Hay y Wadt [95]. Para estudiar reacciones de hidrógeno en agregados de oro, Molina y Alonso [37], emplearon el pseudopotencial de Vanderbilt [93] con base de ondas planas. Por otra parte, Yoon *et al.* [67], analizaron la reactividad de oxígeno molecular en agregados de oro, usando base de ondas planas combinadas con el pseudopotencial de Troullier y Martins [90].

En esta tesis hemos utilizado los pseudopotenciales desarrollados por el grupo Bonn de la Universidad de Stuttgart para describir el átomo de oro. En concreto hemos utilizado los pseudopotenciales ECP60MDF [96] y ECP60MWB [91].

El pseudopotencial ECP60MDF, describe los 60 electrones internos del oro con un potencial efectivo relativista ajustado a cálculos relativistas Multi-configuracionales Dirac-Hartree-Fock, y los restantes 19 con una base de valencia de gaussianas contraídas, $(12s12p9d3f2g)/[6s6p4d3f2g]$, tomando 8 internos ($5s^25p^6$) y 11 de valencia ($5d^{10}6s^1$). Los cálculos relativistas Multi-configuracionales Dirac-Hartree-Fock incluyen el término de masa-velocidad y el de espín-órbita de Darwin en el hamiltoniano, como se puede ver en las referencias [96] y [91].

El pseudopotencial ECP60MWB describe los 60 electrones internos del oro con un potencial efectivo relativista ajustado a cálculos cuasi-relativistas, y los restantes 19 con una base de valencia de gaussianas contraídas, $(8s7p6d)/[6s5p3d]$, tomando 8 internos ($5s^25p^6$) y 11 de valencia ($5d^{10}6s^1$).

Con el fin de reducir el tamaño de la base, en el caso de la base ECP60MDF no hemos utilizado el espacio de funciones g , lo que hace un total de 65 funciones de base por átomo de oro. En el caso de la base ECP60MWB, el número de funciones contraídas es de 36 por átomo.

Capítulo 3

Cálculo de Superficies de Energía Potencial

3.1. Características generales

En este capítulo se analiza el concepto de Superficie de Energía Potencial y se describen algunos métodos que se usan para su ajuste. En particular se describe el método utilizado en esta tesis.

Una Superficie de Energía Potencial (PES, del Inglés *Potential Energy Surface*), es una función matemática que permite obtener la energía electrónica de una molécula, o de un sistema de átomos en general, en función de su geometría.

En ausencia de campos externos la energía potencial de una molécula no cambia ante rotaciones o traslaciones en el espacio. En este caso, la PES sólo depende de las coordenadas internas, cuyo número es $M = 3N - 6$, para un sistema de N partículas cuando $N > 2$ (cuando $N = 2$, $M = 1$). Estas coordenadas pueden ser de vibración, flexión, torsión, combinaciones lineales adaptadas a la simetría o coordenadas redundantes, entre otras.

A continuación describiremos el concepto de Superficie de Energía Potencial a partir de la separación del movimiento electrónico del nuclear.

3.1.1. Aproximación de Born-Oppenheimer

Una reacción química es aquel proceso en el que hay ruptura y formación de enlaces entre átomos y moléculas que participan como reactivos o especies iniciales de la misma. Si no hay cambio en el estado electrónico de los productos en relación con los reactivos, se dice que ha tenido lugar un proceso adiabático y si por el contrario los productos tienen estados electrónicos diferentes, entonces se dice que

ha tenido lugar un proceso no adiabático.

El teorema adiabático dice lo siguiente:

Un sistema físico permanece en su estado cuántico instantáneo, si la perturbación que actúe sobre él es lo bastante lenta y si hay suficiente separación entre su autovalor de energía correspondiente y el resto del espectro del Hamiltoniano [97].

Es decir, un sistema cuántico que está sujeto a condiciones externas, puede adaptar su forma si estas cambian gradualmente y por tanto permanecer en un estado propio durante todo el proceso, que en este caso, es un proceso adiabático. Una PES representa la energía electrónica de un sistema en cualquiera de todas las posibles configuraciones que puede tener en un sólo estado cuántico. Para el estudio de la dinámica de reacciones adiabáticas se utiliza una única PES, mientras que en el caso de las no adiabáticas, es necesario considerar la interacción entre las superficies que correspondan con los diferentes estados cuánticos electrónicos presentes.

La aproximación de Born-Oppenheimer [98] es el marco teórico apropiado para el estudio de los procesos adiabáticos. A continuación se detalla y discute por qué.

Consideremos un sistema de átomos, ya sea una molécula o una reacción química, al cual llamaremos simplemente molécula. Los núcleos tendrán coordenadas \mathbf{R} y los electrones con \mathbf{r} . La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para el sistema es:

$$H \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (3.1)$$

donde H es el Hamiltoniano del sistema, Ψ la función de onda y E su energía.

Sabemos que la masa del núcleo representa más del 99.99 % de la masa del átomo. Además, dado que tanto electrones como núcleos están bajo la acción de fuerzas del mismo orden, cabe esperar que los unos se muevan mucho más rápido que los otros. Este primer paso se llama aproximación de los núcleos fijos y permite desprestigiar, en una primera aproximación, la energía cinética de los núcleos. En esta aproximación la función de onda se expresa como

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \chi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \phi(\mathbf{R}) \quad (3.2)$$

La ecuación de Schrödinger que describe el movimiento de los electrones es:

$$H_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_e(\mathbf{R}) \chi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (3.3)$$

donde $\chi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ es la función de onda electrónica que depende paramétricamente de \mathbf{R} , como variable independiente. La dependencia con \mathbf{R} no es explícita ya que los coeficientes cambian para cada configuración de los núcleos, por tanto, dependerán

de \mathbf{R} paramétricamente. Se asume que esta dependencia es continua y diferenciable varias veces.

La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, de los núcleos, tiene la forma:

$$[T_n + E_e(\mathbf{R})] \phi(\mathbf{R}) = E \phi(\mathbf{R}) \quad (3.4)$$

donde $\phi(\mathbf{R})$ es la función de onda nuclear que depende de la configuración \mathbf{R} que estos tengan. E es la energía total, que incluye la contribución de los electrones, las vibraciones nucleares, rotaciones y traslaciones de la molécula.

El Hamiltoniano total exacto no relativista independiente del tiempo, en unidades atómicas, es:

$$H = H_e + T_n \quad (3.5)$$

donde,

$$H_e = - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i,A} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (3.6)$$

$$T_n = - \sum_A \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2.$$

$$H_e \chi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_k(\mathbf{R}) \chi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad \text{para } k = 0, \dots \quad (3.7)$$

$E_k(\mathbf{R})$ es la PES del estado electrónico k -ésimo.

Así en el caso general, la función de onda total $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ se expande en términos de $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \sum_{k=1}^K \chi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \phi_k(\mathbf{R}), \quad (3.8)$$

y por definición $\langle \chi_{k'}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \chi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle_{(\mathbf{r})} = \delta_{k'k}$. Se introduce el conmutador $[T_N, H_e]$ para estimar los acoplamientos vibrónicos:

$$[T_N, H_e] = T_N H_e - H_e T_N = (T_N V) \quad (3.9)$$

donde V es la energía potencial de interacción entre electrones y núcleos:

$$V = - \sum_{i,A} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (3.10)$$

Evaluando los elementos cinéticos entre las funciones de onda electrónicas se tiene:

$$\langle \chi_{k'} | [T_N, H_e] | \chi_k \rangle = \langle \chi_{k'} | T_N (E_{k'}(\mathbf{R}) | \chi_k \rangle) - E_k(\mathbf{R}) \langle \chi_{k'} | T_N | \chi_k \rangle. \quad (3.11)$$

Por tanto,

$$\langle \chi_{k'} | T_N | \chi_k \rangle = \frac{\langle \chi_{k'} | (T_N V) | \chi_k \rangle}{E_{k'} - E_k} \quad (3.12)$$

De la expresión anterior se desprende que cuando dos superficies adiabáticas están suficientemente cerca en energía $E_k(\mathbf{R}) \approx E_{k'}(\mathbf{R})$, no se pueden despreciar los términos fuera de la diagonal y no se cumple la aproximación de BO. En este caso, debe considerarse el conjunto de ecuaciones acopladas. Por el contrario, si todas las superficies están separadas, los elementos fuera de la diagonal pueden despreciarse y la ecuación a resolver, para el movimiento nuclear, será:

$$[T_n + E_{e,k}(\mathbf{R})] \phi_k(\mathbf{R}) = E \phi_k(\mathbf{R}), \quad (3.13)$$

que es el segundo paso de la aproximación. Para que tenga sentido, debe cumplirse que los autovalores estén bien separados. Es decir,

$$E_0(\mathbf{R}) \ll E_1(\mathbf{R}) \ll E_2(\mathbf{R}) \ll \dots \quad \text{para todo } \mathbf{R}. \quad (3.14)$$

3.1.2. Puntos estacionarios

Los puntos más interesantes de una PES son sus puntos estacionarios. Matemáticamente, un punto estacionario es aquel en el que la primera derivada de la energía con respecto a cada coordenada interna es cero:

$$\frac{\partial E}{\partial q_1} = \frac{\partial E}{\partial q_2} = \dots = 0 \quad (3.15)$$

Los puntos estacionarios que tiene un tiempo de vida finito son mínimos (ver figura 3.1). Los estados de transición son otra clase de puntos estacionarios y el sistema permanece en él sólo por un instante. El camino de mínima energía que une dos mínimos en una reacción, es el que sigue una molécula que adquiere la mínima cantidad de energía posible para sobrepasar la barrera de activación. La coordenada de reacción describe ese camino (ver figura 3.1). No todos los sistemas tienen estado de transición, ni todas las reacciones siguen el camino de mínima energía, porque si tienen energía suficiente, pueden saltarse el estado de transición por otro camino.

El estado de transición (o *saddle point*), es un máximo a lo largo del camino de mínima energía, mientras que es un mínimo en el resto de coordenadas, como se representa en el esquema de la figura 3.1.

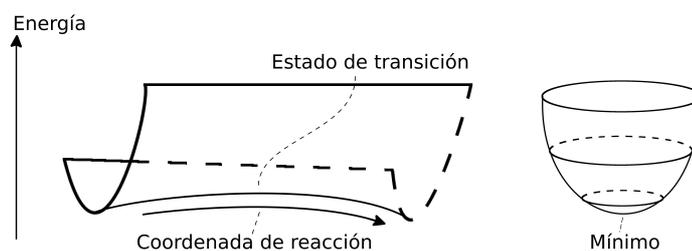


Figura 3.1: Representación esquemática de un estado de transición y un mínimo en una Superficie de Energía Potencial.

Los mínimos o pozos, son esos puntos donde el gradiente es cero y su derivada menor que cero y corresponden a los estados más estables de la molécula, cuyas coordenadas internas son iguales a las distancias de equilibrio. Para corroborar que en un punto de la superficie hay un mínimo, se pueden calcular las frecuencias de vibración que tienen que dar valores reales. En una reacción se pueden encontrar tanto para reactivos, productos o especies intermedias.

El estado de transición corresponde a un punto de silla que es un mínimo para todas las coordenadas menos una (la coordenada de reacción), en la que es un máximo. Es el estado de energía más alta a lo largo del camino de mínima energía. Se puede comprobar que es un punto de silla calculado las frecuencias, que deben dar números imaginarios. Algunos programas de cálculo imprimen en este caso un número negativo.

El camino de mínima energía (MEP, del Inglés *Minimum Energy Path*), se define como el camino de paso descendente que conecta el estado de transición con los mínimos más cercanos a ambos lados en la dirección de menor energía, en una reacción química. El conjunto de los movimientos ortogonales al camino de reacción, se conoce como valle de reacción.

3.1.3. Cruces evitados e intersecciones cónicas

Las reacciones químicas involucran cambios dramáticos en la estructura electrónica a lo largo del camino que conecta reactivos con productos. Las Superficies de Energía Potencial Adiabáticas involucradas pueden verse como resultado de la diagonalización de la matriz Hamiltoniana representada en una base de estados diabáticos. Estos estados diabáticos correlacionan con los estados asintóticos de reactivos o productos, y sus cruces crean barreras a lo largo del camino de mínima energía. Estas regiones singulares, los estados de transición, son los cuellos de botella de las reacciones, determinando mecanismos y muchas otras propiedades de las

magnitudes observables [99].

Una intersección cónica (IC) es el punto en que se cruzan dos Superficies de Energía Potencial, es decir, el subespacio de las coordenadas de los núcleos atómicos donde son iguales dos Superficies de Energía Potencial. Las intersecciones cónicas representan la transición adiabática entre dos estados, o lo que es lo mismo, un proceso de ruptura y formación de enlaces en una reacción química.

La intersección entre dos Superficies de Energía Potencial $E_1(R)$ y $E_2(R)$ implica que para algunos valores de las coordenadas internas $R = (R_1, R_1, \dots, R_M)$ de la molécula, las dos energías son iguales. El lugar de todos los puntos en el espacio de las coordenadas internas donde se cumple $E_1(R) = E_2(R)$ es el subespacio de la coordenada curvilínea que se llama intersección cónica. Si E_1 y E_2 son dos superficies arbitrarias, se puede afirmar que basta con que $E_1(R) = E_2(R)$ para que en este punto haya una subespacio de IC de dimensión $(M - 1)$. Sin embargo, si E_1 y E_2 no son independientes, sino que son soluciones de un mismo Hamiltoniano, H , es necesario verificar otra condición.

Supongamos que tenemos dos estados adiabáticos Ψ_1 y Ψ_2 que se pueden expresar como una combinación lineal de los estados diabáticos ϕ_1 y ϕ_2 . Entonces se tiene que:

$$\begin{aligned}\Psi_1 &= c_{11}\phi_1 + c_{21}\phi_2 \\ \Psi_2 &= c_{12}\phi_1 + c_{22}\phi_2\end{aligned}\tag{3.16}$$

La expansión de los coeficientes c_{ij} y de las correspondientes energías, E_1 , E_2 , está determinada por la ecuación de autovalores de la matriz de 2×2 elementos, $H_{ij} = \langle \phi_i | H | \phi_j \rangle$:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} \\ H_{12} & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0,\tag{3.17}$$

cuya solución es:

$$E_{1,2} = \frac{H_{11} + H_{22} \pm \sqrt{(H_{11} - H_{22})^2 + 4H_{12}^2}}{2}\tag{3.18}$$

para que las energías, E_1 y E_2 , sean iguales deben cumplirse dos condiciones:

$$H_{11} = H_{22} \quad \text{y} \quad H_{12} = 0.\tag{3.19}$$

Ruedenberg *et al.* [100] han analizado las distintas posibilidades que existen para que se cumplan las condiciones anteriores, es decir, para que se produzca una IC.

En ese trabajo discuten que si en un punto en particular se cumplen las condiciones anteriores, cabe esperar que este sea parte de una región de dimensión $(M - 2)$, en la que también se cumplan las condiciones. O sea, que si existe una IC, esta tendrá dimensión $(M - 2)$. Este caso aparece cuando los dos estados pertenecen a la misma representación irreducible en el grupo puntual de menor simetría de la molécula.

Por otro lado, si los elementos fuera de la diagonal, H_{12} , fueran cero en todos los valores de las coordenadas $R = (R_1, R_2, \dots, R_M)$ de la molécula, ϕ_1 y ϕ_2 serán las autofunciones Ψ_1 y Ψ_2 para todos los valores de R y la única condición que prevalecería sería $H_{11} = H_{22}$. Por tanto, si existe una IC, será de dimensión $(M - 1)$. El motivo más común para que esto pase es que los dos estados Ψ_1 y Ψ_2 pertenezcan a dos representaciones irreducibles distintas del grupo de simetría de la molécula [76].

A menudo se encuentra una situación que combina los dos casos discutidos en moléculas donde un conjunto de configuraciones corresponde a un grupo de mayor simetría que el resto. Por ejemplo, una molécula XY_2 pertenece al grupo puntual de simetría C_s , cuando todas sus distancias internucleares son diferentes, pero pertenece al C_{2v} cuando las dos distancias XY son iguales. En esas moléculas es usual que existan estados que pertenecen a la misma representación irreducible en el grupo puntual de menor simetría, por ejemplo A' en C_s , pero a diferentes representaciones irreducibles en un grupo de mayor simetría, por ejemplo A_1 y B_2 en C_{2v} . Hay muchos ejemplos en que estos dos estados se cruzan en una geometría en el grupo puntual de mayor simetría. En el espacio de mayor simetría, un estado adiabático pertenece a una representación irreducible (por ejemplo la A_1) en un lado de la intersección y a la otra (por ejemplo la B_2) por el otro lado (ver figura 3.2).

En la figura 3.2 se ha representado esquemáticamente lo que se describe con las ecuaciones anteriores. Se puede ver que cuando se cruzan las dos superficies diabáticas el sistema pasa de tener una función de onda de una sola configuración, por ejemplo cuando $c_{21} = 0$ y $c_{11} = 1$, a tener dos. En el cruce, los dos coeficientes son iguales, $c_{21} = c_{11}$. Este ejemplo es válido sólo si la función de onda está formada por dos únicas configuraciones, tal y como se muestra en la parte inferior de la figura 3.2. En el caso general el número de configuraciones necesarias para describir los estados adiabáticos será mayor, motivo por el cual los coeficientes no tienen por qué ser iguales.

Para el caso de una molécula de tres átomos, el grupo puntual de menor simetría es el C_s (siendo el plano de simetría el plano formado por los tres núcleos). Una intersección cónica que provenga del cruce entre estados que pertenezcan a dos representaciones irreducibles diferentes tendrá, por tanto, dimensión $M - 1 = 2$

(será una línea en el espacio tridimensional de coordenadas internas) y si pertenecen a la misma representación irreducible, tendrá dimensión $M - 2 = 1$ (será un punto).

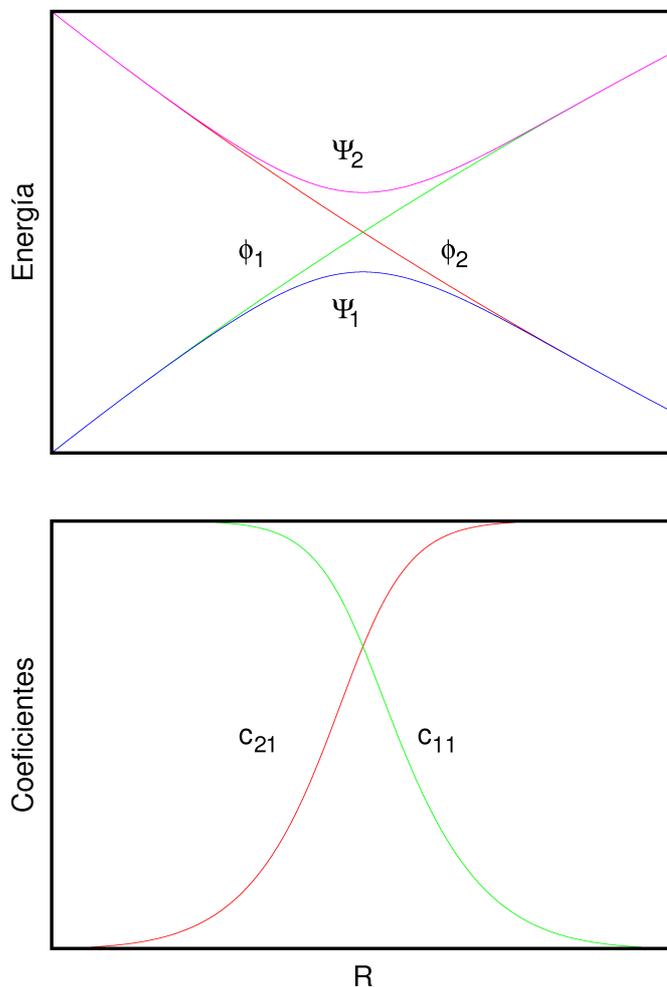


Figura 3.2: Panel superior: cruce diabático entre dos Superficies de Energía Potencial, ϕ_1 y ϕ_2 . Panel inferior: evolución de los coeficientes c_{21} y c_{11} de la función de onda Ψ_1 , en función de la coordenada R .

3.2. Ajuste de los puntos *ab initio*

El primer paso para obtener una Superficie de Energía Potencial es elegir un conjunto de puntos (geometrías), que describan correctamente el sistema y el segundo es ajustarlos a una función analítica, que es la llamada Superficie de Energía Potencial. Los puntos se pueden obtener de varias maneras, mediante técnicas experimentales como la espectroscopia molecular, la termodinámica, *scattering* de haces moleculares y cinética de reacciones, entre otros [101, 102, 103] y también, me-

diante cálculos teóricos [104, 105] en los que más adelante se abundará. En ocasiones, se pueden combinar cálculos teóricos con experimentales, introduciendo estos últimos como parámetros en el ajuste [106, 107]. Las superficies halladas así se llaman semiempíricas.

Para sistemas grandes, la Mecánica Molecular (MM) puede ser un herramienta a utilizar para el cálculo de PESs. En el marco de esta aproximación, los átomos son considerados como partículas aisladas a las que se le asigna un radio de van der Waals, polarizabilidad y carga neta constante, que puede obtenerse mediante cálculos cuánticos o experimentos. Los enlaces son considerados como resortes cuya distancia de equilibrio es la distancia de enlace de equilibrio que se calcula o se obtiene experimentalmente. La MM es una teoría clásica basada en la Mecánica Newtoniana y por tanto es una aproximación a la realidad atomística. Sin embargo, es útil en métodos de minimización de energía, cálculo de constantes de enlace, dinámica de plegamiento de proteínas, ubicación de sitios activos y diseño de sitios de enlaces en moléculas grandes como las biológicas.

En sistemas pequeños, la Mecánica Cuántica es la herramienta ideal para calcular observables a nivel atómico y molecular. En principio podría calcularse la PES de cualquier sistema de forma exacta. A medida que aumenta el número de átomos, el costo computacional aumenta considerablemente, lo que hace inviable el cálculo exacto.

Existen varios métodos para ajustar los puntos de una superficie a una función matemática. Se pueden dividir en técnicas de ajuste y de interpolación, aunque no se trate de una diferenciación rigurosa. El ajuste se distingue de la interpolación en que en el primero no es requisito que la función ensayada pase por todos los puntos dados, sino que minimice el error (por ejemplo, los métodos de mínimos cuadrados). Por el contrario, en la interpolación se exige que la fórmula ensayada pase por todos y cada uno de los puntos dados.

En la literatura se pueden encontrar diferentes métodos empleados para la obtención de Superficies de Energía Potencial. Entre ellos están, el método modificado de interpolación multidimensional de Shepard [108, 109, 110, 111] y el método de interpolación de mínimos cuadrados (IMLS, del Inglés *Interpolating Moving Least Squares Method*) [112, 113, 114, 115].

Los métodos de interpolación parten de un conjunto de puntos $\{x_i, y_i, z_i, \dots\}$, donde se conoce la función de energía potencial y estiman una función de ajuste (función interpolada), en un conjunto $\{x, y, z, \dots\}$. La función interpolada, por definición, pasará por los puntos que conocemos de la función original, $\{x_i, y_i, z_i, \dots\}$. La principal ventaja es que los puntos x_i, y_i, z_i, \dots , no necesitan formar una mal-

la regular. Además, si los puntos que se conocen están concentrados en una zona de interés, garantizan que la función pasará por estos, aunque perdiendo precisión en otras zonas. Algunos trabajos usan el método de interpolación multidimensional de Shepard [116], para calcular PES's usando puntos calculados en el camino de reacción fundamentalmente [117, 118, 119] y ampliando el conjunto a puntos que corresponden a las condiciones iniciales de trayectorias clásicas generadas con la superficie preliminar, como se explica en el artículo del Prof. Collins [109].

El método de interpolación multidimensional modificado de Shepard

El método de interpolación multidimensional modificado de Shepard es una especie de método del peso del inverso de la distancia (IDW). El método del peso del inverso de la distancia, es un método de ponderación. Asigna valores a puntos desconocidos usando los valores de un conjunto de puntos dispersos. El valor del punto que no se conoce, es la suma ponderada de los N valores conocidos.

Una forma general de encontrar un valor interpolado u , en un punto dado, \mathbf{x} , basándose en muestras $u_i = u(x_i)$, donde $i = 0, 1, \dots, N$, usando IDW, es mediante una función de interpolación:

$$u(\mathbf{x}) = \frac{\sum_{i=0}^N w_i(\mathbf{x})u_i}{\sum_{j=0}^N w_j(\mathbf{x})}, \quad (3.20)$$

donde,

$$w_i(\mathbf{x}) = \frac{1}{d(\mathbf{x}, \mathbf{x}_i)^p}, \quad (3.21)$$

es una simple función IDW de peso definida por Shepard, el método modificado de Shepard, usa esta otra función de peso:

$$w_k(\mathbf{x}) = \left(\frac{R - d(\mathbf{x}, \mathbf{x}_k)}{R d(\mathbf{x}, \mathbf{x}_k)} \right)^2. \quad (3.22)$$

No usa todos los puntos conocidos, sino aquellos que estén dentro de la esfera de radio R , para calcular el valor interpolado. Por tanto, es un método eficiente en situaciones de puntos dispersos en gran escala. Este método no sólo usa los valores de energía en cada punto, sino las primeras y segundas derivadas también, que computacionalmente son más costosas, mientras más dimensiones tenga el sistema.

Interpolation-Moving-Least-Squares Method

Este método es una mezcla entre interpolación y ajuste por mínimos cuadrados [120]. La función de ajuste se expresa como una combinación lineal de funciones de base, $\{b_i(\mathbf{Z})\}$:

$$V_{ajustado}(\mathbf{Z}) = \sum_{i=1}^M a_i(\mathbf{Z})b_i(\mathbf{Z}), \quad (3.23)$$

donde M , es el número total de funciones base, $\{b_i(\mathbf{Z})\}$, son polinomios y $\{a_i(\mathbf{Z})\}$, se determinan minimizando la suma de las desviaciones estándar pesadas,

$$D[V_{ajustado}(\mathbf{Z})] = \sum_{i=1}^N w_i(\mathbf{Z})[V_{ajustado}(\mathbf{Z}^{(i)}) - V(\mathbf{Z}^{(i)})]^2, \quad (3.24)$$

en los N puntos *ab initio* situados en $\{\mathbf{Z}^{(1)}, \mathbf{Z}^{(2)}, \dots, \mathbf{Z}^{(N)}\}$, con energías, $\{V(\mathbf{Z}^{(1)}), V(\mathbf{Z}^{(2)}), \dots, V(\mathbf{Z}^{(N)})\}$, respectivamente. La función de peso, $w(\mathbf{Z})$, tiene la propiedad de que en los puntos cercanos a \mathbf{Z} , tiene mayor valor que en aquellos más distantes. Este procedimiento de minimización lleva a la siguiente ecuación.

$$\mathbf{B}^T \mathbf{W} \mathbf{B} \mathbf{a} = \mathbf{B}^T \mathbf{W} \mathbf{V}, \quad (3.25)$$

donde \mathbf{B} , es una matriz de dimensión $N \times M$. Como las derivadas se evalúan en cada paso de tiempo, la ecuación matricial hay que resolverla millones de veces en cada trayectoria, por lo que el IMLS aumenta su costo computacional considerablemente a medida que aumenta el tamaño del sistema.

Otros métodos empleados para la obtención de Superficies de Energía Potencial son *Diatomics in Molecules* [121, 122, 123], expansión doble de muchos cuerpos (DMBE) [124, 125], expansión en varios cuerpos [126, 127, 128] y redes neuronales [129, 130].

Cuando el número de grados de libertad del sistema aumenta, es complicado hacerse una idea de la forma de la hipersuperficie y no existe una función que *a priori* pueda utilizarse. El ajuste de una función multidimensional es, por tanto, un reto desde el punto de vista numérico en el que hay que controlar muchos parámetros, muchas veces por ensayo y error, a partir de una aproximación inicial.

Las funciones que se elijan para el ajuste deben cumplir una serie de criterios [131, 132, 133, 134], que aquí se resumen:

1. Deben tener las propiedades de simetría del sistema.
2. Tienen que caracterizar con precisión los canales de reactivos y productos,

conectando suavemente las asíntotas y las regiones de interacción de una forma físicamente razonable.

3. Tienen que representar con precisión el potencial en regiones de interacción para las cuales no se conocen datos, comportándose de una forma físicamente razonable en dichas zonas.
4. La función interpoladora y sus derivadas deben tener una forma algebraica tan simple como sea posible, consistente con la “bondad” del ajuste deseada.
5. Tienen que necesitar un número de puntos tan pequeño como sea posible para alcanzar un ajuste preciso.
6. Tienen que converger a la superficie exacta cuando se disponen de nuevos datos.
7. Tienen que indicar donde sea necesario calcular más puntos.
8. Deben tener el mínimo carácter *ad hoc*.

El método de ajuste utilizado en esta tesis, GFIT3C [135, 136], fue ideado inicialmente para realizar ajustes de Superficies de Energía Potencial de sistemas de tres y cuatro átomos y ha sido extendido hasta cinco [137]. Este método ha sido utilizado para el ajuste de numerosas Superficies de Energía Potencial [138, 139, 140, 141, 137]. A continuación se describe en detalle.

3.2.1. Sistemas de coordenadas y propiedades de simetría

Consideremos el problema de la representación funcional del potencial para un sistema de N átomos. Una posible alternativa es expresar el potencial en el sistema de $3N$ coordenadas formado por las coordenadas cartesianas de cada núcleo. Sin embargo, el potencial de interacción es independiente de la posición y orientación relativa en el espacio, por lo que depende solamente de $3N - 6$ variables (usualmente denominadas coordenadas internas). Por tanto, el conjunto de coordenadas a utilizar para realizar la representación del potencial viene condicionado por las propiedades de simetría, que a su vez, van a condicionar el tipo de funciones de ajuste a utilizar.

Otra alternativa es utilizar las distancias internucleares como sistema de coordenadas internas. En los casos más sencillos (una molécula triatómica o tetratómica), el número de distancias internucleares coincide con el número de variables de las

que depende el potencial. En cualquier caso hay que tener en cuenta que las distancias internucleares que unen tres átomos tienen que cumplir como restricción que ninguna de ellas puede exceder la suma de las otras dos (desigualdad triangular):

$$R_i \leq R_j + R_k \quad i, j, k = AB, BC, AC, \quad (3.26)$$

característica importante a la hora de la representación gráfica del potencial.

En el resto de los casos, cuando $N > 4$, el número de distancias internucleares $N(N - 1)/2$, excede el número de variables de las que depende el potencial. Con el fin de evitar la ambigüedad que existe en la elección de las $3N - 6$ coordenadas internas, utilizaremos las distancias internucleares.

El uso de las distancias internucleares como sistema de coordenadas nos permite además tener en cuenta las propiedades de simetría, ya que de esta manera el potencial es invariante con respecto los grupos de traslación, rotación tridimensional e inversión, al ser las distancias internucleares invariantes con respecto a las operaciones de simetría de dichos grupos. En efecto, el grupo de simetría (G) que contiene aquellas operaciones de simetría que no cambian el Hamiltoniano nuclear puede expresarse como producto directo de grupos más pequeños, cada uno de los cuales describe la invarianza con respecto a tipos particulares de operaciones:

$$G = T \otimes R_3 \otimes C_i \otimes S_n. \quad (3.27)$$

En esta ecuación, T es el grupo de traslación (es decir, el Hamiltoniano es invariante con respecto a un cambio del origen de coordenadas), C_i es el grupo de inversión (es decir, el Hamiltoniano es invariante con respecto a un cambio de signo de todas las coordenadas cartesianas), y S_n es el grupo de permutación de n objetos (es decir, el Hamiltoniano es invariante con respecto a un intercambio de núcleos equivalentes).

En el caso de que existan núcleos equivalentes, el hecho de expresar el potencial con respecto a las distancias internucleares no garantiza que el potencial sea invariante respecto al intercambio de núcleos idénticos. Conviene indicar que hay dos métodos para conseguir que el potencial sea simétrico con respecto al intercambio de núcleos equivalentes. El primero de ellos, propuesto por Murrell [142], consiste en obtener coordenadas adaptadas a la simetría del sistema, expresando el potencial en función de dichas variables. El segundo método, propuesto por los autores [139], consiste en aplicar el operador de Young correspondiente a la representación irreducible totalmente simétrica del grupo de permutaciones S_n , obteniendo funciones adaptadas a la simetría. Este último método es equivalente a añadir un conjunto de restricciones al desarrollo del potencial, tal y como veremos en la sección 3.2.4.

3.2.2. Metodología

La mayor parte de los métodos de ajuste global se basan en expresar el potencial como una suma de contribuciones de varios cuerpos, que para un sistema de N átomos se expresa como:

$$V_{ABC\dots N} = \sum_A V_A^{(1)} + \sum_{AB} V_{AB}^{(2)} + \sum_{ABC} V_{ABC}^{(3)} + \dots + V_{ABC\dots N}^{(N)}, \quad (3.28)$$

donde las sumas se extienden sobre todos los átomos para los términos de orden uno, $V_A^{(1)}$, todas las moléculas diatómicas para los términos de dos cuerpos, $V_{AB}^{(2)}$, etc. En general, los términos de orden uno corresponden a la energía de los átomos en el correspondiente estado electrónico, los términos de orden dos corresponden a la energía potencial de las moléculas diatómicas y son los únicos términos en los que se incluye la repulsión nuclear. El resto de términos tienen en cuenta las interacciones entre tres, cuatro, o más átomos. La ventaja de este desarrollo está en que si se imponen ciertas restricciones, se obtienen los límites de disociación correctos (canales). Es decir, se conecta suavemente la región de fuerte interacción con las asíntotas de una forma físicamente razonable.

Conviene destacar que este desarrollo es válido sólo en casos en los que una única PES es suficiente para representar el potencial de interacción en la región de interés. Cuando dos o más PES están involucradas, se obtienen como las raíces de un determinante secular [143, 138, 144, 145], tal y como está descrito en la sección 3.1.3.

3.2.3. Términos de dos cuerpos

Teniendo en cuenta que el término de dos cuerpos representa la curva de energía potencial para una molécula diatómica AB, la forma funcional elegida para el ajuste debe depender del comportamiento general de dicha curva de potencial. En general, todos los potenciales diatómicos tienden a infinito cuando la distancia internuclear tiende a cero y a un valor finito (la energía de disociación), cuando la distancia internuclear tiende a infinito. Además, el potencial puede tener uno o más mínimos, si corresponde a un estado enlazado, o ninguno, si corresponde a estado no enlazado (estado repulsivo).

Por este motivo, hay que buscar una forma funcional que pueda recoger la mayor parte (si no todas), de estas características. Con este fin, expresaremos el potencial

como suma de dos términos.

$$A_{AB}^{(2)} = V_{corto} + V_{largo} \quad (3.29)$$

donde V_{corto} domina para distancias internucleares pequeñas, cumpliéndose el requisito

$$\lim_{R_{AB} \rightarrow 0} V_{AB}^{(2)} = \lim_{R_{AB} \rightarrow 0} V_{corto} \rightarrow \infty. \quad (3.30)$$

Una alternativa simple es elegir el potencial de Coulomb apantallado

$$V_{corto} = c_0 \frac{e^{-\alpha R_{AB}}}{R_{AB}}, \quad (\alpha, c_0 > 0). \quad (3.31)$$

Una vez eliminado el comportamiento asintótico a cortas distancias, elegimos para V_{largo} un desarrollo en serie de orden L

$$V_{largo} = \sum_{i=1}^L c_i \rho_{AB}^i, \quad (3.32)$$

en variables que cumplen que V_{largo} tiende a anularse cuando la distancia internuclear tiende a cero o a infinito. Aunque la primera condición no es estrictamente necesaria, permite eliminar posibles oscilaciones del potencial en las zonas de pequeñas distancias internucleares. Las funciones introducidas por Rydberg [146] son adecuadas para ello,

$$\rho_{AB}(R_{AB}) = R_{AB} e^{-\beta_{AB}^{(2)} R_{AB}}, \quad (\beta_{AB}^{(2)} > 0), \quad (3.33)$$

ya que permiten realizar ajustes de curvas de energía potencial con gran precisión.

3.2.4. Términos de tres cuerpos

Para los términos de tres cuerpos del potencial, $V_{ABC}^{(3)}$, dado por la ecuación (3.26), se hace un desarrollo polinomial de orden M en variables que decaen exponencialmente con la distancia, de tal forma que $V_{ABC}^{(3)}$ se anula cuando alguna de las distancias interatómicas tiende a infinito.

$$V_{ABC}^{(3)}(R_{AB}, R_{AC}, R_{BC}) = \sum_{ijk} d_{ijk} \rho_{AB}^i \rho_{AC}^j \rho_{BC}^k, \quad (3.34)$$

donde la suma se realiza con la restricción $i + j + k \leq M$ y las variables ρ_{AB}^i, ρ_{AC}^j y ρ_{BC}^k son funciones de tipo Rydberg como las utilizadas para representar el término

de largo rango del potencial de dos cuerpos

$$\rho_{AB}(R_{AB}) = R_{AB} e^{-\beta_{AB}^{(3)} R_{AB}}, \quad (\beta_{AB}^{(3)} > 0). \quad (3.35)$$

Al igual que para los términos de dos cuerpos, el uso de estas funciones permite eliminar comportamientos oscilatorios incorrectos en las regiones de distancias internucleares pequeñas. Con el fin de que en la ecuación (3.34) no se incluyan términos que sólo dependen de una distancia interatómica (ya incluidos en la contribución de dos cuerpos), o lo que es lo mismo, para que el término de tres cuerpos se anule cuando un átomo se aleja hasta el infinito, hay que imponer las restricciones

$$i + j + k \neq i \neq j \neq k. \quad (3.36)$$

La primera condición en la ecuación (3.36) se puede obtener si consideramos la situación de un átomo (por ejemplo el C), alejándose de los otros dos. En este caso, las distancias R_{AC} y R_{BC} tienden a infinito, mientras que por la definición de las funciones de Rydberg, ecuación (3.35), estas tienden a cero. Para que se anule un término cualquiera de los que aparecen en la suma de la ecuación (3.34), $\rho_{AB}^i, \rho_{AC}^j, \rho_{BC}^k$, ni j ni k se pueden anular a la vez ($j + k \neq 0$), o lo que es lo mismo, $i + j + k \neq i$. De forma análoga se obtienen las otras condiciones cuando los átomos A o B se alejan.

En el caso en el que el sistema posea núcleos idénticos hay que añadir la restricción adicional de que el potencial sea invariante con respecto al intercambio de todos los núcleos equivalente. Para sistemas de tres átomos existen tres posibles casos, A_3 , AB_2 y ABC .

En el primer caso, A_3 , la condición de que el término de tres cuerpos sea simétrico con respecto a las permutaciones de todos los átomos, se obtiene aplicando el operador de Young [147], correspondiente a la representación irreducible totalmente simétrica (denominada [3]) del grupo de permutaciones de tres cuerpos S_3 que, sin tener en cuenta factores de normalización, puede escribirse en la forma:

$$\omega_{A_3}^{[3]} = \sum_P^{3!} P, \quad (3.37)$$

donde la suma se extiende sobre todas las $3!$ permutaciones posibles de los átomos A , B y C en el grupo S_3 . En este caso, A , B y C corresponden al mismo elemento químico.

De esta forma, la ecuación (3.34) se reduce a

$$V_{ABC}^{(3)}(R_{AB}, R_{AC}, R_{BC}) = \sum_{ijk}^{M, \text{diferentes FAS}} d_{ijk} \omega_{A_3}^{[3]}[\rho_{AB}^i \rho_{AC}^j \rho_{BC}^k] \quad (3.38)$$

donde el efecto del operador simetrizador, $\omega_{A_3}^{[3]}$, sobre la función producto, $\rho_{AB}^i \rho_{AC}^j \rho_{BC}^k$, es generar funciones adaptadas a la simetría (FAS), como combinación lineal de funciones producto. Como consecuencia hay que añadir la condición de que la suma en la ecuación (3.38) sea sobre todas las FAS diferentes. Otra restricción evidente es que el número de parámetros no lineales se reduce a uno, ya que $\beta_{AB}^{(3)} \equiv \beta_{AC}^{(3)} \equiv \beta_{BC}^{(3)}$.

En este caso es fácil comprobar que sustituir la ecuación (3.34) por la ecuación (3.38) es lo mismo que imponer un conjunto de restricciones a los coeficientes d_{ijk} del desarrollo en (3.34). En efecto, el simetrizador (no normalizado) a aplicar es

$$\begin{aligned} \omega_{A_3}^{[3]} &= \sum_P^{3!} P = (A)(B)(C) + (C)(AB) \\ &\quad + (A)(BC) + (B)(AC) \\ &\quad + (ACB) + (ABC) \end{aligned} \quad (3.39)$$

donde (\dots) denota una permutación cíclica [147]. La aplicación del simetrizador sobre la función producto $\rho_{AB}^i \rho_{AC}^j \rho_{BC}^k$ genera las funciones adaptadas a la simetría:

$$\begin{aligned} \omega_{A_3}^{[3]} \rho_{AB}^i \rho_{AC}^j \rho_{BC}^k &= \rho_{AB}^i \rho_{AC}^j \rho_{BC}^k + \rho_{AB}^i \rho_{AC}^k \rho_{BC}^j \\ &\quad + \rho_{AB}^j \rho_{AC}^i \rho_{BC}^k + \rho_{AB}^k \rho_{AC}^j \rho_{BC}^i \\ &\quad + \rho_{AB}^k \rho_{AC}^i \rho_{BC}^j + \rho_{AB}^j \rho_{AC}^k \rho_{BC}^i. \end{aligned} \quad (3.40)$$

Evidentemente, utilizar el desarrollo (3.38) con las FAS (3.40) es análogo a utilizar la ecuación (3.34) con la restricción de que los coeficientes d_{ijk} tomen el mismo valor para todas las permutaciones de los índices ijk .

Conviene tener en cuenta que si algunos de los exponentes son iguales, esta ecuación se simplifica. En el caso de dos exponentes iguales (por ejemplo, $i = j \neq k$),

$$\omega_{A_3}^{[3]} \rho_{AB}^i \rho_{AC}^i \rho_{BC}^k = 2(\rho_{AB}^i \rho_{AC}^i \rho_{BC}^k + \rho_{AB}^i \rho_{AC}^k \rho_{BC}^i + \rho_{AB}^k \rho_{AC}^i \rho_{BC}^i), \quad (3.41)$$

y si $i = j = k$,

$$\omega_{A_3}^{[3]} \rho_{AB}^i \rho_{AC}^i \rho_{BC}^i = 6(\rho_{AB}^i \rho_{AC}^i \rho_{BC}^i). \quad (3.42)$$

Esta característica permite una programación de la función que evalúa las PES más

eficiente.

En el segundo caso, AB_2 , la ecuación (3.34), se reduce a

$$V_{ABC}^{(3)}(R_{AB}, R_{AC}, R_{BC}) = \sum_{ijk}^{M, \text{diferentes FAS}} d_{ijk} \omega_A^{[1]} \omega_{B_2}^{[2]} [\rho_{AB}^i \rho_{AC}^j \rho_{BC}^k], \quad (3.43)$$

donde en el producto del operador de Young $\omega_A^{[1]} \omega_{B_2}^{[2]}$, el operador $\omega_{B_2}^{[2]}$, actúa sobre los átomos equivalentes B y C

$$\omega_A^{[1]} \omega_{B_2}^{[2]} = (A) \sum_P^{2!} P = (A)[(B)(C) + (BC)]. \quad (3.44)$$

Las expresiones para las funciones adaptadas a la simetría son, si $i \neq j$

$$\omega_A^{[1]} \omega_{B_2}^{[2]} \rho_{AB}^i \rho_{AC}^j \rho_{BC}^k = \rho_{AB}^i \rho_{AC}^j \rho_{BC}^k + \rho_{AB}^j \rho_{AC}^i \rho_{BC}^k, \quad (3.45)$$

que se reduce, cuando $i = j$, a

$$\omega_A^{[1]} \omega_{B_2}^{[2]} \rho_{AB}^i \rho_{AC}^i \rho_{BC}^k = 2 \rho_{AB}^i \rho_{AC}^i \rho_{BC}^k. \quad (3.46)$$

En este caso, utilizar el desarrollo (3.38) con las FAS (3.45) es análogo a utilizar la ecuación (3.34) con la restricción de que los coeficientes d_{ijk} tomen el mismo valor para todas las permutaciones de los índices ij . Además, el número de parámetros no lineales se reduce a dos: $\beta_{AB}^{(3)} \equiv \beta_{AC}^{(3)}$ y $\beta_{BC}^{(3)}$.

Por último, en el caso ABC , el operador de Young $\omega_A^{[1]} \omega_B^{[1]} \omega_C^{[1]}$ se reduce al operador unidad $(A)(B)(C)$, por lo que cada una de las funciones producto $\rho_{AB}^i \rho_{AC}^j \rho_{BC}^k$ están adaptadas a la simetría del sistema.

Capítulo 4

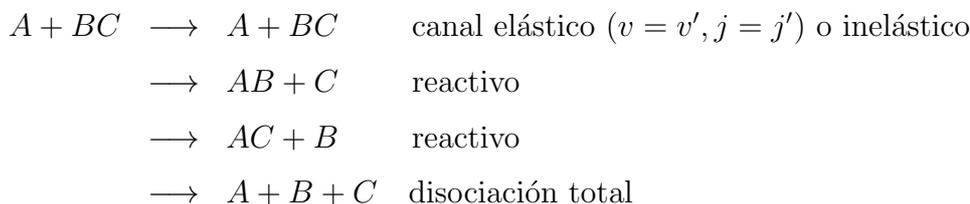
Método de trayectorias cuasiclásicas

En este capítulo se describe el método de trayectorias cuasiclásicas que ha sido usado para el desarrollo del programa para el estudio de la dinámica de sistemas triatómicos.

El método de trayectorias cuasiclásicas (QCT, del Inglés *quasiclassical trajectories*), permite simular la dinámica de reacciones, en particular, de colisiones átomo-diátomo. Su aplicación permite obtener los observables de una reacción molecular tales como, la sección eficaz total, la probabilidad de reacción, la función de opacidad, la sección eficaz diferencial, la distribución vibro-rotacional de los productos, entre otros y compararlos con los que se obtienen en experimentos de haces moleculares cruzados. El método QCT usa la Superficie de Energía Potencial del sistema para resolver las ecuaciones de movimiento de Hamilton y calcular la posición y el momento de cada átomo, en cada instante de tiempo de la reacción. Para poder simular un experimento, es necesario que las condiciones iniciales de las trayectorias muestreen correctamente el espacio de fase del sistema.

Cuando el sistema a estudiar es un átomo que colisiona con una molécula diatómica, $A+BC$, se puede dar varios casos: que no haya tenido lugar reacción alguna (que es cuando los productos son $A+BC$), que se haya disociado por completo el sistema (que es cuando los productos son $A+B+C$), o que el átomo A haya roto el enlace de BC y se forme otra combinación, por ejemplo, $AB+C$ o $AC+B$. El esquema de

las variantes posibles es el siguiente:



El estudio de una trayectoria en particular, conducirá a uno de los casos antes mencionados. Sin embargo, si se evalúan un conjunto estadístico, suficientemente grande, de trayectorias, se podrá llegar a conclusiones mucho más interesantes sobre el sistema que se estudie. Por este motivo, el método de trayectorias cuasiclásicas hace un muestreo aleatorio en un conjunto de condiciones iniciales, como la posición inicial de los átomos que participan, la velocidad, el estado vibro-rotacional de la diatómica y el parámetro de impacto, como se ilustra en la figura 4.1.

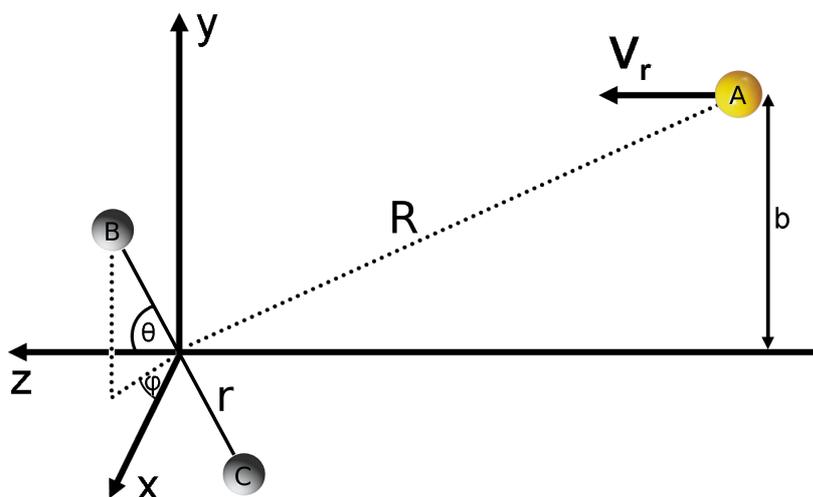


Figura 4.1: Esquema de una posible trayectoria

El término “cuasiclásico” proviene del hecho de considerar que la energía y el momento angular de la diatómica, en el estado inicial y final de cada trayectoria, están localizadas en los estados cuánticos vibro-rotacionales de la molécula, mientras que la evolución del sistema se trata clásicamente.

Del análisis de todas las trayectorias simuladas se pueden calcular magnitudes que tienen carácter probabilístico como la sección eficaz total, la probabilidad de reacción, la distribución vibro-rotacional de los productos, entre otras. Para cada energía cinética de colisión, se genera un conjunto de trayectorias que parten de

unas condiciones iniciales muestreadas aleatoriamente con un método de Monte Carlo, como se explica más adelante.

El método QCT es ideal para estudiar la dinámica de sistemas que son suficientemente grandes como para que sea demasiado complicado estudiarlos por métodos cuánticos, en los que habría que utilizar muchas aproximaciones y que llevarían mucho más tiempo de cálculo.

En esta tesis se desarrolló un programa de cálculo de trayectorias cuasiclásicas con el que se realizaron todos los cálculos de dinámica que se presentan en el capítulo 5. La teoría descrita a continuación corresponde con la que está implementada en dicho programa.

4.1. Ecuaciones de movimiento y sistema de coordenadas

En esta sección se obtienen las ecuaciones de movimiento y el sistema de coordenadas usados en el programa miQCT. El método usado está descrito principalmente en el artículo de Karplus *et al.* [148] y aquí lo presentamos de forma análoga.

El Hamiltoniano, \mathcal{H} , de un sistema de tres núcleos de masas m_A , m_B y m_C , con coordenadas cartesianas, (q_1, q_2, q_3) , (q_4, q_5, q_6) y (q_7, q_8, q_9) y momentos conjugados (p_1, p_2, p_3) , (p_4, p_5, p_6) y (p_7, p_8, p_9) , respectivamente, sometido a un potencial $\mathcal{V}(q_1, q_2, \dots, q_9)$, tiene la forma:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m_A} \sum_{i=1}^3 p_i^2 + \frac{1}{2m_B} \sum_{i=4}^6 p_i^2 + \frac{1}{2m_C} \sum_{i=7}^9 p_i^2 + \mathcal{V}(q_1, q_2, \dots, q_9). \quad (4.1)$$

Para simplificar la ecuación 4.1, se introducen las coordenadas de Jacobi, Q_j ($j = 1, 2, \dots, 9$), definidas por las relaciones:

$$\begin{aligned} Q_j &= q_{j+6} - q_{j+3} = r, \\ Q_{j+3} &= q_j - (m_B q_{j+3} + m_C q_{j+6}) / (m_B + m_C) = R, \\ Q_{j+6} &= (1/M)(m_A q_j + m_B q_{j+3} + m_C q_{j+6}) = R_{CM}, \quad (j = 1, 2, 3) \end{aligned} \quad (4.2)$$

con $j = 1, 2, 3$ correspondiente a las componentes cartesianas y $M = m_A + m_B + m_C$. De las ecuaciones 4.2, se puede ver que Q_j ($j = 1, 2, \dots, 9$), son las coordenadas

cartesianas de:

$$\begin{aligned}
 (Q_1, Q_2, Q_3) & \text{ C con respecto a B, } (r_x, r_y, r_z), \\
 (Q_4, Q_5, Q_6) & \text{ A con respecto al centro de masas de } (B, C), (R_x, R_y, R_z) \text{ y} \\
 (Q_7, Q_8, Q_9) & \text{ centro de masas del sistema, } (R_{CM\ x}, R_{CM\ y}, R_{CM\ z}). \quad (4.3)
 \end{aligned}$$

Las ecuaciones de la transformación inversa son:

$$\begin{aligned}
 q_i &= [(m_B + m_C)/M](Q_{i+3} + Q_{i+6}), \\
 q_{i+3} &= -[m_C/(m_B + m_C)]Q_i - (m_A/M)Q_{i+3} + Q_{i+6}, \\
 q_{i+6} &= [m_B/(m_B + m_C)]Q_i - (m_A/M)Q_{i+3} + Q_{i+6}, \quad (i = 1, 2, 3) \quad (4.4)
 \end{aligned}$$

Como estamos haciendo una transformación canónica puntual, que conserva inalterada las ecuaciones canónicas de Hamilton, donde $Q_i = Q_i(q_j)$, si $P_j (j = 1, 2, \dots, 9)$, representan los momentos conjugados de las coordenadas $Q_j (j = 1, 2, \dots, 9)$. Por tanto, se cumple que:

$$p_i = \sum_j P_j (\partial Q_j / \partial q_i) \quad (4.5)$$

De 4.2 y 4.5 se obtiene que:

$$\begin{aligned}
 p_i &= m_A \dot{q} = P_{i+3} + (m_A/M)P_{i+6}, \\
 p_{i+3} &= m_B \dot{q}_{i+3} \\
 &= -P_i - [m_B/(m_B + m_C)]P_{i+3} + (m_B/M)P_{i+6}, \\
 p_{i+6} &= m_C \dot{q}_{i+6} \\
 &= P_i - [m_C/(m_B + m_C)]P_{i+3} + (m_C/M)P_{i+6} \quad (i = 1, 2, 3). \quad (4.6)
 \end{aligned}$$

Si $\mathcal{H}(q_i, p_i)$ y $\mathcal{H}'(Q_j, P_j)$ son los Hamiltonianos en las variables cartesianas y las de Jacobi, respectivamente, se cumple que:

$$\mathcal{H}'(Q_j, P_j) = \mathcal{H}[q_i(Q_j), p_i(P_j)]. \quad (4.7)$$

Tomando el origen del sistema de referencia en el centro de masas, ($Q_j = 0, j = 7, 8, 9$), el Hamiltoniano de la ecuación 4.1 se transforma en:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2\mu_{BC}} \sum_{j=1}^3 P_j^2 + \frac{1}{2\mu_{A,BC}} \sum_{j=4}^6 P_j^2 + \frac{1}{2M} \sum_{j=7}^9 P_j^2 + \mathcal{V}(Q_1, \dots, Q_6), \quad (4.8)$$

donde

$$\frac{1}{\mu_{BC}} = \frac{1}{m_B} + \frac{1}{m_C} \quad y \quad \frac{1}{\mu_{A,BC}} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B + m_C},$$

representan las masas reducidas y \mathcal{V} es la energía potencial expresada sólo en términos de $Q_j (j = 1, 2, \dots, 6)$, que explícitamente se ve que es independiente de las coordenadas del centro de masa. Esta energía suele ser la Superficie de Energía Potencial del sistema que debe ser obtenida de antemano, junto con sus derivadas.

Las ecuaciones de Hamilton para el sistema de tres cuerpos escritas para las coordenadas Q_j, P_j son:

$$\frac{dQ_j}{dt} = \dot{Q}_j = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial P_j}, \quad \frac{dP_j}{dt} = \dot{P}_j = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial Q_j} = -\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial Q_j} \quad (j = 1, 2, \dots, 9) \quad (4.9)$$

En las las ecuaciones 4.9 se necesitan las derivadas de la energía potencial con respecto a las coordenadas Q_j . Estableciendo la relación entre las coordenadas internas del sistema, R_1, R_2, R_3 y las $Q_j (j = 1, 2, \dots, 6)$, se tiene que:

$$\begin{aligned} R_1 &= [(q_4 - q_1)^2 + (q_5 - q_2)^2 + (q_6 - q_3)^2]^{1/2} \\ &= \left[\left(\frac{m_C}{m_B + m_C} Q_1 + Q_4 \right)^2 + \left(\frac{m_C}{m_B + m_C} Q_2 + Q_5 \right)^2 + \left(\frac{m_C}{m_B + m_C} Q_3 + Q_6 \right)^2 \right]^{1/2}, \\ R_2 &= [(q_7 - q_4)^2 + (q_8 - q_5)^2 + (q_9 - q_6)^2]^{1/2} \\ &= (Q_1^2 + Q_2^2 + Q_3^2)^{1/2}, \\ R_3 &= [(q_7 - q_1)^2 + (q_8 - q_2)^2 + (q_9 - q_3)^2]^{1/2} \\ &= \left[\left(\frac{m_B}{m_B + m_C} Q_1 - Q_4 \right)^2 + \left(\frac{m_B}{m_B + m_C} Q_2 - Q_5 \right)^2 + \left(\frac{m_B}{m_B + m_C} Q_3 - Q_6 \right)^2 \right]^{1/2}, \end{aligned} \quad (4.10)$$

aplicando la regla de la cadena,

$$\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial Q_j} = \sum_k \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial R_k} \frac{\partial R_k}{\partial Q_j}, \quad (4.11)$$

obtenemos las ecuaciones de movimiento de Hamilton de las ecuaciones 4.8 y 4.9 de

la siguiente manera:

$$\begin{aligned}
 \dot{Q}_j &= (1/\mu_{BC})P_j & (j = 1, 2, 3), \\
 \dot{Q}_j &= (1/\mu_{A,BC})P_j & (j = 4, 5, 6), \\
 \dot{Q}_j &= (1/M)P_j & (j = 7, 8, 9), \\
 -\dot{P}_j &= \frac{1}{R_1} \frac{m_C}{m_B + m_C} \left(\frac{m_C}{m_B + m_C} Q_j + Q_{j+3} \right) \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial R_1} \\
 &\quad + \frac{Q_j}{R_2} \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial R_2} \\
 &\quad + \frac{1}{R_3} \frac{m_C}{m_B + m_C} \left(\frac{m_C}{m_B + m_C} Q_j - Q_{j+3} \right) \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial R_3} & (j = 1, 2, 3); \\
 -\dot{P}_j &= \frac{1}{R_1} \left(\frac{m_C}{m_B + m_C} Q_j + Q_{j+3} \right) \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial R_1} \\
 &\quad - \frac{1}{R_3} \left(\frac{m_C}{m_B + m_C} Q_j - Q_{j+3} \right) \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial R_3} & (j = 4, 5, 6); \\
 \dot{P}_j &= 0 & (j = 7, 8, 9). \tag{4.12}
 \end{aligned}$$

Como P_7 , P_8 y P_9 son constantes de movimiento (porque asumimos que el centro de masas no se mueve), el término del Hamiltoniano que los contiene puede ser eliminado y \mathcal{H} puede escribirse de la forma:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{\mu_{BC}} \sum_{j=1}^3 P_j^2 + \frac{1}{\mu_{A,BC}} \sum_{j=4}^6 P_j^2 + \mathcal{V}(R_1, R_2, R_3), \tag{4.13}$$

quedando 12 ecuaciones diferenciales que se integran para encontrar la dependencia con el tiempo de las variables Q_j y P_j , es decir, las trayectorias de los tres átomos.

Si se tuvieran en cuenta las leyes de conservación de la energía y el momento angular total, se podría reducir el número de ecuaciones a tratar. Sin embargo, las ecuaciones que quedan son muy complicadas de resolver y resulta más eficiente usar las ecuaciones en su forma general y la conservación de la energía y el momento angular total, para comprobar si el método de integración se ha usado correctamente.

4.2. Algoritmo de integración numérica

Existe una gran variedad de algoritmos [149] para realizar la integración numérica de sistemas de ecuaciones diferenciales acopladas de primer orden. El procedimiento que más tiempo consume es la evaluación de la energía potencial y sus derivadas, por lo que el método elegido debe guardar un compromiso entre la precisión numérica y la rapidez. Entre ellos están la familia de métodos Runge-Kutta, la extrapolación

de Richardson y el Predictor-Corrector, entre otros.

El método de Runge-Kutta[150], es un método iterativo que propaga la solución desde (t_n, y_n) a $(t_{n+1} = t + h, y_{n+1})$, donde h es el paso de integración, usando una fórmula del tipo:

$$y_{n+1} = y_n + h[b_1g_1 + \dots + b_s g_s], \quad (4.14)$$

donde las etapas g_1, \dots, g_s , se calculan sucesivamente como:

$$\begin{aligned} g_1 &= f(t_n, y_n), \\ g_2 &= f(t_n + c_2h, y_n + ha_{21}g_1), \\ g_3 &= f(t_n + c_3h, y_n + ha_{31}g_1 + ha_{32}g_2), \\ \dots &\quad \dots \\ g_s &= f(t_n + c_s h, y_n + ha_{s1}g_1 + \dots + ha_{s,s-1}g_{s-1}). \end{aligned} \quad (4.15)$$

s es el número de etapas y da una medida del costo computacional. El paso h no tiene por qué ser constante. La utilización de un paso constante puede dar lugar a malos resultados puesto que no se adapta a las características de una Superficie de Energía Potencial cuyas primeras derivadas cambian de una región a otra y es más apropiado usar un paso que se adapte a la topología de la superficie en cuestión.

En nuestro programa de trayectorias cuasiclásicas se utilizó el Runge-Kutta de quinto orden publicado en el libro *Numerical Recipes* [150], rutina *rkqs*, que ajusta el paso monitoreando el truncamiento del error local para garantizar la precisión de los resultados. Este error es la diferencia entre el valor predicho y el valor corregido. Des esta forma el error puede ser monitoreado en cada paso y si excede el límite predeterminado, se puede ajustar el tamaño del paso para encontrar un compromiso entre la precisión y la eficiencia.

Las variables de entrada son las posiciones iniciales de los átomos (las condiciones iniciales del potencial), los momentos (sus primeras derivadas) y el paso inicial. Esta rutina llama a otra llamada *rkck*, que se basa en el método Cash-Karp-Runge-Kutta para calcular el paso h . Estima el truncamiento del error para ese paso dado y en función de esto aumenta o disminuye el paso. La precisión de los resultados es de 10^{-8} u.a.

El método Runge-Kutta de quinto orden ha sido usado satisfactoriamente en trabajos anteriores [151, 152, 153].

4.3. Valores iniciales de las variables dinámicas

Después de haber separado las coordenadas y los momentos del centro de masas del sistema de tres átomos, de las ecuaciones de movimiento, quedan 12 variables dinámicas $[Q_j, P_j(j = 1, 2, \dots, 6)]$, que deben especificarse para definir el estado inicial de la trayectoria de colisión. De ellas, 6 son coordenadas de posición:

$$Q_j(j = 1, 2, \dots, 6) = r_x, r_y, r_z, R_x, R_y, R_z \quad (4.16)$$

y 6 momentos conjugados:

$$P_j(j = 1, 2, \dots, 6) = P_{r_x}, P_{r_y}, P_{r_z}, P_{R_x}, P_{R_y}, P_{R_z} \quad (4.17)$$

Para simplificar la forma de las condiciones iniciales, tomaremos el eje z como la dirección del vector velocidad relativa, V_R , entre los reactivos, como se ilustra en la figura 4.1, de modo que:

$$P_4^0 = P_5^0 = 0, \quad P_6^0 = \mu_{A,BC} V_R = \sqrt{2\mu E_c} \quad (4.18)$$

donde E_c es la energía cinética de traslación fijada de antemano.

El sistema de coordenadas se orienta de manera que el átomo A y el centro de masas de B y C se mantienen en el plano xy . Por tanto,

$$Q_4^0 = 0, \quad Q_5^0 = b, \quad Q_6^0 = -(\rho^2 - b^2)^{1/2}, \quad (4.19)$$

donde b es el parámetro de impacto y ρ la distancia inicial entre A y el centro de masas de BC, cuyo valor inicial también está fijado *a priori*.

Para determinar el estado inicial de cada molécula, se asignan valores a las seis variables $Q_j, P_j(j = 1, 2, 3)$, que corresponden con las coordenadas de la molécula diatómica BC. La molécula BC está restringida al estado cuántico vibro-rotacional, caracterizado por el número cuántico vibracional v y el número cuántico rotacional J , que tiene una energía $E_{v,J}$:

$$E_{v,J} = \left(v + \frac{1}{2}\right) \nu_e + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu_{BC}r^2} \quad (v, J = 0, 1, 2, \dots) \quad (4.20)$$

La orientación de BC se especifica en coordenadas esféricas r , θ y ϕ ,

$$r_x = r \cos \phi \sin \theta, \quad r_y = r \sin \phi \sin \theta, \quad r_z = r \cos \phi \quad (4.21)$$

La distancia internuclear r , toma los valores r_- o r_+ , que son los puntos clásicos de retorno, es decir, las distancias para las que se cumple $V_{BC}(r) = E_{v,J}$, cuyo valor se calcula numéricamente usando el algoritmo de Newton-Raphson. Esto permite fijar inicialmente la energía vibracional de BC.

Para evitar que esta elección imponga restricciones a la colisión, a la coordenada Q_6 (R_z de Jacobi), se le suma un número aleatorio, que corresponde a la fase de vibración de BC, δ . Esta fase se calcula aleatoriamente dentro del intervalo $(0 - VT)$, donde T es el período de las oscilaciones y V la velocidad de A. Así, cuando A se acerca a BC, este último se encontrará en una fase de vibración aleatoria.

La restricción en las distancias iniciales simplifica la selección de P_j^0 ($j = 1, 2, 3$) para la molécula y no implica perder generalidad en el problema porque la fase vibracional se introduce en un procedimiento aparte, como se explicó antes. Cuando r es igual al valor de los puntos clásico de retorno r_{\pm} , los momentos no tienen componente a lo largo de la dirección del enlace, es decir, $Q_1 P_1 + Q_2 P_2 + Q_3 P_3 = 0$ y el momento interno total se debe sólo al momento angular; esto es:

$$P^2 = P_1^2 + P_2^2 + P_3^2 = j(j+1)\hbar^2/r_{\pm}^2 \quad (4.22)$$

Para definir las componentes internas del momento P_j^0 ($j = 1, 2, 3$), sólo necesitamos fijar el ángulo η formado por el momento relativo y un vector arbitrario perpendicular al eje molecular. Si este es tomado como $\mathbf{r} \times \boldsymbol{\kappa}$, donde \mathbf{r} está a lo largo del eje molecular y $\boldsymbol{\kappa}$ es el vector unitario en la dirección z , tenemos:

$$\begin{aligned} P_1^0 &= -P(\sin \phi \cos \eta + \cos \phi \cos \theta \sin \eta) \\ P_2^0 &= P(\cos \phi \cos \eta - \sin \phi \cos \theta \sin \eta) \\ P_3^0 &= P \sin \theta \sin \eta \end{aligned} \quad (4.23)$$

Los ángulos ϕ y η se escogen aleatoriamente en el intervalo $[0, 2\pi)$. Como la probabilidad de que la molécula esté en una orientación inicial es la misma para cualquier diferencial de ángulo sólido $\sin \theta d\theta d\phi$, se elige $\cos \theta$ en una distribución uniforme en el intervalo $[1, -1)$.

Resumiendo, si Q_4^0 , P_4^0 y P_6^0 son iguales a cero, para cada trayectoria las condiciones iniciales se definen en función de las siguientes magnitudes:

v : número cuántico vibracional de BC

- j : número cuántico rotacional de BC
- φ : ángulo de orientación de BC ($\varphi = 2\pi\varepsilon_1$)
- θ : ángulo de orientación de BC ($\theta = \arccos(1 - 2\varepsilon_2)$)
- η : orientación del momento conjugado de P de BC ($\eta = VT\varepsilon_3$)
- δ : fase de vibración de BC ($\delta = 2\pi\varepsilon_4$)
- b : parámetro de impacto ($b = b_{max}\sqrt{\varepsilon_5}$)
- V_r : velocidad relativa de A→BC
- ρ : distancia inicial entre A y el centro de masas de BC.

Los números ε_1 , ε_2 , ε_3 , ε_4 y ε_5 , son números aleatorios en el intervalo $[0, 1)$ que se generan con la función pseudoaleatoria *ran* del programa Fortran.

4.4. Propiedades finales

El estado final de una trayectoria se define como aquel en el que el sistema abandona el marco de la reacción, que es cuando la distancia entre uno de los átomos y el centro de masas de los otros dos es igual o mayor a ρ y las velocidades relativas deben haber convergido a un valor constante. Si se contempla la posibilidad de la disociación total ($A+BC \rightarrow A+B+C$), se debe incluir la condición de que los dos átomos de la molécula estén a menos de una cierta distancia entre sí o que tengan una energía menor que la energía de disociación, para diferenciarla de los procesos reactivos e inelásticos.

Cuando la reacción ha tenido lugar, y la molécula final es AB, por ejemplo, se debe verificar que:

$$\left[\frac{m_B M}{(m_A + m_C)(m_A + m_B)} \right]^2 \sum_{j=1}^3 Q_j^2 + \left(\frac{m_A}{m_A + m_B} \right)^2 \sum_{j=4}^6 Q_j^2 - \frac{2m_A m_B M}{(m_B + m_C)(m_A + m_B)^2} \sum_{j=1}^3 Q_j Q_{j+3} \geq \rho^2 \quad (4.24)$$

Las componentes del vector velocidad relativa final del átomo C con respecto a la molécula AB son:

$$V'_j = \left(\frac{M}{m_A + m_B} \right) \left[\frac{1}{m_C} P_j - \frac{1}{m_B + m_C} P_{j+3} \right], \quad (4.25)$$

donde $j = 1, 2, 3$ corresponden a las componentes x , y y z de V'_R , respectivamente.

La componente del momento angular de AB es:

$$\begin{aligned}
 J'_x = & \frac{m_A m_C}{(m_A + m_B)(m_B + m_C)} (Q_2 P_3 - Q_3 P_2) \\
 & + \frac{m_B m_C M}{(m_A + m_B)(m_B + m_C)} (Q_2 P_6 - Q_3 P_5) \\
 & \quad + \frac{m_A}{m_A + m_B} (Q_5 P_3 - Q_6 P_2) \\
 & + \frac{m_B M}{(m_A + m_B)(m_B + m_C)} (Q_5 P_6 - Q_6 P_5), \quad (4.26)
 \end{aligned}$$

J'_y y J'_z se calculan con ecuaciones similares. La energía vibro-rotacional de AB, que no está cuantizada debido a que ha sido calculada clásicamente, es:

$$\begin{aligned}
 E'_{v,J} = & \frac{m_A}{2m_B(m_A + m_B)} \sum_{j=1}^3 P_j^2 + \frac{m_B M^2}{2(m_A + m_B)m_A(m_B + m_C)^2} \sum_{j=4}^6 P_j^2 \\
 & + \frac{M}{(m_A + m_B)(m_B + m_C)} \sum_{j=1}^3 P_j P_{j=3} + v_{AB}(r'_1), \quad (4.27)
 \end{aligned}$$

donde $V_{AB}(r'_1)$ es la energía potencial de la molécula diatómica AB obtenida del ajuste y r'_1 es la distancia internuclear final. Si la molécula formada fuera AC, se puede obtener una expresión análoga. En el caso en que no ocurra reacción alguna, o sea, que la molécula final sea BC, las expresiones son incluso más simples y pueden obtenerse de las de las definiciones de Q_j y P_j .

4.5. Cálculo de la probabilidad de reacción y de la sección eficaz

Para calcular la sección eficaz, σ_r y la probabilidad de reacción, P_r , de un canal específico de la reacción A+BC, debe analizarse un conjunto suficientemente grande de trayectorias y promediarse adecuadamente sobre las condiciones iniciales. Las condiciones iniciales deben elegirse de forma que se muestree uniformemente el espacio de fase del sistema. Por ejemplo, consideremos la probabilidad de la reacción A + BC \rightarrow AB + C en función de todas las condiciones iniciales: $P_r(E_{col}, v, j, b, \delta, \theta, \varphi, \eta)$. Su valor es el obtenido del cálculo de una trayectoria. Para una única colisión que acabe en el canal AB + C, vale 1 y 0 para los otros. Para obtener la probabilidad de reacción en función de E_{col}, v, j , es necesario integrar sobre el resto de condiciones

iniciales:

$$P_r(E_{col}, v, j) = \frac{1}{(2\pi)^3 b_{max}^2} \int_{b=0}^{\infty} b db \int_{\theta=0}^{\pi} \sin \theta d\theta \int_{\varphi=0}^{2\pi} d\varphi \int_{\delta=0}^{2\pi} d\delta \quad (4.28)$$

$$\times \int_{\eta=0}^{2\pi} d\eta P_r(E_{col}, v, j, b, \delta, \theta, \varphi, \eta)$$

Si las condiciones iniciales han sido muestreadas suficientemente bien, esta integral se puede calcular utilizando un método de Monte Carlo. De esta forma, la integral se puede aproximar a:

$$P_r(E_{col}, v, j) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_r(E_{col}, v, j)}{N(E_{col}, v, j)}, \quad (4.29)$$

donde N es el número de trayectorias que pueden conducir a cualquier canal de productos y N_r aquellas que conducen al AB + C. En la práctica N es un número finito y sólo se puede obtener un valor aproximado de $P_r(E_{col}, v, j)$. Evidentemente, mientras mayor sea N , más exacto es el valor de $P_r(E_{col}, v, j)$. La desviación estándar asociada al método de Monte Carlo está dada por:

$$s \approx \frac{N_r}{N} \sqrt{\frac{N - N_r}{N_r N}} \quad (4.30)$$

Computacionalmente, esto significa que hay que contar cuántas trayectorias que acaban en el canal r , empiezan con una velocidad V_R , con un estado vibro-rotacional (v, J) y ocurren para un parámetro de impacto igual a b . Ese número es $N_r(V_R, J, v, b)$ y $N(V_R, J, v, b)$ es el total de todas las trayectorias (que acaban en cualquier canal), que cumplan con V_R, J, v y b . De esa forma, la probabilidad $P_r(V_R, J, v, b)$ se calcula dividiendo $N_r(V_R, J, v, b)$ por $N(V_R, J, v, b)$.

Una vez que se conoce la probabilidad de reacción, se puede extraer la sección eficaz total por la relación:

$$\sigma_r(E_{col}, v, j) = \pi b_{max}^2 P_r(E_{col}, v, j), \quad (4.31)$$

o lo que es lo mismo:

$$\sigma_r(V_R, J, v) = (\pi b_{max}^2) \lim_{N \rightarrow \infty} [N_r(V_R, J, v) / N(V_R, J, v)]. \quad (4.32)$$

b_{max} es el valor máximo de b , tal que $P_r(V_R, J, v, b) = 0$ para $b > b_{max}$, o sea, es el máximo valor del parámetro de impacto para el que ocurre la reacción.

La desviación estándar es igual a:

$$s = \sigma_r(V_R, J, v) \sqrt{\frac{N - N_r}{N_r N}} \quad (4.33)$$

La sección eficaz total depende del cuadrado de b , como se puede ver en la ecuación 4.31. Por tanto, hay que hacer un muestreo aleatorio y uniforme no de b , sino de b^2 . Para ello se utiliza la función $b = \sqrt{\text{ran}(\text{seed})} b_{max}$, que toma valores entre 0 y b_{max} , distribuida uniformemente en b^2 .

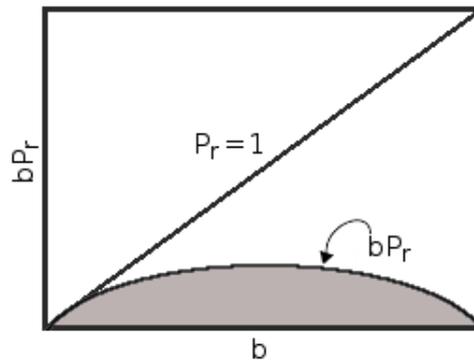


Figura 4.2: Representación esquemática (según el método de Monte Carlo) de la integral de probabilidad de reacción, P_r , por el parámetro de impacto, b .

El procedimiento de Monte Carlo para promediar a valores fijos de V_R , j y v se ilustra en la figura 4.2. La curva más baja es una representación esquemática de $bP(V_R, J, v, b)$ vs b . La elección de las configuraciones iniciales del sistema de tres átomos, consiste en escoger aleatoriamente un punto en el área delimitada por las líneas $bP_r = 0$, $P_r = 1$ y $b = b_{max}$. Si para una trayectoria en particular la reacción ocurre, la configuración inicial corresponderá a un punto dentro de la zona sombreada.

4.6. Comprobación de las trayectorias

Para comprobar que las trayectorias generadas a partir de las condiciones iniciales analizadas anteriormente, son correctas, se hacen varias comprobaciones. Una de ellas es la estabilidad de las constantes de movimiento, como la energía total o el momento angular total. Cuando hay variaciones en estas magnitudes, es indicativo de errores numéricos de redondeo o de la programación del método. Sin embargo, esta comprobación no es suficiente. Además se debe ejecutar la trayectoria desde el estado final hasta el inicial obteniéndose los mismos estados intermedios, con una determinada precisión.

Capítulo 5

Colisiones de hidrógeno molecular con un átomo de oro

En este capítulo se presenta el estudio de la reactividad de los sistemas $\text{Au}^q + \text{H}_2$ ($q = 0, \pm 1$), para entender los mecanismos de reacción de moléculas de hidrógeno con sistemas nanoestructurados de oro, partiendo del más pequeño: el átomo aislado. La reacción de la molécula de H_2 con un átomo de Au, debe tener características que se manifiesten en sistemas mayores, como se verá en el capítulo siguiente. Se presenta el estudio de la reactividad en función de la carga.

Para ello se calcularon las Superficies de Energía Potencial global de estos sistemas, neutro, catiónico y aniónico, y se analizó la dinámica cuasiclásica de ellas y sus variantes isotópicas deuteradas.

5.1. Superficies de Energía Potencial

En esta sección se presenta la descripción de las Superficies de Energía Potencial del estado fundamental adiabático necesarias para el estudio de las reacciones $\text{Au}^q + \text{H}_2$ ($q = 0, \pm 1$).

Los cálculos de estructura electrónica se han realizado con el paquete de programas MOLPRO [59]. Para el átomo de hidrógeno utilizamos un conjunto de funciones de base triple zeta de valencia de Dunning [89], aug-cc-pVTZ, aumentada con funciones difusas optimizadas para describir de forma correcta la correlación electrónica en la molécula de hidrógeno. En el caso del átomo de oro es importante tener en cuenta los efectos relativistas. Por tal motivo, usamos una base de gaussianas de un electrón, ECP60MDF, del grupo de pseudopotenciales de Stuttgart [96]. Esta base describe los 60 electrones internos del Au con un potencial efectivo relativista

y los restantes 19 (8 son internos, $5s^25p^6$ y 11 de valencia, $5d^{10}6s^1$), con una base de gaussianas, $(12s12p9d3f2g)/[6s6p4d3f2g]$. El espacio usado en el cálculo final es *spdf*.

El cálculo de las Superficies de Energía Potencial se ha realizado con el método MRCI. Las configuraciones de referencia utilizadas en el cálculo MRCI se obtienen utilizando el método Multiconfiguracional, en concreto se ha realizado un CASSCF optimizando simultáneamente varios estados electrónicos, como se especificará más adelante.

Para analizar qué espacio activo es necesario usar en el CASSCF, hemos estudiado primero el átomo de oro aislado. En este caso el espacio activo por defecto que usa MOLPRO, corresponde con los orbitales internos ($5s5p$) y de valencia ($5d6s$). Con este espacio activo se pueden describir correctamente, tanto el estado fundamental ($5d^{10}6s^1$), que es un 2S , como el primero excitado ($5d^96s^2$), que es un 2D . En cálculos preliminares en el sistema AuH_2 , hemos comprobado la necesidad de incluir también el siguiente estado electrónico excitado del átomo de oro, 2P , correspondiente a la configuración electrónica $5d^{10}6p$. Por tanto, es necesario incluir en el espacio activo los orbitales $6p$.

Conf. elec.	Término espectral	J	Nivel Teo. (cm^{-1})	Nivel Exp. (cm^{-1})
$5d^{10}6s$	2S	1/2	0	0.00
$5d^96s^2$	2D	5/2	8840	9161.177
		3/2	21285	21435.191
$5d^{10}6p$	$^2P^o$	1/2	37496	37358.991
		3/2	41379	41174.613

Tabla 5.1: Comparación de niveles de energía del átomo de Au neutro, calculados a nivel MRCI con resultados experimentales [154]. Se toma el estado 2S como referencia.

Debido a que MOLPRO utiliza solamente grupos puntuales de simetría abelianos, para realizar el cálculo de los estados atómicos hemos utilizado el grupo puntual D_{2h} , que nos permite asignar el número cuántico L . Así, los resultados obtenidos para el primer estado excitado (2D), de 13818 cm^{-1} y para el segundo estado excitado (2P), de 40085 cm^{-1} están en buen acuerdo con los experimentales, 14070.8 cm^{-1} y 39902.7 cm^{-1} , respectivamente. También hemos calculado los acoplamientos espín-órbita para obtener los desdoblamientos de los niveles, utilizando el hamiltoniano de Breit-Pauli [155]. En la tabla 5.1 se muestra el acuerdo de los resultados obtenidos con los experimentales, obtenidos de la página web del *National Institute of Standards and Technology*, NIST [154]. La diferencia entre los valores teóricos y experimentales de

los niveles de energía es de aproximadamente 200 cm^{-1} , que representa un 2% de error en el peor de los casos, lo que se puede considerar pequeño.

Una vez decidido el espacio activo que se va a utilizar para el átomo de oro, hemos extendido este resultado al AuH_2 . Así, utilizamos los mismos orbitales agregando una capa s por cada átomo de hidrógeno. En el caso de un sistema triatómico el grupo puntual de menor simetría es el C_s y, por tanto, es el que hemos utilizado en todos los cálculos, para evitar “saltos” debidos a diferentes grados de convergencia al usar espacios diferentes de simetría diferente. Veremos más adelante que en algunos casos de configuraciones con mayor simetría, hemos realizado cálculos con el grupo puntual C_{2v} , que nos permitirán analizar las intersecciones cónicas entre varios estados electrónicos. Ya hemos visto en el caso del átomo de oro que el espacio activo que necesitamos para describir los estados atómicos 2S , 2D y 2P es $5s5p-5d6s6p$. De acuerdo con la tabla de correlación entre los distintos grupos puntuales, tabla 5.2, estos corresponden con 9 orbitales de la representación irreducible A' y 4 de la A'' . Si añadimos un orbital s por cada uno de los átomos de hidrógeno, el resultado final es un espacio activo con $11A'$ y $4A''$, tal y como se muestra en la tabla 5.3.

K_h	D_{2h}	C_{2v}	C_s
S_g	A_g	A_1	A'
P_u	B_{1u}, B_{2u}, B_{3u}	A_1, B_1, B_2	$2A', A''$
D_g	$2A_g, B_{1g}, B_{2g}, B_{3g}$	$2A_1, B_1, B_2, A_2$	$3A', 2A''$

Tabla 5.2: Tabla de correlaciones entre los grupos puntuales de simetría K_h , D_{2h} , C_{2v} y C_s .

	Au		H	
	internos	activos	internos	activos
A'	$s(1), p(2)$	$d(3), s(1), p(2)$		$s(2)$
A''	$p(1)$	$d(2), p(1)$		

Tabla 5.3: Distribución de los orbitales $5s5p|5d6s6p$ del oro y $1s$ de cada hidrógeno, en el sistema AuH_2 para cada representación irreducible del grupo puntual de simetría C_s .

En los tres sistemas estudiados, $\text{Au}+\text{H}_2$, Au^++H_2 y Au^-+H_2 , calculamos el CASSCF del neutro ($\text{Au}+\text{H}_2$) para 21 electrones, con el espacio activo $11A'$ y $4A''$. A continuación realizamos el cálculo MRCI utilizando los orbitales moleculares obtenidos en el cálculo CASSCF, y recalculando las configuraciones de referencia para el número de electrones y la multiplicidad correspondiente, 21, 20 y 22 electrones para el $\text{Au}+\text{H}_2$, Au^++H_2 y Au^-+H_2 , respectivamente. Además, redujimos el

espacio activo en el MRCI a 10 orbitales en la representación irreducible A' , porque hemos comprobado que el siguiente orbital de simetría A' no estaba ocupado en ninguna de las configuraciones de referencia. Finalmente, aplicamos la corrección de Davidson [79], a las energías finales para corregir el problema de la consistencia en tamaño.

5.1.1. El sistema Au+H₂.

En esta sección presentamos las Superficies de Energía Potencial global del sistema AuH₂, que nos permitirán estudiar la reacción endoérgica,



Calculamos los puntos *ab initio* necesarios para obtener esta superficie en una malla en coordenadas de Jacobi, definidas por el vector \mathbf{r} entre los dos átomos de hidrógeno y el vector \mathbf{R} que apunta desde el centro de masas de la molécula de hidrógeno al átomo de oro, como se muestra en la figura 5.1.

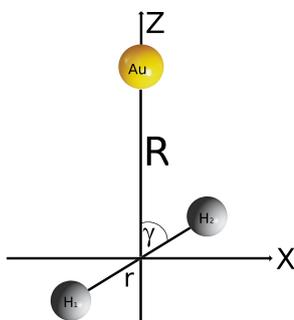


Figura 5.1: Esquema del sistema Au+H₂ en coordenadas de Jacobi de reactivos.

Definimos la malla por los módulos r y R de los vectores de Jacobi y el ángulo γ , definido como: $\cos \gamma = \mathbf{r} \cdot \mathbf{R}/rR$, donde

$$r = 0.4 - 5.0 \text{ \AA} \text{ (22 valores)}$$

$$R = 0.0 - 5.0 \text{ \AA} \text{ (12 valores)}$$

$$\gamma = 0 - \pi/2 \text{ (9 valores).}$$

Ajustamos un total de 1763 puntos para el ajuste de la Superficie de Energía Potencial del estado fundamental. Para ajustar los puntos, usamos el método GFIT3C [136], que fue desarrollado por Aguado & Paniagua y está descrito en la sección 3.2.

El valor de la desviación cuadrática media del ajuste (*rms*, del Inglés *root mean square*) es 0.038 eV (0.88 kcal/mol).

El análisis de la distribución del error en función de la energía puede dar una idea de la bondad del ajuste. Lo ideal es que el error sea lo más pequeño posible en el rango de energías ajustadas, siendo aceptable un valor del orden de 0.04 eV (~ 1 kcal/mol). En la figura 5.2 se muestra la distribución de los residuos del ajuste con la energía *ab initio* ($E_{ab\ initio} - E_{ajuste}$), en función de esta última. En la figura 5.3 se representa la energía *ab initio* en función de la energía ajustada. En un ajuste ideal, esta representación debería ser una línea recta de pendiente uno, de tal manera que el ajuste reprodujera exactamente los puntos *ab initio*. En dicha figura esta línea ideal está indicada en color verde y, como se puede apreciar, los puntos están centrados alrededor de ella, incluso para los valores de mayor energía.

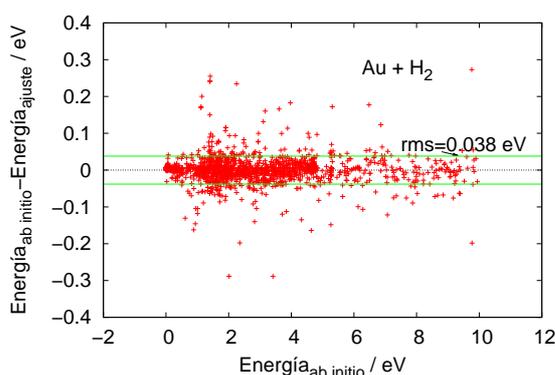


Figura 5.2: Residuos de la energía del ajuste con respecto a los puntos *ab initio* en cada punto usado en el ajuste del sistema Au + H₂.

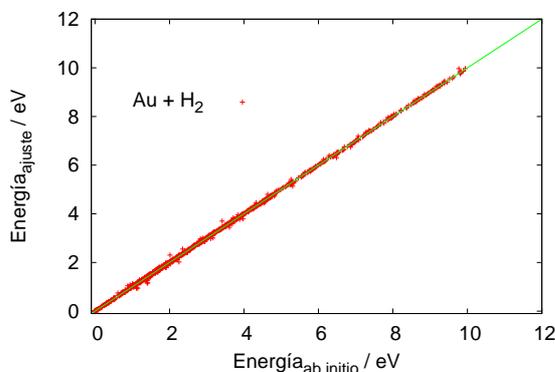


Figura 5.3: Energía *ab initio* en función de la energía del ajuste en cada punto usado el ajuste del sistema Au + H₂.

Las curvas de energía potencial de las moléculas diatómicas del sistema, AuH y H₂, se ajustaron a 52 y 74 puntos *ab initio*, respectivamente. El *rms* del ajuste de la curva de energía potencial de la molécula diatómica AuH es igual a 0.001 eV (0.03 kcal/mol) y el de la molécula H₂ igual a 0.002 eV (0.04 kcal/mol), ambos suficientemente pequeños. En la figura 5.4 se muestran las curvas ajustadas y los niveles vibracionales de estas diatómicas, calculadas resolviendo la ecuación de Schrödinger para el movimiento nuclear, utilizando las masas atómicas. La diferencia de energía entre los mínimos de las dos curvas, D_e , es de 1.66 eV, mientras que disminuye a 1.53 eV si se incluyen las energías del punto cero, D_0 . Este valor corresponde con la entalpía de la reacción, siendo esta endotérmica.

Con el fin de representar las asíntotas correspondientes a reactivos y productos, en la figura 5.4 se muestran realmente los sistemas H₂($X^2\Sigma_g^+$) + Au(2S) y AuH($^2\Sigma^+$) + H(2S). Los niveles vibracionales de H₂ están en 0.27 eV (2177.7 cm⁻¹), 0.79 eV (6371.8 cm⁻¹) y 1.28 eV (10324 cm⁻¹), para $\nu = 0, 1, 2$, respectivamente, que concuerdan con los reportados en el trabajo de Kolos y Wolniewicz [156], de 2179.3 cm⁻¹, 6340.4 cm⁻¹ y 10266.4 cm⁻¹, para $\nu = 0, 1, 2$, respectivamente. Los primeros niveles vibracionales de la molécula AuH están en 0.140 eV (1129 cm⁻¹), 0.410 eV (3307 cm⁻¹) y 0.670 eV (5404 cm⁻¹), para $\nu = 0, 1, 2$, respectivamente. La concordancia con los resultados experimentales de Rajamanickam *et al.* [157], 0.142 eV (1142 cm⁻¹), 0.417 eV (3360 cm⁻¹) y 0.681 eV (5492 cm⁻¹), es bastante buena.

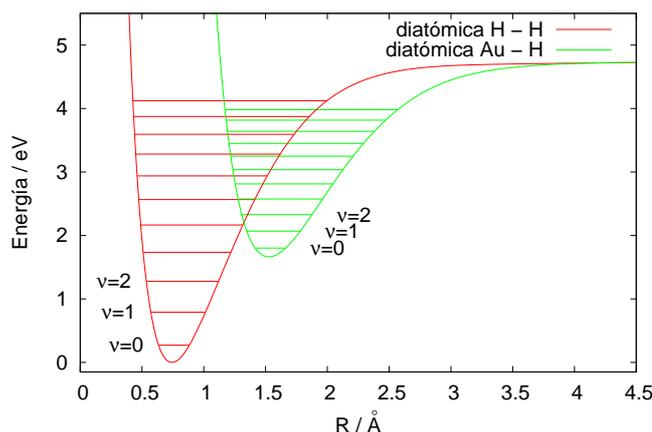


Figura 5.4: Curva de energía de las diatómicas AuH y H₂ y niveles vibracionales de la Superficie de Energía Potencial ajustada para el sistema Au+H₂.

La energía de disociación, teniendo en cuenta la energía del punto cero, D_0 , es igual a 4.47 eV para el H₂, similar al resultado experimental de Herzberg [158] de 4.478 eV. Para el AuH $D_0 = 2.94$ eV, que es menor que el resultado experimental

reportado en el artículo de Lenthe *et al.* [159], de 3.36 eV para el AuH y similar al de 2.89 eV publicado en el trabajo de Guitou-Guichemerre y Chambaud [160], que realiza un cálculo MRCI con corrección de Davidson.

La geometría de los puntos estacionarios, en términos de distancias de enlace, ángulos y energías se muestran en la tabla 5.4. Todas las geometrías se indican en coordenadas de Jacobi de reactivos, excepto los productos, que se indican en coordenadas de Jacobi de productos (en este caso r es la distancia AuH). La distancia de equilibrio AuH, como se indica, es igual a 1.53 Å, valor próximo a los publicados en los artículos [161] de 1.545 Å y en [162] de 1.528 Å.

Tabla 5.4: Puntos estacionarios de la PES ajustada del estado fundamental del Au+H₂. Las distancias y ángulos corresponden a coordenadas de Jacobi de reactivos, salvo en los productos que son coordenadas de Jacobi de productos.

Puntos estacionarios	$r/\text{Å}$	$R/\text{Å}$	θ/grados	energía/eV
Reactivos: Au(² S) + H ₂ (X ¹ Σ _g ⁺)	0.74	0.00
Mínimo de Entrada	0.76	3.47	0.0	-0.03
Estado de Transición	2.23	1.35	80.0	1.18
Mínimo de Inserción	1.65	1.65	0	0.84
Productos: AuH(¹ Σ ⁺) + H(² S)	1.53	1.66
Productos: H(² S) + Au(² S) + H(² S)	∞	∞	...	4.74

En la figura 5.5 se muestran las características topológicas fundamentales de la superficie ajustada. Tanto en esta sección como en las siguientes, hemos tomado el cero de energía en en la configuración donde el oro está alejado de la molécula de hidrógeno, a 5 Å y los átomos de hidrógeno está separados por la distancia de equilibrio de esta diatómica, 0.74 Å.

En el panel superior izquierdo se muestra el camino de mínima energía que conecta los reactivos Au(²S) + H₂(X¹Σ_g⁺), con la inserción del átomo de Au en la molécula de H₂, en función de la distancia R . En el canal de entrada se observa un pequeño pozo de ≈ 0.03 eV de profundidad. La energía aumenta monótonamente mientras el átomo de oro se inserta entre los dos átomos de hidrógeno. Hay un estado de transición en $R \simeq 1.5$ Å. A partir de este punto la energía disminuye, formándose un pozo en una configuración isósceles a $\gamma = \pi/2$, en una geometría C_{2v}, de profundidad de ≈ 0.7 eV por encima de los reactivos Au + H₂. En los paneles inferiores de la figura 5.5 se muestran los contornos de energía de la Superficie de Energía Potencial del estado fundamental a diferentes ángulos, en coordenadas de

Jacobi de reactivos. Se puede ver que el camino de mínima energía está prácticamente representado en el corte correspondiente a $\gamma = \pi/2$. El átomo de oro se acerca a la molécula de hidrógeno que se mantiene a la distancia de equilibrio (ver tabla 5.4), hasta una distancia $R \simeq 2 \text{ \AA}$. En este punto la molécula de hidrógeno comienza a abrirse para permitir la inserción del oro. El estado de transición se puede ver en este corte a $R = 1.35 \text{ \AA}$.

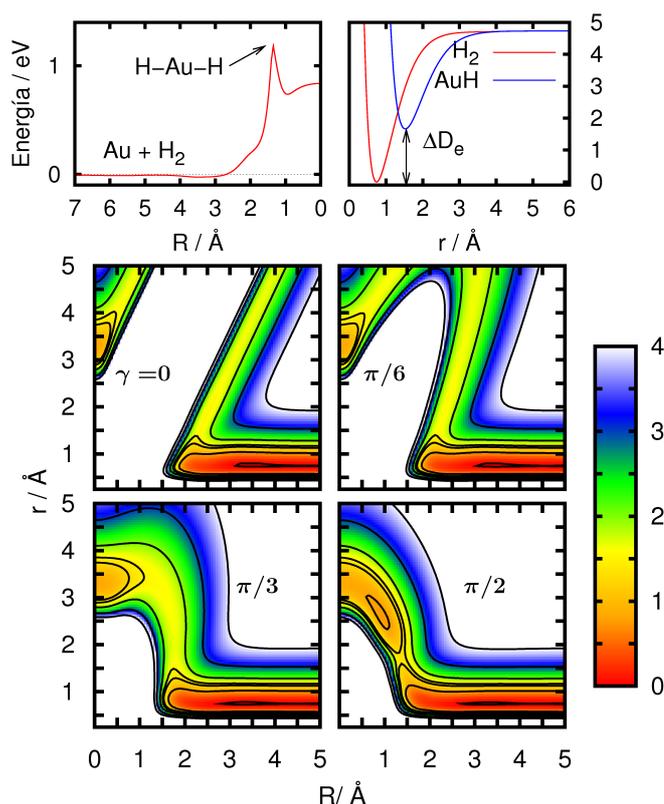


Figura 5.5: Panel superior izquierdo: camino de mínima energía de la PES del estado fundamental $^2A'$ del AuH_2 que conduce desde reactivos hasta la inserción en configuración colineal. Panel superior derecho: curvas de energía de las diatómicas H_2 y AuH . Paneles inferiores: contornos de energía de la PES en función de las coordenadas de Jacobi para los ángulos $\gamma = 0$, $\gamma = \pi/6$, $\gamma = \pi/3$ y $\gamma = \pi/2$. Los contornos corresponden a 0, 0.8, 1.3, 1.5, 2, 3, y 4 eV.

Analizando el corte a 0 grados se puede ver que hay otro mecanismo de reacción. Su camino de mínima energía está representado en la figura 5.6. Por tanto, podemos decir que hay dos caminos de reacción posibles, uno directo en la configuración lineal (ver figura 5.6) y otro indirecto, donde se forma un complejo antes de formarse los productos (ver figura 5.6). El complejo se forma aproximadamente a la altura de la coordenada de reacción número 17 del camino de mínima energía, representado en color azul en la figura 5.6. En el camino directo se alcanza el canal de productos,

$\text{AuH}(^1\Sigma^+) + \text{H}(^2S)$, sin necesidad de que el átomo de oro se inserte entre los de hidrógeno. La coordenada de reacción se define como la longitud del arco de la curva [163]. En la figura 5.6 coincide aproximadamente con la suma de las coordenadas internas del sistema. A partir de aquí, todos los caminos de mínima energía que se representen en función de una coordenada de reacción de unidades arbitrarias, esta estará definida de igual forma.

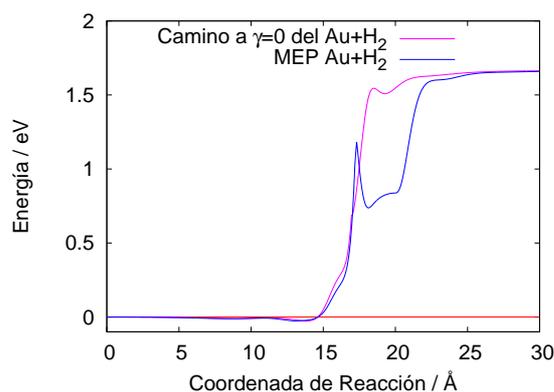


Figura 5.6: Camino de mínima energía comparado con el camino de reacción en geometría colineal $\gamma = 0$ del sistema $\text{Au}+\text{H}_2$.

El canal de productos $\text{AuH}+\text{H}$, está a una energía de 1.66 eV. En este punto, el oro se enlaza con uno de los hidrógenos y se mantiene a la distancia de equilibrio del AuH , 1.53 Å.

5.1.2. El sistema $\text{Au}^+ + \text{H}_2$.

En esta sección presentamos la Superficie de Energía Potencial global del sistema AuH_2^+ , que nos permitirá estudiar la reacción endoérgica,



Para el cálculo de los puntos *ab initio* necesarios para obtener esta superficie, hemos seguido el mismo esquema que el usado en la superficie de la sección anterior (ver 5.1.1). En este caso hemos ampliado la malla en la que se han realizado los cálculos, lo que nos ha permitido utilizar un total de 9043 puntos para el ajuste de la PES del estado fundamental. El *rms* del ajuste es 0.062 eV (1.4 kcal/mol).

En las siguientes figuras mostramos un análisis de la distribución del error en función de la energía. Así en la figura 5.7 se muestra la distribución de los residuos del ajuste respecto de la energía *ab initio* ($E_{ab\ initio} - E_{ajuste}$), en función de esta

última. En la figura 5.8 se representa la energía *ab initio* en función de la energía ajustada, además la línea de color verde representa el comportamiento ideal. Se puede ver que la desviación que tienen es pequeña, incluso para valores de energía por encima de la disociación en tres átomos.

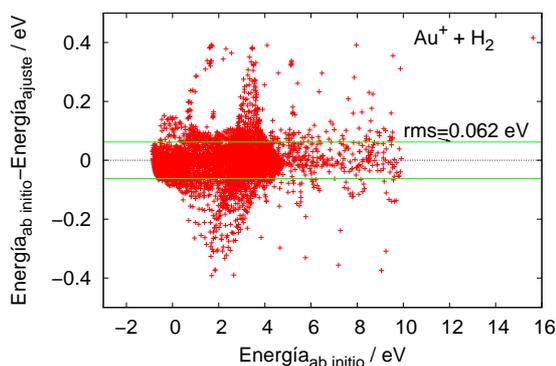


Figura 5.7: Residuos de la energía del ajuste con respecto a los puntos *ab initio* en cada punto usado en el ajuste del sistema $\text{Au}^+ + \text{H}_2$.

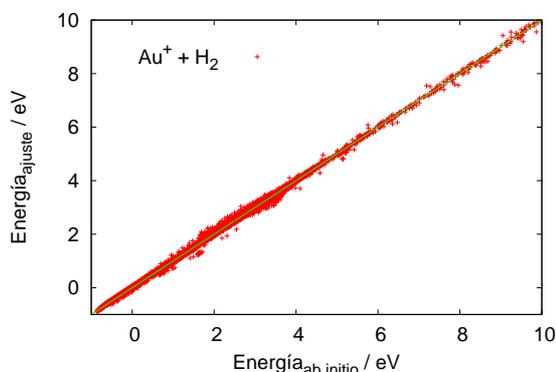


Figura 5.8: Energía *ab initio* contra energía del ajuste en cada punto usado en el ajuste del sistema $\text{Au}^+ + \text{H}_2$.

Las curvas de energía potencial de las moléculas diatómicas del sistema, AuH^+ y H_2 , se ajustaron a 114 y 109 puntos *ab initio*, respectivamente. El *rms* del ajuste de la curva de energía potencial de la molécula diatómica AuH^+ es igual a 0.0049 eV (0.11 kcal/mol) y el de la molécula H_2 igual a 0.0026 eV (0.060 kcal/mol), ambos suficientemente pequeños.

En la figura 5.9 se muestran las curvas ajustadas y los niveles vibracionales de estas diatómicas. La diferencia de energía entre los mínimos de ambas es de $D_e = 2.79$ eV, mientras que $D_0 = 2.66$ eV tomando en cuenta las energías del punto

cero. En este sistema, como en los otros dos, este valor corresponde con la entalpía de la reacción. Los niveles vibracionales del AuH^+ están en 0.140 eV (1129 cm^{-1}), 0.400 eV (3226 cm^{-1}) y 0.650 eV (5243 cm^{-1}) para $\nu = 0, 1, 2$, respectivamente.

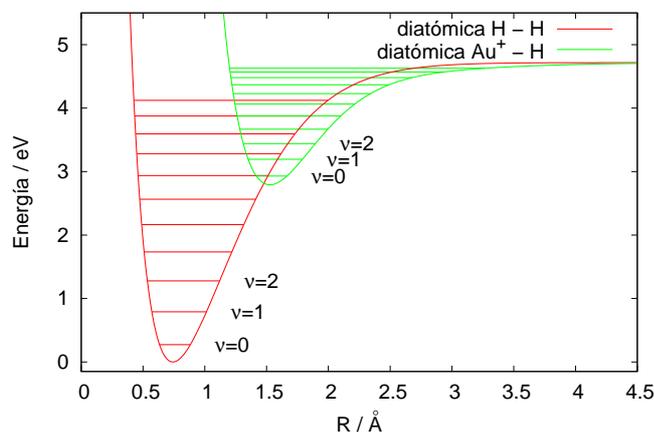


Figura 5.9: Curva de energía de las diatómicas AuH^+ y H_2 y niveles vibracionales de la Superficie de Energía Potencial ajustada para el sistema Au^++H_2 .

Las energías de disociación, D_0 , para el H_2 y el AuH^+ son 4.44 eV y 1.79 eV, respectivamente, teniendo en cuenta la corrección de la energía del punto cero. Estos valores son muy parecidos a los publicados en el artículo del grupo del profesor Armentrout [164] de 4.505 eV para el H_2 y en el rango entre 1.26 eV y 2.08 eV para el AuH^+ . Los resultados experimentales son de 4.478 eV para el H_2 y (2.13 ± 0.11) eV para el AuH^+ [164].

En la tabla 5.5 se muestran la geometría de los puntos estacionarios en términos de las coordenadas de Jacobi, así como las energías de cada uno de ellos.

Tabla 5.5: Puntos estacionarios de la PES ajustada del estado fundamental del Au^++H_2 . Las distancias y ángulos corresponden a coordenadas de Jacobi de reactivos, salvo en los productos que son coordenadas de Jacobi de productos.

Puntos estacionarios	$r/\text{Å}$	$R/\text{Å}$	θ/grados	energía/eV
Reactivos: $\text{Au}^+(^1S) + \text{H}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)$	0.74	0.00
Mínimo de Entrada	0.87	1.67	90.0	-0.91
Estado de Transición	1.33	1.42	90.0	-0.58
Máximo de Inserción	3.40	0.0	90.0	2.71
Productos: $\text{AuH}^+(^2\Sigma^+) + \text{H}(^2S)$	1.53	2.79
Productos: $\text{H}(^2S) + \text{Au}^+(^1S) + \text{H}(^2S)$	∞	∞	...	4.72

En la figura 5.10 se muestran las características topológicas fundamentales de la superficie ajustada. En el panel superior izquierdo se muestra el camino de mínima energía que conecta los reactivos $\text{Au}(^1S) + \text{H}_2(X^1\Sigma_g^+)$, con el estado de inserción del átomo de oro entre los dos de hidrógeno, en función de la distancia R . La energía disminuye monótonamente mientras el oro se acerca a la molécula de hidrógeno (R disminuye). En el canal de entrada de la Superficie de Energía Potencial aparece un mínimo con una profundidad de ≈ 0.91 eV y a una distancia $R = 1.67$ Å. Este valor es parecido al reportado en el artículo [165] de 0.87 eV. A continuación del pozo, la energía aumenta hasta que el oro se inserta entre los dos hidrógenos. En este punto hay una barrera o estado de transición.

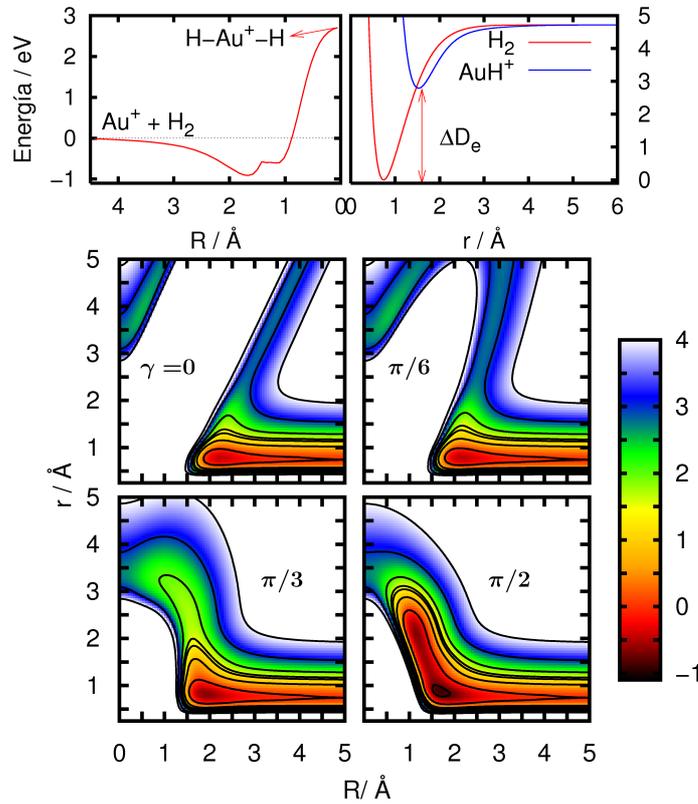


Figura 5.10: Panel superior izquierdo: camino de mínima energía de la PES del estado fundamental $^1A'$ del AuH_2^+ . Panel superior derecho: curvas de energía de las diatómicas H_2 y AuH^+ . Paneles inferiores: contornos de energía de la PES en función de las coordenadas de Jacobi para los ángulos $\gamma = 0$, $\gamma = \pi/6$, $\gamma = \pi/3$ y $\gamma = \pi/2$. Los contornos corresponden a -0.8 , 0 , 0.8 , 1.3 , 1.5 , 2 , 3 , y 4 eV.

En los paneles inferiores de la figura 5.10 se muestran contornos de energía de la Superficie de Energía Potencial a diferentes ángulos. En el corte de $\pi/2$ prácticamente se ve el camino de mínima energía que está en el panel superior izquierdo. En

el panel superior derecho se muestran las curvas de energías potencial de las asíntotas, es decir, reactivos $\text{Au}^+(^1S) + \text{H}_2(X^1\Sigma_g^+)$ y productos $\text{AuH}^+(^2\Sigma^+) + \text{H}(^2S)$.

El sistema AuH_2^+ tiene un pozo de inserción en el camino de entrada que no existe en el sistema neutro. Como se verá más adelante en la sección 6.2, los agregados de oro pequeños también tienen un mínimo en el canal de entrada en sitios con déficit de densidad de carga electrónica, asociados a una carga positiva local [166]. Esta carga positiva local, también pueden encontrarse en sistemas aniónicos o neutros, como consecuencia de la polarización de la densidad electrónica en agregados de oro, como se discutirá en la sección 6.2.

5.1.3. El sistema $\text{Au}^- + \text{H}_2$

En la presente sección presentamos la descripción de la Superficie de Energía Potencial global del sistema AuH_2^- , para el estudio de la reacción endoérgica,



En este caso hemos utilizado un total de 8102 puntos, calculados y ajustados según los métodos usados en la sección 5.1.1. El *rms* del ajuste es de 0.052 eV (1.2 kcal/mol).

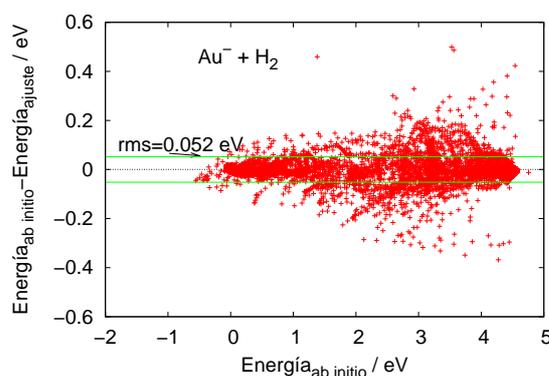


Figura 5.11: Residuos de la energía del ajuste con respecto a los puntos *ab initio* en cada punto usado en el ajuste del sistema $\text{Au}^- + \text{H}_2$.

En la figura 5.11 se muestra la distribución de los residuos del ajuste con la energía *ab initio* ($E_{ab\ initio} - E_{ajuste}$), en función de esta última. Se puede ver que la desviación va aumentando con la energía. Es decir, los puntos de menor energía están mejor ajustados. Esto asegura que zonas importantes, como la entrada y la inserción, estarán especialmente bien descritas en la dinámica. En la figura 5.12 se representa

la energía *ab initio* en función de la energía ajustada. En ella se puede ver que los puntos están bastante centrados alrededor de la línea recta de pendiente uno, sobre todo en las energías más pequeñas, lo cual se corresponde con el comportamiento de la figura anterior.

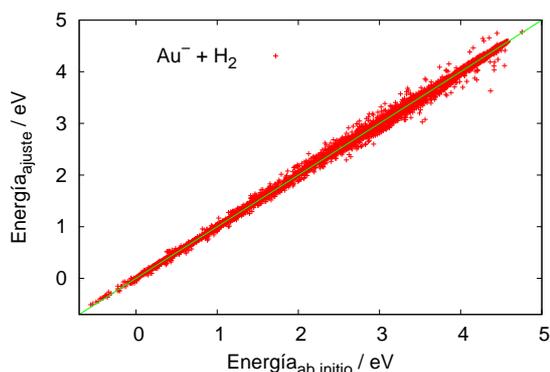


Figura 5.12: Energía *ab initio* contra energía del ajuste en cada punto usado en el ajuste del sistema $\text{Au}^- + \text{H}_2$.

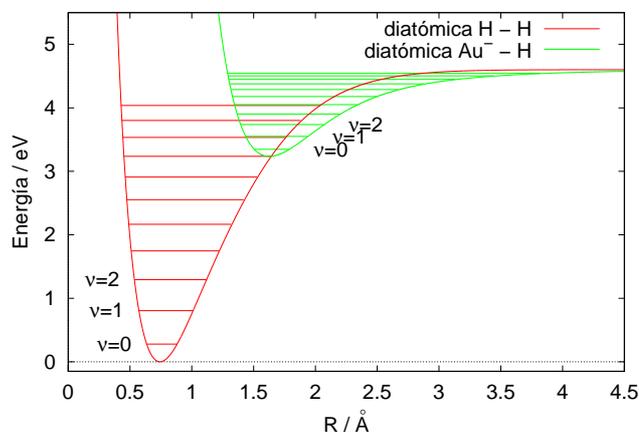


Figura 5.13: Curva de energía de las diatómicas AuH^- y H_2 y niveles vibracionales de la Superficies de Energía Potencial ajustada para el sistema $\text{Au}^- + \text{H}_2$.

Las curvas de energía potencial de las moléculas diatómicas del sistema, AuH^- y H_2 , se ajustaron a 45 y 55 puntos *ab initio*, respectivamente. El *rms* del ajuste de la diatómica AuH es igual a 0.0039 eV (0.090 kcal/mol) y el de la H_2 igual a 0.018 eV (0.42 kcal/mol), ambos suficientemente pequeños. En la figura 5.13 se muestran las curvas ajustadas y los niveles vibracionales de estas. La diferencia de energía entre la energía del mínimo de ambas curvas, es $D_e = 3.23$ eV, mientras que si

tomamos en cuenta la energía del punto cero, disminuye a $D_0 = 3.19$ eV, valor que corresponde con la endotermicidad de la reacción. Los niveles vibracionales del AuH^- están en 3.46 eV (27907 cm^{-1}), 3.67 eV (29601 cm^{-1}) y 3.85 eV (31053 cm^{-1}), para $\nu = 0, 1, 2$, respectivamente.

Las energías de disociación, teniendo en cuenta la corrección del punto cero de energía, D_0 , para el H_2 y el AuH^- son 4.32 eV y 1.26 eV, respectivamente. Este último, es muy similar al obtenido experimentalmente en el artículo de Wu *et al.* [162], de 1.127 eV. La diferencia de energía entre los mínimos de los dos es igual a 3.06 eV.

En la tabla 5.6, se muestra la geometría de los puntos estacionarios en términos de las coordenadas de Jacobi, así como las correspondientes energías.

Tabla 5.6: Puntos estacionarios de la PES ajustada del estado fundamental del $\text{Au}^- + \text{H}_2$. Las distancias y ángulos corresponden a coordenadas de Jacobi de reactivos, salvo en los productos que son coordenadas de Jacobi de productos.

Puntos estacionarios	$r_{HH}/\text{Å}$	$R_{AuH}/\text{Å}$	θ/grados	energía/eV
Reactivos: $\text{Au}^-(^1S) + \text{H}_2(X^1\Sigma_g^+)$	0.74	0.00
Mínimo de Entrada	0.75	3.62	0.0	-0.07
Estado de Transición	1.15	1.48	90.0	2.49
Mínimo de Inserción	3.31	0.0	90.0	-0.49
Productos: $\text{AuH}^-(^2\Sigma^+) + \text{H}(^2S)$	1.63	3.23
Productos: $\text{H}(^2S) + \text{Au}^-(^1S) + \text{H}(^2S)$	∞	∞	...	4.60

En la figura 5.14 se muestran las características topológicas fundamentales de la superficie ajustada. En el panel superior izquierdo se muestra el camino de mínima energía que conecta los reactivos $\text{Au}^-(^1S) + \text{H}_2(X^1\Sigma_g^+)$, con la inserción del oro entre los átomos de hidrógeno, en función de la coordenada R . Hay un pequeño pozo en la entrada de ≈ 0.07 eV de profundidad. La energía aumenta monótonamente a medida que el oro se acerca a los hidrógenos. En $R \simeq 1.5 \text{ Å}$ hay un estado de transición de altura igual a 2.79 eV, donde el sistema está en una configuración en forma de T ($\gamma = \pi/2$). A partir de aquí la energía disminuye y alcanza el mínimo global de la superficie cuando ocurre la inserción del oro entre los dos hidrógenos. En el panel superior derecho se muestran las curvas de energía de las diatómicas, AuH^- y H_2 . En el panel inferior se muestran cortes a diferentes ángulos: $\gamma = 0, \pi/6, \pi/3$ y $\pi/2$, en coordenadas de Jacobi. Se puede ver que la mayor parte del camino, sobre todo a partir de $R \simeq 2 \text{ Å}$, está representado en el corte de $\gamma = \pi/2$. El estado de transición

se puede ver en $R \simeq 1.5 \text{ \AA}$ y $r \simeq 1.15 \text{ \AA}$.

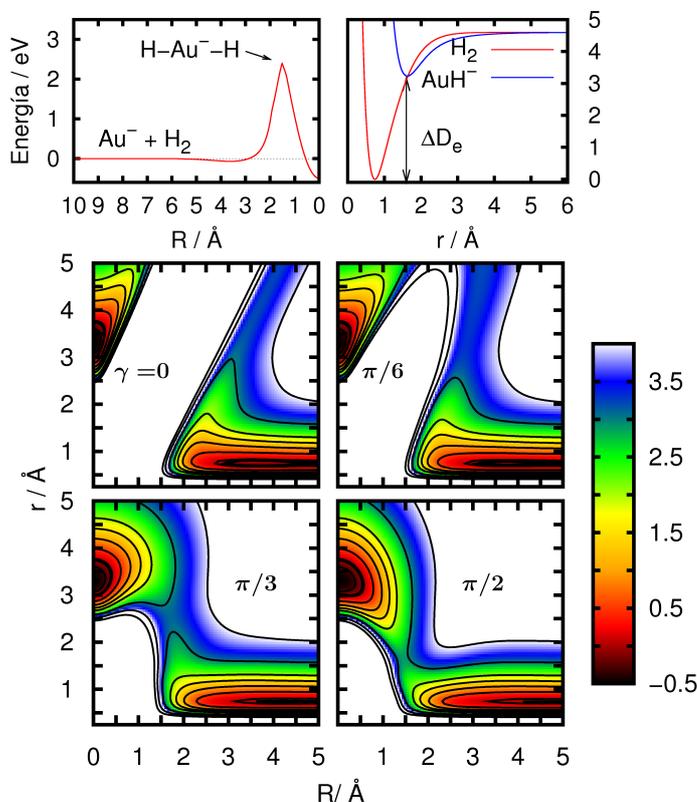


Figura 5.14: Panel superior izquierdo: camino de mínima energía de la PES del estado fundamental $^1A'$ del AuH_2^- . Panel superior derecho: curvas de energía de las diatómicas H_2 y AuH^- . Paneles inferiores: contornos de energía de la PES en función de las coordenadas de Jacobi para los ángulos $\gamma = 0$, $\gamma = \pi/6$, $\gamma = \pi/3$ y $\gamma = \pi/2$. Los contornos corresponden a -0.5 , -0.25 , -0.02 , 0.0 , 0.05 , 0.5 , 1.0 , 1.5 , 2.0 , 3.0 , 4.0 y 5.0 eV .

El estado de transición está a una energía de 2.49 eV por encima de los reactivos. La distancia de equilibrio AuH^- , como se indica en la tabla 5.6, es igual a 1.63 \AA , muy cercano a lo publicado en la artículo [162] del 1.632 \AA .

5.1.4. Comparación de los tres sistemas

En esta sección se comparan las Superficies de Energía Potencial de los estados fundamentales de los tres sistemas estudiados: $\text{Au} + \text{H}_2$, $\text{Au}^+ + \text{H}_2$ y $\text{Au}^- + \text{H}_2$. En la figura 5.15, se muestran los MEPs de las tres superficies obtenidas desde los reactivos, $\text{Au}^q + \text{H}_2$ ($q = 0, \pm 1$), hasta los productos, $\text{AuH}^q + \text{H}$. En los tres casos, las reacciones son endoérgicas, tal y como hemos visto en las secciones anteriores. Nótese que en la figura 5.15 el cero de energía se encuentra en el mínimo del canal

del reactivo para cada uno de los sistemas estudiados, con el fin de comparar las características de los tres sistemas.

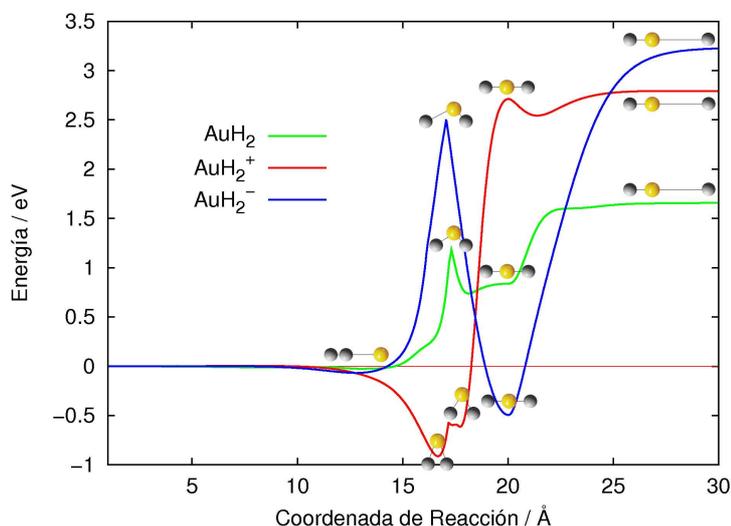


Figura 5.15: Camino de mínima energía de la disociación del H₂ en los sistemas: Au+H₂, Au⁺+H₂ y Au⁻+H₂.

El canal de entrada, en los tres sistemas estudiados, ocurre a energía prácticamente constante hasta que el átomo de oro se encuentra a una distancia entre 3 y 4 Å del centro de masas de la molécula de hidrógeno. A partir de este punto comienza la inserción del oro entre los dos hidrógenos para formar el enlace H-Au-H. Este proceso tiene lugar de forma diferente en cada uno de los tres sistemas.

En el caso del sistema neutro, hay un pequeño pozo en la entrada de -0.03 eV (ver figura 5.15), después una barrera de 1.18 eV, seguida de un pozo (mínimo local) que está a una altura de 0.74 eV. Posteriormente ocurre la inserción a 0.84 eV. En el catión, el pozo en el canal de entrada es mucho más profundo, -0.91 eV. La inserción está representada en el MEP por una barrera que está a una energía de 2.71 eV. En el anión hay un pozo de -0.07 eV, seguido de un estado de transición de 2.39 eV y a continuación un pozo en el punto de inserción, que corresponde al mínimo absoluto, a una energía de -0.49 eV.

Para entender qué está ocurriendo en la barrera que está presente en el sistema neutro y en el anión, analizamos los orbitales moleculares más relevantes a lo largo del MEP. El sistema neutro es representativo de los otros porque los orbitales moleculares se obtienen con un CASSCF, que como está explicado al inicio de este capítulo, proporciona los orbitales moleculares necesarios para el cálculo MRCI en los tres sistemas estudiados.

Con el fin de analizar la función de onda y teniendo en cuenta que el MEP corresponde esencialmente a configuraciones en forma de T, hemos realizado cálculos en el grupo puntual C_{2v} . Así, en la figura 5.16 se muestran las energías de los estados electrónicos más bajos a lo largo del MEP del estado fundamental, y que corresponden con tres estados de simetría A_1 y dos de simetría B_2 . En el panel superior hemos representado las energías de los orbitales $6a_1$, $2b_2$ y $3b_2$, que corresponden con los que cambian de ocupación a lo largo de la inserción.

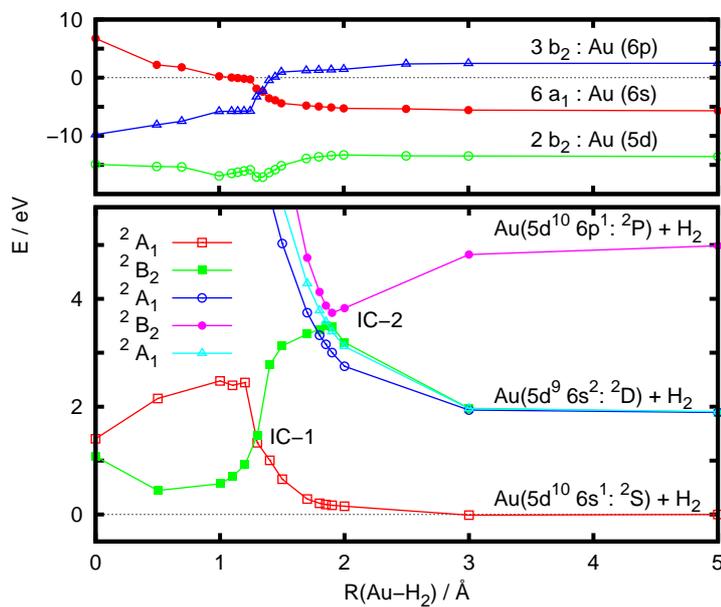


Figura 5.16: Panel inferior: energía de los estados a lo largo del MEP de inserción del Au en el H_2 en el grupo puntual C_{2v} . Por claridad, sólo se muestran los estados de simetría 2A_1 y 2B_2 . Panel superior: energía de los orbitales $6a_1$, $2b_2$ y $3b_2$ a lo largo del MEP.

A medida que el oro se acerca a la molécula de hidrógeno, aparece un estado de transición en el anión y en el neutro (ver figura 5.15), para una geometría correspondiente a $R \simeq 1.5 \text{ \AA}$. En las tablas 5.7 y 5.9 se puede ver que a partir de este punto se produce un cambio de ocupación en los orbitales. El $3b_2$ pasa de estar desocupado, a estar doblemente ocupado y el $5a_1$, pasa de estar doblemente ocupado a tener un electrón en el neutro y dos en el anión. En el sistema neutro se observa que en el estado electrónico fundamental este estado de transición es debido a un cruce entre dos estados de dos representaciones irreducibles distintas en el grupo puntual C_{2v} , uno correspondiente a la simetría 2A_1 y otro a la 2B_2 , que en el grupo puntual C_s pertenecen a la misma representación irreducible A' . Por tanto, el estado de transición es debido a una intersección cónica. En el panel inferior de la figura 5.16 este

punto de cruce está etiquetado como IC-1. En este caso el subespacio de intersección cónica es una línea tanto en el grupo puntual C_s como en el C_{2v} , como se discute en la sección 3.1.3.

En la figura 5.16 se muestra otra intersección cónica, etiquetada IC-2, entre dos estados excitados, en $R \approx 1.9 \text{ \AA}$, que está correlacionada con los estados atómicos $\text{Au}(^2P)$ y $\text{Au}(^2D)$. Los dos estados electrónicos involucrados en IC-2 pertenecen a la misma representación irreducible 2B_2 en el grupo puntual de simetría C_{2v} . Para comprobar que realmente existe una IC entre estos dos estados hemos buscado el punto de degeneración, encontrando una diferencia mínima del orden de 10^{-3} eV en C_{2v} en la geometría $r = 1.807 \text{ \AA}$, $R = 3.833 \text{ \AA}$ y $\gamma = \pi/2$.

Tabla 5.7: Configuraciones electrónicas y principales coeficientes de la expansión de la función de onda de los últimos estados electrónicos ocupados del AuH_2 , en el grupo puntual C_{2v} , para ilustrar los cruces de los estados 1^2A_1 , 1^2B_2 y 2^2B_2 .

Configuraciones ^(a)	1^2A_1	1^2B_2	2^2B_2
$R = 5.00 \text{ \AA}$			
$\dots (5a_1)^2(6a_1)^1(2b_2)^2(3b_2)^0$	0.953		
$\dots (5a_1)^2(6a_1)^2(2b_2)^1(3b_2)^0$		0.944	
$\dots (5a_1)^2(6a_1)^0(2b_2)^2(3b_2)^1$			0.913
$R = 1.80 \text{ \AA}$			
$\dots (5a_1)^2(6a_1)^1(2b_2)^2(3b_2)^0$	0.932		
$\dots (5a_1)^2(6a_1)^2(2b_2)^1(3b_2)^0$		-0.308	0.884
$\dots (5a_1)^2(6a_1)^0(2b_2)^2(3b_2)^1$		0.872	0.303
$R = 1.50 \text{ \AA}$			
$\dots (5a_1)^2(6a_1)^1(2b_2)^2(3b_2)^0$	0.933		
$\dots (5a_1)^2(6a_1)^0(2b_2)^2(3b_2)^1$		0.929	
$\dots (5a_1)^2(6a_1)^2(2b_2)^1(3b_2)^0$			0.891
$R = 0.50 \text{ \AA}$			
$\dots (5a_1)^1(6a_1)^0(2b_2)^2(3b_2)^2$	0.849		
$\dots (5a_1)^2(6a_1)^0(2b_2)^2(3b_2)^1$		0.935	
$\dots (5a_1)^2(6a_1)^0(2b_2)^1(3b_2)^2$			0.922

(a) Los \dots representan OMs doblemente ocupados en todos los estados: $(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(4a_1)^2(2b_1)^2(1a_2)^2$.

Tabla 5.8: Configuraciones electrónicas y principales coeficientes de la expansión de la función de onda de los últimos estados electrónicos ocupados del AuH_2^+ , en el grupo puntual C_{2v} , para ilustrar los cruces que se producen.

Configuraciones ^(a)	1^2A_1
$R = 8.01 \text{ \AA}$	
$\dots (5a_1)^2 (6a_1)^0 (2b_2)^2 (3b_2)^0$	0.966
$R = 1.67 \text{ \AA}$	
$\dots (5a_1)^2 (6a_1)^0 (2b_2)^2 (3b_2)^0$	0.951
$R = 1.42 \text{ \AA}$	
$\dots (5a_1)^2 (6a_1)^0 (2b_2)^2 (3b_2)^0$	0.944
$R = 1.15 \text{ \AA}$	
$\dots (5a_1)^2 (6a_1)^0 (2b_2)^2 (3b_2)^0$	0.938
$R = 0.01 \text{ \AA}$	
$\dots (5a_1)^2 (6a_1)^0 (2b_2)^2 (3b_2)^0$	-0.543
$\dots (5a_1)^0 (6a_1)^0 (2b_2)^2 (3b_2)^2$	0.713

(a) Los \dots representan OMs doblemente ocupados en todos los estados: $(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(4a_1)^2(2b_1)^2(1a_2)^2$.

A lo largo del MEP, el orbital $2b_2$ se mantiene con la misma energía aproximadamente (ver figura 5.16), mientras que los $6a_1$ y $3b_2$ se cruzan, explicando el cruce en IC-1. El estado fundamental, corresponde a la mínima energía de estos dos estados que se cruzan. En la IC-2 los orbitales no cambian, pero sus números de ocupación sí, explicando la intersección cónica.

El oro en su estado fundamental, $\text{Au}(^2S)$ y en su primer estado excitado, $\text{Au}(^2D)$, no es reactivo, mientras que en su segundo estado excitado, $\text{Au}(^2P)$ sí. Como consecuencia, el estado electrónico 2^2B_2 se estabiliza a medida que disminuye la distancia R , cruzándose primero con el 1^2B_2 (IC-2) y después con el 1^2A_1 (IC-1), tal y como se muestra en la figura 5.16. Estas intersecciones cónicas son las responsables del pozo de inserción que está presente en el mecanismo de reacción (en el grupo puntual de simetría C_s), antes mencionado para el los sistemas neutro y aniónico.

Tabla 5.9: Configuraciones electrónicas y principales coeficientes de la expansión de la función de onda de los últimos estados electrónicos ocupados del AuH_2^- , en el grupo puntual C_{2v} , para ilustrar los cruces que se producen.

Configuraciones ^(a)	1^2A_1
$R = 9.01 \text{ \AA}$	
$\cdots (5a_1)^2 (6a_1)^2 (2b_2)^2 (3b_2)^0$	0.912
$R = 3.62 \text{ \AA}$	
$\cdots (5a_1)^2 (6a_1)^2 (2b_2)^2 (3b_2)^0$	0.904
$R = 1.51 \text{ \AA}$	
$\cdots (5a_1)^2 (6a_1)^2 (2b_2)^2 (3b_2)^0$	-0.327
$\cdots (5a_1)^2 (6a_1)^0 (2b_2)^2 (3b_2)^2$	0.789
$\cdots (5a_1)^1 (6a_1)^1 (2b_2)^2 (3b_2)^2$	-0.306
$R = 0.51 \text{ \AA}$	
$\cdots (5a_1)^2 (6a_1)^0 (2b_2)^2 (3b_2)^2$	0.910
$R = 0.10 \text{ \AA}$	
$\cdots (5a_1)^2 (6a_1)^0 (2b_2)^2 (3b_2)^2$	0.913

(a) Los \cdots representan OMs doblemente ocupados en todos los estados: $(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(4a_1)^2(2b_1)^2(1a_2)^2$.

La inserción del átomo de oro entre los dos átomos de hidrógeno tiene características topológicas diferentes, que dependen de la carga del átomo de oro. En el sistema neutro hay un mínimo local, en el catión hay un estado de transición y en el anión, el mínimo absoluto. En la tabla 5.8, se muestran las principales configuraciones de la función de onda de los primeros estados electrónicos en el grupo puntual de simetría C_{2v} del $\text{Au}^+ + \text{H}_2$. Se puede ver que cerca de la inserción $R = 0$, la función de onda tiene dos configuraciones principales con coeficientes similares. Esto demuestra que en este punto hay ruptura y formación de enlaces y como consecuencia se ve en el camino de mínima energía un estado de transición. Para los otros dos sistemas, el neutro y el anión, las funciones de onda en este punto tienen sólo una configuración dominante y no hay estados de transición, sino mínimos. Después de la etapa de inserción, se disocia el H_2 , dando lugar a los productos, $\text{AuH}^q + \text{H}$ ($q = 0, \pm 1$).

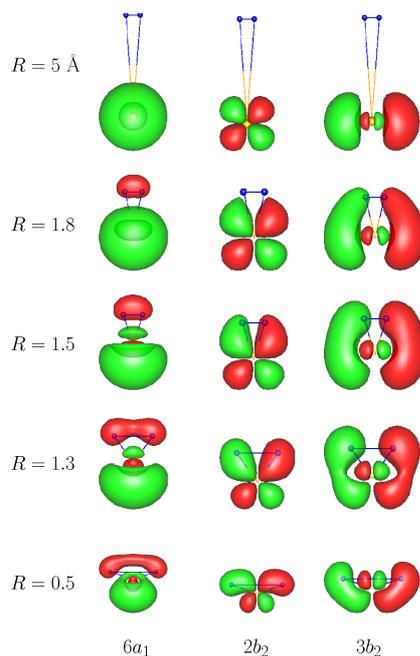


Figura 5.17: Amplitudes de los orbitales $6a_1$, $2b_2$ y $3b_2$ para valores diferentes de R a lo largo del MEP de la figura 5.16.

En la asíntota del canal de reactivos, a $R = 5.0 \text{ \AA}$, la configuración electrónica más importante es $\cdots (5a_1)^2(2b_2)^2(6a_1)^{oc}$, con $oc = 0, 1, 2$, para el sistema catiónico, neutro y aniónico, respectivamente. Los orbitales $6a_1$, $2b_2$ y $3b_2$, corresponden a los orbitales atómicos del oro $6s$, $5d$ y $6p$, como se puede ver en la figura 5.17. A medida que R disminuye, los orbitales cambian su carácter cuando se forman los enlaces con los átomos de hidrógeno.

El pozo de inserción que aparece en el estado adiabático fundamental del sistema neutro y del aniónico, corresponde a la configuración electrónica $\cdots (5a_1)^1(2b_2)^2(3b_2)^2$, para el primero y a la $\cdots (5a_1)^1(2b_2)^2(3b_2)^2$, para el segundo. El orbital $6a_1$ está desocupado en ambos. El $2b_2$ corresponde al orbital $5d$ del oro en la asíntota y se mezcla con el $1s$ del hidrógeno a la altura del cruce que se ve en la figura 5.16. En la figura 5.17 se puede ver que este orbital es enlazante para el Au-H y antienlazante para el H-H, ya que se produce un cambio de signo a lo largo del eje HH (y por tanto tiene el mismo carácter que el orbital antienlazante σ_u del H_2). El $3b_2$ está desocupado durante todo el camino y después del cruce queda doblemente ocupado. Este orbital está formado en la asíntota por el $6p$ del oro y en el cruce se mezcla con el $1s$ del hidrógeno y más adelante con el $5d$ del oro. Tiene carácter antienlazante para el H-H y el Au-H. Este orbital juega un papel fundamental en la estabilización del pozo, porque su energía disminuye considerablemente en esta geometría cuando pasa a estar ocupado. Como veremos más adelante, existe una conexión entre el pozo de

inserción y el pozo mucho más profundo que aparece en los agregados más grandes de oro: el llamado doble enlace de puente Au-H-Au-H-Au [104], que analizaremos en detalle en la sección 6.2.

La estabilización del anión es mayor que la del neutro, con 2 electrones en el orbital $3b_2$, llevando a un pozo de inserción más profundo, de ≈ 0.25 eV por debajo de la asíntota del $\text{Au}^- \text{-H}_2$. En el caso del catión, el pozo en el canal de entrada se produce a menores distancias que en los otros dos casos, $R = 1 \text{ \AA}$ y $r = 2 \text{ \AA}$, asemejándose al mínimo de inserción, tal y como se muestra en la figura 5.10. El ángulo $\widehat{\text{HAuH}}$ en el canal de entrada es de 27.2° , que concuerda con el reportado en el artículo [164], de 27.4° .

Con el fin de analizar las diferencias entre los tres sistemas es interesante comparar cómo varía la densidad electrónica a lo largo del camino de reacción. Sin embargo, la representación de la densidad electrónica no permite observar las diferencias entre los tres sistemas, ya que la contribución principal a la densidad atómica proviene de las partes esféricas de las contribuciones atómicas [167]. Son por tanto los términos de mayor orden los que permiten describir las deformaciones de los átomos asociadas con las interacciones. Una forma simple de visualizar estas contribuciones es analizar la deformación de la densidad a lo largo del camino de reacción. Así, habitualmente se define la **deformación de la densidad** como la diferencia entre la densidad de la molécula y una densidad de referencia.

$$Q(\mathbf{r}) = d(\mathbf{r}) - d^{\text{ref}}(\mathbf{r})$$

Habitualmente se utiliza como densidad de referencia la densidad de la promolécula [168], definida como la densidad de los átomos neutros aislados que constituyen la molécula situados en las mismas posiciones que en la molécula. En nuestro caso, queremos estudiar cómo varía la densidad a lo largo del camino de mínima energía de la reacción $\text{Au} + \text{H}_2$. Por ese motivo, utilizaremos la densidad de los reactivos como densidad de referencia:

$$d^{\text{ref}}(\mathbf{r}) = d_{\text{H}_2}(\mathbf{r}) + d_{\text{Au}}(\mathbf{r})$$

Conviene indicar aquí que cualquier reparto de la densidad en contribuciones atómicas es intrínsecamente arbitrario [167] y, por tanto, hay infinitas formas de realizarlo, consecuencia de que cualquier parte de la densidad se puede transferir de un átomo a otro. La elección anterior presenta la ventaja de que permite analizar cómo se forman y rompen los enlaces a lo largo de una reacción, ya que se ha comprobado [169] que en la formación de un enlace se produce un aumento de la densidad entre los

núcleos. O en otras palabras [167], «las deformaciones de la densidad son esenciales para la existencia de fuerzas atractivas».

Así, vamos a estudiar las variaciones de densidad a lo largo del MEP de inserción del Au en la molécula de hidrógeno mostrado en la figura 5.16. Además, teniendo en cuenta que el estado de transición se debe a un cruce entre dos estados pertenecientes a las representaciones irreducibles A_1 y B_2 del grupo puntual C_{2v} , en la figura 5.18 analizamos las variaciones para los dos estados electrónicos de interés. Conviene tener en cuenta que debido a que nos interesa analizar la variación de la densidad para el estado electrónico fundamental, la densidad que se ha utilizado para el átomo de oro corresponde también con la del estado electrónico fundamental en ambos casos.

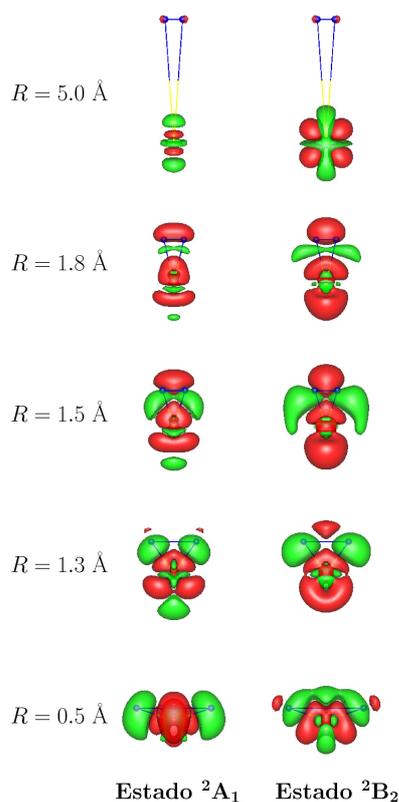


Figura 5.18: Deformación de la densidad a lo largo del camino de mínima energía del sistema Au + H₂. El color verde representa un aumento de la densidad electrónica, mientras que el rojo representa una disminución, con respecto a la densidad de la promolécula

En el canal de entrada correspondiente a la asíntota Au($5d^{10}6s^1: {}^2S$) + H₂ se observa que el átomo de oro se polariza como consecuencia del acercamiento de la molécula de hidrógeno (estado 2A_1). Cuando nos aproximamos a la región de cruce entre los dos estados electrónicos (distancia $R \sim 1.3 \text{ \AA}$, véase figura 5.16) se observa

una disminución de la densidad electrónica entre los átomos de hidrógeno (en rojo) y un aumento entre el oro y los dos átomos de hidrógeno (en verde), indicativo de que se están formando dos enlaces Au–H, a la vez que se está rompiendo el enlace H–H. Como veremos al estudiar la reactividad de hidrógeno molecular en cadenas lineales de oro, la deformación de la densidad que muestra el estado 2B_2 en la región del cruce ($R = 1.3 \text{ \AA}$) es representativa de un enlace a dos átomos de hidrógeno, denominado doble puente de hidrógeno.

5.2. Dinámica cuasiclásica de colisiones reactivas

En esta sección se presenta la descripción del estudio de dinámica cuasiclásica sobre las Superficies de Energía Potencial del estado fundamental adiabático de las reacciones: $\text{Au} + \text{H}_2$, $\text{Au}^+ + \text{H}_2$, $\text{Au}^- + \text{H}_2$ y sus variantes isotópicas deuteradas.

Para ello, se calcularon la sección eficaz y la función de opacidad de los diferentes canales de reacción, en función de la energía cinética de colisión y del parámetro de impacto para algunos valores de energía. También se analizan algunos mecanismos de reacción representativos de los sistemas estudiados. Los cálculos se realizaron con un programa de trayectorias cuasiclásicas propio, miQCT, que fue escrito para el desarrollo de esta tesis. En la sección 4, se puede ver una descripción detallada del mismo.

5.2.1. El sistema Au+H₂

En el cálculo de las trayectorias cuasiclásicas de este sistema, el parámetro de impacto se tomó en el rango $b = (0 - 1.64) \text{ \AA}$. La cota superior del parámetro de impacto, $b = 1.64 \text{ \AA}$, se estima de la forma siguiente. Se calcula el mayor valor del parámetro de impacto para el cual ocurre la reacción con un número de trayectorias, en este caso $b_{\text{máx}} = 1.44 \text{ \AA}$. El número de trayectorias que se usó para estimarlo fue de 4×10^3 . La cota superior de b , se toma ligeramente mayor que el valor de $b_{\text{máx}}$ obtenido. De esta forma se garantiza que todos los parámetros de impacto a los que ocurre la reacción estén contenidos dentro del rango fijado. Si se toma una cota superior de b mucho más grande que $b_{\text{máx}}$, se necesitarían más trayectorias para estimar correctamente la sección eficaz y la probabilidad de reacción. Por este motivo es importante calcular previamente el mayor parámetro de impacto para el que tiene lugar la reacción. Una vez hecho esto, se propagaron 10^6 trayectorias para cada energía de colisión. La forma de estimar el rango de b y el número de trayectorias calculadas para cada energía es la misma en los tres sistemas estudiados.

Por simplificación, la molécula de H_2 se consideró en todos los cálculos de trayectorias cuasiclásicas de este capítulo, en el estado vibro-rotacional inicial $v = 0$ y $j = 0$.

Del análisis de la PES, se sabe que el sistema necesita una energía de 1.66 eV para pasar del estado inicial de reactivos, $Au+H_2$, a productos, $AuH+H$, como se puede ver en la tabla 5.4 y en la figura 5.15. En la figura 5.19, se muestra la sección eficaz total en función de la energía cinética de colisión, para los diferentes canales de disociación de la reacción $Au+H_2$. El canal $AuH+H$, se abre a una energía de (1.35 ± 0.05) eV, que es menor que el valor que nos brinda la PES. El cálculo dinámico tiene en cuenta el punto cero de energía de reactivos (0.27 eV). Por tanto el umbral que nos brinda la PES debería ser el mismo que el que sale de la dinámica si tenemos en cuenta esta corrección. En este caso sería $1.66 - 0.27 = 1.39$ eV, en vez de 1.66 eV. La diferencia entre este y el 1.35 eV es de 0.04 eV, error que se puede considerar pequeño si tenemos en cuenta los errores de la PES y del cálculo de trayectorias.

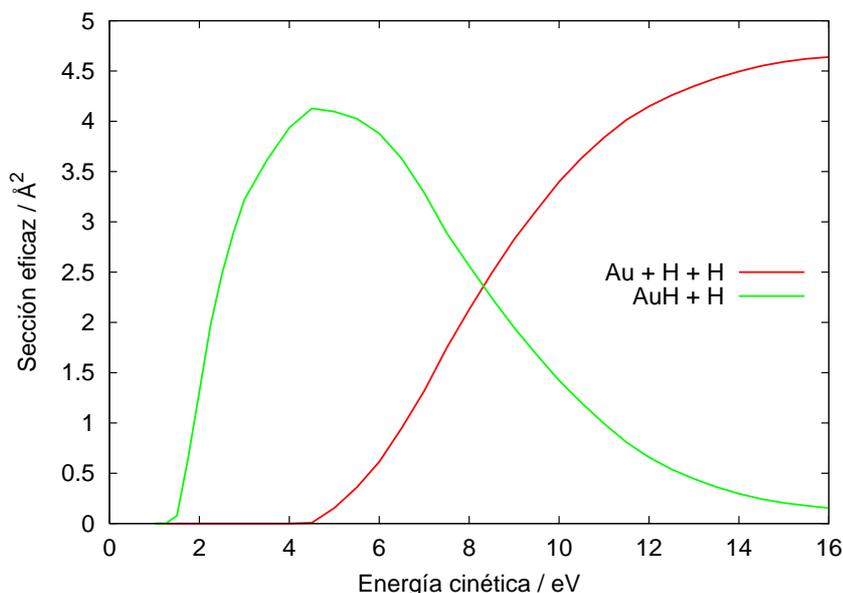


Figura 5.19: Sección eficaz total del sistema $Au+H_2$, en función de la energía cinética de colisión, para los diferentes canales de disociación.

La sección eficaz tiene un máximo de $\sigma = 4.13 \text{\AA}^2$, para el canal $AuH+H$, que se alcanza a una energía de 4.4 eV. Justamente a esta energía comienza a abrirse el canal correspondiente a la disociación total, $Au+H+H$. A partir de aquí, la probabilidad de que el sistema se disocie totalmente, aumenta progresivamente, mientras que la probabilidad de que se disocie en $AuH+H$, disminuye hasta hacerse cero.

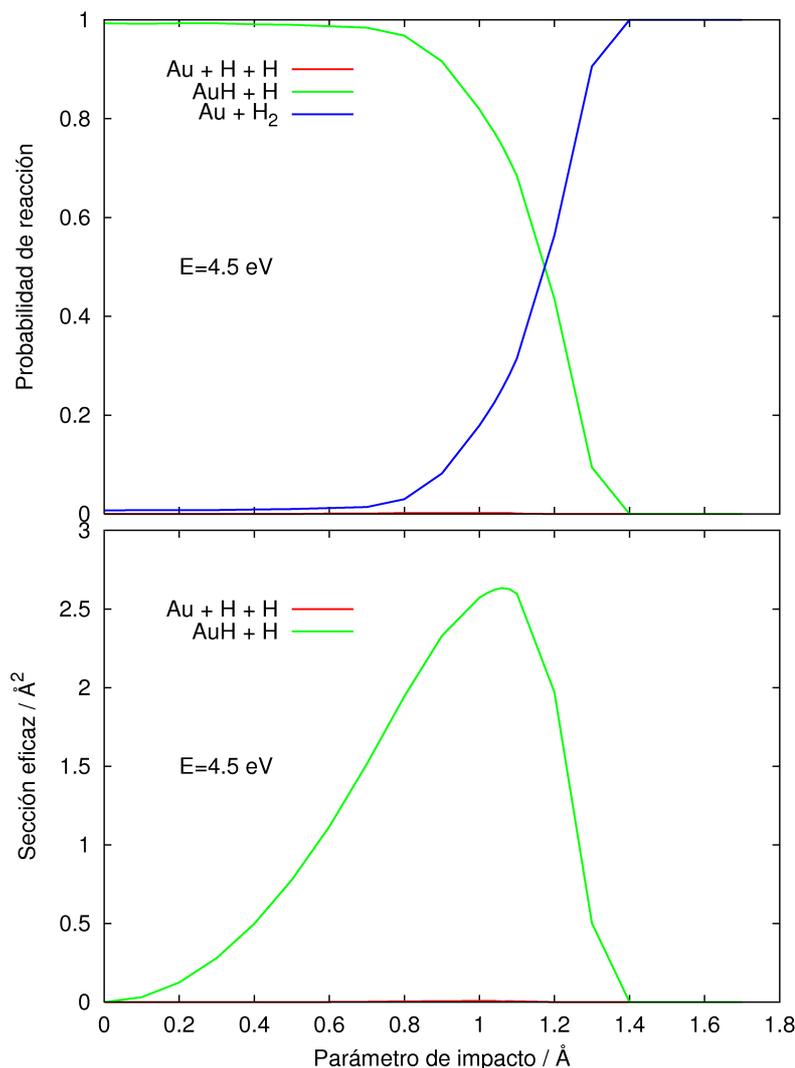


Figura 5.20: Panel inferior: sección eficaz del sistema $\text{Au}+\text{H}_2$, en función del parámetro de impacto, b , a 4.5 eV de energía cinética de colisión. Panel superior: probabilidad de disociación del sistema $\text{Au}+\text{H}_2$, en función del parámetro de impacto, b , a 4.5 eV de energía cinética de colisión.

En el panel inferior de la figura 5.20, se muestra la sección eficaz, para una energía cinética de colisión de 4.5 eV, en función del parámetro de impacto. A esta energía, la sección eficaz total del canal $\text{AuH}+\text{H}$, alcanza su máximo valor de 4.13 \AA^2 y la sección eficaz en función del parámetro de impacto, alcanza el máximo, de 2.63 \AA^2 , a $b = 1.06 \text{ \AA}$. El canal $\text{Au}+\text{H}+\text{H}$, se representa en color rojo y se puede ver que a esta energía, comienza a abrirse.

En el panel superior de la figura 5.20, se puede ver que si el parámetro de impacto es menor de $\sim 0.8 \text{ \AA}$, aproximadamente, el canal $\text{AuH}+\text{H}$ será prácticamente

el más probable (a 4.5 eV de energía cinética de colisión). A partir de esta distancia, aumenta la probabilidad de que no tenga lugar la reacción porque entra en competición el canal no reactivo, que empieza a ser dominante a partir de 1.17 Å. Para parámetros de impacto mayores que 1.4 Å, ya no tendrá lugar la formación de AuH.

5.2.2. El sistema $\text{Au}^+ + \text{H}_2$

El parámetro de impacto máximo a que tiene lugar la reacción en este sistema es $b_{\text{máx}} = 1.65$ Å. El rango utilizado para el cálculo de las trayectorias fue $b = (0 - 1.85)$ Å.

Del análisis de la PES de este sistema, se sabe que el canal reactivo, $\text{AuH}^+ + \text{H}$, está a 2.79 eV de la asíntota de los reactivos, $\text{Au}^+ + \text{H}_2$, como se puede ver en la tabla 5.5 y en la figura 5.15. En la figura 5.21, se muestra la sección eficaz total en función de la energía cinética de colisión, para los diferentes canales de disociación. El canal de disociación $\text{AuH}^+ + \text{H}$, se abre a una energía de 2.5 ± 0.1 eV. La diferencia de energía entre ambos valores es de 0.29 eV. Si tenemos en cuenta el punto cero de energía de reactivos (0.27 eV), el canal debería abrirse a $2.79 - 0.27 = 2.52$ eV. Esta diferencia es de 0.02 eV, error que se puede considerar aceptable teniendo en cuenta el error de la PES y el del cálculo de QCT.

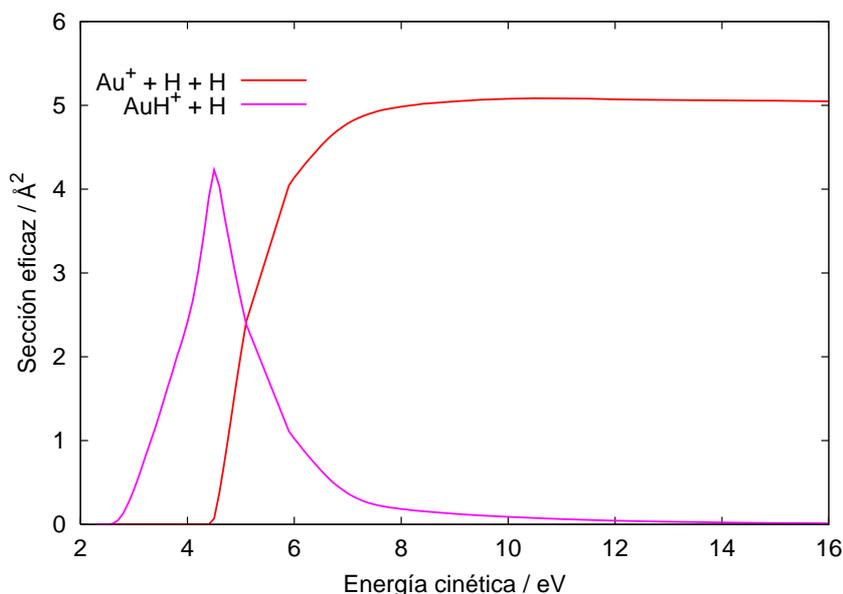


Figura 5.21: Sección eficaz total del sistema $\text{Au}^+ + \text{H}_2$, en función de la energía cinética de colisión.

La sección eficaz alcanza su máximo valor, $\sigma = 4.23$ Å², a una energía de ≈ 4.4 eV. Justamente a esta energía, comienza a abrirse el canal correspondien-

te a la disociación total, $\text{Au}^+ + \text{H} + \text{H}$. A partir de esta energía, la probabilidad de que el sistema se disocie totalmente aumenta progresivamente, mientras que la probabilidad de que la otra disminuye hasta hacerse cero.

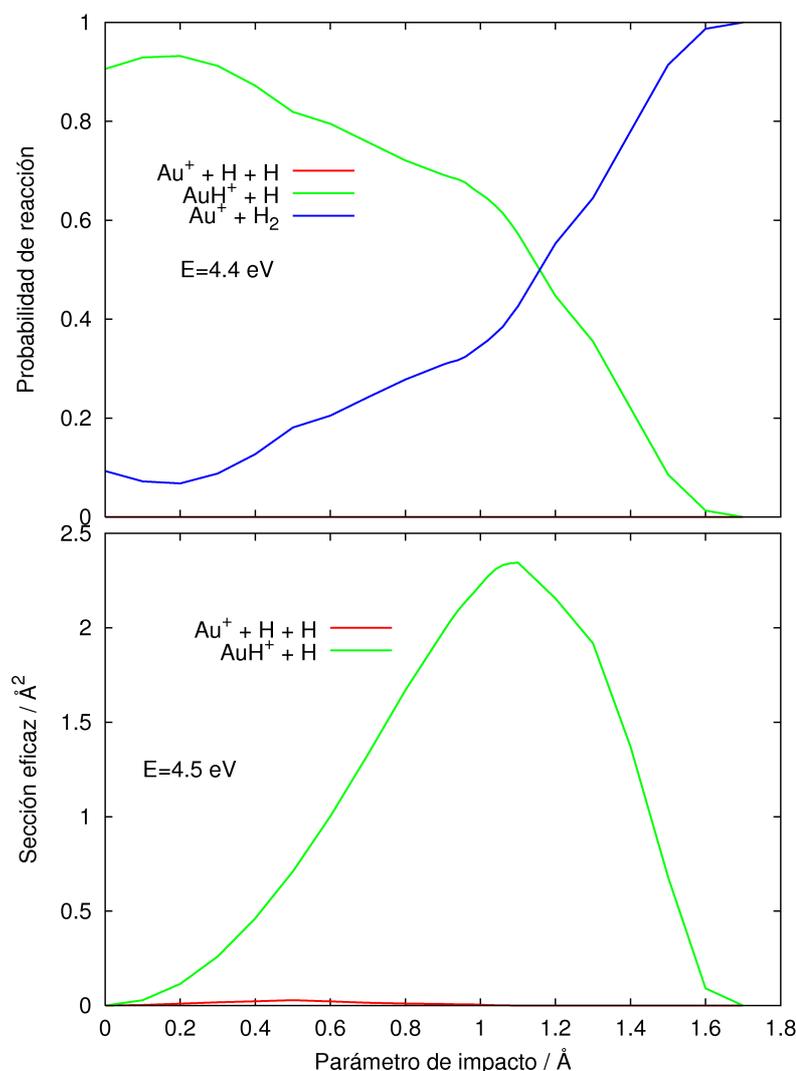


Figura 5.22: Panel inferior: sección eficaz del sistema $\text{Au}^+ + \text{H}_2$, en función del parámetro de impacto, b , a 4.5 eV de energía cinética de colisión. Panel superior: probabilidad de disociación del sistema $\text{Au}^+ + \text{H}_2$, en función del parámetro de impacto, b , a 4.4 eV de energía cinética de colisión.

En el panel inferior de la figura 5.22, se muestra la sección eficaz, a 4.5 eV de energía cinética, en función del parámetro de impacto. Esta energía corresponde al valor en que la sección eficaz total del canal $\text{AuH}^+ + \text{H}$ es máxima. La sección eficaz en función del parámetro de impacto tiene un máximo a $b = 1.1$ Å, de 2.35 Å². El canal $\text{Au}^+ + \text{H} + \text{H}$ se representa en color rojo y puede verse que a esta energía,

comienza a abrirse.

En el panel superior de la figura 5.22, muestra la misma situación que la anterior, pero a una energía ligeramente menor, a 4.4 eV. Se puede ver que si el parámetro de impacto es menor de 1.16 Å, el canal $\text{AuH}^+ + \text{H}$ será el más favorable a esta energía de colisión. A partir de esta distancia, aumenta la probabilidad de que no tenga lugar la reacción. Para parámetros de impacto mayores que 1.6 Å, ya no tendrá lugar la formación de AuH^+ (a 4.4 eV).

5.2.3. El sistema $\text{Au}^- + \text{H}_2$

El parámetro de impacto máximo a que tiene lugar la reacción en este sistema es $b_{\text{máx}} = 1.30$ Å. El rango utilizado para el cálculo de las trayectorias fue $b = (0 - 1.50)$ Å.

Del análisis de la PES de este sistema se sabe que el canal $\text{AuH}^- + \text{H}$ está a 3.23 eV por encima de los reactivos $\text{Au}^- + \text{H}_2$, como se puede ver en la tabla 5.6 y en la figura 5.15. En la figura 5.23, se muestra la sección eficaz total en función de la energía cinética de colisión, para los diferentes canales de disociación de esta reacción. El canal $\text{AuH}^- + \text{H}$, se abre a una energía de 3.0 eV. Este valor es menor que 3.23 eV por 0.23 eV. Si tenemos en cuenta el punto cero de energía de los reactivos (0.27 eV), se puede ver que el canal $\text{AuH}^- + \text{H}$ debería abrirse a una energía de $3.23 - 0.27 = 2.96$ eV, que está dentro del rango de error de la PES.

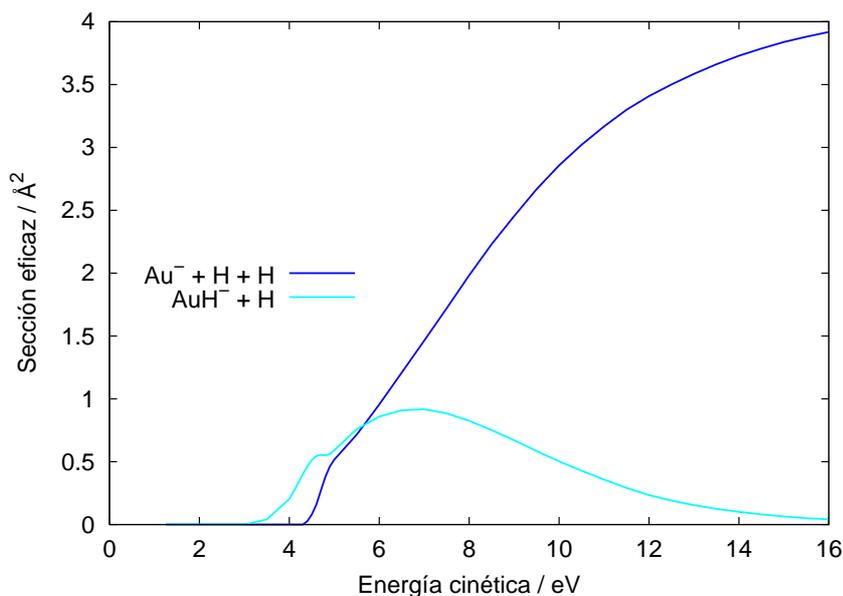


Figura 5.23: Sección eficaz total del sistema $\text{Au}^- + \text{H}_2$, en función de la energía cinética de colisión.

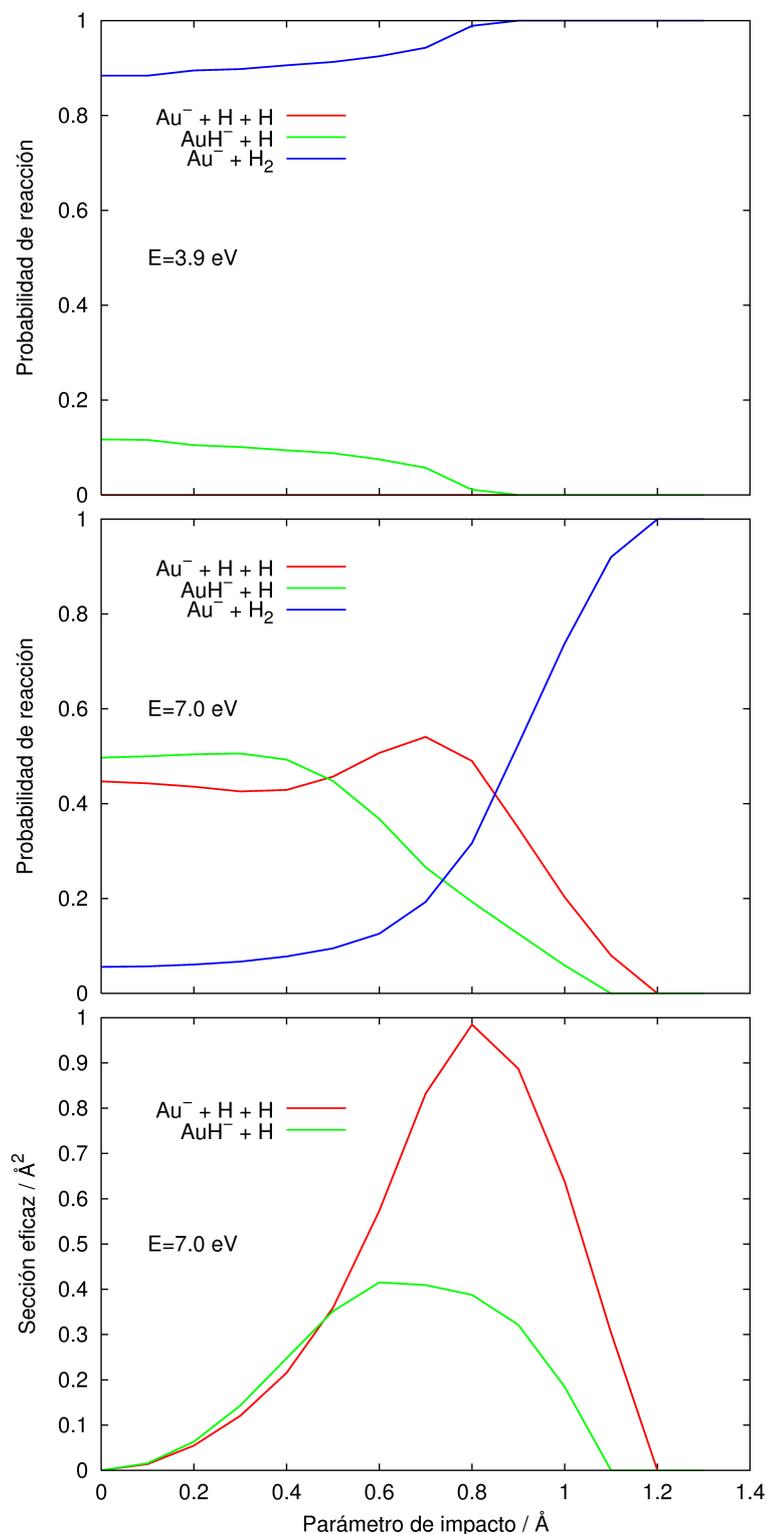


Figura 5.24: Panel inferior: sección eficaz del sistema $\text{Au}^- + \text{H}_2$, en función del parámetro de impacto, b , a 7.0 eV de energía cinética de colisión. Panel intermedio: probabilidad de disociación del sistema $\text{Au}^- + \text{H}_2$, en función del parámetro de impacto, b , a 7.0 eV de energía cinética de colisión. Panel superior: probabilidad de disociación del sistema $\text{Au}^- + \text{H}_2$, en función del parámetro de impacto, b , a 3.9 eV de energía cinética de colisión.

La sección eficaz total tiene un máximo, $\sigma = 0.92 \text{ \AA}^2$, a una energía de $\approx 7.0 \text{ eV}$. El canal de disociación total, $\text{Au}^- + \text{H} + \text{H}$, se abre a 4.3 eV , siendo el proceso más favorable, a partir de 5.65 eV . Por tanto, el canal $\text{Au}^- + \text{H} + \text{H}$, es más favorable que el canal, $\text{AuH}^- + \text{H}$, prácticamente en todo el rango analizado de energías, como puede verse en la figura 5.23.

En el panel inferior de la figura 5.24 se muestra la sección eficaz, a 7.0 eV de energía cinética, en función del parámetro de impacto. Esta energía corresponde al valor en que la sección eficaz total del canal $\text{AuH}^- + \text{H}$ es máxima. La sección eficaz en función del parámetro de impacto tiene un máximo de $\sigma = 0.98 \text{ \AA}^2$ a $b \approx 0.8 \text{ \AA}$, para el canal $\text{Au}^- + \text{H} + \text{H}$. Para el canal $\text{AuH}^- + \text{H}$, tiene un máximo de $\sigma = 0.42 \text{ \AA}^2$ a $b \approx 0.6 \text{ \AA}$.

En el panel intermedio de la figura 5.24, se puede ver que si el parámetro de impacto es menor de 0.49 \AA , el canal $\text{AuH}^- + \text{H}$ será el más favorable, aunque casi tanto como el $\text{Au}^- + \text{H} + \text{H}$ (a 7.0 eV de energía cinética de colisión). A partir de este parámetro de impacto, disminuye la probabilidad de que el sistema se disocie en $\text{AuH}^- + \text{H}$ y aumenta la de que no tenga lugar la reacción. A partir de $b = 0.85 \text{ \AA}$, este comportamiento se acentúa y para parámetros de impacto mayores que 1.2 \AA , no tendrá lugar la reacción (a 7.0 eV).

La disociación total comienza a partir de 4.0 eV . En el panel superior de la figura 5.24, representa la probabilidad de reacción en función del parámetro de impacto a 3.9 eV de energía de colisión. En esta situación, la probabilidad de que se disocie totalmente el sistema es cero, mientras que la de que se disocie en $\text{AuH}^- + \text{H}$, es muy pequeña. Por tanto, a energías menores que 4.0 eV , la formación del complejo $\text{AuH}^- + \text{H}$ tiene baja probabilidad de ocurrencia (aproximadamente el 10% de los casos) y básicamente la mayor posibilidad es que el sistema no reaccione.

5.2.4. Comparación con resultados experimentales: JCP 134, 024310 (2011)

En esta sección se profundiza en la reacción $\text{Au}^+ + \text{H}_2(v = 0, j = 0) \rightarrow \text{AuH}^+ + \text{H}$ y sus variantes isotópicas deuteradas. Se aplica el método de QCT, con nuestro programa, miQCT y se comparan nuestros resultados teóricos con los obtenidos experimentalmente por el grupo del profesor P.B. Armentrout [165, 170].

En la figura 5.25 se muestra la comparación entre los datos experimentales obtenidos de la referencia [165] y los resultados obtenidos con nuestro método, en unidades absolutas. El acuerdo es bueno, aunque las secciones eficaces teóricas tienen un umbral a energías altas y también son más estrechas. El umbral teórico de energía

igual a 2.65 eV es 0.3 eV por encima del valor experimental [165].

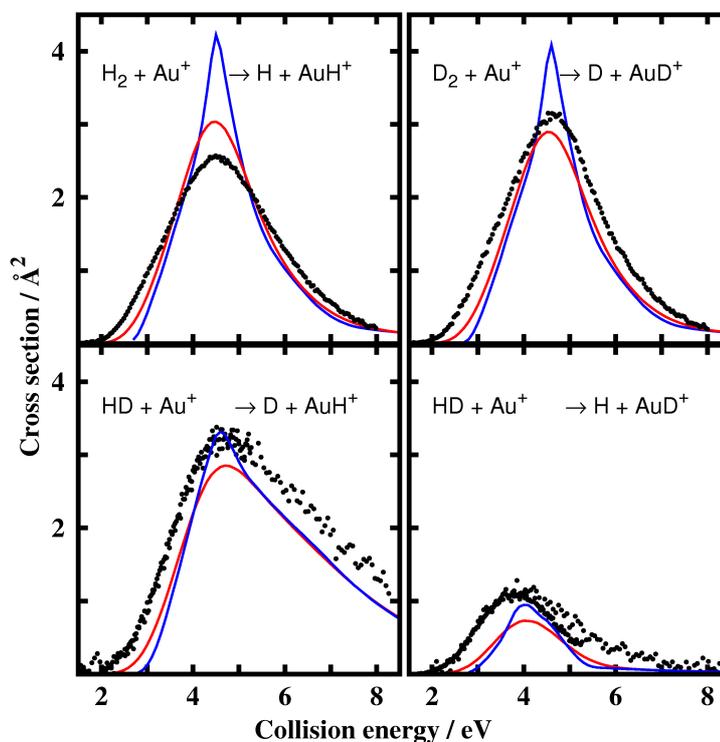


Figura 5.25: Sección eficaz total de las colisiones $\text{Au}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{AuH}^+ + \text{H}$ y sus variantes isotópicas, en función de la energía cinética de colisión. Los datos experimentales [165], se representan en círculos sólidos. Las líneas de color azul corresponden a los cálculos a energías fijas y las rojas a las convoluciones de los resultados sobre las distribuciones de energías cinéticas e internas de los reactivos.

Los resultados experimentales están más ensanchados por varios factores. La distribución de energía cinética de los reactivos es uno de los más importantes. La distribución de energía cinética que tiene el Au^+ , es casi gaussiana. Tiene un ancho total en la mitad del máximo, de entre 0.3 y 1.0 eV, en el sistema de referencia del laboratorio, que es < 0.02 eV, en el sistema de referencia del centro de masas [165]. De igual manera, a pesar de que los reactivos neutros pueden tener energía de rotación, estas son del orden de $k_B T$ a 330 K o de 0.03 eV. Por tanto, la contribución más significativa a este ensanchamiento de las curvas experimentales es el movimiento térmico de los reactivos neutros ligeros o ensanchamiento Doppler [171]. Para tomar en cuenta esto, en el grupo del profesor Armentrout convolucionaron los resultados de QCT con las distribuciones de las energías cinéticas e internas de los reactivos usando el programa de análisis de datos de CRUNCH [172], a una distribución gaussiana cuya anchura está en el intervalo (0.3 – 0.5) eV.

Las secciones eficaces convolucionadas se muestran en color rojo en la figura

5.25. Se puede ver que el acuerdo entre el experimento y las simulaciones mejora con respecto al máximo valor de la sección eficaz y el aparente umbral de energía. Las diferencias que quedan se pueden atribuir a errores en la determinación de las energías de disociación de los diátomos (ver figura 5.10).

En el Au+HD, el acuerdo entre los resultados experimentales y las simulaciones en los dos canales isotópicos, es nuevamente muy bueno. Claramente es más favorable que se formen fragmentos de AuH⁺ que de AuD⁺. Esta situación es típica en reacciones de iones con HD y está explicada en detalle en las referencias [173] y [174]. Para las configuraciones electrónicas que tienen orbitales *s* vacíos, el aumento relativo de las cantidades de productos MH⁺ vs MD⁺, está controlado por la conservación del momento angular, que favorece la formación del canal de productos de mayor masa reducida. En este caso, AuH⁺+D. En esta simulación, la PES no distingue entre átomos de H y de D, en concordancia con la idea de que el cociente de ramificación entre un canal y otro, está determinado por la masa.

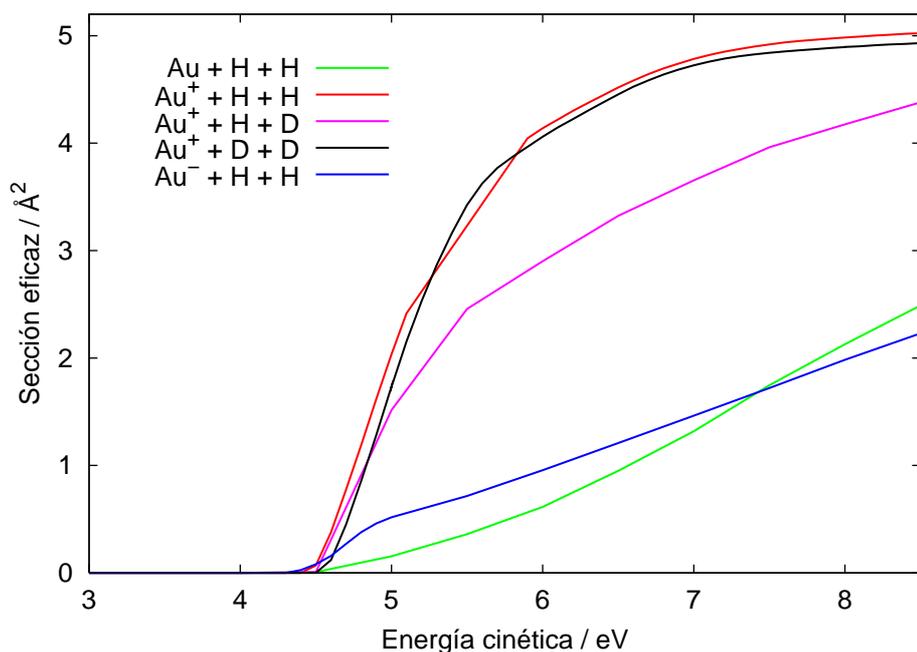


Figura 5.26: Sección eficaz total de los canales de disociación total, Au⁺+H+H (y sus variantes isotópicas deuteradas), en la colisión Au⁺+H₂. También se muestra la sección eficaz total del canal de disociación total, Au+H+H, del Au+H₂ por comparación.

El umbral de la disociación total, Au⁺+H+H está en 4.4 eV, aproximadamente. La sección eficaz total de este proceso se muestra en la figura 5.26, para todas las variantes isotópicas. En todos los casos aumenta muy rápidamente y se convierten en dominantes para energías mayores de 5.5 eV, con una probabilidad mayor del 50 %

para parámetros de impacto, $b_{\text{máx}} < 1.8 \text{ \AA}$. En el caso del $\text{Au}^+ + \text{HD}$, la sección eficaz total aumenta más lentamente, siendo el canal AuH^+ el más favorable, como puede verse en la figura 5.26. Como la PES de los tres sistemas es la misma, la única diferencia entre ellos es la masa de los isótopos. El átomo D tiene más energía de traslación que el H, porque este último es más ligero. Este puede ser el motivo de que la sección eficaz total del canal AuH^+ sea mayor.

5.2.5. Comparación de los tres sistemas

En esta sección se presenta la comparación de los resultados del estudio de la dinámica de los sistemas $\text{Au} + \text{H}_2$, $\text{Au}^+ + \text{H}_2$ y $\text{Au}^- + \text{H}_2$.

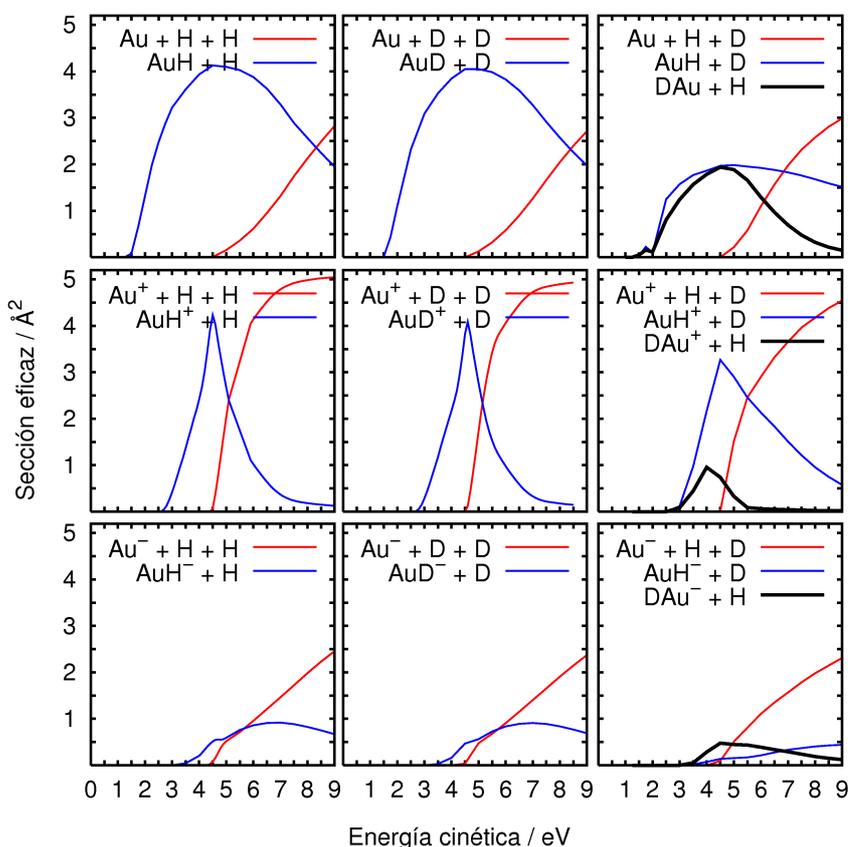


Figura 5.27: Sección eficaz de los sistemas: $\text{Au} + \text{H}_2$, $\text{Au}^+ + \text{H}_2$ y $\text{Au}^- + \text{H}_2$ y sus variantes isotópicas, en función de la energía cinética de colisión, para todos los canales de disociación.

En la figura 5.27 se muestra la sección eficaz total en función de la energía cinética de colisión de los tres sistemas estudiados y sus variantes isotópicas deuteradas. Se puede ver que el canal reactivo, $\text{AuH} + \text{H}$, se abre antes que el de disociación total en

los tres sistemas. En el $\text{AuH}+\text{H}$ se abre a una energía de 1.40 eV, en el AuH^++H se abre a 2.5 eV y en el AuH^-H a 3.0 eV. El canal de disociación total se abre en los tres casos, a una energía muy cercana a 4.5 eV, que es la energía de disociación del H_2 . La sección eficaz de la disociación total es mayor en el sistema Au^++H_2 , que en los otros dos, $\text{Au}+\text{H}_2$ y Au^-H_2 . La sección eficaz del canal AuH^++H cae bruscamente, a 4.5 eV de energía, favoreciendo la formación de $\text{Au}^++\text{H}+\text{H}$. La disociación total del sistema neutro y aniónico se comporta de forma parecida, decayendo más suavemente que en el catiónico.

Es interesante ver que el proceso de disociación total es tan favorable, sobre todo en el sistema catiónico. El H_2 es una molécula pequeña y fuertemente ligada. Parecería improbable que un átomo pesado como el Au pudiera romperla tan eficientemente.

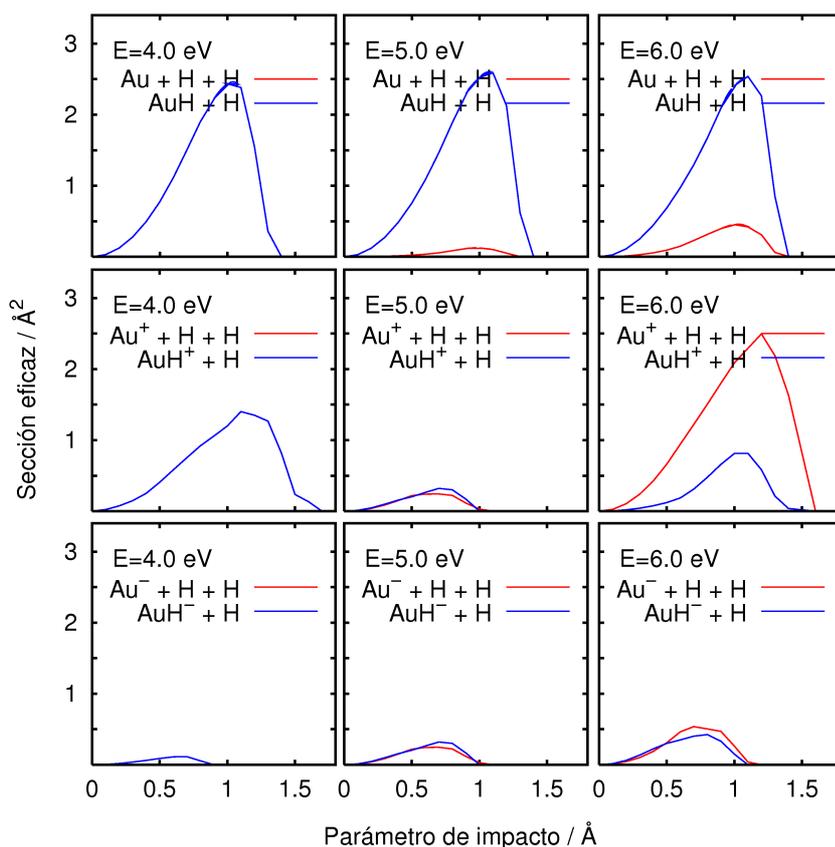


Figura 5.28: Sección eficaz de los sistemas: $\text{Au}+\text{H}_2$, Au^++H_2 y Au^-H_2 , en función del parámetro de impacto, a energías cinéticas de colisión de 4.0, 5.0 y 6.0 eV, para todos los canales de disociación.

En la figura 5.28 se muestra la sección eficaz en función del parámetro de impacto, a 4.0, 5.0 y 6.0 eV de energía cinética de colisión. El máximo de la sección eficaz ocurre en todos los casos a parámetros de impacto altos, indicando que la reacción tiene lugar también cuando el átomo de Au^q colisiona por fuera del H_2 .

Las tres energías, 4.0, 5.0 y 6.0 eV, son importantes porque en este rango se abre el canal de disociación total en los tres sistemas y coexisten todos los canales de productos. Las secciones eficaces muestran un máximo a parámetros de impacto altos, a partir de los cuales decaen rápidamente a cero.

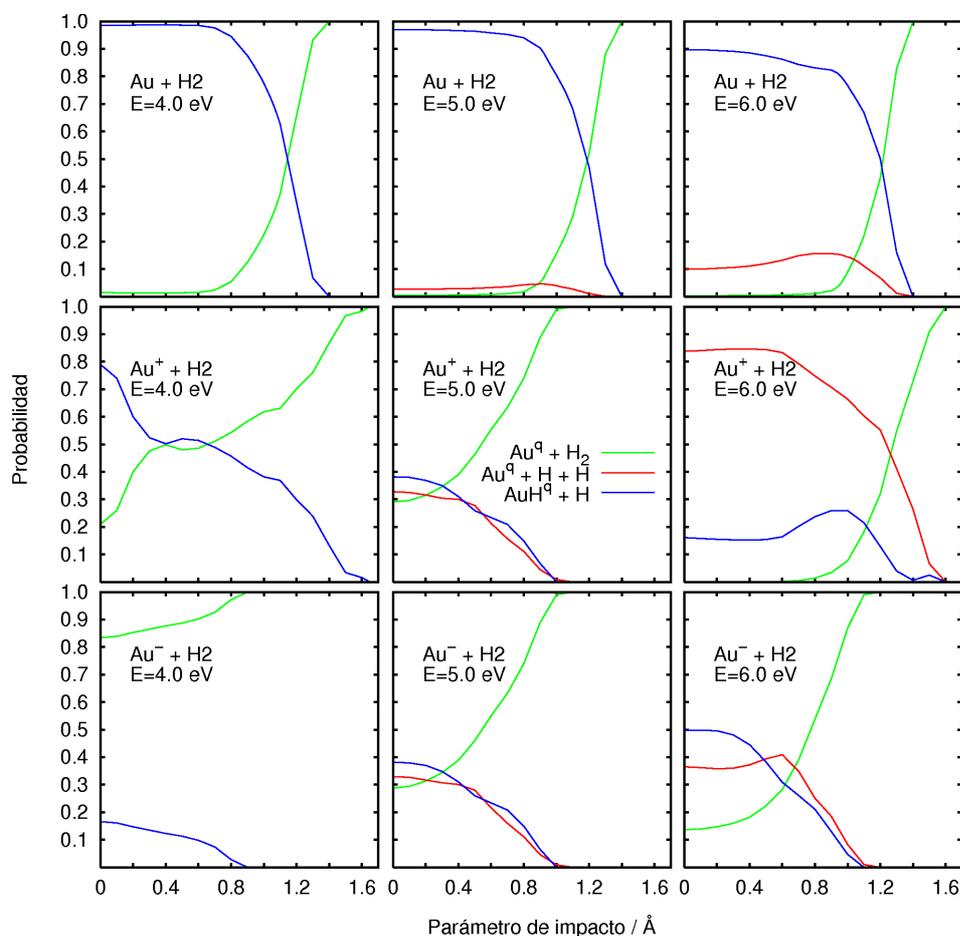


Figura 5.29: Probabilidad de reacción de los sistemas: $\text{Au}+\text{H}_2$, Au^++H_2 y Au^--H_2 , en función del parámetro de impacto, a energías cinéticas de colisión de 4.0, 5.0 y 6.0 eV, para todos los canales.

El método de QCT hace un muestreo uniforme del cuadrado del parámetro de impacto, b^2 . Por este motivo, estadísticamente se verán favorecidas aquellas trayectorias que correspondan a parámetros de impacto grandes. La función de opacidad, $P(b)$, es la probabilidad de reacción en función del parámetro de impacto. Esta función se ha calculado con un número de trayectorias (10^5) a parámetros de impacto

constantes, para una energía en particular, muestreando el resto de condiciones iniciales. De esta forma, cada valor de b está pesado con igual probabilidad. La sección eficaz en función del parámetro de impacto (figura 5.28), es igual a esta función pero dividida por un factor proporcional a la superficie de un anillo circular de radio b y anchura db . Por tanto, a $b = 0$, la sección eficaz de cualquier canal es cero, porque equivale a un haz cuya sección transversal es un círculo de radio igual a cero. La función de opacidad permite ver qué ocurre en la reacción a parámetros de impacto pequeños, que en la sección eficaz son estadísticamente poco probables. En la figura 5.29 se muestra la probabilidad de reacción de los tres sistemas estudiados en función del parámetro de impacto, también llamada función de opacidad, para las mismas energías de colisión, 4.0, 5.0 y 6.0 eV.

En la figura 5.29 se puede ver que la reacción ocurre en un intervalo amplio de parámetros de impacto (de hasta 1.60 Å en el AuH_2^+). Teniendo en cuenta que el origen $b = 0$ corresponde a colisiones en las que el Au^q incide directamente sobre el centro de masas del H_2 , $b > 0.37$ Å el Au^q colisiona por la parte externa del H_2 , ya que su distancia de equilibrio es 0.74 Å. Esto quiere decir que la reacción tiene lugar cuando el átomo de oro pasa por fuera de la molécula de hidrógeno. Cuando b se hace muy grande, disminuye la probabilidad de que el sistema alcance la disociación total o el canal $\text{AuH}^q + \text{H}$, hasta llegar a cero, porque lógicamente, si el átomo de oro pasa demasiado lejos, no habrá interacción suficiente como para que se produzca la reacción. En el sistema catiónico la reacción ocurre a parámetros de impacto mayores que en los otros dos sistemas. Esto lo atribuimos a que las interacciones son de más largo alcance debido al pozo profundo en el canal de entrada.

A 4.0 eV de energía, se ve que aún no se ha abierto el canal $\text{Au}^q + \text{H} + \text{H}$. La probabilidad de que el sistema alcance el canal $\text{AuH}^q + \text{H}$ es mayor en el neutro, catión y anión, en ese orden. Este hecho está relacionado con que la endotermicidad de la reacción es menor en ese mismo orden, neutro, catión y anión. Como la reacción ocurre en un rango amplio de parámetros de impacto, se puede decir que hay dos mecanismos, el de inserción, cuando el Au se inserta entre los dos H, y el de *stripping*, cuando el Au colisiona por fuera de la molécula de H_2 . El mecanismo de *stripping* es más favorable dado que la sección eficaz es máxima a parámetros de impacto altos.

En la figura 5.30 se muestra el número de trayectorias que tienen lugar en el canal $\text{AuH}^q + \text{H}$ a 4.5 eV de energía de colisión, en función del parámetro de impacto y del valor inicial del ángulo θ de las coordenadas de Jacobi.

Analizando el número de trayectorias, se puede ver que el mayor número de ellas está concentrado en la zona centrada alrededor de $b = 1.0, 1.1$ y 0.7 Å, para el sistema neutro, catión y anión, respectivamente. Se observa que la reacción en

el sistema catiónico ocurre a parámetros de impacto mayores que en los otros dos sistemas analizados, como se comentó anteriormente. En el sistema neutro, el 51.2 % de las trayectorias acaban en el canal $\text{AuH} + \text{H}$, en el catiónico el 46.0 % y en el aniónico sólo el 7.2 %, corroborando el comportamiento de la probabilidad de reacción a 4.0 eV de energía en la figura 5.29.

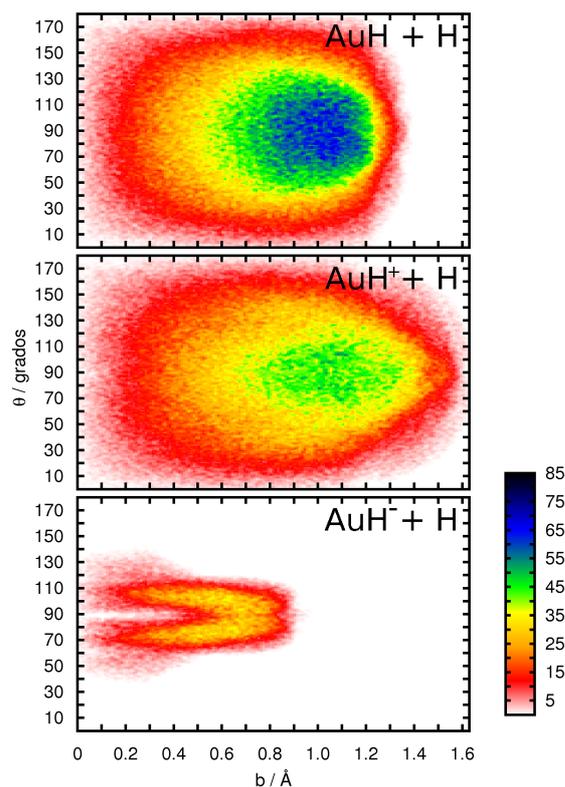


Figura 5.30: Número de trayectorias que acaban en el canal $\text{AuH}^q + \text{H}$ en función del parámetro de impacto y el ángulo inicial θ , de Jacobi a 4.5 eV de energía de colisión para los sistemas $\text{Au} + \text{H}_2$, $\text{Au}^+ + \text{H}_2$ y $\text{Au}^- + \text{H}_2$.

Se puede ver que hay más trayectorias que ocurren a parámetros de impacto grandes, que corresponden con mecanismos de *stripping*. Analizando la dependencia con respecto al ángulo inicial de Jacobi, se ve que son más favorables aquellas trayectorias que ocurren a ángulos en el intervalo $[50 - 90^\circ]$ (por simetría, sólo es necesario analizar el rango $[0 - 90^\circ]$). Este comportamiento es debido a que a ángulos mayores, aumenta el área de la sección eficaz y favorece la probabilidad de que el sistema reaccione.

En la figura 5.31, se muestra la distribución de probabilidad de reacción para los canales reactivos en función de los números cuánticos vibro-rotacionales finales, v' y j' , a energías de 4.0, 4.5 y 5.0 eV. Se puede ver que a estas energías los fragmentos

AuH^+ se excitan vibracionalmente más que los correspondientes de los sistemas neutro y aniónico. Es interesante ver que a 4.5 eV el sistema catiónico tiene una distribución trimodal entre $v = 1, j = 35$ y $v = 7, j = 20$, aproximadamente.

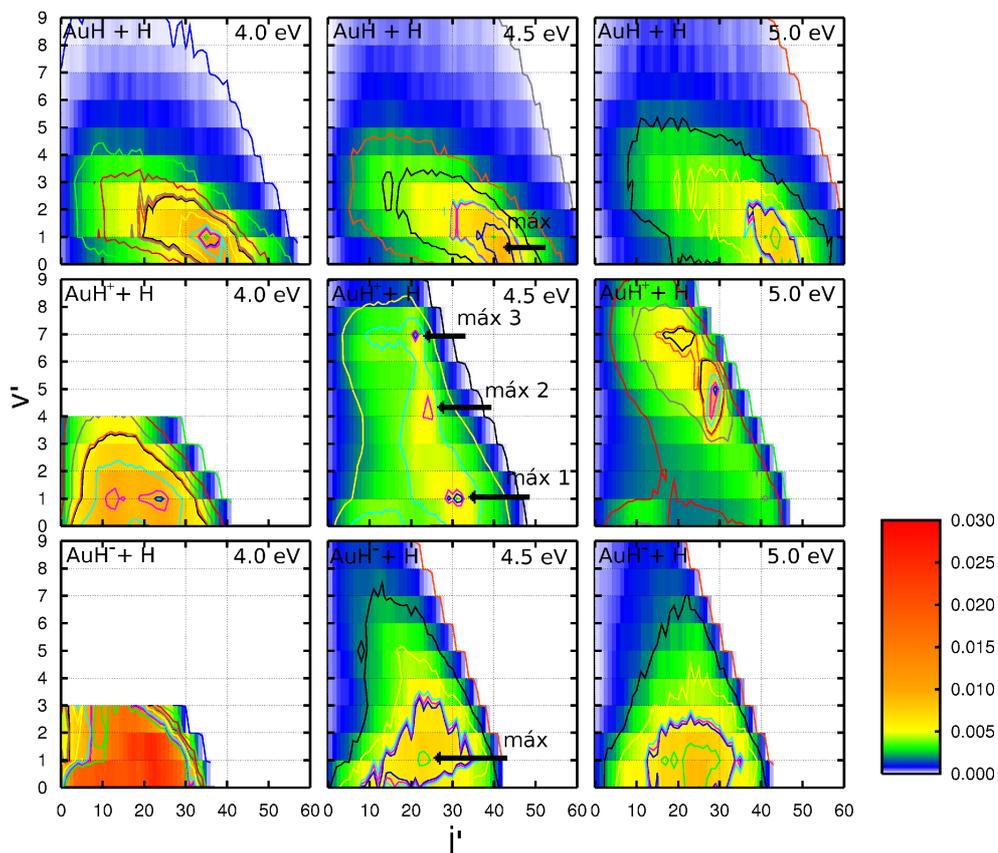


Figura 5.31: Probabilidad de reacción en función de los números cuánticos finales de vibración, v' y rotación, j' , a 4.0, 4.5 y 5.0 eV de energía de colisión para los canales $\text{AuH}+\text{H}$, AuH^++H y AuH^--H .

Veamos cómo se distribuye la excitación vibro-rotacional de los productos en función del parámetro de impacto. En la figura 5.32 se muestra el número de trayectorias que acaban en el canal AuH^q+H a 4.5 eV de energía, en función de los números cuánticos finales de vibración y rotación, para los tres sistemas estudiados. Se puede ver que aquellas trayectorias con parámetro de impacto $b > 0.4 \text{ \AA}$ dan lugar a una mayor excitación rotacional de los productos AuH^q , que aumenta con b . En este caso, el átomo de oro se acerca por fuera de la molécula de hidrógeno chocando con uno de los átomos de H, lo que provoca una gran excitación rotacional. Los productos de AuH^q se alejan fundamentalmente con energía de traslación y rotación. A parámetros de impacto pequeños, $b < 0.4 \text{ \AA}$, los productos de AuH^q se excitan más vibracionalmente. Cuando el átomo de oro se inserta entre los dos H trae consigo una

gran cantidad de energía que no puede ser transformada en rotación porque choca muy cerca del centro de masas del H_2 . En este rango de b hay una mayor excitación vibracional de los productos. En el caso del sistema aniónico el número de trayectorias es comparativamente muy pequeño, pero el comportamiento es análogo al caso neutro. Es interesante ver que en el sistema catiónico este efecto se produce, incluso a valores de b mayores que en los otros dos sistemas. El pozo en el canal de entrada hace que cuando el átomo de oro se acerca por fuera en un mecanismo de *stripping*, la molécula de hidrógeno se reorienta entrando en el pozo, en una configuración en forma de T, y se favorezca más la excitación vibracional que en el sistema neutro y el aniónico.

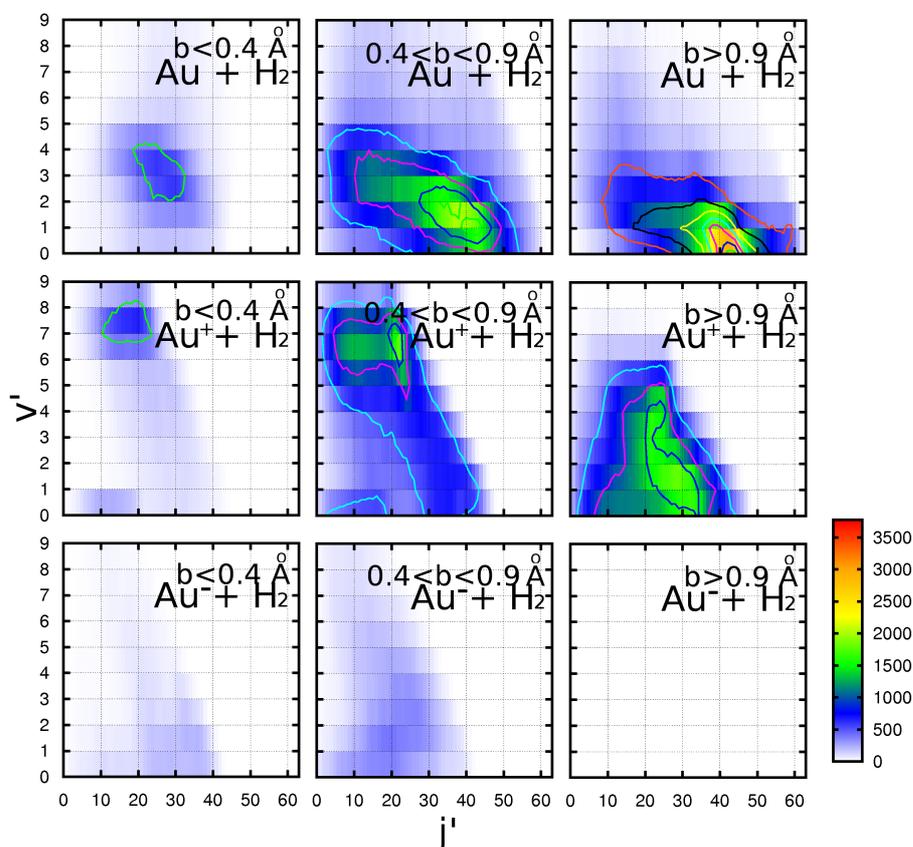


Figura 5.32: Número de trayectorias en función del número cuántico final de vibración, v' y del parámetro de impacto b , a 4.5 eV de energía de colisión para el canal $\text{AuH}^q + \text{H}$ de los tres sistemas estudiados. Paneles izquierdos: $b \leq 0.4 \text{ \AA}$. Paneles centrales: $0.4 < b \leq 0.9 \text{ \AA}$. Paneles derechos: $b > 0.9 \text{ \AA}$

Por tanto, se puede decir que la dinámica procede en un mecanismo de *stripping*, consistente con los altos parámetros de impacto encontrados para todos ellos. En este mecanismo el oro “golpea” a un solo átomo de H produciendo una gran excitación rotacional del H_2 , que posteriormente se rompe y es el mecanismo mayoritario.

En el sistema catiónico ocurre otro efecto interesante. Cuando el ión de Au^+ se acerca por fuera de la diatómica, el H_2 se reorienta y el sistema cae en el pozo de energía en el canal de entrada, se forma un complejo y el sistema se excita vibro-rotacionalmente. El complejo puede vivir hasta 250 fs, como se ilustra en el panel intermedio de la figura 5.33. En su movimiento de giro, el H_2 queda “atrapado” en el pozo. Los átomos realizan varias oscilaciones, produciéndose una gran excitación vibro-rotacional del complejo. En el panel superior e inferior se puede ver que los sistemas neutro y aniónico no presentan este comportamiento, aún y cuando las condiciones iniciales son iguales en los tres. Esto se debe a la ausencia del pozo en el canal de entrada.

Sin embargo, el tiempo que el catión es atrapado no es suficiente como para que el proceso sea estadístico, lo que implicaría que el canal $v' = 0$, con un mayor número de estados rotacionales, fuese mayoritario, disminuyendo la probabilidad al aumentar v' . Este comportamiento es diferente a lo que muestra la figura 5.31, en la que se observan tres picos a $v' = 1, 5$ y 7 , para el caso del AuH^+ a 4.5 eV de energía de colisión. Claramente, el complejo AuH_2^+ no vive lo suficiente como para que se produzca una redistribución completa de la energía, como también se refleja en el pequeño número de oscilaciones que presenta la trayectoria tipo de la figura 5.33.

Es de esperar que al aumentar la energía de colisión, la velocidad del átomo de oro sea tan grande como para que la molécula de hidrógeno no tenga tiempo de girar, no quede atrapado en el pozo y esta excitación vibracional no se produzca en el sistema catiónico.

Resumiendo lo analizado en esta sección se puede decir que la dinámica cuasi-clásica arroja resultados diferentes en los tres sistemas analizados. El mayor número de trayectorias que acaban en el canal $\text{AuH}^q + \text{H}$ corresponden al sistema neutro, catiónico y aniónico, debido a que la endotermicidad de esta reacción es menor en ese mismo orden: neutro, catiónico y aniónico. La disociación total es muy favorable en los tres sistemas, más aún en el catiónico. La reacción tiene lugar a altos parámetros de impacto (de hasta 1.65 Å en el catiónico) que siguen mayoritariamente un mecanismo de *stripping*. Las mayores diferencias aparecen en el sistema catiónico que reacciona a mayores parámetros de impacto. La presencia del pozo en el canal de entrada de este sistema hace que se favorezca más la disociación total que en sus análogos neutro y aniónico y que se produzca una mayor excitación vibracional de los productos $\text{AuH}^+ + \text{H}$. En este sistema aparece la formación del complejo, que no ha sido asociado a un comportamiento estadístico.

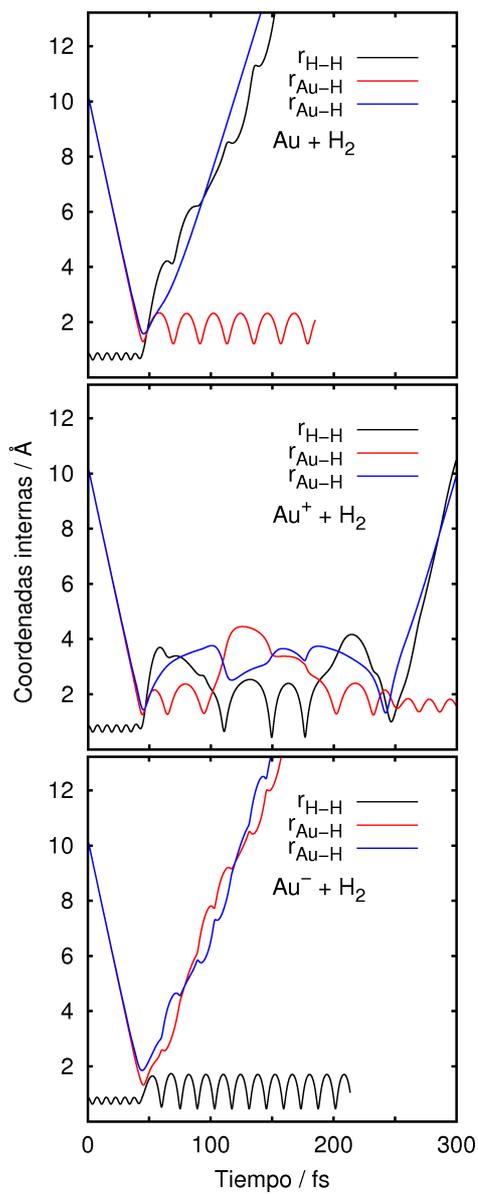


Figura 5.33: Trayectoria con condiciones iniciales: $E = 4.5 \text{ eV}$, $b = 0.9 \text{ \AA}$, $\theta = 90^\circ$, $R = 10 \text{ \AA}$, $\eta = 0$, $\varphi = 0$.

Capítulo 6

Reactividad de hidrógeno molecular con agregados de oro

En este capítulo se presenta el estudio de agregados grandes de oro. Primero se hace la transición de sistemas pequeños (estudiados en el capítulo anterior), a agregados de hasta 10 átomos de oro. Se empieza con el estudio de los sistemas Au_2+H_2 y Au_3+H_2 , no sólo para ver la evolución de algunas propiedades de la reactividad, si no para comprobar que la metodología empleada en ambos grupos de resultados es comparable. Es interesante ver si al aumentar el número de átomos de oro, disminuye la barrera de la entrada o aparece un pozo de quimisorción cuando los átomos de hidrógeno se acercan suficientemente a los de oro. Para explorar estas cuestiones, hacemos la transición entre uno y muchos átomos, analizando conjuntamente los caminos de mínima energía de los sistemas $\text{Au}+\text{H}_2$, Au_2+H_2 y Au_3+H_2 . Es interesante ver si el efecto colectivo de los átomos de oro, aumenta la reactividad. Más adelante se presenta el estudio de agregados planos cargados de entre 4 y 10 átomos de oro. Finalmente, se analiza la reactividad en cadenas lineales de oro como prototipos modelos de nanoestructuras que han recibido notable interés por parte de grupos experimentales y teóricos, ya que son muy reactivas ante la presencia de hidrógeno molecular [175].

En los últimos años se ha intentado dar respuesta a cuál es el límite a partir del cual los sistemas de oro dejan de ser estructuras planas para formar agregados en 3D [176]. Los efectos relativistas son muy importantes en estos sistemas. Son los que hacen que los orbitales $5s$ y $6d$ se acercan en energía (más que en otros metales de transición), permitiendo la hibridación sd , que hace posible estructuras planas [177, 178, 179, 180, 181, 182, 183, 184, 185] y aromáticas [186]. Es conocido que los agregados de oro son planos hasta unos 10 átomos [181] y que no son reactivos cuando el acercamiento se produce en cualquier dirección perpendicular al plano.

Realizamos pruebas preliminares y comprobamos que cuando el H_2 se acerca al plano por cualquier dirección perpendicular, aparecen barreras de energía altas y que es más favorable cuando el acercamiento se produce por los bordes. Por este motivo hemos estudiado estructuras planas de hasta 10 átomos de oro que reaccionan con moléculas de hidrógeno que se acercan por los bordes.

En la sección de cadenas lineales, se estudian una serie de modelos que describen situaciones parecidas, donde cambian factores como el grado de coordinación de los sitios activos o la hibridación, esclareciendo cuestiones muy discutidas en la literatura como la influencia de la baja coordinación en el aumento de la reactividad o la ruptura de la hibridación *sd* plana. Estos modelos son, nanocontactos y planos doblados. Los nanocontactos son cadenas lineales que tienen en los extremos estructuras en 3D. Simulan la situación realista de dos puntas de oro que estando unidas, se separan y forman una cadena lineal de átomos de oro entre ellas [175]. Los planos doblados forman en el borde o doblez cadenas lineales de oro. Simplificadamente puede decirse que son cadenas lineales iguales que las primeras, pero con mayor grado de coordinación.

6.1. Del átomo aislado a agregados

En esta sección se presenta el estudio de los sistemas Au_2+H_2 y Au_3+H_2 . Se comparan los resultados con el $Au+H_2$, intentando encontrar la evolución del complejo H-Au-H que se forma en todos los casos.

Dado que el tamaño de los sistemas aumenta considerablemente, para más de tres átomos de oro es imposible (o muy costoso computacionalmente), utilizar el método MRCI, como anteriormente. En estos casos es ideal la DFT, que proporciona valores de energía suficientemente precisos, sobre todo para los sistemas grandes, como se va a analizar a continuación. Por este motivo, es interesante estudiar el caso intermedio de Au_2+H_2 , que conecta ambos extremos, utilizando la misma metodología DFT de las secciones siguientes y analizar la comparabilidad de estos, con los resultados de los átomos aislados. Para ello, presentamos el MEP del sistema Au_2+H_2 obtenido con DFT y comparamos estos resultados con los métodos usados en el capítulo anterior, MRCI, y además con CCSD(T).

En el estudio de los átomos aislados (capítulo 5), se utilizó para el hidrógeno la base aug-cc-pVTZ de Dunning [89] y para el oro el pseudopotencial ECP60MDF [96]. Para los sistemas extendidos que se presentan en este capítulo se utilizó para el oro, el pseudopotencial ECP60MWB [91] y la base cc-pVTZ de Dunning [89], para el hidrógeno. El pseudopotencial ECP60MWB, utiliza una base de gaussianas

más pequeña que el anterior, ECP60MDF, en vez de $(12s12p9d3f2g)/[6s6p4d3f2g]$, $(8s7p6d)/[6s5p3d]$. Esta reducción hizo que pudieramos abordar cálculos en sistemas de hasta 12 átomos de oro, cosa que hubiera resultado mucho más engorrosa de haber usado el ECP60MDF.

Como el Au_2H_2 es un sistema tetratómico, se necesitan 6 variables ($3N-6$), para definir todas las posiciones relativas de los cuatro átomos. Las coordenadas empleadas fueron: \vec{R} , \vec{r} , $\vec{\rho}$, θ , γ y ϕ , como se muestra en la figura 6.1. El ángulo ϕ es el que forma la diatómica H_2 con el plano y se ha tomado como cero, es decir los cuatro átomos están siempre contenidos en un plano. La distancia internuclear Au-Au, ρ , se congeló en su posición de equilibrio, $\rho = 2.562 \text{ \AA}$.

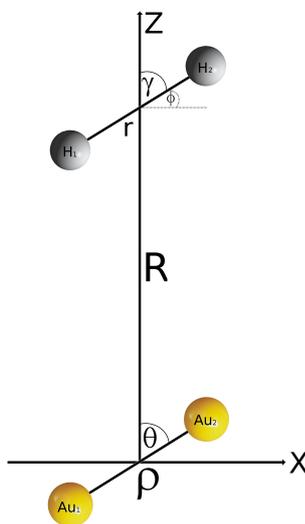


Figura 6.1: Esquema del sistema Au_2+H_2 en coordenadas de Jacobi de reactivos.

Los puntos de energía se calcularon en una malla de coordenadas de Jacobi de reactivos:

$$\begin{aligned}
 r &= 0.8 - 5.0 \text{ \AA} \text{ (17 valores)} \\
 \rho &= 2.562 \text{ \AA} \\
 R &= 0.5 - 7.0 \text{ \AA} \text{ (28 valores)} \\
 \theta &= 0, 10^\circ, 20^\circ, 30^\circ, 50^\circ \text{ 5 valores} \\
 \gamma &= 40^\circ - 90^\circ \text{ (6 valores)} \\
 \phi &= 0
 \end{aligned}$$

usando las coordenadas del esquema de la figura 6.1.

Después de calcular algunos cortes representativos de la PES con el método DFT-PW91 y pseudopotencial ECP60MWB, obtuvimos el MEP del acercamiento de la molécula de H_2 al Au_2 . En la figura 6.2 se representan los caminos de mínima energía calculados con los dos pseudopotenciales manejados y con los métodos CAS, DFT, MRCI+Q y CCSD(T), para comprobar la validez y comparabilidad de los resultados que se presentan en las secciones siguientes. Se puede ver que el cálculo DFT (con el ECP60MWB), da resultados muy similares a los de los cálculos a nivel CAS, MRCI y CCSD(T). El *rms* entre los valores de DFT y MRCI es de 2.4×10^{-4} eV (5.6×10^{-3} kcal/mol). Este error lo consideramos aceptable para sistemas grandes, sobre todo cuando tenemos en cuenta que la energía del punto cero del H_2 es de 0.25 eV. El resultado del CAS es el único que presenta diferencias apreciables. Esto se debe a que no tiene en cuenta la correlación electrónica que es fundamental para describir este tipo de sistemas. La topología del potencial calculado con los otros tres métodos es la misma porque no contemplamos la disociación. El DFT tiene problemas en la descripción de la asíntota $H+H+Au_2$, ya que al ser un método monodeterminantal llega a $H^++H^-+Au_2$. Por este motivo sólo estudiaremos la reacción desde el camino de entrada hasta el mínimo de quimisorción, que se describe a continuación.

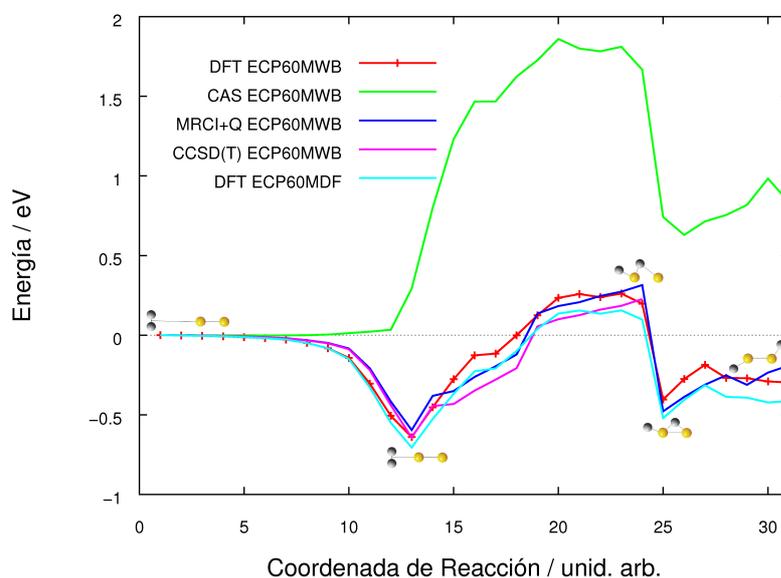


Figura 6.2: Camino de mínima energía del sistema Au_2+H_2 calculado con el método DFT-PW91 y comparado con los métodos CAS, MRCI y CCSD(T). Se comparan también la energía DFT calculada con los dos pseudopotenciales utilizados, el ECP60MDF para sistemas pequeños y el ECP60MWB para sistemas grandes.

El *rms* entre los valores de energía calculados con el método DFT, usando los dos pseudopotenciales del oro es de 9.3×10^{-3} eV (2.1×10^{-1} kcal/mol). La energía

que arroja el pseudopotencial ECP60MDF es más pequeña en todos los puntos, como es lógico que ocurra al ser esta base mayor. Por tanto, ambos métodos arrojan resultados similares que pueden ser comparados en términos cuantitativos.

En la figura 6.3, se muestran los caminos de mínima energía de los sistemas $\text{Au}+\text{H}_2$, Au_2+H_2 y Au_3+H_2 . Se puede ver que la inserción del H_2 tiene lugar a diferentes energías en los tres sistemas analizados. En el más pequeño, el $\text{Au}+\text{H}_2$, la inserción ocurre en una barrera, a 1.18 eV de energía. En el Au_2+H_2 , la inserción tiene lugar en un pozo de -0.4 eV. En el Au_3+H_2 , el pozo es más profundo, está a -0.5 eV. En este sistema aparece por primera vez (según aumenta el número de átomos de oro), el doble enlace de puente, Au-H-Au-H-Au , que se observa en sistemas de más de tres átomos de oro, como se verá en las secciones siguientes.

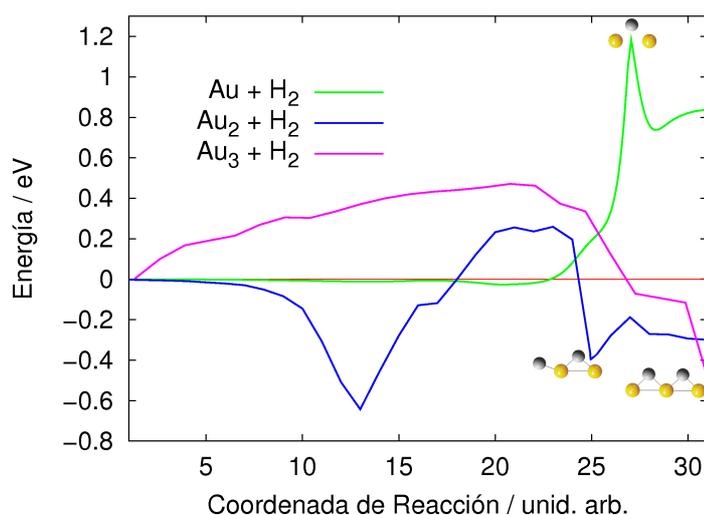


Figura 6.3: Caminos de mínima energía de los sistemas $\text{Au}+\text{H}_2$, Au_2+H_2 y Au_3+H_2 .

El mecanismo de disociación de la molécula de hidrógeno se va modificando a medida que aumenta el número de átomos de oro en el sitio por el que se acerca. En el caso del Au_3+H_2 , el H_2 se acerca por el átomo de oro central y se inserta entre los átomos vecinos formando el doble enlace de puente. En el Au_4+H_2 , el mecanismo cambia, el H_2 se inserta entre los átomos de oro centrales y forma el enlace Au-H-Au-H-Au . A medida que el número de átomos de oro aumenta, el pozo de quimisorción se hace más profundo, como se verá en las siguientes secciones.

6.2. Reactividad de hidrógeno molecular en agregados planos cargados

En esta sección se presenta el estudio de la reactividad de los sistemas $\text{Au}_n^q + \text{H}_2$ ($q = 0, \pm 1, n = 4, \dots, 10$) para entender los mecanismos de disociación de hidrógeno molecular en agregados planos neutros o cargados de oro, en función de su tamaño, estructura, sitio de acercamiento y carga.

Para ello hemos calculado los MEPs del acercamiento de la molécula de hidrógeno al plano por los bordes, para varias direcciones de acercamiento representativas, en agregados de diferentes números de átomos, estructura y carga. Es interesante analizar las similitudes con los átomos aislados, estudiados en el capítulo anterior.

Debido a la multidimensionalidad del problema, solamente calculamos las partes más relevantes de la superficie: aquellas que conectan desde el canal de entrada hasta el mínimo de inserción, cuando la molécula de hidrógeno se disocia sobre el agregado. Este método nos permite obtener una buena estimación de las alturas de las barreras, además de obtener una visión general del mecanismo de reacción a nivel global.

Estudiamos los agregados Au_n^q ($q = 0, \pm 1, n = 4, \dots, 10$) en geometrías formadas por triángulos equiláteros, como se muestra en la figura 6.4. Las distancias interatómicas se fijaron en $\rho = 2.75 \text{ \AA}$, que es la distancia de equilibrio del Au_7 . Estas configuraciones se parecen a las de equilibrio pero son más simétricas, de manera que es más sencilla la interpretación de los resultados. Las direcciones de acercamiento (que se muestran en la figura), se han denominado agudo, obtuso y lado. El papel de la relajación del sistema se tuvo en cuenta optimizando las configuraciones en los puntos estacionarios en algunos casos, para comprobar que nuestros modelos con los átomos de oro congelados era válido.

Para los sistemas de capa abierta hemos usado el método Kohn-Sham [59] restringido de capa abierta. Para comprobar la convergencia al estado electrónico fundamental, se comprobó que el orden de los orbitales moleculares a lo largo del MEP fuera el mismo. En muchos casos se produce un cruce entre el HOMO y el LUMO. Se conoce que los métodos monoreferenciales, como el DFT, tienen problemas de convergencia, pudiendo converger a un estado excitado, en particular cerca de los cruces. Este problema se puede evitar en muchos casos realizando un cálculo previo de mayor multiplicidad (un triplete o cuádruplete), para optimizar más orbitales de frontera y conseguir que los ordene adecuadamente de menor a mayor en energía y después realizar el cálculo deseado de menor multiplicidad (singlete o doblete). Esta estrategia permite un reordenamiento de los orbitales HOMO, SOMO y LUMO,

casi automáticamente, que mejora la convergencia al estado fundamental en muchos casos.

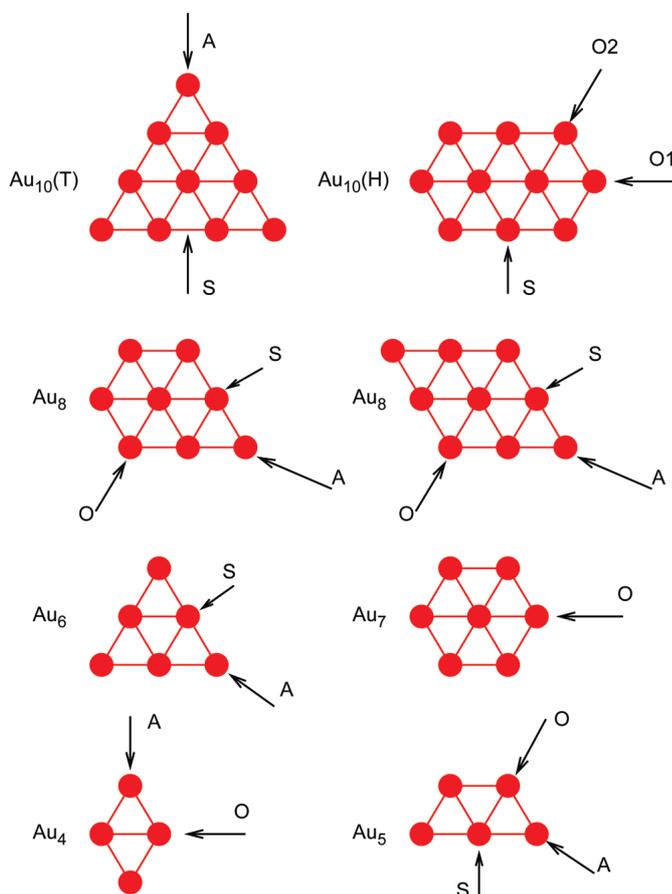


Figura 6.4: Representación esquemática de las geometrías nucleares y sitio inicial de acercamiento del H_2 en los agregados planos Au_n ($n = 4, \dots, 10$). Las distancias Au-Au se han mantenido fijas en 2.75 \AA (la distancia de equilibrio del Au_7). S, A y O significan lado, agudo y obtuso, respectivamente, para los tres tipos de acercamiento estudiados. Para el Au_{10}^q ($q = 0, \pm 1$), se han estudiado dos estructuras: triangular (T) y hexagonal (H).

En general, el grupo puntual de simetría utilizado en los cálculos es el C_s , considerando como plano de simetría el que contiene al Au_n . Cuando el H_2 se acerca por este plano al Au_n , interactúa con los orbitales de la representación irreducible A' , sin afectar aquellos de la A'' que están fuera del plano. Por este motivo, hemos utilizado esta representación irreducible como referencia para los cálculos. Puntualmente se realizaron cálculos sin simetría o usando el grupo puntual C_{2v} en los casos que tienen esta simetría. Finalmente se realizaron cálculos CCSD(T) para algunos casos específicos con el fin de comparar diferentes métodos.

6.2.1. Obtención del camino de mínima energía

Para obtener el MEP, el agregado se mantuvo en posiciones fijas, por lo que solamente se consideraron cuatro grados de libertad, dos por cada átomo de hidrógeno en el plano del agregado. La configuración inicial corresponde a la molécula de hidrógeno en su distancia de equilibrio y situada a 10 Å del átomo de oro más cercano. La búsqueda comenzó por encontrar el mínimo de quimisorción. Para ello primero se buscó el mínimo de un átomo de hidrógeno quimisorbido en el agregado. Después se mantuvo este átomo fijo y se movió el segundo alrededor hasta encontrar el mínimo global de quimisorción.

Para encontrar el punto por el que se acerca el H₂ exploramos una gran variedad de posibilidades para los cuatro grados de libertad: la distancia internuclear, la posición del centro de masas en el plano (dos coordenadas) y la orientación de la molécula de hidrógeno. La principal conclusión es que justamente la reacción de H₂ con agregados planos sigue un mecanismo frontal, es decir, el eje de la molécula de hidrógeno es perpendicular a la dirección de movimiento, acercándose directamente a un átomo de oro (como se puede ver en la figura 6.4). Sólo en el caso del Au₁₀ triangular ocurre algo diferente, que será analizado más adelante.

El siguiente paso de la reacción es la disociación del H₂, que tiene lugar cuando la distancia entre el H₂ y el Au_n es suficientemente pequeña. Para encontrar esta parte del MEP seguimos la misma metodología. Calculamos cortes de la PES en función de R , que es la distancia entre el centro de masas del H₂ y el Au_n, en el intervalo entre el valor inicial que tiene en la asíntota de los reactivos, hasta el valor final en el estado de quimisorción.

Vamos a analizar en detalle los sistemas Au₇⁻+H₂ y Au₆⁺+H₂. Éstos se pueden considerar prototipos porque tienen la simetría que permite encontrar el MEP en un único corte de la PES, como se muestra en la figura 6.5. En esta figura se representan los contornos de energía en función de r (distancia H-H) y R (distancia desde el centro de masas de H₂ al átomo de oro más cercano). Esta situación de máxima simetría también se da en muchos otros de los casos estudiados.

En la figura 6.5 se pueden ver tres puntos estacionarios: (A) el pozo en el canal de entrada, en el que la distancia H-H es la misma que en la asíntota de la entrada en ese mismo canal; (B) el estado de transición que se encuentra en el máximo de la barrera, cuando los átomos de H se comienzan a disociar; y (C) el pozo de quimisorción, que corresponde a un doble enlace de puente, Au-H-Au-H-Au, y es muy similar en todos los casos estudiados. Como se verá en las siguientes secciones, este doble enlace de puente se encuentra en cadenas lineales, nanocontactos y en

agregados planos doblados.

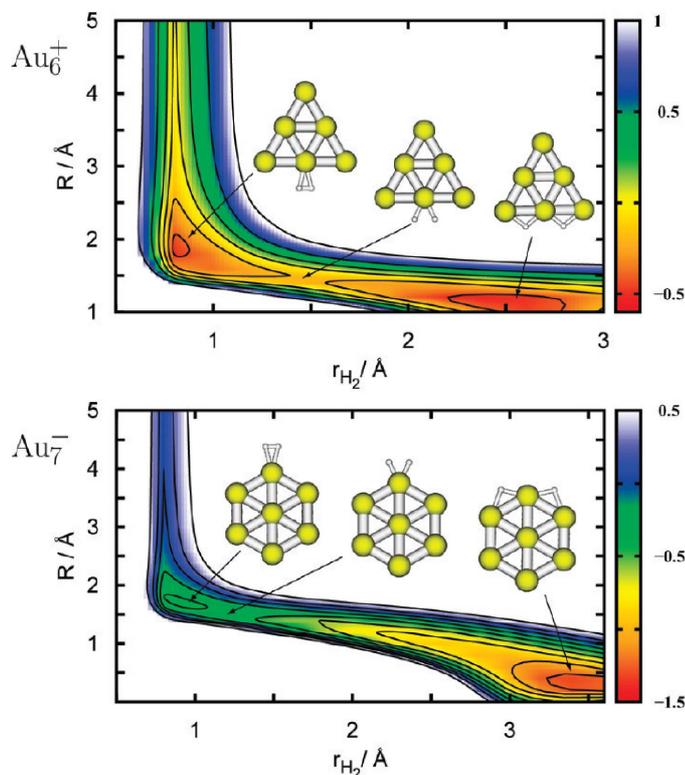


Figura 6.5: Superficie de Energía Potencial (eV) de la reacción $\text{Au}_7^- + \text{H}_2$ (panel inferior) y la $\text{Au}_6^+ + \text{H}_2$ (acercamiento por el lado) (panel superior), en función de la distancia H-H, r , y la distancia desde el centro de masas del H_2 hasta el átomo de oro más cercano, R . Se muestran las representaciones de los puntos estacionarios a lo largo del MEP. Las distancias se representan en Å.

En la figura 6.6 se muestran los MEPs de la disociación del hidrógeno molecular en los agregados de oro, $\text{Au}_n^q + \text{H}_2$ ($q = 0, \pm 1$, $n = 4, \dots, 10$), para diferentes geometrías de acercamiento. Analizando cuidadosamente los resultados, se pueden resumir de la siguiente manera:

- Sólo se obtienen barreras de disociación bajas para aquellos casos en que hay un pozo de adsorción profundo de 0.4 – 0.6 eV en el canal de entrada: si no hay pozo de adsorción, la barrera de reacción es mayor que 0.5 eV. A partir de aquí, este pozo en el canal de entrada va a ser llamado pozo de “entrada”.
- El pozo de “entrada” aparece mayoritariamente en cationes, pero su existencia no siempre está relacionada con bajas barreras de reacción.
- En los sitios de ángulos agudos, la barrera de disociación del H_2 siempre es muy alta (excepto para el Au_9^-). En los sitios de ángulos mayores, tanto en obtusos

como en los lados, los átomos de oro vecinos participan más en el proceso de disociación y esta puede ser la causa de que las barreras sean menores.

- Los lados que tienen sólo dos átomos de oro no son reactivos y el sitio que tiene preferencia es el átomo más cercano que esté en una esquina. En los lados que tienen tres átomos de oro, el H₂ se acerca por el átomo central. En los lados que tienen cuatro átomos de oro (como en el Au₁₀ triangular), el H₂ forma otro tipo de enlace en el canal de entrada. La molécula de hidrógeno se inserta inicialmente entre los dos átomos centrales de oro en la forma Au-H-H-Au. Este tipo de formación es la misma que se encuentra en las cadenas lineales de oro, como será analizado en la sección 6.3.
- Los agregados aniónicos que tienen un pozo de “entrada”, tienen barreras de reacción menores que sus correspondientes agregados neutros o catiónicos.
- Debido a la heterogeneidad de forma que tienen las estructuras estudiadas, no ha sido posible encontrar una generalidad en el comportamiento de la reactividad de estos sistemas, basada en el número de átomos o en el de electrones.

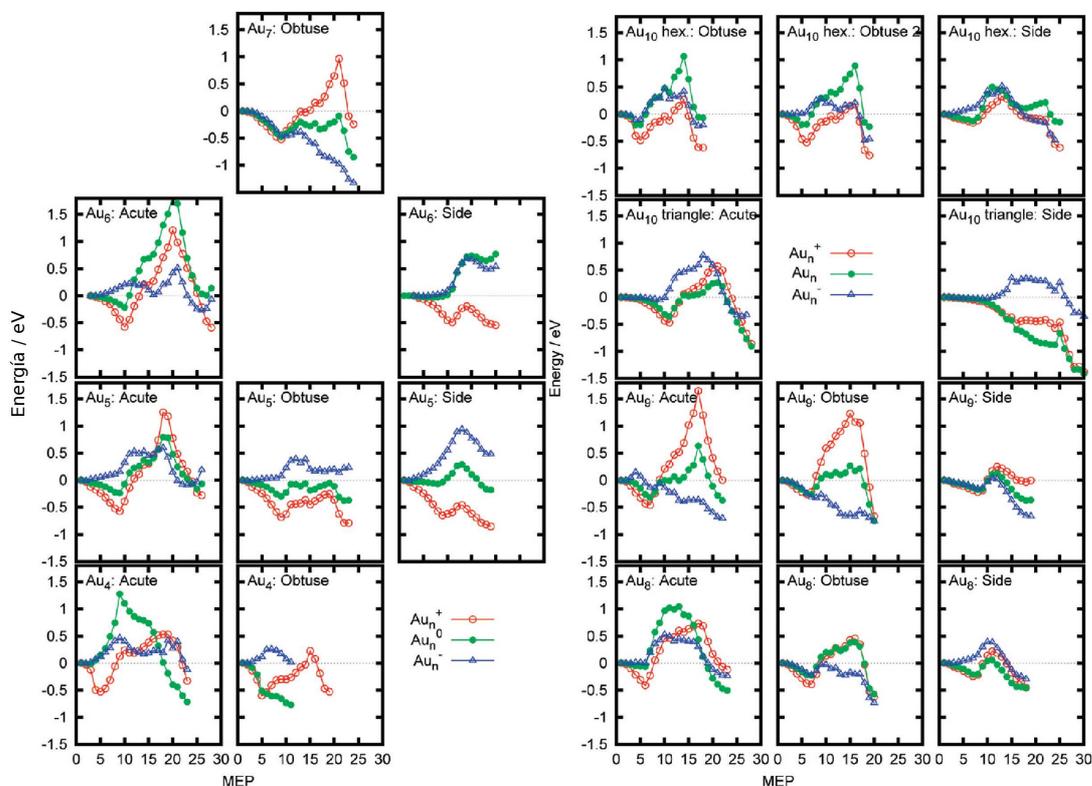


Figura 6.6: Camino de mínima energía (eV) de la disociación de H₂ en Au_n^q ($n = 4, \dots, 10, q = 0, \pm 1$), para los acercamientos que se muestran en la figura 6.4.

De acuerdo con los resultados presentados arriba, se puede concluir que la existencia del pozo de “entrada” es una condición necesaria, pero no suficiente, para que la reacción ocurra. Por tanto, el mecanismo de disociación del H_2 puede ser dividido en dos pasos: la formación del pozo de “entrada” y la disociación del H_2 , para formar el pozo de quimisorción o doble enlace de puente, Au-H-Au-H-Au.

6.2.2. Formación del pozo de “entrada”

El pozo de “entrada” tiene una profundidad típica de 0.4 – 0.6 eV, mientras que el doble enlace de puente de quimisorción, una de 0.8 – 1.5 eV. El pozo de “entrada” es bastante fuerte y pudiera ser considerado como un pozo de quimisorción débil, pero corresponde a la formación de un complejo en el que el H_2 mantiene sus características fundamentales, salvo porque se separan los átomos de H ligeramente y aparece principalmente en los cationes, Au_n^+ . Este resultado nos conduce a pensar que el origen de este pozo está en la anisotropía de las distribuciones de carga, más específicamente a las cargas positivas localizadas en el canal de entrada, como se vió en el capítulo anterior que el sistema $Au^+ + H_2$ tiene un pozo en el canal de entrada.

Para analizar la distribución espacial de la carga, calculamos la deformación de la densidad electrónica, como se explica en la sección 5.1.4. En la figura 6.7, se muestra esta información para ver cómo se distribuye la carga en el sistema y cómo se “polariza” cada átomo en el agregado. Las disminuciones de densidad (en rojo), pueden asociarse a regiones cargadas positivamente, mientras que los aumentos (en verde), a regiones cargadas negativamente. Esta interpretación es válida tanto para los agregados neutros, como para los catiónicos o aniónicos. En general, la densidad electrónica se acumula por encima y por debajo del plano del agregado formando una distribución bastante uniforme y deslocalizada que pudiera ser producto del carácter metálico del agregado. Es interesante ver que a ambos lados del plano la distribución electrónica es uniforme, ya que como mencionamos anteriormente, los planos de oro no son reactivos si el acercamiento se produce en la dirección perpendicular a ellos.

Los pozos de “entrada” aparecen precisamente cuando el H_2 se acerca a los sitios que tienen defectos en la densidad, como se puede ver comparando la figura 6.6 y 6.7. Estos sitios tienen un defecto de carga positiva que induce una mayor polarización del H_2 y provoca pozos profundos. Esto es válido no sólo para los cationes, sino también para los sistemas neutros e incluso también para los aniones. En el último caso, lo normal es que presenten un exceso de densidad electrónica (defecto de carga negativa) debido a que la densidad de referencia corresponde con un sistema neutro.

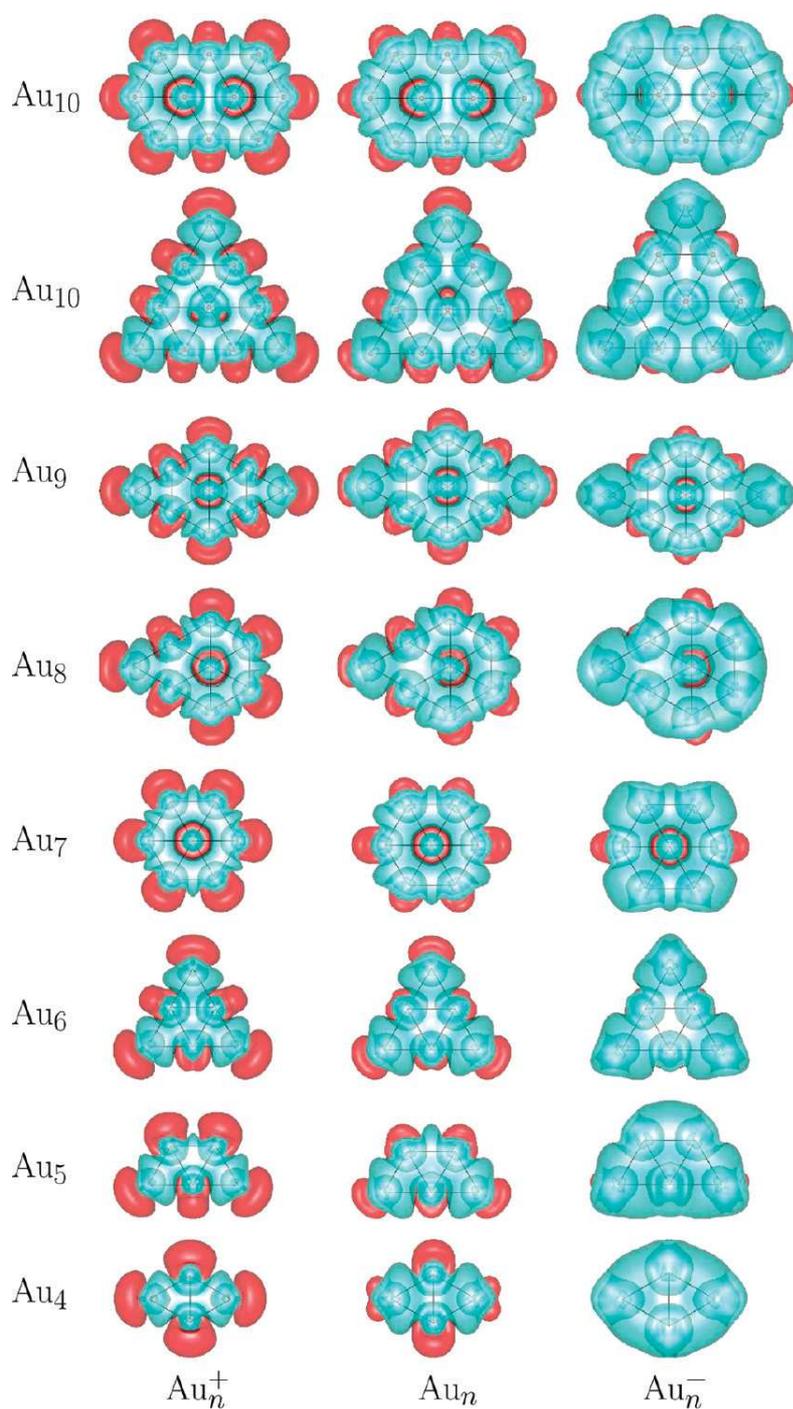


Figura 6.7: Diferencia de densidad electrónica de los sistemas Au_n^q ($n = 4, \dots, 10, q = 0, \pm 1$) con respecto a sus equivalentes neutros en cada caso. Las diferencias positivas (exceso de carga), se representan en color verde y las negativas (defecto de carga), en rojo.

En los pocos casos en los que un anión tiene un sitio con defecto de densidad (defecto de carga positiva), el MEP correspondiente tiene un pozo y usualmente no existe barrera de disociación para el H_2 . Esta clara conexión entre los defectos de

densidad electrónica y la existencia del pozo de “entrada”, indica la importancia que tiene la carga positiva en la reactividad de agregados de oro con hidrógeno molecular. En átomos aislados de oro cargados positivamente también se encuentra este pozo en el canal de entrada, como fue discutido en el capítulo anterior.

Con el fin de analizar el efecto de la correlación, hemos realizado cálculos a lo largo del MEP usando el método HF. El correspondiente MEP no tiene el pozo de “entrada”, aunque la diferencia de densidad electrónica es cualitativamente análoga a la obtenida a nivel DFT-PW91. Por tanto, la formación de este pozo puede atribuirse a la correlación electrónica, que depende de la densidad electrónica del sistema completo y no de ningún orbital en especial. Esta estabilización que se observa a lo largo del MEP, es producto de una contribución de todos los orbitales moleculares ocupados, ya que las energías individuales de los orbitales de frontera no muestran ningún pozo en el canal de entrada, como puede observarse en la figura 6.8.

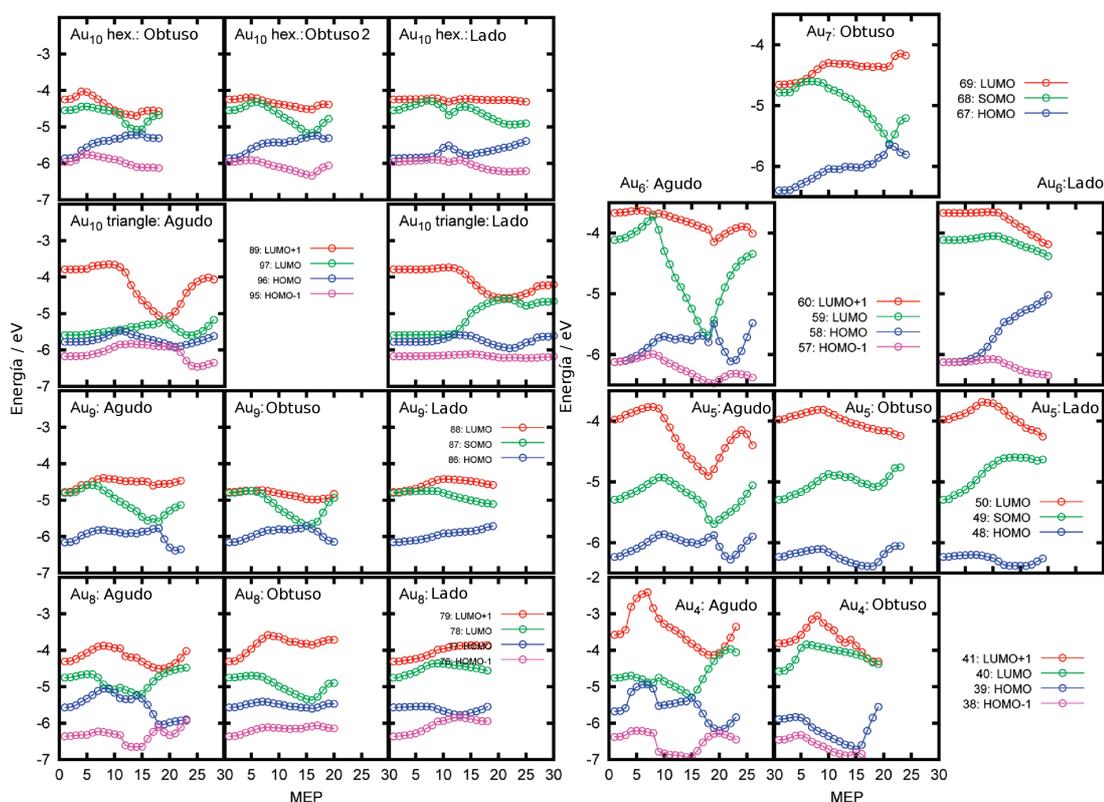


Figura 6.8: Energías de los orbitales moleculares (eV) a lo largo del MEP para los casos considerados en la figura 6.4. La energía de los cationes, aniones y sistemas neutros son muy similares entre sí, solamente desplazadas una pequeña cantidad. Por tanto, sólo se representa la de los sistemas neutros, Au_n , por simplicidad.

6.2.3. Disociación del H₂

Una vez que el pozo de “entrada” está formado, la disociación del H₂ está gobernada por la ruptura y formación de nuevos enlaces. Si se dibuja la energía de los orbitales de frontera a lo largo del MEP, es de esperar que en esta zona aparezca un cruce que demuestre el cambio en la función de onda. En algunos casos, hay un cruce entre el HOMO y el LUMO a lo largo del MEP, antes de la formación del pozo de quimisorción o doble enlace de puente, Au-H-Au-H-Au. Típicamente el cruce está provocado por la estabilización del orbital *d*, enlazando con el antienlazante del H₂.

En los ángulos obtusos la estructura Au-Au-Au que forma el ángulo, tiene una forma favorable que permite que la barrera sea muy baja. La forma general del MEP cuando hay un pozo en el canal de entrada (para $n = 7, 8$ y 9), es la misma que la de los orbitales de frontera que tienen un cruce y el LUMO (o SOMO) se estabiliza considerablemente a lo largo del MEP. En los aniones, el LUMO está aun más estabilizado porque está ocupado por un electrón más. En $n = 5$ y 10 , el pozo en la entrada es más profundo para el catión, desapareciendo progresivamente a medida que aumenta el número de electrones. Por tanto, aún cuando los orbitales de frontera presentan un comportamiento similar de disminución de la energía a lo largo del MEP en el anión, las diferencias en el pozo de entrada no se compensan. Para $n = 5$ y 10 , el catión es el más reactivo. El caso de $n = 4$ es particular, debido a que los enlaces son diferentes a los demás casos.

En los ángulos agudos las barreras de disociación son mayores (0.5 – 1) eV. En estos casos el cruce siempre tiene lugar. Sin embargo, los orbitales de los átomos vecinos están más alejados lo que conlleva a barreras de energía más altas. Cuando el ángulo es agudo, es necesaria más energía para romper el enlace del H₂, como será analizado más adelante.

Esta ruptura y formación de enlaces se explica mediante un cruce de orbitales. La hibridación de los átomos de oro está gobernada por los enlaces Au-Au. Así, cuando el ángulo es obtuso, los lóbulos de los orbitales “*dangling*” del agregado forman un ángulo del que sólo se requiere una separación pequeña de los átomos de H. Es decir, la formación de enlaces AuH se produce antes, llevando a una estabilización que compensa el aumento de energía que conlleva a la ruptura del enlace H-H. En el caso de ángulos obtusos, sin embargo, dicho enlace Au-H se produce a una distancia H-H mayor, de forma que no se produce dicha compensación y la barrera es mucho mayor. Para que la barrera baje, haría falta que cambiara la estructura del Au_{*n*}. En los casos estudiados en los que se ha relajado la geometría del Au_{*n*} en el estado de

transición, no se ha podido observar.

Cuando el H_2 se aproxima al átomo central del lado del Au_n (para $n < 10$), las energías de los orbitales no se cruzan, excepto para $n = 8$. La ocupación de los orbitales de frontera explica la reactividad relativa de las especies neutras, catiónicas y aniónicas. Cuando el anión tiene un pozo de entrada ($n = 9$), es también el que tiene menor barrera de disociación del H_2 . En el resto de los casos ($n = 4, \dots, 8$), los aniones no tienen pozo en el canal de entrada. Los lados son menos reactivos, en general, que las esquinas (agudas u obtusas). Esto se debe a que tienen menos defectos en la densidad electrónica y por tanto es menos favorable la formación del pozo en el canal de entrada.

Cuando hay cuatro átomos en un lado, como es el caso del Au_{10} , el mecanismo de reacción es diferente. El H_2 forma un enlace tipo Au-H-H-Au entre los dos átomos centrales el canal de entrada. Este mecanismo está presente en las cadenas lineales de cuatro o más átomos de oro [187] y es conocido como dimerización.

Cuando cada átomo de hidrógeno se enlaza con un átomo de oro diferente, hay un pozo de energía en el canal de entrada que debilita el enlace del H_2 y facilita la disociación. Un mecanismo similar a este, fue descrito en un trabajo para bordes en forma de línea de superficies defectuosas de Au(111) [26]. Este mecanismo de reacción puede considerarse general cuando se tienen cuatro o más átomos de oro en el lado de un agregado de oro, del tipo que sea, que formen una línea recta. En la sección de cadenas lineales 6.3 se explicará en detalle este mecanismo.

De lo discutido hasta ahora, está claro que en la segunda parte de la disociación del H_2 , el cruce entre orbitales juega un importante papel. En el estudio de la reactividad de una molécula de hidrógeno con un átomo aislado de oro, se encuentra que los estados de transición en el canal de entrada, están dados por esta misma situación. A continuación se discute este cruce.

6.2.4. Cruce de orbitales y simetría

En algunos casos, el MEP está en la configuración de máxima simetría del grupo puntual C_{2v} , que incluye dos planos de reflexión vertical y el eje de rotación C_2 que pasa por el centro de masas de la molécula de hidrógeno y el átomo de oro por el que se acerca. Los orbitales que están fuera del plano, no participan en la reacción. Los orbitales de frontera se pueden clasificar como a_1 (totalmente simétricos) y b_2 (antisimétricos con respecto al eje C_2). Por lo general, los orbitales de frontera de la figura 6.8 son un a_1 (o dos para n par) y un b_2 . Este último orbital corresponde a un orbital H_2 antienlazante. Estos orbitales pueden cruzarse dentro del grupo puntual

C_{2v} , pero el cruce es evitado en el grupo C_s , usado para determinar los MEPs y para el cálculo de las energías moleculares a lo largo del MEP (ver figura 6.8).

Dentro de la simetría C_{2v} , se pueden definir diferentes estados A_1 y B_2 en dependencia del llenado de los orbitales de frontera. Estos estados se pueden cruzar debido a que pertenecen a diferentes simetrías, pero tan pronto como se rompa, se convierten en estados acoplados y el cruce será evitado, dando lugar a una intersección cónica. Tales efectos se pueden encontrar aquí debido a que se estudian agregados altamente simétricos. Por tanto, el cruce no sólo se ilustra a través del cruce entre los niveles de energía de los orbitales, a_1 y b_2 en la figura 6.8, si no por el cruce entre estados electrónicos, A_1 y B_2 , como se muestra en la figura 6.9.

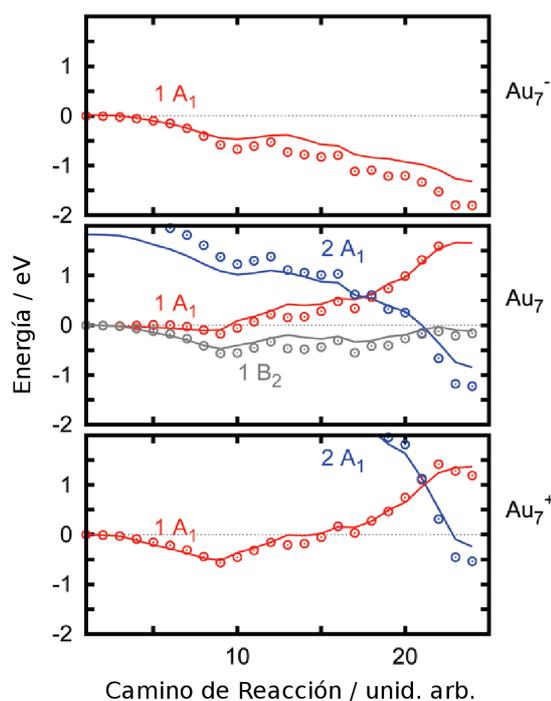


Figura 6.9: Energías de los estados de más baja energía, A_1 y B_2 , a lo largo del MEP, para el Au_7^q ($q = 0, \pm 1$). Las líneas continuas representan los cálculos DFT y los puntos, los CCSD(T).

Consideremos el caso Au_7^+ , como ejemplo de acercamiento en el ángulo obtuso. Las configuraciones electrónicas del estado fundamental, $1A_1$ y excitados, $1B_1$ y $2A_1$, son a_1^2 , $a_1^1 b_2^1$ y $a_1^1 b_2^0 a_1^1$, respectivamente. El cruce tiene lugar cerca de la barrera de reacción, permitiendo la transferencia de un electrón al orbital antienlazante b_2 , lo que facilita la disociación del H_2 . En el Au_7^0 , el estado básico $B_2(a_1^2 b_1^1)$, también se cruza con el excitado $A_1(a_1^1 b_1^2)$ al final del MEP, poblando el orbital antienlazante

b_2 con dos electrones, facilitando la disociación más aún que en el caso del catión. Por el contrario, Au_7^- no presenta cruce entre estados electrónicos, debido a que su estado fundamental $A_1(a_1^2 b_2^2)$ ya tiene dos electrones en el orbital antienlazante b_2 y la reacción tiene lugar sin barrera. En la figura 6.9, se comparan los resultados DFT de los tres sistemas, Au_7^q ($q = 0, \pm 1$), con cálculos CCSD(T) mostrando un acuerdo razonable, con el mismo comportamiento cualitativo. Esto demuestra que la DFT es una aproximación razonablemente buena para estos sistemas.

En el caso Au_6^q ($q = 0, \pm 1$), con acercamiento por el lado, no hay cruces de orbitales y por tanto, tampoco de estados. En la figura 6.10, se presenta una comparación de los cálculos DFT con CCSD(T), para el estado electrónico fundamental. Una vez más, hay buena concordancia entre ambos. Aquí el orbital antienlazante b_2 no es uno de los orbitales de frontera y la reacción está determinada por el pozo del canal de entrada. Por tanto, el catión, que presenta un pozo bastante profundo es reactivo, con una barrera por debajo de la energía asintótica, mientras que el anión y el neutro, tienen barreras relativamente altas. Este es un escenario que se repite en las reacciones que empiezan con el acercamiento al átomo central de un lado lineal de tres átomos.

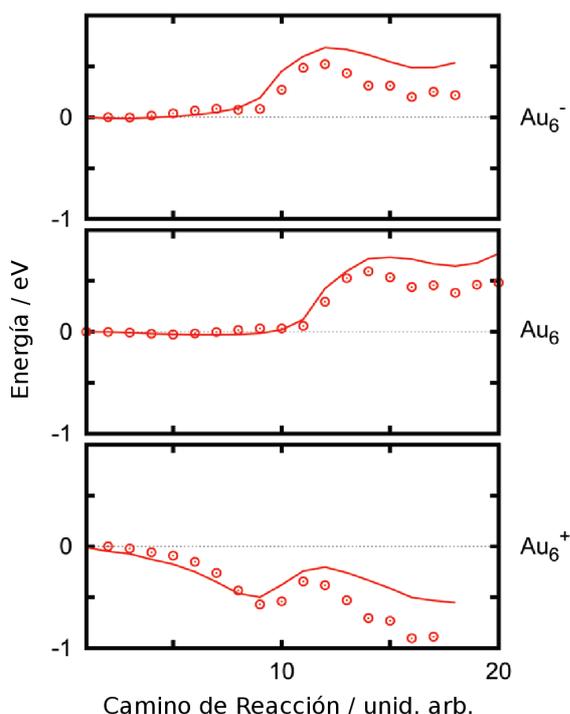


Figura 6.10: Energía del estado de más baja energía, A_1 , a lo largo del MEP, para el Au_6^q ($q = 0, \pm 1$). Las líneas continuas representan los cálculos DFT y los puntos, los CCSD(T).

La situación general en el acercamiento por ángulos o bordes es que un orbital antienlazante, b_2 , con una alta contribución en el hidrógeno, se estabilice al cruzarse con el orbital HOMO, a_1 . Ambos, el HOMO y el LUMO, son en general antienlazantes en la interacción $\text{Au}+\text{H}_2$, y el b_2 es, además, antienlazante en la interacción H-H. En el orbital b_2 , los átomos de hidrógeno están de frente al lóbulo de un orbital d del oro de signo contrario. Sin embargo, a una separación H-H determinada, cada átomo de hidrógeno de alguna manera sobrepasa el lóbulo d cercano, permitiendo la formación de un enlace con un lóbulo remoto del mismo orbital d y con los átomos de oro vecinos también (ver figura 6.11). Esta clase de interacción produce una importante estabilización del orbital b_2 , que se cruza con el a_1 . Para ángulos obtusos este solapamiento se produce en una zona más cercana al pozo del canal de entrada (y a menores distancias H-H), que para ángulos agudos, porque los orbitales de los átomos de oro vecinos contribuyen, más que en los agudos, a estabilizar los orbitales antienlazantes. Por este motivo, el cruce en ángulos obtusos se produce más cerca del pozo del canal de entrada, dando lugar a barreras de reacción más bajas.

Otra diferencia entre ángulos obtusos y agudos está en el pozo del canal de entrada. Mientras los aniones nunca tienen diferencia de densidad negativa (carga positiva representada en rojo en la figura 6.7), en los ángulos agudos y por tanto, no tienen pozo en el canal de entrada, los cationes por lo general, sí. Sin embargo, para que haya una estabilización suficiente para reducir la altura de la barrera de reacción, también es necesario tener el máximo número de electrones en el orbital antienlazante b_2 . Esto es más probable para aniones que para cationes. De esta forma, llegamos a la conclusión de que la reactividad en las esquinas, necesita un pozo en el canal de entrada, un ángulo obtuso y la mayor población posible en el orbital antienlazante b_2 , de frontera, para que la barrera de reacción sea mínima.

Cuando la molécula de H_2 se acerca por el átomo central de oro en un lado lineal de tres átomos, el orbital antienlazante b_2 no participa en la reacción. El orbital HOMO a_1 es enlazante con respecto al H_2 y antienlazante con respecto al enlace Au_n+H_2 y los orbitales de frontera, por lo general, no se cruzan. Sin embargo, en este caso, el H_2 sólo tiene que separarse una cantidad suficiente para formar el pozo de quimisorción. Una distancia que es mucho menor que en los sitios de ángulos. Por tanto, la única condición necesaria para tener barreras de reacción bajas es la presencia del pozo en el canal de entrada.

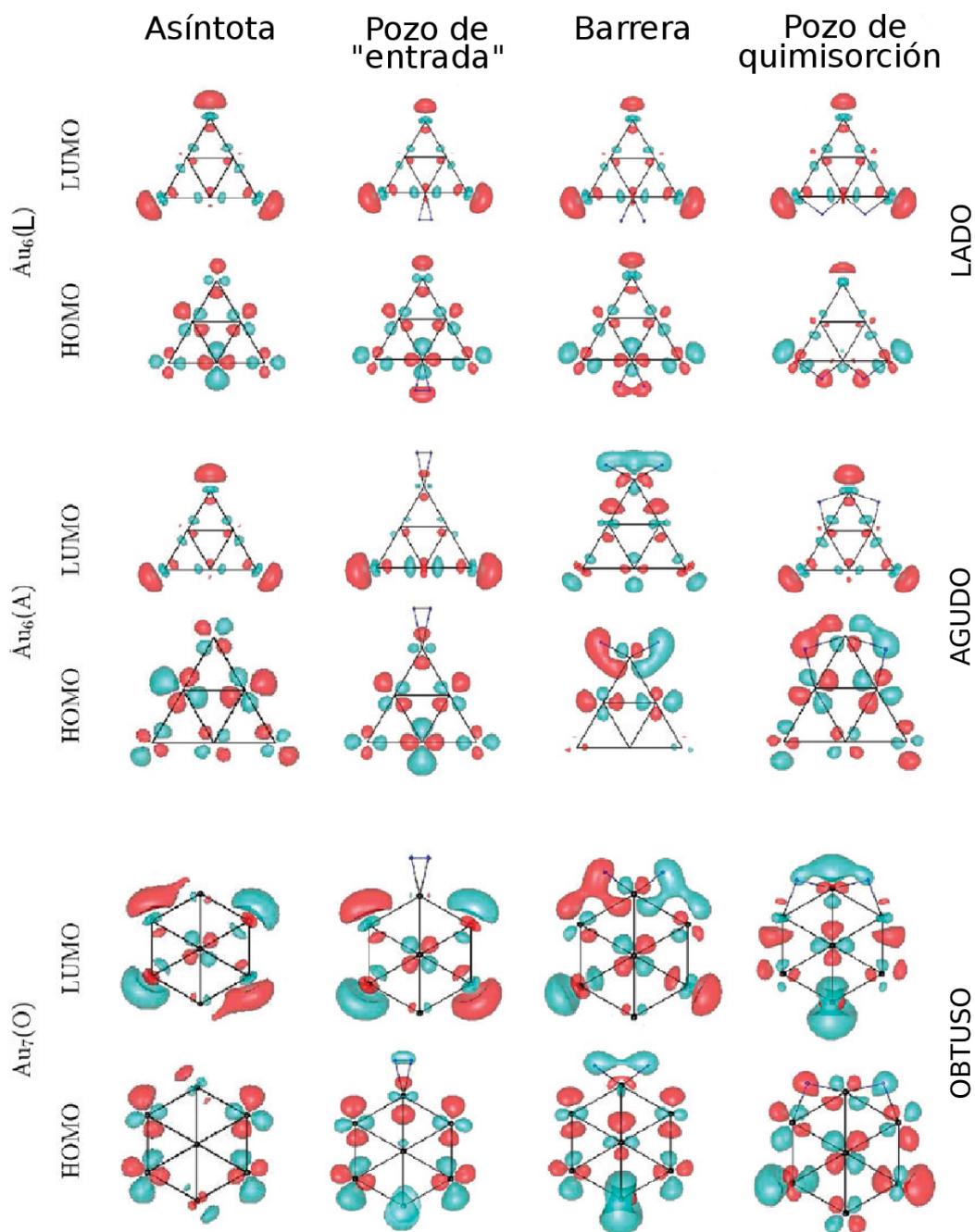


Figura 6.11: Orbitales moleculares de frontera para algunas configuraciones seleccionadas a lo largo del MEP para el Au_6 (agudo), Au_6 (lado) y Au_7 (obtuso). Las configuraciones elegidas corresponden a los puntos estacionarios que se muestran en la figura 6.6, que son muy similares en todos los Au_n^q para los sitios de acercamiento equivalentes. Por este motivo, las geometrías de los puntos estacionarios que se muestran en esta figura pueden tomarse como generales para el resto de los casos.

6.2.5. Efecto de la relajación de los agregados

Para investigar el efecto de que el agregado de oro esté congelado en sus posiciones, se realizaron optimizaciones de geometría para buscar los puntos estacionarios a lo largo del MEP para el catión Au_6^+ y el anión Au_7^- , como típicos ejemplos de acercamientos por los lados y por los ángulos agudos y obtusos.

Los puntos de partida para optimizar las geometrías de los puntos estacionarios, fueron los calculados para los agregados congelados. En cada punto estacionario se calcularon las frecuencias vibracionales para verificar su naturaleza. Seis de las frecuencias son considerablemente mayores y corresponden al movimiento de dos de los átomos (agrupados en cuatro movimientos en el plano y dos fuera del plano). Para los estados de transición, una de las frecuencias es imaginaria y corresponde con el movimiento de los dos átomos de H. Las energías y geometrías obtenidas se muestran en la figura 6.12

Para los agregados aislados, las geometrías optimizadas son muy similares a las congeladas en sus posiciones. Como fue discutido anteriormente, para comparar la reactividad de diferentes agregados, ionizados o no, las geometrías congeladas fueron construidas para los isómeros de mayor simetría y con la distancia Au-Au igual a 2.75 Å (la distancia de equilibrio del Au_7). Al cambiar la carga del agregado, después de la optimización, las distancias de equilibrio y los ángulos cambiaron ligeramente, pero la forma general se mantuvo igual, disminuyendo la simetría de las estructuras. Estas pequeñas modificaciones explican las pequeñas diferencias de energía observadas entre las estructuras aisladas.

Es interesante el hecho de que la diferencia de energía entre las estructuras optimizadas y las congeladas se mantiene prácticamente constante a lo largo del MEP en todos los casos. Los átomos de H no parece que interactúen lo suficientemente fuerte como para modificar las estructuras. La estructura del agregado de oro cambia para encontrar un camino de menor energía hacia la disociación, sólo cuando la barrera de reacción es alta, como en el caso del Au_6+H_2 para acercamiento en un ángulo agudo. Estos cambios estructurales esencialmente consisten en una apertura del ángulo de la esquina para favorecer la interacción con el H_2 , confirmando nuestra conclusión de que los acercamientos por ángulos agudos nos son favorables para disociar el H_2 . En estos casos, los cambios estructurales del agregado de oro son importantes y el cambio en energía es mayor, pero aún así, la barrera de reacción se mantiene bastante alta y no cambian las conclusiones generales del trabajo. Para el resto de los casos, cuando no hay barrera o esta es pequeña, el MEP no cambia apreciablemente y la energía del agregado relajado y del congelado es prácticamente

paralela.

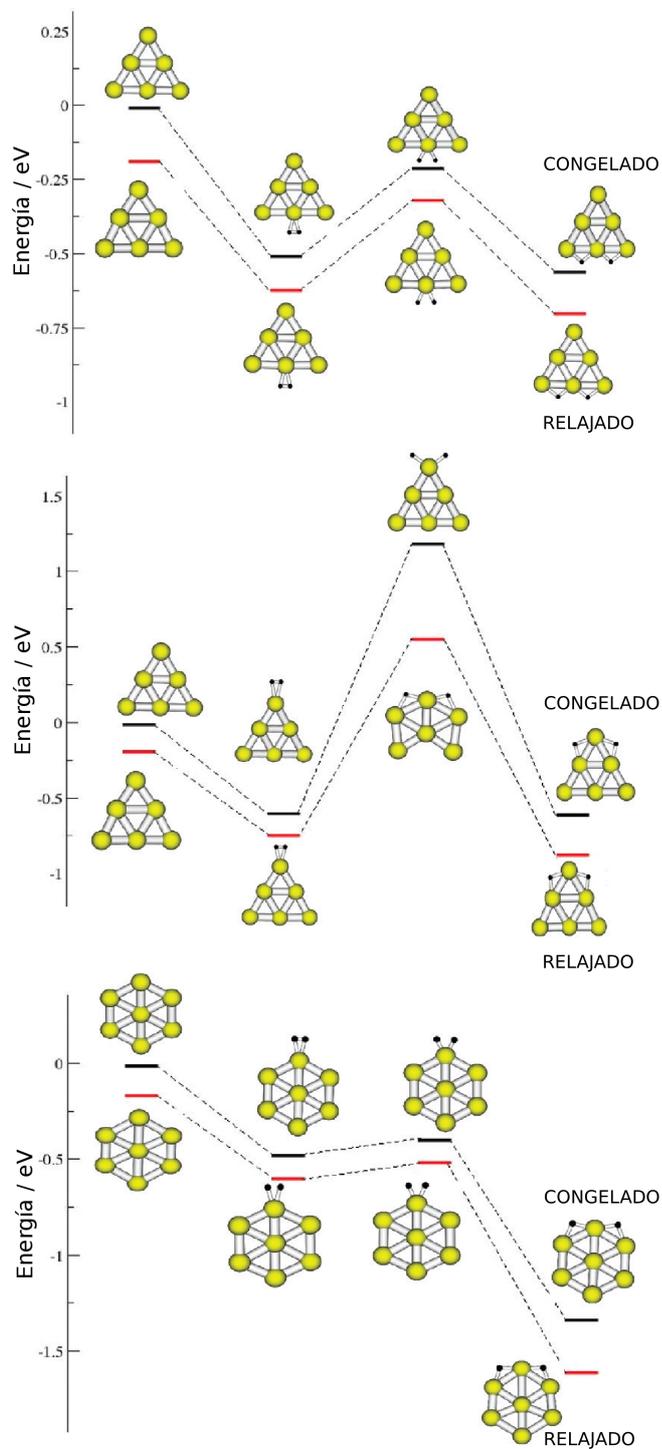


Figura 6.12: Geometría de los puntos estacionarios, obtenidos para el agregado congelado y relajado en sus posiciones iniciales, para los casos $\text{Au}_6^+ + \text{H}_2$ (acercamiento lado) (panel superior), $\text{Au}_6^+ + \text{H}_2$ (acercamiento ángulo agudo) (panel intermedio) y $\text{Au}_7^- + \text{H}_2$ (acercamiento ángulo obtuso) (panel inferior).

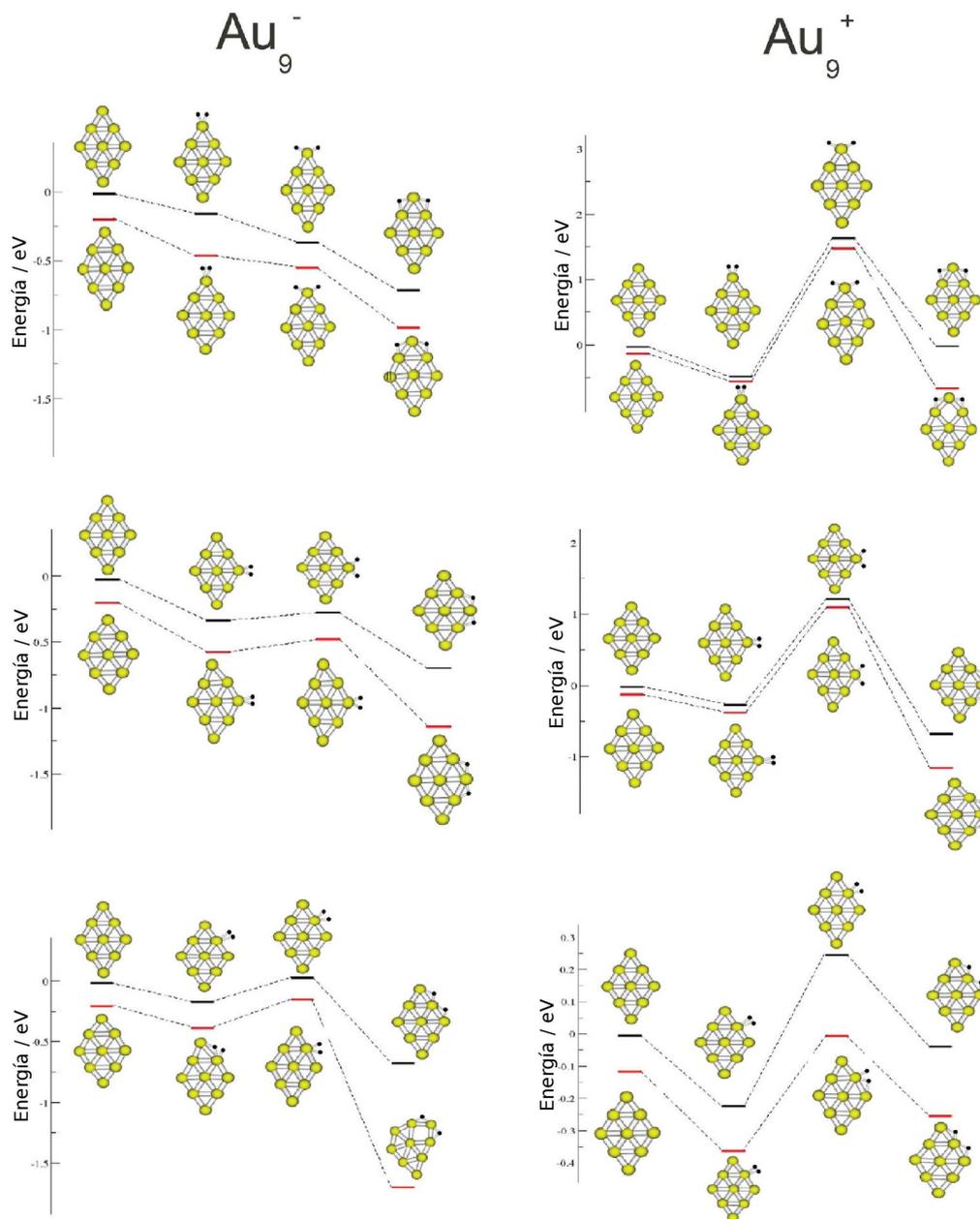


Figura 6.13: Geometría de los puntos estacionarios, obtenidos para el agregado congelado y relajado en sus posiciones iniciales, para los casos $Au_9^- + H_2$ (paneles izquierdos) y $Au_9^+ + H_2$ (paneles derechos), para todos los sitios de acercamiento estudiados.

Otro ejemplo interesante es el $Au_9^q + H_2$ ($q = 0, \pm 1$) (ver figura 6.13), porque tiene todos los posible tipos de acercamiento estudiados aquí. Además, el anión no tiene barrera en las esquinas y una muy pequeña en el lado, mientras que el catión siempre tiene barreras. El MEP de la estructura relajada es nuevamente paralelo al correspondiente congelado. En la mayoría de los casos, las geometrías de los puntos estacionarios dan muy parecidas a las correspondientes de las geometrías congeladas.

Es interesante hacer notar que en este sistema, que es de los más grandes, los cambios estructurales son mayores que en los sistemas pequeños, lo que se hace especialmente evidente en el pozo de quimisorción del $\text{Au}_9^- + \text{H}_2$.

Para el resto de los agregados, la situación es general. Cuando la barrera de reacción es pequeña, el agregado no cambia apreciablemente su estructura. Cualquier cambio, disminuiría la energía, facilitando la reacción. Para barreras grandes, la geometría cambia considerablemente, pero la barrera de reacción se mantiene elevada en todos los casos analizados.

Para algunos agregados de oro tridimensionales se ha encontrado que la flexibilidad de las estructuras (en Inglés, *fluxionality*), juega un papel importante en la reactividad con H_2 [24]. Por ejemplo, el agregado Au_{29} con forma de pirámide truncada, cambia significativamente en el pozo de quimisorción y no presenta barrera para la disociación del H_2 . Este resultado es completamente diferente a lo encontrado aquí. La razón por la que pasa esto es por la estructura y por el tamaño. Los agregados pequeños de oro son planos, porque los acoplamientos espín-órbita favorecen la hibridación *sd*, que crea estructuras muy rígidas donde las geometrías no planas están prohibidas desde el punto de vista energético. En sistemas grandes tridimensionales, esta restricción deja de existir, lo que hace que los sistemas tengan más grados de libertad para relajarse.

Resumiendo lo discutido en esta sección, se puede decir que se estudió la reactividad del H_2 en diferentes agregados planos de Au_n^q ($q = 0, \pm 1, n = 4, \dots, 10$), para geometrías estables, con el H_2 acercándose por diferentes sitios. Se calcularon los MEPs para diferentes casos dentro del plano del Au_n , usando el método DFT-PW91. Para verificar la exactitud de los resultados se realizaron cálculos CCSD(T) obteniendo muy buena concordancia, con un error promedio de $\approx 0.2 - 0.3$ eV, que no cambian las conclusiones derivadas de los cálculos DFT.

Se encontró que todos los agregados Au_n ($n = 4, \dots, 10$), tienen un sitio activo, al menos para una carga, q . La condición necesaria para que la reacción ocurra es la formación del pozo de “entrada”. Este pozo está asociado a sitios con defectos de densidad electrónica, o en otras palabras, a sitios con carga positiva local. Este pozo ha sido asociado a los efectos de la correlación electrónica, que depende de la densidad de todo el sistema y no de orbitales individuales. Por tanto, calcular la diferencia de densidad electrónica permite determinar los sitios activos de los clusters, ya sean neutros, positivos o negativos.

Cuando el sitio de acercamiento es un lado lineal de tres átomos de oro, el H_2 entra por el átomo del medio y no se producen cambios en los orbitales. El único requerimiento para que ocurra la reacción es la formación del pozo en el canal de

entrada. Las especies más reactivas son los cationes, debido a que los lados lineales son menos propensos a acumular carga positiva.

Cuando el sitio de acercamiento es un lado lineal de cuatro átomos de oro, el mecanismo es diferente. En este caso el H_2 se inserta entre los dos átomos centrales de oro, formando el complejo Au-H-H-Au en el canal de entrada, como será explicado en detalle en la sección 6.3.

En las esquinas la reacción tiene lugar en dos pasos: la formación del pozo en el canal de entrada y el cruce entre los orbitales antienlazante b_2 y enlazante a_1 . El orbital antienlazante b_2 está muy estabilizado a largas distancias H-H, debido al solapamiento enlazante de algunos lóbulos de los orbitales d de los átomos de oro vecinos. Esta estabilización es más evidente en ángulos obtusos (que tienen grado de coordinación III), que en agudos (que tienen grado de coordinación II). En los obtusos el solapamiento de enlaces se produce a distancias H-H más cortas, produciendo barreras más bajas. También es importante destacar que este proceso es favorecido en los casos en los que el orbital antienlazante b_2 tiene mayor ocupación, que es el caso de los aniones con un número impar de átomos (n impar).

Para analizar el efecto de la relajación de los agregados se optimizaron las geometrías obtenidas en cada MEP. Es una generalidad que las energías de las geometrías optimizadas estén desplazadas hacia abajo en energía. No obstante, el acuerdo es bueno y valida nuestro procedimiento. Las mayores diferencias aparecen en los casos que tienen barrera alta, típicamente es cuando los sitios de acercamiento son ángulos agudos. En estos casos la geometría cambia considerablemente y la barrera de reacción disminuye, pero no lo suficiente como para permitir la disociación. Este comportamiento se atribuye a la rigidez introducida en los agregados planos por la hibridación sd .

Por todo lo analizado anteriormente, llegamos a la conclusión de que la condición necesaria para que un sitio sea activo para la disociación del H_2 , en un agregado plano cargado de oro, es que tenga un déficit en la densidad electrónica (o una carga positiva parcial). Este resultado es muy importante porque ayuda a entender la reactividad y además simplifica el proceso de búsqueda de caminos de reacción. Este concepto debería ser extendido a grandes agregados tridimensionales, ya sean aislados o depositados sobre superficies de óxidos, para comprobar su generalidad. Ya se conoce que las nanopartículas de oro que están en el perímetro de interfaz con la superficie del óxido [41, 42]. Otro hecho interesante es que recientemente una simulación de Au_{13} en una superficie de TiO_2 indicó que los sitios activos para la disociación de H_2 eran los átomos de oro de las esquinas o bordes que no estaban directamente enlazados a los átomos de oxígeno [41]. Los átomos de oro enlazados

a los de oxígeno tienen carga positiva, pero el enlace con el oxígeno debe cambiar significativamente su reactividad, explicando por qué no encaja dentro de los mecanismos de reacción discutidos en esta tesis. Por tanto, sería interesante realizar un estudio sobre agregados de oro depositados para poder extender las conclusiones de nuestro trabajo a este tipo de sistemas.

6.3. Reactividad de hidrógeno molecular en cadenas lineales de oro

En esta sección se presenta el estudio de la reactividad de cadenas lineales de oro, $\text{Au}_n + \text{H}_2$ ($n = 2, \dots, 9$), en función del tamaño de la cadena y del sitio de acercamiento.

Para ello se calcularon los MEPs del acercamiento de la molécula de hidrógeno a la cadena, en la dirección perpendicular al eje de la misma, para cadenas de diferentes tamaños. Se analizaron los efectos de borde, de la correlación electrónica y de la distancia entre los átomos de oro, en la barrera de disociación. Además, se estudió la reactividad en una cadena doblada para ver el efecto del cambio en la hibridación.

6.3.1. Cadenas finitas de oro

En esta sección se presenta el estudio de la reactividad de hidrógeno molecular, H_2 , con cadenas finitas de átomos de oro, para estudiar el efecto del tamaño de la cadena sobre la barrera de disociación del H_2 .

La reacción del hidrógeno molecular con nanohilos de oro fue estudiada por Jelínek *et al.* [49], usando el método DFT periódico, con el funcional PW91 [61], DFT-PW91, en base de ondas planas, para una celda elemental de 6 átomos de oro. Optimizaron seis geometrías a lo largo del MEP, obteniendo una barrera de reacción menor de 0.1 eV, como se muestra en la figura 4 del artículo de Jelínek *et. al* [49]. A modo de comprobación de nuestro método, realizamos el mismo cálculo en las mismas geometrías, pero sin la periodicidad, es decir, usando sólo los seis átomos de la celda elemental. Los resultados obtenidos se ajustan muy bien a los publicados por los autores.

La distancia entre los átomos de oro, ρ , fue tomada igual a 2.66 Å, que es la publicada por Jelínek *et al.* [49]. Las posiciones de los átomos de oro se describieron en coordenadas cartesianas, x y z , con los átomos a lo largo del eje x , comenzando por el origen. El vector internuclear del H_2 fue escrito en coordenadas polares,

r, θ, ϕ . Después de cálculos exhaustivos, se llegó a la conclusión de que la reacción fundamentalmente ocurre con todos los átomos en un solo plano, es decir, con el H_2 paralelo a la cadena de oro ($\theta = \pi/2$ y $\phi = 0$). Por tanto la búsqueda del MEP se reduce a tres coordenadas: x, z y r , mientras que el resto permanece congelado, $y = 0, \theta = \pi/2$ y $\phi = 0$, como se muestra en la figura 6.14.

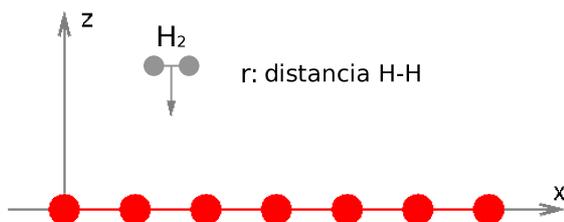


Figura 6.14: Diagrama de cadena lineal de oro en el plano xz ($\phi = 0$). Los átomos de oro están separados entre sí por una distancia $\rho = 2.66 \text{ \AA}$. La molécula de H_2 es paralela al eje x ($\theta = \pi/2$).

Después de analizar los resultados, la reacción puede dividirse en tres etapas: el canal de entrada, la barrera de disociación y la quimisorción. En la figura 6.15, se muestran cortes de la Superficie de Energía Potencial que describen la primeta etapa, el canal de entrada. La distancia H-H, entre los átomos de hidrógeno se mantuvo fija aproximadamente en su valor de equilibrio, a $r = 0.8 \text{ \AA}$.

En la figura 6.15 se puede ver que el sitio de acercamiento a la cadena del H_2 siempre es entre dos átomos de oro. Sin embargo, no todos son equivalentes debido a que el H_2 forma enlaces con los átomos de oro vecinos y de esta forma, el enlace Au-Au se debilita. En un modelo burdo, este debilitamiento puede ser asociado a que un electrón abandone el orbital HOMO de la cadena de oro, produciendo dos pseudofragmentos, Au_{n_1} y Au_{n_2} ($n = n_1 + n_2$). La estabilidad del sistema resultante depende del número de átomos n_1 y n_2 de los pseudofragmentos. Para n par, la partición más favorable ocurre cuando ambos fragmentos son pares y el MEP del acercamiento del H_2 está cada dos átomos. Para n impar, si n_1 es par y n_2 impar y la estabilidad aumenta con el tamaño de n_2 , de tal manera que el H_2 entra preferiblemente entre el segundo y el tercer átomo de oro.

La alternancia que se observa en la figura 6.15 para las cadenas pares e impares, es un característica que de cierta manera se ha observado en otros estudios [47], incluyendo algunos en los que se estudian nanohilos de oro sin hidrógeno [188, 189, 190]. En el trabajo de Taylor *et al.* [190], la electroafinidad de agregados neutros de oro, oscila con el número par/impar de átomos en la cadena hasta $n = 30$, a partir de lo cual el efecto se atenúa. Esto se asocia a la dependencia que tiene el intervalo

de energía HOMO-LUMO [188] con el tamaño del agregado, claramente conectado con la energía de enlace.

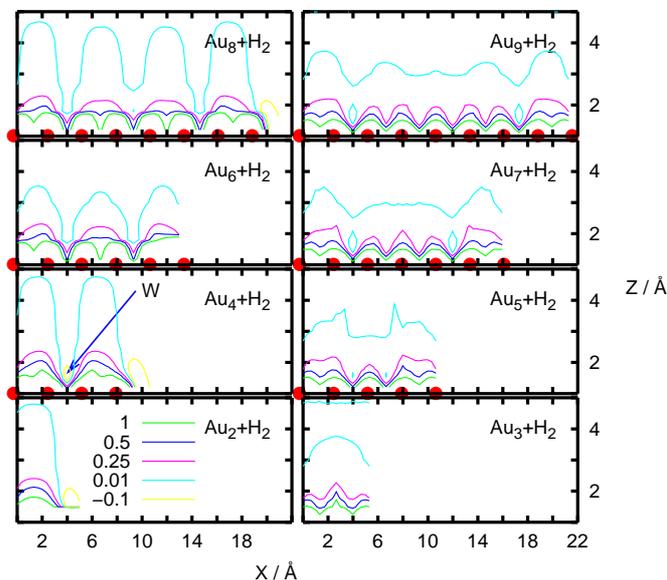


Figura 6.15: Contornos de energía de la superficie de energía potencial del Au_n+H_2 como función de x y z (en Å) para $r = 0.8$ Å fijo, $n = 2, \dots, 9$, $\theta = 90^\circ$ y $\gamma = 0^\circ$, $y = 0$, $\phi = 0^\circ$, $\rho = R = 2.66$ Å. Los contornos corresponden a: -0.1, 0.01, 0.25, 0.5 y 1 eV. La región en el pozo del canal de entrada está indicada con “W” para el caso de Au_4+H_2 .

Cuando el número de electrones es par, este intervalo de energía mencionado es menor que cuando es impar. Esto se debe a un mejor completamiento de las bandas, lo que hace que la diferencia energética entre ellas sea menor. Esta es la explicación de por qué los MEPs del canal de entrada están cada dos átomos de oro cuando la cadena es par, y por qué en las cadenas impares los MEPs están “cortando” el nanohilo de manera que n_2 sea lo más grande posible; porque de esta manera disminuye el efecto de interacción de un número impar de electrones. La formación de dos enlaces Au-H, implica que los correspondientes electrones del Au tengan que “abandonar” un orbital de enlace Au-Au asociado a un HOMO local. Es decir, que la estabilización de los pseudofragmentos puede ser asociada fácilmente al patrón detectado en la electro afinidad de los pequeños agregados de oro de Taylor *et al.* [190].

Este efecto se llama distorsión de Peierls [191, 53, 192] y produce un efecto de dimerización a bajas temperaturas en cadenas lineales que hace que el sistema se distribuya en pares de átomos, conocido como dimerización. Este efecto explica por qué es más favorable que la molécula de H_2 se meta entre los átomos de oro en sitios en que la cadena se “divida” en dos pedazos de un número par de átomos cada una (para n par), y en un número par y uno impar (para n impar) [187].

En las cadenas pequeñas, $n = 2, 3$ átomos de oro, el único acercamiento posible es por las puntas. En esos sistemas pequeños, la inestabilidad impide a la molécula entrar entre dos átomos. En el capítulo 5 se estudia la reactividad de átomos asilados y se puede ver que hay relación con las cadenas de dos y tres átomos de oro. En la figura 6.15, se puede ver que la molécula de H_2 entra por las puntas, que es igual a la configuración en forma de T que se observa en la reacción de un átomo de oro con una molécula de hidrógeno, como se muestra en la figura 6.16.

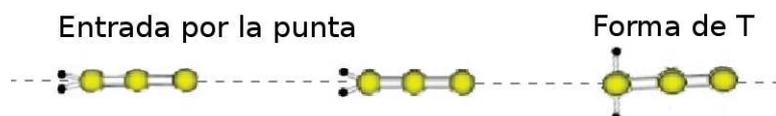


Figura 6.16: Diagrama de entrada de la molécula de H_2 por la punta de una cadena. Cuando se inserta totalmente, se conoce como forma de T. La misma entrada tiene lugar en el MEP de la reacción de un átomo de oro con una molécula de hidrógeno ($Au^q + H_2$ ($q = 0, \pm 1$)).

La estabilización de los átomos de hidrógeno, es un paso esencial del mecanismo de reacción. La disociación se alcanza, de forma energéticamente favorable para distancias menores de $z = 1.5 \text{ \AA}$, que aproximadamente coincide con la distancia de equilibrio Au-H. Cuando el H_2 se ha aproximado lo suficiente, se forma el enlace trapezoidal plano Au-H-H-Au, la molécula H_2 se disocia y uno de los átomos de hidrógeno se mueve por encima del átomo de oro vecino, dejando al sistema muy cerca del pozo de quimisorción. En la figura 6.17, se muestran cortes de la PES que ilustran esta etapa de la reacción.

En la figura 6.17 se puede observar que hay una pequeña barrera, marcada como "B", para $n = 4$ y 5, de aproximadamente 0.04 eV por encima de la asíntota $Au_n + H_2$. Esta barrera corresponde al paso de uno de los átomos de hidrógeno por encima de un átomo de oro vecino. Para cada átomo de oro de la cadena existe una barrera similar, de manera que el hidrógeno se puede difundir por toda la cadena libremente para una energía $E > 0.04 \text{ eV}$. En las cadenas mayores ($n > 5$), la barrera se hace aún menor, por debajo de $E = 0 \text{ eV}$ y los átomos de hidrógeno se mueven libremente por toda la cadena.

Una vez que la molécula de hidrógeno está disociada, cada átomo de hidrógeno queda situado entre dos átomos de oro. En este punto hay un pozo profundo de $\approx 1.4 \text{ eV}$, que corresponde a cada uno de los átomos de hidrógeno enlazados a los dos oros más cercanos. Este enlace es el denominado doble enlace de puente, Au-H-Au-H-Au, que también se encuentra en agregados planos y nanocontactos.

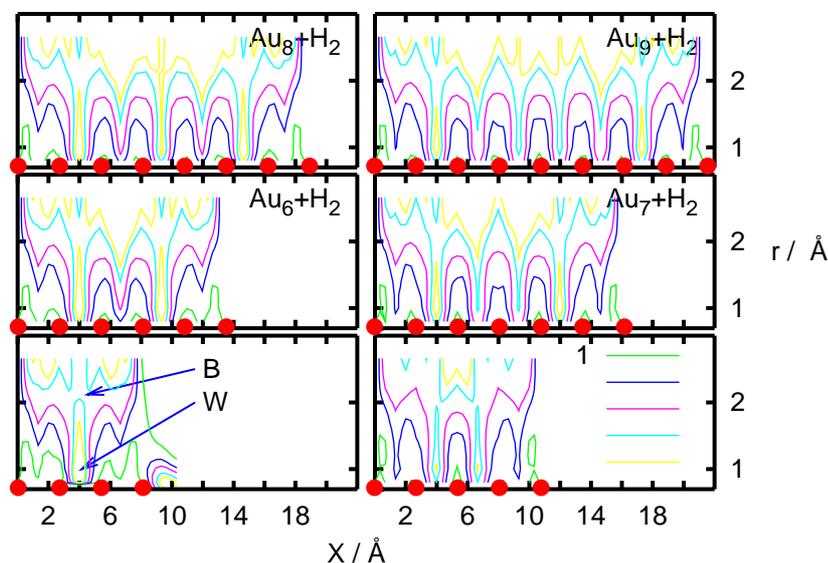


Figura 6.17: Contornos de energía de la superficie de energía potencial del $\text{Au}_n + \text{H}_2$ como función de x y r , con $z = 1.5 \text{ \AA}$ y para $n = 4, \dots, 9$. Los contornos corresponden a: $-0.1, 0.01, 0.25, 0.5$ y 1 eV . Las regiones del pozo y la barrera están indicadas con “W” y “B”, respectivamente, para el caso del $\text{Au}_4 + \text{H}_2$.

En las cadenas pequeñas, $n = 2, 3$ átomos de oro, hay un pozo en el canal de entrada que aparece cuando se produce el acercamiento por las puntas de la cadena. Para que exista difusión, la molécula de hidrógeno tiene que entrar perpendicular (como se muestra en la figura 6.16), y comenzar a romper su enlace al pasar un hidrógeno por encima y otro por debajo de la molécula de oro. En el caso del Au_2 , la barrera es lo suficientemente pequeña, $\approx 0.26 \text{ eV}$, como para que se produzca la reacción. En el caso del Au_3 , no hay pozo en el canal de entrada y la barrera es de $\approx 0.44 \text{ eV}$, como se muestra en el MEP de la figura 6.18.

En la figura 6.18 se muestran los MEPs de todas las cadenas lineales de oro estudiadas para $n \geq 3$. Hay un efecto interesante en la forma en la que se ordenan los MEPs de los sistemas. A medida que aumenta el número de átomos de oro en la cadena, los MEPs van convergiendo a un MEP “asintótico” (que sería el correspondiente a $n = \infty$). Sin embargo, la progresión se va alternando alrededor del valor asintótico, según sea par o impar el número de átomos de oro de la cadena, n .

El MEP de una cadena con un número de átomos par, (n_i par), estará por debajo del MEP de la cadena de n_{i+1} (impar), átomos. El MEP de la cadena de n_{i+2} (par), estará por debajo del MEP de n_{i+1} , pero por encima del de n_i , como se puede ver en la figura 6.18. Este hecho guarda relación con lo discutido anteriormente sobre

la alternancia de algunos observables en función de si es par o impar el número de electrones de la cadena. La reacción de moléculas de hidrógeno con cadenas lineales de oro es más favorable en energía si es par el número de electrones.

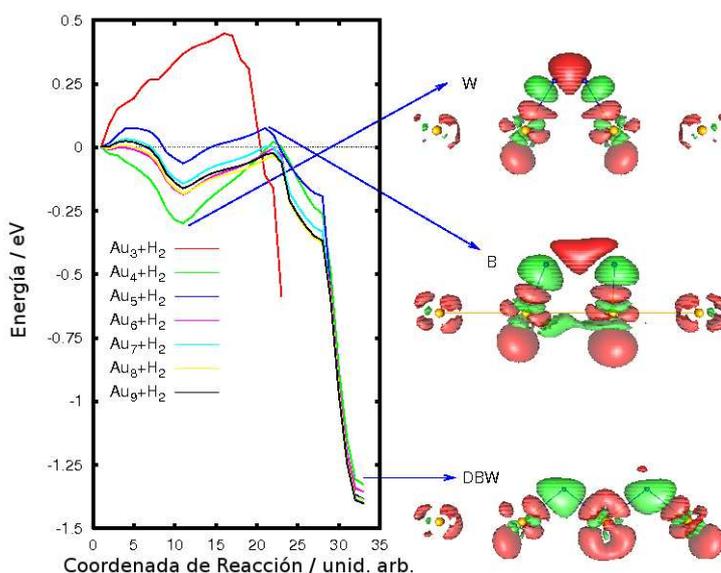


Figura 6.18: Panel izquierdo: MEPs de las reacciones de Au_n+H_2 para $n = 4, \dots, 9$. Todos los sistemas han sido calculados con el MEP obtenido para el Au_4+H_2 por comparación, debido a sus similitudes, excepto para el Au_3+H_2 , el cual exhibe su propio MEP. Paneles derechos: diferencia de densidad electrónica, $d_{Au_n+H_2} - d_{Au_n} - d_{H_2}$, para el pozo del canal de entrada, el tope de la barrera y el doble pozo pozo (“W”, “B” y “DBW”, respectivamente) a lo largo del MEP de Au_4+H_2 .

6.3.2. Efectos de borde.

En la sección anterior se analizó la influencia del sitio de acercamiento sobre la reactividad de la cadena a través del análisis de diferentes MEPs. Esta dependencia es una consecuencia directa del hecho de que las cadenas analizadas tienen un número finito de átomos, lo que puede ser considerado como un “efecto de borde”. En esta sección se estudian las cadenas de la sección anterior, pero repetidas periódicamente, para analizar el papel que juegan los efectos de borde en la reactividad.

Para ello, se calcularon los MEPs de sistemas periódicos en 1D a lo largo del eje x , tomando Au_n+H_2 ($n = 4, 5, \dots, 8$) como celda elemental y se compararon con los correspondientes a sistemas finitos, que se muestran en la figura 6.18. Los cálculos se realizaron con el paquete CRYSTAL [193] con el mismo método DFT-PW91, para el mismo conjunto de funciones de base y pseudopotencial. Por seguridad,

comprobamos que los cálculos realizados sin periodicidad, se podían reproducir a lo largo de los MEPs, obteniendo resultados muy similares.

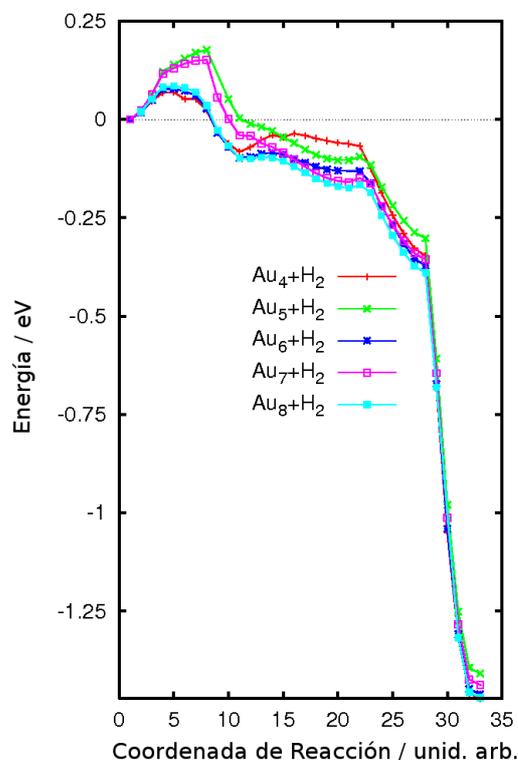


Figura 6.19: Energía de los sistemas periódicos Au_n+H_2 ($n = 4, \dots, 8$), calculada en los puntos de los MEPs de los correspondientes sistemas finitos.

En la figura 6.19 se muestran los MEPs de los sistemas periódicos. Es fácil ver que tienen un comportamiento similar a los correspondientes sistemas finitos, que se muestran en la figura 6.18. La principal diferencia es que la barrera en el canal de entrada es ligeramente mayor, ≈ 0.2 eV para n impar y ≈ 0.1 eV para n par. En los sistemas periódicos lo que ocurre en una celda, afecta a las vecinas por el llamado efecto imagen. La alternancia de los MEPs es debido al número par o impar de electrones del sistema, en este caso de la celda elemental. El acoplamiento de los niveles de energía de un sistema que tiene un número par o impar de electrones es diferente. Cuando es impar, la barrera es ligeramente superior, debido a que cuando la molécula de H_2 se acerca al nanohilo, “divide” el sistema en pseudofragmentos impares de Au_n .

Los efectos que provoca la periodicidad de la cadena se pueden resumir de la siguiente manera:

- Carga eléctrica distinta de cero en los átomos de la cadena:

La carga eléctrica tiene un importante papel. Si el nanohilo es finito, la nube electrónica se polariza, disminuyendo en los extremos. El desbalance de carga se traslada hacia el centro de la cadena, atenuándose a medida que nos alejamos de los extremos. Hay varios métodos para “repartir” la carga eléctrica en un sistema. El método de Mulliken es uno de los más sencillos y aunque no siempre da buenos resultados, se adecuaba bien para los sistemas homonucleares. Lo aplicamos para ver cómo se distribuye la carga dentro de la cadena y acalar, al menos cualitativamente, las diferencias entre los sistemas finitos y los periódicos.

En los sistemas periódicos, la densidad electrónica está distribuida homogéneamente y se redistribuye ante el acercamiento de la molécula de hidrógeno.

En las cadenas finitas, la carga de Mulliken de los átomos de oro sigue una secuencia de positiva-negativa siendo máxima (y negativa por ≈ 0.35) en los bordes y disminuyendo a medida que los átomos están más cerca del centro de la cadena. Mientras más grande es el número de átomos de oro en la cadena, la carga en los átomos del centro se hace más cercana a cero, de tal manera que para el Au_8 es sólo 0.018.

- Dependencia del MEP con el sitio de acercamiento a la cadena:
Como fué discutido en la sección anterior, los MEPs de las cadenas finitas tienen una fuerte dependencia del sitio de acercamiento. En los sistemas periódicos análogos, desaparece esta dependencia y todos los MEPs son prácticamente idénticos. El diagrama de energía se corresponde mucho con el promedio de todos con acercamiento a la cadena por diferentes sitios en sistemas finitos. Solamente hay diferencias cuando los pseudofragmentos son pares o impares. En el caso de que sean impares, la altura de la barrera es mayor.
- Dependencia del MEP con el tamaño de la cadena:
A diferencia de cómo ocurre en cadenas finitas, en los casos periódicos desaparece la dependencia del MEP con el tamaño de la cadena (ver figura 6.19). Como ha sido discutido ya, los MEPs de los sistemas periódicos son muy parecidos entre sí, sólo hay diferencias si el número de átomos de la cadena es par o impar. Por tanto se puede afirmar que el efecto de la dependencia con el tamaño de la cadena desaparece cuando se eliminan los bordes.

De lo analizado anteriormente se desprende, que para obtener la cadena más reactiva, es necesario tomar un sistema con el mayor número posible par de átomos

y la molécula de hidrógeno debe entrar por un sitio de la cadena donde “divida” en dos pseudofragmentos pares. Un prototipo ideal pudiera ser el Au₈.

6.3.3. Efecto de la correlación electrónica

En esta sección se analiza el efecto de la correlación electrónica en la reactividad de las cadenas lineales. La DFT es una teoría que se basa en plantear las integrales del hamiltoniano de un sistema en función de la densidad electrónica. De esta manera, de acuerdo a la exactitud que tengan los funcionales usados, incluirán una parte al menos de la energía de correlación. A pesar de que la mayoría de los cálculos realizados para estudiar la reactividad hasta ahora, se basan en los métodos DFT [36, 48, 194, 24, 50, 49, 39], es conocido que para el estudio de reacciones que involucren simultáneamente ruptura y formación de enlaces, es necesario el uso de los métodos multiconfiguracionales para describir el cambio electrónico de reactivos a productos con la suficiente precisión. Por tanto, saber hasta qué punto el método usado en este trabajo (DFT-PW91) tiene en cuenta la energía de correlación, es importante para conocer la exactitud del mismo, dada la importancia que tiene en situaciones como esta.

En un trabajo anterior, Varganov *et al.* [36], compararon el método CCSD(T) con el DFT-PW91 en el estudio de la reacción de adsorción de H₂ en Au₂ y Au₃ triangular. Las barreras de reacción obtenidas con el DFT-PW91 fueron entre 0.2 y 0.3 eV menores con respecto a las del CCSD(T).

En nuestro caso, se realizaron cálculos para el Au₂+H₂ y el Au₃+H₂, con el método MRCI y el CCSD(T) a lo largo de los MEPs correspondientes. Utilizamos el paquete de programas MOLPRO [59]. Los resultados obtenidos son muy parecidos a lo largo del MEP, encontrando diferencias también del orden de 0.2 – 0.3 eV en el pozo del canal de entrada (ver figura 6.20). Para $n = 4$, los cálculos MRCI resultaron muy difíciles de converger debido al gran número de configuraciones necesario. Por tanto, sólo se realizaron cálculos con CCSD(T) para el Au₄H₂. En la figura 6.20, se muestran los resultados del CCSD(T) y del DFT-PW91, comparándose para el Au_{*n*}H₂ ($n = 3$ y 4) a lo largo de sus MEPs correspondientes.

La correspondencia es buena en ambos casos. La mayor diferencia está en la parte del doble enlace de puente, que es más profundo por 0.3 eV en el CCSD(T). En el resto del MEP, la diferencia es menor de 0.1 eV, lo que puede ser considerado como un buen acuerdo y constituye una buena prueba de validación del DFT-PW91. La altura total de las barreras y los diferentes mecanismos de reacción encontrados para estos dos sistemas con DFT fueron totalmente verificados por los resultados

de CCSD(T). Además, es de esperar que los resultados de DFT mejoren a medida que aumente el número de átomos de oro, porque la densidad se deslocaliza más y el sistema se parecerá más a un gas de Fermi.

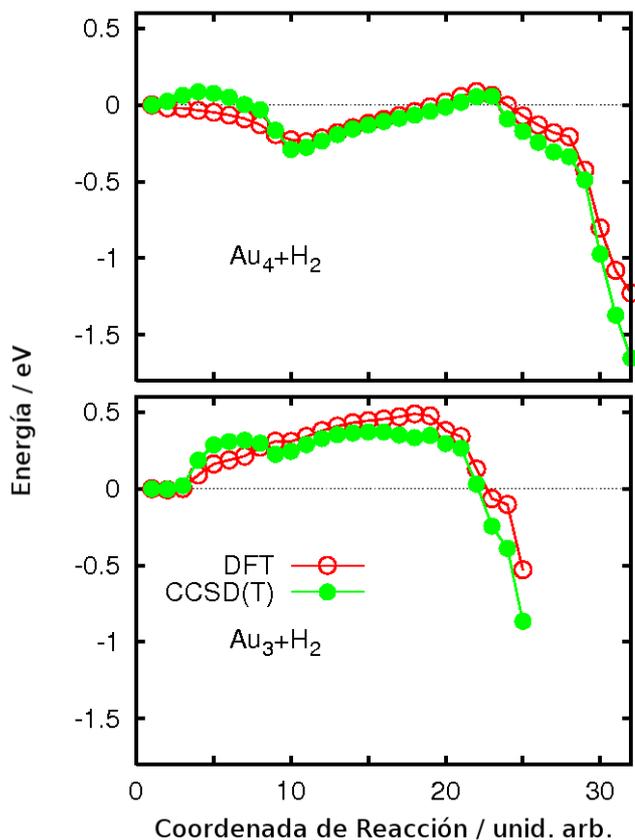


Figura 6.20: Energías CCSD(T) y DFT-PW91, obtenidas para el Au_3+H_2 (panel inferior) y el Au_4+H_2 (panel superior) a lo largo de sus MEPs.

Del análisis de los resultados, se puede estimar un error del orden de 0.1 – 0.2 eV aproximadamente, similar al encontrado antes por Varganov *et al.* [36].

6.3.4. Efecto del aumento de la distancia entre los átomos de oro

El estudio de la disociación de hidrógeno molecular en cadenas de oro que se estiran y finalmente se rompen, ha sido estudiado por varios autores tanto en trabajos experimentales [47], como teóricos [48, 49, 50]. En ellos se ha constatado la presencia de hidrógeno tanto molecular como atómico, dentro del nanohilo, debido a picos de conductancia fraccionaria. Según Barnett *et al.* [48], durante el proceso de estiramiento del nanohilo los enlaces se debilitan y el hidrógeno entra a reforzar

la estructura, produciéndose enlaces del tipo Au-H-Au-H, aunque no estudia los mecanismos de formación de los mismos.

El mecanismo de disociación estudiado en las secciones anteriores requiere de muchos átomos de la cadena actuando sobre la molécula de hidrógeno, a pesar de que hay situaciones en que hay reactividad en los bordes de cadenas más pequeñas, como se muestra en la figura 6.15. Es importante estudiar este mecanismo porque puede ser que sea la etapa inicial de entrada de la molécula al hilo y que posteriormente se produzca la disociación.

Hemos realizado cálculos en una cadena lineal de $\text{Au}_8 + \text{H}_2$ para estudiar la relajación de la cadena a la vez que el acercamiento de la molécula de hidrógeno, de manera análoga al trabajo de Jelínek *et al.* [49], para agregados aislados de Au_{48} donde usaron DFT-LDA con una base más pequeña. Sin embargo, como hemos discutido anteriormente, para el estudio de la reactividad es necesario usar bases mayores a pesar de que pueda aumentar considerablemente el costo computacional.

Cuando la cadena se estira hasta romperse, cada átomo de oro toma un hidrógeno, manteniendo unidos inicialmente los dos fragmentos de oro por un tiempo. Sin embargo, a partir de una cierta distancia entre los fragmentos, el H_2 no puede unir los dos bordes, así que su disociación se produce y no estabiliza, presentando una barrera. En el trabajo de Barnett *et al.* [48] se dice que cuando los dos fragmentos de la cadena se separan a una cierta distancia, el H_2 se inserta entre ellos, estabilizándola. Sin embargo, a pesar de esto la disociación de la molécula de H_2 ocurre y es interesante preguntarse: ¿Qué efecto provoca la separación de los átomos de la cadena en la barrera de reacción? ¿Cuándo se detiene la disociación?.

El modelo empleado para estudiarlo es sencillo. El nanohilo de Au_8 se separa en dos fragmentos de Au_4 separados por $\rho' = 2.66, 3.0, 3.3$ y 3.6 \AA , manteniendo las otras distancias Au-Au en $\rho = 2.66 \text{ \AA}$. El acercamiento a la cadena se realiza perpendicular a ella, igual que en los casos anteriores. Las Superficies de Energía Potencial encontradas, para los canales de entrada y difusión, se muestran en la figura 6.21.

Se puede ver que en el canal de entrada, cuando el H_2 se acerca, que la interacción se vuelve más atractiva a medida que ρ' aumenta desde 2.66 hasta 3.6 \AA (ver figura 6.15). Esta situación permite al H_2 llegar a valores de z cada vez menores lo que facilita el proceso de formación de enlace entre cada átomo de hidrógeno y su oro vecino y por tanto favorece la disociación del H_2 . Para el máximo valor de ρ' (3.6 \AA), se llega a la mínima distancia en z (a 1.2 \AA), pero en esta situación, la molécula tiene que subir hasta $z \approx 1.5 \text{ \AA}$, para vencer la barrera de energía y que uno de los hidrógenos pase por encima de uno de los átomos de oro y se produzca así la

disociación. La altura de la barrera disminuye a medida que ρ' aumenta.

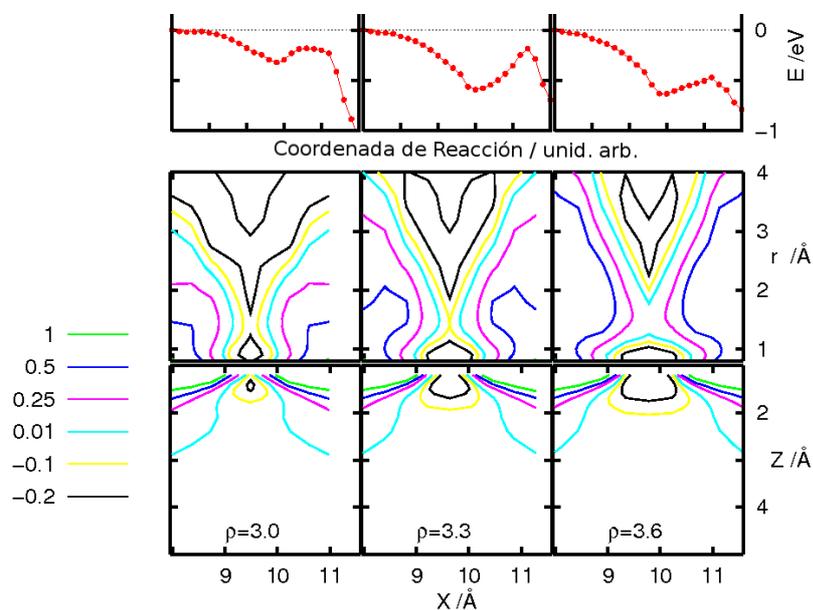


Figura 6.21: Contornos de energía de la PES en el canal de entrada (paneles inferiores, a $r = 0.8 \text{ \AA}$) y en la disociación (paneles intermedios, a $z = 1.5 \text{ \AA}$), del MEP de la cadena $\text{H}_2 + \text{Au}_8$, a diferentes distancias, ρ' , entre los dos átomos centrales: $\rho' = 3.0, 3.3$ y 3.6 \AA . En los paneles superiores se muestra el MEP obtenido para cada caso.

Después de la disociación, al menos un átomo de H “salta” por encima de un oro. Sin embargo, el pozo de quimisorción se vuelve menos profundo por dos motivos. Primero, cuando la distancia Au-Au crece, el átomo de hidrógeno tiene que pegarse más al eje x para mantener constante la distancia Au-H para formar el doble enlace de puente. Por tanto, los dos átomos de hidrógeno se aproximarán de forma diferente a la cadena, cambiando θ que es el ángulo que forma la molécula con el eje x , situación que no fue explorada en este estudio. Segundo, cuando ρ' se hace mayor, el H que está entre los dos fragmentos no podrá formar el doble enlace de puente, llevando el sistema a energías mayores. Todo esto parece indicar que debe haber un valor de ρ' a partir del cual la barrera de disociación aumente. El valor óptimo de ρ' debe depender del tamaño de la molécula diatómica considerada.

6.3.5. Reactividad de hidrógeno molecular en nanocontactos de oro

En esta sección se presenta el estudio de la reactividad de hidrógeno molecular con nanocontactos, $\text{Au}_n - \text{Au}_4 - \text{Au}_n + \text{H}_2$ ($n = 2, 3$), en función del sitio de acercamiento, el grado de coordinación y la hibridación de los sitios activos.

Para ello se calcularon cortes de las PESs y los MEPs para diferentes sitios de acercamiento.

El estudio de la estabilidad de cadenas de oro y de la reactividad de ellas ante la presencia de hidrógeno molecular ha sido objeto de varios estudios por grupos tanto teóricos como experimentales [195, 188, 189, 47, 48, 187] en los últimos años. En la sección anterior tomamos como modelo cadenas lineales de átomos de oro. Para abarcar un poco más en la comprensión de estos fenómenos, dedicamos esta sección al estudio de cadenas lineales que tienen en los extremos puntas muy similares a las analizadas en los trabajos anteriormente citados. Los nanocontactos de oro son el prototipo de unas puntas de oro que han sido estudiadas, tanto teórica como experimentalmente [196, 47, 44, 49], por su interés en la disociación de moléculas de hidrógeno. Se ha observado que al medir la conductancia cuántica, aparecen picos fraccionarios, que han sido atribuidos a la presencia de hidrógeno atómico entre los átomos de oro de la cadena [47].

En búsquedas globales de minimización, los nanohilos de oro más largos encontrados fueron de cuatro átomos unidos al volumen por nanocontactos [49] formados por algunos átomos más. En el presente trabajo fueron usados nanocontactos compuestos por cadenas lineales de Au₄ unidas en las puntas a nanocontactos de dos o tres átomos de oro, cuyas geometrías son plana y piramidal, respectivamente. En la esquina superior derecha de las figuras 6.22 y 6.23 se muestran estas estructuras. En adelante serán llamadas plana y piramidal, respectivamente. Las distancias Au-Au entre los átomos de oro que están unidas por una línea en las figuras 6.22 y 6.23, son de 2.66 Å.

Estructura plana

En el nanocontacto plano se usaron dos direcciones de acercamiento a la cadena, una con el H₂ en el plano a lo largo del eje z , y la otra a lo largo del eje y . El ángulo γ que se muestra en la figura 6.22 es igual a 120°. En la figura se muestra el canal de entrada de los dos acercamientos. Se puede ver que tienen un camino de mínima energía similar, siendo más favorable cuando la molécula de hidrógeno entra entre el primero y el segundo átomo de oro de la cadena lineal. Esta situación corresponde a la formación de pseudofragmentos de tres átomos en formación triangular (los dos del nanocontacto y el primero de la cadena) y a la formación de un arreglo pseudodiatómico de los dos átomos centrales de la cadena. La mayor diferencia entre los dos canales de entrada estudiados es que el H₂ entra a la cadena hasta una distancia de $z = 1.5$ Å aproximadamente, por el eje z y hasta $y = 1.8$ Å aproximadamente, por el eje y . En ambos casos, la energía aumenta por encima de

0.2 eV y 0.4 eV, respectivamente, a diferencia de cómo ocurre en los nanohilos en los que hay un pozo en este punto. Esta diferencia puede atribuirse al aumento del grado de coordinación de II a III de losoros situados en los extremos. Se forma la estructura Au-H-H-Au, la cual es ligeramente más estable para la geometría plana (acercamiento en plano xz).

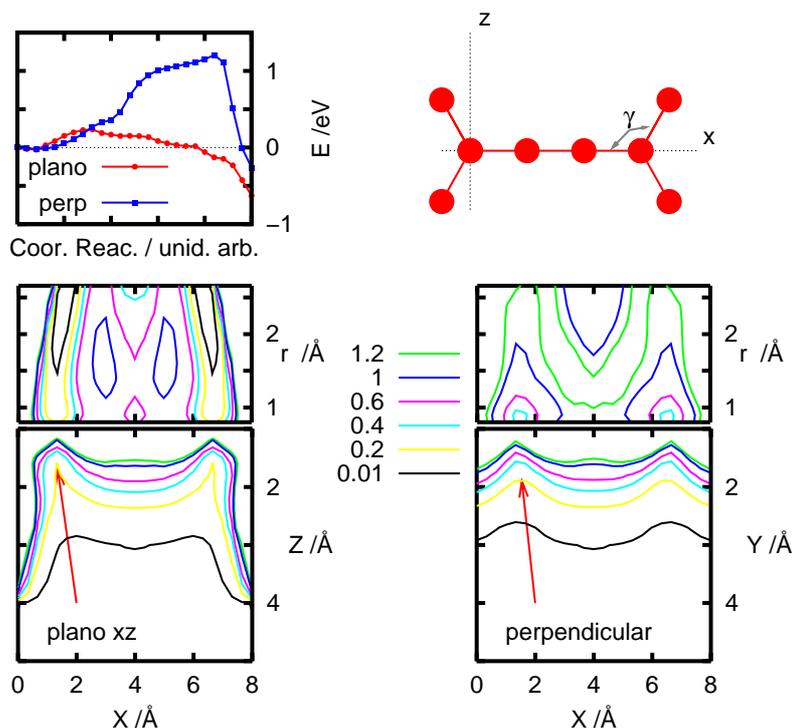


Figura 6.22: Reactividad del H_2 con el nanohilo de cuatro átomos de oro, unido en los extremos a dos átomos de oro formando un ángulo de 120° . Paneles inferiores: aparecen contornos de energía en función de x y z y $r = 0.8 \text{ \AA}$, para el acercamiento en el plano del H_2 (panel izquierdo) y perpendicularmente al plano (panel derecho). Paneles centrales: contornos de energía como función de x y r , en el plano (panel izquierdo) y perpendicular al plano (panel derecho). Panel superior: muestra el MEP correspondiente en eV. La altura de la barrera para el caso del vértice es de 0.23 eV.

Cuando el acercamiento es en el plano xz , el H_2 se aproxima hasta $z = 1.6 \text{ \AA}$, que corresponde a la parte superior de la barrera de reacción y se disocia espontáneamente hasta formar el doble enlace de puente. Se puede ver una pequeña barrera que corresponde al paso de uno de los H por encima del segundo Au vecino de la cadena. El doble enlace de puente, Au-H-Au-H-Au, es el mismo que se encuentra en agregados planos cargados, doblados y cadenas lineales de oro. El pozo es $\approx 0.6 \text{ eV}$ menos profundo que en el $Au_4 + H_2$. Ésto puede ser atribuido al aumento de la coordinación del átomo de oro que está pegado al contacto y que está involucrado en el doble enlace de puente del Au-H-Au-H-Au.

Cuando el acercamiento es a lo largo del eje y , es decir, por fuera del plano de

la geometría, la energía aumenta más de 1 eV a lo largo de la disociación. Dado que la geometría es la misma y lo único que cambia es el lugar del acercamiento, uno por dentro y el otro fuera del plano, la gran diferencia de energía, ≈ 0.8 eV, parece estar relacionada a la direccionalidad de los orbitales híbridos no implicados. En todos los agregados de Au_n , existe una hibridación sd importante [178], lo que favorece la formación de estructuras planas [22, 177, 197, 36, 184, 37, 198, 39]. Esta hibridación sd , corresponde con una combinación lineal de orbitales s con orbitales d , que en su mayoría tienen componentes en el plano xz , lo que favorece la formación de estructuras de oro planas. Usando un modelo simple para el acercamiento fuera del plano, es decir, a lo largo del eje y , sólo un d_{y^2} está libre para enlazar al H_2 y este orbital no puede reorientarse para formar el enlace Au-H-H-Au con la molécula de H_2 en forma trapezoidal, como se muestra en la figura 6.18. Para que esta estructura pueda formarse, es necesario que los orbitales d tengan alguna componente en el plano que puedan rehibridizarse.

Cuando el acercamiento del H_2 se produce en el mismo plano de la estructura, todo el grupo de orbitales sd hibridados, pueden contribuir a la formación del enlace Au-H-H-Au , de manera que la estructura electrónica del nanocontacto plano se ve menos afectada y por tanto menos desestabilizada. Además, los orbitales asociados a los átomos de oro del nanocontacto pueden contribuir, porque están cerca del H_2 .

Estructura piramidal

En el nanocontacto piramidal se usaron dos direcciones de acercamiento, ambas en el plano xz , una con el H_2 que entra por el vértice y otra que lo hace por la base del nanocontacto, como se muestra en la figura 6.23. En los dos casos el MEP tiene características similares. Dado que el átomo de oro que enlaza con el nanocontacto tiene enlaces en forma piramidal, sus orbitales no tienen hibridación sd plana y todos los enlaces pueden contribuir de la misma manera a formar el enlace Au-H-H-Au , cosa que explica que los dos acercamientos tengan casi el mismo MEP. Además, la estructura electrónica de los átomos de oro involucrados no está totalmente desestabilizada, arrojando relativamente bajas barreras de reacción. Las barreras de reacción, de ≈ 0.16 eV para el vértice de acercamiento, son menores que en los casos anteriores. Este hecho es aparentemente sorprendente ya que el acercamiento ocurre en el átomo del extremo de la cadena lineal que tiene coordinación IV, mayor que la de cualquier otro átomo del sistema y que en los casos anteriores en los que a lo sumo la coordinación era de III. Este hecho indica que la reactividad no puede ser vista únicamente ligada al grado de coordinación, sino a efectos de la estructura orbital que juega un papel más importante.

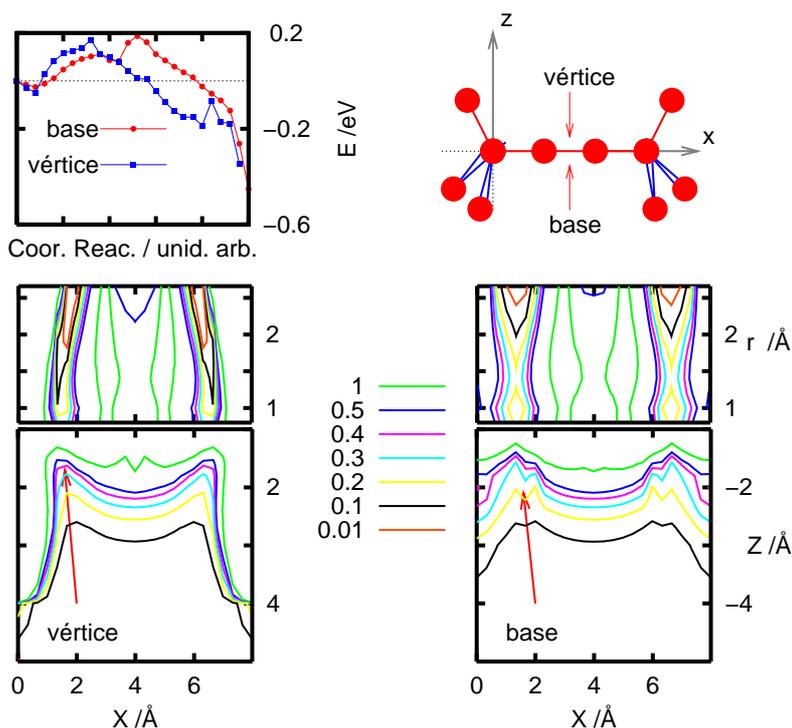


Figura 6.23: Reactividad del H_2 con el nanohilo de cuatro átomos de oro, unido en los extremos a un triángulo de oro perpendicular, que se encuentra a una distancia de 2.66 \AA . Paneles inferiores: contornos de energía en función de x y z y $r = 0.8 \text{ \AA}$, para el acercamiento en el plano del H_2 (panel izquierdo) y perpendicularmente al plano (panel derecho). Paneles centrales: contornos de energía como función de x y r y $z = 1.6 \text{ \AA}$, en el plano (panel izquierdo) y perpendicular al plano (panel derecho). Panel superior: MEP correspondiente en eV. La altura de la barrera para el caso del vértice es de 0.14 eV .

Resumiendo lo analizado en esta sección se puede decir que en el nanocontacto plano se analizaron dos direcciones de acercamiento diferentes a un mismo sitio donde la coordinación no cambia. Se comprobó que la reactividad es mayor cuando el acercamiento se produce por la dirección que está contenida en el plano de la estructura. Esto se debe a que en este plano hay orbitales d más disponibles para establecer enlaces con el H_2 , que en la dirección perpendicular a esta. Por tanto, podemos decir que la hibridación juega un papel importante en la reactividad de nanosistemas de oro, favoreciendo los enlaces en las zonas donde los orbitales tienen más flexibilidad.

Comparando los resultados de los dos nanocontactos estudiados, se puede ver que la barrera más baja aparece cuando el acercamiento se produce por los átomos de mayor coordinación, lo que está en contradicción con el argumento usual usado para explicar el aumento de reactividad. Además, los nanocontactos planos presentan efectos estéricos importantes que están ausentes en los piramidales. Por tanto, cuando el H_2 se acerca por el plano de la estructura plana, la barrera de disociación

disminuye sustancialmente en comparación a cuando el acercamiento se produce por la dirección perpendicular al plano de la estructura. Esta diferencia se explica por la hibridización *sd* asociada al agregado plano [177, 178].

6.3.6. Reactividad de hidrógeno molecular en agregados planos doblados de oro

En esta sección se presenta el estudio de la reactividad de planos doblados de oro con hidrógeno molecular, $\text{Au}_n + \text{H}_2$ ($n = 7, 9, 10, 12$), en función del tamaño, la estructura, el sitio de acercamiento y el grado de coordinación.

Para ello se calcularon los MEPs del acercamiento de la molécula de hidrógeno al plano, en la dirección perpendicular al eje por el que está doblado, para planos con diferentes número de átomos y estructuras.

La reactividad de hidrógeno molecular en sistemas de oro ha sido estudiada en la superficie de sólidos cristalinos de oro [26], concluyendo que la condición necesaria y suficiente para que el H_2 pueda disociarse es la existencia de sitios de baja coordinación de átomos de oro. En esta sección nos proponemos estudiar la reactividad de H_2 en planos doblados que simulan la superficie cristalina de Au(100) y Au(111) [26]. Los átomos de oro tienen grado de coordinación IV y VI. La molécula de H_2 se acerca perpendicularmente al plano de Au_n . Consideramos los cuatro sistemas que se muestran en la figura 6.24.

La posición del centro de masa del H_2 se describió con las coordenadas x , y y z y el eje de la diatómica H-H con, r , θ y ϕ , como en los casos anteriores. Para las estructuras planas ($\alpha = 0$), se ha buscado el pozo de quimisorción utilizando más variables que en casos anteriores, variando x , y , θ y ϕ . En la tabla 6.1 se muestra la energía del pozo de quimisorción de los cuatro modelos estudiados para tres ángulos y dos distancias de separación de los átomos de oro. Se puede ver que cuando el ángulo es $\alpha = 0$ (superficie plana) el pozo está hasta 2.37 eV por encima del valor asintótico de la energía de $\text{Au}_n + \text{H}_2$, indicando que la reacción es imposible, dado que la barrera es grande.

Los pozos más profundos corresponden a la molécula de hidrógeno a lo largo del eje x (con $y = 0$, $\theta = \pi/2$ y $\phi = 0$), con cada átomo de H entre dos átomos de Au diferentes, en una estructura similar al doble enlace de puente de cadenas lineales, nanocontactos y agregados planos cargados. Estos resultados están en concordancia cualitativa con aquellos encontrados para superficies de Au(100) y Au(111) y nuevamente pueden ser explicados a través de la hibridación *sd* asociada a estructuras planas, en las cuales el doble enlace de puente formado fuera del plano del agregado

$\rho / \text{Å}$	γ / grados	Au ₉ (IV)	Au ₁₂ (IV)	Au ₇ (VI)	Au ₁₀ (VI)
2.66	0	1.21	1.29	2.22	2.06
	60	0.47	0.30	0.92	0.44
	120	-0.73	-0.61	0.75	-0.63
3.00	0	0.16	0.37	1.16	1.00
	60	-0.28	-0.31	0.35	-0.02
	120	-1.34	-1.12	-0.006	-1.02

Tabla 6.1: Pozo de quimisorción (en eV), encontrado cuando los átomos de H están separados a lo largo del eje z en dos sitios diferentes Au-Au, como se muestra en la figura 6.24. El cero de energía está calculado para el Au _{n} +H₂ en la asíntota.

no es energéticamente favorable.

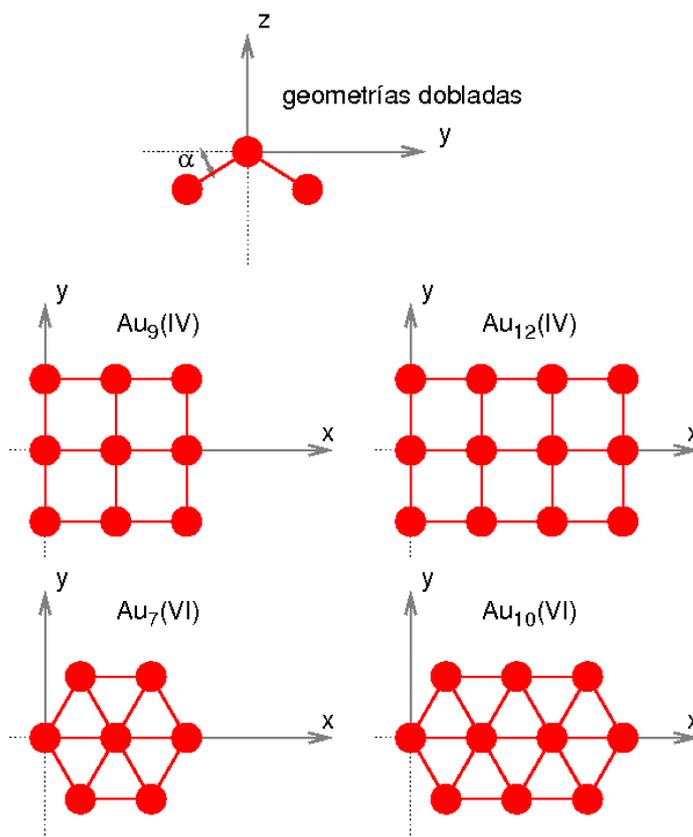


Figura 6.24: Esquema de las estructuras planas de Au _{n} (x), donde (x) indica el grado de coordinación de los átomos que están sobre el eje x .

Cuando el agregado está doblado a lo largo del eje x , la coordinación de cada átomo de oro no varía. Sin embargo, la hibridación plana sd debe cambiar para formar los enlaces Au-Au en la nueva estructura doblada. Como se discutió para el

caso del nanocontacto, esta configuración tiene mayor flexibilidad para reorientar los orbitales y formar el doble enlace de puente Au-H-Au-H-Au. Por tanto, en la mayoría de los casos se forma un pozo de quimisorción relativamente profundo (ver tabla 6.1), con una energía significativamente menor que el límite asintótico $\text{Au}_n + \text{H}_2$. Como el pozo de las estructuras planas no tiene estas características y su existencia no está determinada por el cambio en la coordinación, ya que permanece constante, lo hemos asociado a los reordenamientos de los orbitales del agregado de oro, debido al cambio de hibridación.

El caso del $\text{Au}_7(\text{VI})$ merece una especial atención, ya que el pozo de quimisorción aparece cuando la estructura es doblada, pero es bastante poco profundo en comparación con el del $\text{Au}_{10}(\text{VI})$. En cadenas lineales se da una situación similar. El Au_3 tiene una barrera, mientras que el Au_4 no. Dado que el pozo de quimisorción aparece en los bordes de las líneas de los planos doblados y el $\text{Au}_7(\text{VI})$ tiene 3 átomos a lo largo del eje x , mientras que el Au_{10} tiene 4, se puede establecer una clara analogía. La estabilización encontrada en el $\text{Au}_{10}(\text{VI})$ está afectada por los efectos de borde analizados para las cadenas lineales. Por analogía, cabe esperar los agregados mayores que mantengan la misma estructura, con un mayor número de átomos a lo largo del eje x , presenten una situación similar a esta. Bajo esta suposición, los resultados obtenidos aquí están en perfecta concordancia con los resultados publicados para los bordes de las superficies de Au(111) [26].

Resulta interesante determinar cuándo o no hay un MEP con una barrera lo suficientemente pequeña para permitir la disociación del H_2 . Hemos calculado el MEP para numerosos planos doblados y los resultados obtenidos para el $\text{Au}_{10}(\text{VI})$, $\alpha = 120^\circ$ y $\rho = 3.0 \text{ \AA}$ se muestran en la figura 6.25.

En la figura 6.25 se puede ver que hay una pequeña barrera por debajo de 0.2 eV, que no está optimizada ya que no se relajaron las distancias Au-Au ni se cambió la orientación de la molécula de hidrógeno con relación al plano. Para el $\text{Au}_7(\text{VI})$ se realizó un cálculo similar, que muestra una barrera de energía aún mayor. Dado que los átomos de oro involucrados tienen la misma coordinación, esto sólo puede ser atribuido a efectos de borde, que fueron discutidos anteriormente en el pozo de quimisorción y está en cercana analogía con la cadena de Au_3 lineal *versus* la cadena de Au_4 lineal. Por tanto, es de suponer que al aumentar el número de átomos del borde disminuya la altura de la barrera.

Por el contrario, el $\text{Au}_9(\text{IV})$ (con tres átomos a lo largo del eje x) tiene pozos de quimisorción más profundos que el $\text{Au}_{12}(\text{IV})$ (con cuatro átomos a lo largo del eje x). Nótese, sin embargo, que para este caso de baja coordinación, los resultados obtenidos para $n = 9$ y 12, son muy similares, presentando en ambos casos gran

reactividad. Esto demuestra que los efectos de borde son también dependientes de la estructura y que el borde que simula el Au(100) disocia mejor al H_2 que el que simula al Au(111).

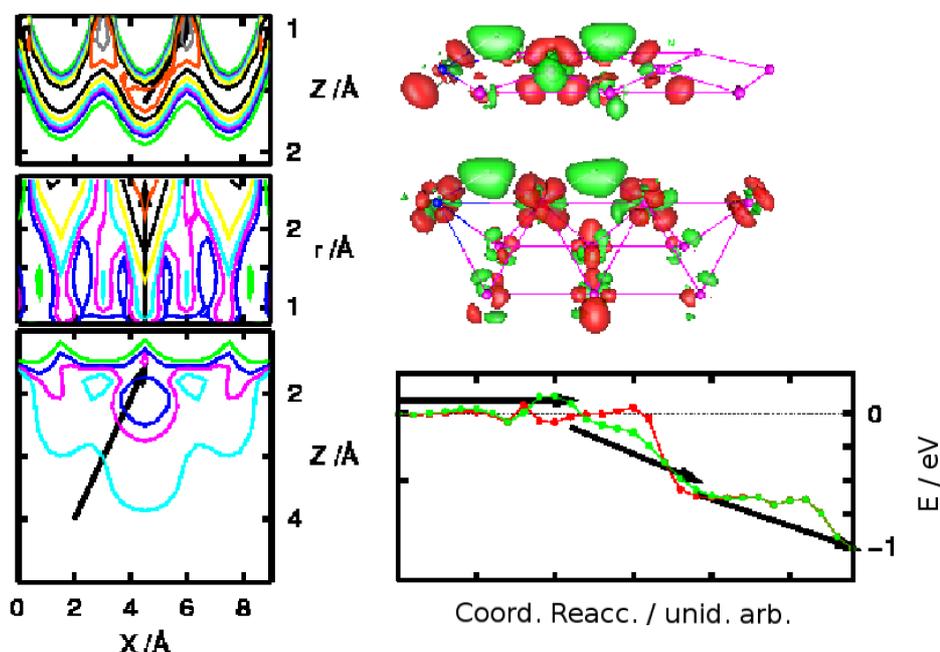


Figura 6.25: Contornos de la PES para 0.5, 0.2, 0.1, 0, -0.2, -0.4, -0.6 y -0.8 eV, para la disociación del H_2 en $Au_{10}(VI)$ $\gamma = 120^\circ$ y $\rho = 3.0 \text{ \AA}$ en la entrada (panel inferior derecho), el canal de disociación (panel central izquierdo) y quimisorción (panel superior izquierdo). El MEP resultante se muestra en el panel inferior derecho. La diferencia de densidad $d_{Au_{10}+H_2} - d_{Au_{10}} - d_{H_2}$, correspondiente al pozo de quimisorción para la estructura plana ($\gamma = 0^\circ$) y doblada ($\gamma = 60^\circ$), de $Au_{10}(VI)$, se muestra en los paneles superiores derechos.

En los paneles superiores derechos de la figura 6.25, se muestran las diferencias de densidad electrónica de carga asociadas al $Au_{10}(VI)$ plano y doblado. Se puede ver que hay un cambio estructural importante. En la estructura plana, hay una región de alta densidad entre los átomos de oro e hidrógeno, indicando que hay una rehibridación. Este tipo de situaciones produce desestabilización y origina la desaparición del pozo de quimisorción. En la estructura doblada, las diferencias de densidad aparecen todas a lo largo de los enlaces Au-H y Au-Au, permitiendo la formación de un doble enlace de puente, Au-H-Au-H-Au, más profundo. Este hecho indica que la disociación del H_2 tiene lugar a lo largo de cadenas lineales de oro, o formando un borde de un agregado y que tiene características similares.

El $Au_7(VI)$ no tiene pozo de quimisorción. Por tanto, este tipo de estructura no puede explicar su reactividad, ni la hibridación. En este caso estamos en presencia de un sistema pequeño, porque la zona que interactúa con la molécula de hidrógeno es

similar a un nanohilo o cadena de 3 átomos, que no son reactivos, como se discutió en la sección 6.3.

Después de analizar los resultados de esta sección, podemos llegar a algunas conclusiones. La quimisorción en agregados planos no es posible, debido a las altas barreras de energía que encuentra el H_2 a su paso. La situación cambia significativamente cuando el plano se dobla. Sus bordes lineales presentan una gran reactividad, con barreras muy pequeñas en energía cuando el número de átomos de la línea que se forma es mayor que 3, como ocurre en las cadenas lineales estudiadas en la sección 6.3. Como el grado de coordinación no cambia de los agregados planos a los planos doblados, es el cambio de hibridación el que provoca este aumento de la reactividad. Los orbitales d del plano doblado, tienen mayor flexibilidad para formar el enlace Au-H-H-Au.

Capítulo 7

Conclusiones

En esta tesis se han estudiado las propiedades catalíticas de agregados de oro, para comprender por qué agregados de un número pequeño de átomos de oro son tan reactivos, mientras que un átomo aislado o un sistema de oro en estado sólido, presenta barreras de energía tan altas. Los resultados se dividen en dos partes. En la primera parte se han estudiado en detalle las colisiones reactivas de hidrógeno molecular con átomos aislados (neutros y cargados) de oro. Se han utilizado métodos de estructura electrónica de alta correlación, ajustes de Superficies de Energía Potencial y el método de trayectorias cuasiclásicas para el cálculo de secciones eficaces. Los resultados de la dinámica se han comparado con los resultados experimentales disponibles. En la segunda parte se ha abordado el estudio de la disociación de hidrógeno molecular en prototipos de agregados planos y de nanohilos de oro, para entender los mecanismos de reacción en función de factores como: carga, estructura, grado de coordinación e hibridación, que cambian de unos sistemas a otros, permitiéndonos sacar conclusiones generales. Se han calculado partes de las Superficies de Energía Potencial para determinar los caminos de reacción, con el fin de desarrollar modelos que expliquen los resultados obtenidos. A continuación, se presentan las conclusiones del trabajo.

Colisiones de hidrógeno molecular con un átomo de oro:

Se calcularon varios miles de puntos *ab initio* con el programa MOLPRO a nivel MRCI-Q con la base aug-cc-pVTZ de Dunning para el H y el pseudopotencial ECP60MDF, de 65 funciones contraídas, para el Au de los sistemas $\text{Au}^q\text{-H}_2$ ($q = 0, \pm 1$). Se realizó la caracterización completa de la PES global, que describe los canales $\text{Au}^q + \text{H}_2$, $\text{AuH}^q + \text{H}$ y $\text{Au}^q + \text{H} + \text{H}$. Se calcularon los MEPs en el grupo puntual de simetría C_{2v} . Del análisis de los resultados de colisiones con un átomo, se concluye lo siguiente.

1. Del análisis de los orbitales se determinó que las barreras que aparecen en el canal de entrada corresponden a un cruce de orbitales d . El pozo que aparece cuando el Au se inserta entre los dos átomos de H, H-Au-H, en el sistema neutro y el aniónico, es debido a la estabilización de los orbitales de frontera. El comportamiento cualitativo del MEP de los sistemas neutro y aniónico puede ser explicado a través del cruce de dichos orbitales que está dado por el cruce entre los estados 2S y 2D que pertenecen a la misma representación irreducible A' en el grupo puntual de simetría C_s . En el caso del sistema catiónico no ocurre así. El pozo profundo que aparece en el canal de entrada, es debido a una interacción electrostática que induce una transferencia parcial de electrones del H_2 hacia el Au^+ , produciendo una interacción considerablemente fuerte, de ≈ 0.91 eV, que tiene un símil en los agregados más grandes de oro.

2. Los puntos descritos anteriormente se han ajustado a una forma analítica, usando el método de Aguado & Paniagua, para los tres sistemas, neutro, catiónico y aniónico. Los ajustes tienen un error relativamente pequeño respecto a los datos *ab initio*, de 0.038, 0.062 y 0.052 eV, respectivamente, sobre todo teniendo en cuenta la amplia región energética que cubre hasta el canal de disociación total. Estos ajustes, o superficies globales de energía potencial, permiten caracterizar en el espacio tridimensional todo el espacio de configuraciones. Las energías de disociación de los dos fragmentos H_2 y AuH^q se han comparado con los datos disponibles, estando en muy buen acuerdo. De estas energías se obtienen la endotermicidad de cada caso y se ha caracterizado el MEP de la reacción. Todos los puntos estacionarios obtenidos y comparados entre los tres sistemas se explican como se ha explicado brevemente en la conclusión 1. Además, el ajuste analítico permite la obtención de las derivadas analíticas necesarias para el cálculo de las colisiones.

3. Las colisiones reactivas $Au^q+H_2(v=0, j=0)$ fueron calculadas para los tres casos ($q=0, \pm 1$) usando un método de trayectorias cuasi-clásicas, describiendo los canales reactivos, AuH^q+H , y de fragmentación total, Au^q+H+H . Los programas de los que disponíamos al comienzo de esta tesis daban problemas para describir los niveles vibro-rotacionales excitados, por lo que desarrollamos un programa propio para los cálculos de la dinámica. Se evaluaron las secciones eficaces para los distintos canales de reacción en un amplio rango de energía colisionales, comprendido entre

0 y 16 eV. Para energías por debajo de 4.5 eV, sólo están abiertos los canales reactivos, cuyos umbrales aparecen a 1.35, 2.50 y 3.00 eV para el sistema neutro, catiónico y aniónico, respectivamente. Dichos umbrales están de acuerdo con la endotermicidad del potencial, restando la energía del punto cero del H₂, al no tener en cuenta la energía en el punto cero de los productos. Por encima de 4.5 eV, la sección eficaz de fragmentación total aumenta rápidamente en los tres casos hasta ser dominante, aunque a diferente velocidad. En el caso particular del catión y diferentes variantes isotópicas del H₂, ha sido posible realizar una comparación con datos experimentales recientes del grupo del profesor P. B. Armentrout (USA), llegando a un acuerdo excelente en todos los casos. Ello valida los resultados de la simulación, y permite predecir que la alta probabilidad del canal de fragmentación total es realista, aunque difícil de detectar experimentalmente.

4. Se han analizado las trayectorias detalladamente para comprender el mecanismo de la reacción y cómo es posible que una colisión a tan alta energía sea capaz de romper una molécula como el H₂ y cuál es el papel de las diferentes topologías de las PESs en la dinámica de reacción para los sistemas neutro, catiónico y aniónico. La dinámica cuasiclásica proporciona resultados diferentes en los tres sistemas analizados. Un gran número de trayectorias acaban en el canal AuH^q+H en los sistemas neutro y catiónico, el 51.2% en el neutro, 46.0% en el catiónico y 7.2% en el aniónico. Esta diferencia se debe a que la endotermicidad de la reacción es menor en ese mismo orden neutro, catiónico y aniónico. La disociación total es muy favorable en los tres sistemas, destacando el caso del catiónico. La reacción tiene lugar a altos parámetros de impacto (de hasta 1.65 Å en el catiónico) que siguen mayoritariamente un mecanismo de *stripping*. Las mayores diferencias aparecen en el sistema catiónico que reacciona a mayores parámetros de impacto. La presencia del pozo en el canal de entrada de este sistema hace que se favorezca más la disociación total que en sus análogos neutro. Este pozo hace que cuando el átomo de oro se acerca por fuera en un mecanismo de *stripping*, hace que la molécula de hidrógeno se reoriente entrando en la configuración en forma de T, y se favorezca más la excitación vibracional que en los otros dos sistemas. La formación del complejo en el sistema catiónico no lleva a un comportamiento estadístico. En todos los sistemas la dinámica de reacción tiene lugar por un mecanismo de *stripping* en el que el Au^q choca por fuera del

H₂, produciendo una gran excitación rotacional.

Reactividad de hidrógeno molecular con agregados de oro:

Se calcularon cortes de las PES de los sistemas estudiados con el método DFT-PW91, utilizando la base aug-cc-pVTZ de Dunning para el H y el pseudopotencial ECP60MWB de 36 funciones contraídas para el Au, en planos cargados, en cadenas lineales de oro, planos doblados, entre otros modelos de nanoestructuras de oro. Se comprobó la validez del método, comparando algunos resultados con el método CCSD(T), encontrando diferencias del orden 0.2 – 0.3 eV. Del análisis de los resultados, se puede concluir lo siguiente.

1. La disociación de la molécula de hidrógeno, H₂, en nanoestructuras de oro, ocurre espontáneamente en sistemas entre 4 y 10 átomos de oro. El H₂ se disocia preferentemente en los bordes de las estructuras, o en las esquinas, con mayor preferencia por los ángulos obtusos que por los agudos. En cuanto al papel del tamaño, los sistemas de oro de menos de cuatro átomos, incluidos los átomos aislados, cualquiera que sea su carga, no son reactivos, mostrando barreras superiores a 0.4 eV. En los átomos aislados la entrada de la molécula de H₂ se produce por la punta, hasta alcanzar la configuración en forma de T (ver figura 6.16). En sistemas de dos átomos de oro la entrada se produce como en el caso anterior en la configuración en forma de T, con una barrera de 0.25 eV, a partir de aquí el H₂ se disocia totalmente. En sistemas de tres átomos de oro, la entrada se produce por el átomo central. Se forma una barrera en el canal de entrada de ~ 0.27 eV. A continuación se produce la disociación, formando el doble enlace de puente. A partir de este número de átomo de oro, los agregados de oro aumentan considerablemente su reactividad.
2. Las etapas de la reacción son: la entrada, cuando el H₂ se acerca a la estructura de oro, la disociación, cuando el enlace del H₂ se debilita para formar el enlace con el sistema y la quimisorción, cuando los átomos de H se enlazan químicamente con la estructura, formando el doble enlace de puente, Au-H-Au-H-Au. Este pozo tiene una profundidad ~ 1 eV y aparece en todos los casos como mínimo absoluto de cada sistema, considerándose el estado final de la reacción en estos estados.
3. Las etapas de la reactividad en los sistemas grandes depende del número de átomos y se distinguen dos mecanismos en los que intervienen uno o dos átomos de oro. El mecanismo de un Au tiene lugar cuando el número

de átomos del lado es tres o menor en agregados planos de $4 \leq n \leq 10$. El orbital antienlazante del H_2 se enlaza a los orbitales de un único átomo de oro para que se estabilice el sistema. Por ello resulta crucial el ángulo Au-Au-Au, pues ello hace que el solapamiento óptimo ocurra a distancias H-H variables. Así, encontramos que los ángulos obtusos son los óptimos para que esto ocurra, de forma que baje la barrera de disociación. El mecanismo de dos Au tiene lugar en sistemas con una disposición lineal de cuatro o más átomos en un lado. En este caso el H_2 se acerca de forma paralela a un enlace de Au-Au. Así, cada átomo de H se enlaza a un oro, lo que estabiliza el orbital antienlazante del H_2 que conduce a la reacción. En este caso, la barrera de reacción es debida al paso de un H por encima de un átomo de oro, para llegar al mínimo Au-H-Au-H-Au de quimisorción.

4. En las cadenas lineales de oro se observa que cuando aumenta el número de átomos de oro en las cadenas lineales, los MEPs convergen a un límite asintótico y las barreras de disociación bajan.
5. Cuando el acercamiento se produce por una zona que sea o parezca una cadena lineal (como los nanohilos y los planos doblados), si el número de átomos de la cadena es par, el H_2 se insertará entre dos fragmentos pares, si es impar, se insertará entre el segundo y el tercer átomo de oro de la cadena, “dividiéndola” en un pseudofragmento par de dos átomos y uno impar.
6. En cuanto al papel de la estructura, el H_2 se acerca preferiblemente por zonas de bordes, como en los planos doblados y en los planos cargados, donde la reactividad se produce por donde la estructura forma ángulos, con mayor preferencia por los obtusos.
7. En cuanto al papel de la hibridación, el H_2 se acerca preferiblemente por zonas donde hay orbitales d disponibles, o donde los orbitales tienen mayor flexibilidad, por ejemplo en el borde doblado de un plano, en el átomo del vértice de un nanocontacto y en las esquinas de ángulos de los planos cargados. En los agregados planos cargados se observó que los lados son menos reactivos, en general, que las esquinas (agudas u obtusas). Esto se debe a que presentan menos defectos en la densidad electrónica y por tanto es menos favorable la formación del pozo en el canal de entrada. Las barreras de reacción en agregados están dadas por un cruce entre los orbitales a_1 y b_2 en el grupo puntual de simetría C_s .

Cuando el acercamiento se produce por un ángulo obtuso, el cruce se produce más cerca del pozo del canal de entrada, dando lugar a barreras más bajas.

8. En cuanto al papel de la carga, para que se forme el pozo en el canal de entrada es una condición necesaria que el sistema esté cargado positivamente o al menos, tenga una región con defecto de carga positiva, como ha sido observado en los planos cargados y en los átomos aislados cargados. La disociación del H_2 es mucho más probable en estos sistemas. Este pozo está en la configuración en forma de T y hace que la molécula de H_2 se reoriente cuando se está acercando el oro para ponerse de esta forma y el pozo hace que gane energía cinética y se favorezca la ruptura del H_2 . En agregados de hasta 10 átomos de oro cargados, aparece un pozo en el canal de entrada de profundidad entre 0.4 – 0.6 eV asociado a un defecto de carga positiva. Si no aparece este pozo, las barreras de disociación son mayores de 0.5 eV.
9. A pesar de que los sistemas cargados positivamente tienen un pozo en el canal de entrada, se ha observado en los planos cargados que los aniones que presenta un defecto de carga positiva en el sitio activo, tienen igualmente un pozo y usualmente no existe barrera de disociación para el H_2 . En los aniones, el orbital antienlazante b_2 tiene el máximo número de ocupación, lo que aumenta su estabilidad y disminuye la altura de la barrera.

Bibliografía

- [1] B. Hammer and J. K. Norskov. Why gold is the noblest of the metals. *Nature*, 376:238, 1995.
- [2] Michael Faraday. *Experimental Researches in Electricity*. J.M. Dent, London, p. 94, 1914.
- [3] Geoffrey C. Bond. The catalytic properties of gold. *Gold Bulletin*, 5(1):11–13, 1972.
- [4] Geoffrey C. Bond, Paul A. Sermon, Geoffrey Webb, Douglas A. Buchanan, and Peter B. Wells. Hydrogenation over supported gold catalysts. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, pages 444b–445, 1973.
- [5] Walter Haidinger and Jan Figar. The acceleration of a catalyzed reaction by hot electrons. *Chem. Phys. Lett.*, 11:545–551, 1971.
- [6] E. G. Allison and Geoffrey C. Bond. The Structure and Catalytic Properties of Palladium-Silver and Palladium-Gold Alloys. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 7(2):233–289, 1972.
- [7] Jan Figar and Walter Haidinger. A New Type of Gold Catalyst. *Gold Bulletin*, 7(4):100–102, 1974.
- [8] Douglas A. Buchanan and Geoffrey Webb. Catalysis by group I_B metals. Part 1.-Reaction of buta-1,3-diene with hydrogen and with deuterium catalysed by alumina-supported gold. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 71:134–144, 1975.
- [9] David I. Bradshaw, Richard B. Moyes, and Peter B. Wells. Fast catalysis of a hydrogen exchange reaction at low temperatures by gold. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, pages 137–138, 1975.
- [10] Paul A. Sermon. Gold: An Uncommonly Good Catalyst. *Gold Bulletin*, 9(4):129–131, 1976.

- [11] C. Cwiklinski and J. Perichon. Anodic oxidation of ethylene and acetylene. *Gold Bulletin*, 9(1):20–21, 1976.
- [12] Masatake Haruta, Tetsuhiko Kobayashi, Hiroshi Sano, and Nobumasa Yamada. Novel Gold Catalysis for the Oxidation of Carbon Monoxide at a Temperature far Below 0°C. *Chemistry Letters*, 16(2):405–408, 1987.
- [13] Geoffrey C. Bond, Leslie R. Molloy, and Martin J. Fuller. Oxidation of carbon monoxide over palladium-tin(IV) oxide catalysts: an example of spillover catalysis. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, pages 796–797, 1975.
- [14] P. J. Feibelman and J. Harris. Surmounting the barriers. *Nature*, 372:135, 1994.
- [15] Allen G. Sault, Robert J. Madix, and Charles T. Campbell. Adsorption of oxygen and hydrogen on Au(110)-(1 × 2). *Surface Science*, 169(2-3):347–356, 1986.
- [16] X.-L. Zhou, J.M. White, and B.E. Koel. Chemisorption of atomic hydrogen on clean and Cl-covered Ag(111). *Surface Science*, 218(1):201–210, 1989.
- [17] B. E. Hayden and C. L. A. Lamont. Coupled translational-vibrational activation in dissociative hydrogen adsorption on Cu(110). *Phys. Rev. Lett.*, 63(17):1823–1825, Oct 1989.
- [18] H. F. Berger, M. Leisch, A. Winkler, and K. D. Rendulic. A search for vibrational contributions to the activated adsorption of H₂ on copper. *Chem. Phys. Lett.*, 175(5):425–428, 1990.
- [19] H.A. Michelson, C.T. Rettner, and D.J. Auerbach. On the influence of surface temperature on adsorption and desorption in the D₂/Cu(111) system. *Surface Science*, 272(1-3):65–72, 1992.
- [20] P. Claus. Heterogeneously catalysed hydrogenation using gold catalysts. *Appl. Catal. A*, 291(1-2):222–229, 2005. Catalysis by Gold.
- [21] A. Girrane, A. Corma, and H. García. Gold-Catalyzed Synthesis of Aromatic Azo Compounds from Anilines and Nitroaromatic. *Science*, 322:1661, 2008.
- [22] L. Stobinski, L. Zommer, and R. Dus. Molecular hydrogen interactions with discontinuous and continuous thin gold films. *Appl. Surf. Sci.*, 141(3-4):319–325, 1999.

- [23] Michio Okada, Mamiko Nakamura, Kousuke Moritani, and Toshio Kasai. Dissociative adsorption of hydrogen on thin Au films grown on Ir{1,1,1}. *Surf. Sci.*, 523(3):218–230, 2003.
- [24] L. Barrio, P. Liu, J.A. Rodriguez, J. M. Campos-Martin, and J.L.G. Fierro. A density functional theory study of the dissociation of H₂ on gold cluster: importance of fluxionality and ensemble effects . *J. Chem. Phys.*, 125:164715, 2006.
- [25] Y. Wang and X. G. Gong. First-principles study of interaction of Au₃₂ with CO, H₂ and O₂. *J. Chem. Phys.*, 125:124703, 2006.
- [26] A. Corma, M. Boronat, S. González, and F. Illas. On the activation of molecular hydrogen by gold: a theoretical approximation to the nature of potential active sites. *Chem. Commun.*, :3372, 2007.
- [27] R. Coquet, K. L. Howard, and D. J. Willock. Theory and simulation in heterogeneous gold catalysis. *Chem. Soc. Rev.*, 37:2046, 2008.
- [28] A. Roldán, S. González, J. M. Ricart, and F. Illas. Critical Size for O₂ dissociation by Au nanoparticles. *Chem. Phys. Chem.*, 10:348, 2009.
- [29] Christiane Kartusch and Jeroen A. van Bokhoven. Hydrogenation over gold catalysts: The interaction of gold with hydrogen. *Gold Bulletin*, 42(4):343–348, 2009.
- [30] Lynsey McEwan, Melissa Julius, Stephen Roberts, and Jack C.Q. Fletcher. A review of the use of gold catalysts in selective hydrogenation reactions. *Gold Bulletin*, 43(4):298–306, 2010.
- [31] Lokesh Kesavan, Ramchandra Tiruvalam, Mohd Hasbi Ab Rahim, Mohd Izham bin Saiman, Dan I. Enache, Robert L. Jenkins, Nikolaos Dimitratos, Jose A. Lopez-Sanchez, Stuart H. Taylor, David W. Knight, Christopher J. Kiely, and Graham J. Hutchings. Solvent-Free Oxidation of Primary Carbon-Hydrogen Bonds in Toluene Using Au-Pd Alloy Nanoparticles. *Science*, 331(195):195–199, 2011.
- [32] Geoffrey C. Bond, Catherine Louis, and David T Thompson. *CATALYSIS BY GOLD*. Imperial College Press, 57 Shelton Street. Covent Garden. London WC2H 9HE. UK, 2006.

- [33] Philip Landon, Jonathan Ferguson, Benjamin E. Solsona, Tomas Garcia, Albert F. Carley, Andrew A. Herzing, Christopher J. Kiely, Stanislaw E. Golunski, and Graham J. Hutchings. Selective oxidation of CO in the presence of H₂, H₂O and CO₂ *via* gold for use in fuel cells. *Chem. Commun.*, pages 3385–3387, 2005.
- [34] D. M. Cox, R. Brickman, K. Creegan, and A. Kaldor. Gold clusters: reactions and deuterium uptake. *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*, 19:353–355, 1991. 10.1007/BF01448327.
- [35] Ko-ichi Sugawara, Frank Sobott, and Andrei B. Vakhtin. Reactions of gold cluster cations Au_n⁺ (n=1-12) with H₂S and H₂. *J. Chem. Phys.*, 118:7808–7817, 2003.
- [36] S. A. Varganov, R. M. Olson, M. S. Gordon, G. Mills, and H. Metiu. A study of the reactions of molecular hydrogen with small gold clusters. *J. Chem. Phys.*, 120:5169, 2004.
- [37] Luis M. Molina and Julio A. Alonso. Chemical Properties of Small Au Clusters: An Analysis of the Local Site Reactivity. *J. Phys. Chem. C*, 111:6668–6677, 2007.
- [38] Hagos W. Ghebriel and Anjali Kshirsagar. Adsorption of molecular hydrogen and hydrogen sulfide on Au clusters. *J. Chem. Phys.*, 126(24):244705, 2007.
- [39] Guo-Jun Kang, Zhao-Xu Chen, Zhe Li, and Xiang He. A theoretical study of the effects of the charge state and size of gold clusters on the adsorption and dissociation of H₂. *J. Chem. Phys.*, 130(3):034701, 2009.
- [40] J. A. Rodriguez, P. Liu, F. Viñes, F. Illas, Y. Takahashi, and K. Nakamura. Dissociation of SO₂ on Au/TiC(001): Effects of Au-C Interactions and Charge Polarization. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47:6685–6689, 2008.
- [41] Mercè Boronat, Francesc Illas, and Avelino Corma. Active Sites for H₂ Adsorption and Activation in Au/TiO₂ and the Role of the Support. *J. Phys. Chem. A*, 113:3750–3757, 2009.
- [42] T. Fujitani, I. Nakamura, T. Akita, M. Okumura, and M. Haruta. Hydrogen dissociation by gold clusters. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48:9515, 2009.

-
- [43] A. I. Yanson, G. Rubio Bollinger, H. E. van den Brom, N. Agraït, and J. M. van Ruitenbeek. Formation and manipulation of a metallic wire of single gold atoms. *Nature*, 395:783, 1998.
- [44] N. Agraït and A. Levy-Yeyati and J.M. Ruitenbeek. Quantum properties of atomic-sized conductors. *Phys. Reps.*, 377:81, 2003.
- [45] S. R. Bahn, N. Lopez, J. K. Nørskov, and K. W. Jacobsen. Adsorption-induced restructuring of gold nanochains. *Phys. Rev. B*, 66(8):081405(R), Aug 2002.
- [46] Sergio B. Legoas, Douglas S. Galvão, Varlei Rodrigues, and Daniel Ugarte. Origin of Anomalously Long Interatomic Distances in Suspended Gold Chains. *Phys. Rev. Lett.*, 88(7):076105, Feb 2002.
- [47] Sz. Csonka, A. Halbritter, G. Mihály, O.I. Shklyarevskii, E. Jurdik, S. Speller, and H. van Kempen. Fractional Conductance in Hydrogen-Embedded Gold Nanowires. *Phys. Rev. Lett.*, 90(11):116803, Mar 2003.
- [48] R. N. Barnett, H. Häkkinen, A. G. Scherbakov, and U. Landman. Hydrogen welding and hydrogen switches in a monoatomic gold nanowire. *Nano Lett.*, 4:1845, 2004.
- [49] P. Jelínek, R. Pérez, J. Ortega, and F. Flores. Hydrogen dissociation over Au Nanowires and the fractional conductance quantum. *Phys. Rev. Lett.*, 96:046803, 2006.
- [50] T. Frederiksen, M. Paulsson, and M. Brandbyge. Inelastic fingerprints of hydrogen contamination in atomic gold wire systems. *J. Phys.*, 61:312, 2007.
- [51] P. J. Feibelman and D.R. Hamann. Modification of transition metal electronic structure by P, S, Cl and Li atoms. *Surf. Sci.*, 149:48, 1985.
- [52] W. Yang and R. G. Parr. Hardness, softness and the Fukui function in the electronic theory of metal catalysis. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 82:6723, 1985.
- [53] Roald Hoffmann. A chemical and theoretical way to look at bonding on surfaces. *Rev. Mod. Phys.*, 60(3):601–628, Jul 1988.
- [54] B. Hammer and J. K. Nørskov. Electronic factors determining the reactivity of metal surfaces. *Surf. Sci.*, 343:211, 1995.
- [55] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77(18):3865–3868, Oct 1996.

- [56] B. Delley. From molecules to solids with the DMol³ approach. *J. Chem. Phys.*, 113(18):7756–7764, 2000.
- [57] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*, 54(16):11169–11186, Oct 1996.
- [58] G. Kresse and J. Hafner. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev. B*, 47(1):558–561, Jan 1993.
- [59] H.-J. Werner, P. J. Knowles, R. Lindh, F. R. Manby, M. Schütz, P. Celani, T. Korona, G. Rauhut, R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, C. Hampel, G. Hetzer, A. W. Lloyd, S. J. McNicholas, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, R. Pitzer, U. Schumann, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, and T. Thorsteins-son. Molpro, version 2008, a package of ab initio programs.
- [60] John P. Perdew and Yue Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B*, 45(23):13244–13249, 1992.
- [61] John P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, Koblar A. Jackson, Mark R. Pederson, D. J. Singh, and Carlos Fiolhais. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B*, 46(11):6671–6687, Sep 1992.
- [62] Sune R. Bahn and Karsten W. Jacobsen. Chain formation of metal atoms. *Phys. Rev. Lett.*, 87(26):266101, Dec 2001.
- [63] Angelo Bongiorno and Uzi Landman. Water-enhanced catalysis of co oxidation on free and supported gold nanoclusters. *Phys. Rev. Lett.*, 95(10):106102, Sep 2005.
- [64] Hannu Häkkinen, Stéphane Abbet, Antonio Sanchez, Ulrich Heiz, and Uzi Landman. Structural, Electronic, and Impurity-Doping Effects in Nanoscale Chemistry: Supported Gold Nanoclusters. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42(11):1297–1300, 2003.
- [65] Frederico D. Novaes, Antonio J. R. da Silva, E. Z. da Silva, and A. Fazzio. Effect of Impurities in the Large Au-Au Distances in Gold Nanowires. *Phys. Rev. Lett.*, 90(3):036101, Jan 2003.

- [66] Frederico D. Novaes, Antonio J. R. da Silva, E. Z. da Silva, and A. Fazzio. Oxygen clamps in gold nanowires. *Phys. Rev. Lett.*, 96(1):016104, Jan 2006.
- [67] Bokwon Yoon, Pekka Koskinen, Bernd Huber, Oleg Kostko, Bernd von Issendorff, Hannu Häkkinen, Michael Moseler, and Uzi Landman. Size-Dependent Structural Evolution and Chemical Reactivity of Gold Clusters. *Chem. Phys. Chem.*, 8:157–161, 2007.
- [68] Axel D. Becke. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.*, 98(7):5648–5652, 1993.
- [69] Chengteh Lee, Weitao Yang, and Robert G. Parr. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, 37(2):785–789, Jan 1988.
- [70] A. D. Becke. Density-Functional Exchange-Energy Approximation With Correct Asymptotic Behavior. *Phys. Rev. A*, 38(6):3098–3100, Sep 1988.
- [71] Lester Andrews and Xuefeng Wang. Infrared Spectra and Structures of the Stable CuH_2^- , AgH_2^- , AuH_2^- , and AuH_4^- Anions and the AuH_2 Molecule. *J. Am. Chem. Soc.*, 125:11751–11760, 2003.
- [72] George N. Khairallah, Richard A. J. O’Hair, and Michael I. Bruce. Gas-phase synthesis and reactivity of binuclear gold hydride cations, $(\text{R}_3\text{PAu})_2 \text{H}^+$ ($\text{R} = \text{Me}$ and Ph). *Dalton Trans.*, pages 3699–3707, 2006.
- [73] M. Okumura, Y. Kitagawa, M. Haruta, and K. Yamaguchi. The interaction of neutral and charged Au clusters with O_2 , CO and H_2 . *App. Catal. A: Gen.*, 291:37–44, 2005.
- [74] Jr. David H. Wells, W. Nicholas Delgass, and Kendall T. Thomson. Density functional theory investigation of gold cluster geometry and gas-phase reactivity with O_2 . *J. Chem. Phys.*, 117(23):10597–10603, 2002.
- [75] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë. *Mécanique quantique*. Hermann Ed., Paris, 1986.
- [76] L. D. Landau and E. M. Lifshitz. *Mecánica cuántica no relativista*. Editorial Reverté, S. A., 1983.
- [77] Per-Olov Löwdin. Quantum Theory of Many-Particle Systems. III. Extension of the Hartree-Fock Scheme to Include Degenerate Systems and Correlation Effects. *Phys. Rev.*, 97:1509–1520, Mar 1955.

- [78] John A. Pople, Martin Head-Gordon, and Krishnan Raghavachari. Quadratic configuration interaction. A general technique for determining electron correlation energies. *J. Chem. Phys.*, 87(2):5968–5975, 1987.
- [79] E. R. Davidson. The iterative calculation of a few of the lowest eigenvalues and corresponding eigenvectors of large real-symmetric matrices. *J. Comput. Phys.*, 17:87, 1975.
- [80] Ernest R. Davidson and Donald W. Silver. Size consistency in the dilute helium gas electronic structure. *Chemical Physics Letters*, 52(3):403–406, 1977.
- [81] Attila Szabo and Neil S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications, Inc., 1996.
- [82] Wolfram Koch and Max C. Holthausen. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Wiley-VHC, Verlag GmbH, D-69469 Weinheim (Federal Republic of Germany), second edition, 2001.
- [83] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev. B*, 136(3B):B864, 1964.
- [84] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138, 1965.
- [85] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, J. Tao, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, and G. I. Csonka. Prescription for the design and selection of density functional approximations: More constraint satisfaction with fewer fits. *J. Chem. Phys.*, 123:062201, 2005.
- [86] Mark Rasolt and D. J. W. Geldart. Exchange and correlation energy in a nonuniform fermion fluid. *Phys. Rev. B*, 34(2):1325–1328, 1986.
- [87] J.F. Rico, R. López, A. Aguado, I. Ema, and G. Ramírez. New program for molecular calculations with Slater-type orbitals. *Int. J. Quantum Chem.*, 81(2):148–153, 2000.
- [88] J.F. Rico, R. López, I. Ema, and G. Ramírez. Efficiency of the algorithms for the calculation of slater molecular integrals in polyatomic molecules. *J. Comp. Chem.*, 25(16):1987–1994, 2004.
- [89] Jr. Thom H. Dunning. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *J. Chem. Phys.*, 90(2):1007–1023, 1989.

-
- [90] N. Troullier and José Luriaas Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B*, 43(3):1993–2006, Jan 1991.
- [91] D. Andrae and U. Häyßermann and M. Dolg and H. Stoll and H. Preuß. Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the second and third row transition elements. *Theor. Chim. Acta*, 77:123, 1990.
- [92] L. M. Molina, M. D. Rasmussen, and B. Hammer. Adsorption of O₂ and oxidation of CO at Au nanoparticles supported by TiO₂(110). *J. Chem. Phys.*, 120(16):7673–7680, 2004.
- [93] David Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*, 41(11):7892–7895, Apr 1990.
- [94] Walter J. Stevens, Morris Krauss, Harold Basch, and Paul G. Jasien. Relativistic compact effective potentials and efficient, shared-exponent basis set for the third-, fourth-, and fifth-row atoms. *Can. J. Chem.*, 70:612–630, 1992.
- [95] P. Jeffrey Hay and Willard R. Wadt. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals. *J. Chem. Phys.*, 82(1):299–310, 1985.
- [96] D. Figgen, G. Rauhut, M. Dolg, and H. Stoll. Energy-consistent pseudopotentials for group 11 and 12 atoms: adjustment to multi-configuration Dirac-Hartree-Fock data. *Chem. Phys.*, 311:227–244, 2005.
- [97] M. Born and V. A. Fock. Beweis des adiabatsatzes. *Zeitschrift für Physik a Hadrons and Nuclei*, 51(3-4):165–180, 1928.
- [98] M. Born and R. Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 20:30, 1927.
- [99] Susana Gómez-Carrasco, Alfredo Aguado, Miguel Paniagua, and Octavio Roncero. Transition state spectroscopy of open shell systems: Angle-resolved photodetachment spectra for the adiabatic singlet states of OHF. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 190(2-3):145–160, 2007.
- [100] G. J. Atchity, S. S. Xantheas, and K. Ruedenberg. Potential energy surfaces near intersections. *J. Chem. Phys.*, 95:1862–1876, 1991.
- [101] Hans Beat, Katharina C Buergi, and Dubler-Steudle. Empirical potential energy surfaces relating structure and activation energy. 2. Determination of

- transition-state structure for the spontaneous hydrolysis of axial tetrahydropyranyl acetals. *J. Am. Chem. Soc.*, 110(22):7291–7299, 1988.
- [102] Bobby G. Sumpter and Donald W. Noid. Potential energy surfaces for macromolecules. A neural network technique. *Chem. Phys. L.*, 192(5, 6):455–462, 1992.
- [103] García-Vela A. An empirical potential energy surface for the He-Br₂ (B³Π_u) van der Waals complex. *J. Phys. Chem. A*, 109(25):5545–5552, 2005.
- [104] Alexandre Zanchet, Béatrice Bussery-Honvault, Mohamed Jorfi, and Pascal Honvault. Study of the C(³P) + OH(X²Π) → CO(a³Π) + H(²S) reaction: fully global ab initio potential energy surfaces of the 1²A'' and 1⁴A'' excited states and non adiabatic couplings. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11:6182–6191, 2009.
- [105] Pedro Pajón-Suárez, Jesús Rubayo-Soneira, and Ramón Hernández-Lamoneda. A New ab Initio Potential Energy Surface for Studying Vibrational Relaxation in NO(ν) + NO Collisions. *J. Phys. Chem. A*, 115(13):2892–2899, 2011.
- [106] R. N. Porter and M. Karplus. Potential Energy Surface for H₃. *J. Am. Chem. Soc.*, 40:1105–1116, 1964.
- [107] I. I. Bubukina, N. F. Zobov, O. L. Ployansky, S. V. Shirin, and S. R. Yurchenko. Optimized Semiempirical Potential Energy Surface for H₂¹⁶O up to 26000 cm⁻¹. *Optics and Spectroscopy*, 110(2):160–166, 2011.
- [108] Josef Ischtwan and Michael A. Collins. Molecular potential energy surfaces by interpolation. *J. Chem. Phys*, 100:8080–8089, 1994.
- [109] M.A. Collins. Molecular potential-energy surfaces for chemical reaction dynamics. *Theor. Chem. Acc.*, 108(6):313–324, 2002.
- [110] C. Crespos, M.A. Collins, E. Pijper, and G.J. Kroes. Multi-dimensional potential energy surface determination by modified Shepard interpolation for a molecule-surface reaction: H₂+Pt(111). *Chem. Phys. Lett.*, 376(5-6):566–575, 2003.
- [111] Christian R. Evenhuis and Uwe Manthe. Calculating vibrational spectra using modified Shepard interpolated potential energy surfaces. *J. Chem. Phys*, 129:024104–024114, 2008.

-
- [112] D. H. McLain. Drawing contours from arbitrary data points. *Comput. J.*, 17:318–324, 1974.
- [113] Toshimasa Ishida and George C. Schatz. A local interpolation scheme using no derivatives in quantum-chemical calculations. *Chem. Phys. Lett.*, 314(3–4):369–375, 1999.
- [114] Gia G. Maisuradze, Akio Kawano, Donald L. Thompson, Albert F. Wagner, and Michael Minkoff. Interpolating moving least-squares methods for fitting potential energy surfaces: Analysis of an application to a six-dimensional system. *J. Chem. Phys.*, 121:10329–10339, 2004.
- [115] Richard Dawes, Donald L. Thompson, Yin Guo, Albert F. Wagner, and Michael Minkoff. Interpolating moving least-squares methods for fitting potential energy surfaces: Computing high-density potential energy surface data from low-density ab initio data points. *J. Chem. Phys.*, 126(18):184108–184119, 2007.
- [116] D. Shepard. A two-dimensional interpolation function for irregularly spaced data. *Proc. 23rd Nat. Conf. ACM*, pages 517–523, 1968.
- [117] Josef Ischtwan and Michael A. Collins. Symmetry-invariant reaction-path potentials. *J. Chem. Phys.*, 94:7084–7098, 1991.
- [118] Kiet A. Nguyen, Ivan Rossi, and Donald G. Truhlar. A dual-level shepard interpolation method for generating potential energy surfaces for dynamics calculations. *J. Chem. Phys.*, 103:5522–5531, 1995.
- [119] Takeyuki Takata, Tetsuya Taketsugu, Kimihiko Hirao, and Mark S. Gordon. *Ab initio* potential energy surface by modified Shepard interpolation: Application to the $\text{CH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}$ reaction. *J. Chem. Phys.*, 109:4281–4290, 1998.
- [120] Yin Guo, Akio Kawano, Donald L. Thompson, Albert F. Wagner, and Michael Minkoff. Interpolating moving least-squares methods for fitting potential energy surfaces: Applications to classical dynamics calculations. *J. Chem. Phys.*, 121:5091–5097, 2004.
- [121] Frank O. Ellison. A Method of Diatomics in Molecules. I. General Theory and Application to H_2O . *J. Am. Chem. Soc.*, 85(22):3540–3544, 1963.

- [122] J. C. Tully. *Modern Theoretical Chemistry: Semiempirical methods of electronic structure calculation ; A, Techniques, Volume 7. Chap. 6.* Plenum Press, New York, 1977.
- [123] B. L. Grigorenko, A. V. Nemukhin, and V. A. Apkarian. Many-body potentials and dynamics based on diatomics-in-molecules: Vibrational frequency shifts in Ar_nHF ($n=1-12,62$) clusters. *J. Chem. Phys.*, 104(14):5510–5516, 1996.
- [124] A.J.C. Varandas. A double many-body expansion of molecular potential energy functions. *Molec. Phys.*, 53(6):1303–1325, 1984.
- [125] A.J.C. Varandas. A general approach to the potential energy functions of small polyatomic systems: Molecules and van der Waals molecules. *J. Mol. Struct.: TEOCHEM*, 120:401–424, 1985.
- [126] A.J.C. Varandas and J.N. Murrell. A many-body expansion of polyatomic potential energy surfaces: application to H_n systems. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 62:92–109, 1977.
- [127] J.N. Murrell. Potential energy surfaces for clusters of main group elements. *Chem. Phys. Lett.*, 55:1–5, 1978.
- [128] Stuart Carter and Nicholas C Handy. On the representation of potential energy surfaces of polyatomic molecules in normal coordinates. *Chem. Phys. Lett.*, 352:1–7, 2002.
- [129] M. Malshe, R. Narulkar, L. M. Raff, M. Hagan, S. Bukkapatnam, and R. Komanduri. Parametrization of analytic interatomic potential functions using neural networks. *J. Chem. Phys.*, 129:044111–044120, 2008.
- [130] Hung M. Le, Thach S. Dinh, and Hieu V. Le. Molecular Dynamics Investigations of Ozone on an Ab Initio Potential Energy Surface with the Utilization of Pattern-Recognition Neural Network for Accurate Determination of Product Formation. *J. Phys. Chem. A*, 115(40):10862–10870, 2011.
- [131] N. Sathyamurthy and L. M. Raff. Quasiclassical trajectory studies using 3D spline interpolation of ab initio surfaces. *J. Chem. Phys.*, 63:464–474, 1975.
- [132] J.N.L. Connor. Reactive molecular collision calculations. *Computer Physics Communications*, 17(1–2):117–143, 1979.

-
- [133] Stephen K. Gray and James S. Wright. Classical trajectories for the H+H₂ reaction on a spline-generated potential energy surface. *J. Chem. Phys.*, 66:2867–2874, 1977.
- [134] P.J. Kuntz. *Dynamics of Molecular Collisions. Chap. 2*. Plenum, New York, 1976, 1976.
- [135] A. Aguado and M. Paniagua. A new functional form to obtain analytical potentials of triatomic molecules. *J. Chem. Phys.*, 96:1265–1275, 1992.
- [136] A. Aguado, C. Tablero, and M. Paniagua. Global fit of ab initio potential energy surfaces I. Triatomic systems. *Comput. Phys. Commun.*, 108:259–266, 1998.
- [137] A. Aguado, P. Barragan, R. Prosmiti, G. Delgado-Barrio, P. Villarreal, and O. Roncero. A new accurate and full dimensional potential energy surface of H-5(+) based on a triatomics-in-molecules analytic functional form. *J. Chem. Phys.*, 133(2), 2010.
- [138] A. Aguado, Suárez C., and M. Paniagua. Accurate fit of the two lowest excited-state potential-energy surfaces for doublet HeH₂⁺A. *J. Chem. Phys.*, 98:308–315, 1993.
- [139] Alfredo Aguado, Cristina Suárez, and Miguel Paniagua. Accurate global fit of H₄ potential energy surface. *J. Chem. Phys.*, 101:4004–4010, 1994.
- [140] Alfredo Aguado, Miguel Paniagua, Manuel Lara, and Octavio Roncero. Quantum study of the Li+HF → LiF+H reaction. *J. Chem. Phys.*, 107(23):10085–10095, 1997.
- [141] Susana Gómez-Carrasco, Alfredo Aguado, Miguel Paniagua, and Octavio Roncero. Coupled diabatic potential energy surfaces for studying the nonadiabatic dynamics at conical intersections in angular resolved photodetachment simulations of OHF⁻ → OHF + e⁻. *J. Chem. Phys.*, 125:164321–164337, 2006.
- [142] K.S. Sorbie and J.N. Murrell. Analytical potentials for triatomic molecules from spectroscopic data. *Molec. Phys.*, 29(5):1387–1407, 1975.
- [143] N. Sathyamurthy. Computational fitting of AB initio potential energy surfaces. *Computer Physics Reports*, 3(1):1–69, 1985.
- [144] S. Carter and J.N. Murrell. Analytical potentials for triatomic molecules VII. Application to repulsive surfaces. *Molec. Phys.*, 41:567–581, 1980.

- [145] Gerhard Hirsch and Robert J. Buenker. *Abinitio* MRD-CI study of NO₂. 1. Multi-dimensional potential surfaces for the two lowest ²A' states. *Can. J. Chem.*, 63(7):1542–1549, 1985.
- [146] Ragnar Rydberg. Graphische Darstellung einiger bandenspektroskopischer Ergebnisse. *Z Physik*, 73:376–385, 1931.
- [147] I. G Kaplan. *Symmetry Of Many-Electron Systems (Physical Chemistry, A Series Of Monographs)*, volume 43. Academic, New York, 1975.
- [148] M. Karplus, R. N. Porter, and R. D. Sharma. Exchange Reactions with Activation Energy. I. Simple Barrier Potential for (H, H₂). *J. Chem. Phys.*, 43:3259, 1965.
- [149] Lawrence F. Shampine. *Numerical solution of ordinary differential equations. Volume 4*, volume 4. Chapman & Hall, 1994.
- [150] W.H. Press, W. T. Vetterling, S.A. Teukolsky, and B.P. Flannery. *Numerical Recipes in Fortran 77. 2nd ed.* Cambridge University Press, 1992.
- [151] A. Forni. Rotationally inelastic collisions of lih with he: a quasi-classical dynamics study. *J. Mol. Struct.: TEOCHEM*, 468(1–2):73–83, 1999.
- [152] Diego Troya and Elena García-Molina. Quasiclassical Trajectory Study of the O(3P) + CH₄ → OH + CH₃ Reaction with a Specific Reaction Parameters Semiempirical Hamiltonian. *J. Phys. Chem. A*, 109(13):3015–3023, 2005. PMID: 16833625.
- [153] Jesús R. Flores. Quasiclassical trajectories on a finite element density functional potential energy surface: The C⁺+H₂O reaction revisited. *J. Chem. Phys.*, 125:164309–164319, 2006.
- [154] Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard. *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, 2009.
- [155] H.A. Bethe and E.E. Salpeter. *Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms*. Berlin: Springer, 1972.
- [156] W. Kolos and L. Wolniewicz. Improved Theoretical Ground-State Energy of the Hydrogen Molecule. *J. Chem. Phys.*, 49:404–411, 1968.

- [157] N. Rajamanickam, M. Vignesh Kumar, V. Raja, and B. Karthikeyan. Molecular Parameters for the Band Systems A, B-X of AuH and A-X of AuD. *Brazilian J. of Phys.*, 36:1300–1304, 2006.
- [158] G Herzberg. The dissociation energy of the hydrogen molecule. *J. of Mol. Spec.*, 33:147–168, 1970.
- [159] E. van Lenthe, E. Baerends, and J. G. Snijders. Relativistic total energy using regular approximations. *J. Chem. Phys.*, 101:9783, 1994.
- [160] M. Guitou-Guichemerre and G. Chambaud . Electronic structure, reactivity, and spectroscopy of dihydrides of group-IB metals. *J. Chem. Phys.*, 122:204325, 2005.
- [161] Nikolai B. Balabanov and James E. Boggs. Lowest Singlet and Triplet States of Copper, Silver, and Gold Trihydrides: an ab Initio Study. *J. Phys. Chem. A*, 105:5906–5910, 2001.
- [162] Xia Wu, Zhengbo Qin, Hua Xie, Ran Cong, and Xiaohu Wu. Vibrationally resolved photoelectron imaging of gold hydride cluster anions: AuH⁻ and Au₂H⁻. *J. Chem. Phys.*, 133:044303–044303–5, 2010.
- [163] Jaime Fernández Rico, Alfredo Aguado, and Miguel Paniagua. Searching critical points of fitted potential energy surfaces. *J. Mol. Struct.: TEOCHEM*, 371:85–90, 1996.
- [164] Fengxia Li, Christopher S. Hinton, Murat Citir, Fuyi Liu, and P. B. Armentrout. Guided ion beam and theoretical study of the reactions of Au⁺ with H₂, D₂, and HD. *J. Chem. Phys.*, 134:024310, 2011.
- [165] P.B. Armentrout and Feng-Xia Li. Activation of methane by gold cations: Guided ion beam and theoretical studies. *J. Chem. Phys.*, 125:133114–133127, 2006.
- [166] Alexandre Zanchet, Anaís Dorta-Urra, Alfredo Aguado, and Octavio Roncero. Understanding Structure, Size, and Charge Effects for the H₂ Dissociation Mechanism on Planar Gold Clusters. *J. Phys. Chem. C*, 115:47–57, 2011.
- [167] J. Fernández Rico, R. López, and G. Ramírez. Analysis of the molecular density. *J. Chem. Phys.*, 110:4213–4220, 1999.

- [168] Elia Fonseca Guerra, Jan-Willem Handgraaf, Evert Jan Baerends, and F. Mathias Bickelhaupt. Voronoi deformation density (VDD) charges: Assessment of the Mulliken, Bader, Hirshfeld, Weinhold, and VDD methods for charge analysis. *J. Comp. Chem.*, 25:189–210, 2003.
- [169] William A. Goddard III. *Nature of the Chemical Bond*. California Institute of Technology, Pasadena, CA., 1986.
- [170] Anaís Dorta-Urra, Alexandre Zanchet, Octavio Roncero, Alfredo Aguado, and P. B. Armentrout. Communication: Theoretical exploration of Au^+H_2 , D_2 , and HD reactive collisions. *J. Chem. Phys.*, 135:091102–091106, 2011.
- [171] P. J. Chantry. Doppler Broadening in Beam Experiments. *J. Chem. Phys.*, 55:2746–2760, 1971.
- [172] M. E. Weber, J. L. Elkind, and P.B. Armentrout. Kinetic energy dependence of $\text{Al}^+\text{O}_2 \rightarrow \text{AlO}^+\text{O}$. *J. Chem. Phys.*, 84:1521–1530, 1986.
- [173] P.B. Armentrout. Periodic trends in the reactions of atomic ions with molecular hydrogen. *Int. Rev. Phys. Chem.*, 9:115–148, 1990.
- [174] J. L. Elkind and P.B. Armentrout. Effect of kinetic and electronic energy on the reaction of vanadium(1+) (V^+) with molecular hydrogen, hydrogen deuteride, and molecular deuterium. *J. Phys. Chem.*, 89:5626–5636, 1985.
- [175] J. I. Martínez, E. Abad, C. González, F. Flores, and J. Ortega. Improvement of Scanning Tunneling Microscopy Resolution with H-Sensitized Tips. *Phys. Rev. Lett.*, 108:246102, 2012.
- [176] Detlef Schooss, Patrick Weis, Oliver Hampe, and Manfred M. Kappes. Determining the size-dependent structure of ligand-free gold-cluster ions. *Phil. Trans. R. Soc. A*, 368:1211–1243.
- [177] H. Häkkinen and U. Landman. Gold clusters (Au_N , $2 < N \leq 10$) and their anions. *Phys. Rev. B*, 62:R2287, 2000.
- [178] H. Häkkinen, M. Moseler, and U. Landman. Bonding in Cu, Ag and Au clusters: relativistic effects, trends and surprises. *Phys. Rev. Lett.*, 89(3):33401–1–33401–4, 2002.
- [179] S. Gilb, P. Weis, F. Furche, R. Ahlrichs, and M. M. Kappes. Structures of small gold cluster cations (Au_n^+ , $n < 14$): ion mobility measurements versus density functional calculations. *J. Chem. Phys.*, 116:4094, 2002.

- [180] F. Furche, R. Ahlrichs, P. Weis, C. Jacob, S. Gilb, T. Bierweiler, and M. M. Kappes. Structures of small gold cluster anions as determined by combination of ion mobility measurements and density functional calculations. *J. Chem. Phys.*, 117(15):6982, 2002.
- [181] E. M. Fernández, J. M. Soler, I. L. Garzón, and L. C. Balbás. Trends in the structure and bonding on noble metal clusters. *Phys. Rev. B*, 70:165403, 2004.
- [182] P. Gruene, D. M. Rayner, B. Redlich, A. F. G. van der Meer, J. T. Lyon, G. Maijer, and A. Fielicke. Structures of neutral Au₇, Au₁₉ and Au₂₀ clusters in the gas phase. (exp. and theo.). *Science*, 321:674, 2008.
- [183] A. Lechtken, C. Neiss, M. M. Kappes, and D. Schooss. Structure determination of gold clusters by trapped ion electron diffraction: Au₁₄⁻ - Au₁₉⁻. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11:4344, 2009.
- [184] Ryan M. Olson, Sergey Varganov, Mark S. Gordon, Horia Metiu, Steeve Chretien, Piotr Piecuch, Karol Kowalski, Stanislaw A. Kucharski, and Monika Musial. Where Does the Planar-to-Nonplanar Turnover Occur in Small Gold Clusters? *J. Am. Chem. Soc.*, 127:1049–1052, 2005.
- [185] Y. C. Choi, W. Y. Kim, H. M. Lee, and K. S. Kim. Neutral and anionic gold decamers: planar structure with unusual spatial charge-spin separation. *J. Chem. Theory Comput.*, 5:1216, 2009.
- [186] R. B. King, Z. Chen, and P. v. R. Schleyer. Structure in the omnicapped truncated tetrahedral Au₂₀ cluster: analogies between gold and carbon chemistry. *Inorg. Chem.*, 43:4564, 2004.
- [187] A. Zanchet, A. Dorta-Urra, O. Roncero, F. Flores, C. Tablero, M. Paniagua, and A. Aguado. Mechanism of molecular hydrogen dissociation on gold chains and clusters as model prototypes of nanostructures. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11:10122–10131, 2009.
- [188] R. N. Barnett H. Häkkinen and U. Landman. Gold nanowires and their chemical modifications. *J. Phys. Chem. B*, 103:8814, 1999.
- [189] M. Okamoto and K. Takayanagi. Structure and conductance of a gold atomis chain. *Phys. Rev. B*, 60(11):7808, 1999.

- [190] K. C. Taylor, C. L. Pettiette-Hall, O. Cheshnovsky, and R.E. Smalley. Ultraviolet photoelectron spectra of coinage metal clusters. *J. Chem. Phys.*, 96(4):3319–3329, 1992.
- [191] R. F. Peierls. *Quantum theory of solids*. Clarendon, Oxford, 1955.
- [192] P. C. Snijders and H. H. Weitering. Electronic instabilities in self-assembled atom wires. *Rev. Mod. Phys.*, 82:307, 2010.
- [193] R. Dovesi, V. R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N. M. Harrison, I. J. Bush, P. D’Arco, , and M. Llunell. CRYSTAL, a computational tool for solid state chemistry and physics. *CRYSTAL06*, 2006.
- [194] David H. Wells Jr., W. Nicholas Delgass, and Kendall T. Tomson. Formation of hydrogen peroxide from H₂ and O₂ over neutral gold trimer: a DFT study. *J. Catal.*, 225:69–77, 2004.
- [195] J. A. Torres, E. Tosatti, A. Dal Corso, F. Ercolessi, J. J. Kohanoff, F. D. Di Tolla, and J. M. Soler. The puzzling stability of monatomic gold wires. *Surf. Sci.*, 426(3):L441–L446, 1999.
- [196] G. Rubio-Bollinger and S. R. Bahn and N. Agrait and K. W Jacobsen and S. Vieira. Mechanical Properties and formation mechanisms of a wire of single gold atoms. *Phys. Rev. Lett.*, 87:026101, 2001.
- [197] X. Wu, L. Senapati, S.K Nayak, A. Selloni, and M. Hajaligol. A density functional study of carbon monoxide adsorption on small cationic, neutral and anionic gold clusters. *J. Chem. Phys.*, 117(8):4010–4015, 2002.
- [198] H. Häkkinen. Atomic and electronic structure of gold clusters: understanding flakes, cages and superatoms from simple concepts. *Chem. Soc. Rev.*, 37:1847–1859, 2008.

Publicaciones

Esta tesis ha dado lugar a las siguientes publicaciones:

1. Anaís Dorta-Urra, Alexandre Zanchet, Octavio Roncero, Alfredo Aguado, and P. B. Armentrout. Communication: Theoretical exploration of $\text{Au}^+ + \text{H}_2$, D_2 , and HD reactive collisions. *J. Chem. Phys.*, 135:091102–091106, 2011.
2. Alexandre Zanchet, Anaís Dorta-Urra, Alfredo Aguado, and Octavio Roncero. Understanding Structure, Size, and Charge Effects for the H_2 Dissociation Mechanism on Planar Gold Clusters. *J. Phys. Chem. C*, 115:47–57, 2011.
3. A. Zanchet, A. Dorta-Urra, O. Roncero, F. Flores, C. Tablero, M. Paniagua, and A. Aguado. Mechanism of molecular hydrogen dissociation on gold chains and clusters as model prototypes of nanostructures. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11:10122–10131, 2009.
4. Anaís Dorta-Urra, Alexandre Zanchet, Octavio Roncero and Alfredo Aguado. (en preparación).

Otras publicaciones:

1. A. Dorta-Urra, H.C. Peñate-Rodríguez, P. Bargeño, G. Rojas-Lorenzo and S. Miret-Artés. Dissipative geometric phase and decoherence in parity-violating chiral molecules. *J. Chem. Phys.*, 136:174505, 2012.
2. J. Gulin Gonzalez, A. Dorta-Urra, P. Demontis and G. B. Suffritti. A study of the pressure-induced reversible amorphization of Xe containing-LTA zeolites by energy minimization technique. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 123:30–38, 2009.
3. Anaís Dorta-Urra and Jorge Gulín-González. A computational investigation on substitution of magnesium for aluminium in $\text{AlPO}_4\text{-5}$ microporous material. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 92:109–119, 2006.