



UNIVERSITAT^{DE}
BARCELONA

Estudi químic-quàntic de l'adsorció electròdica

Francesc Illas i Riera



Aquesta tesi doctoral està subjecta a la llicència **Reconeixement 4.0. Espanya de Creative Commons.**

Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia **Reconocimiento 4.0. España de Creative Commons.**

This doctoral thesis is licensed under the **Creative Commons Attribution 4.0. Spain License.**

Rep. 19562

UNIVERSITAT DE BARCELONA

FACULTAT DE QUÍMICA

ESTUDI QUÍMIC-QUÀNTIC DE L' ADSORCIÓ

SOBRE SUPERFÍCIES D' UTILITZACIÓ

ELECTRÒDICA



Memòria presentada per a optar
al grau de Doctor en Ciències
Químiques pel Llicenciat
Francesc Illas i Riera

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Illas i Riera".

Barcelona, Juny del 1962



Josep Virgili i Vinadé, Catedràtic i Director del Departament de Química-Física d' aquesta Universitat, CERTIFICA : Que el present treball, titolat, " ESTUDI QUÍMIC-QUÀNTIC DE L' ADSORCIÓ SOBRE SUPERFÍCIES D' UTILITZACIÓ ELECTRÒDICA ", ha estat realitzat íntegrament al Departament de Química-Física sota la seva direcció i la del Dr. D. Fausto Sanz i Carrasco, pel Llicenciat en Ciències Químiques Francesc Illas i Riera. Constitueix la seva memòria de Tesi Doctoral, la presentació de la qual s' autoritza.

Barcelona, Juny del 1982



UNIVERSIDAD DE BARCELONA
DEPARTAMENTO
DE
QUÍMICA FÍSICA
FACULTAD DE QUÍMICA

Desitjo agrair als Directors d' aquesta memòria, Professor Dr. Josep Virgili i Vinadé i Dr. Fausto Sanz i Carasco l' ajut i col.laboració dels que he disposats en tot moment.

També vull agrair al Dr. S. Olivella tant pel seu suport material, al deixar-me emprar els seus programes MINDO/3 com pels seus consells que sens dubte han permès de millorar la qualitat del present treball.

Finalment agrair als companys del Centre de Càlcul de la Universitat Politècnica de Barcelona el seu assessorament tècnic i humà i els companys del Departament de Química-Física dels que no m' ha mancat mai ni l' ànim ni la col.laboració.

A Kiko, Mercè i Marisa

I N D E X

	<u>Pag.</u>
1.- Introducció.	1
2.- Adsorció, fonaments teòrics.	4
2.1.- Models macroscòpics.	5
2.1.1.- Conceptes de Termodinàmica de superfícies.	5
2.1.2.- Isotermes d' adsorció. ...	7
2.2.- Models microscòpics.	8
2.2.1.- Models clàssics.	8
2.2.2.- Models quàntics.	9
2.2.2.1.- Orbitals cristalla- l.lins.	9
2.2.2.2.- Concepte de supermolè- cula.	12
3.- Mètodes emprats de càlcul.	14
3.1.- Equacions generals, formalisme LCAO- MO-SCF.	15
3.2.- Formalisme EHT.	18
3.2.1.- Invariància rotacional. ...	21
3.2.2.- Parametrització del mètode EHT.	21
3.2.3.- Autocoherència en les càrregues, JEHT.	23
3.2.4.- Elecció dels paràmetres EHT i IEHT.	24
3.2.4.1.- Influència de la ba- se.	25
3.2.4.2.- Influència de K. ..	26
3.2.4.3.- Influència dels VOIP i VSIP.	26
3.2.4.4.- Influència dels parà- metres geomètrics. ..	27

	<u>Pag.</u>
3.3.- Formalisme MINDO/3.	50
3.3.1.- Invariància rotacional. ...	51
3.3.2.- Parametrització del mètode MINDO/3.	52
4.- Adsorció sobre mercuri, resultats.	58
4.1.- Parametrització del mercuri.	59
4.2.- Model proposat.	88
4.3.- Adsorció de H, C, N, i O sobre Hg. ...	89
5.- Adsorció sobre grafit, resultats.	103
5.1.- Metodologia emprada.	104
5.2.- Models proposats.	106
5.2.1.- Resultats pel model $C_{10}H_8$...	106
5.2.1.1.- Càlcul EHT.	106
5.2.1.2.- Càlcul IEHT.	107
5.2.1.3.- Càlcul MINDO/3. ...	107
5.2.1.4.- Càlcul "ab initio".	108
5.2.2.- Resultats pel model $C_{16}H_{10}$. ..	108
5.2.2.1.- Càlcul MINDO/3. ...	109
5.3.- Adsorció d' àtoms sobre grafit. ...	109
5.3.1.- Resultats sobre el model $C_{10}H_8$	111
5.3.1.1.- Càlculs EHT i IEHT	111
5.3.1.2.- Càlculs MINDO/3. ...	126
5.3.2.- Resultats sobre el model $C_{16}H_{10}$	148
5.3.2.1.- Càlcul MINDO/3 ...	148
6.- Conclusions.	152
7.- Bibliografia.	156

1.- INTRODUCCIÓ

El desenvolupament de noves tècniques de mesura ha contribuït, de manera notòria, a conèixer la naturalesa de molts processos cinètics. Actualment, aquest desenvolupament ha incidit també sobre els processos cinètics de caràcter heterogeni, és a dir els que tenen lloc a les interfases i que afecte a disciplines com son la corrosió, la catàlisi, l'electroquímica, etc.

En tot cas, la informació obtinguda correspon a mesures de caràcter macroscòpic, ja que ni tant sols l'estudi teòric de l'adsorció molecular sobre una superfície, a la situació d'un sistema aïllat, es troba prou avançat.

El present treball pretén d'ésser una contribució a aquest estudi teòric pel que fa a l'adsorció sobre superfícies (líquides o sòlides) d'utilització electròdica.

Donat el seu caràcter homogeni, la superfície líquida del mercuri ha estat profusament emprada en el camp de l'electroquímica i ha estat objecte d'un tractament teòric més elaborat. Malgrat això, l'estudi teòric de l'adsorció sobre aquesta superfície ha sofert la manca de mètodes eficients pel tractament dels metalls de transició.

Un primer intent d'estudi ha estat fet recentment (1977) per Koutecky i col. (1), en tractar l'adsorció d'halurs mitjantçant el mètode semiempíric EHT. Els autors empran un model d'un sol àtom de mercuri per a simular la superfície, amb la particularitat d'incloure els orbitals interns ocupats $5d$ del metall.

Tot seguit (1978) Siegemund (2) publicà un treball on estudia la influència de l'aigua de solvatació sobre l'adsorció de Cl^- en mercuri. A diferència dels autors precedents emprà un model més ampli de superfície i no inclogué els orbitals interns en el mètode de càlcul.

Aquests primers intents, en certs aspectes contradictoris, demanaven una primera revisió dins del mateix mètode EHT, puix el fet d'ésser el mercuri un metall de la tercera sèrie de transició condiciona, quasi obligatoriament,

un tractament de caràcter semiempíric.

En tot cas, el mètode EHT es tant sols qualitatiu en les seves prediccions i per això, en segona instància, el propòsit del treball és d'utilitzar algun mètode més potent perquè al aplicar-lo a una superfície diferent sigui susceptible d'ésser comparat al mètode EHT. La superfície més adient que alhora la integren àtoms relativament senzills del primer període de la Taula Periòdica és la del grafit.

Diferents autors han estudiat (3-7) ja l'adsorció sobre grafit tot emprant mètodes semiempírics, EHT ó CNDO/2, en el mateix nivell qualitatiu que l'estudi de la superfície de mercuri.

En tot cas, amb el mètode EHT no és possible l'estudi de l'adsorció d'àtoms electrofílics sobre grafit, i, per altra banda, el mètode CNDO/2 presenta greus problemes en el càlcul d'energies.

Dels possibles mètodes a l'abast, ha estat escollit el mètode MINDO/3 per tal d'estudiar la superfície de grafit, i això per dues raons principals. La primera és que el gran volum de càlculs que suposa un treball com el que es preté exclou els càlculs "ab initio". La segona, el fet d'ésser inèdit en aquests tipus de problemes, tot hi sabent que ha donat proves de gran eficiència en un ampli ventall d'altres de tipus químic.

2.- ADSORPCIÓ, FONAMENTS TEÒRICS

A l' hora d' estudiar el problema de l' adsorció gasosa sobre superfícies poden emprar-se dues metodologies basicament diferents, és a dir: suposar un model macroscòpic o be, contràriament, un de microscòpic. Historicament, s' ha emprat fonamentalment el model macroscòpic, ja que treballa amb magnituds que poden ésser comprovades experimentalment i que, per la seva senzillesa, no complica massa el càlcul. Amb l' adveniment de la Mecànica Quàntica hom va pensar en aplicar aquest nou instrument als problemes d' adsorció sobre superfícies, però fins la dècada del 1960, quan va començar a ésser possible treballar de manera assequible amb un ordinador, els models microscòpics foren estudiats tant sols mitjantçant aproximacions semiclàssiques o totalment clàssiques.

A continuació s' exposen breument les característiques fonamentals dels dos tractaments.

2.1. Models macroscòpics

Com que el fenomen que pretenem estudiar és l' adsorció sobre superfícies, cal distingir clarament entre l' estudi de la superfície lliure d' àtoms adsorbits i el de les interaccions gas-superfície. Així doncs, dividirem la descripció dels mètodes emprant models macroscòpics en els que estudien les interaccions que poden donar-se sobre una superfície com a conseqüència de l' adsorció d' àtoms en fase gas i els que estudien exclusivament la superfície.

2.1.1. Conceptes de Termodinàmica de superfícies.

Cal considerar, d' entrada, que en una superfície, els àtoms estan envoltats de menys veïns que els de l' interior i, per tant, donen lloc a una distribució anisotròpica, característica d' una superfície.

Per a definir les funcions termodinàmiques associades a una superfície considerem un cos cristal·lí, homogeni, que tingui N àtoms, limitat per superfícies planes. Si U^0

i s^0 són l'energia interna i l'entropia del sòlid per àtom, l'energia superficial específica U^S acomplirà:

$$U = NU^0 + AU^S$$

On U és l'energia total del cos i A , l'àrea de la superfície. Es veu doncs, que U^S equival a l'excés de l'energia total del sòlid respecte el valor $N \cdot U^0$ que es el valor que tindria la superfície si estigués en el mateix estat termodinàmic que l'interior.

Analogament hom defineix

$$\begin{aligned} S &= NS^0 + AS^S \\ A^S &= E^S - TS^S \\ G^S &= H^S - TS^S \end{aligned}$$

Essent S , l'entropia, A^S la funció de treball de Helmholtz i G^S la funció de Gibbs.

Hom defineix així les funcions termodinàmiques de la superfície com a les d'excés de les corresponents al sòlid i que, per tant, son conseqüència de les superfícies que el limiten.

L'interès d'aquestes definicions prové de que les funcions termodinàmiques superficials així definides poden relacionar-se amb valors experimentals.

Si es defineix el treball superficial, a P i T constant, com

$$dW_{P,T} = \gamma dA$$

on γ és la tensió superficial de la superfície, no és pas gaire difícil demostrar que

$$\gamma = G^S$$

per a sistemes d'un component.

L'estudi de les propietats termodinàmiques de les superfícies està suficientment descrit en nombrosos textos i

treballs (8-10). Un estudi més exhaustiu ens allunyaria més de l' objectiu del present treball.

2.1.2. Isotermes d' adsorció

La informació sobre el procés d' adsorció pel que fa a models macroscòpics, prové pràcticament de les dades sobre la quantitat de gas adsorbida sobre la superfície, σ , en funció de la pressió P i a temperatura constant.

Les corbes σ -P s' anomenen isotermes d' adsorció i encara que no és l' única manera de poder estudiar el problema, possiblement ha estat la més emprada.

La més senzilla de les isotermes d' adsorció es, sens dubte:

$$\sigma = K \cdot P$$

essent

$$K = N_A (-2\pi MRT)^{1/2} \cdot \tau_0 \cdot \exp(\Delta H_{ads}/RT)$$

D' on podem veure que el recobriment és proporcional a la primera potencia de la pressió, a temperatura constant, si el model proposat és correcte.

Hi han d' altres models d' isotermes d' adsorció com les de Langmuir (11), Brunauer i col. (12), o la de Harkins i Jura (13).

Potser cal fer notar que a l' isoterma de Langmuir es suposa que tant sols la formació d' una monocapa adsorbida d' àtoms i que els que arriben després a la superfície són rebotats elàsticament, mentre que a l' isoterme de Brunauer (BET) s' accepta la formació de multicapes.

Els sistemes en que la calor d' adsorció és prou gran, 15-200 Kcal/mol, es a dir aquells en que hi ha quimisorció, compleixen força bé el model de Langmuir, en canvi si la calor d' adsorció és de l' ordre de 2-15 Kcal/mol, és a dir un procés d' adsorció física, s' obtenen millors resultats amb el model de Brunauer.

2.2. Models microscòpics

Les teories que tracten la quimisorció emprant models microscòpics poden ésser classificades en clàssiques i quàntiques. La divisió en aquestes dues categories és, en principi, bastant ambigua. En tot cas, com que l'estudi que presentarem més endavant és purament quàntic, farem tant sols una breu descripció dels models clàssics, i que ha de servir només com a referència en el context del treball realitzat. D'altra banda les teories quàntiques s'exposaran amb una mica més d'extensió pel mateix motiu.

2.2.1. Models Clàssics

El model clàssic més emprat assumeix una interacció de dos cossos mitjançant un potencial de Morse o un potencial de Lennard-Jones del tipus 12-6 entre els àtoms que formen part dels sistemes (14)

Els paràmetres dels que depèn aquest potencial es determinen bé de la fase gas, bé de propietats atòmiques dels àtoms del substrate.

Encara que els models de tipus clàssic fonamentats en l'interacció descrita poden ésser útils a l'hora d'interpretar resultats experimentals, fallen quan s'apliquen a sistemes reals de natura químic-quàntica.

Pel que fa als càlculs de calors d'adsorció han estat emprats també models semiclàssics, el més conegut dels quals està basat en l'escala d'electronegativitats de Pauling.

Pel que fa a l'adsorció d'hidrogen molecular sobre wolframi tenim

$$E_{W-H} = 1/2 (E_{W-W} + E_{H-H}) \cdot 23 \cdot (\chi_W - \chi_H)$$

On E_{W-W} i E_{W-H} son les energies d'interacció i χ_W, χ_H les electronegativitats del wolframi i de l'hidrogen respectivament.

Amb tot, hom pot comprovar que la relació entre els valors calculats i els experimentals és tant sols qualitativa.

Així doncs d' una banda els valors calculats no son tot el correctes que podriem demanar a una teoria d' aquest tipus, i d' altra banda la natura del procés de quimisorció no pot ésser esbrinada amb aquests mètodes senzills.

2.2.2. Models quàntics

Els diferents models quàntics emprats en aquest tipus de problemes poden ésser classificats segons el procediment utilitzat a l' hora d' escollir les funcions d' ona que han de representar el sistema.

En primer lloc cal mencionar una modificació del mètode de l' enllaç de valència, desenvolupat per Heitler i London; aquest camí s' ha aplicat a l' estudi d' un sistema format per molècules d' hidrogen adsorbides sobre carboni.

Un segon camí, potser més atractiu, es fonamenta en la teoria dels orbitals moleculars. De fet un tractament rigorós és també difícil si bé el desenvolupament dels mètodes de càlcul, ha estat possible amb l' adveniment d' ordina-dors cada cop més potents.

El tractament de la quimisorció mitjantçant el mètode dels orbitals moleculars permet bàsicament dues possibilitats que descriurem a continuació.

2.2.2.1. Orbitals cristal.lins.

Els orbitals cristal.lins poden ésser obtinguts a través de diferents camins essent el més elegant el que utilitza els operadors de translació. El formalisme dels orbitals cristal.lins és aplicable tant a la superfície sòlida aïllada com a la interacció adsorbat-superfície, o sigui que el desenvolupament que exposem té validesa per a un sòlid qual-sevol.

El formalisme es fonamenta en les conegudes condicions

de Born- Von Karman que estableixen que si el vector de translació en la cel.la tridimensional d' un cristall s' escriu com

$$\vec{a} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$$

essent \vec{a}_1 , \vec{a}_2 , i \vec{a}_3 els vectors unitaris en les direccions de l' enreixat cristal.lí, per consideracions de simetria translacional resulta que l' aplicació d' un nombre determinat de vegades del vector de translació, donarà una disposició idèntica a l' inicial.

Matemàticament tenim

$$\vec{r} + G\vec{a} = \vec{r} \quad \text{essent } G \text{ un nombre enter arbitrari.}$$

Tenim, així, l' expressió matemàtica de les condicions de periodicitat esmentades.

Si definim un operador de translació \hat{T} (16,17) com

$$\hat{T}(\vec{r}) = \vec{r} + \vec{a}$$

tindrem

$$\hat{T}^2(\vec{r}) = \vec{r} + 2\vec{a}$$

$$\vdots$$

$$\hat{T}^G(\vec{r}) = \vec{r} + G\vec{a}$$

així doncs

$$\hat{T}^G = \hat{I}$$

Val a dir que l' operador de translació definit així és un operador cíclic d' ordre G . Per tant, la resolució de l' equació de valors pròpils i vectors pròpils pot esser feta de la manera

$$\hat{T} f = c \cdot f$$

i per tant

$$\hat{T}^G f = c^G \cdot f \quad \text{o sigui que } c^G = 1$$

Els valors pròpils són doncs les arrels de la unitat, és a dir

$$c_j = \exp(-2\pi i j/G)$$

i les funcions pròpies poden trobar-se emprant tècniques de projecció (9).

Si definim un operador de projecció com

$$\hat{O}_k = 1/G \sum_p \exp(-2\pi i k p/G) \hat{T}^p, \quad p=0 \text{ a } G-1$$

podem descomposar un element qualsevol de l'espai en funció de les seves funcions pròpies de l'operador \hat{T} , així

$$\phi = \sum_k \phi_k, \quad k=0 \text{ a } G-1$$

on

$$\phi_k = \hat{O}_k \phi = 1/G \sum_p \exp(-2\pi i k p/G) \cdot \phi(\vec{r} + p\vec{a})$$

les components ϕ_k són les conegudes funcions de Bloch. Si d'altra banda les funcions escollides per a representar l'espai de treball són orbitals atòmics centrats sobre els àtoms del cristall tindren el formalisme de les funcions de Bloch en l'esquema LCAO.

Ja que els operadors de translació commuten amb el Hamiltonià del sistema serà possible trobar funcions pròpies simultànies d'ambdós operadors, o sigui que les funcions que s'empren a la construcció del producte antisimetritzat, determinant de Slater, poden ésser preses com una combinació lineal de funcions de Bloch.

Com a conseqüència, hom pot calcular l'energia del cristall, la qual, d'acord amb la construcció de les funcions de Bloch, apareix en forma de bandes continues en lloc de nivells discrets.

El mateix resultat pot ésser trobat a partir de consideracions de potencials periòdics (18).

L' estudi de la quimisorció d' hidrogen ha estat estudiada per News (19) i Grimley (20) a partir d' una interacció entre les funcions d' ona del substrate calculada, precisament, per la teoria de bandes i l' orbital $1s$ de l' àtom d' hidrogen.

2.2.2.2. Concepte de supermolècula

El concepte de supermolècula (21) consisteix, com el seu nom n' és suggerència, en tractar la superfície i l' adsorbat en conjunt, com si es tractés d' un sistema aïllat.

En aquest tractament és bàsica l' elecció del model, ja que els resultats depenen lògicament de l' encert en que aquest representi la superfície aïllada.

Com que en aquesta aproximació no poden calcular-se les bandes electròniques, la bonesa del model ha d' ésser comprovada mitjançant dues magnituds bàsiques: les càrregues localitzades sobre els àtoms i l' energia de cohesió del cristall.

Puix que en aquesta aproximació la superfície està representada per un nombre reduït d' àtoms es presenten efectes d' entorn que poden ésser eliminats per diferents procediments, que seran discutits més endavant ja que aquest és el nivell d' aproximació en el que es mou aquest treball.

Els procediments que eliminin els efectes d' entorn han de tenir en compte les dues magnituds que hem esmentat abans, i així cal precisar que les càrregues localitzades han d' ésser el més petites possible, com correspon a la superfície aïllada, i d' altra banda l' energia cohesiva del cristall ha d' apropar-se al valor experimental.

El concepte de supermolècula té l' avantatge de que ofereix una descripció molt intuïtiva del procés tot i que, lògicament no permeti el càlcul de determinades propietats del cristall.

L' estudi de la quimisorció sobre diferents tipus de superfícies emprant aquest camí ha estat desenvolupat en

els últims deu anys, donant lloc a una gran quantitat de treballs. Alguns d'ells poden ésser trobats en les referències (22-28)

Finalment cal especificar que la utilització del concepte de supermolècula és compatible amb qualsevol dels mètodes de càlcul que empren l'aproximació LCAO-MO-SCF, tant els " ab inici " com la gran varietat de mètodes semiempírics desenvolupats fins el moment.

Aquesta compatibilitat és intrínseca i no cal posar a punt cap subprograma addicional, ja que els diferents mètodes poden ésser emprats en la versió " standard " del QCPE (Quantum Chemistry Exchange, de la Universitat de Indiana).

3.- MÉTODES EMPRATS DE CÀLCUL

En aquest capítol hom preten d' introduir breument al nivell d' aproximació en el que es desenvolupen els càlculs i alhora una breu descripció, els mètodes de càlcul emprats en aquest treball.

En un primer apartat es plantejen les equacions generals dels mètodes anomenats LCAO-MO-SCF i posteriorment es descriuen els mètodes EHT i MINDO/3.

3.1. Equacions generals, formalisme LCAO-MO-SCF

Es fonamenta en l' aproximació de Born-Oppenheimer (29) per l' estudi dels N-cossos. Dins d' aquesta aproximació l' operador de Hamilton electrònic pot ésser escrit com

$$\hat{H} = \sum_i \hat{h}(i) + \sum_{i>j} \sum_j \hat{g}(i,j) \quad i=1,n; j=1,n$$

i ens interessa obtenir les funcions pròpies d' aquest operador, que ens descriuran els estats estacionaris del sistema que s' estudia.

De fet aquestes funcions pròpies poden ésser descrites com una combinació lineal de productes antisimetritzats (determinants de Slater) però ens restringirem al cas d' un únic producte antisimetritzat i per tal de trobar quina és la millor funció monodeterminantal, i per tant aproximada, hom empra el mètode variacional. Així doncs es tracta de trobar les funcions $\psi(x_i)$ que minimitzin el valor esperat de l' energia.

$$E_{\text{exac}} < \{ E \} = \frac{\{ \psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_n) | \hat{H} | \psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_n) \}}{\{ \psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_n) | \psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_n) \}}$$

aont

$$\psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_n) = \det (\phi_1(\vec{x}_1) \dots \phi_n(\vec{x}_n))$$

El que pot assolir-se per resolució de les equacions de Fock

$$\hat{F}_i \phi_i(\vec{x}_i) = \epsilon_i \phi_i(\vec{x}_i) \quad i=1, n$$

Essent \hat{F} un operador monoelèctronic en el que la solució depèn de l'expressió analítica i viceversa. Això fa que les solucions s'haigui de cercar de forma iterativa.

$$\hat{F}_i = \hat{h}(i) + \hat{V}(i)$$

si s'accepta que les funcions $\phi(x_i)$ poden ésser escrites en la forma

$$\phi_i(\vec{x}_i) = \sum_j^m \chi_j(\vec{x}_i) c_{ji}$$

essent $\chi_j(x_i)$ funcions matemàticament acceptables pels postulats de la Mecànica Quàntica que representen la base del subespai en el que es treballa. Si aquestes funcions són orbitals atòmics estem en l'aproximació LCAO-MO-SCF (30) i a partir d'aquí s'arriba fàcilment a les equacions de Roothan-Hall.

En aquest formalisme és interessant distingir dos casos:

- Mateix nombre d'electrons amb spin α i spin β tractats indiferentment, conegut com mètode de Hartree-Fock restringit, es a dir RHF (31). De fet, els mètodes RHF poden ésser aplicats al cas de que el nombre d'electrons α i β no coincideixi (32-34)

- Tractament per separat dels electrons α i β , és a dir mètode Hartree-Fock no restringit, anomenat també DODS o UHF (35)

Pel cas de capes tancades amb igual nombre d'electrons α i β les equacions de Roothan-Hall prenen la forma

$$F \cdot C = S \cdot C \cdot E$$

essent

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_j^m \sum_\lambda^n \sum_\sigma^n c_{\lambda j} c_{\sigma j} (2\{\mu\nu|\lambda\sigma\} - \{\mu\lambda|\nu\sigma\})$$

$$i \quad H_{\mu\nu} = \{\mu | \hat{h} | \nu\}$$

l' energia val

$$E = 2 \sum_i^m H_{ii} + \sum_i^m \sum_j^m (2J_{ij} - K_{ij})$$

amb

$$J_{ij} = \sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} c_{\mu i} \cdot c_{\nu i} \cdot c_{\lambda j} \cdot c_{\sigma j} \cdot \{\mu\nu | \lambda\sigma\}$$

$$K_{ij} = \sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} c_{\mu i} \cdot c_{\nu i} \cdot c_{\lambda j} \cdot c_{\sigma j} \cdot \{\mu\lambda | \nu\sigma\}$$

$$i \quad \psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_n) = \det (\phi_1(\vec{r}_1)^\alpha(1) \phi_1(\vec{r}_2)^\beta(2) \dots \phi_n(\vec{r}_{2n})^\beta(2n))$$

on tenim 2n electrons i m funcions de base.

En el cas UHF el formalisme és idèntic, però per dupli-
cat, i així es té:

$$\begin{aligned} \phi_i^\alpha &= \sum_{\mu} c_{\mu}^{\alpha} \chi_{\mu}(\vec{r}) \\ \phi_i^\beta &= \sum_{\nu} c_{\nu}^{\beta} \chi_{\nu}(\vec{r}) \end{aligned}$$

aleshores

$$\psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_q, \vec{x}_{q+1}, \dots, \vec{x}_p) = \det (\phi_1^\alpha \dots \phi_q^\alpha \phi_{q+1}^\beta \dots \phi_p^\beta)$$

i tindrem per tant dos operadors de Fock diferents que ens portaran a dos sistemes diferents d'equacions però de resolució simultània.

$$\phi_i^\alpha \longrightarrow F_{\mu\nu}^\alpha \quad i \quad \phi_i^\beta \longrightarrow F_{\mu\nu}^\beta$$

Aquestes són les equacions generals pel formalisme LCAO-

MO-SCF que inclou doncs, l'aproximació de Born-Oppenheimer, l'aproximació monoconfiguracional i l'aproximació LCAO. Tot i tantes aproximacions el càlcul és prou llarg per a sistemes poliatòmics i això fa que desde el punt de vista pràctic siguin inevitables els mètodes semiempírics.

En el present treball s'han emprat fonamentalment els mètodes EHT, en les seves versions "standard" i d'auto-coherència de càrregues IEHT, i el mètode MINDO/3, formalismes aproximats i dels que seguidament en fem una breu descripció.

3.2. Formalisme EHT

El formalisme EHT (Extended Hückel Theory) és potser l'únic mètode semiempíric que no empra l'aproximació ZDO. Com el seu nom indica és una extensió del conegut mètode de Hückel desenvolupat per a sistemes d'electrons π (36) i es basa en el treball de Wolfsberg i Helmholtz per a oxoanions tetraèdrics (37), extès posteriorment per Hoffmann el 1963 (38), a tot tipus de molècules, hidrocarburs fonamentalment.

Encara que el mètode és ampliament conegut presentem una deducció rigorosa de les seves equacions ja que el programa de càlcul emprat en aquest treball permet un ventall de possibilitats que no preveia la versió original desenvolupada per Hoffmann.

D'acord amb les consideracions presentades en l'apartat 3.1. i al mateix nivell d'aproximació, l'energia d'un sistema molecular és:

$$E = \frac{\{\Psi | \hat{H} | \Psi\}}{\{\Psi | \Psi\}} = \frac{\{\det(\phi_1 \dots \phi_n | \hat{H} | \det(\phi_1 \dots \phi_n)\}}{\{\det(\phi_1 \dots \phi_n) | \det(\phi_1 \dots \phi_n)\}}$$

Aleshores considerem que

a) L'operador de Hamilton, \hat{H} , pot ésser considerat una su

ma d' operadors monoelèctronics efectius que ja contenen totes les interaccions possibles, val a dir que són autocorrelacionats des del principi.

Això és

$$\hat{H} = \sum_i \hat{H}_i^{ef}$$

b) Com que estem en l'aproximació LCAO tenim

$$\phi_r = \sum_{\mu} c_{r\mu} \chi_{\mu}$$

i així

$$\begin{aligned} \langle \phi_r | \phi_s \rangle &= \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{r\mu} c_{s\nu} \langle \chi_{\mu} | \chi_{\nu} \rangle \\ \langle \phi_r | \phi_s \rangle &= \delta_{rs} \end{aligned}$$

c) Com que la funció d'ona del sistema està normalitzada tenim

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \langle \det(\phi_1 \dots \phi_n) | \det(\phi_1 \dots \phi_n) \rangle = 1$$

i

$$E = \frac{\langle \det(\phi_1 \dots \phi_n) | \hat{H} | \det(\phi_1 \dots \phi_n) \rangle}{\langle \det(\phi_1 \dots \phi_n) | \det(\phi_1 \dots \phi_n) \rangle} = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$$

o sigui

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \langle \det(\phi_1 \dots \phi_n) | \sum_i \hat{H}_i^{ef} | \det(\phi_1 \dots \phi_n) \rangle = \\ &= \sum_i \langle \det(\phi_1 \dots \phi_n) | \hat{H}_i^{ef} | \det(\phi_1 \dots \phi_n) \rangle = \\ &= \sum_i \langle \det(\phi_1 \dots \phi_n) | \hat{H}_i^{ef} | (\phi_1 \dots \phi_n) \rangle = \\ &= \sum_i \langle \phi_i | \hat{H}_i^{ef} | \phi_i \rangle = \sum_i \epsilon_i \end{aligned}$$

I aprofitant que els orbitals moleculars ϕ_i es poden escriure com a combinació lineal de les funcions de base χ_μ s'arriba a

$$E_{\text{exa}} \approx \{E\} = \frac{\sum_i^n \epsilon_i}{1} = \frac{\sum_i^n \{\phi_i | \hat{H} | \phi_i\}}{\sum_i^n \{\phi_i | \phi_i\}} =$$

$$= \frac{\sum_i \sum_\mu \sum_\nu c_{i\mu} c_{i\nu} H_{\mu\nu}}{\sum_i \sum_\mu \sum_\nu c_{i\mu} c_{i\nu} S_{\mu\nu}}$$

Essent $H_{\mu\nu} = \{\mu | \hat{H}_i^{\text{ef}} | \nu\}$ i $S_{\mu\nu} = \{\mu | \nu\}$ les integrals coulòmbiques o de resonància segons $\mu=\nu$ $\delta_{\mu\nu}$, i les de recobriment.

Com que $\{E\}$ és una suma de ϵ_i , fer mínim el valor esperat de l'energia representa fer mínim cada nivell ϵ_i . Aplicant el mètode variacional s'arriba a

$$\frac{\partial \epsilon_i}{\partial c_{ip}} = 0 \quad \text{amb } i = 1 \dots n$$

$$p = 1 \dots m$$

Derivant l'expressió

$$\sum_\mu \sum_\nu c_{i\mu} c_{i\nu} H_{\mu\nu} = \epsilon_i \sum_\mu \sum_\nu c_{i\mu} c_{i\nu} S_{\mu\nu}$$

respecte dels paràmetres $c_{i\mu}$ s'obté

$$\sum (H_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu}) c_{i\nu} = 0$$

o en forma matricial

$$HC = SCE$$

Equació secular generalitzada que pot ésser resolta emprant el mètode d'ortogonalització de Löwdin (16), obtenint

així C i E i per tant $\{E\}$.

Amb tot això cal tenir en compte que:

- a) Dels operadors monoelectrònics efectius, \hat{H}_i^{ef} , no en coneixem la seva expressió analítica i això fa que els valors numèrics dels elements de la matriu de representació d' aquest operador siguin arbitraris.
- b) S és la matriu de la mètrica o de recobriment i tots els seus elements es calculen analíticament.
- c) Es consideren tant sols els electrons de valència, els electrons interns es tracten conjuntament amb el nucli com si es tractes d' un " core ".
- d) L' aplicació del mètode variacional és correcte i les equacions deduïdes son rigoroses, en tant que els elements de la matriu H solament poden ésser calculats empíricament.

3.2.1. Invariança rotacional

Els O.M. han d' ésser invariants respecte a qualsevol transformació en el conjunt de base (40). En el formalisme del mètode EHT això vol dir que una transformació que giri el sistema local de coordenades amb relació al sistema molecular fixe i que bescanvi orbitals amb iguals valors de n i l en el mateix àtom no ha d' afectar les energies calculades per als O.M. . Aquesta invariància s' obté imposant dues condicions.

- a) Tots els orbitals amb el mateix valor de n i l en el mateix centre han de tenir els mateixos valors de $H_{\mu\mu}$ i interaccionar amb els altres orbitals de la mateixa manera.
- b) La relació entre $H_{\mu\nu}$ i $S_{\mu\nu}$ ha d' ésser necessàriament lineal.

Aquestes dues condicions s' hauran de tenir en compte a l' hora de cercar una parametrització adient al mètode.

3.2.2. Parametrització del mètode EHT

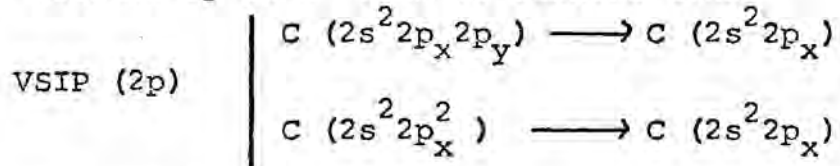
Ja que no coneixem explícitament la forma de l' operador monoelectrònic efectiu és necessari donar un valor

més o menys arbitrari als termes $H_{\mu\mu}$ i $H_{\mu\nu}$.

Generalment es pren

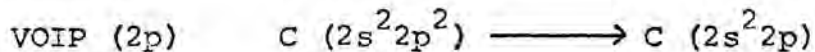
$$\begin{aligned} H_{\mu\mu} &= -VSIP \\ \text{ó} \quad H_{\mu\mu} &= -VOIP \end{aligned}$$

Essent VSIP el potencial d'ionització de la configuració de valència, és a dir, l'energia necessària per a arrancar un electró des de la configuració de valència. Pel cas de l'orbital 2p de l'àtom de carboni tenim



en aquest cas cal fer un promig.

Mentre VOIP és el potencial d'ionització de la configuració específica.



Generalment VSIP i VOIP no coincideixen i de fet no sembla haver-hi cap justificació "a priori" per a emprar uns o altres (41), encara que sembla haver-hi una tendència a emprar més el VOIP ja que no força una direccionalitat d'entrada.

En quant als elements no diagonals s'han proposat molts de procediments per a valuar-los, però els més emprats són

$$H_{\mu\nu} = 1/2 (H_{\mu\mu} + H_{\nu\nu}) S_{\mu\nu} K \quad (\text{Wolfsberg i Helmholtz})$$

$$H_{\mu\nu} = K S_{\mu\nu} (H_{\mu\mu} \cdot H_{\nu\nu})^{1/2} \quad (\text{Ballhausen i Gray})$$

$$H_{\mu\nu} = 1/2 (2 - |S_{\mu\nu}^{\text{loc}}|) (H_{\mu\mu} + H_{\nu\nu}) S_{\mu\nu} \quad (\text{Cussachs})$$

Aquestes i d'altres maneres són prou discutides en la

bibliografia (40).

En el present treball s' utilitza l' aproximació de Wolfsberg i Helmholtz ja que ha estat la més emprada històricament i també pel fet de que per raó de simplicitat del mètode, l' introducció d' expressions complicades no es justifica ni teòrica ni pràcticament.

Finalment com que el mètode calcula analíticament totes les integrals de recobriment val la pena senyalar que fou originalment pensat per a emprar una base d' orbitals atòmics tipus Slater (STO) que en la versió ací utilitzada permet descriure cada orbital atòmic com a combinació lineal dels STO.

3.2.3. Autocoherència en les càrregues, IEHT

La introducció del mètode IEHT (Iterative Extended Hückel Theory) com a modificació del propi mètode EHT es basa en que, en principi, els valors dels VOIP emprats per a estimar les integrals de Coulomb $H_{\mu\mu}$ són els que corresponen a les espècies neutres, mentre el càlcul mitjantçant l' adequada anàlisi de població (42) pot portar a una distribució de càrregues no nul·les. Això fa que donada la dependència dels VOIP respecte de les càrregues (41,43) hom empri una tècnica iterativa per a subsanar aquesta contradicció.

Val a dir que, en general, els resultats amb autocoherència de càrregues acostumen a ésser millors que els que s' obtenen sense portar a terme el procés iteratiu.

Encara que el procediment per arribar a l' autocoherència de càrregues no és únic (44,45) generalment s' empra l' equació

$$H_{\mu\mu} = - (A Q^2 + B Q + C)$$

On C és el valor del VOIP a càrrega zero, i A,B, paràmetres ajustats a dades espectroscòpiques mitjantçant un programa de minims quadrats (41)

De fet, caldria considerar que l' exponent de Slater varia amb la càrrega (45), però incloure aquesta variació en el procés de càlcul voldria dir recalcular a cada cicle la matriu de recobriment, el que implica un considerable increment del temps de càlcul. Afortunadament, aquesta inclusió pot ésser ignorada, doncs, segons demostraren Cotton i Harris (46) la matriu de recobriment calculada iterativament d' acord amb la variació de l' exponent de Slater amb la càrrega difereix en menys d' un 5% de la mateixa matriu calculada sense tenir en compte aquesta variació. Aquest fet permet estalviar una quantitat considerable de temps de càlcul.

3.2.4. Elecció dels paràmetres en els mètodes EHT i IEHT

Així com la parametrització en els mètodes CNDO, INDO, o MINDO és rígida fent que el càlcul sigui univoc i no es presti a manipulacions externes, la senzillesa de la parametrització del EHT i IEHT fa que aquesta pugui ésser modificada en funció d' una millora dels resultats. Així, mentre que en la versió original desenvolupada per Hoffmann (39) en el seu treball sobre hídrocarburs la parametrització era molt ben definida, en extendrela a àtoms més pesats, cal variar-la a fi de corregir les desviacions que el mètode presenta.

Aquest fet representa alhora un avantatge i un inconvenient en tant que, a diferència d' altres mètodes, pot ésser fàcilment extès a quasi tots els elements de la Taula Periòdica, i inconvenient perquè aquesta extensió porta, des del nostre punt de vista, a una flexibilitat en l' elecció dels paràmetres de cada cas, amb la conseqüent pèrdua de generalitat i valor predictiu dels resultats calculats per EHT o IEHT.

Per exposar quina és la dependència del càlcul respecte dels paràmetres s' ha dut a terme una sèrie de càlculs per a molècules diferents en les seves propietats. S' ha escol-

lit en aquest sentit el C_2H_4 com a molècula no polar, el H_2CO com a polar i el SCN^- com a ió.

3.2.4.1. Influència de la base

La versió utilitzada en aquest treball és una modificació del programa de Zumdahl (47) que permet treballar amb bases exteses. Nosaltres emprem dos tipus de bases que consisteixen bé en un únic orbital de Slater amb exponent optimitzat (48,49) per representar un orbital atòmic, bé en una combinació lineal de STO (50,51). Cal afegir que en qualsevol cas la base ha estat la que correspon als àtoms que formen la molècula en el seu estat fonamental. Tot i que aquest fet no té més justificació que la d' adoptar un criteri, ja que el problema de la base és encara avui un problema que no està resolt en el camp de la Química Quàntica.

Els resultats per a les nostres molècules de prova indiquen que encara que en uns cassos (C_2H_4 , H_2CO) el fet d' utilitzar una base extesa comporta una disminució del valor de l' energia calculada tant si es tracta del mètode EHT com si es tracta del IEHT, en altres cassos (SCN^-) l' us d' una base extesa no " millora " el resultat de l' energia calculada per EHT però si la calculada per IEHT.

En qualsevol cas com que l' energia total calculada pot ésser variada mitjantçant el paràmetre K no hi ha cap motiu essencialment energètic per a escollir una base o una altra. Aquesta perspectiva canvia, però, si el criteri és el de les càrregues localitzades ja que l' excessiva separació de càrregues de que pateix generalment el mètode EHT és parcialment corregida en emprar una base extesa, aquest fet és especialment important a l' hora de calcular els models de superfícies.

També és important notar que amb l' us d' una base extesa es milloren quantitativament les distàncies d' enllaç i paràmetres geomètrics calculats amb aquest mètode. Aques

ta qüestió serà especialment tractada en un apartat posterior.

3.2.4.2. Influència de K

Tal i com va demostrar Hoffmann en el seu treball sobre hidrocarburs, la influència d' aquest paràmetre és decisiva ja que l' energia, en general, decreix monòtonament en augmentar el valor de K, si bé l' ordre d' enllaç roman constant en un determinat interval i és per aquest motiu pel que hom acostuma a escollir un valor proper a 1.75 ja que aquest valor pertany a l' interval abans esmentat i que porta a unes energies d' enllaç que es corresponen força bé, pels hidrocarburs, amb els valors experimentals. Malauradament, la validesa d' aquest paràmetre no és general i per a diferents tipus de compostos cal canviar-lo. En els treballs realitzats per Baetzold i Mack (52-54) queda ben clara la necessitat de considerar que aquest paràmetre és variable, si hom pretén estendre el mètode al càlcul amb metalls de transició.

Aleshores esdevé necessari considerar aquest paràmetre com un paràmetre clarament variable i dependent més dels àtoms concrets que del tipus de molècula.

Com veurem més endavant els nostres càlculs sobre mercuri confirmen totalment aquesta metodologia.

3.2.4.3. Influència dels VOIP i VSIP

Com ha estat descrit en l' apartat 3.2.3. les integrals de Columb es prenen com

$$H_{\mu\mu} = - VOIP \quad \delta \quad H_{\mu\mu} = - VSIP$$

És evident que la influència d' aquests paràmetres sigui decisiva. De fet, si hom usa la parametrització " standard ", no hi ha molta diferència en emprar els potencials de ionització respecte de la configuració específica o res

pecte de la configuració de valència.

Com que el valor del VOIP depèn de la càrrega localitzada en els àtoms (41) de la manera següent

$$\text{VOIP} = - (A Q^2 + B Q + C)$$

és possible emprar els VOIP d' una configuració mixta si, per exemple, les càrregues localitzades difereixen molt de les que s' han utilitzat per a calcular el VOIP corresponent.

Quant a la possibilitat de tenir valors dels VOIP mitjançant les referències bibliogràfiques cal dir que no és pas difícil, si bé diferents autors proposen valors diversos pel mateix potencial de ionització. Això és degut a que les tècniques espectroscòpiques emprades per a calcular-los tenen una incertesa d' alguns eV (40).

El mètode IEHT té en compte la dependència del VOIP de la càrrega i permet d' emprar un potencials de ionització que són coherents respecte a les càrregues que es calculen d' ells, si bé com veurem més endavant això porta a una indefinició de l' estat d' energia zero, i per tant que les corbes de potencial calculades per IEHT no tinguin massa sentit (55).

Val adir que en els àtoms lleugers no hi ha massa problema al escollir un valors per a aquests paràmetres, si bé per a àtoms pesats les divergències són força més grans.

Els nostres càlculs indiquen, però, que si els valors dels VOIP emprats no són gaire diferents els resultats qualitatiu, que són els únics que es poden assolir d' un càlcul EHT o IEHT, no varien exageradament.

3.2.4.4. Influència dels paràmetres geomètrics

El treball dut a terme per Allen i Russell (56) demostra que els càlculs EHT realitzats en funció dels paràmetres geomètrics i concretament dels angles d' enllaç, porta a una

descripció que pel que fa a la geometria és comparable amb els càlcul " ab initio " i amb els resultats experimentals.

A tot això, cal puntualitzar que en els càlculs d' Allen i Russell, s' emprava una base mínima i no es porten els càlculs fins a l' autocoherència de càrregues, si bé s' indica que aquestes dues possibilitats poden millorar els resultats. Així doncs, hem procedit a fer els càlculs amb bases exteses i emprant també el mètode IEHT.

Com que la influència dels angles d' enllaç ha estat ja discutida, i com que en aquest treball es preté calcular les superfícies de potencial per un procés de quimisorció, o sigui, variant la distància respecte de la superfície, hem dut a terme els càlculs de l' energia en funció de la distància per a les molècules de CO i HCl emprant tant el mètode EHT com el IEHT i treballant tant en base mínima com en base extesa.

Els resultats d' aquests càlculs es presenten a les taules 3-I a 3-VIII i en les figures 3-I a 3-VIII.

En l' anàlisi dels resultats esmentats es pot veure que pel CO es troba una distància internuclear d' equilibri de 0.10 i 0.11 nm en base mínima i base extesa respectivament, ambdós resultats referents al càlcul EHT i tant pel que fa a l' energia total com a l' energia d' enllaç. Quant als resultats IEHT trobem unes distàncies de 0.08 i 0.09 nm respectivament per a la base mínima i la base extesa i per a la corba d' energia total, mentre que per a la corba d' energia d' enllaç els resultats són 0.09 i 0.10 nm. Si comparem aquests valors amb l' experimental 0.11281 nm (57) veurem que el mètode EHT dona millors distàncies internuclears que el IEHT i que, a més, el valor calculat s' apropa més a l' experimental quan la base emprada és l' extesa.

El fet de que les corbes d' energia d' enllaç i d' energia total portin a resultats diferents és degut, com hem

esmentat abans, a l' indefinició del nivell zero d' energia que sorgeix com a conseqüència de la variació dels elements $H_{\mu\mu}$ amb la càrrega (55).

Respecte a les càrregues localitzades, en el mínim de la corba d' energia hom troba 0.69 i 0.65 per a la càrrega localitzada sobre el carboni calculada amb EHT i amb base mínima i base extesa respectivament; els valors IEHT són 0.06 i 0.07 u.a.

Fent una comparació dels nostres càlculs amb el valor 0.08 u.a. trobat mitjançant un mètode SCF (58) veurem que, com ja s' ha dit abans, emprar una base extesa corregeix parcialment l' excessiva separació de càrregues a que porta el EHT i que, en general, són millors les càrregues calculades per IEHT.

Pel que fa a la molècula de HCl hi ha algunes variants, en primer lloc els valors calculats per EHT relatius a la distància internuclear d' equilibri son 0.08 i 0.09 nm amb base mínima i base extesa respectivament i en segon lloc el mètode IEHT no dóna cap mínim a la representació de l' energia total en funció de la distància, ni en base mínima ni en base extesa, encara que si el dóna quan es representa l' energia d' enllaç en funció de la distància, obtenint una d' internuclear d' equilibri de 0.08 i 0.09 nm respectivament. Valors tots ells prou lluny del valor experimental de 0.12746 nm (57).

Per aquest cas les càrregues són de 0.32 i 0.30 u.a. les calculades per EHT en base mínima i base extesa respectivament, i de 0.11 i 0.10 u.a. les calculades per IEHT a les mateixes condicions.

De tot aquests resultats es dedueix que les distàncies d' enllaç calculades amb EHT i IEHT són de l' ordre del valor experimental però només qualitativament, indicant-nos fins a quin punt podem exigir al mètode prediccions sobre la distància d' enllaç àtom-superfície.

Taules 3-I a 3-IV.- Resultats corresponents a la molècula de HCl, les taules 3-I i 3-II corresponen al càlcul IEHT i les 3-III i 3-IV al càlcul EHT. En aquestes taules la primera columna es refereix a la distància internuclear, la segona al càlcul amb base mínima i la tercera al càlcul amb base extesa. A les taules 3-I i 3-III es donen els valors de l'energia total mentre que en les 3-II i 3-IV els resultats es refereixen a l'energia d'enllaç.

TAULA 3-I

d (Å)	E_{total} (eV)	E_{total} (eV)
2.0	- 124.4504	- 125.0230
1.9	- 124.2317	- 124.2214
1.8	- 124.0220	- 124.7471
1.7	- 123.7760	- 124.4032
1.6	- 123.5722	- 124.1232
1.5	- 123.3021	- 123.8233
1.4	- 122.9277	- 123.4424
1.3	- 122.4922	- 123.0543
1.2	- 122.0737	- 122.1216
1.1	- 121.7024	- 122.2017
1.0	- 121.4271	- 121.2225
0.9	- 121.1403	- 121.4518
0.8	- 120.7273	- 121.1526
0.7	- 120.2520	- 120.4443
0.6	- 120.3053	- 120.7286
0.5	- 120.1542	- 120.3664

TAULA 3-II

d (Å)	$E_{\text{enll.}}$ (eV)	$E_{\text{enll.}}$ (eV)
2.0	- 3.2420	- 4.0538
1.9	- 3.6312	- 4.3106
1.8	- 3.9121	- 4.5544
1.7	- 4.1822	- 4.7829
1.6	- 4.4379	- 4.9935
1.5	- 4.6786	- 5.1855
1.4	- 4.9025	- 5.3558
1.3	- 5.1137	- 5.5112
1.2	- 5.3044	- 5.6402
1.1	- 5.4704	- 5.7391
1.0	- 5.6013	- 5.7984
0.9	- 5.6856	- 5.8075
0.8	- 5.7090	- 5.7420
0.7	- 5.6520	- 5.6085
0.6	- 5.5369	- 5.3721
0.5	- 5.3354	- 5.0404

TAULA 3-III

d (Å)	E_{total} (eV)	E_{total} (eV)
2.0	- 135.0025	- 136.5016
1.9	- 136.2058	- 136.8710
1.8	- 136.5098	- 137.1317
1.7	- 136.8079	- 137.3812
1.6	- 137.0965	- 137.6165
1.5	- 137.3725	- 137.8257
1.4	- 137.6329	- 138.0282
1.3	- 137.8729	- 138.2150
1.2	- 138.0882	- 138.3680
1.1	- 138.2728	- 138.4893
1.0	- 138.4192	- 138.5719
0.9	- 138.5197	- 138.6067
0.8	- 138.5669	- 138.5851
0.7	- 138.5542	- 138.4978
0.6	- 138.4793	- 138.3395
0.5	- 138.3467	- 138.1118

TAULA 3-IV

d (Å)	$E_{\text{enll.}}$ (eV)	$E_{\text{enll.}}$ (eV)
2.0	- 3.3325	- 4.0215
1.9	- 3.6868	- 4.2910
1.8	- 3.9898	- 4.5517
1.7	- 4.2879	- 4.8012
1.6	- 4.5765	- 5.0365
1.5	- 4.8525	- 5.2557
1.4	- 5.1129	- 5.4562
1.3	- 5.3529	- 5.6350
1.2	- 5.5682	- 5.7880
1.1	- 5.7528	- 5.9092
1.0	- 5.8993	- 5.9919
0.9	- 5.9969	- 6.0267
0.8	- 6.0462	- 6.0051
0.7	- 6.0342	- 5.9178
0.6	- 5.9595	- 5.7595
0.5	- 5.8267	- 5.5318

Figures 3-I a 3-IV.- Corresponen als valors donats en les taules 3-I a 3-IV, així hom representa l'energia total en funció de la distància internuclear a les figures 3-I i 3-III i l'energia d'enllaç en funció de la mateixa distància en les figures 3-II i 3-IV. La corba més baixa correspon al càlcul amb una base extesa.

Figura 3-I

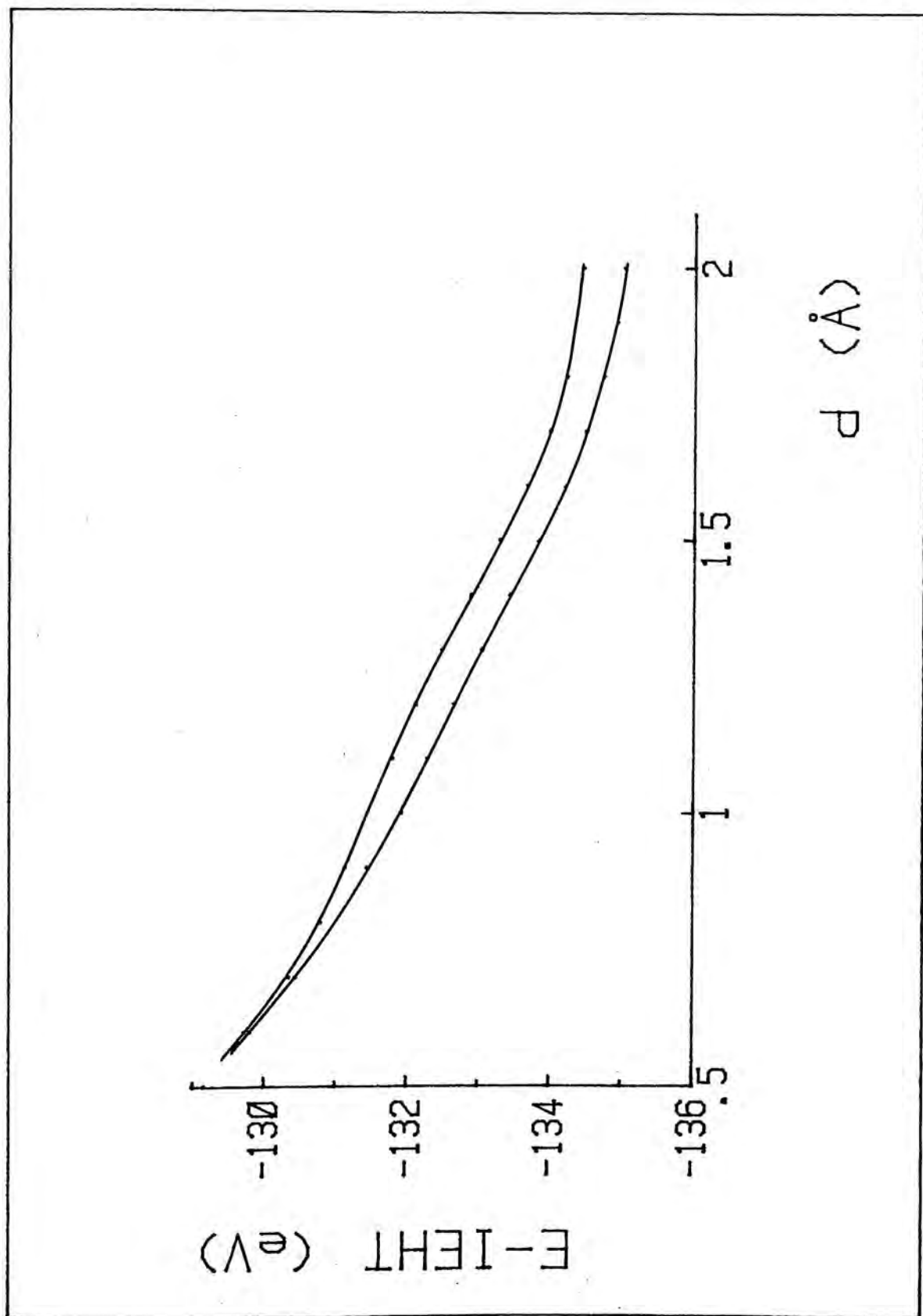


Figura 3-II

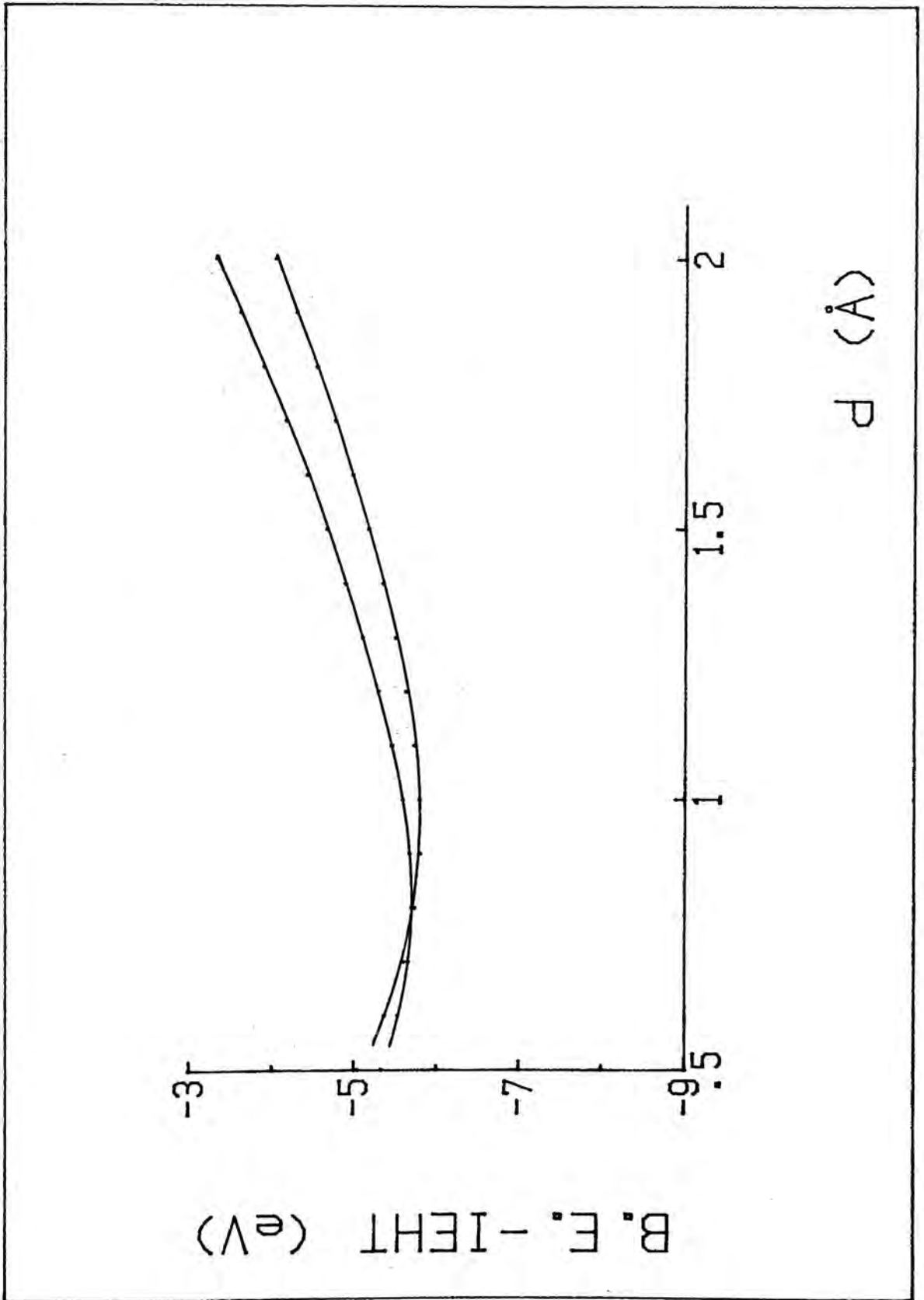


Figura 3-III

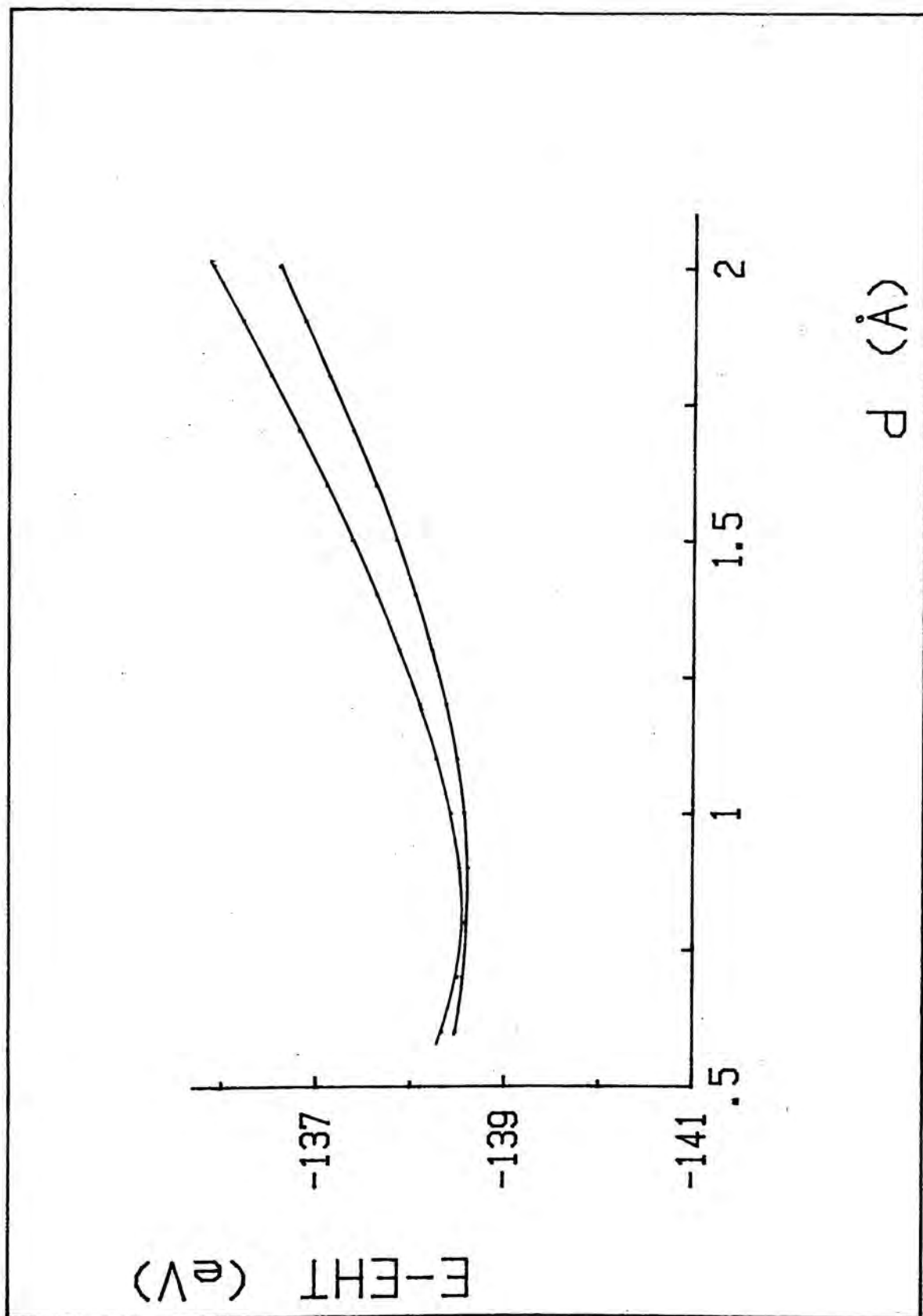
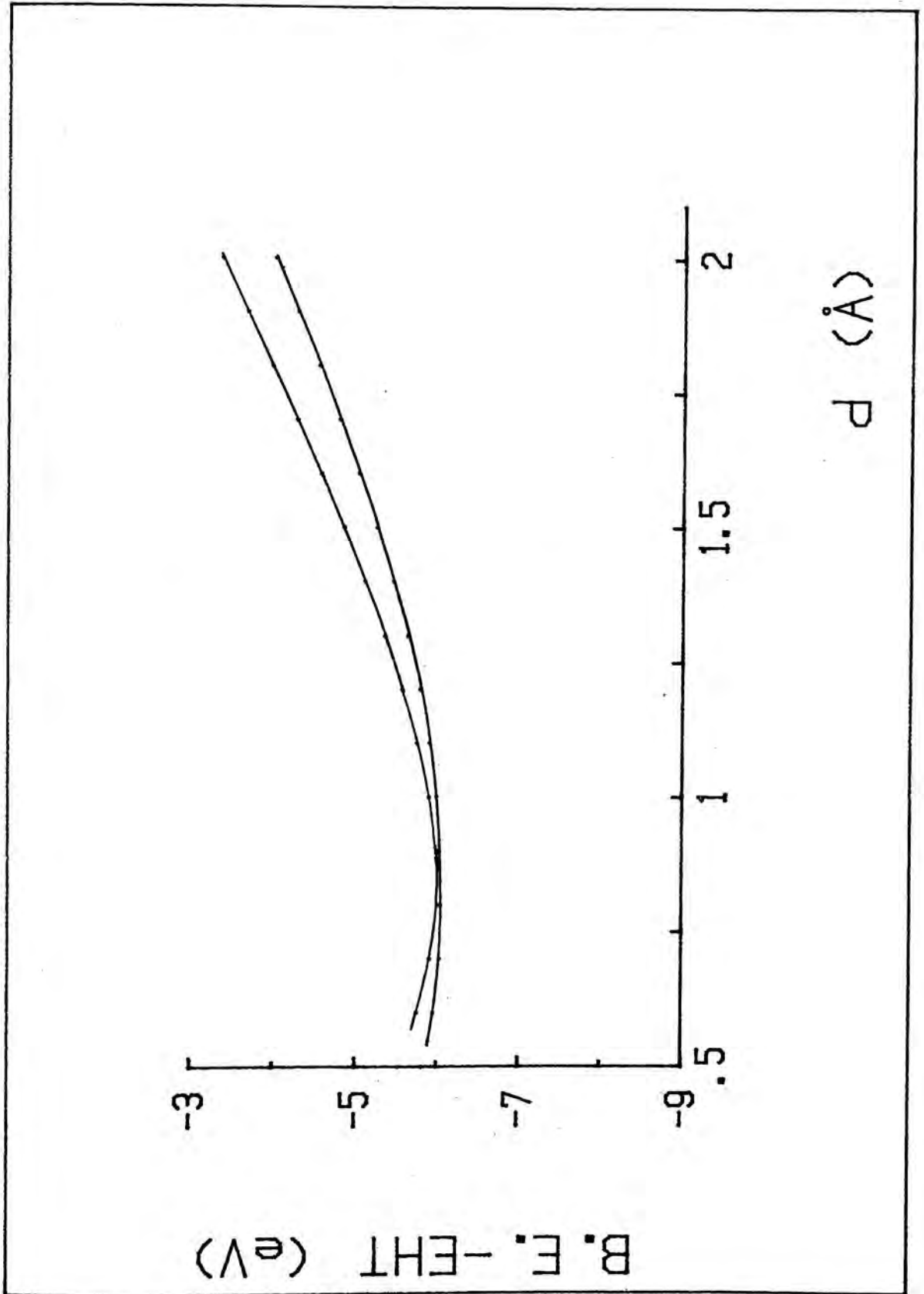


Figura 3-IV



Taules 3-V a 3-VIII.- Resultats corresponents a la molècula de CO, les taules 3-V i 3-VII corresponen al càlcul IEHT i les 3-VI i 3-VIII al càlcul EHT. En aquestes taules la primera columna es refereix a la distància internuclear, la segona al càlcul amb base mínima i la tercera correspon al càlcul amb base extensa.

A les taules 3-V i 3-VII es donen els valors de l'energia total mentre que en les 3-VI i 3-VIII els resultats es refereixen a l'energia d'enllaç

TAULA 3-V

d (Å)	E_{total} (eV)	E_{total} (eV)
2.0	- 182.6825	- 185.8476
1.9	- 184.1534	- 186.3209
1.8	- 184.5541	- 186.3412
1.7	- 185.2193	- 187.4030
1.6	- 185.3775	- 188.0312
1.5	- 186.6602	- 189.7042
1.4	- 187.5923	- 189.4539
1.3	- 188.6612	- 190.2612
1.2	- 189.7966	- 191.0744
1.1	- 191.0262	- 191.8913
1.0	- 192.1530	- 192.6095
0.9	- 193.1098	- 193.0032
0.8	- 193.5511	- 192.9917
0.7	- 193.2911	- 192.3839
0.6	- 191.8410	- 190.5615
0.5	- 188.1516	- 186.7317

TAULA 3-VI

d (Å)	$E_{\text{enll.}}$ (eV)	$E_{\text{enll.}}$ (eV)
2.0	- 2.9746	- 4.5623
1.9	- 3.3125	- 4.8753
1.8	- 3.6642	- 5.1908
1.7	- 4.0479	- 5.5329
1.6	- 4.4861	- 5.8932
1.5	- 5.0045	- 6.2909
1.4	- 5.6167	- 6.7173
1.3	- 6.3117	- 7.1800
1.2	- 7.0472	- 7.5824
1.1	- 7.7630	- 7.9323
1.0	- 8.3521	- 8.1323
0.9	- 8.6881	- 8.0643
0.8	- 8.5729	- 7.5809
0.7	- 7.7250	- 6.4451
0.6	- 5.6650	- 4.2128
0.5	- 1.4421	- 0.0191

TAULA 3-VII

d (Å)	E_{total} (eV)	E_{total} (eV)
2.0	- 197.6591	- 197.5422
1.9	- 197.4702	- 197.3727
1.8	- 197.2641	- 197.2033
1.7	- 197.0670	- 197.0532
1.6	- 196.2092	- 196.2482
1.5	- 196.8236	- 196.3392
1.4	- 196.8265	- 196.3821
1.3	- 196.9466	- 196.9192
1.2	- 197.1352	- 196.9729
1.1	- 197.3530	- 196.9956
1.0	- 197.5196	- 196.9133
0.9	- 197.5027	- 196.6194
0.8	- 197.1145	- 195.9565
0.7	- 196.0591	- 194.9758
0.6	- 192.8251	- 192.2398
0.5	- 189.5032	- 188.0590

TAULA 3-VIII

d (Å)	$E_{\text{cnll.}}$ (eV)	$E_{\text{cnll.}}$ (eV)
2.0	- 9.7291	- 9.6222
1.9	- 9.5502	- 9.4527
1.8	- 9.2445	- 9.2855
1.7	- 9.1470	- 9.1305
1.6	- 8.9829	- 9.0292
1.5	- 8.9056	- 8.9683
1.4	- 8.9165	- 8.9621
1.3	- 9.0265	- 8.9992
1.2	- 9.2154	- 9.0529
1.1	- 9.4350	- 9.0756
1.0	- 9.5995	- 8.9935
0.9	- 9.5827	- 8.6924
0.8	- 9.1945	- 8.0365
0.7	- 8.1391	- 6.7558
0.6	- 5.9151	- 4.4198
0.5	- 1.5836	- 0.1300

Figures 3-V a 3-VIII.- Corresponen als valors donats en les taules 3-V a 3-VIII, i així es representa l'energia total en funció de la distància internuclear a les figures 3-V i 3-VII i l'energia d'enllaç en funció de la mateixa distància a les figures 3-VI i 3-VIII. La corba més baixa correspon al càlcul amb una base extesa.

Figura 3-v

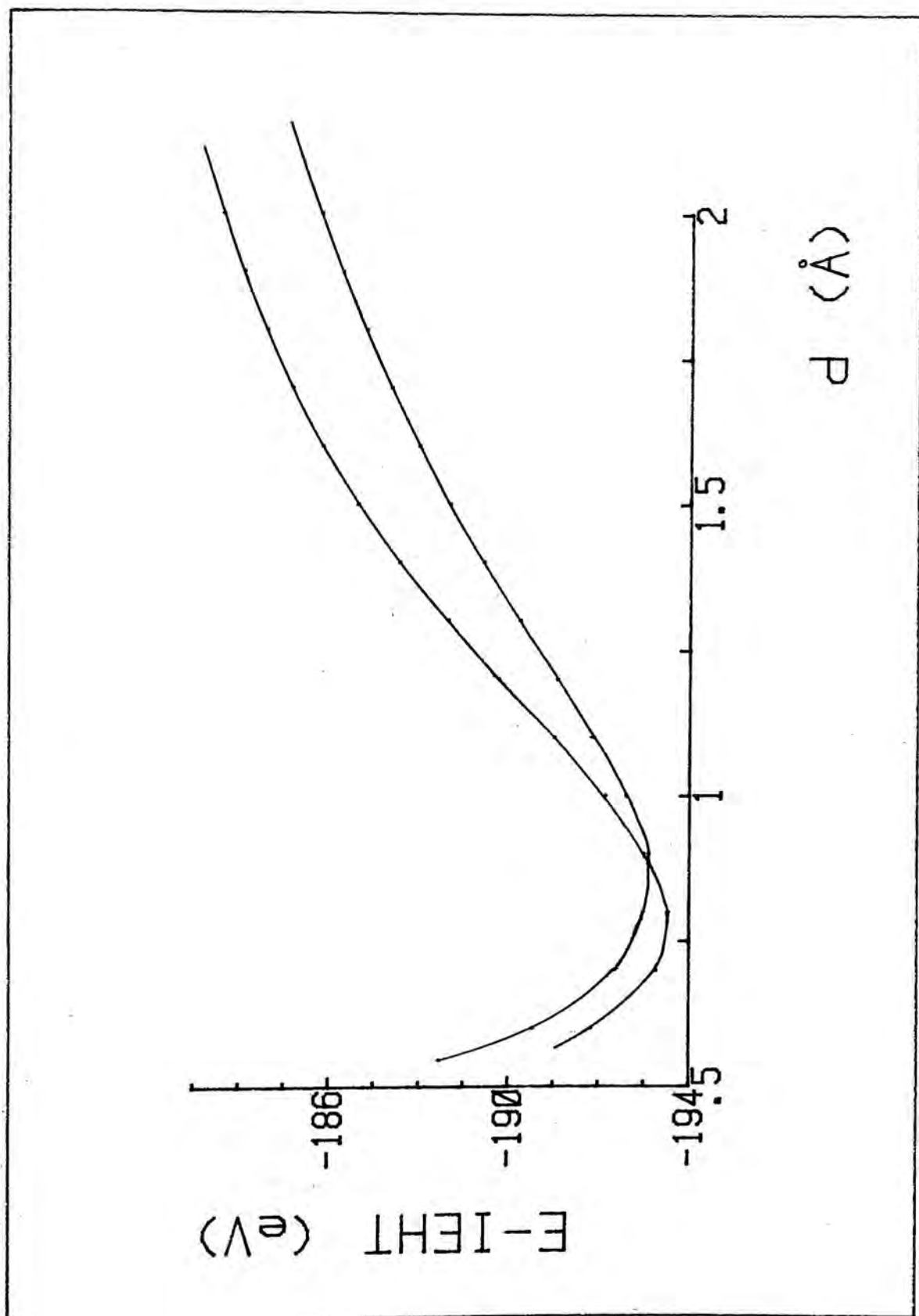


Figura 3-VI

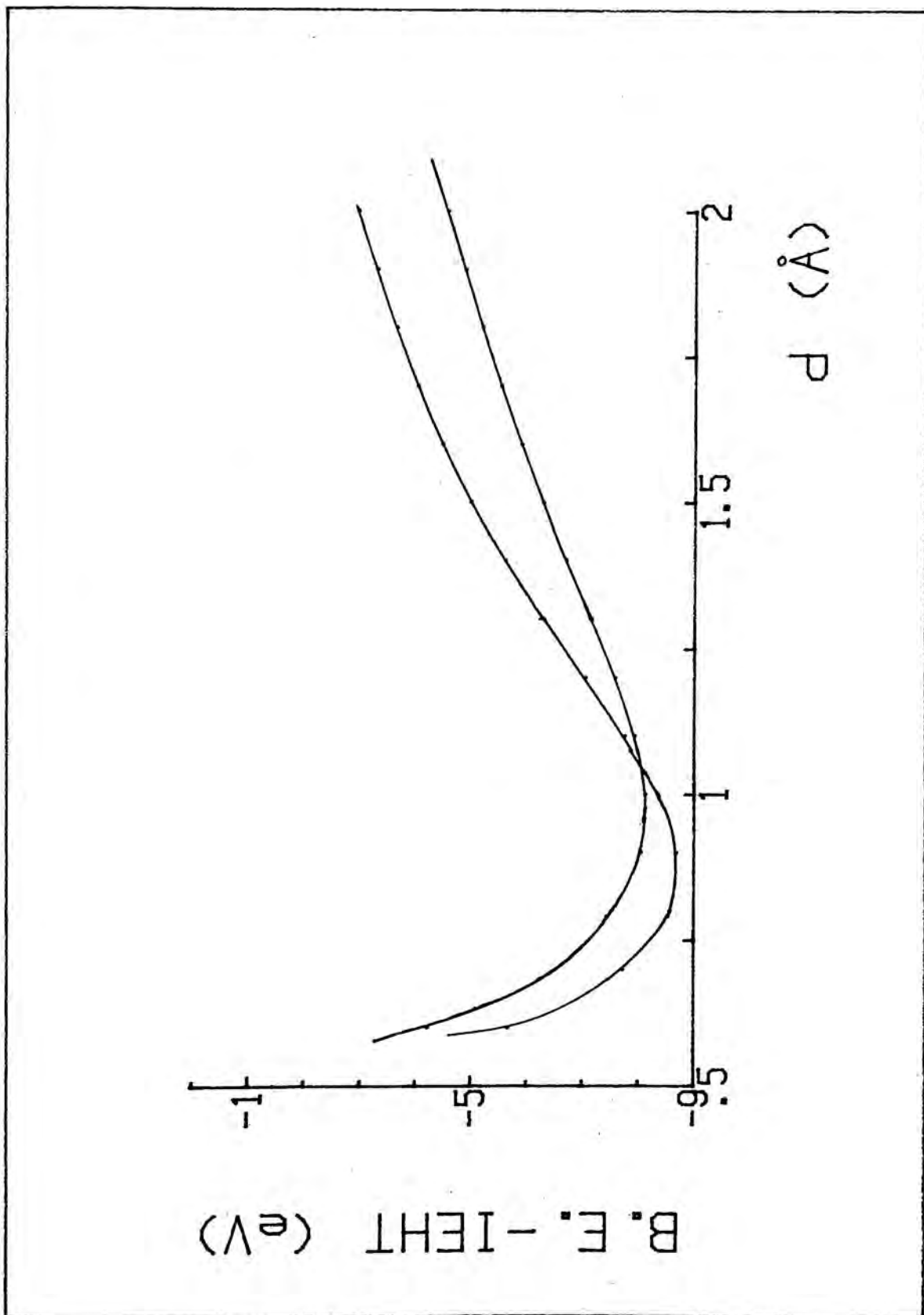


Figura 3-VII

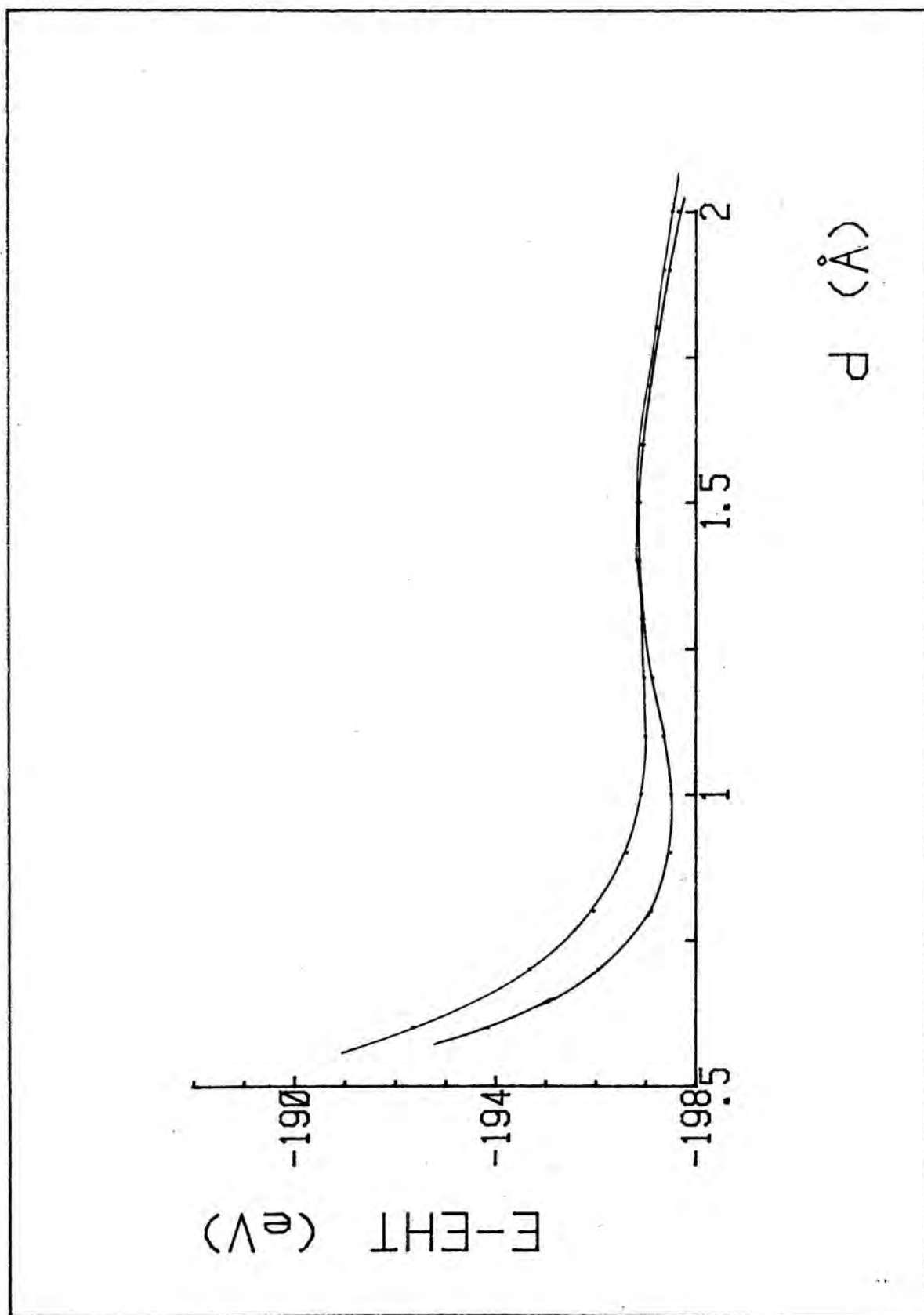
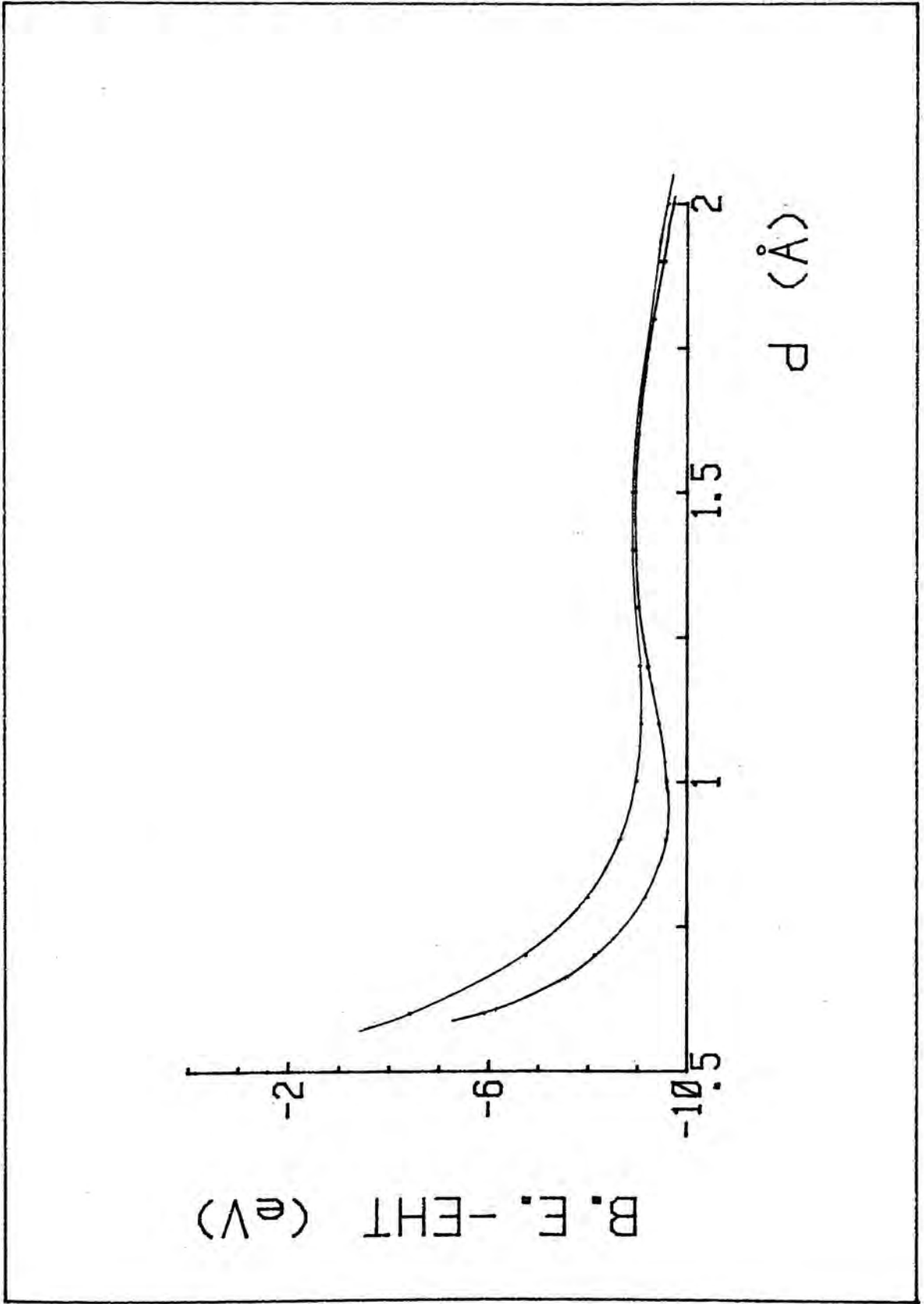


Figura 3-VIII



D' altra banda, com demostraren després, una utilització mixta d' ambdós mètodes porta a una interpretació dels fenòmens que volem estudiar. Si bé aquesta interpretació serà clarament qualitativa.

3.3. Formalisme MINDO/3

El mètode MINDO/3 és un dels que usen l' aproximació anomenada ZDO (Zero Differential Overlap) que consisteix en fer

$$x_{\mu}(1) x_{\nu}(1) = 0 \quad \text{si} \quad \mu \neq \nu$$

que ens porta a

$$\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle = \langle \mu\mu | \lambda\lambda \rangle \delta_{\mu\nu} \delta_{\lambda\sigma}$$

Entre els mètodes més coneguts que empren aquesta aproximació poden anomenar els CNDO, INDO, i MINDO.

El mètode MINDO és una modificació realitzada per Dewar i col. (59) del mètode INDO desenvolupat per Pople i col. (60).

Mentre que els mètodes CNDO i INDO intenten reproduir de la millor manera possible els resultats " ab initio ", la parametrització del mètode MINDO/3 tracta de reflectir magnituds experimentals.

Sucesives parametritzacions del mètode han portat a la versió actual denominada MINDO/3, mitjançant la qual es poden calcular calors d' atomització, geometries moleculars, potencials de ionització i constants de força. És un dels objectius del present treball demostrar que l' esmentat mètode pot donar-nos també una descripció més profunda del fenomen de quimisorció tractat fins ara, fonamentalment, per les aproximacions EHT o CNDO/2.

Els elements de la matriu de Fock, per a un estudi de capes tancades i en el mateix nivell d' aproximació que en



el mètode INDO, es poden expressar com

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu} + \sum_{\nu} P_{\nu\nu} \{\mu\mu|\nu\nu\} - 1/2 \sum_{\nu} P_{\nu\nu} \{\mu\nu|\mu\nu\}$$

pels elements diagonals i

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - 1/2 P_{\nu\nu} \{\mu\mu|\nu\nu\} \text{ si } \mu \neq \nu$$

pels no diagonals, essent

$$P_{\nu\nu} = \sum_i c_{\mu i} c_{\nu i}$$

i havent tingut en compte l'aproximació ZDO, el que implica, com hem dit abans, que

$$\{\mu\nu|\lambda\sigma\} = \{\mu\nu|\lambda\sigma\} \delta_{\mu\nu} \delta_{\lambda\sigma}$$

per a les integrals bielectròniques, excepte per a les monocèntriques que es conserven.

De la mateixa manera, la matriu de recobriment S es considera com la matriu unitat i l'equació matricial que s'ha de resoldre resulta ésser

$$F C = C E$$

3.3.1. Invariància rotacional

En l'aproximació LCAO un orbital molecular ϕ_i s'escriu com

$$\phi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \chi_{\mu} \quad \text{essent } \chi_{\mu} \text{ els orbitals atòmics.}$$

Si emprem una altra base d'orbitals atòmics de forma que ambdós conjunts generin el mateix subespai podrem escriure

$$\chi'_{\alpha} = \sum_{\mu} t_{\mu\alpha} \chi_{\mu} \quad \text{per tot } \alpha$$

Essent idèntic el conjunt final d'orbitals molecu-

lars obtingut a partir d' ambdós conjunts. Aleshores qualsevol aproximació introduïda en les equacions de Roothaan ha d' ésser coherent amb aquesta propietat.

Una transformació particularment interessant és la rotació d' eixos cartesianes de 45 graus al voltant de l' eix Z. Les noves coordenades cartesianes venen definides per:

$$\begin{vmatrix} x' \\ y' \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 2^{-1/2} & 2^{-1/2} \\ -2^{-1/2} & 2^{-1/2} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} x \\ y \end{vmatrix}$$

Veiem que la integral monocèntrica bielectrònica següent, no és invariant per la rotació d' eixos al utilitzar l' aproximació ZDO.

$$\{ss|p'_x p'_x\} = 1/2 \{ss|p_x p_x\} + \{ss|p_x p_y\} + 1/2 \{ss|p_y p_y\}$$

La integral $\{ss|p_x p_y\}$ s' anul·la i així no es compleix l' igualtat.

Per a solucionar aquest problema cal parametritzar aquestes integrals de tal manera que únicament depenguin de la naturalesa dels àtoms A i B en els que es troben els orbitals χ_μ i χ_ν .

Així

$$\{\mu\mu|vv\} = \gamma_{AB} \quad \mu \in A \text{ i } \nu \in B$$

$$i \quad \{\mu\mu|vv\} = \gamma_{AA} \quad \mu, \nu \in A$$

El valor de γ_{AB} representa el valor mig entre la repulsió electrostàtica de qualsevol electró en A i de qualsevol altre en B. Per a distàncies interatòmiques grans R_{AB} el valor γ_{AB} serà aproximadament igual a $1/R_{AB}$.

3.3.2. Parametrització del mètode MINDO/3

En la seva darrera i més aconseguida versió, denomi-

nada MINDO/3 la parametrització es concreta en els següents punts.

a) Les integrals bielectròniques monocèntriques de Coulomb i de bescanvi s' estimen a partir de dades espectrals segons el procediment d' Oleari (61), de manera independent.

$$\{\mu\nu|\mu\nu\} = h_{\mu\nu} \quad \mu, \nu \in A$$

$$\{\mu\mu|\nu\nu\} = g_{\mu\nu} \quad \mu \in A \text{ i } \nu \in B$$

b) Les integrals bielectròniques bicèntriques es fan dependre tan sols dels àtoms en que es troben els orbitals atòmics corresponents, és a dir

$$\{\mu\mu|\nu\nu\} = \gamma_{AB}$$

essent $\gamma_{AB} = f_1 (R_{AB})$ on f_1 és una funció apropiada, utilitzant-se en aquest mètode

$$f_1(R_{AB}) = e^2 (R_{AB}^2 + 0.25 (r_A + r_B)^2)^{-1/2}$$

essent $r_A = e^2 / g_A$ i $r_B = e^2 / g_B$

on g_A i g_B són els valors mitjos apropiats de les integrals de Coulomb monocèntriques $g_{\mu\nu}$ dels àtoms A i B respectivament.

c) Els elements matricials associats a l' operador del " core "

$$\hat{H} = -1/2 \nabla^2 - \sum_B \hat{V}_B$$

on \hat{V}_B és el potencial degut al nucli i a les capes internes de l' àtom B, es poden separar en dos termes:

- un pels elements diagonals

$$H_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} - \sum_{B \neq A} \{\mu|V_B|\mu\} \quad \mu \in A$$

on $U_{\mu\mu}$ és un terme monocèntric

el qual és basicament una quantitat atòmica, que s'ajusta a partir de dades espectrals

$$U_{\mu\mu} = \{\mu | (-1/2\nabla^2 - \hat{V}_A) | \mu \}, \quad U_{\mu\mu}^A = -PI_{\mu} - (Z_A^* - 1) ER$$

on ER representa tots els termes de repulsió electrònica.

El terme bicèntric V_{AB} es fa proporcional a γ_{AB} .

- un altre pels elements no diagonals

Si $\mu, \nu \in A$

$$H_{\mu\nu} = U_{\mu\nu} - \sum_{B \neq A} \{\mu | \hat{V}_B | \nu \}$$

En el cas en que χ_{μ} i χ_{ν} són funcions del tipus s, p, d,, $U_{\mu\nu}$ és zero per raons de simetria, quant als termes que resten, V_{AB} , per coherència a l'aproximació ZDO han d'ésser desestimats ja que hi ha el producte $\chi_{\mu}^{(s)} \chi_{\nu}^{(s)}$.

Si $\mu \in A$ i $\nu \in B$

$$H_{\mu\nu} = \{\mu | -1/2\nabla^2 - \hat{V}_A - \hat{V}_B | \nu \} - \sum_{B, A \neq C} \{\mu | \hat{V}_C | \nu \}$$

on el segon terme conté les integrals semblants a les de tres centres i dos electrons, que han estat desestimades degut a l'aproximació ZDO, i per tant, aquestes integrals també es rebutgen.

El primer terme s'aproxima mitjançant un paràmetre empíric, que es fa dependre de la naturalesa dels àtoms A i B, s'anomena integral de resonància $\beta_{\mu\nu}$, i ve a representar l'estabilització dels nivells energètics per trobar-se un electró simultàniament en el camp dels dos àtoms.

D'acord a una suggerència de Mülliken una expressió apropiada per $\beta_{\mu\nu}$ tindria la forma

$$\beta_{\mu\nu} = S_{\mu\nu} (I_{\mu} + I_{\nu}) f_2(R_{AB})$$

on f_2 és una funció de la distància internuclear.

En resum, pels elements matricials tenim

$$H_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} - \sum_{B \neq A} V_{AB} \quad \mu \in A$$

$$H_{\mu\nu} = 0 \quad \mu \neq \nu \quad \mu, \nu \in A$$

$$H_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu} \quad \mu \in A \text{ i } \nu \in B$$

Les integrals de solapament que sorgeixen en el càlcul de les integrals de resonància, s'obtenen analíticament a partir de la base d'orbitals atòmics considerats, constituïda per orbitals de Slater.

L'energia total d'una molècula ve donada per la suma de l'energia electrònica total i la suma de les repulsions nuclears

$$E_{\text{Tot}} = E_{\text{el}} + R_N = E_{\text{el}} + \sum_{A < B} \sum_B R_{N_{AB}}$$

essent $R_{N_{AB}}$ la repulsió entre el core de l'àtom A i el corresponent core del B.

En el cas del mètode MINDO/3, en lloc de la repulsió coulombiana normal, del tipus $Z_A Z_B / R_{AB}$ s'introdueix l'expressió

$$R_{N_{AB}} = Z_A Z_B (\gamma_{AB} + (e^2 R_{AB}^{-1} - \gamma_{AB}) f_3(R_{AB}))$$

Diverses funcions de prova han estat proposades i s'ha escollit finalment

$$f_2(R_{AB}) = B_{AB} \quad \text{i} \quad f_3(R_{AB}) = \exp(-\alpha_{AB} R_{AB})$$

on B_{AB} i α_{AB} són paràmetres característics dels àtoms A i B.

3.3.3. Aproximació H-E (Half electron)

Dewar va proposar una aproximació als mètodes restringits (RHF) per l'estudi d'estats doblats i triplets (62-

64). En aquesta aproximació es construeix una pseudocapa fictícia tancada en la qual un o més OM són ocupats per menys de dos electrons, basant-se en la informació del sistema continguda en la matriu de densitat.

En el cas d' un estat doblet la funció d' ona en el tractament restringit és del tipus

$$\Psi = (\phi_{1\alpha}(1)\phi_{1\beta}(2)\dots\phi_n\beta(2n)\phi_{n+1}\alpha(2n+1))$$

La matriu de densitat de primer ordre en capes obertes s' expressarà com

$$P(1';1) = n_i \sum_i \phi_i^*(1') \phi_i(1)$$

on n_i és el número d' ocupació dels OM corresponents, 2 per a tots, menys per $i = n$ que val 1.

En l' aproximació H-E el que es fa és emprar una funció del tipus de capes tancades

$$\Psi = (\phi_{1\alpha}\phi_{1\beta}\dots\phi_n\alpha\phi_n\beta)$$

De manera que per a un estat doblet el número d' ocupació de l' orbital $\phi_n\alpha$ i $\phi_n\beta$ valdrà 1/2, d' aquí el terme "mig electró".

Com que l' energia electrònica per a un sistema de capes tancades és

$$E_R = \sum_i 2 H_i + 1/2 \sum_{i,j} (2 J_{ij} - K_{ij})$$

a l' aproximació H-E, en la que la matriu de densitat ha estat modificada, es demostra fàcilment que l' energia del sistema pot ésser expressada en funció de la de capes tancades de la manera següent

$$E = E_R - 0.25 J_{nn}$$

Essent ϕ_n l'orbital molecular ocupat per un sol electró.

Cal advertir, però, que l'energia obtinguda d'aquesta manera no està minimitzada variacionalment, el que pot representar dificultats en segons quin tipus de càlculs.

4.- ADSORCIÓ SOBRE Hg.

RESÚLTATS

De l' estudi dels treballs previs, desenvolupats d' una banda per Dönhert i col. (1) emprant un ùnic àtom de mercuri com a model de superfície i d' altra banda per Siegemund (2) amb un model que consisteix de set àtoms de mercuri hom pot deduir el següent:

- La simulació de la superfície mitjantçant un ùnic àtom de mercuri no sembla prou representativa.

- En el càlcul EHT emprant mercuri, el valor de la constant de Wolfsberg i Helmholtz (37) és més operatiu quan és superior a 1.75, d' acord amb altres treballs sobre metalls de transició (52-54)

- Problema fonamental és el d' escollir la base pel mercuri, ja que els treballs d' Anders i col. (24,25) demostren que pel cas del W és necessari d' incloure els orbitals interns de l' última sots capa plena, si es volen obtenir corbes que donguin mínims d' energia en funció de la distància.

Per totes aquestes raons s' ha procedit a efectuar tota una sèrie de càlculs previs per a trobar els paràmetres òptims pel cas que considerem.

4.1.- Parametrització del mercuri

Per tal de procedir a la parametrització del mercuri en el mètode EHT, ha estat utilitzat el procediment emprat abans per Anders i col. (24,25) de tal manera que s' executaren càlculs pels sistemes diatòmics Hg-Hg i Hg-H tot variant les condicions de la manera següent:

a) La utilització de dues bases diferents, en un cas la base 5d,6s,6p, prenent com a exponents de Slater els donats per Clementi (48,49) pels orbitals 6s i 6p i les funcions multi-z de Basch i col. (65) pels orbitals 5d; i en un altre cas emprant tan sols els orbitals de valència, val a dir, els 6s,6p.

b) diferents valors del paràmetre K, fixats a 1.75,

1.95, i 2.20

c) Diferents valors per a les integrals coulombiques vistes les diferents possibilitats que ens oferia la bibliografia. Com que els paràmetres de Siegemund (2) porten a una distribució simètrica de càrregues i ordres d' enllaç entre els àtoms, el que no s' aconsegueix amb uns paràmetres qualsevols, vam fer un càlcul IEHT per a intentar minimitzar les càrregues sobre els àtoms i els paràmetres així obtinguts difereixen molt poc dels proposats per Siegemund.

Els diferents conjunts de paràmetres utilitzats es mostren a la Taula 4-I, i els resultats obtinguts es recullen a les Taules 4-II a 4-IX i a les figures 4-II a 4-XVII.

De l' anàlisi d' aquests resultats hom pot observar que per a la molècula diatòmica Hg-Hg no apareix mínim en cap de les dues bases pels diferents valors de K i pels diferents jocs de paràmetres emprats. Aquests resultats són coherents amb l' experiència, donat que no és coneix experimentalment aquesta espècie. El mercuri en forma vapor té caràcter monoatòmic.

Pel que fa al càlcul per a la molècula diatòmica Hg-H tant sols és possible d' obtenir un mínim quan la base emprada no conté els orbitals interns (5d) i el valor de K és 2.20, en qualsevol dels dos conjunts de paràmetres emprats per estimar les integrals coulombiques.

Cal afegir, a més, que no és possible d' obtenir mínim quan el càlcul es IEHT, tot i fent la correcció del nivell d' energia zero (55). Això és degut possiblement a que si bé el mètode EHT sobreestima les càrregues localitzades el mètode IEHT les sotestima.

La predicció d' una molècula diatòmica Hg-H amb una distància internuclear d' equilibri aproximada de 0.21 nm concorda amb l' existència d' un agregat amb aquesta estequiometria (57) i que és estable a baixes temperatures, d'

TAULA 4-I.- Conjunts de paràmetres emprats.

VOIF

Orbital	Param 1 (eV)	Param 2 (eV)
5d	- 17.27	- 17.27
6s	- 7.685	- 8.0
6p	- 3.47	- 3.7

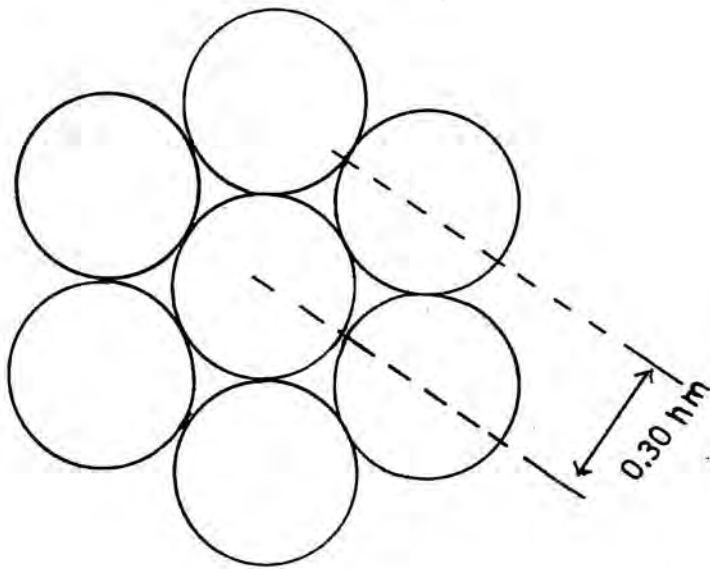
VALORS DE K

$$K = 1.75, 1.95, 2.20$$

FUNCIONS DE BASE

Atom	Orbital	Exp. Slater	Cocf. Slater	Orb. Slater
Hg	5d	11.578	0.1508	3d
		6.003	- 0.4322	4d
		3.409	0.6205	5d
		1.604	0.5503	5d
	6s	1.8580	1.0	6s
	6p	1.0360	1.0	6p
H	1s	1.0	1.0	1s

Figura 4-I



Model -mpret de superficie de mercuri

Taules 4-II a 4-V.- Corresponen als càlculs per el sistema diatòmic Hg-H.

Figures 4-II a 4-IX.- Corresponen als càlculs per el sistema diatòmic Hg-H

TAULA 4-II.- Càlculs EHT pel sistema HG-H (amb inc. orbitals interns)

d (Å)	E_{total} (Param 1)	E_{Total} (Param 2)
K = 2.20		
2.7	- 207.0932	- 207.6338
2.5	- 206.8819	- 207.4714
2.3	- 206.7269	- 207.3648
2.1	- 206.6548	- 207.3360
1.9	- 206.6645	- 207.3799
1.7	- 206.7258	- 207.4663
1.5	- 206.7950	- 207.5556
K = 1.95		
2.7	- 206.2651	- 206.7479
2.5	- 205.9430	- 206.3759
2.3	- 205.7384	- 206.0271
2.1	- 205.1024	- 205.7473
1.9	- 204.8354	- 205.5604
1.7	- 204.7223	- 205.4609
1.5	- 204.6468	- 205.4265
K = 1.75		
2.7	- 205.9020	- 206.3300
2.5	- 205.3809	- 205.8122
2.3	- 204.7374	- 205.2702
2.1	- 204.1692	- 204.7694
1.9	- 203.6969	- 204.3602
1.7	- 203.3503	- 204.0756
1.5	- 203.1266	- 203.9142

TAULA 4-III.- Càlculs IEHT pel sistema Hg-H (amb inc. orbitals interns)

d (Å)	E_{total} (Param 1)	E_{total} (Param 2)
K = 2.20		
2.7	- 203.7198	- 204.4682
2.5	- 203.9725	- 204.7243
2.3	- 204.2592	- 205.0255
2.1	- 204.5853	- 205.3600
1.9	- 204.9236	- 205.6990
1.7	- 205.2341	- 206.0015
1.5	- 205.4727	- 206.2223
K = 1.95		
2.7	- 202.6906	- 203.3829
2.5	- 202.7412	- 203.4536
2.3	- 202.8199	- 203.5533
2.1	- 202.8977	- 203.6400
1.9	- 203.0824	- 203.8270
1.7	- 203.1610	- 203.9324
1.5	- 203.2720	- 204.0451
K = 1.75		
2.7	- 202.0101	- 202.6747
2.5	- 201.7432	- 202.6056
2.3	- 201.8256	- 202.5253
2.1	- 201.7337	- 202.4594
1.9	- 201.6915	- 202.4372
1.7	- 201.6602	- 202.4252
1.5	- 201.6520	- 202.4361

TAULA 4-IV.- Càlculs EHT pel sistema Hg-H (sense inc. orbitals interns)

a (Å)	E_{total} (Param 1)	E_{total} (Param 2)
K = 2.20		
2.7	- 35.7102	- 36.1612
2.5	- 35.7421	- 36.2096
2.3	- 35.7602	- 36.2443
2.1	- 35.7672	- 36.2671
1.9	- 35.7653	- 36.2798
1.7	- 35.7528	- 36.2797
1.5	- 35.7214	- 36.2578
K = 1.95		
2.7	- 34.9746	- 35.3767
2.5	- 34.9019	- 35.3174
2.3	- 34.8032	- 35.2333
2.1	- 34.6861	- 35.1293
1.9	- 34.5577	- 35.0140
1.7	- 34.4276	- 34.8953
1.5	- 34.2980	- 34.7748
K = 1.75		
2.7	- 34.5912	- 34.9524
2.5	- 34.4482	- 34.8188
2.3	- 34.2972	- 34.6481
2.1	- 34.0541	- 34.4456
1.9	- 33.9220	- 34.2239
1.7	- 33.5385	- 34.0000
1.5	- 33.2672	- 33.7865

TAULA 4-V.- Cálculs IEHT pel sistema Hg-H (sense inc. orbitals interns)

d (Å)	E_{total} (Param 1)	E_{total} (Param 2)
K = 2.20		
2.7	- 26.6495	- 27.5534
2.5	- 27.0908	- 27.9617
2.3	- 27.5220	- 28.3668
2.1	- 27.9597	- 28.8926
1.9	- 28.3815	- 29.2247
1.7	- 28.7569	- 29.6092
1.5	- 29.9543	- 29.9167
K = 1.95		
2.7	- 25.6332	- 26.5297
2.5	- 25.8892	- 26.7819
2.3	- 26.1582	- 27.0567
2.1	- 26.4706	- 27.4007
1.9	- 26.7344	- 27.5775
1.7	- 26.9826	- 27.9402
1.5	- 27.1924	- 28.1169
K = 1.75		
2.7	- 24.8962	- 25.7555
2.5	- 25.0242	- 25.8906
2.3	- 25.1582	- 26.0306
2.1	- 25.3050	- 26.1844
1.9	- 25.4686	- 26.3504
1.7	- 25.6297	- 26.5148
1.5	- 25.7677	- 26.5648

Figura 4-II

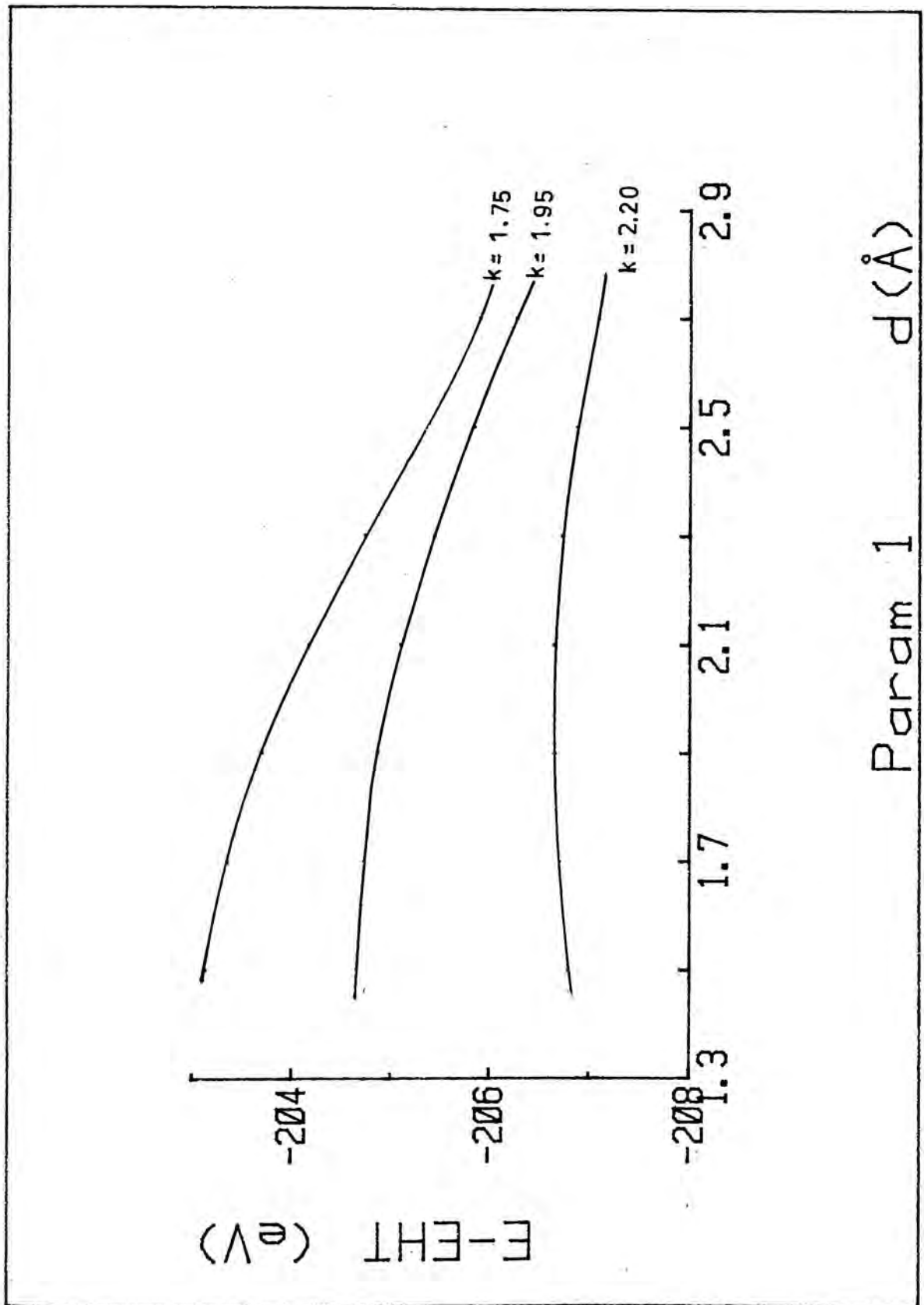


Figura 4-III

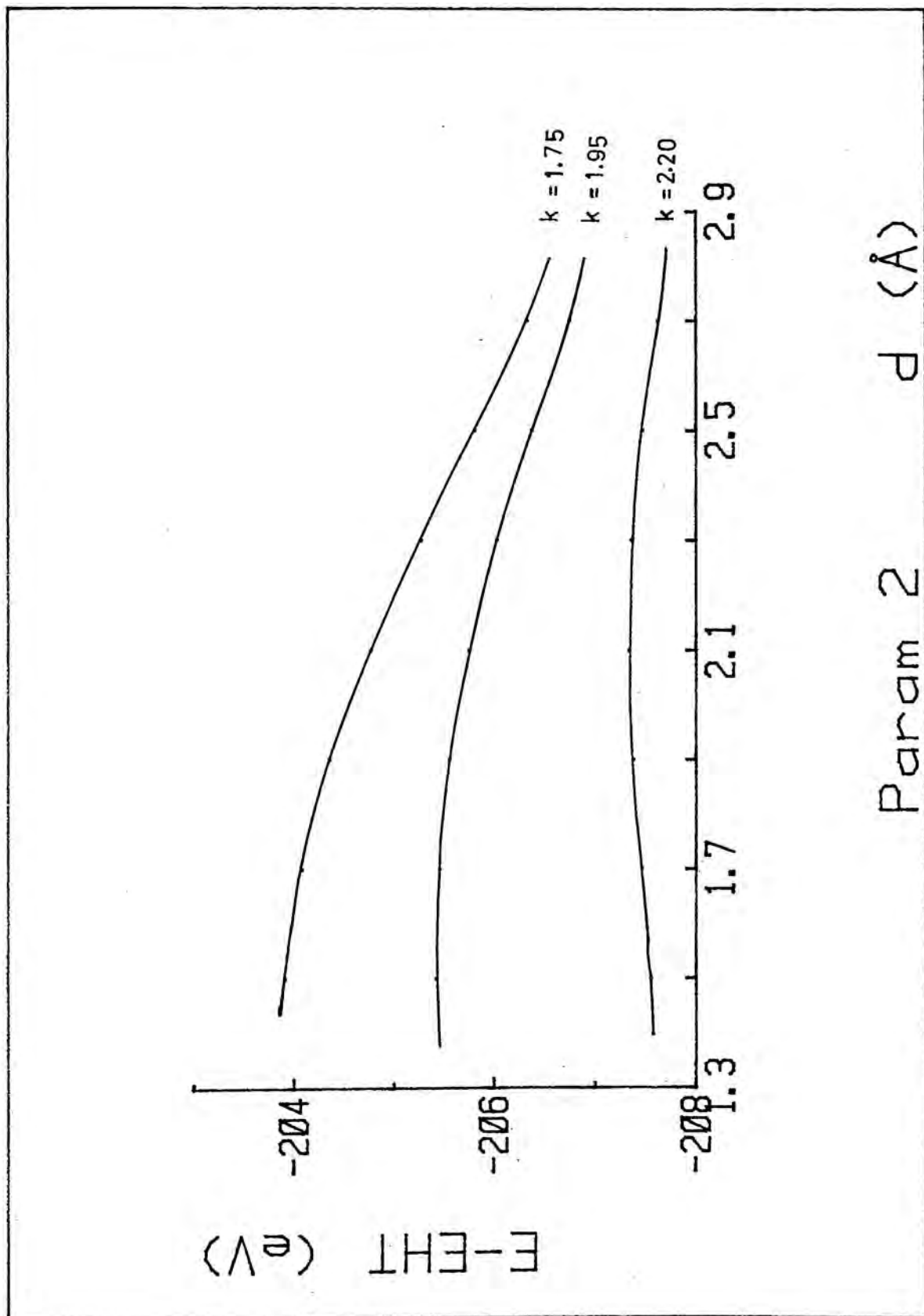


Figura 4-IV

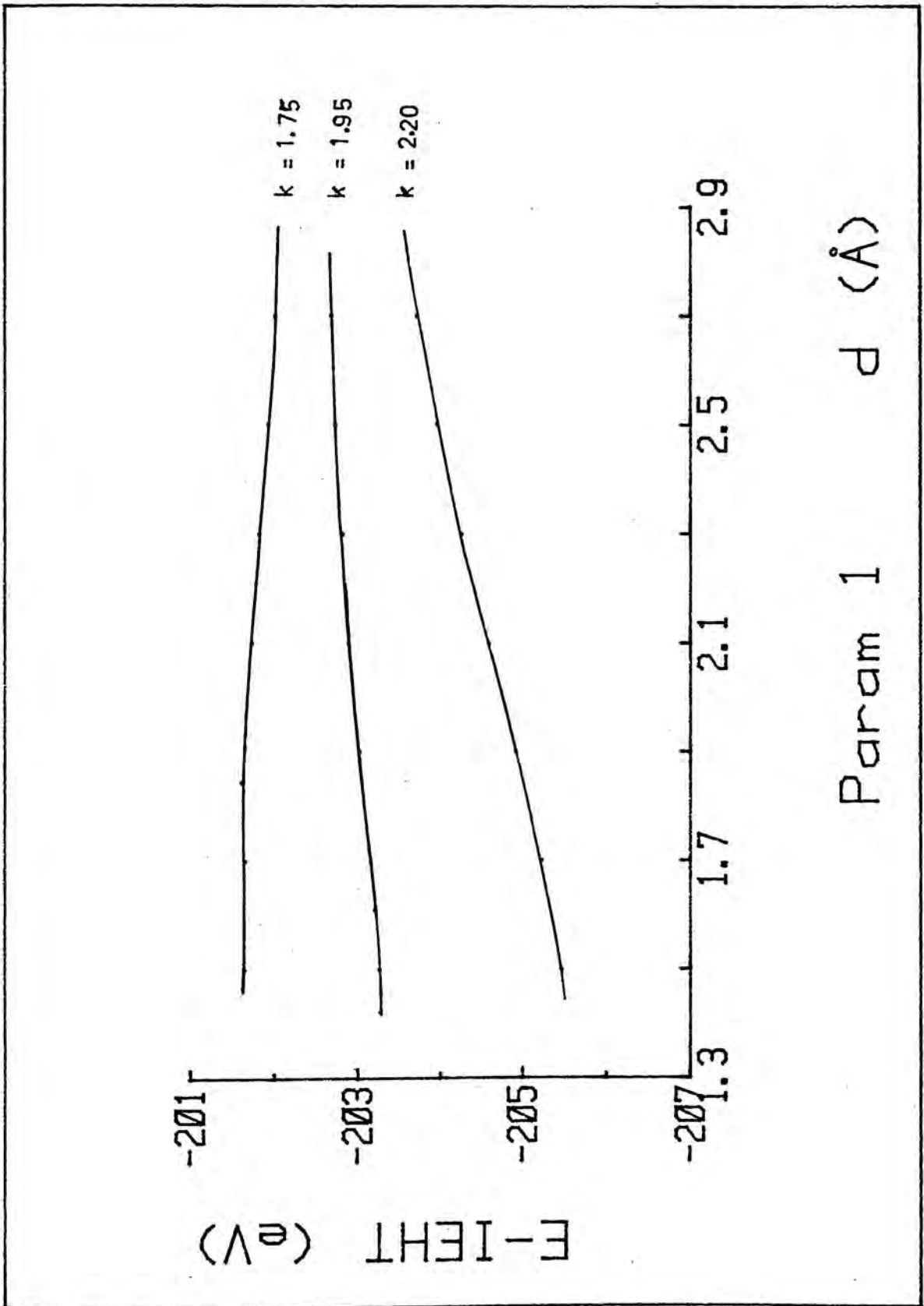


Figura 4-V

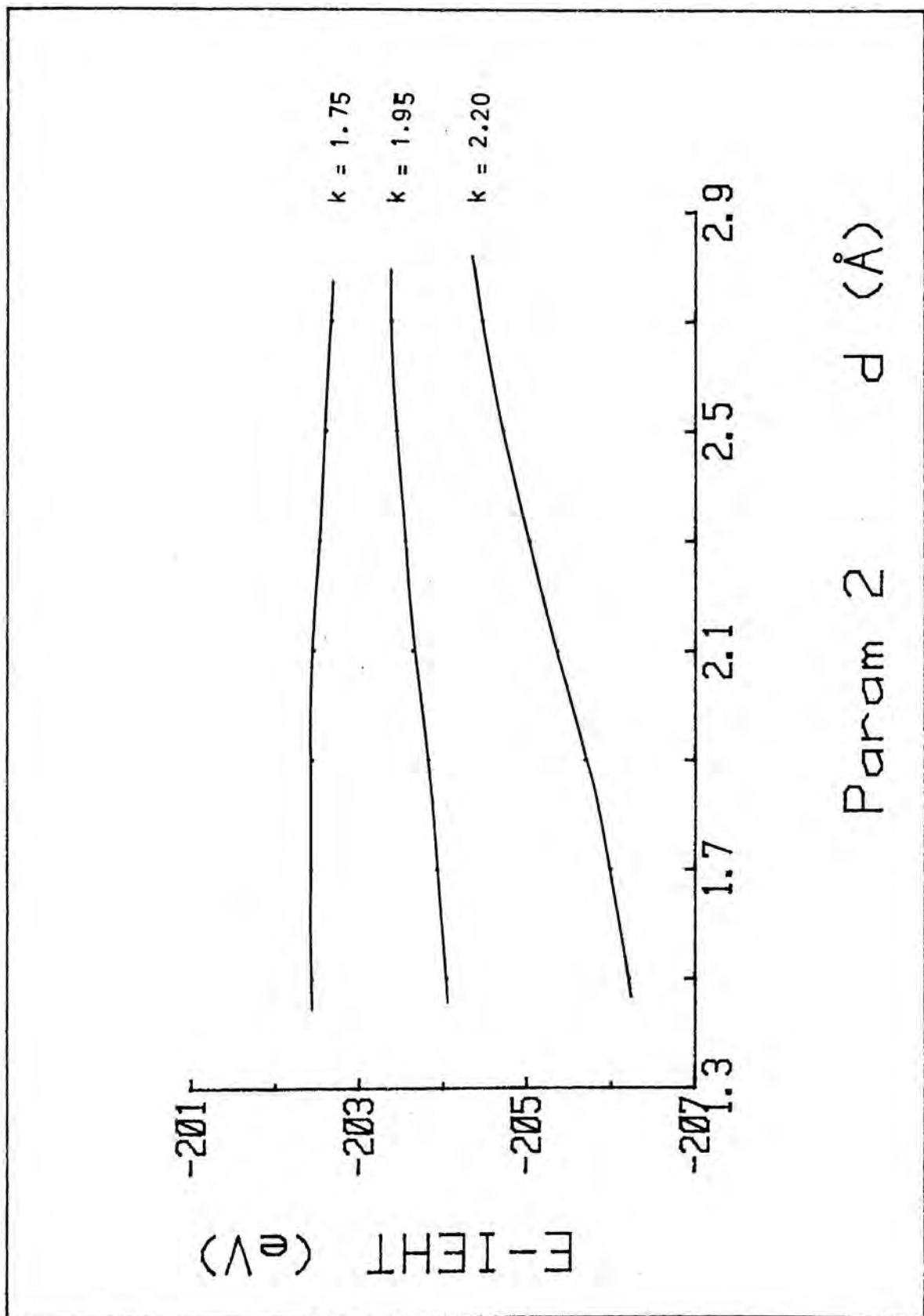


Figura 4-VI

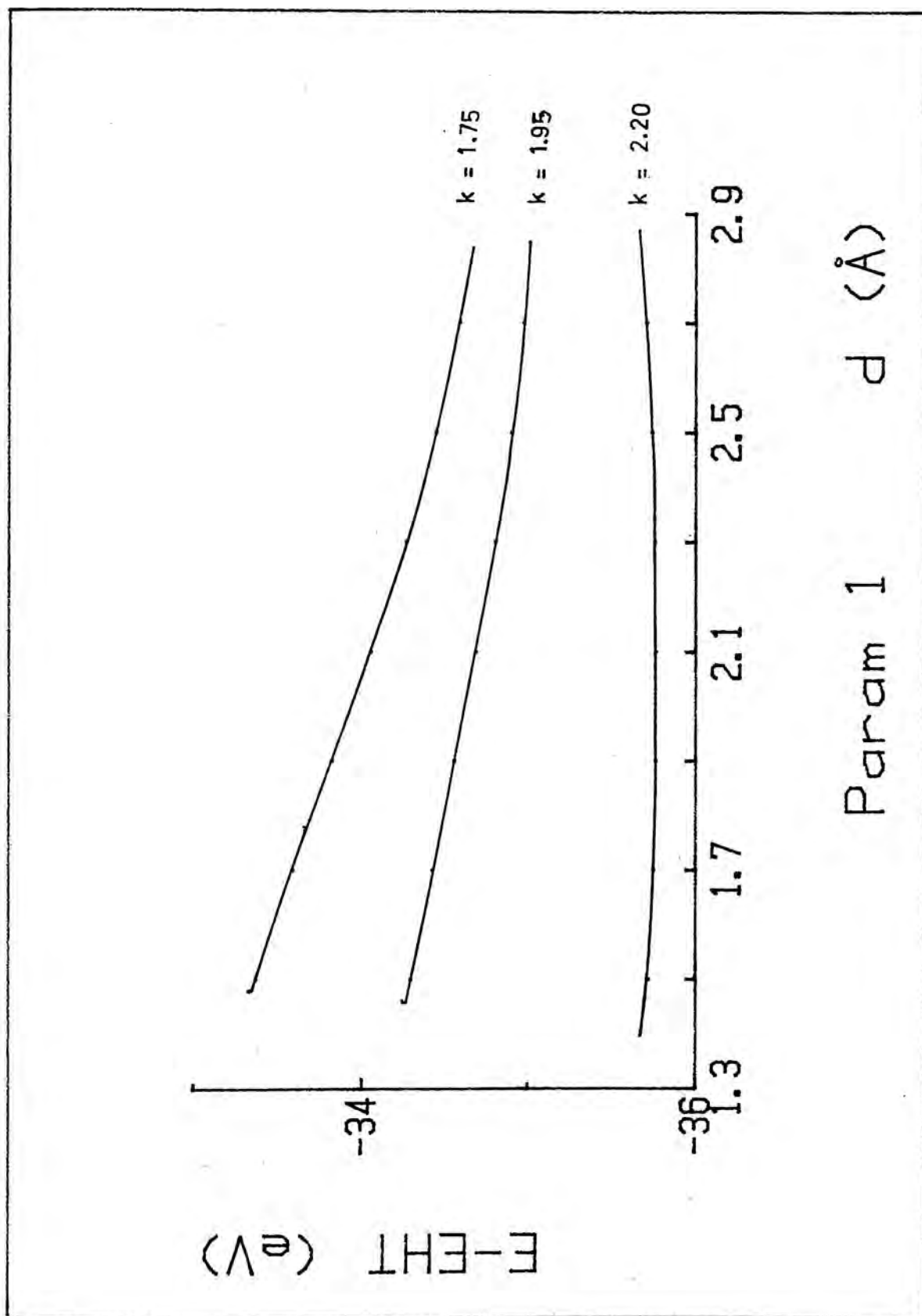


Figura 4-VII

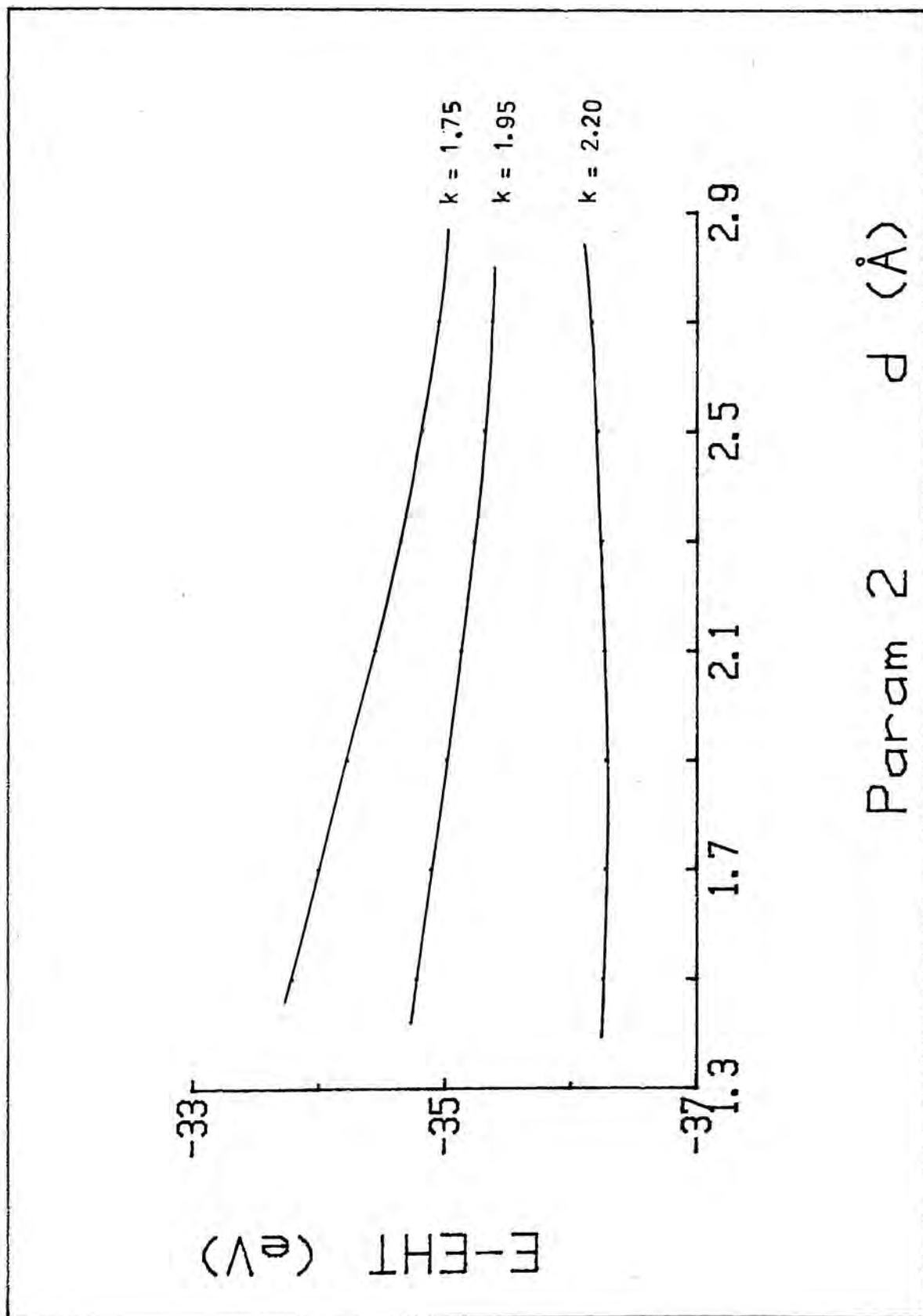


Figura 4-VIII

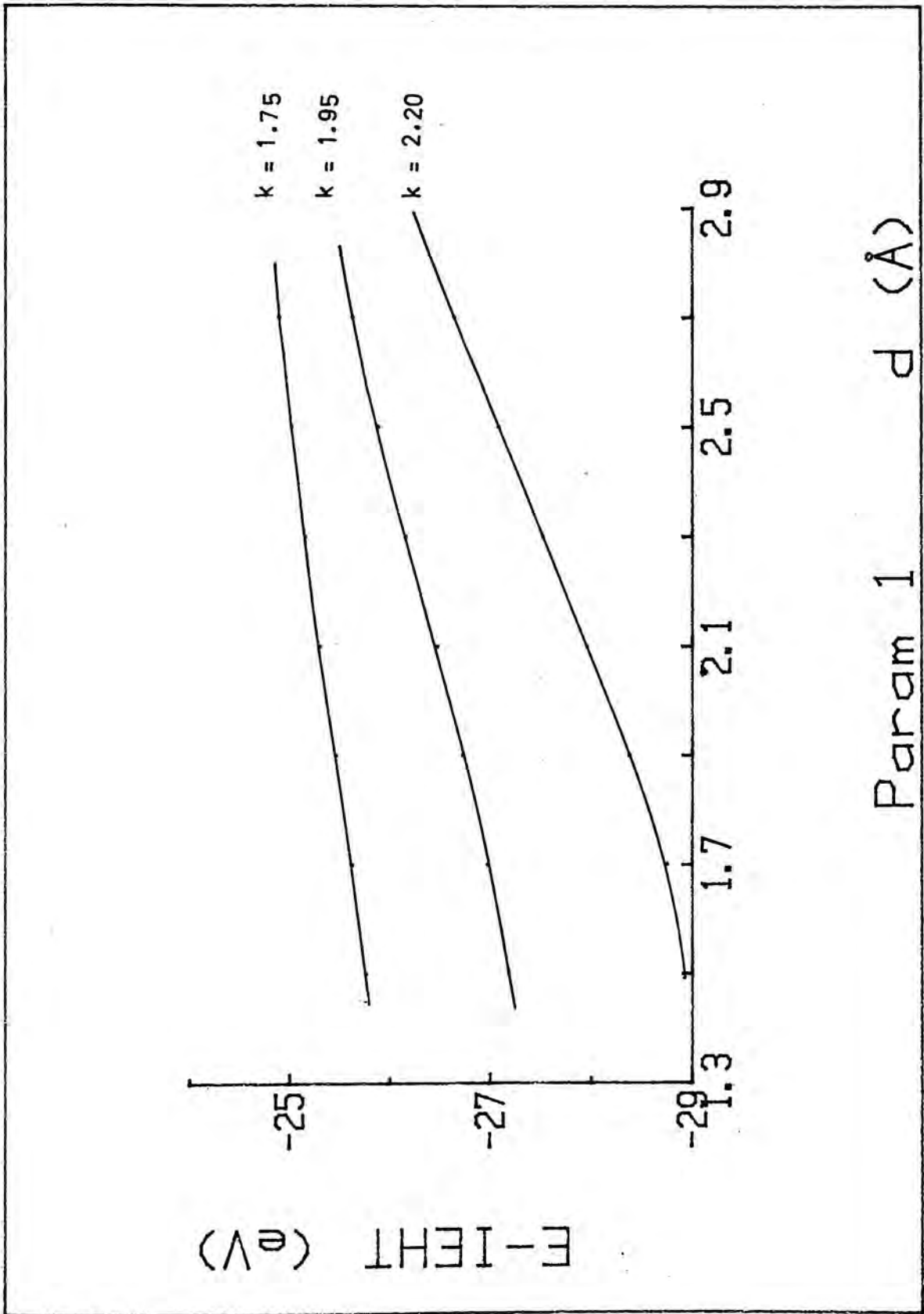
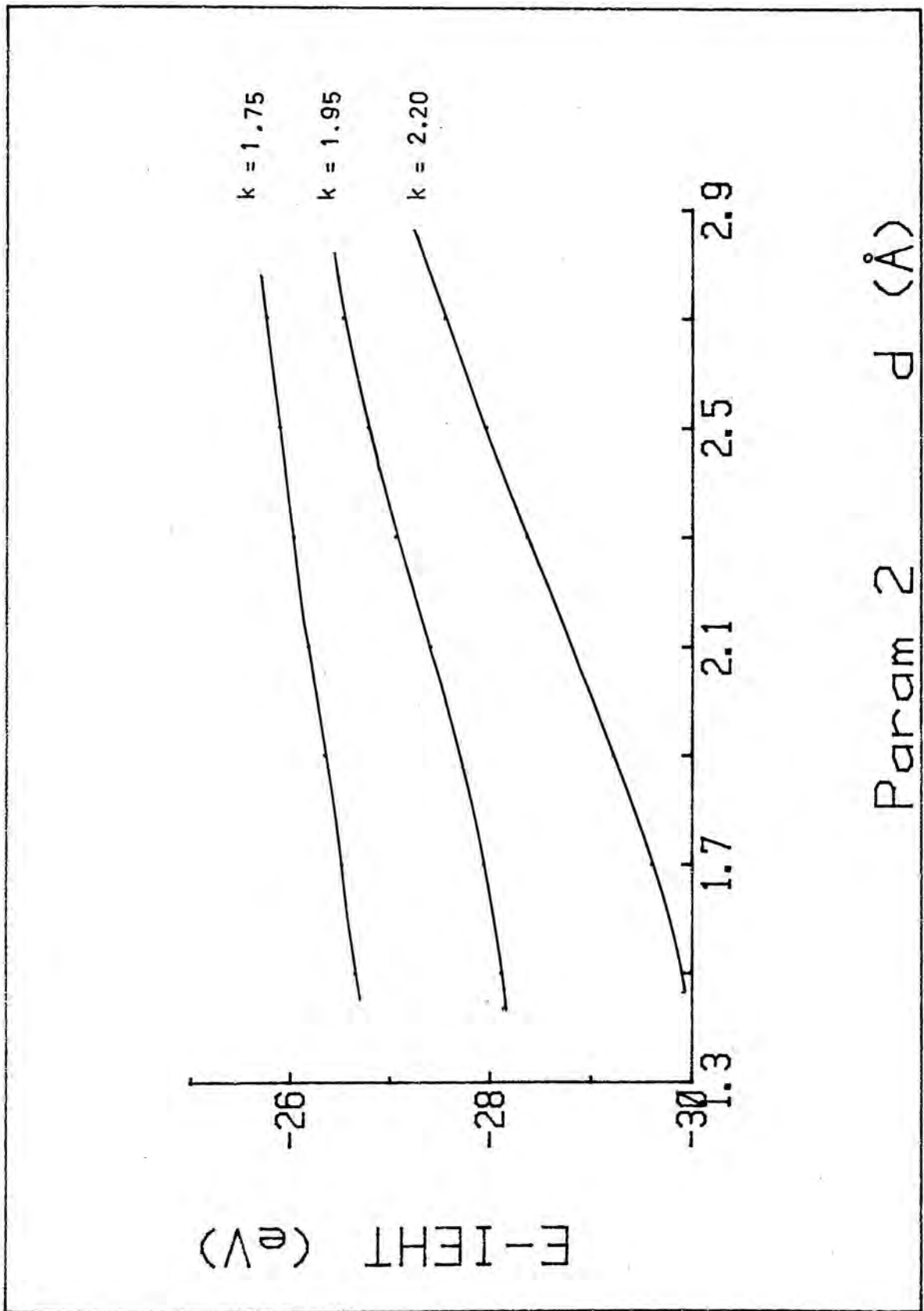


Figura 4-IX



Taules 4-VI a 4-IX.- Corresponen als càlculs pel sistema diatòmic Hg-Hg.

Figures 4-X a 4-XVII.- Corresponen als càlculs pel sistema diatòmic Hg-Hg.

TAULA 4-VI.- Càlculs EHT pel sistema Hg-Hg (amb inc. orbitals interns)

d (Å)	E_{total} (Param 1)	E_{total} (Param 2)
K = 2.20		
3.5	- 375.7908	- 377.7480
3.3	- 374.6243	- 376.7024
3.1	- 373.6125	- 375.3799
2.9	- 371.9595	- 373.7388
2.7	- 369.9917	- 371.7612
2.5	- 367.6111	- 369.3779
K = 1.95		
3.5	- 374.6895	- 376.3726
3.3	- 373.6973	- 375.3779
3.1	- 372.4897	- 374.1687
2.9	- 371.0498	- 372.7268
2.7	- 369.3755	- 371.0500
2.5	- 367.4297	- 369.1009
K = 1.75		
3.5	- 373.0523	- 375.5913
3.3	- 372.0538	- 374.6599
3.1	- 371.0431	- 373.5605
2.9	- 370.6923	- 372.2927
2.7	- 369.2700	- 370.8640
2.5	- 367.6577	- 369.2549

TAULA 4-VII.- Càlculs IEHT pel sistema Hg-Hg (amb inc. orbitals interns)

d (Å)	E_{total} (Param 1)	E_{total} (Param 2)
K = 2.20		
3.5	- 375.7925	- 377.7480
3.3	- 374.6255	- 376.7024
3.1	- 373.5125	- 375.3799
2.9	- 371.9695	- 373.7388
2.7	- 369.9917	- 371.7612
2.5	- 367.6111	- 369.3774
K = 1.95		
3.5	- 374.6895	- 376.3726
3.3	- 373.6973	- 375.3799
3.1	- 372.4997	- 374.1687
2.9	- 371.0498	- 372.7268
2.7	- 369.3755	- 371.0500
2.5	- 367.4297	- 369.1005
K = 1.75		
3.5	- 373.0500	- 375.5913
3.3	- 373.0539	- 374.6599
3.1	- 371.9471	- 375.5605
2.9	- 370.5697	- 372.2927
2.7	- 369.2715	- 370.8640
2.5	- 367.6397	- 369.2549

TAULA 4-VIII.- Càlculs EHT pel sistema Hg-Hg (sense inc. orbitals interns)

d (Å)	E_{total} (Param 1)	E_{total} (Param 2)
K = 2.20		
3.5	- 34.1155	- 35.8642
3.3	- 34.2038	- 36.0562
3.1	- 34.4680	- 36.2228
2.9	- 34.6111	- 36.3670
2.7	- 34.7336	- 36.4894
2.5	- 34.8377	- 36.5925
K = 1.95		
3.5	- 32.5641	- 34.2480
3.3	- 32.6463	- 34.3282
3.1	- 32.7085	- 34.3872
2.9	- 32.7533	- 34.4277
2.7	- 32.7820	- 34.4512
2.5	- 32.7957	- 34.4598
K = 1.75		
3.5	- 31.4758	- 33.1188
3.3	- 31.4688	- 33.1051
3.1	- 31.4434	- 33.0719
2.9	- 31.4024	- 33.0218
2.7	- 31.3475	- 32.9570
2.5	- 31.2811	- 32.8000

TAULA 4-IX.- Càlculs IEHT pel sistema Hg-Hg (sense inc. orbitals interns)

d (Å)	E_{total} (Param 1)	E_{total} (Param 2)
$K = 2.20$		
3.5	- 34.1155	- 35.8642
3.3	- 34.3038	- 35.0562
3.1	- 34.4681	- 36.2228
2.9	- 34.6111	- 36.3670
2.7	- 34.7337	- 36.4894
2.5	- 34.8273	- 36.5925
$K = 1.95$		
3.5	- 32.5641	- 34.2480
3.3	- 32.6463	- 34.3282
3.1	- 32.7035	- 34.3872
2.9	- 32.7553	- 34.4277
2.7	- 32.7920	- 34.4512
2.5	- 32.7967	- 34.4598
$K = 1.75$		
3.5	- 31.4770	- 33.1188
3.3	- 31.4689	- 33.1051
3.1	- 31.4435	- 33.0710
2.9	- 31.4024	- 33.0218
2.7	- 31.3475	- 32.9570
2.5	- 31.2812	- 32.8900

Figura 4-X

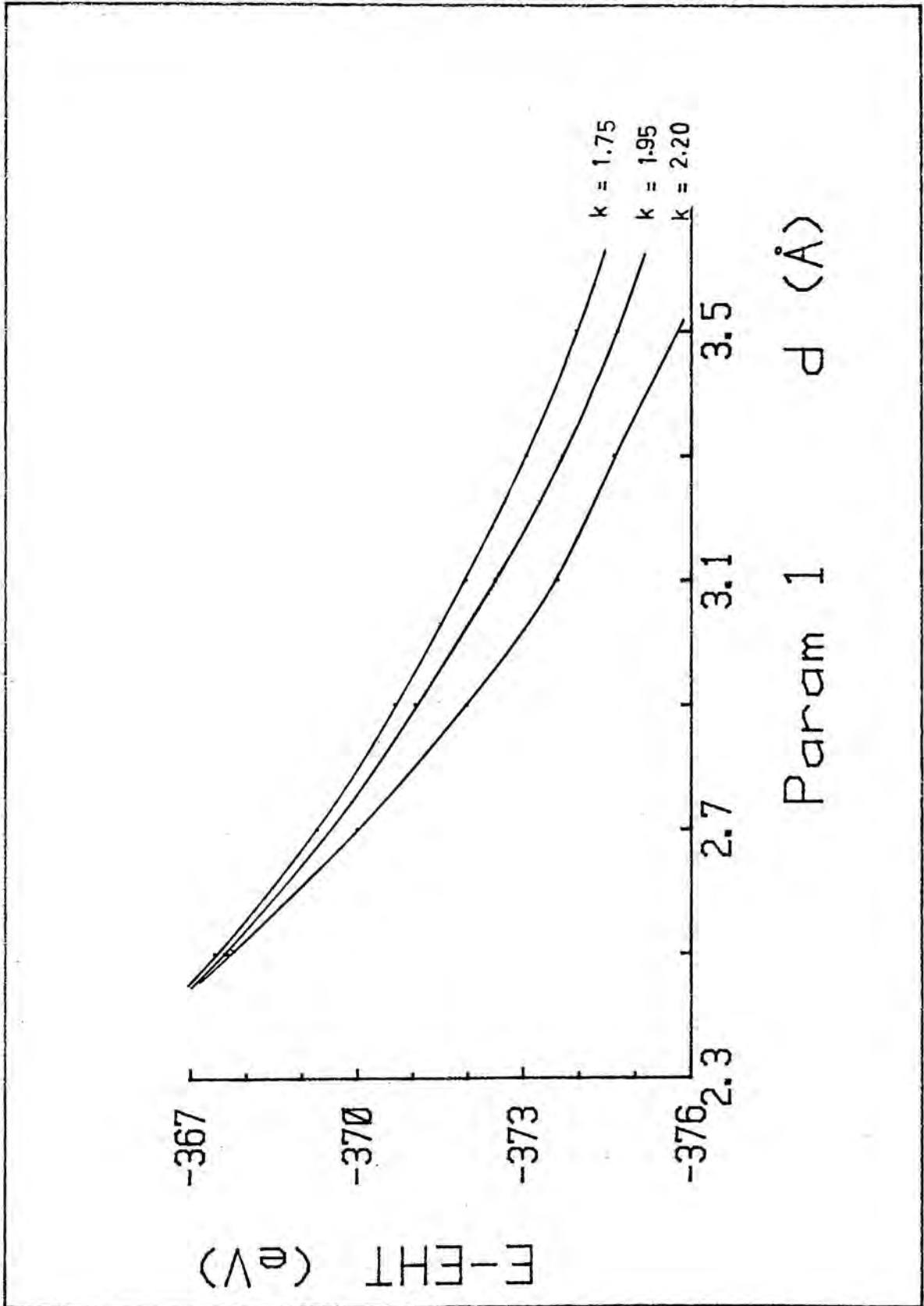


Figura 4-XI

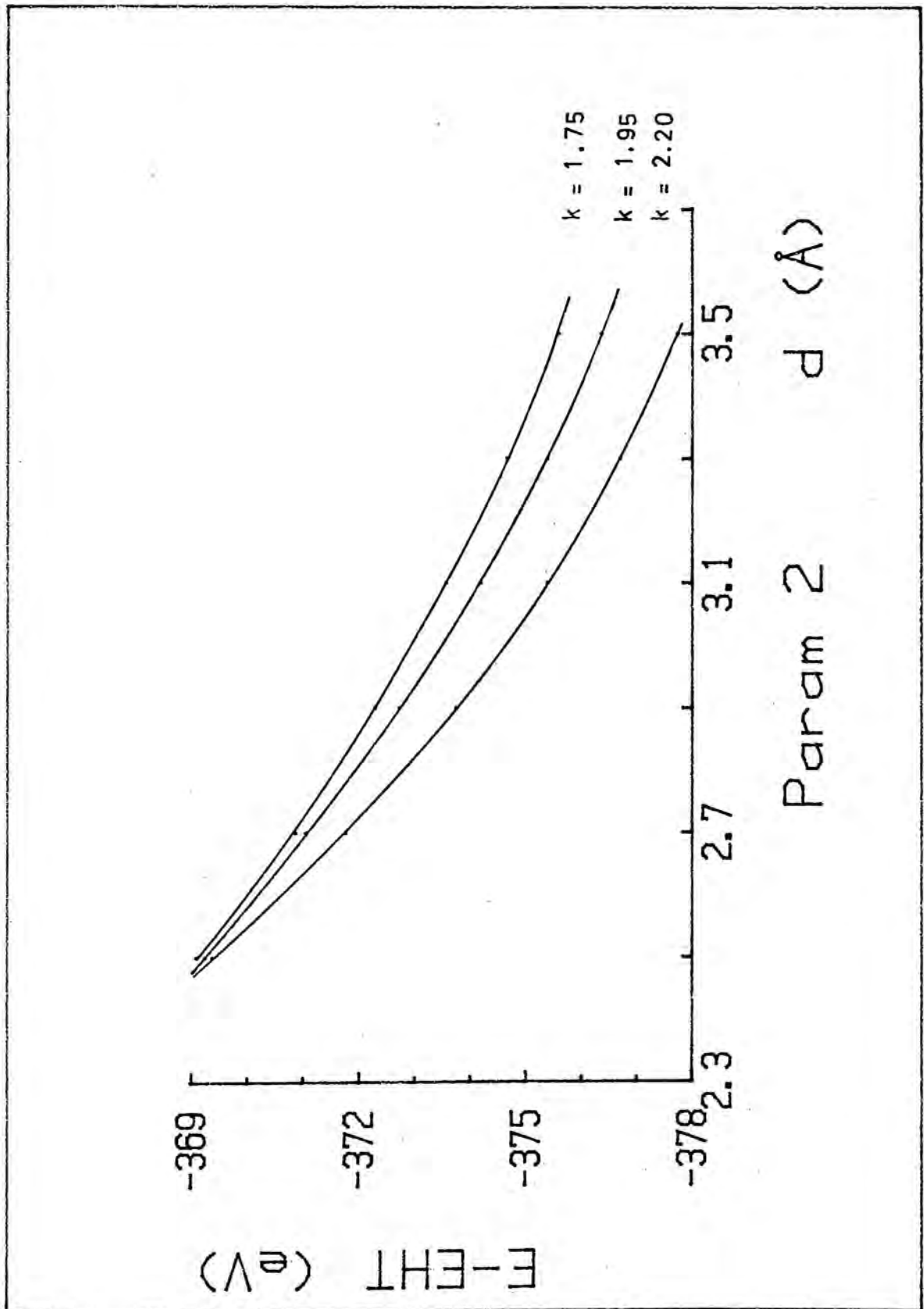


Figura 4-XII

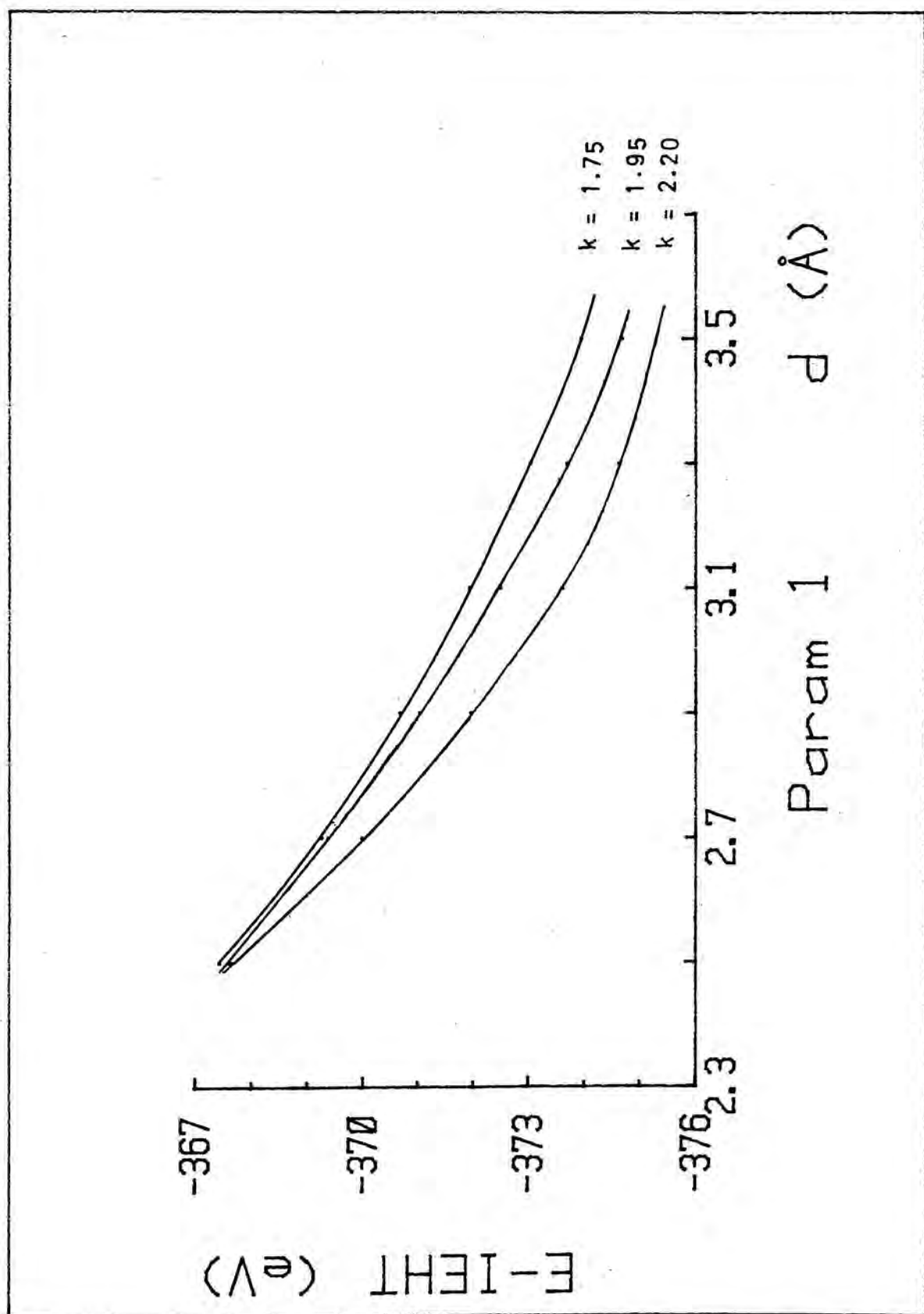


Figura 4-XIII

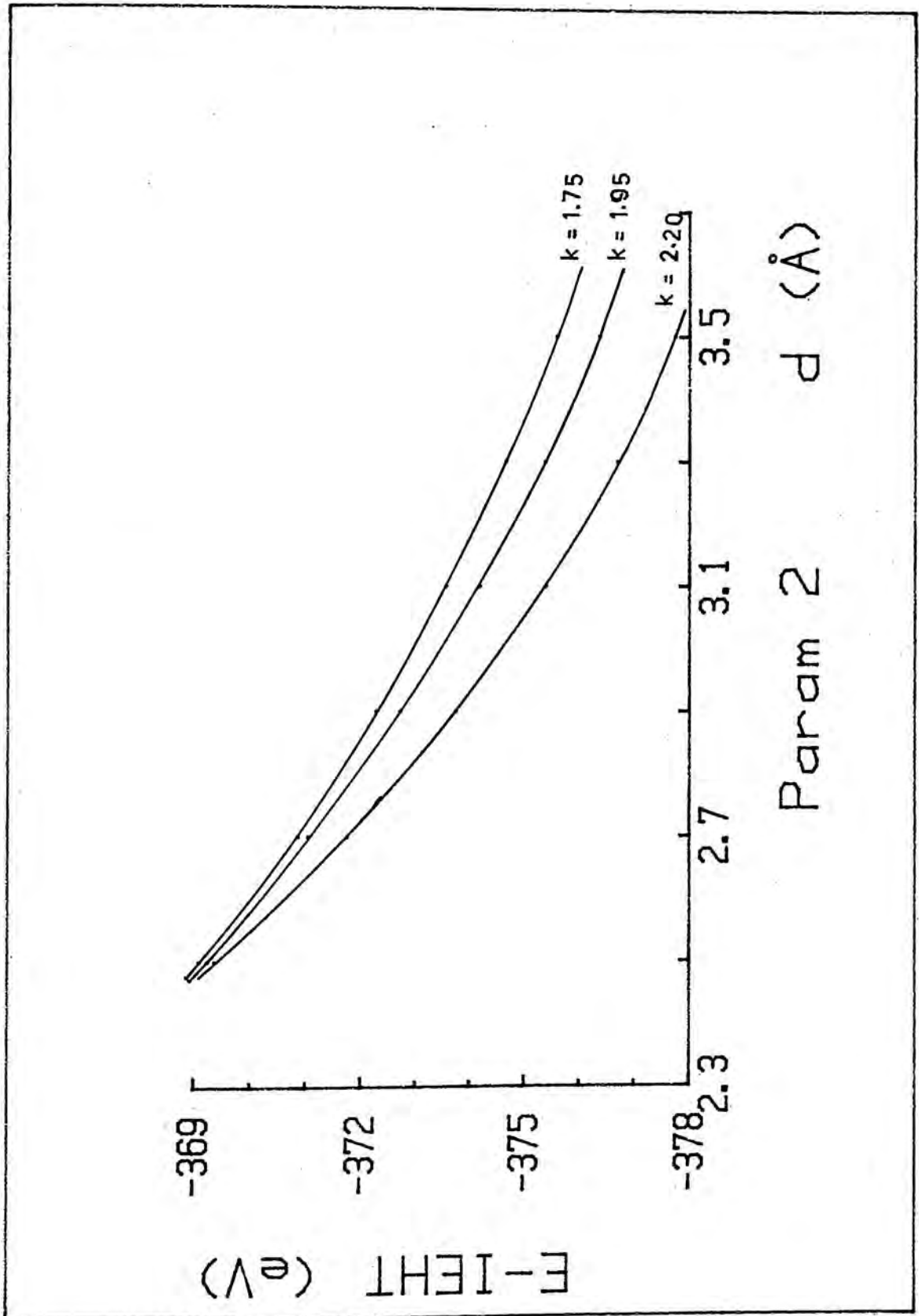


Figura 4-XIV

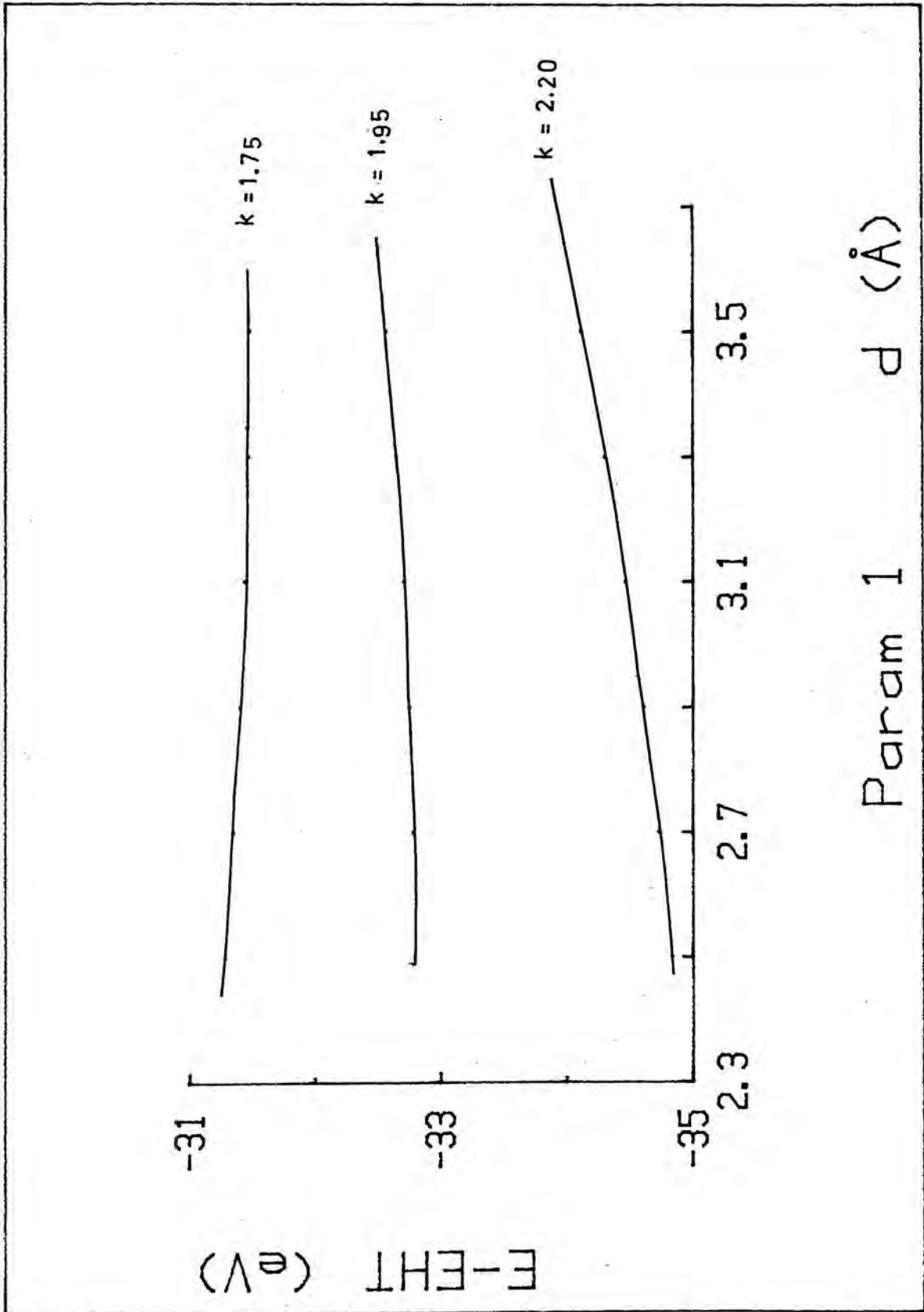


Figura 4-XV

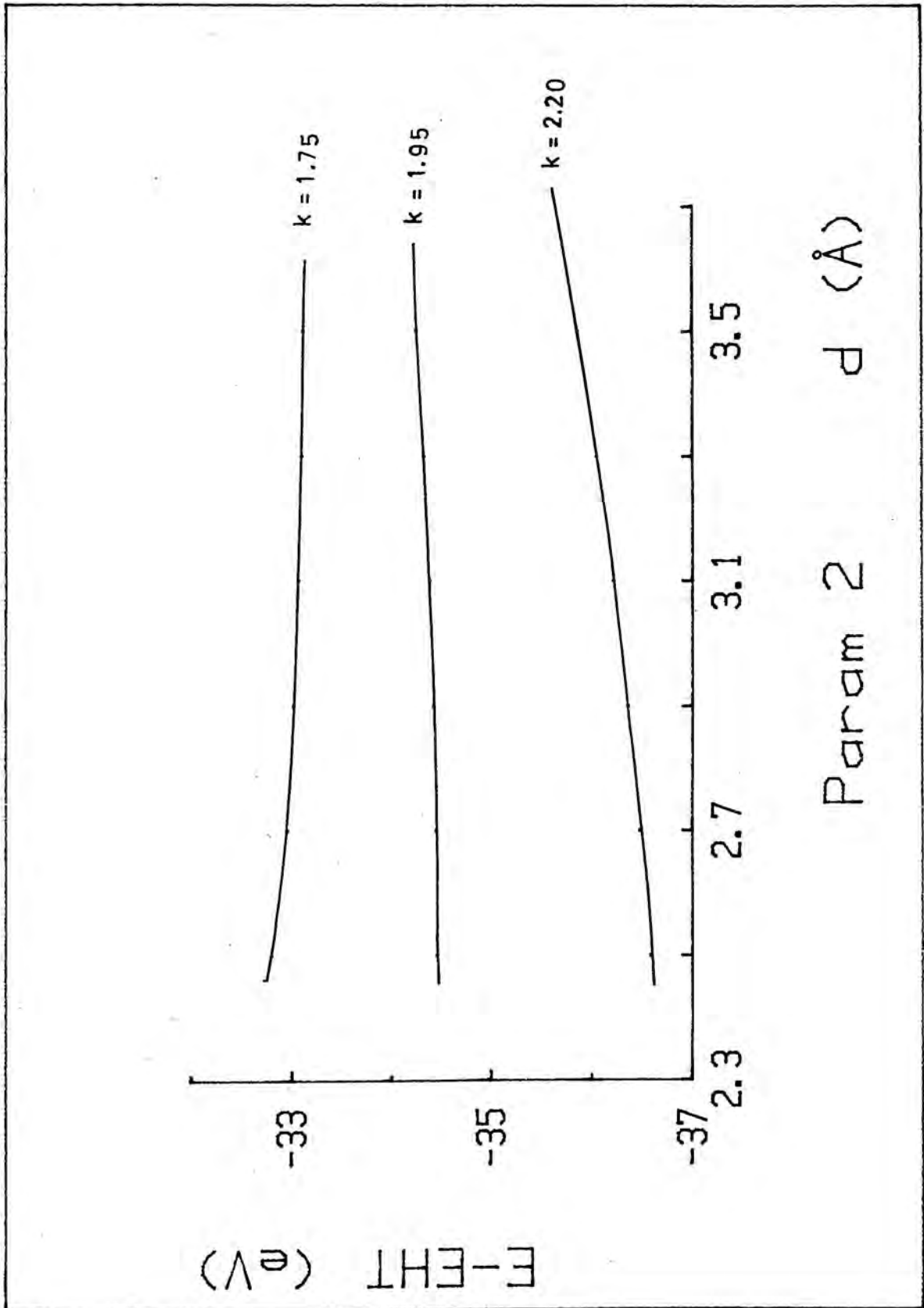


Figura 4-XVI

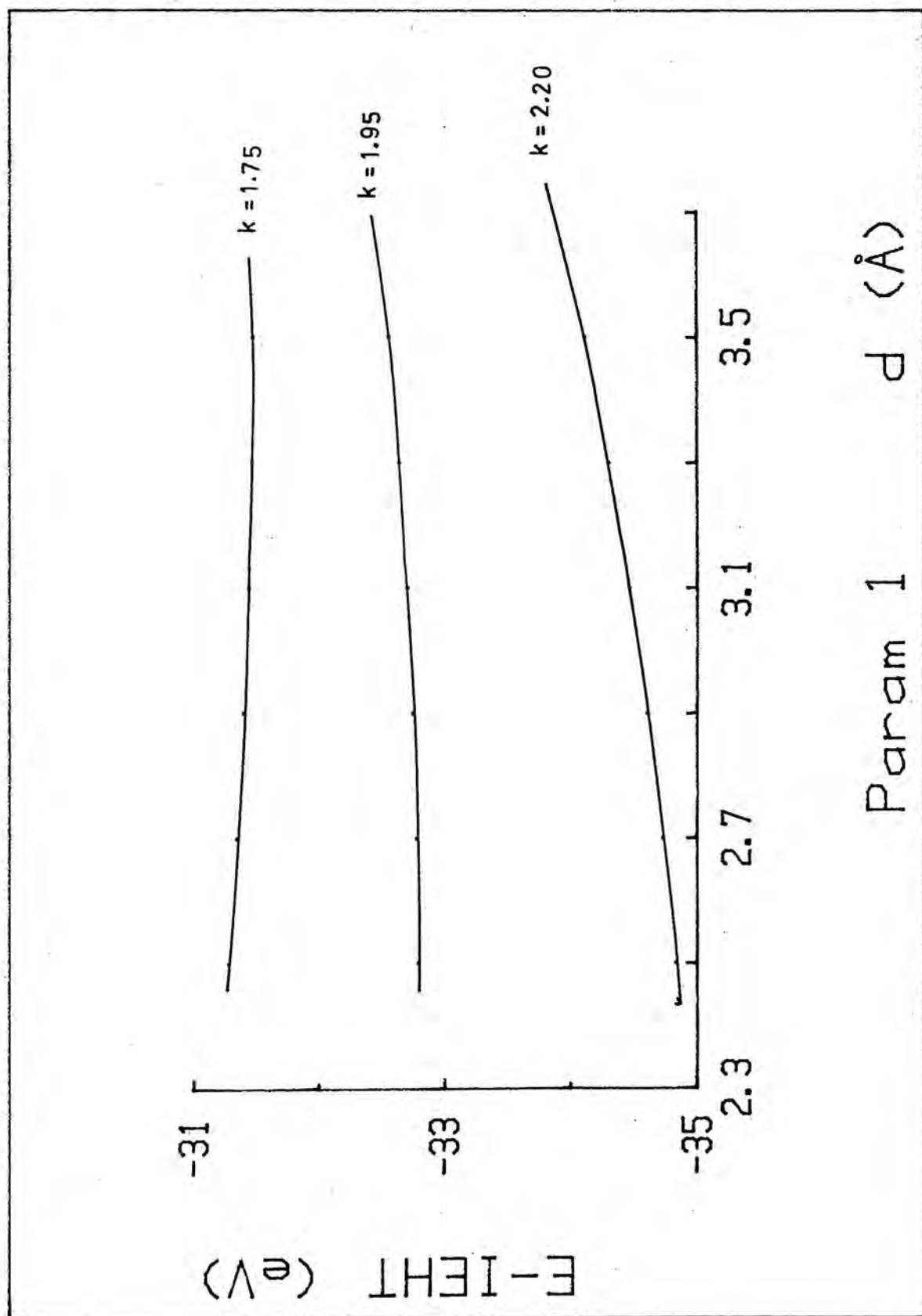
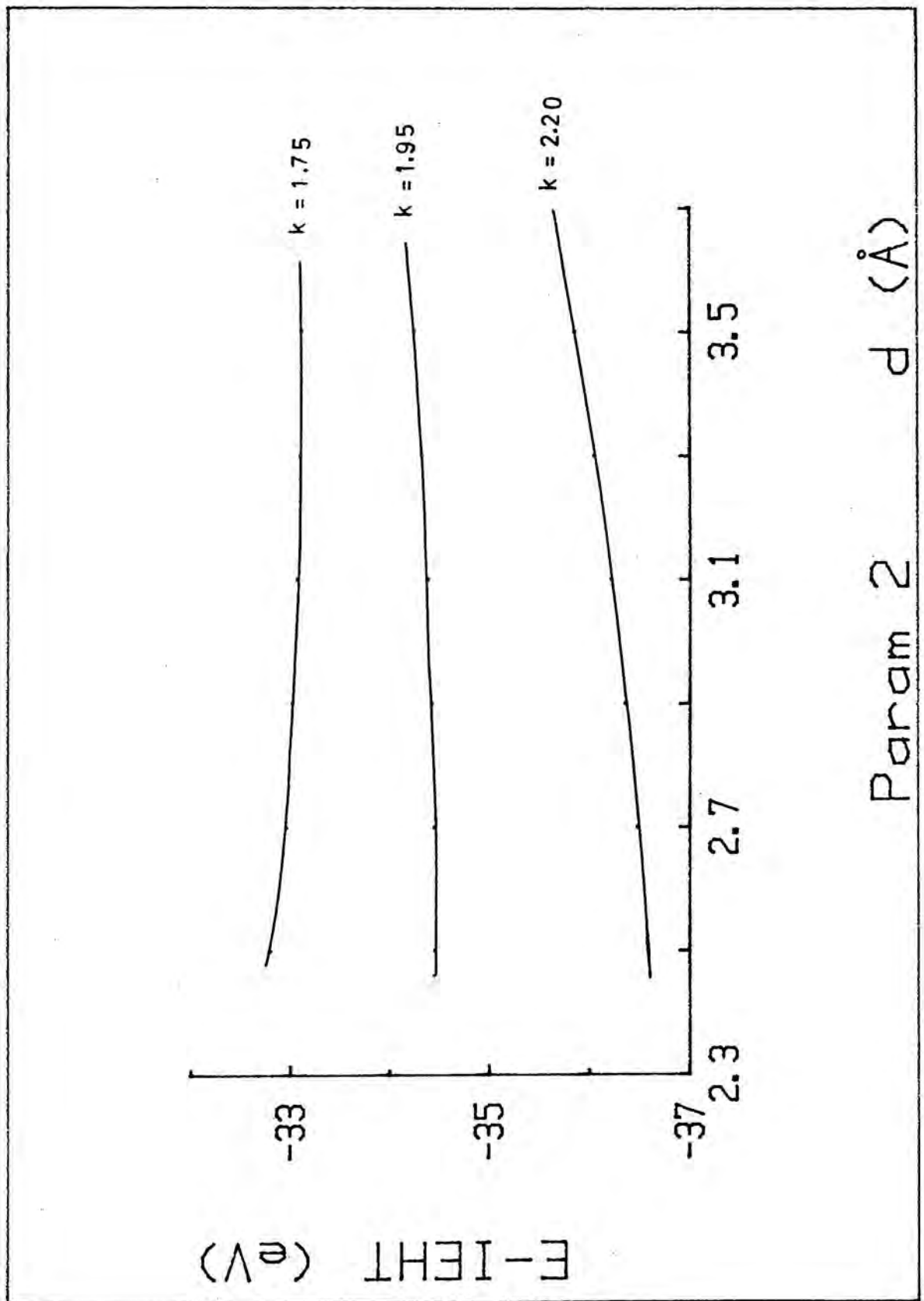


Figura 4-XVII



on la poca corbatura del mínim obtingut.

Les conclusions, doncs, impliquen que cal emprar com a base els orbitals de valència 6s,6p amb un valor de K proper a 2.20. Els valors dels VOIP seran propers als emprats per Siegemund (2) i com ha estat esmentat anteriorment s'obtenen en minimitzar les càrregues localitzades.

4.2. Model Proposat

El model proposat en aquest treball és bàsicament el model de Siegemund (2), si bé la distància utilitzada entre els àtoms de mercuri és lleugerament diferent. Encara que Siegemund emprí una distància internuclear de 0.29 nm, els darrers estudis de difracció de raigs X en un ampli interval de temperatures (66,67) mostren que el mercuri líquid presenta una estructura on cadascun dels àtoms està envoltat de sis veïns més propers a una distància de 0.30 nm i sis veïns més a 0.347 nm. Ja que el model tan sols considera els veïns més propers, la distància a la qual s'han fet els càlculs és de 0.30 nm.

En un model tant reduït com el proposat, evidentment, no es pot pretendre d'esbrinar les propietats de la superfície de mercuri, però ja que la quimisorció sobre mercuri s'ajusta a isoterms d'adsorció de caràcter localitzat, cal suposar que l'àtom central serà prou intern i que els resultats no esdevindran gaire afectats pels contorns deguts als àtoms de la perifèria. Tanmateix, els càlculs "ab initio" realitzats per a la quimisorció de H sobre la superfície (0001) del Be (68) reforcen aquest punt de vista.

Els resultats que s'obtenen després d'un procés iteratiu sobre les càrregues (IEHT) són de 0.05 u.a. sobre l'àtom central i de - 0.009 u.a. sobre els àtoms perifèrics.

Els VOIP així obtinguts s'empraran posteriorment en

tots els càlculs d' adsorció.

L' energia d' enllaç per àtom és de 2.023 eV/at en front d' un valor experimental aproximat de 1 eV/at estimat a partir de la calor de sublimació del mercuri líquid. La diferència entre el valor calculat i el valor experimental és conseqüència del valor emprat de K , degut a que, com hem dit abans, l' energia EHT disminueix en augmentar K .

Una possible manera de corregir aquest valor podria ésser l' escalament de tots els resultats per un factor de 2.0 com proposen Messmer i col. (4) en els seus càlculs emprant el mètode CNDO/2, però a la vista del caire qualitatiu d' aquests càlculs es prefereix deixar els resultats inalterats.

A la taula 4-X es comparen els resultats finals d' aquest treball amb els reproduïts mitjançant l' us dels paràmetres de Siegemund i $K = 2.20$.

Els valors dels VOIP que resulten del procés iteratiu són 8.207 i 3.707 eV pels orbitals 6s,6p de l' àtom central i 7.982 i 3.682 eV pels altres àtoms, en front dels valors emprats per Siegemund que són 8.7 i 4.13, 7.93 i 3.56 eV pel mateix ordre.

4.3. Adsorció de H, C, N, i O sobre mercuri

Per tal de fer l' estudi de l' adsorció dels àtoms H, C, N, i O sobre mercuri, es portaren a cap càlculs per cadascun d' ells en funció de la distància sobre l' àtom central del model que s' ha proposat anteriorment, ja que és l' única posició que pot presentar propietats de la superfície.

Per cadascun dels àtoms es realitzaren càlculs EHT i IEHT, tot tenint en compte que en els IEHT es deixaren variar tan sols els valors corresponents a l' adsorbat, d' acord amb el procediment de Messmer i col. (3).

Pel cas de l' H, el mètode EHT prediu un mínim de l' energia a 0.21 nm per sobre de la superfície, mentre

que el mètode IEHT no prediu cap punt estacionari.

Pels altres cassos, C, N, i O la situació s' inverteix, de tal manera que el mètode EHT no prediu mínim de l' energia en cap d' ells i sí ho fa el mètode IEHT.

A fi i efecte de solucionar aquesta incoherència foren refets tots els càlculs amb les integrals coulombiques que resulten del procés d' autocoherència en les càrregues en el punt que correspon al mínim trobat i mantenint-les fixes en el càlcul en funció de la distància. Aquest procediment ja ha estat experimentat per Anders i col. (24-25) amb bons resultats.

El resultat final obtingut prediu un mínim de l' energia per a tots els cassos, la posició del qual es troba a 0.17, 0.23, 0.23, i 0.25 nm per H, C, N, i O respectivament, resultat coherent ja que respecta l' ordre dels tamanyes atòmics. Pel que fa a les càrregues localitzades en els mínims hom troba - 0.23, - 0.48, - 0.58, i - 0.65 u.a. en el mateix ordre, tot conservant, tanmateix, l' ordre d' electronegativitats creixents.

Els resultats d' aquests càlculs es troben en les Taules 4-XI a 4-XIV i a les figures 4-XVIII a 4-XXI.

Finalment per tal de verificar la validesa del procediment utilitzat s' ha dut a terme el càlcul Cl^- - Hg emprant els paràmetres proposats aquí i tant en un model monoatòmic com al emprat aquí. Els resultats (Taula 4-XV i figures 4-XXII i 4-XXIII) mostren que tan sols s' obté mínim en el model poliatòmic i no en el monoatòmic, contradient els resultats obtinguts per Dönhert i col. (1).

Resulta, doncs, que l' aparició del mínim es deguda als àtoms veïns, el que comporta que els models monoatòmics no siguin del tot correctes. Aquests resultats coincideixen, tanmateix, amb els descrits per siegemund i no publicats.

TAULA 4-X.- Comparació de càrregues i d' energia cohesiva
en el model de superfície emprat.

	EHT	IEHT
$Q_{\text{at. central}}$	0.16 (a.u.)	0.05 (a.u.)
$Q_{\text{at. periferics}}$	- 0.027 (a.u.)	- 0.009 (a.u.)
B.E./n	1.785 (eV)	2.023 (eV)
Ref .	2	Aquest treball

Taules 4-XI a 4-XIV.- Càlculs corresponents a l'adsorció de H, C, N, i O sobre el model proposat de superfície de mercuri.

Figures 4-XVIII a 4-XXI.- Corresponen als càlculs recollits en les Taules anteriors.

TAULA 4-XI Càlculs per a l'adsorció de H sobre Hg

d (Å)	E_{total} (EHT)	E_{total} (IEHT)	E_{total} (EHT ^{adj.})
2.9	- 146.7061	- 134.1262	- 135.4565
2.7	- 146.7669	- 134.4284	- 135.5919
2.5	- 146.8227	- 134.8172	- 135.7242
2.3	- 146.8537	- 135.0852	- 135.8442
2.1	- 146.8796	- 135.3250	- 135.9402
1.9	- 146.8978	- 135.6457	- 136.0005
1.7	- 146.7837	- 135.8353	- 136.0104
1.5	- 146.6433	- 135.9588	- 135.9569

TAULA 4-XII Càlculs per a l'adsorció de C sobre Hg

d (Å)	E_{total} (EHT)	E_{total} (IEHT)	E_{total} (EHT ^{adj.})
3.1	- 214.1587	- 162.4100	- 163.8457
2.9	- 214.0420	- 162.9011	- 164.0036
2.7	- 213.8405	- 163.2554	- 164.1635
2.5	- 213.5654	- 163.4504	- 164.2887
2.3	- 213.1278	- 163.6222	- 164.3488
2.1	- 212.5559	- 163.7718	- 164.3202
1.9	- 212.0142	- 163.8818	- 164.1868
1.7	- 211.2628	- 163.8391	- 163.9408
1.5	- 210.4451	- 163.8498	- 163.5827

TAULA 4-XIII Càlculs per a l'adsorció de N sobre Hg

\bar{a} (Å)	E_{total} (EHT)	E_{total} (IEHT)	E_{total} (EHT ^{adj.})
3.1	- 238.9995	- 172.2720	- 173.2814
2.9	- 238.9565	- 172.5558	- 173.3884
2.7	- 238.8694	- 172.8246	- 173.4963
2.5	- 238.7226	- 173.0025	- 173.5838
2.3	- 238.5032	- 173.1472	- 173.6284
2.1	- 238.1990	- 173.2631	- 173.6077
1.9	- 237.8061	- 173.1945	- 173.5033
1.7	- 237.3314	- 173.0179	- 173.3038
1.5	- 236.8010	- 172.7177	- 173.0111

TAULA 4-XIV Càlculs per a l'adsorció de O sobre Hg

\bar{a} (Å)	E_{total} (EHT)	E_{total} (IEHT)	E_{total} (EHT ^{adj.})
3.1	- 268.1028	- 184.1445	- 184.4221
2.9	- 268.0576	- 184.1799	- 184.4641
2.7	- 267.9239	- 184.1869	- 184.5016
2.5	- 267.8038	- 184.1897	- 184.5131
2.3	- 267.7424	- 184.1402	- 184.4993
2.1	- 267.5293	- 183.9960	- 184.4234
1.9	- 267.2510	- 183.7680	- 184.2793
1.7	- 266.9177	- 183.4573	- 184.0666
1.5	- 266.5533	- 183.0026	- 183.8038

Figura 4-XVIII

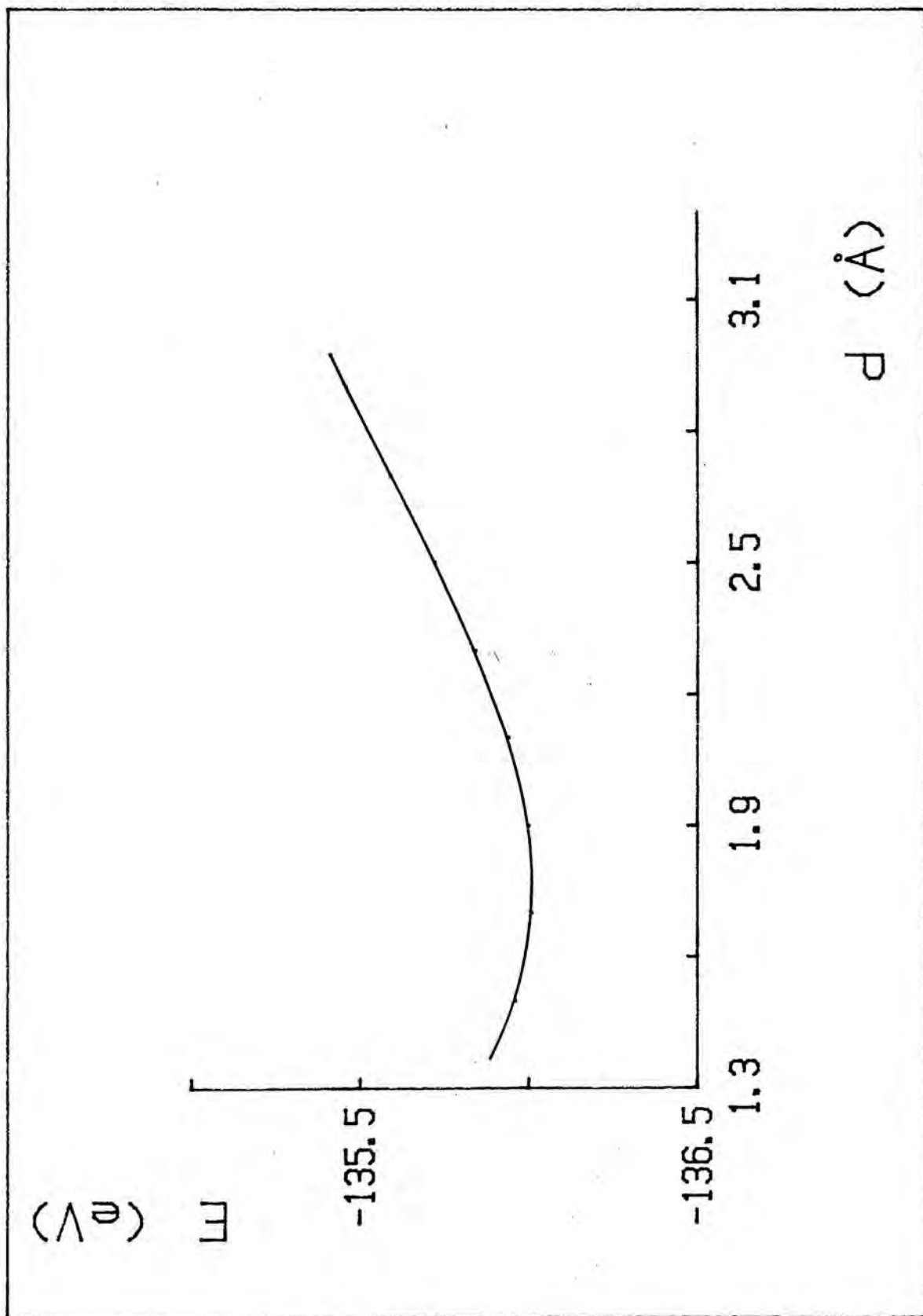


Figura 4-XIX

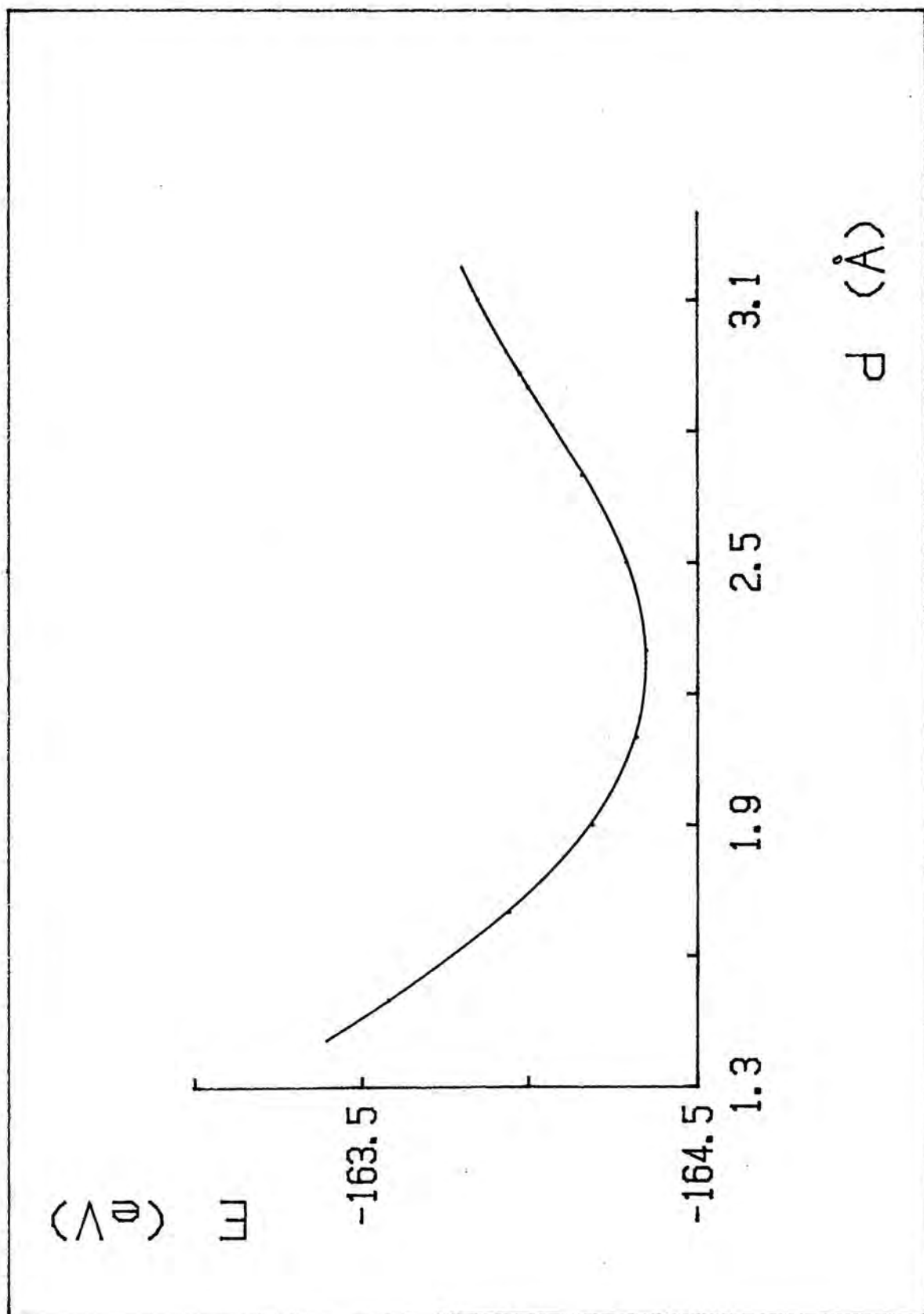


Figura . 4-XX

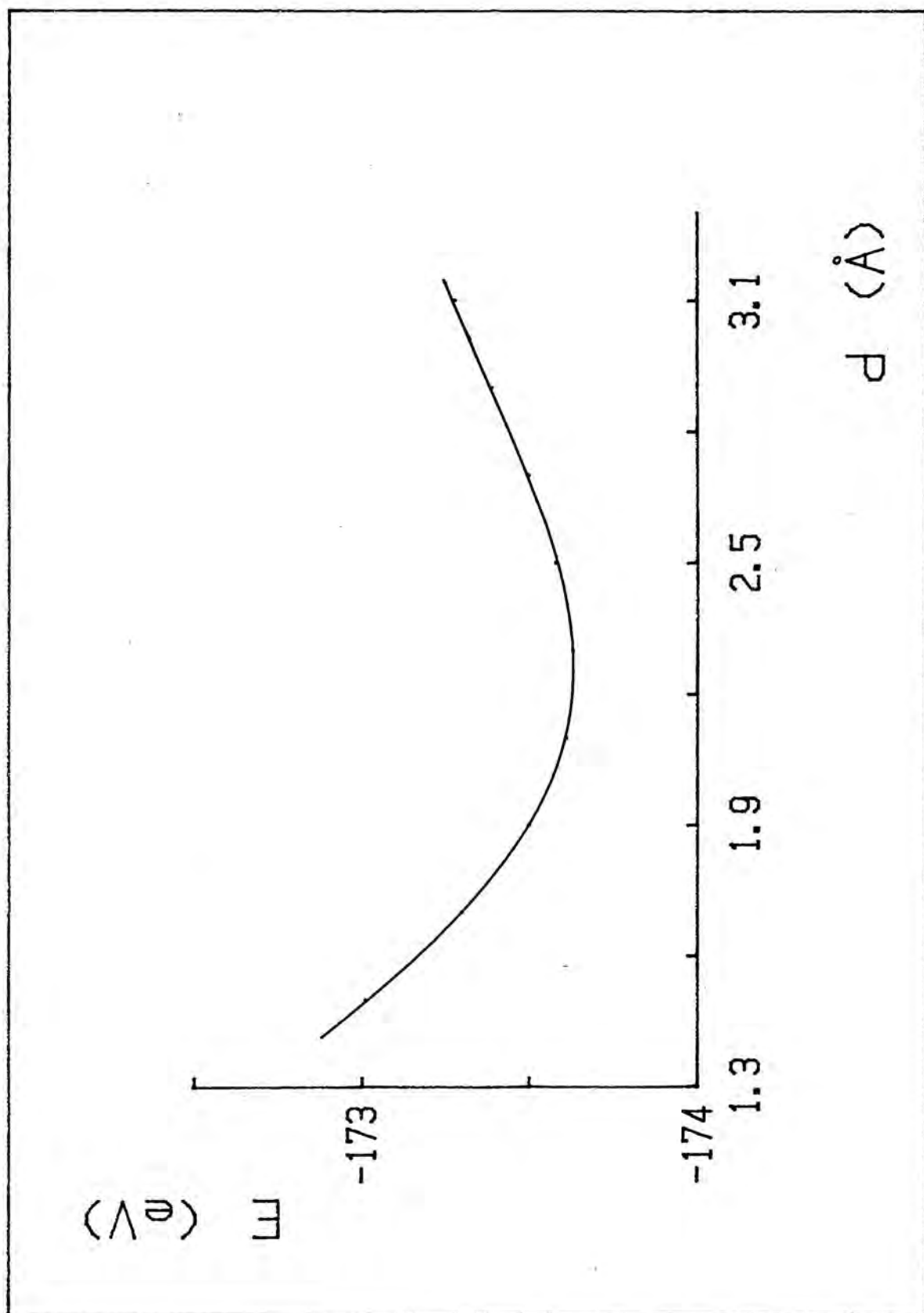
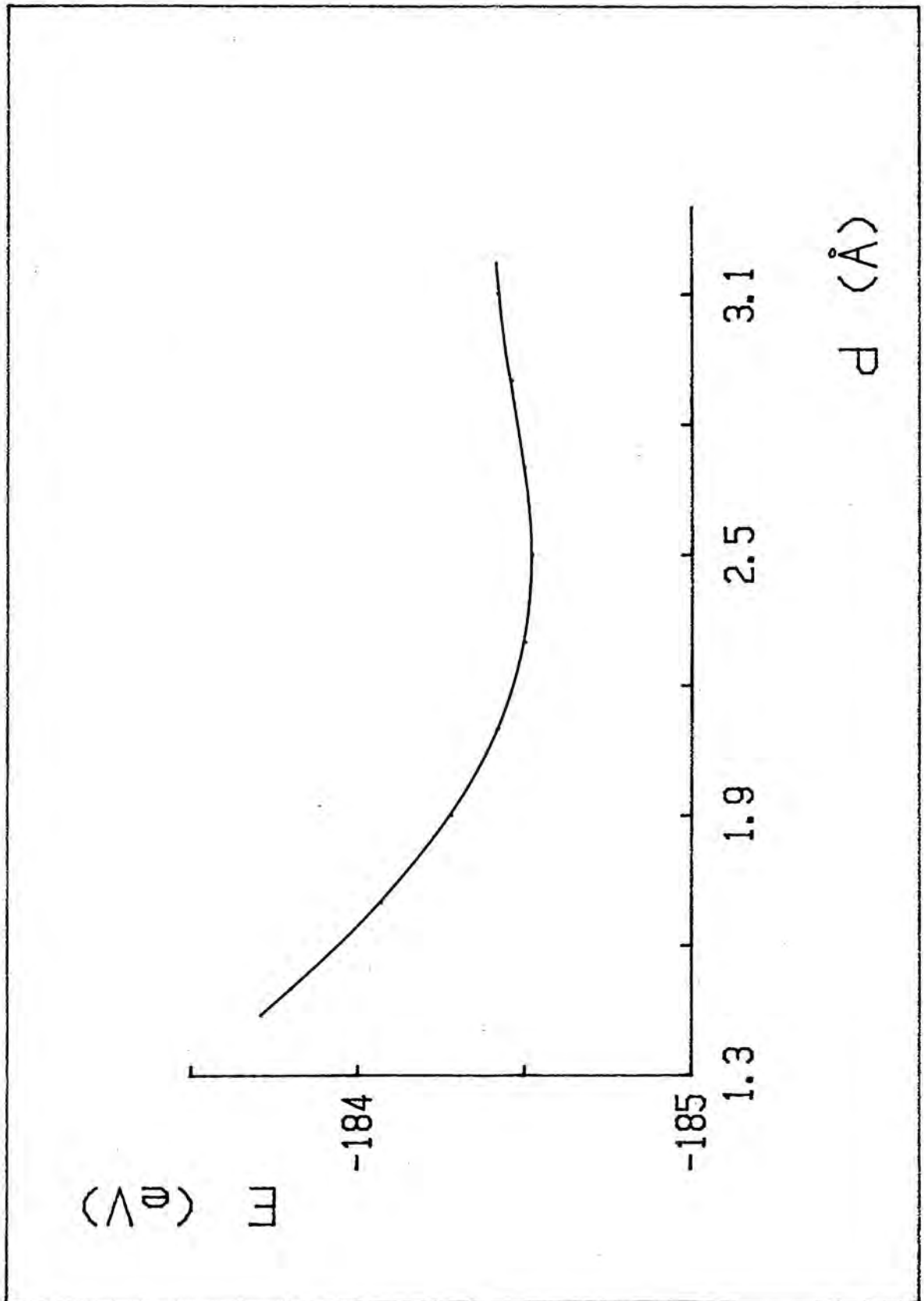


Figura 4-XXI



TAULA 4-XV.- Càlculs pels sistemes Hg-Cl^- i Model $(\text{Hg}_7)\text{-Cl}^-$

d (Å)	E_{total} (Model - 1 Hg)	E_{total} (Model - 7Hg)
3.1	- 60.9744	- 190.4199
2.9	- 61.2558	- 190.4049
2.7	- 61.5876	- 190.4101
2.5	- 61.9599	- 190.4049
2.3	- 62.3444	- 190.3577
2.1	- 62.7054	- 190.2415
1.9	- 63.0132	- 190.0422
1.7	- 63.2542	- 189.7236
1.5	- 63.4300	- 189.4513

Figures 4-XXII i 4-XXIII.- Corresponen als càlculs per a l'adsorció de Cl^- sobre mercuri emprant dos models per a representar la superfície, un monoatòmic i un de poliatòmic.

Figura 4-XXII

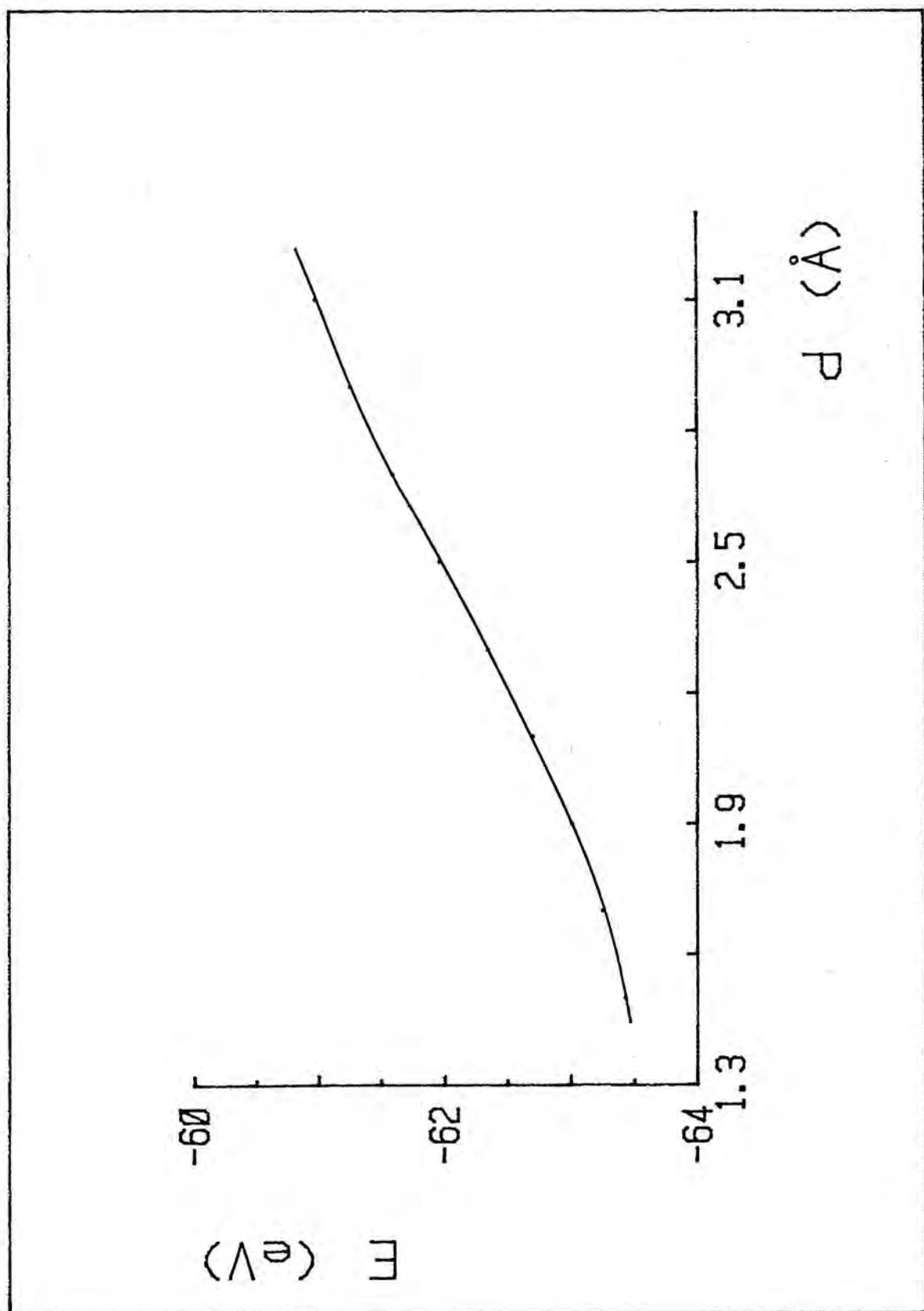
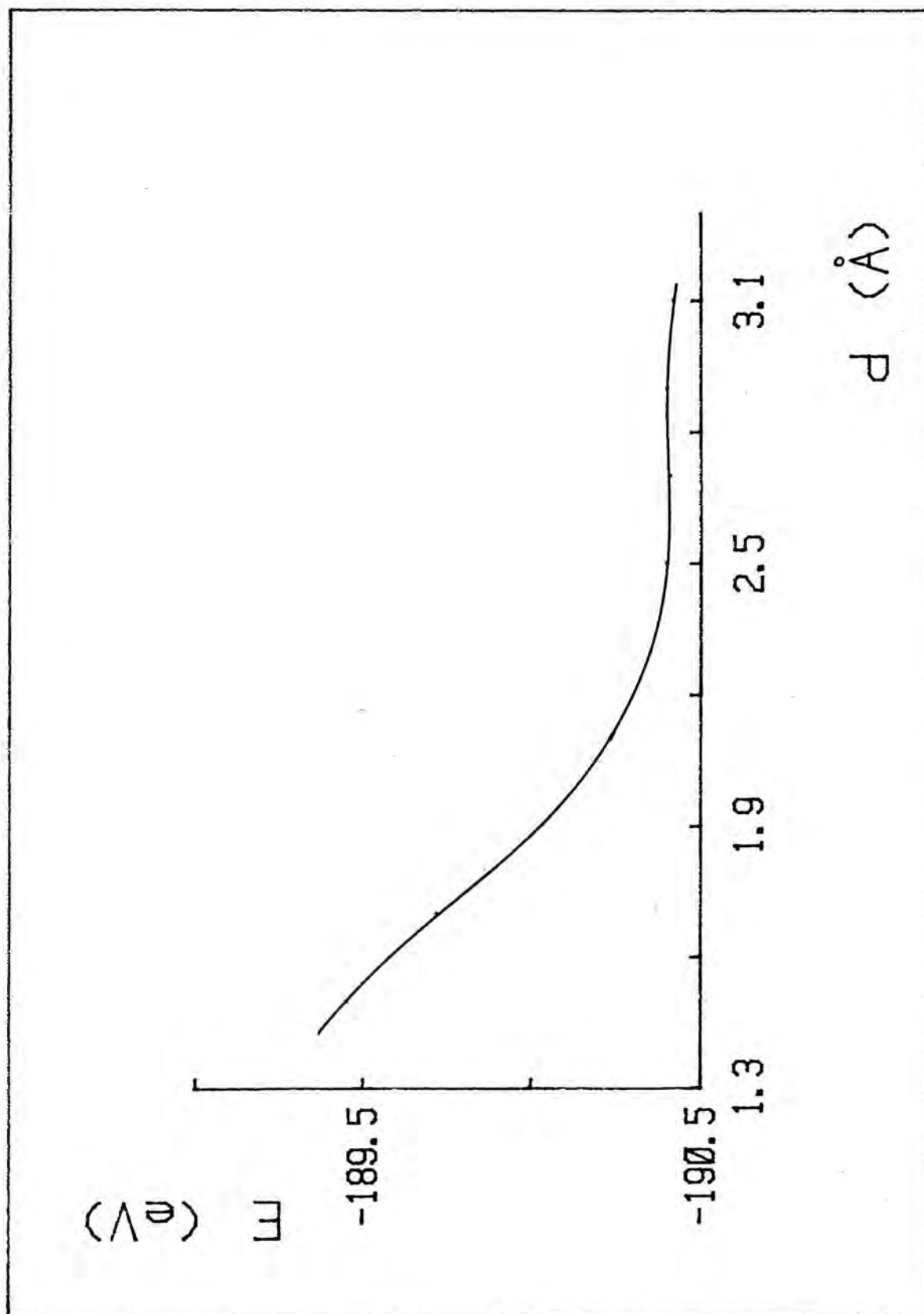


Figura 4-XXIII



5.- ADSORCIÓ SOBRE GRAFIT

RESULTATS

Per l' estudi de la superfície de grafit es troben diverses maneres d' abordar el problema i, també, són molts els autors que hi treballen actualment. Per això és necessari concretar quina és la metodologia seguida en el treball present i establir el nivell d' aproximació en que es mouen els nostres càlculs a fi de comparar-los amb els dels treballs precedents.

5.1. Metodologia emprada

Desde el punt de vista de les propietats superficials tals com propietats electròniques de la superfície, estudi dels punts vacants o propietats òptiques hom acostuma a emprar orbitals cristal·lins en la base de les conegudes funcions de Bloch, que han estat descrites en l' apartat 2.2. 2.1. Per aquest formalisme hom acostuma a resoldre el sistema d' equacions seculars mitjançant mètodes semiempírics, doncs la quantitat d' àtoms que intervenen en aquest tipus de càlculs fa difícil un tractament més acurat. Dels mètodes semiempírics a l' abast és l' EHT el més emprat generalment. En aquest tipus de càlculs podem referenciar els treballs de Zunger (69,70) i els de Painter i Ellis (71). En els primers s' empra el mètode EHT mentre que Painter fa un tractament variacional " ab initio ".

Com que l' objecte d' aquest treball és fonamentalment l' estudi de les interaccions d' espècies químiques amb la superfície i no l' estudi de les propietats superfícials abordem el problema desde el concepte de supermolècula introduït per Grimley (20), ja descrit en l' apartat 2.2. 2.2. Al emprar aquest concepte, el càlcul de la superfície aïllada ha d' ésser fet en l' aproximació anomenada " Cluster " on uns pocs àtoms simulen tota la superfície. Això, però, condueix a l' existència del que s' en diu " efecte de contorn ", degut a que els àtoms perifèrics no són estructuralment idèntics als de l' interior. Per evitar a-

quests efectes de contorn hom emprà diferents tècniques que es descriuen tot seguit.

Precisament, la validesa de l' aproximació del cluster ha estat discutida per Bauschlicher i col. (68), en connexió amb els efectes de contorn. Els esmentats autors emprèn un mètode " ab initio " per a l' estudi de l' adsorció d' hidrògen sobre Berili i demostren que si bé els efectes de contorn són importants pel que fa a les propietats superficials, són gairebé menyspreables respecte les interaccions àtom-superfície.

Respecte les tècniques emprades per a minimitzar els efectes de contorn podem distingir entre aquelles que emprèn connectivitats periòdiques (14), les que utilitzen funcions de Bloch (7) o bé les que saturen els àtoms externs amb àtoms d' hidrògen (5). Pot emprar-se, tanmateix, el cluster sense cap altre condició.

Ja que, com veurem més endavant, totes aquestes tècniques donen resultats similars hem adoptat aquí la de saturar els enllaços perifèrics amb àtoms d' hidrògen. Aquesta tècnica ha estat àmpliament emprada a l' estudi de fenòmens superficials sobre semiconductors. Un estudi detallat " ab initio " d' aquesta tècnica ha estat realitzat recentment per Kenton i Ribarsky sobre la superfície de Silici (72).

Es important destacar que tots els treballs assenyalats, utilitzen bé el formalisme EHT, o bé el CNDO/2 i que els diferents procediments emprats per a minimitzar els efectes de contorn són equivalents.

Coneixent ja que el mètode EHT dóna una distribució de càrregues anormal, encara que pot ésser millorada per un procés iteratiu no variacional, i que el CNDO/2 exagera notablement les energies calculades, fent-ne necessari un escalat arbitrari (4,5,6,7) introduïm en aquest camp el mètode de MINDO/3 (73).

Cal dir, també, que ha estat publicat, ben recentment, un treball sobre l'adsorció d'hidrogen sobre grafit, empran les funcions de Bloch en un formalisme HF "ab initio". Com veurem més endavant, els nostres càlculs concorden també amb aquests, desenvolupats per Dovesi i col. (74).

5.2.- Models Proposats

En el present treball es proposen fonamentalment dos models. Ambdós consisteixen en una xarxa d'àtoms de carboni en la que els àtoms finals han estat saturats per àtoms d'hidrogen. El primer model és una modificació del emprat per Hayns (15) i posteriorment per Beran i col. (6), mentre que el segon és també l'emprat per aquests autors si però conservant sempre la geometria experimental de la superfície (0001) del grafit, incloses les distàncies C-H. Els models es representen en la figura 5-I.

Com que l'estructura dels models proposats podria ésser escrita com $C_{10}H_8$ i $C_{16}H_{10}$ aquesta simbologia s'emprarà en les discussions següents.

Segons el que s'ha dit a l'apartat 2.2.2.2., la bona o mala qualitat d'aquests models s'estudia en funció de les càrregues localitzades i l'energia cohesiva del cristall.

5.2.1.- Resultats per el model $C_{10}H_8$

Per el model $C_{10}H_8$ s'han dut a terme càlculs emprant els mètodes EHT, IEHT, i MINDO/3, i també durant l'"Atelier sur la methode des pseudopotentiels" a Toulouse es va dur a terme el càlcul "ab initio" emprant una base mínima i pseudopotencials per l'àtom de carboni, encara que aquest solament s'ha realitzat per a emprar-lo a nivell comparatiu.

5.2.1.1.- Càlcul EHT

Per el càlcul EHT hom empra la parametrització standard del mètode, és a dir un valor de $K = 1.75$ i uns valors

standard pels potencials de ionització que s' utilitzen com a valors de les integrals coulòmbiques.

Els resultats obtinguts per a les propietats del cluster ens donen una energia cohesiva de 3.83 eV/at i unes càrregues màximes de 0.15 u.a. que corresponen precisament als àtoms més interns. Aquesta distribució anòmala és conseqüència del pròpi mètode; i per tal de minimitzar els seus efectes s' emprà el mètode IEHT.

5.2.1.2. Càlcul IEHT

Per a dur a terme el càlcul IEHT s' utilitza la mateixa geometria que en el càlcul EHT i a fi i efecte de que els resultats siguin comparatius hom emprà també un valor de $K = 1.75$.

Els paràmetres necessaris per a realitzar el procés iteratiu han estat els trobats per Basch i col (41) i ja s' han esmentat al capítol 4.

Els resultats IEHT milloren sensiblement els EHT donat que s' obté una energia cohesiva de 3.90 eV/at que es troba més a prop del valor experimental que val aproximadament 5 eV/at (75). Pel que fa a la distribució de càrregues s' obté un valor màxim de 0.05 u.a. sobre els àtoms més interns essent encara més petits per a la resta d' àtoms.

Així amb el mateix procediment emprat per a simular la superfície de mercuri hom aconseguí, en principi, un bon model per el grafit. Model que a més permet d' evitar un escalat arbitrari a les energies com ocorre als treballs CNDO/2 (4-7).

5.2.1.3.- Càlcul MINDO/3

El càlcul MINDO/3 per el model $C_{10}H_8$ s' ha realitzat en les dues versions RHF i UHF tot obtenint, com cal esperar del fet de constituir el nostre model un grup de simetria puntual D_{2h} , el mateix resultat en ambdós cassos.

Com en els càlculs anteriors la geometria del model ha estat fixada i s'ha dut a terme un sol de SCF sense optimització de geometries.

El valor de l'energia cohesiva calculat per MINDO/3 és de 4.12 eV/at, valor força proper al experimental (75). D'altra banda la distribució de càrregues porta a una màxima separació de 0.05 u.a., valors prou propers a zero per acceptar la validesa del model.

5.2.1.4. Càlcul " ab initio "

Per a fer el càlcul " ab initio " s'ha emprat el programa PSHONDO desenvolupat al laboratori de Física Quàntica a Toulouse. Aquest programa permet de fer càlculs amb i sense pseudopotencials (76), així doncs s'ha dut a terme el càlcul emprant una base mínima de funcions gaussianes i pseudopotencials per a l'àtom de carboni.

El càlcul de l'energia cohesiva no és possible en el moment actual degut a que no coneixem les energies atòmiques calculades en les mateixes condicions. Per a dur a terme aquest càlcul s'està passant a punt el programa PSA-TOM desenvolupat també a Toulouse.

Pel que fa a la distribució de càrregues tenim una màxima separació de 0.14 u.a., resultat més dolent que el calculat per MINDO/3, tot i que pot amillarar-se emprant una base de millor qualitat. Tot i això, aquest càlcul és purament qualitatiu i caldrà analitzar-lo més profundament quan els programes corresponents estiguin passats a punt.

5.2.2. Resultats per el model $C_{16}H_{10}$

Per el model $C_{16}H_{10}$ i per raons que es faran evidents en els apartats següents, tant sols s'ha dut a terme el càlcul MINDO/3. Aquest càlcul obeeix, com veurem, a la necessitat de demostrar que es poden emprar models reduïts a l'hora d'estudiar fenòmens sobre un model, com és el cas de

la quimisorció.

5.2.2.1. Càlcul MINDO/3

Atesa la magnitud del model, que presenta 74 orbitals, fou necessari posar a punt una versió més gran del programa MINDO/3 a la seva versió RHF. Un cop realitzat això, es va procedir a l'execució del càlcul. Com en els casos anteriors, va realitzar-se sense emprar optimització de geometries, és a dir: hom va realitzar un únic càlcul SCF amb la geometria fixa, que, evidentment, és la mateixa que per el model $C_{10}H_8$.

Per a l'energia cohesiva s'obtingué en aquest cas un valor de 4.43 eV/at, resultat que està d'acord amb el fet de que al augmentar el tamany del model, l'energia cohesiva s'acosta més a l'esperimental. Amb tot podem veure que la desviació respecte el model $C_{10}H_8$ és tan sols de 0.3 eV/at.

Respecte a la distribució de càrregues, el resultat és també semblant a l'obtingut per el model $C_{10}H_8$, ja que la màxima separació pel model $C_{16}H_{10}$ és de 0.04 u.a. en front de 0.05 u.a. que obteniem pel model $C_{10}H_8$.

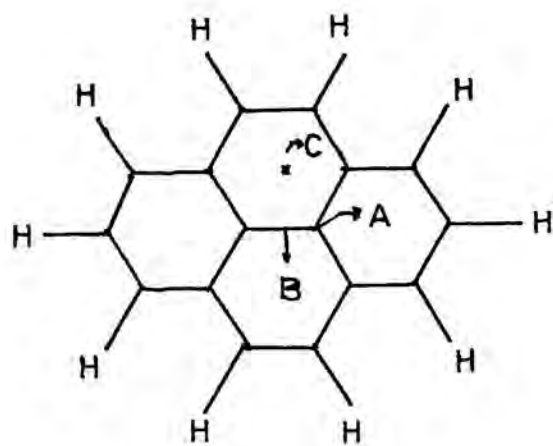
Un estudi comparatiu dels resultats realitzats en el present treball es representa a la Taula 5-I.

5.3. Adsorció d'àtoms sobre grafit.

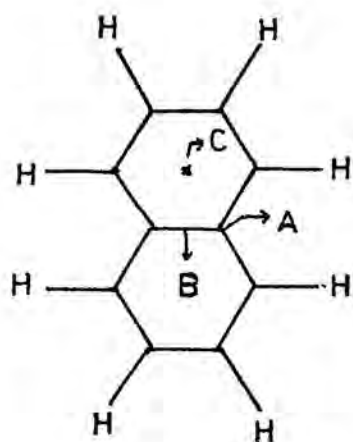
A l'estudi de l'adsorció sobre un model de superfície cal destacar tres aspectes bàsics (28), que són:

- La determinació dels centres actius sobre la superfície, és a dir, aquells punt sobre el quals s'estableix la interacció més forta adsorbat-superfície.
- La determinació de la distància d'equilibri sobre cadascun dels centres actius.
- La transferència de càrrega entre l'adsorbat i la superfície sobre cada un dels centres actius.

Figura 5-I



Model $C_{16}H_{10}$



Model $C_{10}H_8$

Models emprats de superfície de grafit

TAULA 5-I Resultats comparatius per a diferents models de superfície.

Metode	MINDO/3	CUDO/2		18C-OC ^c	EHT	TEHT
Model	C ₁₆ H ₁₀ [*] C ₁₀ H ₈ [*]	C ₂₄ H ₁₂ ^a C ₁₆ H ₁₀ ^a	18C ^b	16C ^d	C ₁₀ H ₈ [*]	C ₁₀ H ₈ [*] Expt.
B.L./n (ev)	4.43 4.12	26.12 26.45	26.33	26.88	4.16 3.83	3.90 5
Q _{max} (u.a.)	0.04 0.05	0.03 0.04	0.01	0.05	0.45 0.24	0.05 0.00

* Aquest treball

a Referencia 5

b " 4

c " 7

d " 3

En el capítol 4.3. com a conseqüència de la limitació del model tan sols va ésser estudiat un centre actiu, el que correspon a l' àtom central. Pel cas de la superfície de grafit la situació és lleugerament diferent ja que el model emprat és més gran.

D' acord amb els treballs de Bennett i col. (3,4) es consideren tres punts sobre el model, com pot veure's a la Fig 5-I i que hem anomenat A, B, C, seguint la nomenclatura introduïda pels autors esmentats.

El punt A correspon a un "enllaç" directe sobre un àtom de la xarxa, el punt B correspon a una interacció entre dos àtoms de carboni veïns i el punt C al centre de la xarxa exagonal del grafit.

Establert això, es portaren a cap els càlculs EHT i MINDO/3 per a l' adsorció d' àtoms sobre el model proposat, seguint el procediment establert per Hoffmann (39) i que consisteix sencillament en fer-los a unes distàncies standard en lloc de fer una optimització de geometries complexa.

5.3.1. Resultats sobre el model $C_{10}H_8$

Per al model $C_{10}H_8$ s' han dut a terme càlculs emprant tant el mètode EHT, IEHT com el MINDO/3.

Val a dir que quan s' usa el mètode IEHT es segueix el mateix procediment establert al capítol 4.3. és a dir, els únics elements que es troben iterativament són els que corresponen a l' adsorbat, deixant fixes els elements que corresponen a la superfície.

5.3.1.1. Càlculs EHT i IEHT

D' acord amb l' exposició anterior es portaren a cap els càlculs EHT i IEHT pels àtoms H, C, N, i O situant-los sobre cadascun dels tres centres actius proposats en aquest

treball.

Seguint el procediment establert a 4.3. s' han fet els càlculs EHT emprant com a VOIP per a la superfície els resultants del càlcul IEHT, i per els adsorbats els valors standard proposats per Hoffmann (39); igualment els càlculs IEHT s' han realitzant iterant tant sols sobre els elements corresponents a l' adsorbat. Finalment s' han fet també els càlculs EHT que en el capítol 4.3. hem anomenat ajustats, i que corresponen a la utilització dels valors obtinguts iterativament en el mínim (en cas de que apareixi) com a valors per a realitzar un càlcul EHT sense iterar.

En aquesta secció diferenciarem els resultats obtinguts per a l' àtom d' hidrogen dels obtinguts per a la resta d' àtoms estudiats, aquesta diferenciació, com demostrarem posteriorment, és conseqüència dels resultats obtinguts en els càlculs.

Els valors obtinguts a tot el conjunt de càlculs EHT i IEHT es donen a les Taules 5-II a 5-XIII.

Els resultats EHT per a l' adsorció d' hidrogen atòmic mostren un mínim d' energia per a l' adsorció sobre els punts A i B però no sobre el C. A més cal adonar-se que aquest mínim apareix per damunt del valor de l' energia que correspon als sistemes H-Superfície situats a distància in finita i calculat, com és lògic, per el mateix mètode.

Aquests resultats podrien fer-nos pensar en una adsorció de caràcter endotèrmic en el que, atesa la continuïtat de l' energia respecte a la distància, apareix una barrera de potencial per l' adsorció. Aquesta interpretació no és pas evident i en realitat es tracta d' una interpretació " a posteriori " deguda al coneixement previ dels resultats MINDO/3.

En qualsevol cas el càlcul EHT ens diu que l' adsorció de l' àtom d' hidrogen tindrà lloc preferentment al punt A, encara que també pot fer-ho sobre B però no al C.

Taules 5-II a 5-XII.- Corresponen a l' estudi de l' adsorció de H, C, N, i O sobre grafit empran el mètode EHT, a les seves versions standard i de iteració respecte les càrregues.

Els superíndexs A, B, C, es refereixen als centres actius considerats. Durant tots els càlculs s' han mantingut els valors dels VOIP corresponents a la superfície i s' han emprat els obtinguts iterativament sobre el model.

Taula 5-II Càlculs EHT corresponents a l'adsorció de H sobre grafit.

d (Å)	E_{total}^A (eV)	E_{total}^B (eV)	E_{total}^C (eV)
4.7	- 805.9086	- 805.9085	- 805.9086
4.4	- 805.9018	- 805.9018	- 805.9021
4.1	- 805.8872	- 805.8870	- 805.8878
3.7	- 805.8378	- 805.8379	- 805.8409
3.4	- 805.7605	- 805.7516	- 805.7597
3.1	- 805.5690	- 805.5738	- 805.5958
2.7	- 805.0152	- 805.0331	- 805.1122
2.4	- 804.1202	- 804.1654	- 804.3634
2.1	- 802.8211	- 802.8110	- 803.0070
1.8	- 801.6113	- 801.5784	- 801.5950
1.5	- 800.6369	- 800.4752	- 800.0772
1.4	- 800.7166	- 800.5463	- 799.8020
1.3	- 800.7755	- 800.6275	- 799.6744
1.2	- 800.8102	- 800.6753	- 799.5891
1.1	- 800.8172	- 800.7013	- 799.5053
1.0	- 800.7930	- 800.7042	- 799.4076
0.9	- 800.7336	- 800.6845	- 799.2979
0.8	- 800.6350	- 800.6404	- 799.1752
0.7	- 800.4934	- 800.5741	- 799.0428
0.6	- 800.3069	- 800.4172	- 798.9060

Taula 5-III Càlculs IEHT corresponents a l'adsorció de H sobre grafit.

d (Å)	E_{total}^A (eV)	E_{total}^B (eV)	E_{total}^C (eV)
1.8	- 799.4935	- 799.0926	- 799.4230
1.5	- 802.0846	- 802.4542	- 800.3186
1.4	- 802.9517	- 802.8183	- 801.1096
1.3	- 803.3890	- 802.8390	- 801.8301
1.2	- 803.5521	- 803.2261	- 802.3453
1.1	- 803.9962	- 803.9245	- 802.6519
1.0	- 804.2382	- 804.1903	- 802.8843
0.9	- 804.9246	- 804.4160	- 803.0629
0.8	- 804.5555	- 804.5328	- 803.1957
0.7	- 804.5279	- 804.7072	- 803.3144
0.6	- 804.6465	- 804.7895	- 803.3308

TAULA 5-IV Càlculs EHT ajustat per a l'adsorció de H sobre grafit. (VOIP(H) = 16.81 eV)

d (Å)	E_{total}^A (eV)	E_{total}^B (eV)	E_{total}^C (eV)
4.7	- 812.3277	- 812.3276	- 812.3277
4.4	- 812.3200	- 812.3198	- 812.3201
4.1	- 812.3028	- 812.3027	- 812.3035
3.7	- 812.2456	- 812.2456	- 812.2489
3.4	- 812.1442	- 812.1451	- 812.1545
3.1	- 811.9338	- 811.9381	- 811.9636
2.7	- 811.2871	- 811.3064	- 811.3998
2.4	- 810.2373	- 810.2376	- 810.5252
2.1	- 808.2464	- 808.3612	- 808.9351
1.8	- 806.0712	- 806.0600	- 806.1540
1.5	- 804.1975	- 803.8663	- 803.8223
1.4	- 804.0827	- 803.8661	- 803.1346
1.3	- 804.0706	- 803.8607	- 802.7420
1.2	- 804.0430	- 803.8453	- 802.5065
1.1	- 803.9939	- 803.8161	- 802.3114
1.0	- 803.9168	- 803.7698	- 802.1208
0.9	- 803.8042	- 803.7027	- 801.8249
0.8	- 803.6472	- 803.6159	- 801.7226
0.7	- 803.4401	- 803.5003	- 801.5169
0.6	- 803.1751	- 803.3769	- 801.3131

TAULA 5-V Càlculs EHT ajustat per a l'adsorció de H sobre grafit (VOIP(H) = 17.18 eV)

d (Å)	E_{total}^A (eV)	E_{total}^B (eV)	E_{total}^C (eV)
4.7	- 813.0676	- 813.0675	- 813.0676
4.4	- 813.0597	- 813.0596	- 813.0599
4.1	- 813.0424	- 813.0421	- 813.0430
3.7	- 812.9842	- 812.9842	- 812.9876
3.4	- 812.8811	- 812.8821	- 812.8916
3.1	- 812.6674	- 812.6717	- 812.6976
2.7	- 812.0102	- 812.0296	- 812.1247
2.4	- 810.9430	- 810.9938	- 811.2357
2.1	- 808.9173	- 809.9173	- 809.6193
1.9	- 806.6220	- 806.6235	- 806.7910
1.5	- 804.6784	- 804.3263	- 804.3182
1.4	- 804.5340	- 804.3122	- 803.5933
1.3	- 804.5110	- 804.2953	- 803.1701
1.2	- 804.4742	- 804.2705	- 802.9152
1.1	- 804.4175	- 804.2335	- 802.7055
1.0	- 804.3339	- 804.1807	- 802.5025
0.9	- 804.2152	- 804.1091	- 802.2958
0.8	- 804.0528	- 804.0155	- 802.0840
0.7	- 803.8382	- 803.9025	- 801.8699
0.6	- 803.5653	- 803.7587	- 801.6587

TAULA 5-VI Càlculs EHT corresponents a l'adsorció de C sobre grafit.

\bar{a} (Å)	E_{total}^A (eV)	E_{total}^B (eV)	E_{total}^C (eV)
5.5	- 849.7057	- 849.7056	- 849.7057
4.7	- 849.7060	- 849.7050	- 849.7061
4.4	- 849.7060	- 849.7039	- 849.7060
4.1	- 849.7051	- 849.7006	- 849.7047
3.7	- 849.6978	- 849.6862	- 849.6959
3.4	- 849.6766	- 849.6546	- 849.6713
3.1	- 849.6163	- 849.5760	- 849.5885
2.7	- 849.3535	- 849.2895	- 849.2794
2.4	- 848.8622	- 848.7940	- 848.6407
2.1	- 847.9501	- 847.9174	- 847.3617
1.8	- 846.5294	- 846.6084	- 845.3188
1.7	- 845.9295	- 846.0714	- 844.5587
1.6	- 845.3764	- 845.4755	- 843.8277
1.5	- 844.8409	- 844.8105	- 843.1307
1.4	- 844.2744	- 844.0633	- 842.4362
1.3	- 843.6551	- 842.2187	- 841.7016
1.2	- 842.9471	- 842.2583	- 840.9873
1.1	- 842.1002	- 841.2071	- 839.9590
1.0	- 841.0504	- 840.2442	- 838.8883
0.9	- 839.7360	- 839.0895	- 837.6536

TAULA 5-VII Càlculs IEHT corresponents a l'adsorció de C sobre grafit.

\tilde{a} (Å)	E_{total}^A (eV)	E_{total}^B (eV)	E_{total}^C (eV)
2.1	- 841.7672	- 840.6316	- 841.0918
1.8	- 841.1395	- 839.5273	- 841.4310
1.7	- 841.1682	- 839.3015	- 841.7111
1.6	- 841.1618	- 839.1963	- 842.0553
1.5	- 841.3041	- 839.2235	- 842.3413
1.4	- 841.4926	- 839.3571	- 842.4877
1.3	- 841.6734	- 839.6044	- 842.4517
1.2	- 841.7078	- 839.9946	- 842.2572
1.1	- 841.7313	- 840.0681	- 841.8980
1.0	- 841.4888	- 839.9721	- 841.3762
0.9	- 841.2128	- 840.1535	- 840.6969

TAULA 5-VIII Càlculs EHT ajustat per a l'adsorció de C sobre grafit. (VOIP(C_{2s}) = 19.12 i VOIP(C_{2p}) = 10.40)

d (Å)	E ^A _{total} (eV)	E ^B _{total} (eV)	E ^C _{total} (eV)
5.5	- 848.6456	- 848.6455	- 848.6456
4.7	- 848.6451	- 848.6444	- 848.6450
4.4	- 848.6440	- 848.6424	- 848.6436
4.1	- 848.6407	- 848.6373	- 848.6395
3.7	- 848.6255	- 848.6173	- 848.6213
3.4	- 848.5911	- 848.5793	- 848.5816
3.1	- 848.5042	- 848.4807	- 848.4837
2.7	- 848.1901	- 848.1542	- 848.1178
2.4	- 847.6441	- 847.6138	- 847.4420
2.1	- 846.6770	- 846.6856	- 846.1357
1.8	- 845.2220	- 845.3410	- 844.1160
1.7	- 844.6734	- 844.8034	- 843.3855
1.6	- 844.1698	- 844.2138	- 842.6855
1.5	- 843.6480	- 843.5633	- 842.0115
1.4	- 843.0984	- 842.9380	- 841.3213
1.3	- 842.4945	- 842.0242	- 840.6061
1.2	- 841.8010	- 841.0985	- 839.7997
1.1	- 840.9680	- 840.0800	- 838.8804
1.0	- 839.9340	- 839.1352	- 837.8207
0.9	- 838.6426	- 838.0078	- 836.6001

TAULA 5-IX Càlculs EHT corresponents a l'adsorció de N sobre grafit.

d (Å)	E_{total}^A (eV)	E_{total}^B (eV)	E_{total}^C (eV)
5.5	- 886.7830	- 886.7830	- 886.7829
4.7	- 886.7774	- 886.7772	- 886.7774
4.4	- 886.7688	- 886.7684	- 886.7691
4.1	- 886.7487	- 886.7479	- 886.7496
3.7	- 886.6766	- 886.6742	- 886.6809
3.4	- 886.5397	- 886.5351	- 886.5531
3.1	- 886.2378	- 886.2286	- 886.2770
2.7	- 885.2376	- 885.2151	- 885.3300
2.4	- 883.5531	- 883.5463	- 883.9125
2.1	- 882.2147	- 882.0507	- 881.1544
1.8	- 880.3749	- 880.0654	- 877.7673
1.7	- 879.5664	- 879.1992	- 876.5881
1.6	- 878.6456	- 878.2727	- 875.2053
1.5	- 877.5278	- 877.4531	- 873.6158
1.4	- 876.4058	- 876.5489	- 871.8401
1.3	- 875.0416	- 875.5300	- 869.9301
1.2	- 873.5189	- 874.3769	- 867.9528
1.1	- 871.9872	- 873.0494	- 865.9627
1.0	- 870.3804	- 871.7201	- 864.6607
0.9	- 868.6871	- 870.3937	- 863.8274

TAULA 5-X Càlculs IEHT corresponents a l'adsorció de N sobre grafit.

d (Å)	E_{total}^A (eV)	E_{total}^B (eV)	E_{total}^C (eV)
2.1	- 858.5258	- 859.2947	- 860.0532
1.8	- 856.9222	- 856.1440	- 857.4257
1.7	- 856.3152	- 855.3204	- 856.7048
1.6	- 855.9180	- 854.7670	- 856.9682
1.5	- 855.8352	- 854.5279	- 855.5314
1.4	- 856.1030	- 854.5870	- 855.1133
1.3	- 856.7579	- 854.9770	- 854.8037
1.2	- 857.8176	- 857.3957	- 854.9029
1.1	- 859.2702	- 858.6601	- 861.3458
1.0	- 861.1485	- 860.8629	- 863.2631

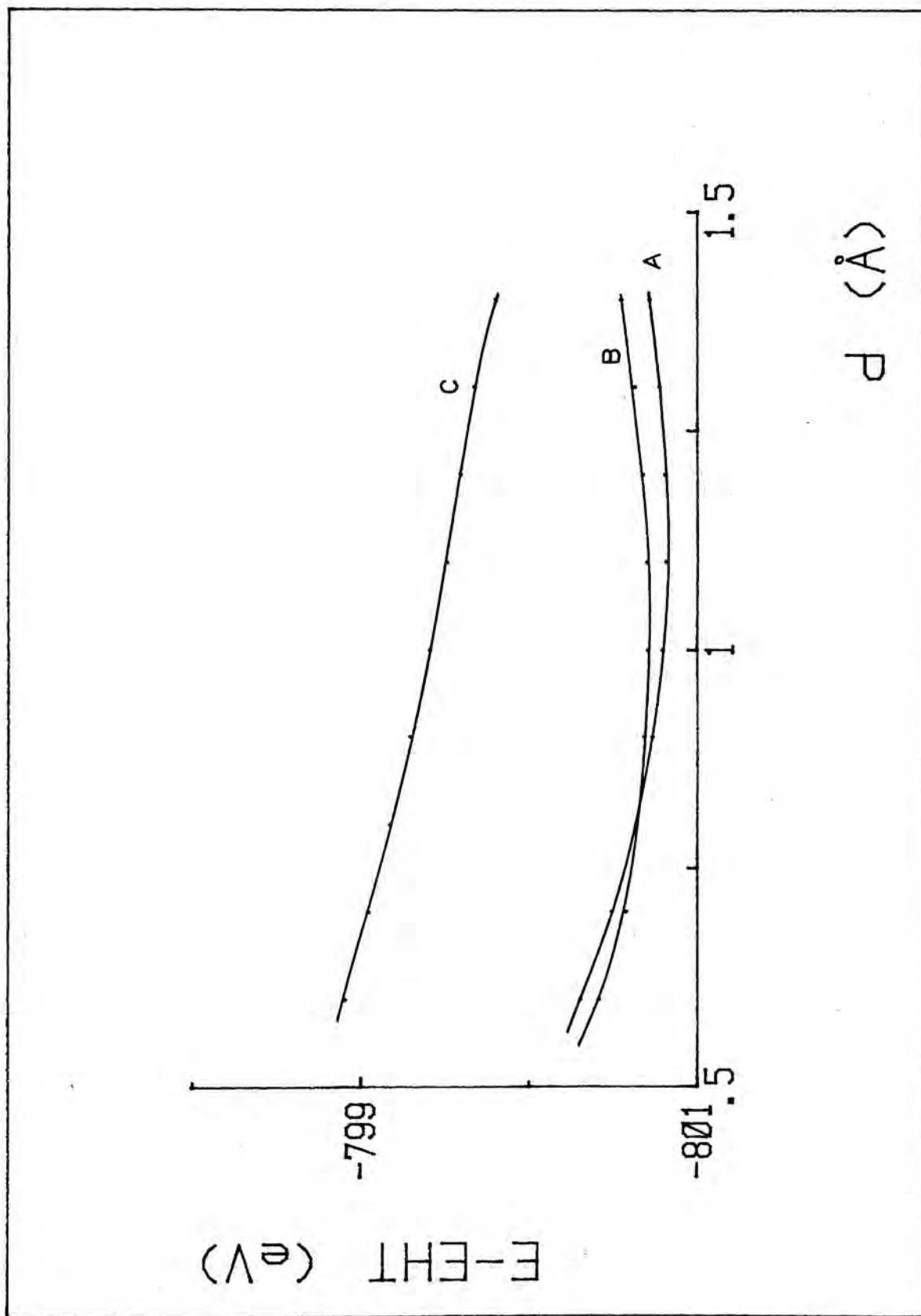
TAULA 5-XI Càlculs EHT corresponents a l'adsorció de O sobre grafit

d (Å)	E_{total}^A (eV)	E_{total}^B (eV)	E_{total}^C (eV)
1.8	- 914.0685	- 914.0613	- 913.0146
1.7	- 913.1983	- 913.2352	- 911.3043
1.6	- 912.1559	- 912.2969	- 909.3012
1.5	- 910.9141	- 911.2461	- 906.9865
1.4	- 909.4445	- 910.0891	- 904.8275
1.3	- 907.7121	- 908.8272	- 902.4760
1.2	- 905.6828	- 907.4585	- 899.8401
1.1	- 903.3371	- 905.9587	- 896.9825
1.0	- 900.6973	- 904.2955	- 894.0056

TAULA 5-XII Càlculs IEHT corresponents a l'adsorció de O sobre grafit.

d (Å)	E_{total}^A (eV)	E_{total}^B (eV)	E_{total}^C (eV)
1.8	- 877.9275	- 878.2113	- 877.7311
1.7	- 876.7014	- 876.9995	- 876.7925
1.6	- 875.6374	- 875.9748	- 876.1247
1.5	- 874.9341	- 875.2820	- 875.5905
1.4	- 874.7134	- 875.0277	- 875.2430
1.3	- 875.1322	- 875.3394	- 874.9261
1.2	- 876.4202	- 876.1906	- 873.8642
1.1	- 878.7313	- 877.6167	- 873.1253
1.0	- 882.2405	- 879.5956	- 872.7166

Figure 5-II



Aquesta conclusió concorda amb les regles de simetria donades per Bennett i col. (77) i també amb els resultats "ab initio" publicats recentment (74).

D' altra banda, com el mètode EHT no es comporta correctament a distàncies grans, no pot donar-nos informació sobre l' existència d' una barrera de potencial, que es posarà posteriorment de manifest.

Els valors suara presentats donen una distància d' enllaç de 0.11 nm sobre el punt A i de 0.10 nm sobre el punt B. Els resultats es troben a la Fig 5-II.

En quant a les càrregues localitzades sobre l' adsorbat el càlcul ens dona una càrrega de 0.37 u.a. sobre l' hidrògen pel mínim d' energia al punt A i de 0.40 u.a. pel que correspon al punt B.

D' altra banda el càlcul IEHT presenta el mateix comportament que ja va ésser descrit en 4.3., és a dir, no s' obté un mínim d' energia en cap dels tres centres actius estudiats, però a diferència dels resultats de 4.3., referents a l' adsorció d' hidrògen sobre mercuri, no s' obté cap mínim al repetir els càlculs empran com a VOIP els que resulten del procés iteratiu sobre les càrregues.

Finalment cal adonar-se que la diferència respecte els resultats presentats per Bennett i col. (3), fent també ús del mètode EHT es deguda a la diferència del model, doncs els autors empen un "cluster" de 16 àtoms de carboni sense imposar cap condició de contorn; com a conseqüència d' aquest fet troben els mínims d' energia per sota del valor que correspon a no interacció adsorbat-superfície, i tanmateix la possible adsorció sobre el punt C, el que viola les regles de simetria publicades posteriorment pels mateixos autors (77).

Així doncs, tot sembla indicar que el procediment emprat en el present treball és més adequat que el proposat per Bennett i col. (3).

Quant als resultats per a l'adsorció de C, N, i O atòmics concorden amb els descrits previament per Bennett i col (3) atès que el mètode EHT no és capaç de predir cap mínim d'energia per a l'adsorció d'aquestes espècies sobre grafit. Cal afegir que a diferència dels resultats presentats a 4.3. no s'obté cap mínim d'energia ni en el càlcul EHT ni en el IEHT, ni tampoc en el EHT ajustat, el qual s'ha portat a terme emprant com a VOIP els obtinguts per iteració sobre les càrregues quan l'àtom es troba a una distància a la que seria lògic trobar el mínim. Això ocorre així ja que, com hem dit abans, no s'obté mínim en cap cas.

Per tant, es pot deduir que si bé el mètode EHT és capaç de tractar més o menys correctament l'adsorció d'hidrògen sobre grafit no ho és quan la interacció inclou espècies de tipus electrofílic. Aquest fet es deu probablement a que el mètode EHT no tracta correctament les repulsions interelectròniques per la qual cosa els mateixos autors (3) proposen d'emprar un mètode autocohent i s'inclinen a tal efecte pel CNDO/2 (4) si bé com hem discutit en l'apartat 5.2.1.2. el CNDO/2 fa necessari un escalat arbitrari de les energies atesa la gran diferència respecte el valor experimental.

Es per aquestes raons que en el present treball es proposa de treballar amb el mètode MINDO/3.

5.3.1.2. Càlculs MINDO/3

Els càlculs MINDO/3 s'han realitzat de la mateixa forma que els EHT descrits a l'apartat anterior, és a dir, s'han fet càlculs pels àtoms H, C, i N situats a diferents distàncies per demunt dels centres actius considerats.

Atès que en el cas de l'hidrògen i del nitrògen el sistema resultant té un nombre senar d'electrons s'empra la versió RHF amb la correcció del mig electró (62,63). Pel cas del carboni la situació és diferent puix el sistema resul-

tant té un nombre parell d' electrons i el càlcul ha estat realitzat en RHF, tot i que el mètode RHF no descriu correctament les situacions en les que els sistemes interaccionants es troben a distàncies llunyanes, per això s' han fet també càlculs en la versió UHF (35) del programa MINDO/3.

Una vegada més cal distingir entre l' adsorció d' hidrògen sobre grafit i l' adsorció de les altres espècies considerades; una raó per aquesta divisió es troba en que les regles de simetria proposades per Bennett i col (77) permeten a l' àtom d' hidrògen adsorbir-se sobre els punts A i B però no sobre el C, mentre que el C i el N poden ésser adsorbits en els tres punts. D' altra banda el procediment emprat per a dur a terme els càlculs es diferent en un cas i en l' altre, doncs per a l' adsorció d' hidrogen atòmic un càlcul SCF a una determinada distància per damunt de la superfície suposa un temps de l' ordre de 7-8 minuts en un ordinador UNIVAC 1106, mentre que el temps de càlcul per els altres sistemes és molt més gran, el que obliga a emprar un mètode diferent per a dur-los a terme. El procediment consisteix en començar el càlcul a una distància prou gran com perquè la interacció sigui petita, el qual equival a que amb un temps de càlcul relativament curt s' haurà dut a terme el procés autocohorent. Un cop finalitzat aquest càlcul la matriu de densitat resultant és emmagatzemada en un arxiu i el proper càlcul es comença precisament amb aquesta matriu de densitat com la de prova. El procés es repeteix a cada distància fins haver completat el càlcul.

Els resultats per a tota la serie de càlculs es dona a les Taules 5-XIII a 5-XVI i a les figures 5-III a 5-X.

Pel cas de l' adsorció d' hidrògen la corba d' energia calculada per MINDO/3 ens mostra que l' adsorció d' hidrògen atòmic té un punt de mínima energia quan l' àtom està situat sobre dels punts A i B. Aquests mínims d' energia corresponen, tanmateix, a punts que estan energèticament per sobre

TAULES 5-XIII a 5-XVI.- Corresponen a l' estudi de l' adsorció de H, C, i N sobre grafit empran el mètode MINDO/3.

Els superíndexs corresponen als centres actius considerats sobre el model de superfície emprat.

La Geometria del model s' ha mantingut fixa durant tot el procés de càlcul.

TAULA 5-XIII Càlculs MINDO/3 corresponents a l'adsorció de H sobre grafit.

d (Å)	E ^A _{total} (eV)	E ^B _{total} (eV)	E ^C _{total} (eV)
4.7	- 1386.4110	- 1386.4109	- 1386.4111
4.4	- 1386.4096	- 1386.4094	- 1386.4097
4.1	- 1386.4069	- 1386.4057	- 1386.4071
3.7	- 1386.3992	- 1386.3985	- 1386.4004
3.4	- 1386.3854	- 1386.3831	- 1386.3903
3.1	- 1386.3524	- 1386.3474	- 1386.3722
2.7	- 1386.2362	- 1386.2184	- 1386.3249
2.4	- 1386.1048	- 1386.0805	- 1386.2620
2.1	- 1386.0222	- 1386.0055	- 1386.1744
1.8	- 1386.0443	- 1386.0570	- 1386.0798
1.5	- 1386.1847	- 1386.1454	- 1385.9737
1.4	- 1386.2694	- 1386.1324	- 1385.9202
1.3	- 1386.3392	- 1386.0892	- 1385.8462
1.2	- 1386.3132	- 1385.9290	- 1385.7437
1.1	- 1386.0660	- 1385.6699	- 1385.6060
1.0	- 1385.4059	- 1385.2277	- 1385.4303
0.9	- 1384.0540	- 1384.5144	- 1385.2182
0.8	- 1381.5894	- 1383.5443	- 1384.9746
0.7	- 1377.8477	- 1382.1737	- 1384.7060
0.6	- 1370.2166	---	- 1384.4205

TAULA 5-XIV: Càlculs MINDO/3 (RHF) corresponents a l'adsorció de C sobre grafit.

d (Å)	E ^A _{total} (eV)	E ^B _{total} (eV)	E ^C _{total} (eV)
5.5	- 1491.5145	- 1491.7544	- 1491.5146
4.7	- 1491.5039	- 1491.5032	- 1491.5041
4.4	- 1491.4937	- 1491.4925	- 1491.4941
4.1	- 1491.4762	- 1491.4741	- 1491.4766
3.7	- 1491.4322	- 1491.4279	- 1491.4325
3.4	- 1491.3743	- 1491.3660	- 1491.3728
3.1	- 1491.2879	- 1491.2745	- 1491.2788
2.7	- 1491.1473	- 1491.1204	- 1491.0927
2.4	- 1491.1022	- 1491.0589	- 1490.9355
2.1	- 1491.2421	- 1491.1818	- 1490.8375
1.8	- 1491.6118	- 1491.5682	- 1490.9020
1.7	- 1491.7373	- 1491.7248	- 1490.9942
1.6	- 1492.0360	- 1491.8507	- 1491.1519
1.5	- 1492.0534	- 1491.8858	- 1491.3893
1.4	- 1491.7968	- 1491.7329	- 1491.6900
1.3	- 1491.0430	- 1491.2471	- 1491.9982
1.2	- 1492.4646	- 1491.0073	- 1492.2330
1.1	- 1486.5928	- 1490.4964	- 1492.3116
1.0	- 1481.7539	- 1487.8287	- 1492.1669
0.9	- 1473.9643	- 1483.7186	- 1491.7554

TAULA 5-xv Càlculs MINDO/3 (UHF) corresponents a l'adsorció de C sobre grafit.

d (Å)	E ^A _{total} (eV)	E ^B _{total} (eV)	E ^C _{total} (eV)
5.5	- 1492.7545	- 1492.7544	- 1492.7546
4.7	- 1492.7439	- 1492.7432	- 1492.7441
4.4	- 1492.7373	- 1492.7325	- 1492.8602
4.1	- 1492.7162	- 1492.7141	- 1492.8427
3.7	- 1492.6722	- 1492.6678	- 1492.7985
3.4	- 1492.6140	- 1492.6062	- 1492.7386
3.1	- 1492.5268	- 1492.5126	- 1492.6433
2.7	- 1492.3829	- 1492.3505	- 1492.4495
2.4	- 1492.3280	- 1492.2689	- 1492.1828
2.1	- 1492.4419	- 1492.3511	- 1492.1144
1.8	- 1492.7656	- 1492.7325	- 1492.0389
1.7	- 1492.8844	- 1492.9501	- 1491.4605
1.6	- 1492.9677	- 1493.1999	- 1491.7505
1.5	- 1492.9898	- 1493.4190	- 1492.0570
1.4	- 1492.7457	- 1493.4904	- 1492.3467
1.3	- 1491.9832	- 1493.2442	- 1492.6283
1.2	- 1490.4143	- 1492.4591	- 1492.8533
1.1	- 1487.5771	- 1490.8651	- 1492.9557
1.0	- 1492.7670	- 1490.1513	- 1492.8585
0.9	- 1474.9976	- 1483.9821	- 1492.4927

TAULA 5-XVI Càlculs MINDO/3 corresponents a l'adsorció de N sobre grafit

\bar{d} (Å)	E_{total}^A (eV)	E_{total}^B (eV)	E_{total}^C (eV)
5.5	- 1559.6358	- 1559.6358	- 1559.6361
4.7	- 1559.6305	- 1559.6304	- 1559.6307
4.4	- 1559.6255	- 1559.6254	- 1559.6447
4.1	- 1559.6168	- 1559.6178	- 1559.6168
3.7	- 1559.5948	- 1559.5942	- 1559.5940
3.4	- 1559.5648	- 1559.5646	- 1559.5602
3.1	- 1559.5183	- 1559.5198	- 1559.4973
2.7	- 1559.4409	- 1559.4586	- 1559.3247
2.4	- 1559.4552	- 1559.4828	- 1559.1502
2.1	- 1559.6460	- 1559.6543	- 1559.0376
1.8	- 1559.8912	- 1560.0035	- 1559.0001
1.7	- 1559.9691	- 1560.2256	- 1558.9703
1.6	- 1560.0392	- 1560.5068	- 1558.7438
1.5	- 1560.0373	- 1560.7956	- 1558.5060
1.4	- 1559.8280	- 1560.9547	- 1558.7354
1.3	- 1559.1999	- 1560.8702	- 1559.0824
1.2	- 1557.8407	- 1560.6270	- 1559.4634
1.1	- 1555.5369	- 1560.0922	- 1559.7911
1.0	- 1551.3512	- 1558.1033	- 1559.9874
0.9	- 1544.8592	- 1554.8591	- 1559.9855
0.8	---	---	- 1559.7355

Figures 5-III a 5-X.- Corresponen als càlculs MINDO/3 per a l'adsorció de H,C, i N sobre grafit.

Figura 5-III

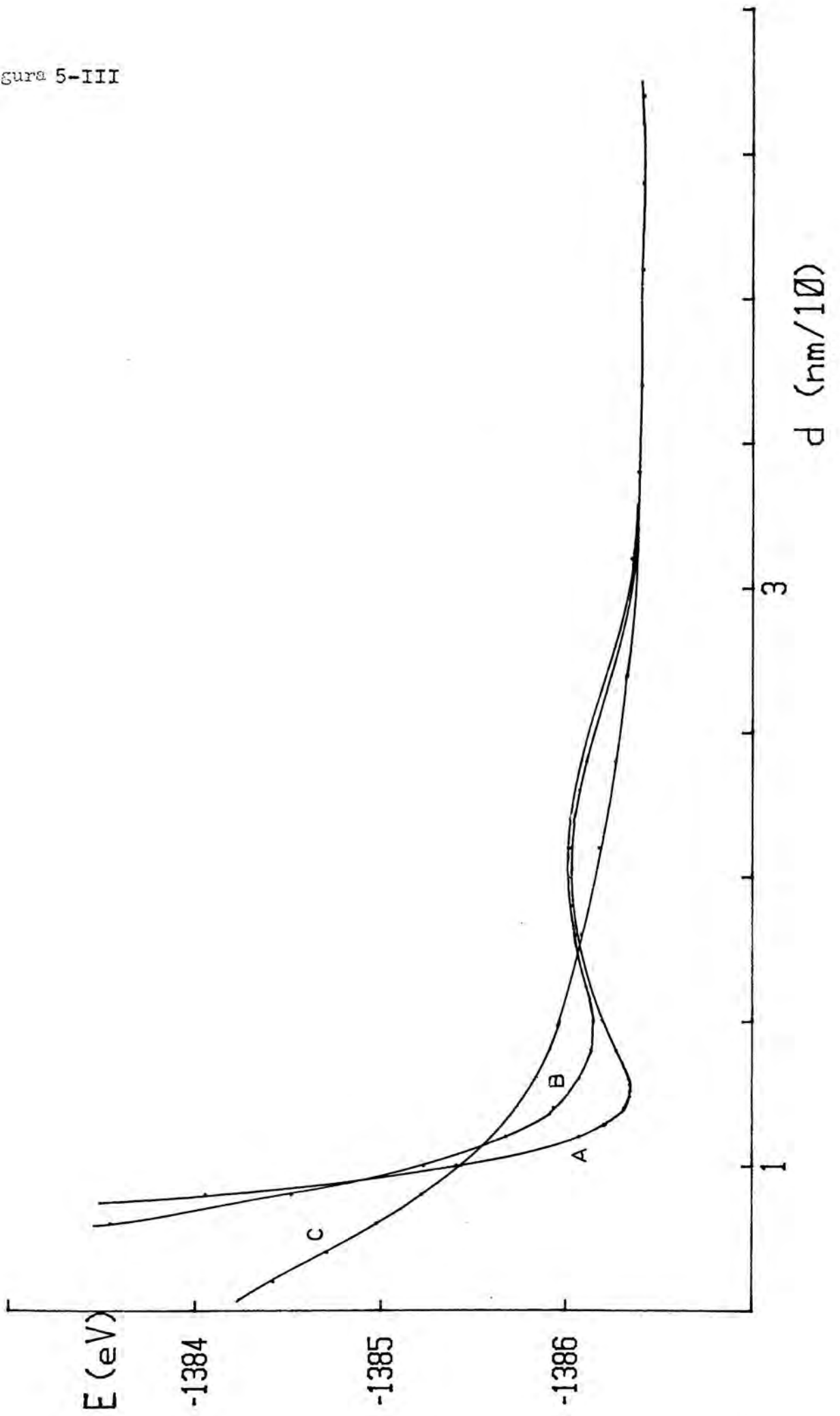


Figura 5-IV

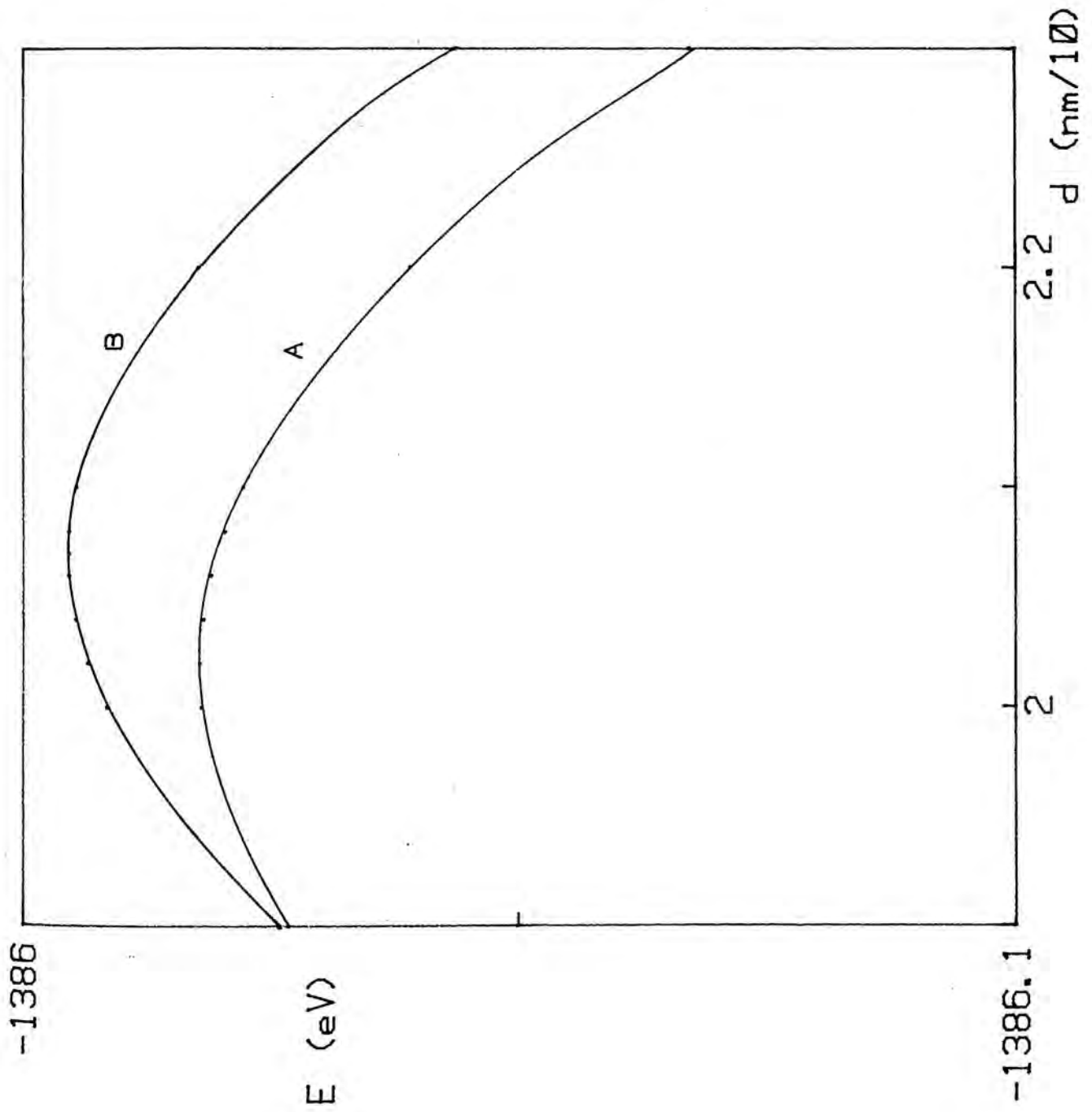


Figure 5-V

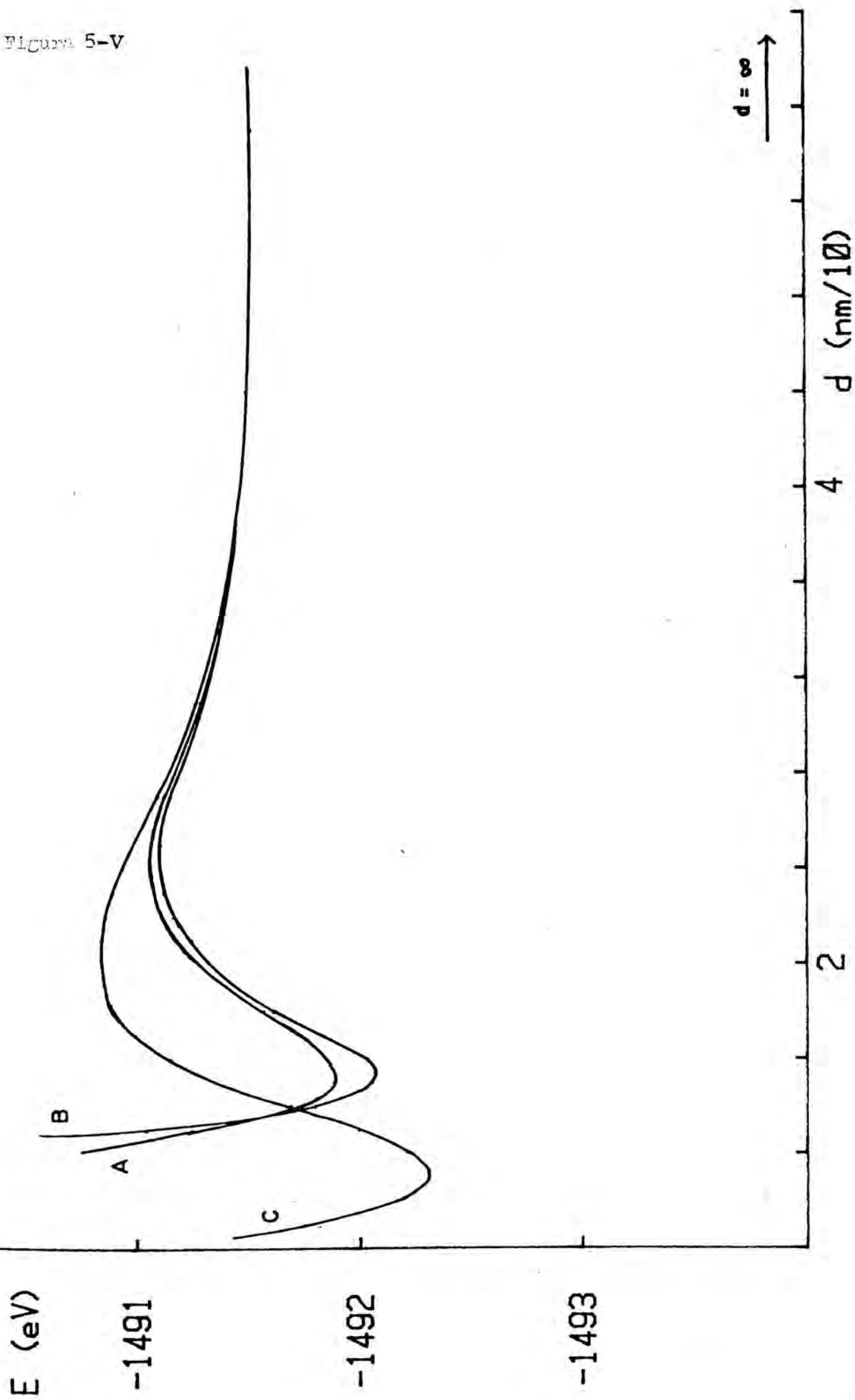


Figure 5-VI

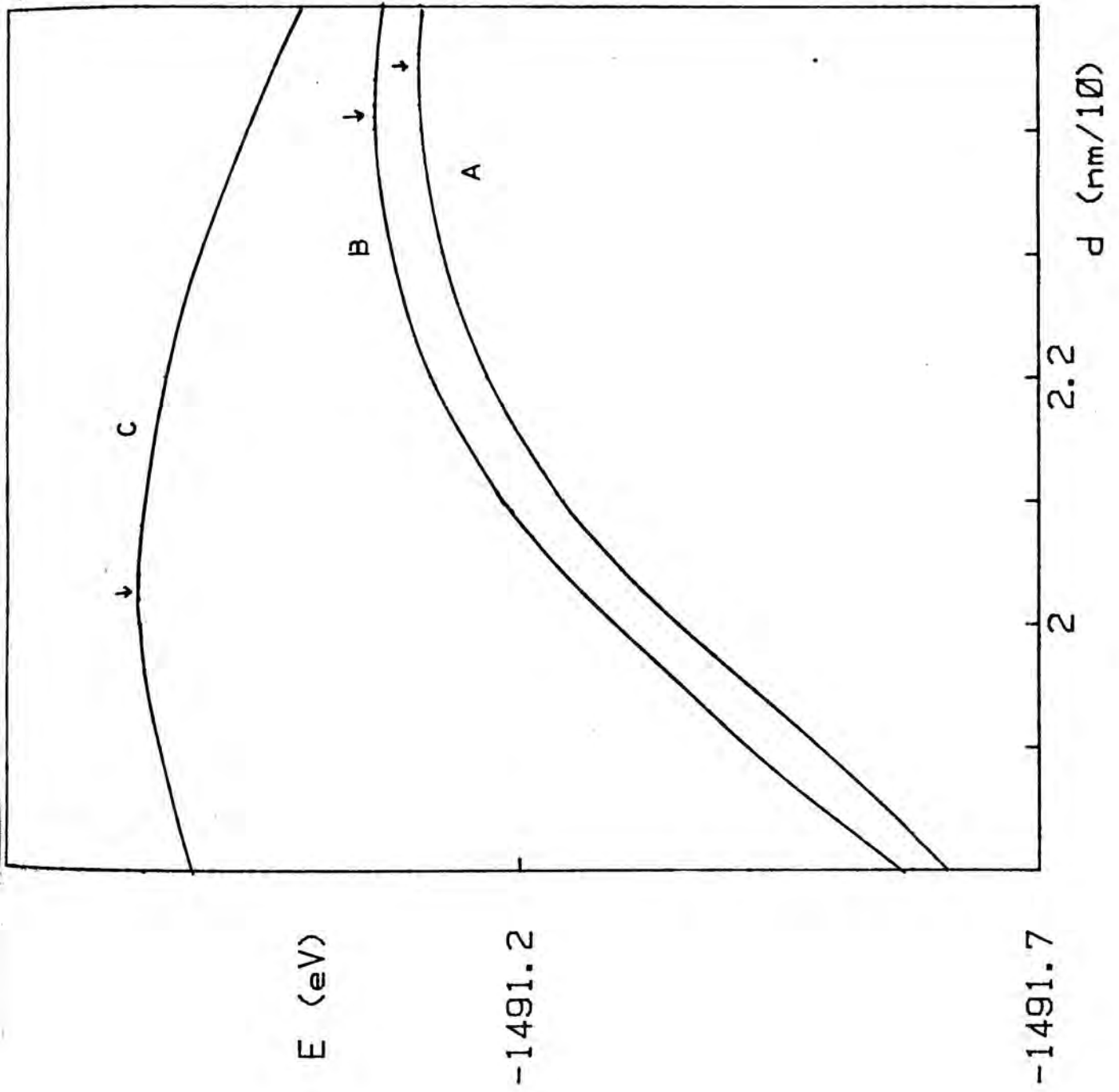


Figura 5-VII

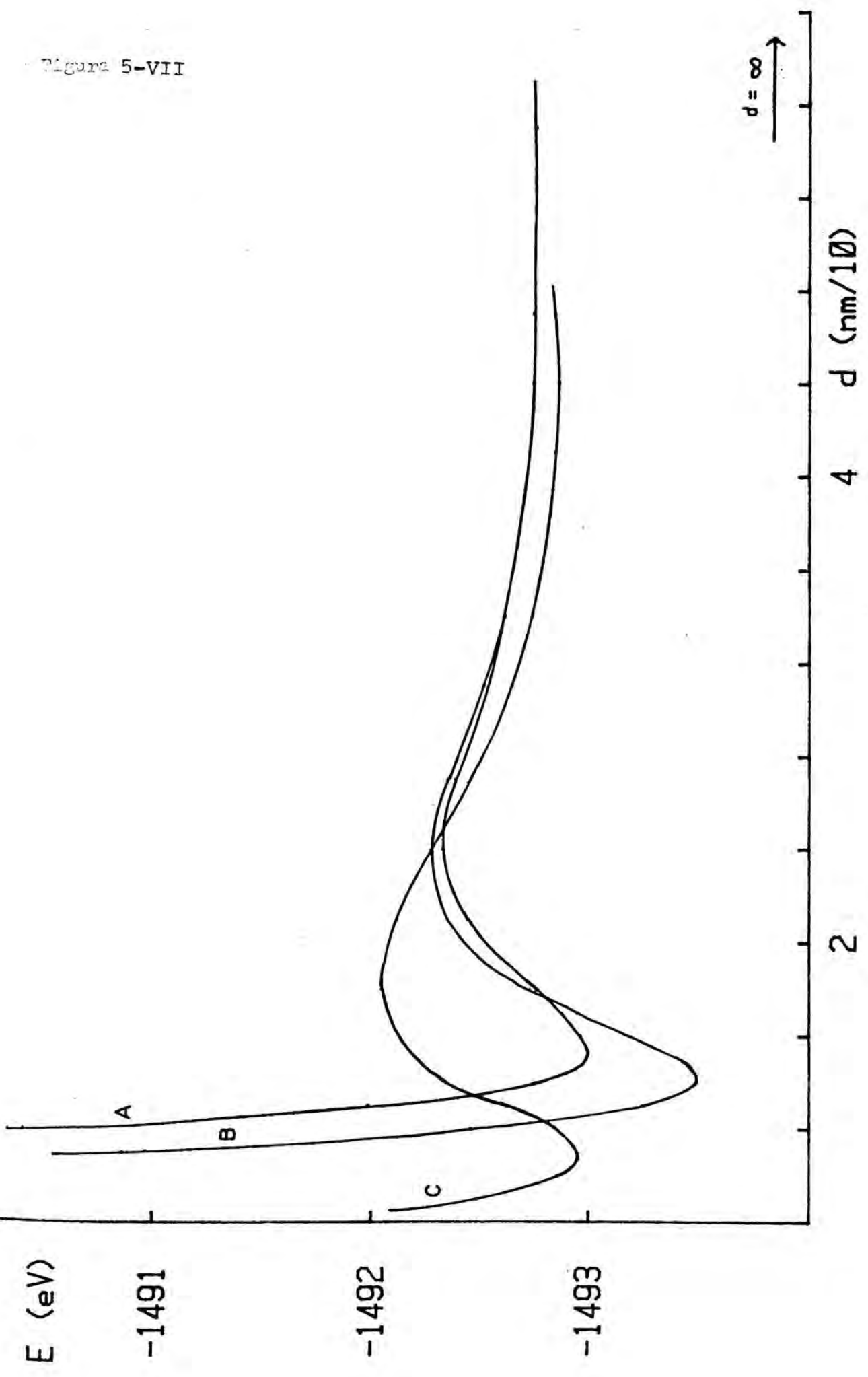


Figure 5-VIII

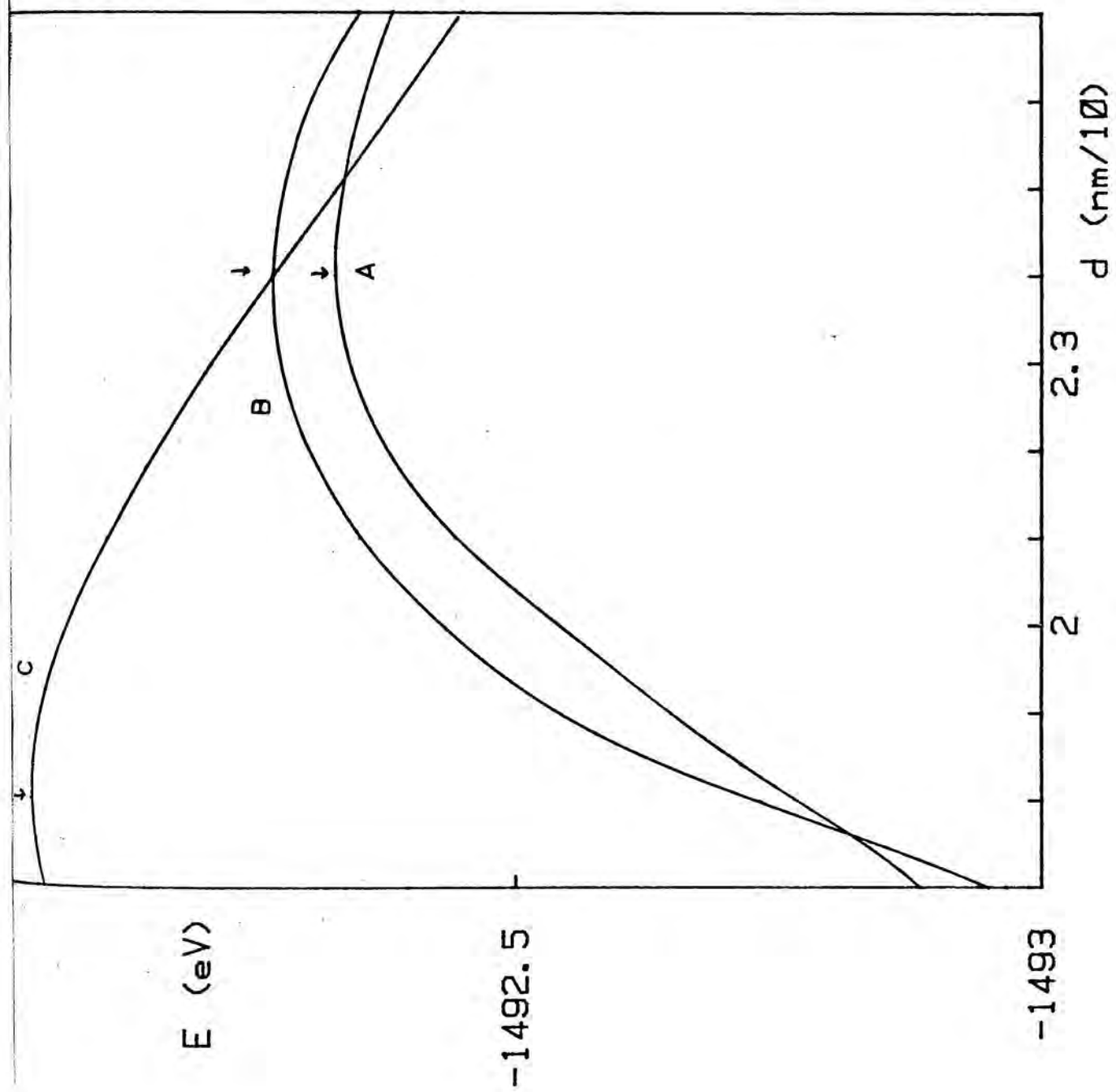


Figure 5-IX

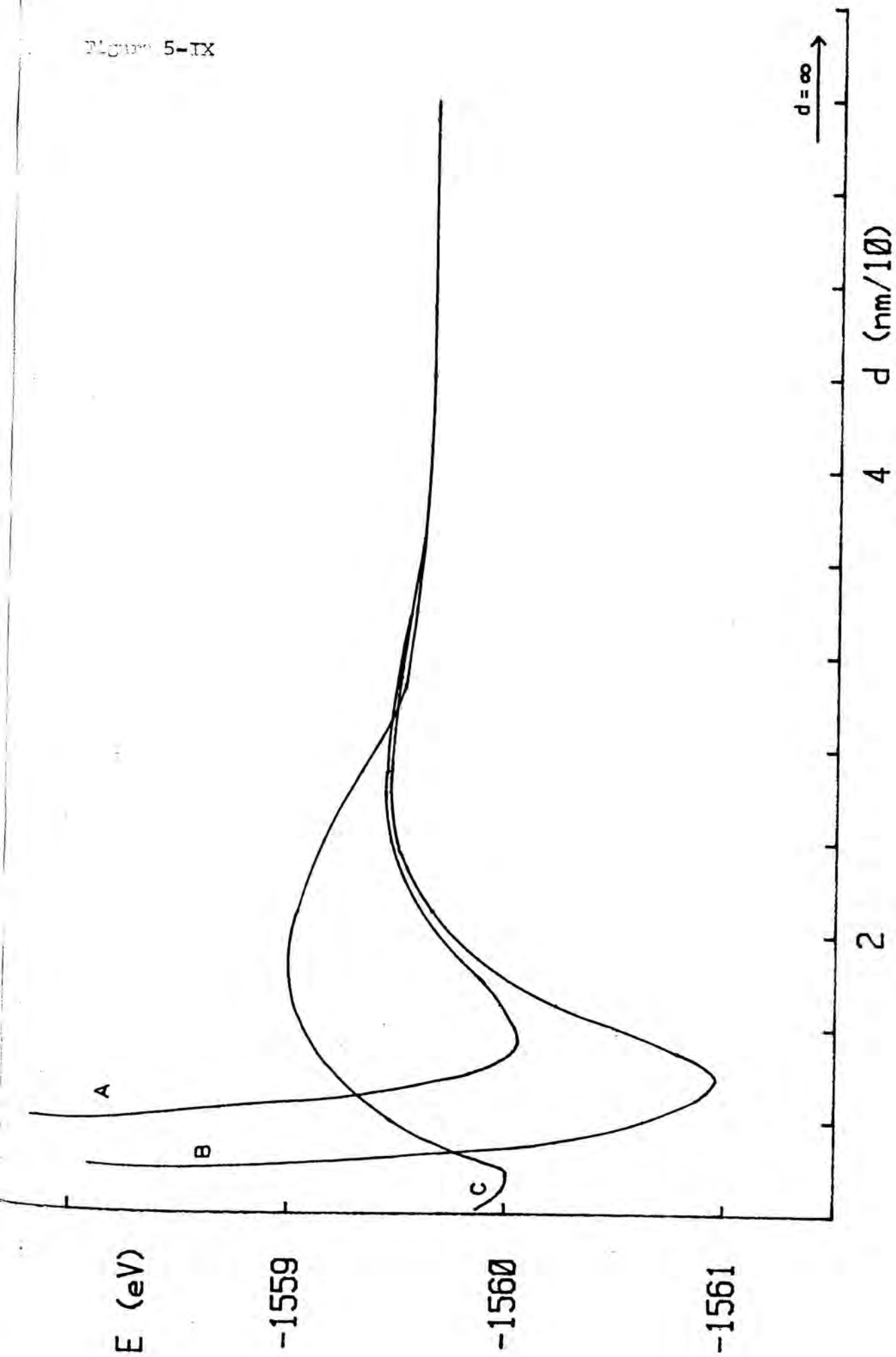
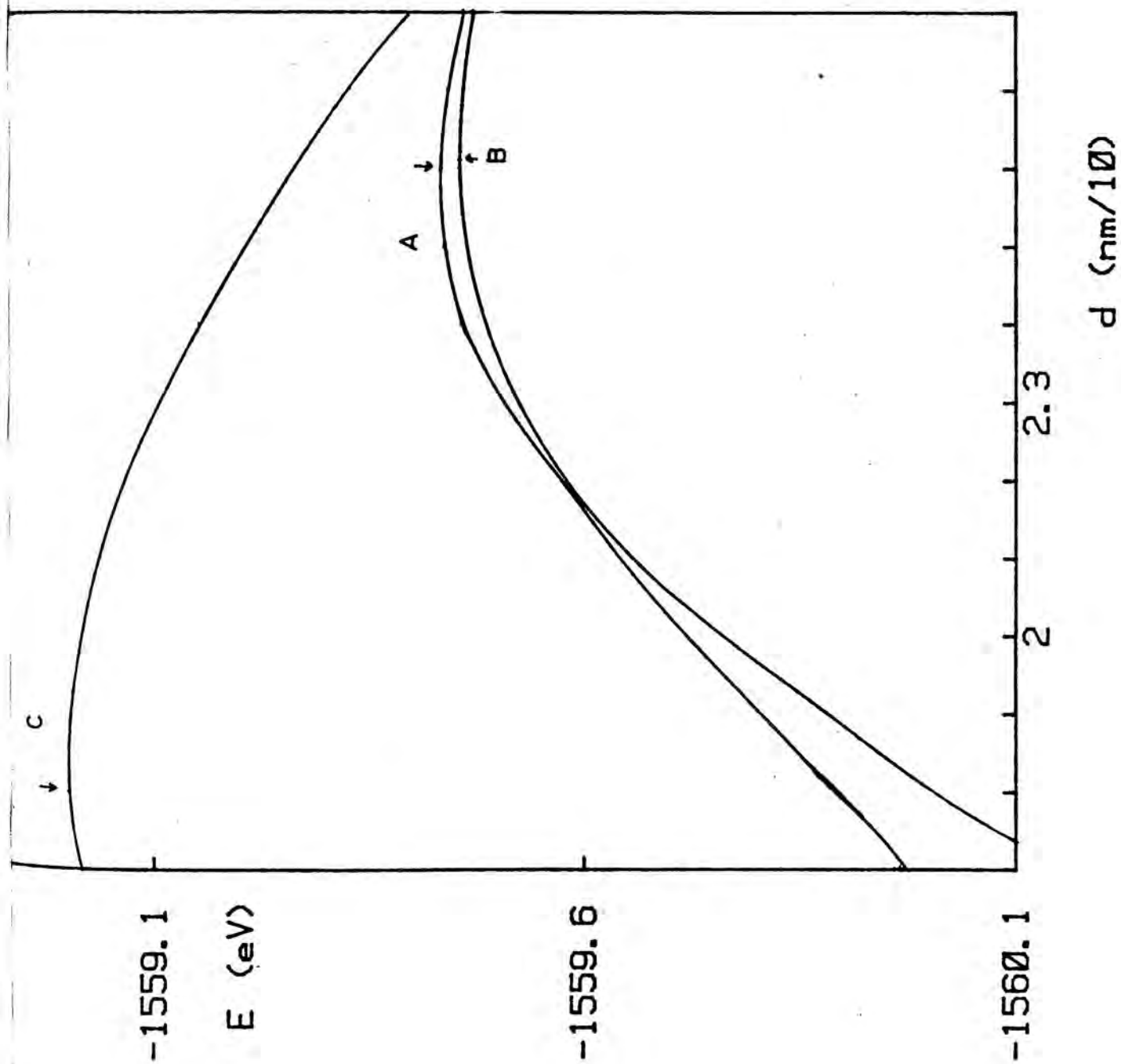


Figure 5-X



del valor que correspon a no interacció, és a dir que el procés tindria un caràcter endotèmic.

Com a conseqüència de tot l'exposat anteriorment hom pot preveure l'existència d'una barrera de potencial pel procés d'adsorció d'hidrògen sobre grafit i en efecte el mètode MINDO/3 preveu l'existència de l'esmentada barrera i per tant hom pot esperar de trobar un estat de transició en el màxim de la corba d'energia. L'existència del màxim d'energia s'ha posat de manifest pel càlcul del gradient de l'energia en front de la distància i comprovant que és nul.

Respecte al punt C no es troba cap punt estacionari de l'energia per a l'àtom d'hidrògen situat per damunt d'ell i per tant es pot predir que no és possible l'adsorció sobre aquest punt.

Com es pot veure els resultats presentats fins ara estan d'acord amb les regles de simetria per a la quimisorció, proposades per Bennett i col (77).

També és interessant la figura 5-II que correspon al càlcul EHT pel mateix sistema amb la 5-IV que correspon als resultats MINDO/3. Aquesta comparació donarà suport a les afirmacions "a posteriori" fetes a l'apartat 5.3.1.1.

Els resultats MINDO/3 preveuen doncs una barrera de potencial de 9.1 Kcal/mol per la quimisorció sobre el punt A i situada a una distància de 0.202 nm sobre d'ell. El punt de mínima energia per aquesta posició apareix a 0.126 nm i la càrrega sobre l'àtom d'hidrògen es de - 0.103 u.a. en el mínim i de - 0.167 en el màxim.

Pel que fa als resultats pel punt B, tenim la barrera de potencial situada a 0.207 nm amb un valor de 9.4 Kcal/mol i el mínim d'energia a 0.146 nm. Les càrregues sobre l'àtom d'hidrògen son de - 0.254 u.a. en el mínim i de - 0.167 u.a. en el màxim.

Cal afegir, a més, que el comportament a distàncies grans

és correcte vist que el resultat del càlcul MINDO/3 a 0.47 nm difereix tan sols en 0.001 eV del valor obtingut per la suma de l'energia corresponent al model $C_{10}H_8$ aïllat i l'energia de l'àtom d'hidrògen calculada també en MINDO/3.

Quant a l'adsorció de C i N sobre el model de grafit proposat els resultats dels càlculs prediuen un cop més que el procés serà de caràcter endotèrmic i apareix, per tant, una barrera de potencial.

Les corbes d'energia pel carboni, figures 5-VI a 5-VIII, mostren una diferència prou gran entre aquelles que corresponen al càlcul RHF (Fig. 5-VI i 5-VII) i les del càlcul UHF (Fig. 5-VIII).

Aquesta diferència prové del fet de que el mètode RHF imposa una multiplicitat donada, que en aquest cas correspon a un estat singlet, mentre que la funció d'ona calculada per UHF no correspon a un estat pròpi de S^2 , del qual es pot conèixer tan sols el valor esperat.

A la Taula 5-XVII hom pot veure que els valors esperats corresponents al càlcul de la interacció del carboni amb la superfície sobre cadascun dels centres actius considerats són molt diferents dels que corresponen a un estat singlet.

Per a les situacions corresponents als punts A i B hom pot veure que per un interval de distàncies prou gran, que correspon a distàncies desde la no interacció fins a valors en els que s'ha sobrepasat la barrera de potencial, el valor esperat de S^2 es de 1.0000, això es que la funció d'ona que correspon al sistema es una mescla al 50% de l'estat singlet fonamental i dels estats triplets, mentre que per aquells punts en els que l'energia disminueix fins ceure en el mínim, l'estat conté una contribució més gran dels estats triplets, com es dedueix del valor esperat de S^2 per aquests punts.

Amb tot es pot veure que les distàncies a que apareixen els màxims i mínims d'energia per aquests punts son lleug

TAULA 5-XVII Valors esperats de S^2 corresponents als valors d'energia donats en la Taula 5XV.

d (Å)	A	B	C
5.5	1.0000	1.0000	1.0000
4.7	1.0000	1.0000	1.0000
4.4	1.0000	1.0000	1.8709
4.1	1.0000	1.0000	1.8709
3.7	1.0000	1.0000	1.8708
3.4	1.0000	1.0000	1.8706
3.1	1.0000	1.0000	1.8680
2.7	1.0000	1.0001	1.8566
2.4	1.0001	1.0005	1.5675 ^a
2.1	1.0117	1.0108	1.8431
1.8	1.1199	1.1917	1.8259
1.7	1.2331	1.3782	1.3879 ^a
1.6	1.3851	1.5574	1.2363
1.5	1.7553	1.6623	1.1427
1.4	1.7866	1.6847	1.0839 ^a
1.3	1.7690	1.6999	1.1075 ^a
1.2	1.6999	1.5895	1.1508
1.1	1.7249	1.5200	1.1979
1.0	1.7451	1.4388	1.2359
0.9	1.7545	1.3298	1.2673

Nota: Els punt marcats ^a corresponen a valors en els que la convergència en l'energia s'ha rebaixat a 10^{-2} degut a la dificultat de trobar-hi una bona convergència.

rament semblants doncs el màxim d' energia està a 0.245 nm pel punt A i a 0.241 nm pel B, pel que fa al càlcul RHF i a 0.24 nm en ambdós casos pel càlcul UHF. Quant als mínims apareixen a 0.154 i 0.152 nm per A i B respectivament calculats per RHF, i a 0.15 i 0.14 nm que corresponen als valors calculats per UHF.

En part, la diferència d' aquestes distàncies es deu a que en el mètode UHF els càlculs s' han dut a terme amb una precisió de 0.01 nm com a conseqüència del procediment emprat per a realitzar-los.

En el cas del N la situació és similar però com que el sistema resultant té un nombre senar d' electrons, s' ha aplicat la correcció del mig electró. En aquest cas l' estat resultant és un doblet, encara que possiblement un càlcul UHF ens portaria a una funció d' ona amb contribució d' altres estats.

Per aquest cas les barreres de potencial estan situades a 0.260 i 0.261 nm sobre els punt A i B respectivament. Els mínims es troben a 0.158 i 0.134 nm pel mateix sentit.

Respecte al punt C s' hi troba també, com hem dit abans, tan una barrera de potencial com un mínim d' energia en ambdós casos, carboni i nitrògen. A més, la barrera de potencial és molt més gran que la prevista pels punts A i B, el que fa que aquest centre sigui, en principi, no afavorit per a l' adsorció dels àtoms indicats.

El fet de discutir apart els resultats obtinguts sobre aquest punt és que es tracta d' un d' especial, ja que tan pel cas del carboni com pel del nitrògen apareixen creuaments d' estats a l' interval que correspon precisament al màxim d' energia, i això fa que aquest no pugui ésser determinat amb precisió. Cal afegir que aquests creuaments apareixen en el càlcul UHF pel cas del carboni, però no en el RHF. Això és conseqüència de que en el càlcul RHF imposen la restricció de que l' estat resultant correspongui a un

singlet mentre que en el càlcul UHF aquesta restricció no s' imposa. A la Taula 5-XVII que pel càlcul UHF que correspon a l' adsorció de carboni al punt C el valor esperat de S^2 a grans distàncies correspon a una barreja d' estats amb preponderància dels triplets, mentre que prop del mínim la situació és inversa i resulta un estat que és quasi una barreja al 50% de l' estat singlet fonamental i dels estats triplets. Això explica la diferència d' estabilitat del mínim sobre aquest punt respecte al càlcul RHF, si bé la distància a la que apareix, igualment que en els cassos A i B, és la mateixa.

L' adsorció de N sobre aquest punt també presenta creuaments d' estats que es reflecteix en un canvi en la configuració i per tant en els orbitals moleculars resultants.

Així doncs l' estudi del punt C necessita d' un mètode més potent, atés que aquests creuaments d' estats son difícilment eliminats en el formalisme SCF.

Pel carboni, sobre aquest punt, s' obté el màxim d' energia a 0.202 i 0.18 nm respectivament pels càlculs RHF i UHF, si bé aquest últim és tan sols un valor indicatiu ateses les dificultats esmentades. Els mínims s' obtenen a 0.112 i 0.11 nm en el mateix sentit. Aquesta coincidència ja és indicativa de que en aquest interval ja s' ha evitat el creuament d' estats.

Pel cas del N tenir el màxim situat a 0.18 nm, si bé, com abans, aquest resultat és tan sols indicatiu, el mínim apareix a 0.098 nm per damunt de la superfície.

A la Taula 5-XVIII es donen els resultats per a les barres de potencial, les distàncies a les que apareixen, així com les que es troben els mínims i les càrregues localitzades sobre els adsorbats en cadascun dels punts estacionaris de l' energia.

Es interessant comparar també els resultats UHF del carboni amb els obtinguts pel nitrògen, representats a les fi-

Atom	Centre actiu	d_{\max} (\AA)	C_{\max} (u.a.)	E_{barrera} (Kcal/mol)	d_{\min} (\AA)	Q_{\min} (u.a.)
H	A	2.02	- 0.17	9.1	1.26	- 0.10
	B	2.07	- 0.17	9.4	1.48	- 0.25
	C	-----	-----	---	----	-----
C (R1,F)	A	2.45	- 0.06	64.0	1.54	- 0.18
	B	2.41	- 0.07	65.0	1.52	- 0.31
	C	2.02	- 0.14	70.2	1.12	- 0.02
C (U1,F)	A	2.4	- 0.07	35.7	1.5	- 0.11
	B	2.4	- 0.07	37.0	1.4	- 0.08
	C	1.8	- 0.17	42.4	1.1	- 0.05
N	A	2.60	- 0.05	45.8	1.54	- 0.23
	B	2.61	- 0.04	45.3	1.38	- 0.30
	C	1.8J	- 0.27	55.7	0.98	- 0.20

Taula 5-XVIII Resultats MINDO/3 per a l'adsorció de H,C, i N sobre grafit.

gures 5-VII i 5-IX, hom pot adonar-se de la gran similitud entre elles, com correspon, de fet, a àtoms que es diferencien tan sols en un electró de valència pel que fa a la seva configuració electrònica.

Finalment cal destacar el fet de que l' estat fonamental de l' àtom de carboni correspon a un triplet, pel que els resultats dels nostres càlculs semblen indicar que el carboni tendeix a conservar el seu caràcter atòmic durant el procés d' adsorció, encara que aquesta afirmació només es consideri com una possible interpretació.

Podem deduir doncs que l' hidrògen s' adsorbirà preferentment sobre els centres A i B però no sobre el C, i que pel carboni i el nitrògen el punt més afavorit és el B a diferència del cas de l' hidrògen en el que el punt A es presenta com el més favorable.

Amb tot, l' adsorció de C i N es pot donar sobre els tres punts B, A, i C en aquest ordre d' estabilitat, si bé tan per un cas com per l' altre l' adsorció sobre el punt C té una barrera de potencial força més alta que la que correspon als punts A i B.

5.3.2. Resultats sobre el model $C_{16}H_{10}$

Dels resultats fins aquí presentats hom pot deduir que la importància del model pot ésser decisiva a l' hora de calcular les corbes d' energia per a processos d' adsorció.

Puix que els resultats EHT no donen tota la informació necessària i fallen al tractar els adsorbats de tipus electrofílic (C, N, i O) s' ha dut a terme el càlcul per a l' adsorció d' hidrògen sobre el punt A emprant el mètode MINDO/3.

5.3.2.1. Càlcul MINDO/3

Els càlculs MINDO/3 per aquest model s' han dut a terme seguint la mateixa orientació que s' ha emprat en el càlcul pel model $C_{10}H_8$.

Tenint en compte la magnitud del model que fa que per a

cada punt el temps de càlcul sigui superior a 30 minuts, s'han dut a terme solament els càlculs sobre el punt A i amb una precisió de 0.01 nm.

De fet, l'únic que es preté amb aquest càlcul es veure la possible influència del model en els resultats obtinguts.

Els valors obtinguts coincideixen força bé amb els que corresponen al model $C_{10}H_8$, i així el procés apareix com en dotèrmic i presenta tant una barrera de potencial com un mínim energètic. El màxim d'energia es troba a 0.20 nm davant d'un valor de 0.202 nm calculat per el model $C_{10}H_8$, igualment els valors de la barrera de potencial son concordants obtenint en aquest cas una barrera de 10.9 Kcal/mol en front de 9.1 Kcal/mol calculada per el model $C_{10}H_8$.

D'altra banda el mínim d'energia apareix a 0.13 nm, valor que concorda amb l'obtingut amb l'altre model i que val 0.126 nm.

Finalment, les càrregues localitzades que trobem són de - 0.19 i - 0.13 u.a. pel màxim i el mínim d'energia respectivament, en front de - 0.17 i - 0.10 u.a. calculades per el model $C_{10}H_8$.

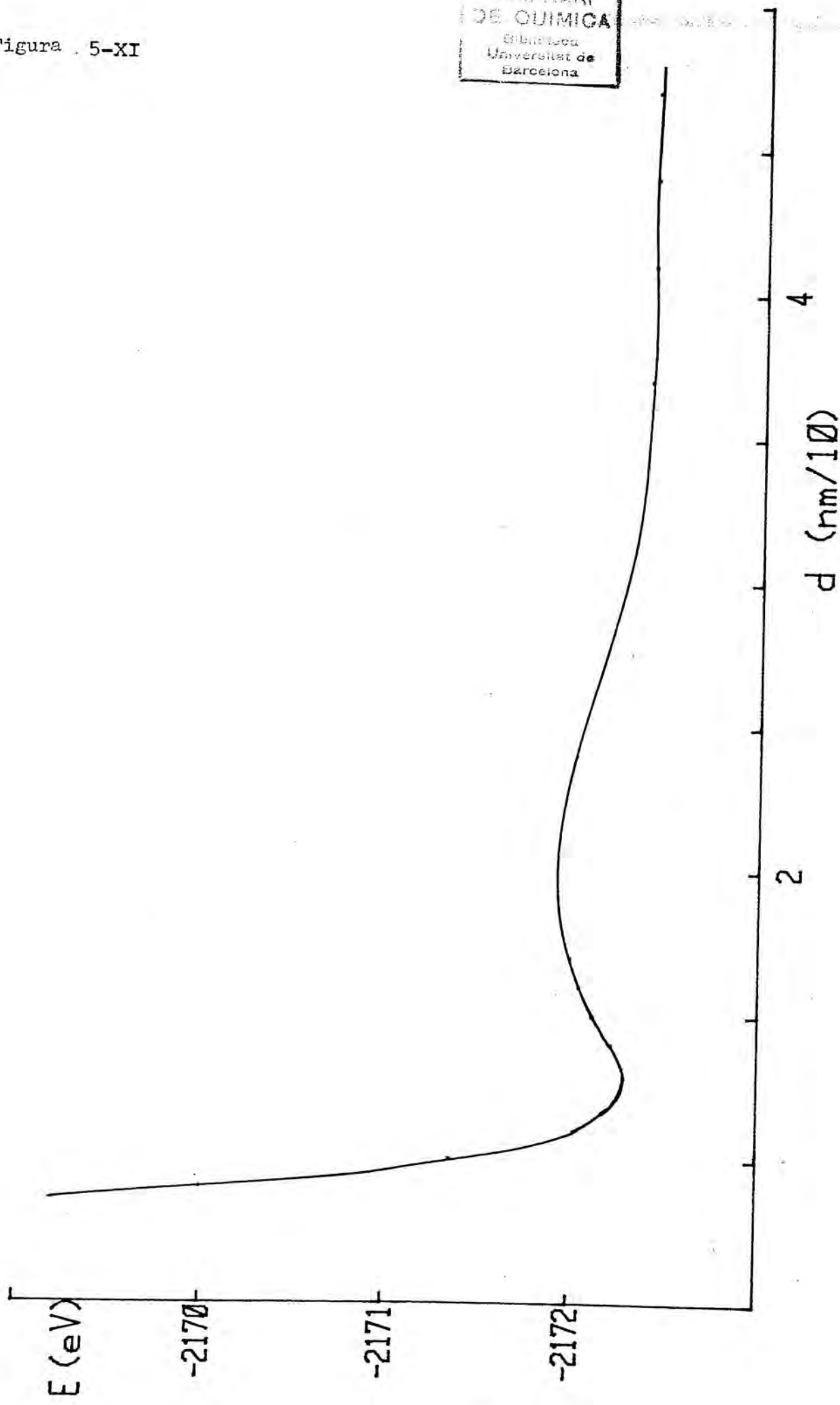
Com a resultat d'aquest càlcul hom pot deduir que el fenòmen d'adsorció prové d'una interacció essencialment local, donant així suport al concepte de supermolècula (20) com a punt de partida per estudis d'aquest tipus.

TAULA 5-XIX Càlculs MINDO/3 corresponents a l' adsorció de H sobre grafit empran el model $C_{16}H_{10}$. Es considera tan sols l' adsorció sobre el punt A.

d (Å)	E_{total}^A (eV)
4.7	- 2172.4042
4.4	- 2172.4026
4.1	- 2172.3995
3.7	- 2172.3904
3.4	- 2172.3731
3.3	- 2172.3624
2.4	- 2172.0210
2.1	- 2171.9376
1.8	- 2171.9509
1.7	- 2171.9326
1.6	- 2172.0440
1.5	- 2172.1217
1.4	- 2172.2182
1.3	- 2172.2955
1.2	- 2172.2737
1.1	- 2172.0249
1.0	- 2171.3592
0.9	- 2170.0002
0.8	- 2167.5277

Figura . 5-XI

SEMINARI
DE QUIMICA
Biblioteca
Universitat de
Barcelona



6.- CONCLUSIONS

- 1.- A partir del procediment descrit per Anders i col. (24) s' han trobat els paràmetres necessaris per a l' estudi d' una superfície de mercuri mitjançant l' us dels mètodes EHT, IEHT; i un model de " cluster ".
- 2.- El mètode EHT no és capaç de descriure l' adsorció d' àtoms sobre mercuri, però una utilització conjunta d' ambdós mètodes porta a una descripció acceptable, al menys qualitativa.
- 3.- L' adsorció de H, C, N i O sobre mercuri té lloc de forma que la distància de la superfície a la que es troben els àtoms segueix l' ordre de les grandàries atòmiques i les càrregues localitzades segueixen l' ordre de les electronegativitats corresponents.
- 4.- Dels càlculs portats a cap, es dedueix que els models monoatòmics no són adients i són els àtoms veïns els responsables de que es presenti una interacció que dona lloc als adsorbats estables.
- 5.- Els càlculs EHT, IEHT descriuen la superfície de grafit de forma suficientment correcta, empran un model de superfície similar a l' utilitzat per Hayns (5), però son incapaçes de descriure el procés quan es tracta d' adsorbats electrofílics. Tan sols es pot predir amb aquest tipus de càlculs la interacció hidrògen-grafit. El procediment emprat en el cas del mercuri no millora els resultats quan el substrate és el grafit.
- 6.- Els càlculs MINDO/3 descriuen la superfície de grafit de forma correcta. Els valors de l' energia cohesiva i les càrregues localitzades, tot emprant el mateix model que en els càlculs EHT i IEHT, s' apropen molt més als valors experimentals éssent quantitativament millors

que els descrits fins ara, fent alhora innecessari l'ús d'un factor d'escala com al cas del CNDO/2. L'aplicació del mètode MINDO/3 a aquest tipus de problemes és original.

- 7.- Els càlculs MINDO/3 per a l'adsorció d'hidrògen atòmic sobre grafit mostren que el procés té lloc en presència d'una barrera de potencial i té caràcter endotèrmic. L'adsorció és possible sobre els punts A i B però no sobre el C (Vegeu pag. 111 i Fig. 5-I). Les barreres de potencial són d'unes 10 Kcal/mol en aquest cas.
- 8.- Pel C i pel N el càlcul MINDO/3 també prediu una barrera de potencial però en aquest cas el procés és possible sobre cadascun dels centres actius estudiats, i la barrera és d'unes 40 Kcal/mol. És important assenyalar que pel cas del carboni va ésser necessari dur a terme càlculs UHF i es va trobar una forta contaminació dels estats triplets.
- 9.- Els resultats MINDO/3 per a l'adsorció de H, C, i N sobre grafit compleixen les regles de simetria establertes per Bennett i col. (77) i estan d'acord amb el que diu la bibliografia si bé l'aparició d'una barrera de potencial no havia estat descrita anteriorment.
- 10.- S'ha dut a terme el càlcul MINDO/3 per a un model de superfície més gran que el que s'ha utilitzat anteriorment. Els resultats pel model aïllat són lleugerament millors, com cal esperar al treballar amb un model més gran.
- 11.- Igualment, s'ha dut a terme el càlcul per a l'adsorció d'hidrògen atòmic sobre aquest model, considerant

només el centre actiu A. Els resultats d' aquest càlcul donen la mateixa descripció, inclús quantitativa, que s' havia obtingut amb el model reduït, reforçant així la validesa del model de " cluster ".

A handwritten signature in black ink, consisting of several overlapping loops and lines, positioned centrally below the text.

7.- BIBLIOGRAFIA

- 1.- Dönhert (D.), Koutecky (J.) and Schultze (J.W.).-
J. Electroanal. Chem., 82(1977)81
- 2.- Siegemund (R.).- Z. Phys. Chemie, 259(1978)348
- 3.- Bennett (A.J.), Carroll (B. Mc) and Messmer (R.P.).-
Surf. Sci., 24(1971)191
- 4.- Bennett (A.J.), Carroll (B. Mc) and Messmer (R.P.).-
Phys. Rev. B, 3(1971)1397
- 5.- Hayns (M.R.).- Theoret. Chim. Acta, 39(1975)61
- 6.- Beran (S.), Dubsky (J.) and Slanina (Z.).- Surf. Sci.,
79(1979)39
- 7.- Dovesi (R.), Pisani (C.), Ricca (F.) and Roetti (C.).-
J. Chem. Phys., 65(1976)3075
- 8.- Bikerman (J.J.).- "Physucal Surfaces", Physical Chemis
try 20, Academic Press, New York 1970.
- 9.- Adamsom (A.W.).- "Physical Chemistry of Surfaces", In-
terscience Publishers, New York, 1960
- 10.- Somorjai (G.A.).-"Fundamentos de Química de Superfi-
cies", Ed. Alhambra, Barcelona, 1977.
- 11.- Langmuir (I.).- J. Am. Chem. Soc., 40(1918)1361
- 12.- Brunauer (S.), Emmett (P.H.) and Teller (E.).- J. Am.
Chem. Soc., 60(1938)309
- 13.- Harkins (W.D.) and Jura (G.).- J. Chem. Phys., 12(
1944)113
- 14.- Neustädter (H.E.) and Bacigalupi (R.J.).- Surf. Sci.,
6(1967)246
- 15.- Glasstone (S.), Laidler (K.J.) and Eyring (H.).- " The
Theory of Rate Processes", Mc Graw-Hill, New York 1941.
- 16.- Löwdin (P.O.).- J. Chem. Phys., 18(1950)365
- 17.- Löwdin (P.O.).-" Linear Algebra and the Fundaments of
Quantum Theory", University of Upsala, Theenical Report
nº 125.
- 18.- Levin (A.A.).-"Solid State Quantum Chemistry", Mc Graw-
Hill, New York, 1977.
- 19.- News (D.M.).- Phys. Rev., 178(1969)1123

- 20.- Grimley (T.B.).- Proc. Phys. Soc. London, 90(1967)751
i 92(1967)776
- 21.- Grimley (T.B.).- "Molecular Processes on Solid Surfaces", Mc Graw-Hill, New York, 1969, pag. 299
- 22.- Chiu Nan Lai and Hubbard (A.T.).- Inorg. Chem., 13(
1974)1199
- 23.- Leban (M.A.) and Hubbard (A.T.).- J. Electroanal. Chem.,
74(1976)253
- 24.- Anders (L.W.) and Hansen (R.S.).- J. Chem. Phys., 59(
1973)5277
- 25.- Anders (L.W.), Hansen (R.S.) and Bartell (J.S.).- J.
Chem. Phys., 62(1975)1641
- 26.- Gavezzotti (A.), Ortoleva (E.) and Simonetta (M.).-
Theoret. Chim. Acta, 52(1979)218
- 27.- Anderson (A.B.).- J. Chem. Phys., 65(1976)1729
- 28.- Anderson (A.B.) and Hoffmann (R.).- J. Chem. Phys.,
61(1974)4545
- 29.- Born (M.) and Oppenheimer (J.R.).- Ann. Physik, 84(
1927)457
- 30.- Slater (J.C.).- "Quantum Theory of Molecules and So-
lids", Vol. I, Mc Graw-Hill, New York, 1963.
- 31.- Roothaan (C.C.J.).- Rev. Mod. Phys., 23(1951)69
- 32.- Hirao (K.) and Nakatsuji (H.).- J. Chem. Phys., 59(
1973)1457
- 33.- Caballol (R.), Gallifa (R.), Riera (J.M.) i Carbó (R.).-
Int. J. Quantum Chemistry, 8(1979)373
- 34.- Carbó (R.) and Riera (J.M.).- " A General SCF Theory".-
Lecture Notes in Chemistry, Vol. 5, Springer-Verlag,
1979
- 35.- Pople (J.A.) and Nesbet (R.H.).- J. Chem. Phys., 22(
1954)571
- 36.- Streitwieser Jr. (A.).-"Molecular Orbital Theory for
Organic Chemist", John Wiley and Sons, Inc. New York,
1961.

- 37.- Wolfsberg (M.) and Helmholtz (L.).- J. Chem. Phys., 20(1952)837
- 38.- El programa EHT emprat és una modificació del proposat per Hubbard (A.T.), vegis (23)
- 39.- Hoffmann (R.).- J. Chem. Phys., 39(1963)1397
- 40.- Mc Glynn (S.P.), Vanquickenborne (L.G.), Kinoshita (M.) and Carroll (D.G.).- "Introduction to Applied Quantum Chemistry", Ed. Holt, Rinehart and Winston, Inc. New York, 1972.
- 41.- Basch (H.), Viste (A.) and Gray (H.B.).- Theoret. Chim. Acta, 3(1965)458
- 42.- Mulliken (R.S.).- J. Chem. Phys., 23(1955)1833-1841-2338 i 2343.
- 43.- Cussachs (L.C.).- J. Chem. Phys., 43(1965)5157
- 44.- Rein (R.), Fukuda (N.), Win (H.) and Clarke (G.A.).- J. Chem. Phys., 45(1966)4743
- 45.- Duke (J.B.).- Theoret. Chim. Acta, 9(1968)260
- 46.- Cotton (F.A.) and Harris (C.B.).- Inorg. Chem., 6(1967)369
- 47.- Zumdahl (S.S.) and Drago (S.).- J. Am. Chem. Soc., 20(1968)6669
- 48.- Clementi (E.) and Raimondi (D.L.).- J. Chem. Phys., 38(1963)2686
- 49.- Clementi (E.), Raimondi (D.L.) and Reinhardt (W.F.).- J. Chem. Phys., 47(1967)1300
- 50.- Clementi (E.).- IBM J. Research Lab., 9(1965)2
- 51.- Clementi (E.).- Supp. to IBM J. Research and Lab., (50)
- 52.- Baetzold (R.C.).- J. Chem. Phys., 55(1971)4355
- 53.- Baetzold (R.C.).- J. Chem. Phys., 62(1975)1513
- 54.- Baetzold (R.C.) and Mack (R.E.).- J. Chem. Phys., 46(1967)1029
- 55.- Illas (F.), Sanz (F.) and Virgili (J.).- An. Quim. RSEQ, A, en curs de publicació.
- 56.- Allen (L.C.) and Russell (J.D.).- J. Chem. Phys., 46(1967)1029.

- 57.- Herzberg (G.).- "Spectra of Diatomic Molecules", Van Nostrand, New York, 1950.
- 58.- Sahni (S.C.).- Trans. Far. Soc., 49(1953)1
- 59.- Bingham (R.C.), Dewar (M.J.S.) and Lo (D.H.).- J. Am. Chem. Soc., 97(1975)1285
- 60.- Pople (J.A.), Beveridge (D.L.) and Dobosh (P.A.).- J. Chem. Phys., 47(1967)2026
- 61.- Oleari (L.), Disipio (L.), De Michele (G.).- Mol. Phys., 10(1966)971
- 62.- Longuet-Higgins (H.C.), Pople (J.A.).- Proc. Phys. Soc. London, Ser A, 68(1955)591
- 63.- Dewar (M.J.S.), Hashmall (J.A.) and Vernier (C.G.).- J. Am. Chem. Soc., 98(1968)1953
- 64.- Dewar (M.J.S.) and Trinajstić'.- Chem. Comm., (1970)646
- 65.- Basch (H.) and Gray (H.B.).- Theoret. Chim. Acta, 4(1966)367
- 66.- Bosio (L.), Cortes (R.) and Segaud (C.).- J. Chem. Phys., 71(1979)3595
- 67.- Orton (B.R.) and Street (R.L.T.).- J. Phys. C., Solid State Phys., 5(1972)2089
- 68.- Bauschlicher Jr (C.W.), Bagus (P.S.) and Schaefer III (H.F.).- IBM J. Res. and Develop., 22(1978)213
- 69.- Zunger (A.).- Phys. Rev. B, 17(1978)626
- 70.- Zunger (a.) and Englman (R.).- Phys. Rev. B, 17(1978)642
- 71.- Painter (G.S.) and Ellis (D.E.).- Phys. Rev. B, 12(1970)4747
- 72.- Kenton (A.C.) and Ribarsky (H.W.), Phys. Rev. B, 23(1981)2897
- 73.- Illas (F.), Sanz (F.) and Virgili (J.).- J. Mol. Struct., Theoret. Chem., en curs de publicació.
- 74.- Dovesi (R.), Pisani (C.) and Roetti (C.).- Chem. Phys. Lett., 21(1981)498
- 75.- Kanter (M.A.).- Phys. Rev., 107(1957)655

- 76.- Barthelat (J.C.), Durand (Ph.) and Serafini (A.).-
Mol. Phys., 33(1977)159
- 77.- Messmer (R.P.) and Bennett (A.J.).- Phys. Rev. B, 6(
1971)633