

Metanoaren aktibazioa Hamargarren Taldeko metal hibrido hidroxi-/ sulfhidrido katioien bitartez katalizatua

Egilea: OIER LAKUNTZA IRIGOIEN
Urtea: 2012
Zuzendaria: JESUS M. UGALDE URIBE-ETXEBARRIA
Unibertsitatea: UPV/EHU
ISBN: 978-84-8438-695-7

Hitzaurrea

Karrera bukatutakoan guztion galdera izaten da: eta orain zer? Are gehiago nirea, itsu-gorra izanik, hainbat jenderen aholkuei entzungor erabaki bainuen kimika ikastea. Lau urteko karrera bukatzean ordea, aukera ezberdinak neuzkan aurrean: lanean hasi, beste zeozer ikasi, doktoretza egin... Azkenean, karreraren zehar lortutako emaitza onak tarteko, hirugarren aukera hautatu nuen, erakargarria egiten baitzitzaidan ikerketa munduarekin lau urteko hartu-eman bat izatea.

Baina noski, doktoretza zein arlotan egingo nuen erabakitzeke orduan ere, aukera mugatu xamarra neukan. Beste zientzia gehienetan gertatzen den bezala, kimika ere gaur-gaurkoz oso diziplina esperimentalak da, eta nire ezintasunak nolabaiteko muga suposatzen zuen horretan. Horregatik erabaki nuen kimika teoriko eta konputazionalerako doktoretza egitea, ez hainbeste kimikaren adarrik gogoangarriena zitzaidalako, baizik eta itsu batentzat esparrurik iragarriena zela begitandu zitzaidalako.

Hala, EHUren Donostiako kimikako fakultatean arlo honetan lan egiten zuen Jesus Ugaldere taldea zegoela jakin nuen. Nire tesi zuzendari izango zenari nire asmoen (eta mugen) berri emateko hitzordua izan genuenean, bere taldean beso zabalik hartuko ninduten irudipena izan nuen, eta horrek asko lagundu zidan hasieran izan nitzakeen kezka, beldur eta errezeloak gainditzeko garaian. Gainera, taldeko kideren bat gorabehera, jende euskalduna zela jakiteak asko animatu ninduen, lau urtez euskera ia entzun ere egin ez nuen unibertsitate batetik nentorrela kontuan hartuta.

Nire ikerketa gaiari dagokionez, lehen hautua erabat Jesusen esku utzi nuen. Berak esan zidan metanoaren aktibazioaren inguruko ikerketa izango zela, eta zertan ukatu, hasiera-hasieratik interesgarria iruditu zitzaidan. Onartu beharra daukat lanean pasa nituen lauzpabost urteetan zehar, zenbaitetan gaiaz gogaitu eta beste zerbait egiteko gogo bizia sentitu nuela, baina interesgarria iruditu zitzaidan. Azken batean, metanoa gaur egun energia-iturri gisa soilik erabiltzen da, eta gas naturalaren osagai nagusia den konposatu honi bestelako erabileretarako atea zabaltzen saiatzea erakargarria iruditu zitzaidan.

Eta hizkuntzaren inguruan, zer esan? Ikerketa talde hartan ohikoena tesi elebidunak idaztea zen: zati bat ingeleraz, eta bestea euskeraz. Onartu beharra daukat nire hasierako asmoa ere hori zela. Baina nire entzumen arazoak tarteko, azkar ohartu nintzen zaila izango

zitzaidala tesia ingeleraz defendatzea: aurkezpena arazorik gabe egingo nukeen, baina epaimahaikideen galderak ulertzeko lanak izango nituzkeen. Eta nire zailtasunak gorabehera, gauzak beste era batera ikusten hasi nintzen.

Argi dago gaur egungo ikerketa oso nazioartekotua dagoela, eta zentzuzkoa dirudi atzerriko ikerlariekin komunikatzeko ingelera erabiltzea. Baina ezin dugu ahaztu tesi honetako informazio baliagarri guztia ingeleraz argitaratzen diren nazioarteko aldizkarietako artikuluetan aurki daitekeela. Hortaz, ez genuke erreparorik izan behar era honetako lanak euskeraz idazteko orduan. Egia da gaur egun tesi europearraren zigilua ere hor dagoela, eta hori lortzeko ezinbestekoa da tesiaren zati bat bederen ingeleraz idaztea. Ikerketa munduko kontaktu batek esan zidanez ordea, tesi europearraren irudi hori estatu mailan soilik bilatzen den zerbait da, Europako gainontzeko lurraldeetan ez dute hori lortzeko ahalegin berezirik egiten. Eta nik diot, nola utziko dugu gure hizkuntza zokoraturik, ia beste inon balioesten ez den kontu bategatik?

Ezin dugu ahaztu Euskal Herri mailan ikerlari talde aipagarriak daudela, eta gure hizkuntzaren benetako normalizazioa lortu nahi badugu, derrigorrez euskarari mundu honetan ere bere txokoa eskeini behar genioke. Dudarik gabe, tesiak euskeraz idaztea bide horretan egin dezakegun urrats bat da.

2019ko abuztuan Iruñean

Oier Lakuntza Irigoien

**Metanoaren aktibazioa Hamargarren
Taldeko metal hidrido
hidroxido/sulfhidrido
katioien bitartez katalizatuta**

Egilea: Oier Lakuntza Irigoien

Zuzendaria: Jesus M. Ugalde Uribe-Etxebarria

Kimika Fakultatea, Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/EHU)



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea

**TESIAREN ZUZENDARIAREN BAIMENA TESIA AURKEZTEKO**

jaunak/andreak, _____ I.F.Z. zenbakia duenak
_____ izenburua duen doktorego-
tesiaren zuzendari naizenak, tesia aurkezteko baimena ematen dut, defendatua izateko
baldintzak _____ betetzen dituelako.
jaunak/andreak egin du aipaturiko doktoregai tesia,

sailean.

_____, _____(e)ko _____aren _____a

TESIAREN ZUZENDARIA

Iz.:

_____ Saileko Kontseiluak,
 _____ (e)ko bileran,
 _____ izenburua duen doktorego-tesia
 aurkeztearen alde dagoela adierazi du.

_____ jaunaren/andreaken zuzendaritzapean egin
den _____ tesi _____ hori
_____ jaunak/andreak
aurkeztu du sail honetan.

_____, _____(e)ko _____aren _____a

O. E. SAILEKO ZUZENDARIA

SAILEKO IDAZKARIA

Iz.: _____

Iz.: _____



DOKTORE GRADUKO AKTA
DOKTORE TESIAREN DEFENTSAKO AKTA

DOKTOREGAIA: _____

TESIAREN IZENA: _____

UPV/EHuko Doktorego Azpibatzerdeak epaimahaia izendatu zuen goian adierazitako doktore tesia epaitzeko. Epaimahai hori behean aipatzen den egunean bildu da, eta doktoregaia defentsa burututa, eta aurkeztu zaizkion eragozpen edota proposamenei erantzuna eman ondoren, epaimahaiak, _____, honako kalifikazio hau eman dio:

aho batez edo gehiengoz

Defentsarako hizkuntza: _____

_____, _____(e)ko _____aren ____a

Epaimahaiko burua,

Idazkaria,

Izpta.: _____

Izpta.: _____

1. epaimahaikidea

2. epaimahaikidea

3. epaimahaikidea

Izpta.: _____

Izpta.: _____

Izpta.: _____

Doktoregaia,

Izpta.: _____

Eskerrik asko!

Lehenik eta behin, Jesus Ugalderi nire eskerrik beroenak, bera izan baita urte hauetan zehar nire ikerketak zuzendu dituenak. Berarekin eta Xabirekin lehen hartu-emana izan nuenetik, ni taldean hartzeko prest agertu ziren biak, eta oso erraza eta eroso egin zitzaidan taldean txertatzea.

Hemen egon naizen denbora guztian zehar, jende asko etorri eta joan da taldetik. Agian baten bat ahaztuko zait aipatzea, baina tira, guztiei helarazi nahi nieke nire esker ona. Hasteko, Txema beti egon da nire pantaila irakurlearekin arazorik gabe lan egiteko modua bilatzeko prest, eta noski, hau guztia ezinezkoa litzateke berak kudeatzen duen Arinarik gabe!

Era berean, benetan eskertzekoak izan dira Txonirekin tarteka-marteka izan ditudan solas terapiak, nire zalantza eta gorabeherak gainditzeko lagundu didatenak. Solas terapia eta irudiak! Txoni, badakit zenbaitetan astun xamarra izan naizela irudiak eskatzen, eta aldiren batean esatea ahaztu bazait, eskerrik asko!

Fernando, zu nik hemen hiru urte neramatzanean iritsi zinen, baina zure laguntza ere ezinbestekoa izan zait, kasu askotan zurekin lan egin baitut. Gainera, azken urtean zurekin etorri izan naiz Iruñatik Donostira. Bitxia da gero, kotxean sartzean ezezik, Donostira iristean ere “Egun on” esatea! Bidaia erdia lotan egin, eta oraindik bizitza gogorra dela esaten dut. . . Aurpegi latza nirea, hori eguneko lehen ordua gidatzen pasatzen duen bati esateko!

Baina tira, uneren batean edo bestean guztiek lagundu didazue: irudiren batean jartzen zuena azaltzen, irudiak egiten, guztiok gorroto dugun burokrazia kontuak aurrera eramaten. . . Julen, Elena, Jon Mikel, Eli, Mario, Elisa, Iban, Slawek. . . Zuei guztiei ere Mila esker! Badakit gehienentzako itsu batekin lan egitea berria izango zela, eta horrek zenbait momentu xelebre eragin zituen. Esaterako,

gogoan daukat nola etorri zitzaidan behin Jesus harriturik galdezka, zer egiten ario te nintzen. Nik bere harridura ulertu ezinik, lanean ari nintzela esan nion. “Baina pantaila itzalita daukazu!”. Tira, pantaila agian itzalita egongo zen, baina ordenagailua ez, eta nik aurikularren bidez ikusten dut pantaila, jejeje. Hala ere, era honetako bitxikeriak albo batera utzita, ederki moldatu garela uste dut. Onartu beharra daukat, hasiera batean taldetik urrun xamar mantendu nuela neure burua: goiz erdiko kafea hartzera besteekin batera joan gabe, taldeko afarietan azaldu gabe... Izan ere, asko kosta zitzaidan ikasle soilaren mentalitatea alboratu, eta neure burua taldeko bat gehiagotzat hartzea. Baina beno, gerora gustora asko sentitu naiz afari, kongresu eta bestelakoetan.

Era berean, neuzkan beste erreferentzia batzuk eraginda, sarritan zure lan egiteko modua zalantzan jarri izan nuen, Jesus. Nire helburua ez zen inondik inora kontra egitea, besterik gabe, beti entzuna nuen bezala izaten zela uste nuen, eta ni itsua izateak horretan eraginik ote zeukan kezka sentitzen nuen. Gerora, zure tesia zuzentzeko modua aberasgarriagoa dela ohartu naiz. Hori dela eta, barkatu eta eskerrik asko denagatik!

Jesusi esker, spin-gurutzaketen ingurukoetan trebatzeko hiru hilabeteko egonaldia egin nuen Tarragonan, ICIQen, eta hura ere sasoi gogoangarria izan zen niretzat. Bertan Feliu Maseras eta Maria izan nituen zuzendari, eta beraien laguntza funtsezkoa izan zen, spin-gurutzaketa puntuak aurkitzeko ezezik, ordurarte trabatuta geratu zitzaigun arazoren bati irtenbidea aurkitzeko ere. Zuek biez gain, Nuria, Adria, Crisa, Sameera... Moltes gracias!!! Eta noski, Joni, zuri ere, gure taldekoa izan arren Tarragonan bizi zara, eta horregatik hemen aipatuko zaitut. Ah, eta Laia ongi? Gozatu!! Beno, zuk eta Mariak ere bai, eh?

Baina tira, nire tesiaz baino, nire Donostiako egonaldiaz gozatzen, eta berau eramangarriagoa egiten lagundu didan jendea ere eskertu nahiko nuke. Mikel eta Maialen, eskerrik asko benetan! Zerbait behar izan dudanean hor egon zarete beti laguntzeko prest! Zuen bitartez, organikako zenbait kide ere ezagutu ditut, eta jantokiko zaratak elkarrizketak nahi bezala jarraitzea galerazi badit ere, ongi sentitu naiz zuen artean. Mikel (Oiarbide), zurekin ere Iruñatik Donostira eta Donostitik Iruñara makina bat bidai egin ditut, eskerrik asko!

Pantailaren aurrean
 Egia esanda
 Sarritan pasa arren
 Nekearen langa
 Bertsotarako ere
 Iristen zen txanda
 Tarteka afaria
 Noizbehinka parranda
 Unibertsoskola (e)re
 Ederra izan da!

Tokaio, Aitor, Manex, Eñaut, Maialen, Ekaitz, Uxue, Antton... , hori zuentzat! Unibertsoskolak ere gorabeherak izan ditu, eta pena izan da azken urte honetan jarraipenik eman ezin izatea. Baina beno, lau urtez astero-astero gure tartea hartu dugu, barre pixka bat egin eta bertsoren batzuk kantatzeko, eta ederra da unibertsitatean bertan halako taldea osatu izana! Ea noiz egiten dugun hurrengo afaria!

Manex, zu bitan aipatuko zaitut. Erresidentzian hiru urtez elkarren ondoan egon gara, eta benetan, ez dut sekula ezagutu hainbeste emateko prest dagoen pertsonarik! Beti eskeintzen, beti lagunkoi... Ah, eta ea zure proiektu hori zer moduz ateratzen den! Auskalo bertso errotoak hemendik hamar urtera zer egiteko gai izango diren!

Iruñako eta Urdiaingo lagunak ere ondoan izan ditut beti, behin baino gehiagotan joan naiz eurengana nire barrenak hustu eta apur bat lasaitzeko asmoz. Akaso batzuetan astun xamarra izango nintzen, baina beno, jakizue zuek ere gogoan zaituztedala!

Eta bukatzeko, eta batipat, aita eta ama, eskerrik asko zuei! Bizitza osoan zehar hor izan zaituztet ondoan, beti laguntzeko prest, eta falta zitzaidanean zuen indarra ematen. Agian, tesia aurkeztea, nire ikasketei dagokienez aro baten bukaera gisa uler daiteke, baina zuei orain arteko guztiagatik eman behar dizkizuet eskerrak. Ikastolan, institutoan, kimikako karrera egiten, orain... Maiz esan izan duzue nire gaixotasunari dagokionez, ni izan naizela aurrera egin izan duena, eta zuek jarraitu besterik ez duzuela egin... Baina ez da guztiz egia. Horrelako gurasoekin erraza da aurrera egitea!

Urte hauetan agian ez dizuet karreran zehar apunteak irakurtzen izandako lanik eman, baina tarteka artikuluren bateko formulak ira-

kurtzeko eskatu dizuet. Ezer behar izan ez dudanean ere, banekien behar izatekotan hor izango zintuztedala.

Era berean, ezin ahaztu zuek eraman eta ekarri nauzuela astero-astero Iruñatik Donostira. Zuengatik ez balitz, ezinezkoa litzaidake astelehen (eta bigarren urtetik aurrera astearte) goizetan Donostira etortzea, eta horrek asteburuak asko moztuko lizkidake. Gora-beherak izan ditudanean ere, hor izan zaituztet beti nire kezka eta zalantzak entzuteko prest.

Aita, ama, muxu handi bana! Onenak zarete! Beti jarriko zaituztet zuek eredu gisa!

Gaien Aurkibidea

1	Sarrera orokorra	1
1.1	Metanoaren aktibazioa	1
1.2	Lan ildoak	7
2	Erabilitako metodo teorikoen azalpen laburra	9
2.1	Teoria mailak	9
2.1.1	Densitate Funtzionalaren teoria (DFT) . . .	14
2.1.2	Efektu erlatibistak	18
2.2	Oinarri-funtzioak	20
3	Nikel hidrido hidroxido katioia	23
3.1	Sarrera	23
3.2	Metodoak	24
3.3	Emaitzak eta eztabaida	25
3.3.1	Kitzikatze energiak	25
3.3.2	Erreakzio mekanismoa	26
3.3.3	Nikel hidrido hidroxido katioia	29
3.4	Ondorioak	33
4	Nikel hidrido hidroxido katioiaren eta metanoaren arteko erreakzioa	35
4.1	Sarrera	35
4.2	Metodoak	37

4.3	Emaitzak eta eztabaida	38
4.3.1	Metatesi mekanismoa	39
4.3.2	Mekanismo ez zuzena	43
4.3.2.1	Spin-gurutzaketa	46
4.3.3	Mekanismo erdizuzena eta scrambling-a . . .	48
4.3.4	Mekanismo orokorra	52
4.4	Ondorioak	53
5	Ni⁺ eta H₂S-ren arteko erreakzioa	55
5.1	Sarrera	55
5.2	Metodoak	56
5.3	Emaitzak eta eztabaida	58
5.3.1	Kitzikatze energiak	58
5.3.2	Erreakzio mekanismoa	60
5.3.3	HNiSH ⁺ katioiaren elektroik konfigurazioa . .	63
5.3.4	NiS ⁺ katioiaren egitura elektronikoa	66
5.4	Ondorioak	68
6	Paladio/platino katioiaren eta H₂O/H₂S-ren arteko erreakzioa	71
6.1	Sarrera	71
6.2	Metodoak	72
6.3	Emaitzak eta eztabaida	74
6.4	Kitzikatze energiak	74
6.4.1	Erreakzio mekanismoak	76
6.4.2	HMXH ⁺ (M=Pd, Pt; X=O, S) katioien egitura elektronikoa	83
6.4.3	Metal oxido/sulfuro katioien egitura elektronikoa	85
6.5	Ondorioak	87

<i>GAIEN AURKIBIDEA</i>	xvii
7 Ondorio orokorrak	89
7.1 HNiOH^+ katioiaren eta metanoaren arteko erreakzioa	89
7.2 Nikelaren taldeko beste metal hidrido hidroxido/sulfhidrido katioiak	91
8 Eskertzak	108

Kapitulua 1

Sarrera orokorra

1.1 Metanoaren aktibazioa

Industria mailako metanoaren C-H σ loturaren aktibazioa, erreazio baldintza arinetan, gaur egungo kimikak duen erronkarik garrantzitsuenetakoa da. Izan ere, aktibazio hori posible izango baltz, metanoa konposatu kimikorik erabilienetakoa izango litzateke, hidrogeno molekularren lorpenean eta konposatu kimiko balio-tsua goen sintesian erabili ahalko litzatekeelarik.

Gaur egun ordea, metanoa industria eskalan energia produkzioan soilik erabiltzen da. Izan ere, metanoaren, eta orokorrean alkanoen C-H loturaren aktibazioa oso garestia da, eta horri, gas naturala sarritan behar den lekutik hurrun aurkitzen dela gehitu behar zaio, gasen garraioak dituen konplikazio guztiekin [1]. Zentzu horretan, metanoaren gaur egungo erabilera nagusi horrek, bere gaitasun energetikoa baliatzen du, ez ordea bere konposatu kimiko baliagarri eta garestiagoak lortzeko potentziala. Hori dela eta, azken urteetan metanoaren aktibazioa sakonki ikertu den gaia da, hein handi batean industria mailan metanoa modu garbi eta eraginkorrean usiatzeko aukerak bultzatuta. Hartara, hidrokarburo handiagoak eta oxigenatuak bezalako produktu baliagarriak eskuratu ahalko lirateke [2].

Edonola ere, metanoaren aktibazioa alkano asean aktibazioaren baitan ulertu behar da, bigarren honek ere arreta handia bereganatu baitu azken urteetan. Konposatu hauen erreaktibitate eskasa ulertzeko, kontuan hartu behar da alkano aseak C-C eta C-H lotura

sendo eta lokalizatzuek osaturik daudela, alkeno eta alkinoek dituzten energia baxuko orbital birtual, nahiz energia altuko orbital okupaturik gabe utziz. Hala ere, gas naturalaren osagai nagusia den neurrian, metanoak puntu garrantzitsua suposatzen du esparru honetan. Halaber, alkano aserik txikiena den heinean, metanoaren aktibazioan zenbait bereizgarri aipa genitzake. Alde batetik, metanoaren hidrogeno guztiak baliokideak diren heinean, bere aktibazioak ez dakar alkano asean kasuan ohikoak diren selektibitate arazorik. Bestetik, jakina den bezala, alkano aseetan bukaerako karbonoen eta beren hidrogenoen arteko loturak izaten dira sendoenak, eta beraz, metanoaren aktibazioak zentzu horretan ere muturreko kasu bat suposatzen du.

Gaur egun, laborategi mailan katalizatzaileak erabiltzen dira metanoaren aktibazioaren gaineko kontrol termodinamikoa ahalbidetu eta C-H loturaren hausturak dakartzan energia beharrak txikitzeko. Esate baterako, zenbait entzimak tenperatura eta presio fisiologikoetan alkanoen oxidazio selektiboa katalizatzen dute, eta printzipioz, posible litzateke industria mailan organismo biologikoak erabiltzea. Praktikan ordea, prozesu hauek laborategi mailara soilik mugatzen dira, industria mailan arazoak ematen baitituzte [3].

Metanoa, eta orokorrean alkano aseak aktibatzeke beste aukera bat, trantsizio metalak erabiltzea da. Zentzu horretan, trantsizio metal bidezko metanoaren deshidrogenazioa, trantsizio metal elementu baten eta hidrokarburo baten arteko gas egoerako erreakzio katalitiko ohikoenetarikoa da. Hala, erreakzio mota honen mekanismoa ulertzea helburu duten lan esperimental eta teoriko asko egin dira [4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32].

Trantsizio metal neutroen eta metanoaren arteko errektibitate ikerketa hauek agerian utzi dutenez, metalaren elektroik konfigurazioak eta spin egoerak zeresan handia dute beren gas egoerako errektibitatean, eta asko baldintzatzen dituzte alkanoekin izaten duten erreakzioen zinetika. Erreakzio hauetan, trantsizio metal elementuen spin altuko eta baxuko egoeren arteko energia tartea txikia dela medio, bi spin egoera hauek parte hartzen duten errektibitate mekanismoek garrantzi berezia bereganatzen dute. Horien artean daude potentzial gainazal ezberdinen arteko gurutzaketa puntuak eta spin-orbita akoplamentua besteak beste [33].

Aipaturiko spin egoera ezberdinetako potentzial gainazalen arteko

gurutzaketak, energia baxueneko gurutzaketa puntuetan (EBGP) gertatzen dira. Hortaz, EBGPa hauek, oso antzeko energiak dituzten bi spin egoera desberdinen gainazalen puntu komunak dira, eta beren ezaugarrien arabera, spin-gurutzaketa bat gertatzeko probabilitatea haundiagoa edo txikiagoa izango da. Beste guztien gainetik, bi ezaugarri nagusi aipatu beharko genituzke:

- Energia hesia: EBGPa-aren eta honekin loturiko bitartekariaren arteko energia tartea litzateke. Logikoa denez, EBGPa bitartekariaren energia maila baino askoz gorago gelditzen bada, bitartekariak ez du gurutzaketa puntu horretara iristeko adina energia izango, eta beraz, spin-gurutzaketa gertatzeko probabilitatea ere txikia izango da.
- Spin-orbita akoplamentua: EBGPa horretan spin momentu angeluarraren eta momentu angeluar orbitalaren arteko akoplamentua altua izatea komeni da.

Bere inguruan spin-orbita akoplamentua konstante izatearen, eta energia linealki aldatzen denaren hurbilketak eginez, EBGPa batean potentzial gainazal batetik bestera pasatzeko probabilitatea Landau-Zener-en ekuazioaren bidez kalkula daiteke [34]:

$$P^{LZ} = \exp \left\{ \frac{-V_{12}^2}{\hbar \Delta F} \sqrt{\frac{\mu_H}{2(E - E_{EBGP})}} \right\} \quad (1.1)$$

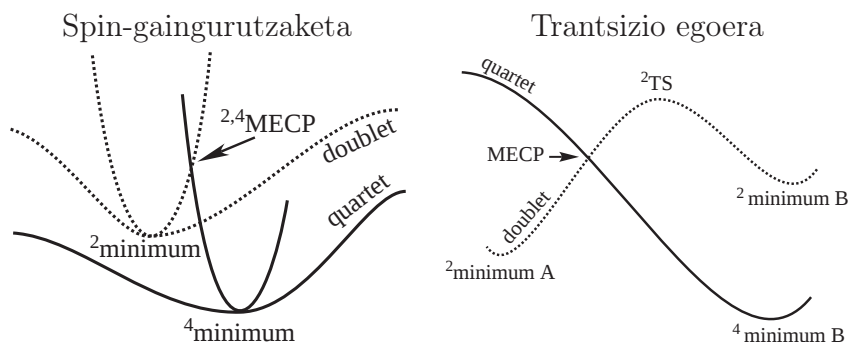
- V_{12} spin-orbita akoplamentua, $\left\langle S_1 \Psi \left| \hat{H}_{SO} \right|^{S_2} \Psi \right\rangle$
- ΔF bi gainazalen gradienteen diferentziaren normala,
- μ_H gurutzaketa lerroarekiko ortogonal den norabidean zeharreko mugimenduarentzako masa erreduzitua,
- $\hbar$ Plancken konstantea, eta
- $(E - E_{EBGP})$ molekularen energia totalaren eta EBGPa-aren energiaren arteko diferentzia

direlarik. Kontuan hartu behar da, ΔF , neurri handi batean EBGPa-aren eta bitartekariaren arteko energia tartearen arabera dela.

Izan ere, energia hesi hori handia baldin bada, bi gainazalen arteko gradiente diferentzia ere handia izango da.

Baik eta bere taldearen lan batean irakur daitekeen bezala, trantsizio metalek, EBG Pak atomoen arteko elektro transferentziarik ez badakar, nahikoa spin-orbita akoplamentu altuak izaten dituzte. Hori dela eta, kasu hauetan aldagairik garrantzitsuena EBG Paren eta bitartekariaren arteko energia tartea litzateke [35].

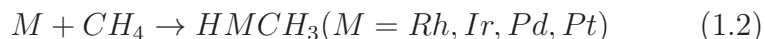
Azpiko bi irudietan, bi EBG mota ezberdinen potentzial gainazal diagrama orokorrak ikus daitezke:



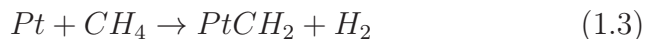
Eskerreko irudian, konposatu beraren bi egoera ezberdinetako zulo potentzialak ageri dira, zeinak puntu jakin batean gurutzatzen baitira. Bi zuloak ez dira zehazki bat bestearen gainean marraztu, bi kasuetako loturak berdinak izanik ere, egoera ezberdinei dagozkien heinean, beren egiturak ez baitira erabat berdinak izango. EBG mota honi spin-gaingurutzaketa deitzen zaio, spin aldaketa konposatu jakin baten gainean gertatzen baita.

Eskuineko EBG Paren kasuan aldiz, gurutzaketaren bi aldeetako konposatuek, spin egoera ezberdinetan egoteaz gain, egitura ezberdina daukate. Bigarren mota honi, zenbait lanetan, prozesu ez adiabatikoko baten trantsizio egoera izenez deitu izan zaio, spin-egoera batean dagoen bitartekari batetik abiatuta, EBG Paren bitartez beste spin-egoera bateko bitartekari ezberdin bat lortzen baita.

Trantsizio metal bidezko metanoaren aktibaziora itzuliz, esperimentera frogatu ahal izan denez, trantsizio metal elementu neutro guztien artean, rodioak [16, 36], paladioak [23], iridioak [37], eta platinok [38] soilik erreakzionatzen dute metanoarekin gas egoeran.



Aldiz, platinoak soilik aktiba dezake metanoa giro tenperaturan. Era berean, ikerketa esperimentalek erakutsi dutenez, platinoak aurreko erreakzioaz gain, metanoaren deshidrogenazioa ere eragin dezake.



Erreakzio honetarako, energia maila baxuagoko erreakzio bide bat aurkitu zen, zeina aurrez proposaturiko lau zentroko trantsizio egoera baten bitartez gertatu beharrean [39, 40, 32], askoz energia gutxiago eskatzen duen hiru zentroko trantsizio egoera baten bitartez ematen baita. Era honetan, metanoaren aktibazioa 60 kcal/mol-ekoa ezezik, 39 kcal/mol-eko hesia gaindituz ere gerta daiteke. Are gehiago, bigarren trantsizio egoera hau errektiboen energia mailatik behera gelditzen da.

Trantsizio metal atomo neutroei elektroiren bat kentzean, metalaren elektroik konfigurazioa, eta ondorioz errektibitatea nabarmenki aldatzen da [41]. Hala, trantsizio metal katioi gehienek alkanoekin erreakzionatzen dute, eta ikerketa esperimental [42, 5, 6, 8, 24, 21, 11, 14, 30, 10, 25, 27, 43, 44], eta teoriko [25, 43, 20, 22, 9, 26, 45] asko aurki daitezke, katioi hauen eta batez ere metanoaren arteko erreakzioen inguruan.

Lehen trantsizio lerroan adibidez, Sc^+ eta Cr^+ arteko katioiek bakarrik eragiten dute metanoaren deshidrogenazio endotermikoa [46, 24, 28, 30]. Erreakzio baldintza arinetan ordea, metano molekulak katioiari konplexatzen zaizkio, C-H lotura bere horretan utziz.



Baldintza endotermikoekin jarraituz, bigarren trantsizio lerroko katioi guztiek metanoarekin erreakzionatzen dute H_2 askatuz [47, 11, 18, 21]. Hirugarren trantsizio lerroan aldiz, badira zenbait katioi, hala nola Ta^+ [25, 48], W^+ [49], Os^+ [50], Ir^+ [51], Eta Pt^+ [10, 20, 22], metanoa berez deshidrogenatzen dutenak, giro tenperaturan metal katioi karbeno konplexuak lortuz.

Metanoa aktibatzeke beste prozedura bat, trantsizio metalen kluster txikiak erabiltzean datza. Erreakzio hauek ere azken urteotan dextenteko arreta berenganatu dute. Hala, klusterren eta gainazalen baliokidetasuna berresteak lan handiagoa eskatzen badu ere, klusterrek oinarritzko erreakzioak gertatzen direneko gainazalen papera jokatuko lukete. Erreakzio hauetan zeresan handia dute klusterraren tamainak, kargak eta konposaketak. Zentzu horretan, kluster ezberdinen bidezko hidrokarburo txikien lotura aktibazioa, ikerketa experimental eta teoriko askoren jomuga bilakatu da [52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60]. Ikerketa hauetan, arreta puntu nagusia klusterraren tamainaren arabera erreaktibitate aldaketa izan da. Hala ere, lortutako datu esperimentalek diotenez, orokorrean klusterrak ez dira dagozkien trantsizio metal atomo edo katioi soilak baino erreaktiboagoak [56, 60].

Bestalde, ligando bakar bat gehitzeak metalaren erreaktibitatea neurri esanguratsuan alda dezakeela frogatu bada ere, ligandoek metalaren alkanoekiko erreaktibitatean izan dezaketen eraginari buruzko ikerketa gutxiago burutu dira. Edonola ere, gaia arreta berreganatzen ari da, eta berriki honi buruzko zenbait lan argitaratu dira [61, 45, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73].

Hau aipatuta, hidrokarburo txikiekiko erreaktibitatean ligandoek duten eraginaren adibide adierazgarri batzuk aurki ditzakegu bibliografian:

- Mn^+ metanoarekiko erreaktibitate txikienetakoa duen katioia den bitartean, MnO^+ erreaktiboenetarikoa da [67].
- Fe^+ , Co^+ eta Ni^+ katioiek metanoarekin erreakzionatzen ez badute ere, beren hidruroek 600 K-tik gora, giro tenperaturan, eta 80 K-tan erreakzionatzen dute hurrenez hurren [64].
- Ru^+ , Rh^+ eta Pd^+ katioiek metanoarekin baldintza endotermikoetan erreakzionatzen dute. Beren hidruroek aldiz, baldintza arinetan erreakzionatzen dute, erreakzio hauetako trantsizio egoera nagusiak erreaktiboaren energia mailaz azpitik geratzen direlarik [63].
- $(\text{CO})\text{Fe}^+$ konplexuak C-C eta C-H loturak neurri beretsuan aktibatzen dituen bitartean, $(\text{H}_2\text{O})\text{Fe}^+$ -ak C-H lotura aktibatzeke afinitate handiagoa dauka [61]. Beraz, ligando guztiek

ez dute zertan era berean eragin, eta ligando bat edo beste hautatzeak, bere selektibitatea alda dezake.

Ikusi ahal izan denez, geruza irekiko ligandoek, metalaren meta-noarekiko erreaktibitatea areagotzen dute. Kasu honetan, geroz eta elektronegatiboagoa izan ligandoa, orduan eta handiagoa izango da erreaktibitate aldaketa hori. Aldiz, geruza itxiko ligandoek trantsizio metalaren lotura jakin bat aktibatzeke lehentasuna eragin edo alda dezakete [74].

1.2 Lan ildoak

Goian aipaturikoarekin jarraituz, lan honen abiapuntu nagusia ere azken talde horretan kokatu beharko genuke. Izan ere, Schwarz-ek esperimentalki ikusi zuen bezala, HNiOH^+ katioiak, metanoarekin 1.5 ekuazioaren arabera erreakzionatzen du:

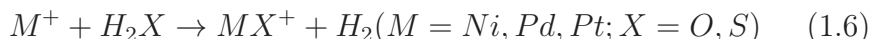


Hala, hirugarren atalean HNiOH^+ katioiean zentratuko gara, lan osoan zehar sarritan aipatuko ditugun hainbat puntu aztertuz. Konposatu hau Irigorasek [75] eta Baik-ek [35] beren lan banatan sakonki ikertu zuten, eta atal honetan bi lan horiek gogora ekarriko ditugu.

Katalizatzailea deskribatu ostean, laugarren kapituluan HNiOH^+ bidezko metanoaren aktibazioaz (1.5 erreakzioaz) lorturiko emaitzak landuko ditugu, bere mekanismoak dituen ezaugarri garrantzitsu batzuen zergatia azalduz.

Hurrengo bi kapituluetan, metanoa aktibatzeke HNiOH^+ katioiaren pareko zenbait katalizatzaile proposatu, eta beren egonkortasuna aztertuko dugu. Horretarako, alde batetik, bosgarren kapituluan -SH erabiliko dugu -OH ligandoaren ordez. Hurrena aldiz, behin HNiOH^+ eta HNiSH^+ landuta, nikelaren taldean behera egingo dugu, nikelaren ordez paladio eta platino metalak erabiliz.

Konposatu hauen egonkortasuna ikusteko, metal katioien eta H_2O edo H_2S -ren arteko erreakzioen energetika aztertuko dugu.



Izan ere, aipaturiko kapitulu horietan azalduko den bezala, $HMOH^+$ eta $HMSH^+$ erreakzio horietako bitartekariak dira, eta metanoarekin erreakzionatzeko adinako egonkortasunik duten jakiteko, ezinbestekoa da bi aldetara dauzkaten energia hesiak aztertzea. Edo-nola ere, hau esanda guri $HMOH^+$ eta $HMSH^+$ bitartekarien inguruan gertatzen denak inporta badigu ere, trantsizio metal katioien erreaktibitatean erreakzio hauek duten garrantzia kontuan izanik, erreakzioak beren osotasunean ikertu ditugu.

Goikoari lotuta, azken aldian trantsizio metalen erreaktibitateak ikerlari askoren arreta bereganatu du [76, 77, 78, 41]. Lan hoiengan, aipamen berezia merezi dute lehen trantsizio lerroko metalen eta uraren arteko erreakzioei buruz egindako lanek [79, 80, 81, 82, 75, 83, 84, 85]. Izan ere, kontuan hartu behar da ura erreakzio ingurune askotan agertzen dela, eta gainera, gizakiak egindako material askotan ohiko ez purutasuna urari zor zaio [79].

Dena den, lorturiko emaitzak mamitzen hasi aurretik, hurrengo orrietan lan honetan zehar erabilitako metodoen garapen teorikoa laburki azalduko dugu.

Kapitulua 2

Erabilitako metodo teorikoen azalpen laburra

2.1 Teoria mailak

Schrödinger-en ekuazioak, oinarri garrantzitsua ezarri zuen kimika kuantikoaren garapenean.

$$\hat{\mathcal{H}} \Psi = E \Psi \quad (2.1)$$

Non Ψ sistema osoaren egoera adierazten duen uhin-funtzioa, E sistemaren energia totala, eta $\hat{\mathcal{H}}$ hamiltondar operadorea diren. Azken hau, sistemak modu ez erlatibistan aztertzen direnean, 2.2 ekuazioan adierazten den bezala aplikatzen da:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} = & \sum_{i=1}^N \left[\frac{-\nabla_i^2}{2} + \sum_{A=1}^M \frac{-Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} \right] \\ & + \sum_{i>j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \\ & + \sum_{A=1}^M \frac{-\nabla_A^2}{2m_A} + \sum_{A>B}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} \end{aligned} \quad (2.2)$$

Born-Oppenheimer-en hurbilketak [86], nukleoak gelditu daudela suposatzea dakar. Hau sistema kimikoetan erabat zentzuzkoa da, nukleoen masa elektroiena baino 1830 aldiz handiagoa dela kontuan

hartzen badugu. Era honetan, hamiltondarraren azken aurreko zatia, nukleoen energia zinetikoari dagokiona, desakoplatu egiten da, eta azkena aldiz, nukleoen arteko aldarapen energiari dagokiona, konstantea izango da. Hala, sistema osoaren uhin-funtzioa, uhin-funtzio elektronikoaren eta uhin-funtzio nuklearraren arteko biderkadura gisa adierazi ahalko dugu. Uhin funtzio elektronikoa elektroiaren posizioaren, eta parametrikoki nukleoen posizioaren funtzioa izango da, eta uhin-funtzio nuklearrean aldiz, nukleoen posizioak izango dira aldagai bakarrak.

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Psi_{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \Psi_{nuk}(\mathbf{R}) \quad (2.3)$$

Dena den, hurbilketa hau egin arren, Schrödinger-en ekuazioa oraindik ere elektroi bakarreko sistemen kasuan soilik ebatz daiteke analitikoki. Sistema polielektronikoei dagokienez, Hartree-Fock-en hurbilketak [87, 88], elektroiaren uhin-funtzioa, beste elektroi guztiek sorturiko bataz besteko aldarapena jasaten duten elektroiaren uhin-funtzio ortogonal monoelektronikoen (orbital molekularren) biderkadura antisimetrizatu gisa adierazten du. Uhin-funtzio elektronikoa hau, Schrödinger-en ekuazioa ebatzi beharrik izan gabe, bariazio metodoaren bidez optimiza daiteke. Izan ere, $\hat{\mathcal{H}}$ denborarekiko askea den hamiltondarra eta oinarritzko egoerako energia E_0 duen sisteman, ϕ sistemaren inguru-baldintzak betetzen dituen eta normalizatua den edozein uhin-funtzio izanik:

$$E = \int \phi^* \hat{H} \phi \geq E_0 \quad (2.4)$$

Ekuazio hori ebatziz, orbital molekularrek, ψ_i , ondoko ekuazioa bete behar dute:

$$\hat{f}(1)\psi_i(1) = [\hat{h}(1) + \hat{u}(1)] \psi_i(1) = \epsilon_i \psi_i(1); \quad i = 1, N \quad (2.5)$$

ϵ_i orbital molekularren energia, eta $\hat{u}$ operadorea, beste elektroi guztiek sorturiko bataz besteko aldarapen energia, eta elektroia beste elektroi batez trukatzearekin erlazionaturiko energia kontuan hartzen duen operadorea delarik. Azken hau, uhin-funtzio elektronikoen antisimetrikotasunetik eratorria da.

$$\hat{u}(\mathbf{r}_1) = \sum_{j=1}^N \int \psi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} (1 - \hat{\mathcal{P}}_{12}) \psi_j(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \quad (2.6)$$

Era berean, behin orbital molekularrak ezagututa, sistemaren energia elektronikoa honakoa izango da:

$$E = \sum_{i=1}^N h_i + \sum_{i,j}^N (J_{i,j} - K_{i,j}) \quad (2.7)$$

H_i integral monoelektronikoak, $J_{i,j}$ Coulomb-en integralak eta $K_{i,j}$ truke integralak direlarik.

Beraz, Hartree-Fock metodoak elektroien arteko aldarapen energiak, hurbilketa bat eginez hartzen ditu kontuan. Izan ere, metodo honetan, elektroiei-elktroiei elkarrekintzak, elektroiei guztiek sorturiko batazbesteko potentziala kontuan hartuz soilik tratatzen ditu. Errealitatean aldiz, elektroiei baten mugimendua beste guztien mugimenduaren arabera da, eta zenbait kasutan, beharrezkoa da korrelazio hau kontuan hartzea sistemaren zenbait propietate, hala nola, loturen disoziazio energiak, ionizazio potentzialak nahiz kitzikatze energiak ongi kalkulatzeko. Hala, korrelazio energia, sistemaren energia zehatzaren eta Hartree-Fock energiaren arteko diferentzia gisa definitzen da:

$$E_{\text{corr}} = E - E_{\text{HF}} \quad (2.8)$$

Elektroiei korrelazio energia hori bi zati nagusitan bereiz daiteke: dinamikoa eta ez dinamikoa. Lehenengoak, elektroien arteko uneoroko aldarapena kontuan hartzen du, eta unibertsala dela esan daiteke, kasu guztietan azaltzen baita. Bigarrena aldiz, konfigurazio lotzaile eta antilotzaile degeneratuekin erlazionaturik dago. Konfigurazio hauek, oso antzeko energia badute, elkarrekintza handiak izango dituzte, eta beraz, ezingo dira bakoitza bere aldetik aztertu.

Hartree-Fock metodoaz lorturiko emaitzak hobetzeko, perturbazio zein bariazio metodo ezberdinak garatu dira. Möller-Plesset metodoan adibidez [89], elektroiei korrelazioa HF uhin-funtzioaren perturbazio gisa hartzen da. Guk ordea, bariazio metodoetan ipiniko dugu arreta.

Jakina denez, edozein funtzio, hamiltondarraren funtzio propioen konbinazio lineal gisa adieraz daiteke, hauek oinarri ortogonal bat osatzen baitute:

$$\Psi = \sum_i c_i \Psi_i \quad (2.9)$$

Hartree-Fock metodoak, garapen horretako lehen terminoa soilik hartzen du kontuan. Hala, goian ikusi dugun bezala, Hartree-Fock metodoa determinante bakar batean oinarritzen da. Konfigurazioen elkarrekintza deituriko metodoak (KE) [90, 91], garapen horretako beste batugaiak ere erabiltzen ditu. Horretarako, konfigurazio kitzikatu ezberdinak sortzen ditu Hartree-Focken orbital molekular okupatu ezberdinak orbital molekular birtual edo okupatu gabeez ordezkatzuz:

$$\Psi = \Psi_{HF} + \sum_i \sum_r c_i^r \Psi_i^r + \sum_{ij} \sum_{rs} c_{ij}^{rs} \Psi_{ij}^{rs} + \dots \quad (2.10)$$

Ekuazio honetan, Ψ_i^r sinboloak i orbital molekular okupatutik r orbital birtualerako kitzikatze bidez lorturiko konfigurazioaren uhin-funtzioa adierazten du, eta c_i^r , konbinazio lineal horretako garapen koefizienteak da. Hala, metodoa garapen horretako koefizienteak bariazionalki optimizatzean datza.

Metodo honetan, konbinazio lineal hori kitzikatze maila guztietara hedatuz gero (mono, di, tri, -kitzikatuak), sistemaren uhin funtzio zehatza lortuko litzateke. Honi konfigurazioen elkarrekintza osoa deitzen zaio (KEO). Kasu horretan baina, 2.10 ekuazioko garapena izugarri konplexua geratzen da, eta hau, ohiko sistema kimikoetarako ez da konputazionalki bideragarria. Hori dela eta, ohikoena konfigurazioen elkarrekintza mugatuak (KEM) erabiltzea da.

Konfigurazioen elkarrekintza mugatuaren adibide garbi bat, konfigurazio mono eta dikitzikatuak soilik kontuan hartzea da (KESD):

$$\Psi = \Psi_{HF} + \sum_i \sum_r c_i^r \Psi_i^r + \sum_{ij} \sum_{rs} c_{ij}^{rs} \Psi_{ij}^{rs} \quad (2.11)$$

Metodo honek ordea, ez dauka tamaina jarraitasunik. Honen ondorio esanguratsua, disoziazio energiak kalkulatzeko orduan sortzen da. Izan ere, elkarrengandik elkarrekintza izateko urrunegi dauden

bi zati dituen sistemaren kasuan, konfigurazio dikitzikatu batek zati bakoitzaren konfigurazio monokitzikatuak soilik hartuko lituzke kontuan, bi zatien egoera dikitzikaturik gabe geldituz. Hau, neurri batean, uhin-funtzioaren garapenari konfigurazio tetrakitzikatuen energiaren hurbilketa bat gehituz konpon daiteke. Davidson-ek honako formula proposatu zuen horretarako [92]:

$$\Delta E_Q \sim (1 - a_0^2)(E_{KESD} - E_{HF}) \quad (2.12)$$

Non a_0 , 2.11 ekuazioko garapen normalizatuko HF uhin-funtzioari dagokion koefizientea, eta E_{KESD} eta E_{HF} , KESD eta HF energiak diren.

Elektroien korrelazioa kontuan hartzen duen metodo garatuenetako bat Coupled Cluster deiturikoa da [93, 94, 95, 96]. Kasu honetan ere, sistemaren konfigurazio kitzikatuak kontuan hartzen dira, baina KE-n ez bezala, uhin-funtzioa modu exponentzialean garatzen da.

$$\Psi_{CC} = e^{\hat{T}} \Psi_0 \quad (2.13)$$

Eta exponentziala Taylor-ren garapen gisa adieraziz,

$$\Psi_{CC} = (1 + \hat{T} + \frac{1}{2}\hat{T}^2 + \frac{1}{3!}\hat{T}^3 + \dots)\Psi_0 \quad (2.14)$$

,

$\hat{T}$, KE metodoan bezala, konfigurazio n-kitzikatuak sortzen dituen operadorea delarik. Kasu honetan ere, CCS, CCD, CCSD edo antzeko metodoak erabil daitezke, kontuan hartu nahi den kitzikatze mailaren arabera. Adibide gisa, CCD metodoan uhin-funtzioa honela garatuko litzateke:

$$\begin{aligned} \Psi_{CCD} &= e^{\hat{T}_2} \Psi_0 = \Psi_0 + \sum_{i < j}^{r < s} t_{ij}^{rs} \Psi_{ij}^{rs} \\ &+ \sum_{i < j < k < l}^{r < s < t < u} t_{ijkl}^{rstu} \Psi_{ijkl}^{rstu} + \dots \end{aligned} \quad (2.15)$$

$t_{i\dots}^{r\dots}$ koefizienteak, konfigurazioen elkarrekintzan bezala, bariazio-nalki optimizatuko liratekeelarik. Azken ekuazio horretan ikusten

dugunez, egoera dikitzikatuak sortzen dituen operadorearekin, bere garapenean konfigurazio dikitzikatuak ezezik, konfigurazio tetra eta hexakitzikatuak ere sortzen ditu.

Konfigurazio dikitzikatuez gain, monokitzikatuak ere uhin-funtzioan sartu ezker (CCSD), edozein orbitaletako bi elektroien arteko korrelazio zehatza kalkula daiteke [97].

Konfigurazio trikitzikatuak bere osotasunean sartzean (CCSDT), konputazio ikuspegitik kalkulua izugarri garestitzen da, eta horren ordez beste hurbilketa batzuk garatu dira. Lan honetan, CCSD(T) [98, 99] erabili dugu, zeinak konfigurazio trikitzikatuen eragina, CCSD uhin-funtzioaren perturbazio gisa sartzen baitu.

Badira beste metodo batzuk, erreferentzia anitzeko konfigurazioen elkarrekintza (EAKE) eta espazio eraginkor osoa (EEO) [100, 101] esaterako, uhin-funtzioaren garapeneko koefizienteek gain, konfigurazio bakoitzaren determinanteak ere optimizatzen dituztenak. Lan honetan ordea, ez ditugu metodo horiek erabili, eta beren adierazpen matematikoak konplexuagoak direnez, ez ditugu hemen landuko.

2.1.1 Densitate Funtzionalaren teoria (DFT)

Orain arte aipatutako metodo guztiak, N elektroien uhin-funtzioan eta dagokion Schrödingerren ekuazioan oinarritzen dira. Sistema kimikoak aztertzeko modu sinpleago bat, sistemaren elektroien dentsitatean oinarritzean datza. Era honetan, N elektroiko sistema batean, $3N$ aldagai izatetik, hiru aldagai espazialen arabera den elektroien dentsitatea, $\rho(\vec{r})$ soilik izatera pasatzen gara.

Izan ere, Hohenberg eta Kohn-ek demostratu zuten bezala [102], oinarritzko egoera ez degeneratu baten elektroien dentsitatea, $\rho(\vec{r})$ ezagutuz gero, funtzesko egoerako propietate elektronikoen guztiak, hala nola sistemaren energia, kalkula daitezke. Era berean, uhin-funtzioarekin bezala, dentsitate funtzional horren arabera energiaren printzipio bariationala frogatu ahal izan zuten:

$$E[\rho(\vec{r})] \geq E_0 \quad (2.16)$$

Beraz, elektroien dentsitatearen eta energiaren arteko funtzional erlazioa ezagutu ezker, sistemaren oinarritzko egoerako elektroien densi-

tatea kalkula daiteke, hori izango baita energiari baxuenari dagokiona. Halaber, oinarritzko egoerako elektroi dentsitatea ezagututa, sistemaren oinarritzko egoerako edozein propietate elektronikoa kalkulatu ahalko da.

Zoritzarrez, gaur egun ez da energiaren dentsitate funtzionala eza gutzen, eta beraz, era honetan ezinezkoa da dentsitate funtzionalaren teoria konputazionalki erabiltzea. Hau konpontze aldera, Kohn eta Sham-ek elektroi dentsitatetik abiatuta sistemaren energia zeharka kalkulatzeko modua garatu zuten [103]. Hala, N elektroiz osatutako eta ρ oinarritzko egoerako elektroi-dentsitatea duen molekula baten E_0 oinarritzko egoerako energia elektronikoa ondorengoa dela erakutsi zuten:

$$E_0 = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \psi_i(1) | \nabla_1^2 | \psi_i(1) \rangle + \int v(r) \rho(1) d\vec{r}_1 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(1)\rho(2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}[\rho] \quad (2.17)$$

$v(r) = -\sum_A \frac{Z_A}{r_{1-A}}$ nukleoaren eraginez dagoen eremu potentziala, ψ_i Kohn-Sham orbitalak, eta $E_{xc}[\rho]$ truke-korrelazio energia direlarik.

Kohn-Sham prozeduran oinarritzko egoeraren ρ esaktoa elkarrekintzarik gabeko erreferentziazko sistemaren Kohn-Sham orbitaletatik lortzen ahal da,

$$\rho = \sum_{i=1}^N |\psi_i|^2 \quad (2.18)$$

eta Kohn-Sham orbitalak ondoko elektroi bakarreko ekuazioak ebatziz lortzen dira:

$$\hat{F}_{KS}(1) \psi_i(1) = \varepsilon_i \psi_i(1) \quad (2.19)$$

$\hat{F}_{KS}$ Kohn-Sham operadorea

$$\hat{F}_{KS} = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 + v(1) + \sum_{j=1}^n \hat{J}_j(1) + V_{xc}(1) \quad (2.20)$$

delarik. Azken ekuazio honetan, $\hat{J}$ Coulomb operadorea da, eta V_{xc} truke-korrelazio potentziala. Ikus dezakegun bezala, $\hat{F}_{KS}$ HF metodoan agertzen den Fock operadorearen oso antzekoa da. Kasu honetan ordea, truke operadorearen ordeztu, truke eta korrelazioa kontuan hartzen dituen V_{xc} potentziala jartzen da.

Ekuazio hauek iteratiboki ebatzen dira. Hasierako dentsitate batetik hasita $\hat{F}_{KS}$ eraikitzen da, eta 2.19 ekuazioak ebatzen dira. Eraitza $\hat{F}_{KS}$ berri bat eratzeke erabiltzen da eta prozedura konbergentzia lortu arte errepikatzen da.

Kohn-Sahm orbitalen esanahi fisikoa eztabaidan dago oraindik. Autore batzuen arabera ez dute inolako esanahirik, besterik gabe, ρ zehatzaren kalkuluan erabilgarriak dira. Era berean, Kohn-Sham orbitalen energiak molekula-orbitalen energiekin ez lirateke nahastu behar. Beste batzuk aldiz, HOMO-ren Kohn-Sham energia ionizazio potentzialaren negatiboa dela kontuan izanda [104, 105], eta Kohn-Sham ekuazioak, HF kasuaren antzera, partikula askeen eredu gogorra ekartzen duela kontuan hartuta, Kohn-Sham orbitalei HF orbital kanonikoek duten antzeko esanahi fisikoa aitortzen diete.

Hainbat argitalpenetan DFT-aren bidez lorturiko orbital molekularrak eta estandar MO-LCAO metodoen bidez lorturikoak arraz antzekoak direla ikusi da. Hortaz, molekulei buruzko informazio erabilgarri anitz beraien orbital molekularrak aztertuz lortzen ahal da, hauek DFT-aren bidez lortuak izan arren [104, 106].

Dena den, sistema kimikoak era honetan aztertzeke, $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ truke-korrelazio energia, eta beraz, $v_{xc}[\rho(\vec{r})]$ truke-korrelazio potentziala behar ditugu. Bi hauek ordea, elektroi-gas uniformearen kasurako baino ez dira ezagutzen. Zorionez, funtzional hurbilduak garatu dira. Hurbilketa simple bat dentsitate lokalaren hurbilketa (DLH) da. Honen ideia $\rho(\vec{r})$ dentsitate lokala duen bolumen elementu bakoitza elektroi-gas homogeneoa bezala kontsideratzea da. Ikuspuntu honetatik hurbilketa hau dentsitatea espazioan zehar mantso aldatzekotan zehatza izanen da. $E_{xc}[(\rho)]$ ondorengo adierazpenak ematen du:

$$E_{xc}^{DLH}[(\rho)] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho) d\vec{r} \quad (2.21)$$

$\varepsilon_{xc}(\rho)$ ρ elektroi-dentsitatea duen elektroi-gas homogeneoaren elektroi bakoitzeko truke-korrelazio energia da. $\varepsilon_{xc}(\rho)$ -rentzako espresio zehatz bat Vosko, Wilk eta Nusair-ek [107] aurkitu zuten. Espresio

hau aplikatuta dentsitate lokalaren hurbilketa (DLH) edo spin dentsitate lokalaren hurbilketa (SDLH) bidezko truke-korrelazio energiak lortzen dira. Bigarren honetan, spin desberdina duten elektroi-entzako orbital eta ρ^α eta ρ^β dentsitate desberdinak erabiltzen dira. Noski, molekulen kasuan hauek benetako funtzionalaren hurbilketak besterik ez dira, ρ homogeneoa ez delako. Hurbilketa hau, dentsitate-gradientearen ($\nabla\rho$) arabera espansio bat eginez hobetu daiteke. Metodo hauek orokorturiko gradientearen hurbilketa (OGH) dira, eta molekulen azterketan garrantzi handia dute, elektroi-dentsitatea homogeneoa dela ezin baita pentsatu. Lan honetako 5 atalean adibidez, PBE0 funtzionala erabili dugu [108]

DFT metodoek sistema kimiko gehienetan emaitza bikainak ematen dituztela demostratu da [109], CPU intentsiboak diren elektroi-korrelazio metodoekin konparagarriak izanik. Sarri ordea, disoziazio energiak gainestimatzeko dituzte [110]

Beste truke-korrelazio mota bat, HF eta DFT-ren arteko funtzional hibridoak dira. Hauen bitartez, disoziazio energien zehaztasuna handitzen da, Johnson eta kideek erakutsi bezala [111]. Becke 3 [112] truke funtzional hibridoa Lee-Yang-Parr (B3LYP) [113, 114] korrelazio funtzionalarekin konbinatuta, erabilienetako bat bihurtu da, ondorengo forma duelarik:

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1-a_0)E_x^{LSDA} + a_0E_x^{HF} + a_xE_x^{B88} + a_cE_c^{LYP} + (1-a_c)E_c^{VWN} \quad (2.22)$$

a_0 , a_x eta a_c parametroen balioak, hurrenez hurren, 0.20, 0.72 eta 0.81 izanik. Funtzional honi Becke-ren hiru parametrodun funtzionala esaten zaio, B3LYP.

Funtzional hibrido mota konplexuago bat, meta-GGA hibridoena da. Hauek, elektroi dentsitatea eta dentsitate gradienteari gain, elektroi dentsitatearen laplaziarra edo energia zinetiko dentsitatea erabiltzen dituzte. Tesi honetan zehar erabilitako metaOGH funtzional hibridoa, M06 [115] da. Funtzional honek trantsizio metal eta elkarrekintza ez kobalenteentzako optimizatutako 35 parametro inguru ditu.

Ikusi dugun bezala, DFT kalkuluek ez dute E_{xc} zehatza erabiltzen, eta beraz, zehatz esanda, ez dira ab-initio metodoak. Dena den, datu esperimentalak doitzeko parametririk erabiltzen ez dutenez, izpirituz ab-initio kalkuletatik erdienpirikoetatik baino gertuago

daude. Metodo hauen abantaila handienetako bat, HF metodoaren antzeko koste konputazionala izanik, elektroi korrelazioa kontuan hartzen dutela da. Korrelazio efektu hauek ordea, ezin dira zehazki sailkatu, hasieratik emaitza ez-korrelatuarekin nahasturik baitaude. Honetaz gain, ez dago bestelako garapenak erabiliz kalkulak hobetzeko bide sistematikorik, eta honen ondorioz emaitzak diren bezala onartu behar dira. Edonola ere, DFT-k sistema kimiko batzuen oinarritzko egoerako propietateentzako emaitza onak eman ditu, MP2-rekin alderagarria den kalitatearekin [116] batzuetan, eta hobeagoa beste batzuetan. Koste konputazional baxua dela eta, normalean, egituren optimizaziorako DFT metodoak aukeratzeko dira, elektroi-korrelazioa MP edo CI metodoen bidez kontuan hartzea biziki garestia baita.

2.1.2 Efektu erlatibistak

Orain arte, Schrödinger-en ekuazio ez erlatibista soilik aipatu dugu. Trataera hau zuzena da atomo arinen kasuan, zeinetan spin-a era kualitatiboan erabiltzen baita. Atomo astunagoen kasuan aldiz, 1s eta 2s orbitaletako elektroien abiadura argiarenera hurbiltzen da, eta jakina den bezala, honek elektroien masa handitzea eragiten du. Ondorioz, sistema hauetan hiru efektu erlatibista nagusi igarritzen dira:

- s orbitalen kontrakzioa: 1s eta 2s orbitaletako elektroien masa handitzean, bere biraketaren erradioa txikitu egiten da. Hau erraz uler daiteke Bohr-en erradioaren adierazpena kontuan hartzen badugu:

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{mZe^2} \quad (2.23)$$

Eta s orbitalen ortogonalitasuna mantentzeko, barneko s orbitalak ezezik, kanpokoak ere kontraitu egiten dira.

- d eta f orbitalen espantsioa: s orbitalak txikitzean, beren elektroiek gehiago apantailatzen dute, eta ondorioz d eta f orbitaletako elektroiek nukleoaren erakarren txikiagoa nozitzen dute, beren orbitalak handituz.
- Spin-orbital akoplamentua: spin-aren momentu angeluarra (s) eta momentu angeluar orbitala (l) akoplatuta egonik, hauek

jada ez dira zenbaki kuantiko egokiak, eta hoiien ordeztasun, momentu angeluar osoa (j) erabili behar da:

$$\vec{j} = \vec{l} + \vec{s} \quad (2.24)$$

Efektu hauek garrantzitsuak izan daitezke bigarren trantsizio le-
rrotik aurrera, efektu erlatibistek energian duten eragina elektroien
korrelazioarena baino handiagoa izateraino [117].

Efektu hauek kontuan hartzeko bi aukera nagusi daude:

- Barne elektroien ordeztasun, hauek sorturiko eremua ordezkatzan
duten barne potentzial erlatibista eraginkorrak (BPEE) era-
biltzea.
- Elektroien guztiekin lan eginez, efektu erlatibistak kontuan har-
tzen dituzten hurbilketa erabiltzea.

Efektu erlatibistak kontuan hartuz pseudopotentzialik gabe lan egi-
teko garaian, abiapuntu gisa Dirac-en ekuazioa hartzen da:

$$\begin{pmatrix} m_0c^2 - E & c\vec{\sigma}\vec{p} \\ c\vec{\sigma}\vec{p} & -m_0c^2 - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_+ \\ \psi_- \end{pmatrix} = 0 \quad (2.25)$$

Funtsean, Dirac-en ekuazioa lau ekuazio akoplatuz osaturiko adie-
razpena da, bere hamiltondarra 4×4 dimensioko operadoreen ma-
trize bat delarik. Uhin-funtzioa aldiz, bi osagai txiki eta bi osagai
haundiz osaturiko bektorea da. Bi osagai haundiak, spinaren ba-
lio ez erlatibistei dagozkie (α eta β), eta bi osagai txikiak limite
ez erlatibistan desagertu egiten dira. Spinor izenez ezagutzen den
uhin-funtzio hau, era honetan adieraz daiteke.

$$\Psi = \begin{pmatrix} \psi_+ \\ \psi_- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_+^1 \\ \psi_+^2 \\ \psi_-^1 \\ \psi_-^2 \end{pmatrix} \quad (2.26)$$

Lau osagaiko metodoetan oinarrituriko kalkuluak ordea, oso gares-
tiak dira, osagai txikiek, ohikoak baino haundiagoak izan daitezkeen
oinarri-funtzioak behar baitituzte. Hori dela eta, osagai txikiak eta
haundiak desakoplatzen dituzten metodoak garatu dira. Izan ere,

elektroi askeen kasuan matrize unitario baten bidez hamiltondarra diagonaliza badaiteke ere, nukleoen inguruko potentziala kontuan hartzen denean, transformazio hori ezinezkoa da, eta kasu hauetan iteratiboki ebatzi behar izaten da.

Lan honetan erabilitako ZORA hurbilketa [118, 119, 120, 121, 122] adibidez, Dirac-en ekuazioko hamiltondarraren $\frac{E}{2c^2-V}$ -ren espantsio-ko zerogarren ordenako ekuazioa erabiltzen da, ondoko ekuazioa lortuz:

$$\hat{H}^{ZORA}\Psi^{ZORA} = (\sigma \cdot p \frac{c^2}{2c^2-V} \sigma \cdot p + V)\Psi^{ZORA} = E^{ZORA}\Psi^{ZORA} \quad (2.27)$$

Hamiltondar hau, hamiltondar eskalar eta spin-orbita hamiltondar-reen bereiz daiteke.

$$\begin{aligned} \hat{H}^{ZORA}\Psi^{ZORA} &= (\hat{H}_{SR}^{ZORA} + \hat{H}_{SO}^{ZORA})\Psi^{ZORA} = \\ &= (V + p \frac{c^2}{2c^2-V} p + \frac{c^2}{(2c^2-V)^2} \sigma \nabla V x p)\Psi^{ZORA} = \\ &= E^{ZORA}\Psi^{ZORA} \end{aligned} \quad (2.28)$$

Ikus daitekeen bezala, ekuazio honetan spin-orbita operadorea azaltzen da. Tesi honetan ordea, ZORA erabiliz egindako kalkulu guztiak hurbilketa eskalarrak izan dira, hamiltondarra bere zati eskalarrera mugatuz. Beraz ez da spin-orbital akoplamentu efektua kontuan hartu.

2.2 Oinarri-funtzioak

Uhin-funtzioan zein dentsitate-funtzionalean oinarrituriko metodoetan uhin-funtzioa espanditzeko funtzio-talde bat hautatu behar da. Funtzio-talde hauei oinarri-taldeak esaten zaie. Oinarri-talde hauek ongi aukeratzea oso garrantzitsua da kalkuluaren arrakastarako. Dena den, kasu honetan ere, kalkuluaren zehaztasunaren eta kostearen arteko oreka bilatu behar da sarri, oinarri-taldearen tamaina handitzean kalkulua garestitu egiten baita.

Kimika kuantikoaren hastapenetan, Slater motako nodorik gabeko funtzioak erabiltzen ziren oinarri-funtzio gisa. Funtzio hauek atomo

hidrogenoideentzako hamiltondarraren funtzio propioak dira, eta ondorengo ekuazioaren forma daukate:

$$\varphi = Nr^n e^{-\alpha r} Y_{m,l}(\theta, \phi) \quad (2.29)$$

N zenbaki kuantiko osoaren eta momentu angeluar orbitalaren araberako normalizazio faktorea, α funtzioaren berretzailea eta r elektroiaren eta nukleoaren arteko distantzia direlarik. Konputazio ikuspegitik ordea, Slater motako oinarri-funtzio hauek ez dira oso erosoak, integralak numerikoki ebatzi behar baitira, eta honek kalkulua asko moteltzen du.

Hala, gaur egun egiten diren kalkuluetan gehien erabiltzen diren funtzioak Kontraituriko Funtzio Gaussiarrak (KFG) dira. Hauek funtzio Gaussiarren konbinazio linealez (kontrakzioz) osaturik daude:

$$\varphi_{\mu}^{KGF}(|\vec{r} - \vec{R}_A|) = \sum_{p=1}^L d_{p\mu} e^{-\alpha_{p\mu}(|\vec{r} - \vec{R}_P|)^2} (x - X_A)^l (y - Y_A)^n (z - Z_A)^m \quad (2.30)$$

$\alpha_{p\mu}$ aintzindarien berretzaileak eta $d_{p\mu}$ kontrakzioen koefizienteak elementu desberdinentzako optimizatzen dira.

Normalean, sistemaren elektroi guztientzako oinarri-taldeak erabiltzen dira. Hala eta guztiz ere, kasu batzuetan sistemaren elektroi kopurua oso handia izaten da, eta kalkulua biziki garestia da. Honen ondorioz elektroi batzuk, barne-elektroiak, kalkulutik kentzen dira eta balentzi elektroiak bakarrik hartzen dira kontuan. Kasu hauetan, pseudopotentzialak erabiltzen dira barne-elektroiek sorturiko batazbesteko potentziala ordezkatzeko. Hala, kanpo-elektroiak nukleoek eta barne-elektroiek eraginiko batezbesteko potentzialean higitzen dira.

Tesi honetan, elektroi guztiak kontuan hartuta, eta pseudopotentzialak erabiliz egindako azterketak uztartu ditugu. Hala, nikela-ren kasuan Ahlrichs-en eta kideen ζ hirukoitz mailako TZVP [123] oinarri-taldea erabili dugu. Oinarri-talde honek, ζ hirukoitz guztiek bezala, kontraituriko funtzio bat erabiltzen du barne-orbitalak eraikitzeke, eta kanpo-orbitalak, hiru funtzio (horietako bat kontraitua eta beste biak ez) erabiliz eraikitzen ditu. Oinarri-funtzio hau, aurreko s oinarri-funtzio difusoenaren berretzailea 0.33-z biderkatutako berretzailea duen s funtzio difuso batekin, egoera kitzikatuentzako Wachters-ek [124] optimizaturiko bi p funtzioekin,

Hay-ek optimizaturiko d funtzio batekin [125], eta Raghavachari-k eta Trucks-ek [126] gomendatu bezala, berretzaile difusodun hiru f funtzioekin osatu dugu. Aipaturiko funtzio difusoak, normalean arinki loturiko elektroiak adierazteko erabiltzen dira, eta horretarako berretzaile txikia izaten dute, espazioaren zati zabal bat hartzeko hain zuzen. Polarizaziozko oinarri-funtzioak aldiz, momentu angeluar orbital handiko elektroiak adierazteko erabiltzen dira.

Paladioaren eta platinoaren kasuan aldiz, kalkulua merketze aldera, Peterson eta kideen [127] eta Figgen eta kideen [128] pseudopotentzialak erabili ditugu. Paladioaren kasuan, pseudopotentzial horrek 28 elektroik, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$ barne-elektroiak alegia, ordezkatzeko ditu. Platinoaren kasuan aldiz, 60 barne-elektroi ordezkatzeko dira, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10}$ -ak hain zuzen. Aipaturiko bi pseudopotentzial hauek, efektu erlatibistek eragindako balentziazko s orbitalen kontrakzioa, eta d eta f orbitalen espantsioa kontuan hartzeko prestatuak daude. Bi atomo hauen kasuan, balentziazko elektroientzako cc-PVTZ oinarri-funtzioa [127, 128] erabili dugu, zeinak elektroik bakoitzarentzat hiru funtzio erabiltzen baititu. Horrez gain, ikusitako beste kasu guztietan bezala, polarizazio funtzio batzuk gehitzen zaizkio.

Hidrogeno, karbono, oxigeno eta sufreaktentzat aldiz, Pople eta kideen 6-311++G(2df,2p) [129] oinarri-funtzio taldea erabili dugu. Oinarri honek, barne-elektroientzat kontraituriko sei gaussiarrez osaturiko funtzio bat, eta kanpo-elektroientzat hiru funtzio (bata hiru gaussiar kontraituz osatua, eta beste biak kontrakzioz gabek) erabiltzen ditu. Oinarri taldea osatzeko, hidrogenoek s funtzio difuso bat eta bi p polarizazio funtzio sorta, eta karbono, oxigeno eta sufreak, s funtzio difuso bat, eta polarizazio motako p funtzio bat, 2d funtzio eta f funtzio bat gehitu zaizkie.

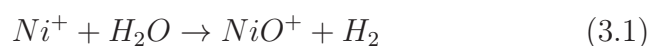
Kapitulua 3

Nikel hidrido hidroxido katioia

Atal honetan, nikel hidrido hidroxido katioiaren spin egoera doblete eta kuadrupleteen egonkortasuna aztertu dugu. Horretarako, Irigorasek egindako uraren eta nikel katioiaren arteko erreakzioaren azterketa, B3LYP/TZVP++G(3df,2p) eta M06/TZVP++G(3df,2p) metodoekin osatu dugu. Lorturiko emaitzak, Irigorasek aldeztu aurretik B3LYP/DZVP metodoaz lorturikoekin oso bat datoz, bi gainazalen arteko gurutzaketa bigarren trantsizio egoeraren ostean gertatzen dela izan ezik. HNiOH^+ katioiaren egonkortasunari dagokionez, egoera dobletean ez luke metanoarekin erreakzionatzeko adinako bizi denborarik izango, HNiOH^+ katioiak, askoz egonkorragoa den NiOH_2^+ konplexu katioira isomerizatzeko oso energia hesi txikia gainditu behar baitu. Egoera kuadrupletean aldiz, energia hesi hori askoz altuagoa da. Halaber, Baik-ek ikusi ahal izan zuen bezala, spin-orbita akoplamentu txikia dela eta, egoera kuadrupleteko HNiOH^+ katioia ezin da egoera dobletera pasa.

3.1 Sarrera

Irigorasek, lehen trantsizio lerroko katioien eta uraren arteko erreakzioen baitan [80, 81, 82, 75], uraren eta nikel katioiaren arteko erreakzioa aztertu zuen.



Erreakzio honek, lerroko beste katioien joerari erantzuten dio [79]. Izan ere, lehen trantsizio lerroko bukaerako katioia den heinean, hasierako trantsizio metalen kasuan ez bezala, bere oxido katioia katioi askea baino erreaktiboagoa da. Era berean, trantsizio metal katioiek energia baxuko egoera kitzikatuak dituztela kontuan hartuta, oso ohikoa da beren erreakzioetan spin egoera ezberdinen potentzial gainazalen arteko gurutzaketak gertatzea [84, 85], honek, spin egoera batetik bestera etekina asko aldatzea eragin dezakeelarik. Hala, 3.1 erreakzioan ere, Irigorasek egoera dobletearen eta kuadrupletearen potentzial gainazalen arteko gurutzaketa gertatzen zela egiaztatu zuen.

Erreakzio honen bitartekari zentrala nikel hidrido hidroxido katioia dela kontuan izanik, bere azterketak garrantzi handia du bitartekari honek metanoarekin zein egoeretan erreakziona dezakeen aztertzeke garaian. Hala, atal honetan, Irigorasek egindako Ni^+ katioiaren eta uraren arteko azterketa osatu dugu, lorturiko emaitzak berak eskuraturikoekin alderatuz. Era berean, Baik-ek egindako lanari erreparatuz, egoera kuadrupletetik dobletera igarotzea posible ote den aztertu dugu. Bukatzeko, atal honetako emaitzek tesi osoan zehar erabilitako metodoen egokitasuna berresteko balioko dute.

3.2 Metodoak

Atal honetako kalkulu guztiak Gaussian03 [130] eta NWChem5.1 [131] programa paketeak erabiliz burutu genituen. Ondorengo orrietan azaltzen diren egitura guztiak B3LYP [112, 113, 114] eta M06 [115] funtzionalak erabiliz optimizatu genituen. Behin egiturak optimizatuta, funtzional horiekin frekuentzia kalkuluak burutu ziren optimizaturiko egituretan, bai minimo edo trantsizio egoerak ziren ikusteko, bai eta zero puntuko energia (ZPE) zuzenketak kalkulatzeko. Atal honetan azaltzen diren energia guztiak ZPE zuzenketa hori kontuan hartuta kalkulatu dira. Era berean, CCSD(T) [98, 99] energiak kalkulatu ziren B3LYP-ekin optimizaturiko egituretan. Kasuren batean, aurreko metodoen bidez lorturiko emaitzak egiaztatzeke, CCSD metodoaren bidez optimizatu, eta CCSD(T) energia kalkulua egin genuen optimizaturiko egituretan. Irudi eta tauletan aipaturiko metodo guztiekin lorturiko emaitzak ipini baditugu ere, erreakzioaren azterketa egiteko garaian CCSD(T)//B3LYP metodoaz lorturikoak hartuko ditugu kontuan, hau baita teoria mailarik

garatuena.

Nikelaren kasuan, erabilitako oinarri taldea (TZVP++G(3df,2p) Ahlrichs-en eta kideen ζ hirukoitz mailako TZVP [123] oinarri-taldean oinarrituta eratua da. Oinarri-funtzio hau, aurreko s oinarri-funtzio difusoenaren berretzailea 0.33-z biderkaturiko berretzailea duen s funtzio difuso batekin, egoera kitzikatuentzako Wachters-ek [124] optimizaturiko bi p funtzioarekin, Hay-ek optimizaturiko d polarizazio funtzio batekin [125], eta Raghavachari-k eta Trucks-ek [126] gomendatu bezala, berretzaile difusodun hiru f polarizazio funtzioarekin osatu genuen. Oxigenoaren eta hidrogenoaren kasuan aldiz, Pople eta kideen 6-311++G(2df,2p) [129] oinarri-funtzio taldea erabili genuen. Atal honetan zehar, sistema osoarentzako oinarri-talde hau TZVP++G(3df,2p) gisa izendatuko dugu.

TZVP++G(3df,2p) oinarri-taldea nahikoa handia dela kontuan izanik, adierazitako energietan ez dugu oinarri-funtzioen gainezarpen errorerik (OFGE) kontuan hartu. Izan ere, Irigorasek frogatu ahal izan zuen bezala, erabilitako oinarri-taldearekin egiten den errorea oso txikia da.

Taldearen aurreko esperientziak [132], B3LYP funtzional hibridoa TZVP++G(3df,2p) oinarri-funtzioarekin konbinatuta, lehen lerroko trantsizio metalen sistemak aztertzeke aukera ona dela erakutsi du. Halaber, M06 funtzionalak [133] ere Sistema hauek egoki tratatzen dituela ikusi da.

3.3 Emaitzak eta eztabaida

3.3.1 Kitzikatze energiak

Nikel katioiaren eta uraren arteko erreakzioan, badira doblete / kuadruplete kitzikatze energia garrantzitsu batzuk. Beren kabuz esanahi berezirik ez badute ere, 3.1 taulan laburbildu ditugu, tesi honetako beste atal batzuetarako aurrerapen gisa.

Taulan ikus dezakegun bezala, B3LYP/TZVP++G(3df,2p) metodoak eta CCSD(T)//B3LYP metodoek oso antzeko kitzikatze energiak ematen dituzte. Bi metodo hauen arteko diferentziarik handiena, NiO^+ kuadrupletetik dobleterako kitzikatze energiari dagokiona da. Halaber, balio horiek Irigoras-ek lorturikoetatik oso gertu daude.

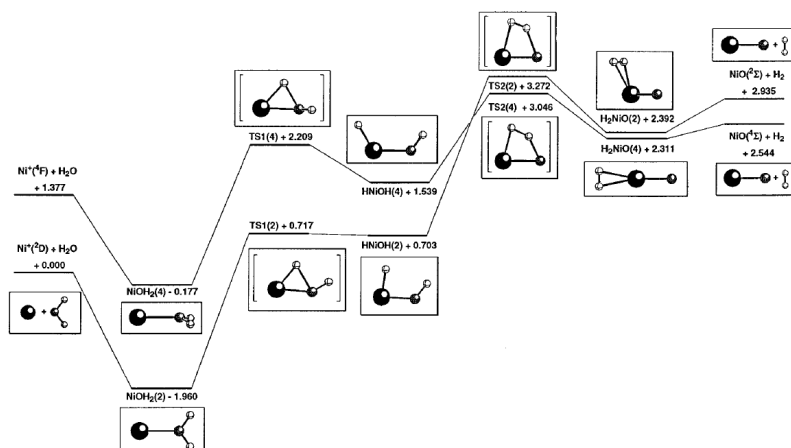
3.1. Taula: B3LYP, M06 eta CCSD(T)//B3LYP metodoen bidez lorturiko Ni^+ -ren $^4F/{}^2D$ (Δ_1), $NiOH_2^+$ -ren $^4A_2/{}^2A_1$ (Δ_2), $HNiOH^+$ -ren $^4A/{}^2A$ (Δ_3) eta NiO^+ -ren ${}^2\Sigma/{}^4\Sigma$ (Δ_4) kitzikatzeko energiak, eV-tan.

Metodoa	Δ_1	Δ_2	Δ_3	Δ_4
B3LYP	1.21	1.56	0.76	0.41
M06	1.72	2.15	0.72	0.69
CCSD(T)//B3LYP	1.27	1.55	1.04	0.61
Exp	1.10 [134]			

M06 funtzionalaren kasuan aldiz, Ni^+ katioi askearen eta nikel ura konplexuarentzat lorturiko kitzikatzeko energiak dexente aldentzen dira aurrekoetatik. Erreakzioko bitartekari zentralaren $HNiOH^+$ kasuan ordea, M06-rekin lorturiko balioa B3LYP-ekin lorturikoaren oso antzekoa da, eta beraz, nikel hidrido hidroxido katioia bi funtzionalek nahiko ongi deskribatzen dutela pentsa daiteke.

3.3.2 Erreakzio mekanismoa

3.1 irudian, Irigorasek lorturiko nikel katioiaren eta uraren arteko spin baxuko egoera dobleteko, zein spin altuko kuadrupleteko B3LYP/DZVP erreakzio bideak ikus daitezke. 3.2 taulan berriz, metodoen azpiatalean deskribaturiko metodoen bitartez, erreakzio bide horretako bitartekari eta trantsizio egoerentzat lorturiko energia erlatiboak ipini ditugu. Egin kontu, bi kasuetako energia guztiak erreaktibo dobleteekiko erlatiboak direla.



3.1. Irudia: 3.1 erreakzioko egoera dobleteko eta kuadrupleteko B3LYP/DZVP potentzial gainazalak [75]

3.2. Taula: 3.1 erreakzioko bitartekari eta trantsizio egoera doblete nahiz kuadrupleteen energia erlatiboak, eV-tan, B3LYP, M06 eta CCSD(T)//B3LYP metodoen arabera.

	B3LYP		M06		CCSD(T)//B3LYP	
	ΔE_2	ΔE_4	ΔE_2	ΔE_4	ΔE_2	ΔE_4
$Ni^+ + H_2O$	0.00	1.21	0.00	1.72	0.00	1.27
$NiOH_2^+$	-1.85	-0.29	-1.89	0.27	-1.78	-0.23
TS1	0.87	2.35	1.11	2.70	1.19	2.98
$HNiOH^+$	0.82	1.59	1.10	1.82	1.23	2.27
TS2	3.09	3.15	3.33	3.39	3.12	3.63
H_2NiO^+	2.30	1.92	2.73	2.11	2.68	2.10
$NiO^+ + H_2$	3.03	2.61	3.52	2.83	3.32	2.71

3.2 taulan argi ikus daitekeen bezala, erabilitako metodo guztiek kualitatiboki emaitza berdintsua eman digute. Erreaktiboetan, egoera dobletea kuadrupletea baino egonkorragoa den bitartean, produktuetan, oinarritzko egoera spin egoera kuadrupleteari dagokio. Bi potentzial gainazalen arteko gurutzaketa hori, Irigorasek ikusi zuen bezala, erreakzioko azken trantsizio egoeraren ostean gertatzen da.

Erreakzioa Ni^+ eta uraren arteko konplexuaren sorrerarekin hasten da. Konplexatze honek 1.78 eta 1.50 eV-ko egonkortzea suposatzen

du egoera doblete eta kuadrupletearentzat hurrenez hurren, eta osaturiko $NiOH_2^+$ konplexuaren egoera kuadrupletea, dobletea baino 1.55 eV gorago geratzen da energian. $NiOH_2^+$ konplexua, erreakzio bide osoko minimo orokorra da.

Honen ostean, lehen trantsizio egoeraren bitartez, uraren hidrogeno bat nikelera pasatzen da $HNiOH^+$ emanek. Lehen trantsizio egoera honek, egoera dobletean 2.97 eV-ko energia hesia suposatzen du, eta kuadrupletean berriz 3.21 eV ingurukoa.

Erreakzioko hurrengo bitartekaria, lau zentruko nikel hidrido hidroxido katioia da, $HNiOH^+$. Bitartekari zentral hau, egoera dobletean TS1-ekin ia degeneraturik dago, eta beraz, sortu eta berehala, $NiOH_2^+$ konplexu katioira isomerizatuko litzateke. Egoera kuadrupletean aldiz, bai alde batera eta bai bestera energia hesi handiagoak ditu, eta beraz, hurrengo atalean sakonkiago aztertuko badugu ere, bizi denbora nahikoa izango duela pentsa daiteke.

Erreakzioko hurrengo urratsa, oxigenoaren beste hidrogenoa nikelera igarotzean datza. Bigarren hidrogeno transferentzia hau TS2-ren bitartez gertatzen da, egoera dobletean 1.89 eV eta kuadrupletean 1.36 eV-ko energia hesia gaindituz. Lehenago aipatu bezala, trantsizio egoera honen ostean bi potentzial gainazalen arteko spin gurutzaketa gertatzen da, TS2-ren bitartez lorturiko H_2NiO^+ bitartekariaren egoera kuadrupletea dobletea baino 0.58 eV egonkorragoa baita.

Erreakzioaren azken pausoa, trantsizio egoerarik gabe H_2 askatzen da, nikel oxido katioia eta hidrogeno molekularra emanek. Azken pausu hau 0.64 eta 0.61 eV endotermikoa da, egoera doblete eta kuadrupletearentzat hurrenez hurren.

Orokorrean, egoera dobletean erreakzioa 3.32 eV endotermikoa da, eta egoera kuadrupletean 1.47 eV. Aldiz, erreakzioa egoera dobletean hasi eta kuadrupletean bukatuko balitz, 2.71 eV endotermikoa izango litzateke. Energia askeari dagokionez, spin egoera dobletean erreakzioaren ΔG 2.88 eV da eta kuadrupletean 0.98 eV.

Esan beharra dago, erreakzio bide hau oso bat datorrela Irigorasek B3LYP funtzionala eta DZVP oinarri taldea uztartuz lortu zuenarekin (3.1 irudia). Diferentzia aipagarri bakarra, bi gainazalen arteko gurutzaketari dagokiona da. Izan ere, Irigorasek gurutzaketa hori $HNiOH^+$ eta TS2-ren artean gertatzen zela aurkitu zuen, eta 3.2 taulan, TZVP++G(3df,2p) oinarri taldea erabiliz, bigarren trantsizio egoeraren ostean gertatzen dela ikusi dugu. Ñabardura hau

erabilitako metodo guztiekin errepikatzen da. Edonola ere, kasu guztietan gurutzaketa $HNiOH^+$ edo H_2NiO^+ bitartekarien inguruan baino, bigarren trantsizio egoeratik gertu gertatzen da, eta beraz, diferentzia honek ez du kontraesan haundirik suposatzen. Baliteke, Irigorasek erabilitako DZVP oinarri-taldea potentzial gainazal hau egoki deskribatzeko adinakoa ez izatea.

3.3.3 Nikel hidrido hidroxido katioia

Tesi honen ardatza $HNiOH^+$ bidezko metanoaren aktibazioa dela kontuan hartuta, ezinbestekoa da 3.1 erreakzioko bitartekari zentrala den nikel hidrido hidroxido konplexua ongi aztertzea. Zentzu horretan, erreakzioaren potentzial gainazaletan ikusi dugun bezala, $HNiOH^+$ energian beherago dagoen $NiOH_2^+$ -era isomeriza daiteke, metanoa aktibatzeke gaitasuna galduz. Hori dela eta, garrantzitsua da prozesu horretan gainditu beharreko energia hesia (TS1) ongi kalkulatzeko.

3.3 taulan, $HNiOH^+ \rightarrow NiOH_2^+$ isomerizazioko konposatu ezberdinen energia erlatiboak azaltzen dira. Egin kontu, balio guztiak $HNiOH^+$ -ren energiarekiko erlatiboak direla.

3.3. Taula: $HNiOH^+/NiOH_2^+$ isomerizazio prozesuko osagaien energia erlatiboak (eV), B3LYP, M06, CCSD eta CCSD(T)//CCSD metodoen arabera

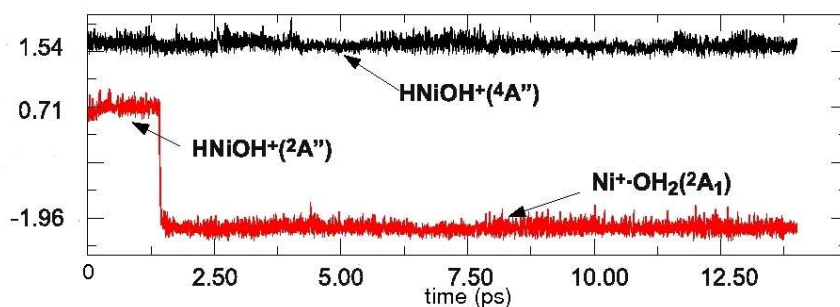
Metodoa	$HNiOH^+$		TS		$NiOH_2^+$	
	ΔE_2	ΔE_4	ΔE_2	ΔE_4	ΔE_2	ΔE_4
B3LYP	0.000	0.000	0.042	0.761	-2.675	-1.876
M06	0.000	0.000	0.003	0.879	-2.991	-1.552
CCSD	0.000		0.028		-3.104	
CCSD(T)	0.000		0.062		-2.693	

Taulan ikus daitekeen bezala, erabilitako metodo guztien arabera, egoera dobletean $HNiOH^+$ katioiak $NiOH_2^+$ konplexu katioira isomerizatzeko gainditu beharreko energia hesia oso txikia da. Egin kontu, B3LYP eta M06 funtzionalek 0.042 eta 0.003 eV-ko energia hesia ematen zutela ikusita, kalkulu zehatzagoak egin genitue-la, CCSD teoria mailan optimizatu, eta optimizaturiko egituran CCSD(T) metodoaz energia kalkulatu. Bi metodo hauekin ere 0.028 eta 0.062 eV-ko energia hesia baino ez zen lortu. Beraz, egoera dobletean, $HNiOH^+$ sortu orduko, $NiOH_2^+$ konplexu katioira

isomerizatuko dela ondoriozta daiteke, metanoa aktibatzeke gaitasuna galduz.

Spin egoera kuadrupletean aldiz, isomerizazio horretan gainditu beharreko energia hesia askoz handiagoa da, eta beraz, $HNiOH^+$ katioiak metanoarekin erreakzionatzeko aski bizi denbora izango duela pentsa daiteke. Kasu honetan, B3LYP eta M06 funtzionalek kalkulaturiko balioak (0.8 eV inguru) aski esanguratsuak iruditu zitzazkigun, eta horregatik ez genituen egoera dobletean eginiko kalkulu gehigarriak egin.

3.2 irudian ikus daitekeen bezala, eginiko dinamika molekular kuantikoak ere hori erakusten du.



3.2. Irudia: $HNiOH^+$ bitartekari doblete (gorriz) eta kuadrupletetik (beltzez) hasita, denboraren arabera (ps) energiaren (eV) aldaketa, dinamika molekularren simulazioan zehar. Energia balio hauen eta 3.1 irudiko, eta 3.2 taulakoen arteko konparaketa errazteko, energiak $Ni^+(^2D)+H_2O$ -rekiko erlatiboak dira. Simulazioa $T=300$ K tenperatura erabiliz egin da [135]

Irudi horretan ikus daitekeen bezala, egoera kuadrupleteko $HNiOH^+$ katioiak, bere egitura mantentzen du simulazioak irautean duen denbora guztian zehar. Egoera dobletean aldiz, 1.5 ps-ren ondoren, $HNiOH^+$ katioia $NiOH_2^+$ konplexu katioira isomerizatzen da.

Dena den, ezin da ahaztu nikel hidrido hidroxido katioia, egoera kuadrupletean oinarritzko egoera den dobletean baino 1.04 eV gorago gelditzen dela energian (CCSD(T)//B3LYP-en arabera), eta beraz, horretarako baldintzak emango balira, kuadruplete/doblete spin gurutzaketa hori gertatu, eta ondorioz, metanoarekiko erreaktibitatea galduko litzateke. Hain zuzen ere, Baik-ek egoera kuadrupletearen ageriko egonkortasun hori aztertu zuen [35].

Lan horretan, Baiek, $HNiOH^+$ kuadrupletearen egonkortasun hori bere egitura elektronikoarekin erlazionatu zuen. Izan ere, egoera dobletean nikela Ni(III) gisa azaltzen den bitartean, egoera kuadrupletean Ni(II) gisa azaltzen da, eta beraz, egoera batetik bestera pasatzeko, elektroi baten spin aldaketa ezezik, nikeletik oxigenorako elektroi baten transferentzia ere beharrezkoa da. Danovich eta kideek [136] burdinaren kasuan ere frogatu ahal izan zuten bezala, trantsizio metalak spin-orbita akoplamentu haundia izaten badute ere, halako kasuetan txikia izaten da.

3.3 irudian, $HNiOH^+$ katioiaren egoera doblete zein kuadrupleteko elektroi konfigurazioa ikus dezakegu. Egin kontu, egoera dobletean nikelaren hiru 3d orbital bina elektroirekin eta beste bat elektroi bakarrarekin dauden bitartean, kuadrupletean hiru orbital bina elektroirekin eta beste biak elektroi banarekin daudela. Beraz, egoera honetan, sistemak dituen hiru elektroi desparekatuetatik bi bakarrik daude nikelean, eta bestea oxigenoaren $2p_z$ orbitalean dago.

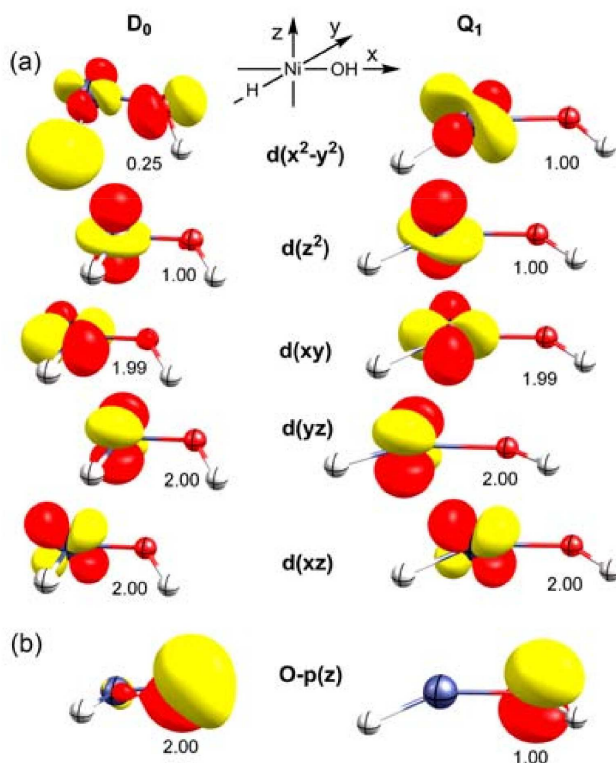
Aipaturiko elektroi konfigurazio hori, B3LYP/TZVP++G(3df,2p) metodoaz lorturiko spin dentsitateekin bat dator.

3.4. Taula: Egoera dobleteko eta kuadrupleteko $HNiOH^+$ katioiko Ni, O eta H hidridoaren spin-dentsitateak, B3LYP-en arabera.

	Ni	O	H
$^2HNiOH^+$	0.94	0.19	-0.13
$^4HNiOH^+$	1.86	0.76	0.38

Hala, bi egoera hauek erlazionatzen dituen EBGPa, bai energetikoki bai geometrikoki egoera kuadrupletetik oso gertu badago ere, spin-gurutzaketa hori ez da bideragarria, egoerak elektroi bakarraren spin aldaketaz erlazionaturik ez egotean, spin-orbita akoplamentua txikia delako (16.8 cm^{-1}).

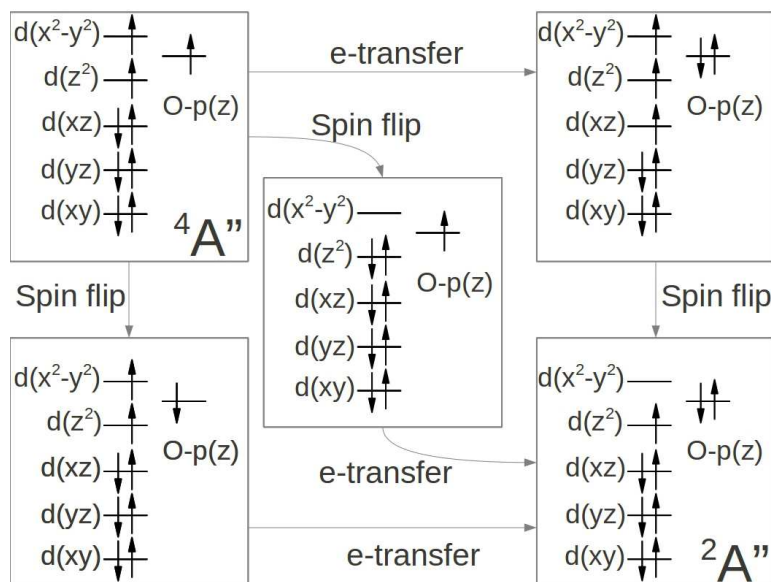
Azterketa horretan, Baik-ek eta kideek, egoera kuadrupletetik (Q_1) dobletera (D_0) igarotzeko bide alternatibo batzuk proposatu zituzten. Guzti horietan, kuadruplete/doblete aldaketa, urrats bakarrean egin beharrean, bi urratsetan egin ote zitekeen iradoki zuten: lehenik elektroi baten spin aldaketa, eta gero elektroi transferentzia. 3.4 irudian mekanismo hau irudikatzen da. Ondorengo hiru puntuetan, lan horretan proposatu zituzten bide alternatiboak laburbildu ditugu. Bertan aipatzen diren egoera doblete nahiz kuadruplete



3.3. Irudia: $HNiOH^+$ doblete eta kuadrupletearen konfigurazio elektronikoa

kitzikatuen egiturak izendatzeko, Baik-en eta kideen lanean erabiltako izendapen bera erabili dugu. Lan honetako 5 eta 6 ataletan, egitura horiei erreferentzia egingo zaie.

- Lehenik Q_1 -eko nikeleko elektroi baten spin aldaketa (D_1 lortzeko), eta gero nikeletik oxigenorako elektroi baten transferentzia.
- Lehenik Q_1 -eko oxigenoko elektroi desparekatuaren spin aldaketa (D_2 emateko), eta ondoren nikeleko elektroi desparekatu bat oxigenora pasatzea. Hau ez da oso probablea, oxigenoko elektroiaren spin aldaketa eskatzen baitu.
- Lehenik Q_1 -eko elektroi bat oxigenora pasa (Q_2 emateko), eta gero nikelean geratzen diren hiru elektroi desparekatuetako baten spin aldaketa gertatzea.



3.4. Irudia: Spin aldaketa mekanismoko bi pausuak.

Hiru aukera horien artean, bideragarriena lehenengoa dela ikusi zuten. Izan ere, Baik-en lan horretan irakur daitekeen bezala, D_1 , energetikoki Q_1 baino beherago aurkitzen da. Are gehiago, kasu horretan spin-orbita akoplamentua askoz ere handiagoa da (416 cm^{-1}).

Egoera kuadrupletearen eta doblete kitzikatu horren arteko gurutzaketa puntua kalkulatu zutenean ordea, energian egoera kuadrupleteko $HNiOH^+$ baino 5 kcal/mol (0.22 eV) gorago gelditzen zela ikusi zuten. Energia tarte honek oso txikia badirudi ere, Landau-Zener-en ekuazioa aplikatuz, EBGp horren bitartez egoera kuadrupletetik dobletera pasatzeko probabilitatea oso txikia zela ikusi zuten. Beraz, egoera dobletera pasatzeko bide alternatibo hau kontuan hartuta ere, egoera kuadrupletean, $HNiOH^+$ katioiak nahikoa bizi denbora izango duela pentsa daiteke.

3.4 Ondorioak

Kapitulu honetan ikusi dugun bezala, M06/TZVP++G(3df,2p) eta B3LYP/TZVP++G(3df,2p) metodoek, nikel katioiaren eta uraren

arteko erreakzioarentzat Irigorasek B3LYP/DZVP metodoaz kalkulaturiko potentzial gainazala konfirmatzen dute. Hala, erreakzio koordenatuko minimo orokorra $NiOH_2^+$ konplexu katioiari dago-kio, eta beraz, energia altuagora aurkitzen den $HNiOH^+$ katioia, $NiOH_2^+$ -era pasako da bien arteko energia hesia hori ekiditeko adinakoa ez bada.

Egoera dobletean, trantsizio egoera hori (TS1) $HNiOH^+$ -ekin ia degeneratuta dagoen bitartean, egoera kuadrupletean nikel hidrido hidroxido katioia baino 0.8 eV inguru gorago geratzen da. Horetaz, egoera dobletean, $HNiOH^+$ sortu orduko nikel katioiaren eta uraren arteko konplexu katioira isomerizatuko den bitartean, egoera kuadrupletean, nikel hidrido hidroxido katioiak metanoarekin erreakzionatzeko adinako egonkortasuna izango du.

Era berean, $HNiOH^+$, egoera dobletean kuadrupletean baino egonkorragoa bada ere, kuadrupletetik dobleterako spin aldaketa galarazia dago, spin gurutzaketa horrek elektroi baten spin aldaketa ezezik, nikeletik oxigenorako elektroi baten transferentzia eskatzen baitu. Izan ere, egoera dobletean $HNiOH^+$ katioiko nikela, Ni(III) gisa azaltzen den bitartean, egoera kuadrupletean Ni(II) gisa azaltzen da. Baik-ek ikusi ahal izan zuenez, trantsizio metalek spin-orbita akoplamentu handia izan ohi duten arren, kasu honetan 16.8 cm^{-1} -koa baino ez da, eta hori ez da spin-gurutzaketa gauzatzeko adinakoa.

Bukatzeko, atal honetan zehar ikusi ahal izan dugunez, B3LYP eta M06 funtzionalek oso antzeko emaitzak eman dizkigute. Hori dela eta, tesi honetako puntu garrantzitsuena den 4 atalean bi funtzionalak aipatuko baditugu ere, gainerakoan, B3LYP funtzionala soilik erabiliko dugu.

Kapitulua 4

Nikel hidrido hidroxido katioiaren eta metanoaren arteko erreakzioa

Atal honetan, HNiOH^+ katioiaren eta uraren arteko erreakzioa aztertutako, B3LYP, M06 eta CCSD(T)//B3LYP metodoak erabiliz. Schwarz-ek esperimentalki aurkitutako erreakzioaren ezaugarriak, -OH ligandoaren ikusle izaera, metanoaren hidrogeno baten eta hidridoaren arteko trukea, eta erreakzio etekin txikia alegia, erreakzioan hiru mekanismoren arteko lehiaketa gertatzen dela adieraziz azal daitezke. Lortutako emaitza teorikoak, Schwarz-ek esperimentalki lortutakoekin konparatu ditugu.

4.1 Sarrera

Atal honetan nikel hidrido hidroxido katioiaren bitartez metanoaren aktibazioa nola gertatzen den aztertutako. Schwarz eta bere kideek masa espektrometriaren bidez esperimentalki ikusi ahal izan zuten bezala, gas egoeran honako erreakzioa gertatzen da [67]:



Kontuan hartu behar da, atal honetan zehar esperimentalki ikusitako erreakzioa hori dela arrazoituko badugu ere, beraiek ez zekitelako lorturiko produktua CH_3NiOH^+ edo $\text{CH}_2\text{NiOH}_2^+$ zen, biek, masa

bera izanik, erabilitako masa espektrometroan seinale bera emango bailukete.

Era berean, erreakzio honek, bere azterketa teorikoaren bidez azaldu beharreko zenbait ezaugarri garrantzitsu dituela ikusi zuten:

- Scrambling-a: erreakzio honetan, hidrogeno molekularra askatu aurretik, nikelaren hidridoaren eta metanoaren hidrogeno baten arteko trukea gerta daiteke. Hala, nikelari lotuta hidrogenoaren orde deuterioa zuen nikel hidrido hidroxido katioia erabili zutenean, honakoa egiaztatu zuten:



Era honetan ikusi ahal izan zutenez, HNiOH^+ katioien

- -OH ligandoaren ikusle izaera: HNiOH^+ katioiaren hidroxidoak ez du erreakzioan parte hartzen. Hala, erreakzioa metanoaren eta HNiOD^+ -en artean gertatzen denean, produktu bakarrak H_2 eta CH_3NiOD^+ direla baieztatu zuten.



Beraz, hidridoarekin ez bezala, metanoaren eta hidroxido ligandoaren artean ez dela scrambling-ik gertatzen esan daiteke.

- Erreakzio etekin txikia.

Zuzeneko hidrido/metilo trukearentzat eta scrambling-arentzat, hurrenez hurren 1.9 eta 1.4-ko isotopo efektu zinetikoa (IEZ) aurkitu zuten. Honek argi uzten du, C-H eta Ni-H loturen hausturak, erreakzioaren abiadura mugatzen duten urratsetan gertatzen direla.

Erreakzioa gertatzen deneko spin egoerari dagokionez, aurreko atalean argi gelditu da HNiOH^+ katioiak, kuadruplete egoeran soilik duela metanoarekin erreakzionatzeko adinako egonkortasuna. Hala ere, erreakzioan zehar spin-gurutzaketaren bat gerta daitekeela kontuan izanik, atal honetan doblete egoerarako lorturiko emaitzak ere adieraziko ditugu, irakurleak uneoro bi spin-egoerak buruan izan ditzan.

Erreakzio honen azterketan, lorturiko emaitza bakoitzak beste zenbait galdera sortzen zituen. Hori dela eta, atal honi zentzu kronologiko bat eman nahi izan diogu, irakurleak aldian-aldian sorturiko problemak eta horiek ebazteko erabilitako arrazoiketak hobeto uler ditzan.

4.2 Metodoak

Atal honetako kalkuluak Gaussian03 [130] eta NWChem5.1 [131] programa paketeak erabiliz burutu genituen. Ondorengo orrietan azaltzen diren egitura guztiak, B3LYP [112, 113, 114] eta M06 [115] funtzionala erabiliz optimizatu ziren. Bi funtzional hauekin lorturiko egiturak oso antzekoak dira, eta horregatik, irudietan B3LYP-ekin lorturikoak soilik ipini ditugu. Behin egiturak optimizatuta, funtzional horiekin frekuentzia kalkuluak burutu genituen optimizaturiko egituretan, bai minimo edo trantsizio egoerak ziren ikusteko, bai eta zero puntuko energia (ZPE) zuzenketak kalkulatzeko. Atal honetan azaltzen diren energia guztiak ZPE zuzenketa hori kontuan hartuta kalkulatu dira. Era berean, CCSD(T) [98, 99] energiak kalkulatu genituen B3LYP-ekin optimizaturiko egituretan. Tauletan aipaturiko metodo guztiekin lorturiko emaitzak ipini baditugu ere, erreakzioaren azterketa egiteko garaian CCSD(T)//B3LYP metodoaz lorturikoak hartuko ditugu kontuan, hau baita teoria mailarik garatuena. Horregatik, irudietan ere aipaturiko teoria maila horrekin lorturiko energiak bakarrik ipini ditugu.

Nikelaren kasuan, erabilitako oinarri taldea, TZVP++G(3df,2p), Ahlrichs eta kideen ζ hirukoitz mailako TZVP [123] oinarri-taldean oinarrituta eratua da. Oinarri-talde hau, aurreko s oinarri-funtzio difusoenaren berretzailea 0.33-z biderkaturiko berretzailea duen s funtzio difuso batekin, egoera kitzikatuentzako Wachters-ek [124] optimizaturiko bi p funtzioarekin, Hay-ek optimizaturiko d polarizazio funtzio batekin [125], eta Raghavachari-k eta Trucks-ek [126] gomendatu bezala, berretzaile difusodun hiru f polarizazio funtzioarekin osatu genuen. Oxigenoaren, karbonoaren eta hidrogenoaren kasuan aldiz, Pople eta kideen 6-311++G(2df,2p) [129] oinarri-funtzio taldea erabili genuen. Atal honetan zehar, sistema osoarentzako oinarri-talde hau TZVP++G(3df,2p) gisa izendatuko dugu.

Aipaturiko oinarri-taldea aski handia izanik, Irigorasek frogatuta-

koari jarraituz (ikusi 3 atala), kasu honetan ere ez dugu base funtzioen gainezarpen errorerik kontuan hartu.

Taldearen aurreko esperientziak [132], B3LYP funtzional hibridoa TZVP++G(3df,2p) oinarri-funtzioarekin konbinatuta, lehen lerroko trantsizio metalen sistemak aztertzeo aukera ona dela erakutsi du. Halaber, M06 funtzionalak [133] ere sistema hauek egoki tratatzen dituela ikusi da.

Bi egoerako erreaktibitatearen kasuetan hain garrantzitsuak diren potentzial gainazalen arteko gurutzaketa puntuak aurkitzeko, oso ohikoa da gainazal bakoitza koordenatu-aldagai baten (normalean lotura distantzia edo angelua) balio ezberdinetan zatitu, eta bi gainazalak aldagai horren zein baliotan gurutzatzen diren ikustea. Era honetan lorturiko egiturak, energia baxueneko gurutzaketa puntuaurren hurbilketa egokiak izaten dira. Dena den, energiaren gradienteetan oinarritutako metodoak zehatzagoak eta azkarragoak izaten dira normalean. Horretarako hainbat algoritmo aurki daitezke literaturan [137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144]. Lan honetan erabili genuen script-programak [144], (a) bi spin-egoeretan energia kalkulatzeko input egokiak sortzen ditu, (b) energia kalkulu hauek bidaltzen ditu, (c) output-etatik bi gainazaletako energia eta gradienteak ateratzen ditu, (d) bi gainazaletako gradiente horiek konbinatuz EBGPrä zuzenduriko gradiente komuna kalkulatu du, eta (e) gradiente horri jarraituz sistemaren egitura egokitzen du konbergentzia lortu arte. Era berean, EBGPrä hauetako spin-orbita akoplamentu konstanteak kalkulatzeko, Gamess programa erabiliz, EBGPrä horiek CASSCF(11,11) [101, 145, 146] teoria maila eta goian aipaturiko oinarri-taldea uztartuz berkalkulatu ditugu.

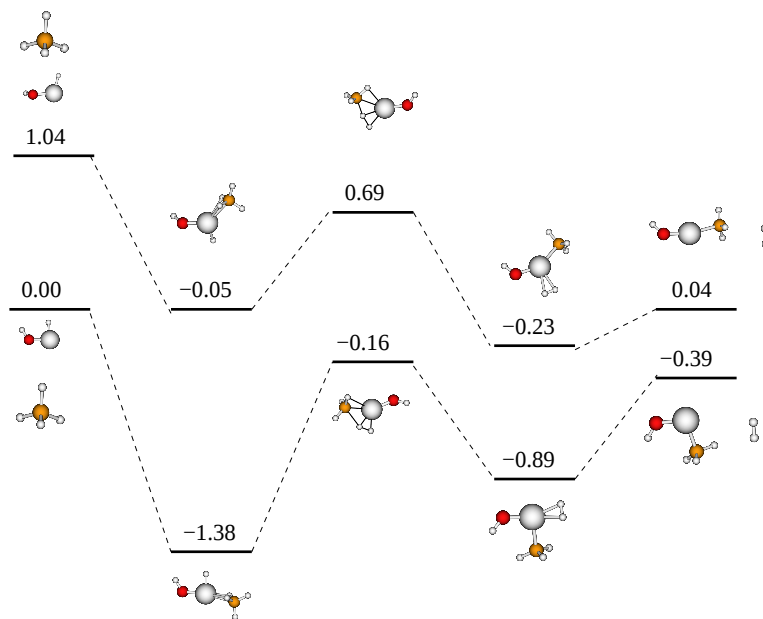
4.3 Emaitzak eta eztabaida

Hasiera batean, HNiOH^+ eta metanoaren arteko erreakziorako bi mekanismo aurkitu genituen: metatesi erreakzioa eta erreakzio ez zuzena. Bi erreakzio bide hauekin ordea, ezin dira scrambling-a eta -OH ligandoaren ikusle izaera bezalako ñabardurak azaldu. Galdera hoiei erantzuteko, egoera kuadrupletetik dobleterako spin-gurutzaketa bat, eta beste mekanismo erdi zuzen bat aurkitu genituen. Ondorengo azpiataletan, emaitza horiek guztiak jorratzen dira. Kapitulu honen sarreran aipatu dugun bezala, irizpide krono-

logiko bat jarraitu dugu, irakurleak azterketaren garapena hobeto uler dezan.

4.3.1 Metatesi mekanismoa

4.1 irudian, metatesi mekanismoaren egoera doblete eta kuadrupleteko erreakzio-bideari dagokion energia diagrama ikus daiteke. 4.1 taulan aldiz, erreakzio bide horretako bitartekari eta trantsizio egoeren B3LYP, M06 eta CCSD(T)//B3LYP energia erlatiboak bildu ditugu. Egin kontu, bi kasuetan azaltzen diren balio guztiak erreaktiboen egoera dobletearekiko erlatiboak direla.



4.1. Irudia: $\text{HNiOH}^+ + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{NiOH}^+ + \text{H}_2$ erreakzioaren CCSD(T)//B3LYP erreakzio bidea, oinarritzko egoerako erreaktiboen kalkulaturak, eV-tan. Beheko marra egoera dobleteari dagokio, eta gainekoa kuadrupleteari.

Erreakzioa, bai oinarritzko egoera dobletean bai kuadrupletean, metanoa nikel hidrido hidroxido katioiko metalari η^2 moduan hurbilduz hasten da. Hala, hasierako HNiOH^+ katioiaren konformazio bera duen konplexu egonkorra osatzen da. Era honetan, egoera

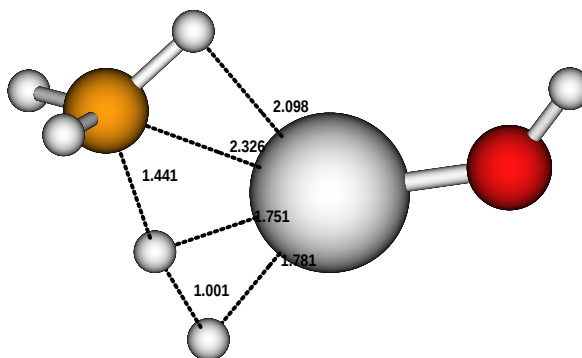
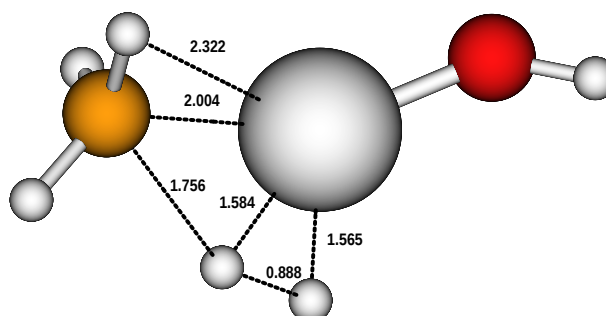
4.1. Taula: $\text{HNiOH}^+ + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{NiOH}^+ + \text{H}_2$ erreakzioko metatesi mekanismoko B3LYP, M06 eta CCSD(T)//B3LYP energia erlatiboak, eV-tan. 2 eta 4 azpindizeak egoera doblete eta kuadrupleteari dagozkie.

	B3LYP		M06		CCSD(T)//B3LYP	
	ΔE_2	ΔE_4	ΔE_2	ΔE_4	ΔE_2	ΔE_4
$\text{HNiOH}^+ + \text{CH}_4$	0.00	0.76	0.00	0.72	0.00	1.04
$\text{CH}_4\text{cis-HNiOH}^+$	-1.21	-0.05	-1.36	-0.16	-1.39	-0.05
TS_{bir}^{OH}		-0.05				-0.02
$\text{CH}_4\text{trans-HNiOH}^+$		-0.06		-0.21		-0.10
TS_{meta}	-0.28	0.57	-0.40	0.49	-0.16	0.69
TS_{scr}	0.36	2.33	0.10	2.05	0.45	2.33
$(\text{H}_2)\text{cis-CH}_3$	-0.84	-0.20	-0.97	-0.33	-0.89	-0.23
$\text{cis-CH}_3\text{NiOH}^+ + \text{H}_2$	-0.37	0.03	-0.36	0.02	-0.39	0.04

doblete eta kuadrupletea 1.3 eta 0.9 eV inguru egonkortzen dira hurrenez hurren. Honen ostean, bi egoerek ezberdin jokatzen dute.

Egoera kuadrupletean, Ni-O loturaren inguruko biraketa gertatzen da, Ni-H eta O-H loturak, cis konfigurazioa izatetik trans konfigurazioa izatera pasatuz. Dena den, lorturiko $(\text{CH}_4)\text{trans-HNiOH}^+$ konplexua, $(\text{CH}_4)\text{cis-HNiOH}^+$ isomeroarekin ia degeneratuta dago. Era berean, biraketa horrek dakarren energia hesia ere oso txikia da. Hesi horren txikitasunaren adierazle, M06 funtzionalarekin ez genuen TS_{bir}^{OH} trantsizio egoera hori aurkitzerik lortu. Hori dela eta, gauzak apur bat sinplifikatu eta ulergarriago azaltzeko, 4.1 irudian isomero bakarra ipini dugu, eta ez dugu -OH loturaren biraketa hau adierazi. Egoera dobletean, biraketa hau erreakzio bideko trantsizio egoera nagusia pasa ostean gertatzen da.

Mekanismo honetako hurrengo urratsa, σ konplexu bidez lagunduriko metatesi trantsizio egoera bat da. Honen bidez, C-H eta Ni-H loturen haustura, eta H-H eta Ni-C loturen osaketa gertatzen da. 4.2 irudian, egoera doblete zein kuadrupleteko trantsizio egoerak ikus daitezke. Egin kontu, HNiOC diedroa mugitu egiten dela, hidrogeno baten metanotik nikelerako transferentzia errazteko. Era berean, H-H lotura osatzen ari dela ikus dezakegu, 0.89 eta 1.00 Å-eko H-H distantziek adierazten duten bezala.



4.2. Irudia: Egoera doblete eta kuadrupleteko metatesi trantsizio egoeren geometriak. Goiko irudian dobletea eta behekoan kuadrupletea, hurrenez hurren.

Trantsizio egoera honen bidez sorturiko nikel hidroxido metilo katioi dihidrogeno konplexuan ($(\text{H}_2)\text{CH}_3\text{NiOH}^+$), spin-egoera batean zein bestean, O-H eta Ni-CH₃ loturak cis konformazioa daukate. Azken bitartekari honetan ere, erreakzio osoan zehar bezala, oinarritzko egoera spin-egoera dobleteari dagokio, eta egoera kuadrupletea 0.65 eV inguru gorago geratzen da.

Erreakzio bide hau, trantsizio egoerarik gabe H_2 askatuz bukatzen da erreakzio produktuak diren H_2 eta CH_3NiOH^+ emanez. Nikel hidroxido metilo katioi honek ere, azken bitartekariak bezala, Ni-CH_3 eta O-H loturen cis konformazioa mantentzen du.

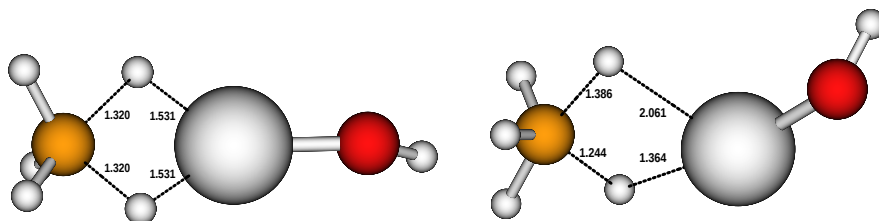
Bi spin-egoeretan erreakzioa exotermikoa da. Hala, giro tenperaturan, doblete eta kuadruplete egoerako erreakzio entalpiak $\Delta H = -0.346$ eV eta $\Delta H = -0.950$ eV dira hurrenez hurren. Beraz, erreakzioa egoera kuadrupletean dobletean baino exotermikoagoa da. Aldiz, erreakzioa egoera dobleteko errektiboetatik abiatu eta produktuak egoera kuadrupletean lortuko balira, erreakzioa endotermikoa litzateke, $\Delta H = +0.099$ eV.

Era berean, energia askeari dagokionez ere, erreakzioa exergonikoa da bi spin-egoeretan. Zehatz esanda, egoera dobleteko HNiOH^+ katioitik abiatuta, energia askearen aldaketak (ΔG) -0.315 eta -0.092 eV lirakeke, produktuak egoera dobletean eta kuadrupletean lortuko balira hurrenez hurren. Aldiz, errektiboak zein produktuak spin altuko egoera kuadrupletean daudela suposatuz, $\Delta G = -0.916$ eV litzateke.

Beraz, hau guztia kontuan hartuta, erreakzio mekanismo honen arabera, bi spin-egoeretan HNiOH^+ eta metanoaren arteko erreakzioa berez gertatu behar litzatekeela ondoriozta daiteke. Halaber, egoera dobletea etengabe kuadrupletearen azpitik dagoela kontuan izanik, erreakzioa bere osotasunean spin-egoera berean gertatu beharko litzateke, ez baita potentzial gainazalen arteko inolako gurutzaketarik aurkitu.

Atal honen hasieran aipatu dugun bezala, erreakzio honetan, hidrogeno molekularra askatu aurretik, nikelaren hidridoaren eta metanoaren hidrogeno baten arteko truke partziala gertatzen da. Hain zuzen ere, mekanismo honi lotuta, 4.3 irudian ikus daitezkeen trantsizio egoerak aurkitu genituen. Egin kontu, trantsizio egoera hauek ez ditugula 4.1 irudiko diagraman ipini.

Irudi horrek argi erakusten digun moduan, egoera dobletean nikel, karbonoa eta oxigenoa ia lerrokaturik daude, eta metanoaren hidrogeno bat nikel eta karbonotik nikeletik datorren hidrogenoaren distantzia berera aurkitzen da. Egoera kuadrupleteko trantsizio egoera hain argia ez bada ere, funtsean, bere bitartez gertatzen den prozesua berbera da. Hala ere, trantsizio egoera hauek, aipagarriena, beren egitura baino gehiago, beren energia maila da. Izan ere, egoera dobletean errektiboak baino 0.45 eV go-



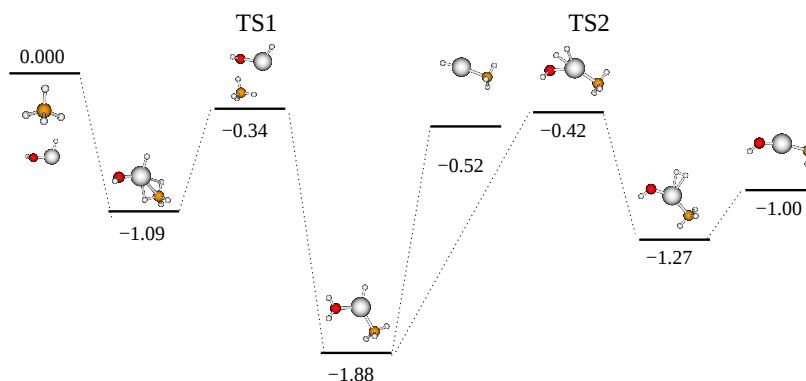
4.3. Irudia: Egoera dobletean eta kuadrupletean HNiOH^+ katioia-
ren hidridoaren eta metanoaren hidrogeno baten arteko trukea
(scrambling-a) gertatzen diren trantsizio egoerak. Eskuinean
Dobletea eta ezkerrean Kuadrupletea, hurrenez hurren.

rago (B3LYP/TZVP++G(3df,2p)-ren arabera 0.36 eV gorago eta
M06/TZVP++G(3df,2p)-ren arabera 0.09 eV) aurkitzen den bi-
tartearen, egoera kuadrupletean, errektiboak baino 1.3 eV inguru
gorago kokatzen da. Hortaz, egoera kuadrupletean, mekanismo ho-
nen bidez ezingo litzateke prozesu hori azaldu. Dobletean aldiz,
trantsizio egoera hau askoz errazago gaindi litekeen arren, aurreko
atalean ondorioztatu dugun bezala, errektiboak ez du metanoare-
kin erreakzionatzeko adinako egonkortasunik.

4.3.2 Mekanismo ez zuzena

4.4 irudiak, erreakzio bide ez zuzenaren diagrama erakusten digu.
Kasu honetan, aurrekoan ez bezala, soilik egoera kuadrupleteari
dagokion lerroa azaltzen da, egoera dobleterako ez baigenuen hala-
ko mekanismorik aurkitu. Lortutako emaitza guztiak biltze aldera,
4.2 taulan B3LYP, M06 eta CCSD(T)//B3LYP energia erlatiboak
ipini ditugu. Labur esanda, kasu honetan ere metanotik nikelera
hidrogeno bat pasatzen da, baina aurrekoan ez bezala, transferen-
tzia hori bi pausotan gertatzen da, metanotik oxigenora lehenik,
eta oxigenotik nikelera ondoren.

Taula horretan azaltzen diren energia erlatiboak ikusita, erabili-
tako hiru metodoek, erreakzio bide honetan ere antzeko emaitzak
eskeintzen dituztela esan daiteke.



4.4. Irudia: Mekanismo ez zuzenerako egoera kuadrupleteko CCSD(T)//B3LYP energia potentzial gainazala. Energia erlatiboak, eV-tan, errektibo askeekiko erlatiboak dira.

4.2. Taula: $\text{HNiOH}^+ + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{NiOH}^+ + \text{H}_2$ erreakzioko mekanismo ez zuzeneko B3LYP, M06 eta CCSD(T)//B3LYP energia erlatiboak, eV-tan. Balio guztiak egoera kuadrupleteari dagozkie.

	B3LYP	M06	CCSD(T)//B3LYP
	ΔE_4	ΔE_4	ΔE_4
$\text{CH}_4 + \text{HNiOH}^+$	0.00	0.00	0.00
$\text{CH}_4\text{cis-HNiOH}^+$	-0.81	-0.88	-1.09
$\text{TS1}^{\text{ezzuzen}}$	-0.25	-0.21	-0.34
$\text{CH}_3(\text{H})\text{NiOH}_2^+$	-1.64	-1.68	-1.88
$\text{CH}_3\text{NiH}^+ + \text{H}_2\text{O}$	-0.22	0.09	-0.52
$\text{TS2}^{\text{ezzuzen}}$	-0.23	-0.27	-0.42
$(\text{H}_2\text{cis-CH}_3\text{NiOH}^+)$	-0.96	-1.05	-1.27
$\text{CH}_3\text{NiOH}^+ + \text{H}_2$	-0.73	-0.70	-1.00

Kasu honetan ere, erreakzioa metanoak nikelarekin η^2 koordinazio motako konplexua osatuz hasten da, sistema 1.09 eV egonkortuz. Mekanismo honetan ordea, ez da -OH loturaren biraketarik gertatzen, eta zuzenean, hasierako konplexuak mekanismoko σ -konplexu bidezko lehen trantsizio egoeraren bitartez ($\text{TS1}^{\text{ezzuzen}}$), metanotik oxigenorako hidrogeno baten transferentzia nozitzen du, $\text{CH}_3(\text{H})\text{NiOH}_2^+$ bitartekari egonkorra emanez. Lehen trantsizio egoera honek, CCSD(T)//B3LYP teoria-mailaren arabera, 0.75 eV-

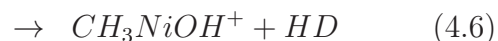
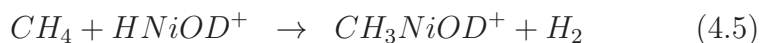
ko energia hesia suposatzen du.

Behin bitartekari honetara iritsita, erreakzioak bi bide ezberdinetatik jarrai lezake. Alde batetik, TS2 trantsizio egoeraren bitartez, 1.46 eV-ko energia hesia gaindituz, uraren hidrogeno bat nikelera pasa liteke, aurreko mekanismoko azken bitartekaria, $Ni-CH_3$ eta $O-H$ loturak elkarrekiko cis konformazioan dituen $(H_2)_{cis}-CH_3NiOH^+$ konplexu katioia lortuz. Kasu honetan, aurreko mekanismoan ikusi dugun bezala, erreakzioa H_2 askatuz bukatuko litzateke.

Bestetik, aipaturiko nikel hidrido metilo katioiaren eta uraren arteko konplexu horrek, ura gal lezake, erreakzio produktu gisa ura eta nikel hidrido metilo katioia ($HNiCH_3^+$) emanek. 4.2 taulan ikus daitekeen bezala, hiru metodoen arteko diferentziarik handiena, puntu honetan igartzen da. Izan ere, CCSD(T)//B3LYP, B3LYP eta M06-ren arabera, azpiproduktu hauek, hurrenez hurren erreaktiboak baino 0.52 eta 0.22 eV beherago, eta 0.09 eV gorago aurkitzen dira energian. Edonola ere, kontuan hartu behar da ura askatzea oso endotermikoa dela, 1.36 eV kasurik errazenean. Gainera, TS2^{ezazuzen} CH_3NiH^+ eta uraren antzeko energia mailara egonik, bere bitartez produktu egonkorragoak lortzen dira. Beraz, bi puntu hauek kontuan izanda, erreakzioaren bigarren bilakaera hau oso probablea ez litzatekeela izango ondoriozta daiteke.

Dena den, era horretan esperimentalki CH_3NiH^+ ez lortzea azal badaiteke ere, erreakzio mekanismo honek badu emaitza esperimentaleki bate z datorren beste puntu bat. Izan ere, goian adierazi dugun bezala, erreakzio bide honetan zehar $CH_3(H)NiOH_2^+$ bitartekari egonkorra osatzen da, nikel hidrido metiloarekin konplexaturik dagoen ur molekulak biratzeko askatasuna daukalarik. Beraz, mekanismo honen bigarren trantsizio egoeraren bitartez, oxigenoari lotutako bi hidrogenoek, bai hasieratik bertan zegoenak bai meta-notik datorrenak, nikelera pasatzeko probabilitate bera leukakete.

Hala, erreakzioa $HNiOD^+$ eta metanoaren artean gertatu ezkerro, teorikoki honako bi produktu pareak lortu beharko lirateke:



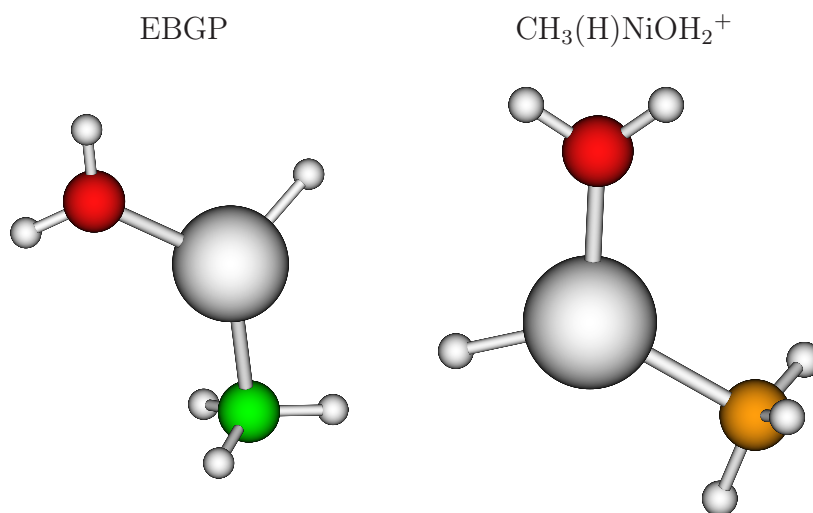
Esperimentalki ordea, atal honen sarreran adierazi dugun bezala, CH_3NiOD^+ eta H_2 bakarrik lortu ziren, eta beraz, mekanismo ho-

netatik ondoriozta daitekeenaren aurka, erreaktiboaren -OH ligandoak erreakzioan zehar ikusle izaera baizik ez duela esan daiteke.

4.3.2.1 Spin-gurutzaketa

Mekanismo ez zuzena egoera kuadrupleterako soilik aurkitu bazen ere, $\text{CH}_3(\text{H})\text{NiOH}_2^+$ egitura, B3LYP funtzionalaren arabera, egoera dobletean kuadrupletean baino 0.3 eV inguru gorago zegoela ikusi genuen. Hortaz, beste kasu guztietan spin baxuko egoera dobletea spin altukoa baino egonkorragoa zela kontuan izanik, egoera kuadrupleteko bitartekari zentral egonkorraren inguruan, bi potentzial gainazalen arteko gurutzaketa gerta zitekeela pentsatu genuen.

Hortara, bai energetikoki bai geometrikoki (ikusi 4.5 irudia), bitartekari kuadrupletetik ($\text{CH}_3(\text{H})\text{NiOH}_2^+$) oso gertu zegoen energia baxuko gurutzaketa puntua aurkitu genuen. EBGH honen bitartez, egoera dobleteko nikel katioiaren, uraren eta metanoaren arteko konplexua lortzen da, zeina Schwarz-ek egiaztatu zuen bezala, erreakzionatzen jarraitzeko egonkorregia baita. 4.3 taulan, EBGH honek erlazionaturiko egituren energia erlatiboak ikus daitezke.



4.5. Irudia: EBGH eta $\text{CH}_3(\text{H})\text{NiOH}_2^+$ egiturak.

Taulako balioek argi uzten duten bezala, metodo guztiek energia hesi txikia (gehienez 0.14 eV) aitortzen diote spin-gurutzaketa honi.

4.3. Taula: Spin-gurutzaketaren inguruko egituren energia erlatiboak, eV-tan, B3LYP, M06 eta CCSD(T)//B3LYP metodoen arabera

	B3LYP	M06	B3LYP//CCSD(T)
$\text{CH}_3\text{HNi}(\text{OH}_2)^+$	0.000	0.000	0.000
EBGP	0.14	0.07	0.07
$\text{CH}_4\text{Ni}(\text{OH}_2)^+$	-2.89	-3.29	

Gainditu beharreko hesi hau, mekanismo ez zuzenean, $\text{CH}_3(\text{H})\text{NiOH}_2^+$ bitartekariak bi aldetara dituenak ($\text{TS1}^{\text{ezazu}}^{\text{ezazu}}$ eta $\text{TS2}^{\text{ezazu}}^{\text{ezazu}}$) baino askoz txikiagoak dira.

Spin-gurutzaketa hau, bitartekari zentral horretan karbonoak duen erradikal izaera kontuan izanik uler daiteke. Izan ere, B3LYP funtzionalak, $\text{CH}_3(\text{H})\text{NiOH}_2^+$ -ean, karbonoari 0.66, hidrido hidrogenoari 0.35 eta nikelari 1.95-eko spin dentsitatea aitortzen die. Spin-gurutzaketa gertatzen denean, nikelko elektroio desparekatu batek spin-aldaketa nozitzen du, metiloa sistemako elektroio desparekatu bakarrarekin utziz. Hala, erradikal moduan jokatu, metiloak hidridoari erasotzen dio, egoera dobleteko metano nikel ura konplexu katioia osatuz. 4.3 taulan ikus daitekeenez, konplexu hau izugarri egonkorra da ($\text{CH}_3(\text{H})\text{NiOH}_2^+$ baino 3.0 eV inguru egonkorragoa).

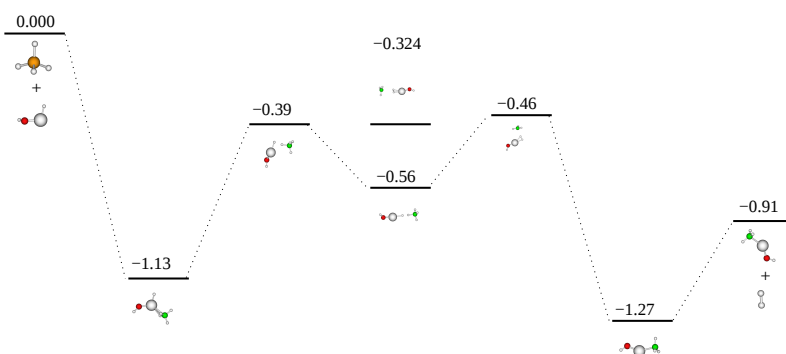
Hain zuzen ere, prozesu horrekin oso bat dator CASSCF(11,11) teoría-maila erabiliz, EBGH honentzat lorturiko 172 cm^{-1} -ko spin-orbita akoplamentu konstantea. Izan ere, spin-gurutzaketa elektroio baten spin-aldaketan oinarritzen dela kontuan izanik, balio hau HNiOH^+ katioiarentzat, Baik-ek lorturiko 16 cm^{-1} -ko balioa baino askoz altuagoa da, baimenduriko spin-gurutzaketa batez ari garela adieraziz.

Beraz, EBGH honek -OH ligandoak erreakzioan parte hartzea ekiditen du. Horri lotuta, spin-gurutzaketa hau kontuan hartuta erreakzio produktu gisa HNiCH_3^+ eta ura lortzea, inprobablea baino, ezinezkoa dela zihurta dezakegu. Halaber, bere erreakzio bidean zehar nikel hidrido metilo katioiaren eta uraren arteko konplexua duen beste edozein produktu lortzeko erreakzio posibleek, produktuetaraino iritsi beharrean, EBGH honen bitartez, egoera dobleteko $\text{CH}_4\text{NiOH}_2^+$ konplexu katioira eramango dute.

4.3.3 Mekanismo erdizuzena eta scrambling-a

Aurreko bi erreakzio bideek argitzen ez duten erreakzioaren beste ezaugarri bat, hidrogeno molekularra askatu aurretik gertatzen den scrambling-a da. Izan ere, metatesi mekanismoan ikusi dugun egoera kuadrupleteko trantsizio egoerak, erabilitako baldintza esperimentaletan gaindiezina den energia hesia suposatzen du. Zentzu horretan, nikelaren hidrogenoaren eta metanoko hidrogeno baten trukea ahalbidetzen duen trantsizio egoera berri bat ezezik, HNiOH^+ katioiaren hidrido/metilo ligando aldaketarako orain arteko bi mekanismoek baino barrera txikiagoa suposatzen duen erreakzio bide berri bat aurkitu genuen.

4.6 irudian, erreakzio bide erdi zuzenaren energia diagrama irudikatu dugu. Halaber, 4.4 taulan, erreakzio bide honetako egituren energia erlatiboak ikus daitezke, B3LYP, M06 eta CCSD(T)//B3LYP metodoen arabera.



4.6. Irudia: Erreakzio bide erdi zuzenaren egoera kuadrupleteko CCSD(T)//B3LYP potentzial gainazala, eV-tan, erreaktiboen erlatiboak

Erreakzioa, aurreko bi mekanismoetan bezala, metanoa nikelari η^2 moduan hurbilduz hasten da. Sorturiko konplexuan -OH ligandoaren biraketa gertatzen da, $(\text{CH}_4)_{\text{cis}}\text{-HNiOH}^+$ konformaziotik $(\text{CH}_4)_{\text{trans}}\text{-HNNiOH}^+$ konformaziora pasatuz.

Ondoren, mekanismo honetako lehen trantsizio egoeraren bitartez, $(\text{TS1}^{\text{erdizuzen}})$, metanoa, 0.74 eV-ko energia hesia gaindituz, zuzenean nikelari konplexaturik egotetik, bere hidrogeno baten eta hidridoaren arteko dihidrogeno lotura bidez koordinatzera pasatzen

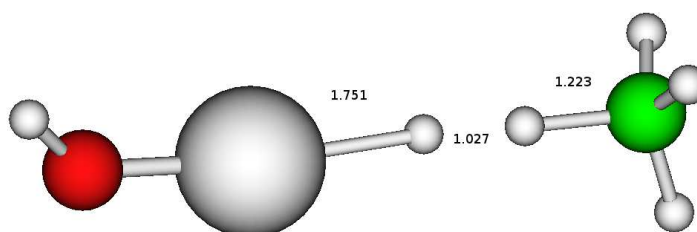
4.4. Taula: Mekanismo erdi zuzeneko bitartekari eta trantsizio egoeren energia erlatiboak, eV-tan, B3LYP, M06 eta CCSD(T)//B3LYP-en arabera

Species	B3LYP	M06	CCSD(T)//B3LYP
$\text{CH}_4 + \text{HNiOH}^+$	0.00	0.00	0.00
$(\text{CH}_4)\text{cis-HNiOH}^+$	-0.81	-0.88	-1.08
TS_{rot}^{OH}	-0.81		-1.05
$(\text{CH}_4)\text{trans-HNiOH}^+$	-0.82	-0.93	-1.13
$\text{TS1}^{erdizuzen}$	-0.31	-0.32	-0.39
$\text{CH}_3\text{HHNiOH}^+$	-0.52	-0.38	-0.56
TS_{scr}	-0.15		-0.32
$\text{TS}_{bir}^{CH_4}$	-0.32	-0.30	-0.41
$\text{TS2}^{erdizuzen}$	-0.29	-0.24	-0.46
$(\text{H}_2)\text{trans-CH}_3\text{NiOH}^+$	-0.96	-1.01	-1.27
$\text{trans-CH}_3\text{NiOH}^+ + \text{H}_2$	-0.63	-0.63	-0.91

da. 4.7 irudian ikus daitekeen bezala, ez ohiko bitartekari honetan, karbonoa, dihidrogeno loturako bi hidrogenoak, nikela eta oxigenoa, ia lerro zuzen bat osatuz kokatzen dira. Nabarmentzeko moduko beste parametro geometriko batzuk, bitartekari honen 1.03 Å-ko H-H eta hasierako konplexuko 1.11 Å-etatik, 1.23 Å-etara luzatu den C-H distantziak dira. Dударик gabe, bi distantzia hauek C-H loturaren apurtzearen eta H-H loturaren sorreraren aurrekari gisa har daitezke.

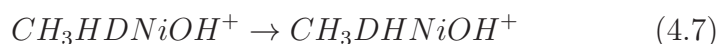
Honen ostean, $\text{TS2}^{erdizuzen}$ trantsizio egoeraren bitartez, bi hidrogenoen arteko lotura kobalente hori osatu eta metiloa nikelera itzuliz, $(\text{H}_2)\text{trans-CH}_3\text{NiOH}^+$ konplexu katioia sortzen da. Egin kontu, metatesi erreakzioko azken bitartekarian ez bezala, kasu honetan Ni-CH₃ eta O-H loturak elkarrekiko trans konformazioan daudela. Edonola ere, bi konformero hauek orekan egongo dira energia hesi hutsala suposatzen duen -OH ligandoaren biraketaren bitartez. Denen den, ñabardura honek aurreko mekanismoekiko diferentzia txiki bat dakarrela kontuan hartuta, 4.6 irudian trans konformeroa ipini dugu.

Azken bitartekari honetatik, orain arteko beste bi erreakzio bideetan bezala, hidrogeno molekularren askatzea gertatzen da. Kasu honetan ere, nikel metilo hidroxidoaren cis eta trans konformeroak orekan egongo dira. Guk ordea, azken bitartekarian erabilitako irizpidea mantentze aldera, trans konformeroa irudikatu dugu.

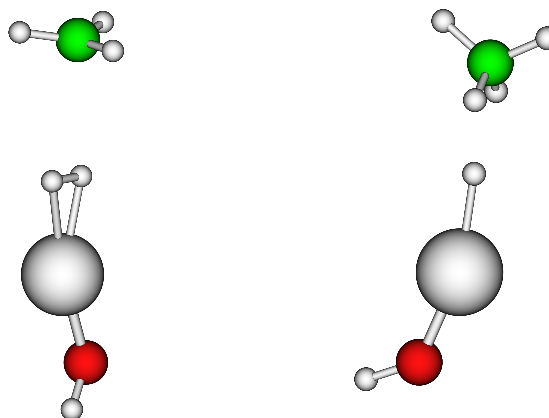
4.7. Irudia: Mekanismo erdi zuzeneko $CH_3HHNiOH^+$ bitartekaria

Erreakzio mekanismo honekin erlazionatuta, 4.8 irudian ikus daitezkeen beste bi trantsizio egoera aurkitu genituen. Biek, $CH_3HHNiOH^+$ bitartekaritik abiatu eta hidrogenoen kokapenak aldatuta dituen bitartekari bera ematen dute. Hain zuzen ere, hauek dira esperimentalki ikusten den scrambling-a ahalbidetzen dutenak.

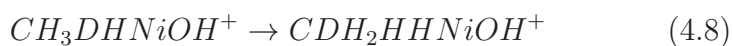
Irudi horretako ezkerreko egitura, dihidrogeno zubiko bi hidrogenoen elkartrukeari dagokion trantsizio egoera da (TS_{truke}). Gauzak argiago adierazte aldera, trantsizio egoera honen bidez, erreaktibo gisa metanoa eta $DNiOH^+$ erabiltzen ditugula suposatuz, honako urratsa emango litzateke:



Irudiko eskuineko egitura aldiz, dihidrogeno zubian parte hartzen duen metanoaren hidrogenoa, metanoaren beste hidrogeno batez ordezkatzeari ahalbidetzen duen metanoaren biraketaren trantsizio egoerari dagokio ($TS_{bir}^{CH_4}$). Kasu honetan, deuterioa erabiliz, era honetan laburtuko genuke trantsizio egoera honen bitartez gertatzen den urratsa:



4.8. Irudia: Mekanismo erdi zuzenean, scrambling-arekin erlazio-naturiko B3LYP trantsizio egoerak. Ezkerrean, dihidrogeno zubiko bi hidrogenoen elkartrukeari dagokiona, eta eskuinean, metanoaren biraketari dagokiona



4.5 taulan, $\text{CH}_3\text{HHNiOH}^+$ bitartekariarekin erlazonaturiko lau trantsizio egoeren energia erlatiboak ikus daitezke. Egin kontu, kasu honetan energia guztiak bitartekari horrekiko erlatiboak direla. Potentzial gainazala ongi arakatu arren, M06 funtzionalarekin ez genuen TS_{truke} -ri zegokion egiturarik aurkitu.

4.5. Taula: $\text{CH}_3\text{HHNiOH}^+$ konplexu katioiarekin erlazonaturiko trantsizio egoeren energiak, eV-tan. Guztiak bitartekariarekiko erlatiboak dira

	B3LYP	M06	B3LYP//CCSD(T)
$\text{CH}_3\text{HHNiOH}^+$	0.00	0.00	0.00
$\text{TS1}_{erdizuzen}$	0.21	0.06	0.18
$\text{TS2}_{erdizuzen}$	0.24	0.14	0.11
$\text{TS}_{bir}^{\text{CH}_4}$	0.20	0.08	0.16
TS_{scr}	0.38		0.25

Taulan ikus daitekeen bezala, lau trantsizio egoera hauei dagokien

energia hesi erlatiboa metodo batetik bestera dextente aldatzen da. Laburbilduz, TS_{scr} , $TS1^{erdizuzen}$ eta $TS2^{erdizuzen}$ baino apur bat gorago geratzen da energian. Dena den, beraien arteko aldea ez da 0.2 eV-ra iristen. Metanoaren biraketari dagokion energia hesia al-diz, hiru metodoak kontuan hartuta, erreakzio mekanismoko beste bi trantsizio egoeren energia hesien parekotzat har daiteke. Beraz, trantsizio egoera hauen bitartez esperimentalki lortu zuten HH/HD erlazioa nahikoa ongi azal daitekeela ondoriozta dezakegu.

4.3.4 Mekanismo orokorra

Hiru mekanismo hauek kontuan izanda, elkarrekin lehiatzen duten bi prozesu gertatzen direla esan dezakegu:

- Metanotik nikelerako hidrogeno baten transferentzia: horretarako, erreakzio bide erdi zuzenean, metatesi mekanismoan baino energia hesi txikiagoak gaintitu behar dira. Izan ere, $TS1^{erdizuzen}$ eta $TS2^{erdizuzen}$, CCSD(T)//B3LYP-en arabera kuadrupleteko errektiboak baino 0.39 eta 0.46 eV beherago gelditzen diren bitartean, metatesi mekanismoko trantsizio egoera errektiboak baino 0.35 eV beherago gelditzen da energian. Hortaz, transferentzia hau erreakzio mekanismo erdi zuzenaren bitartez gertatzen dela esan daiteke. Era berean, ikusi dugun bezala, H/D trukea ere mekanismo horretan gertatzen da.
- Egoera dobleteko $CH_4NiOH_2^+$ konplexu katioiaren sorrera: erreakzio bide ez zuzenaren bitartez hasi, eta spin-gurutzaketa gertatuz gauzatzen da. Hain justu, spin-gurutzaketa honek -OH ligandoa erreakzioan zehar aldagaitz mantentzea ahalbidetzen du.

Aipaturiko bi mekanismo hauetan, sistema uneoro egoera kuadrupletean aurkitzen da, eta dobletera soilik spin-gurutzaketaren ostean, $CH_4NiOH_2^+$ osatzeko pasatzen da. Orokorrean, CH_3NiOH^+ eta H_2 produktuak, eta metanoaren aktibaziorik gabeko $CH_4NiOH_2^+$ konplexu katioia ematen duten bi erreakzio bideren arteko lehia ego-teak, esperimentalki lortutako erreakzio errendimendu txikia azaltzen du.

4.4 Ondorioak

B3LYP, M06 eta CCSD(T)//B3LYP metodoek, HNiOH^+ bidezko metanoaren aktibazioa spin altuko egoera kuadrupletean berez gertatzen dela aurreikusten dute. Erreakzioa exotermikoa da ($\Delta H = -0.950$ eV CCSD(T)//B3LYP), eta bere erreakzio bideko trantsizio egoera guztiak, erreaktiboaren energia mailaren azpitik gertatzen dira.

Erreakzio mekanismoari dagokionez, erabilitako hiru metodoen arabera erreakzioa bi mekanismoren arteko lehia gisa uler daiteke. Alde batetik, CH_3NiOH^+ eta H_2 erreakzio produktuetara garamatzan mekanismo ez zuzena dago, eta bestetik, metanoaren, nikel katioiaren eta uraren arteko egoera dobleteko konplexuaren sorrera darraren erreakzio bide ez zuzena. Bigarren kasu honetan gertatzen den spin-gurutzaketak, esperimenterik igarritako -OH ligandoaren ikusle izaera ahalbidetzen du.

Hidrogeno molekularra askatu aurretik gertatzen den metanoaren hidrogeno baten eta nikelaren hidridoaren arteko elkartrukeari dagokionez, mekanismo ez zuzenean, beste bi trantsizio egoeren, alegia $\text{TS1}^{\text{erdizuzen}}$ eta $\text{TS2}^{\text{erdizuzen}}$, antzeko energia mailara aurkitzen diren bi trantsizio egoera aurkitu ditugu. Hauen bitartez, esperimenterik lortutako

Bukatzeke, bi erreakzio mekanismo horien ondorioz, erreakzio etekin txikia lortzen da. Izan ere, bi mekanismo horietako batek bakarrik ahalbidetzen du esperimenterik ikusten diren erreakzio produktuen lorpena. Besteak aldiz, spin-gurutzaketaren bitartez, erreakzionatzen jarraitzeko egonkorregia den $\text{CH}_4\text{NiOH}_2^+$ konplexu katioiaren sorrera eragiten du.

Kapitulua 5

Ni^+ eta H_2S -ren arteko erreakzioa

Atal honetan, B3LYP eta CCSD(T)//B3LYP metodoen bidez, oinarritzko egoera dobleteko eta energia baxueneko egoera kuadrupleteko Ni^+ katioiaren eta H_2S -ren arteko erreakzioaren azterketaren emaitzak bildu ditugu. Egoera dobletean erreakzioa endotermikoa den bitartean, egoera kuadrupletean exotermikoa da. Erabilitako bi teoria mailek, TZVP++G(3df,2p) oinarri taldearekin uztarturik, erreakzio bidean zehar bi potentzial gainazalen arteko hiru gurutzaketa aurreikusten dituzte: lehen trantsizio egoeraren ostean bat, eta bigarren trantsizio egoeraren aurretik eta ondoren beste biak. Egoera kuadrupletean erreakzioko bi trantsizio egoerak erreaktiboan energia mailatik hurbil geratzen dira, eta egoera dobletean apur bat gorago. Bestalde, erreakzioko bitartekari zentrala den HNiSH^+ katioiaren bi spin egoerak, elkarrengandik oso gertu daude energian, eta beren elektroik konfigurazioak, elektroik bakarraren spin aldaketaz erlazionaturik daude. Honek, elektronegatiboagoa den -OH ligandoak ez bezala, -SH ligandoak ezingo lukeela HNiSH^+ egoera batetik bestera igarotzea galerazi adierazten du.

5.1 Sarrera

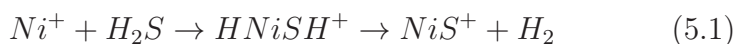
3 kapituluan ikusi dugun bezala, HNiOH^+ katioiak, egoera kuadrupletean, egoera dobletean ez bezala, metanoarekin erreakzionatzeko adinako egonkortasuna du. Izan ere, oinarritzko egoera dobletean HNiOH^+ katioitik NiOH_2^+ konplexu katioira isomerizatzeko

gainditu beharreko energia hesia oso txikia den bitartean, egoera kuadrupletean handiagoa da. Era berean, egoera kuadrupletetik dobletera igarotzeko, elektroi baten spin aldaketa ezezik, nikeletik oxigenorako elektroi baten transferentzia beharrezkoa da, eta honek spin egoera batetik bestera igarotzeko beharrezkoa den spin-orbita akoplamentu altua ekiditen du.

4 kapituluan aldiz, egoera kuadrupletean, $HNiOH^{+}$ eta metanoaren arteko erreakzioa nola gertatzen den aztertu dugu.

Tesiari jarraipena emateko, atal honetan, $-OH$ ligandoaren ordez $-SH$ jartzeak errektiboaren egonkortasunean zein eragin duen aztertu dugu. Jakina den bezala, oxigenoak eta sufreak oso antzeko elektroi konfigurazioa daukate, bien arteko diferentziarik nabarmena tamaina delarik. Dena den, $HNiSH^{+}$ katioiaren errektibitate eta egonkortasunean, sufreak tamaina handiagoak baino, bere elektronegatibitate txikiagoak izan behar luke eraginik handiena.

Zentzu horretan, kontuan hartu behar da bai $-OH$ bai $-SH$, geruza irekiko ligandoak direla, eta tesiaren sarreran aipatu dugun bezala, kasu hauetan ligandoaren eragina bere elektronegatibitatearen arabera da [74]. Edonola ere, Ni^{+} katioiaren eta uraren arteko erreakzioan gertatzen zen bezala, lau zentroko konplexu hau Ni^{+} katioiaren eta H_2S -ren arteko erreakzioko bitartekari zentrala dela pentsa daiteke.



Hau esanda, atal honetan B3LYP eta CCSD(T)//B3LYP metodoak erabiliz, egoera dobleteko zein kuadrupleteko erreakzio bidearen azterketa osatu dugu. Azterketa horretan, arreta berezia eskeini diogu $HNiSH^{+}$ katioiaren bi spin egoeretako elektroi konfigurazioari.

5.2 Metodoak

Atal honetako kalkulu guztiak Gaussian03 [130] programa paketea erabiliz burutu genituen. Ondorengo orrietan azaltzen diren egitura guztiak B3LYP [112, 113, 114] funtzionala erabiliz optimizatu ziren. Behin egiturak optimizatu, funtzional horrekin frekuentzia kalkuluak burutu genituen optimizaturiko egituretan, bai minimo edo trantsizio egoerak ziren ikusteko, bai eta zero puntuko energia

(ZPE) zuzenketak kalkulatzeko. Atal honetan azaltzen diren energia guztiak ZPE zuzenketa hori kontuan hartuta kalkulatuak dira. Era berean, CCSD(T) [98, 99] energiak kalkulatu ziren B3LYP-ekin optimizaturiko egituretan. Irudi eta tauletan aipaturiko bi metodoekin lorturiko emaitzak ipini baditugu ere, erreakzioaren azterketa egiteko garaian CCSD(T)//B3LYP metodoaz lorturikoak hartuko ditugu kontuan, hau baita teoria mailarik garatuenena.

Erreakzioan zehar gertatzen diren spin-gurutzaketa puntuak aurkitzeko, aurreko atalean deskribaturiko script-programa [144] erabili dugu. Era berean, EBGp hauetakoren baten spin-orbita akoplamendu konstanteak kalkulatzeko, Gamess programa erabiliz, EBGp horiek CASSCF(13,15) [101, 145, 146] teoria maila eta ondoren aipatzen den oinarri-taldea uztartuz berkalkulatu ditugu.

Nikelaren kasuan, erabili dugun oinarri taldea (TZVP+G(3df,2p) Ahlrichs-en eta kideen ζ hirukoitz mailako TZVP [123] oinarri-taldea erabiliz eratu da. Oinarri-funtzio hau, aurreko s oinarri-funtzio difusoenaren berretzailea 0.33-z biderkatutako berretzailea duen s funtzio difuso batekin, egoera kitzikatuentzako Wachters-ek [124] optimizaturiko bi p funtzioarekin, Hay-ek optimizaturiko d polarizazio funtzio batekin [125], eta Raghavachari-k eta Trucks-ek [126] gomendatu bezala, berretzaile difusodun hiru f polarizazio funtzioarekin osatu dugu. Sufrearen eta hidrogenoaren kasuan aldiz, Pople eta kideen 6-311++G(2df,2p) [129] oinarri-funtzio taldea erabili dugu. Atal honetan zehar, orain arte bezala, sistema osoarentzako oinarri-talde hau TZVP++G(3df,2p) gisa izendatuko dugu.

TZVP++ oinarri-taldea nahiko handia dela kontuan izanik, adierazitako energietan ez dugu oinarri-funtzioen gainezarpen erroreak (OFGE) kontuan hartu. Izan ere, nikelaren eta uraren arteko erreakziorako Irigorasek frogatu ahal izan zuen bezala, Ni^+ eta H_2S -ren arteko erreakzioan ere, erabilitako oinarri-taldearekin egiten den errorea oso txikia da. Zehatz esanda, Boys eta Bernardi-ren metodoaren bidez [147], errore hau 0.01 eV baino txikiagoa dela ikusi da, eta hori erabilitako metodoaz egindako errorea baino txikiagoa da.

Taldearen aurreko esperientziak [132], B3LYP funtzional hibridoa TZVP++G(3df,2p) oinarri-funtzioarekin konbinatuta, lehen lerroko trantsizio metalen sistemak aztertzei aukera ona dela erakutsi du. Halaber, M06 funtzionalak [133] ere sistema hauek egoki tra-

tatzen dituela ikusi da. Dena den, hori ziurtatze aldera, 5.1 taulan metodo hauekin lorturiko H-S, H-SH, Ni-H eta Ni-S loturen disoziazio energiak (LDE) eta beren balio esperimentalak bildu ditugu.

5.1. Taula: B3LYP eta CCSD(T)//B3LYP metodoen bidez kalkulaturiko loturen disoziazio energia eta kitzikatze energiak, beren balio esperimentalekin batera, eV-tan.

LDE	B3LYP	CCSD(T)//B3LYP	Exp.
S-H	3.64	3.45	3.62 ± 0.03 [148]
HS-H	3.81	3.76	3.90 ± 0.03 [148]
$\text{Ni}^+\text{-S}$	2.40	2.43	2.47 ± 0.04 [149]
			2.46 ± 0.04 [150]
$\text{Ni}^+\text{-H}$	1.85	1.50	1.68 ± 0.07 [151]
ΔE	B3LYP	CCSD(T)//B3LYP	Exp.
Ni^+	1.21	1.27	1.10 ± 0.07 ([134])

Taula horretan ikus daitekeen bezala, B3LYP eta CCSD(T)//B3LYP metodoek, TZVP++G(3df,2p) oinarri-funtzioa erabiliz, balio esperimentalekin nahikoa bat datozen disoziazio eta kitzikatze energiak eskeintzen dituzte. Espero zitekeen bezala, CCSD(T)//B3LYP metodoak, Ni^+ katioiak osaturiko loturen disoziazio energia zehatzagoak eskeintzen dizkigu. Edonola ere, B3LYP funtzionalaz lorturiko balioak ere aski onak dira, Hori kontuan izanik, eztabaidarako teoria maila garatuagoko CCSD(T)//B3LYP emaitzak erabiliko badiugu ere, atal honetan zehar bi metodoen bidez lorturiko emaitzak ipini ditugu.

5.3 Emaitzak eta eztabaida

5.3.1 Kitzikatze energiak

Nikelaren eta uraren arteko erreakzioan bezala, 5.1 erreakzioan ere zenbait kitzikatze energia nabarmendu daitezke. 5.2 taulan, Ni^+ , NiSH_2 , HNiSH^+ eta NiS^+ konposatuen, eta $[\text{Ni}, \text{H}_2, \text{O}]^+$ sistemako beren baliokideen kitzikatze energiak bildu ditugu.

Taula honen azterketak, oxigenoak eta sufreak $[\text{Ni}, \text{H}_2, \text{X}]^+$ sistemetan duten eragin ezberdina erakusten du. Esate baterako, erreakzio

5.2. Taula: Nikel katioiaren, Ni^+ , $^4\text{F}(\text{sd}^8)/^2\text{D}(\text{d}^9)$ (Δ_1), Ni^+SH_2^+ katioi konplexuaren $^4\text{A}'/^2\text{A}'$ (Δ_2), HNiSH^+ -ren $^4\text{A}''/^2\text{A}''$ (Δ_3) eta nikel sulfuro katioiaren, NiS^+ $^2\Sigma/^4\Delta$ state (Δ_4) kitzikatzeko energiak, eV-tan, B3LYP eta CCSD(T)//B3LYP-en arabera.

	Method	Δ_1	Δ_2	Δ_3	Δ_4
$[\text{Ni}, \text{O}, \text{H}_2]^+$	CCSD(T)//B3LYP	1.27	1.55	1.03	0.61
	B3LYP	1.21	1.57	0.76	0.41
$[\text{Ni}, \text{S}, \text{H}_2]^+$	CCSD(T)//B3LYP	1.27	1.69	-0.01	0.23
	B3LYP	1.21	1.74	-0.11	0.20
	Exp. [134]	1.10			

hasierako konplexu katioiean, oxigenoa sufreak ordezkatzeko bere egoera kuadrupletearen eta oinarritzko egoera dobletearen arteko tartea handitzen du. Konplexu katioi horretan, nikelaren eta H_2S -ren arteko elkarrekintza hein handi batean ioi-dipolo elkarrekintza dela kontuan hartuta, oxigeno/sufre ordezkapenak dakarren aldaketa handiena ez da sufreak elektronegatibitate txikiagoak eragina, bere tamaina, eta ondoriozko polarizabilitate handiagoak eragina baizik.

Bestalde, HNiSH^+ bitartekarian aztertutako bi spin egoerak ia degeneraturik daude. Aldiz, HNiOH^+ konplexu katioiean egoera kuadrupletea dobletea baino 1.04 eV gorago dagoela kontuan hartzen badugu, oxigenoa edo sufrea erabiltzeak bere elektroi konfigurazioan eragin zuzena duela esan daiteke. Hau Schwarz eta kideek aurrez esandakoarekin bat dator [70].

5.2 taulan adierazitako azken kitzikatzeko energia NiS^+ erreakzio produktuari dagokio. Bertan ipinitako 0.61 eV-ko kuadruplete/doblete energia tartea, CCSD(T)//B3LYP metodoa erabiliz lortutako nikel oxido katioiaren $^2\Sigma$ eta $^4\Sigma$ egoeren artekoa da. Nikel sulfuro katioiaren bi spin egoeren arteko tartea 0.23 eV da (CCSD(T)//B3LYP), aurrekoaren erdia baino gutxiago. Badira emaitza experimental batzuk NiS^+ katioiaren oinarritzko egoera $^4\Delta$ dela diotenak, eta hauen arabera, $^4\Sigma$ egoera, 0.02 eV gorago geldituko litzateke (ikus 5.3.4 azpiatala). Hortaz, adierazitako 0.23 eV-ko doblete/kuadruplete energia tartea, kitzikatzeko energia horren balio goren gisa hartu beharko genuke. Edonola ere, balio hau nikel oxido katioiaren kitzikatzeko energiaren erdia baino apur bat txikiagoa da.

5.3.2 Erreakzio mekanismoa

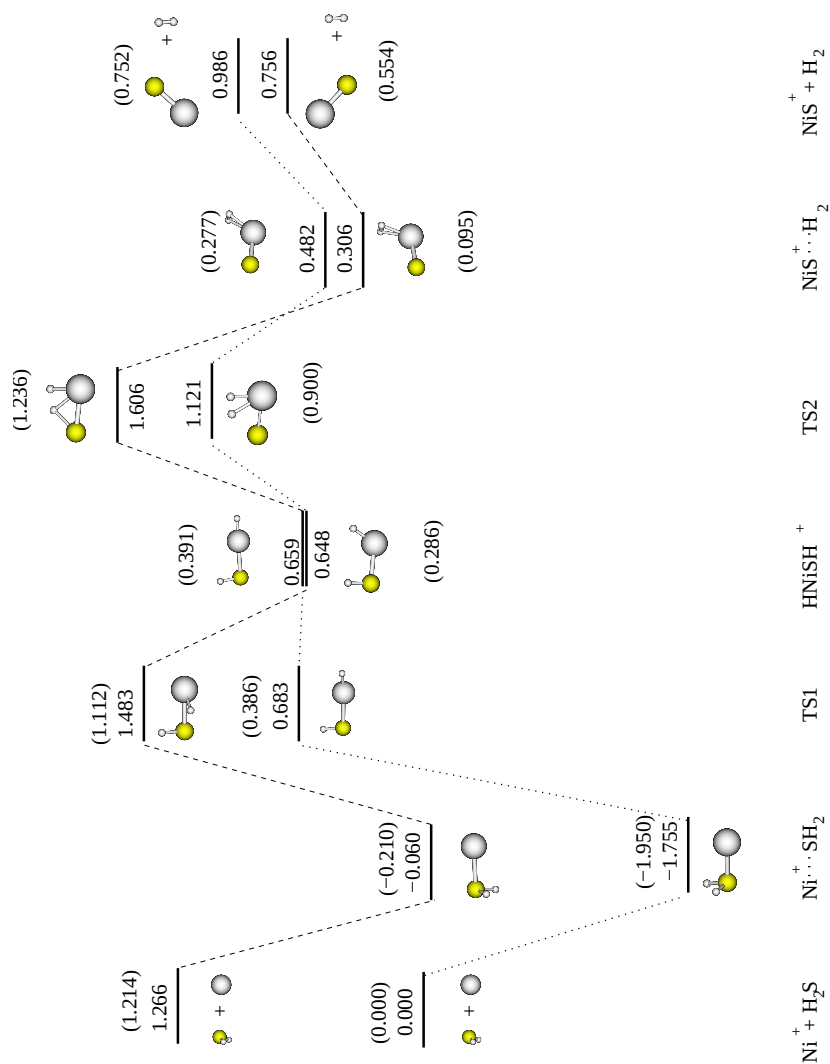
5.1 irudian, nikel katioiaren eta hidrogeno sulfuroaren arteko erreakzioaren spin baxuko zein altuko energia potentzial gainazalak ikus daitezke, CCSD(T)//B3LYP eta B3LYP (parentesi artean) metodoen arabera. Egin kontu, egoera bateko bitartekaria, beste egoerako analogoaren gainean egoteak ez duela esan nahi kitzikatze bertikal baten bidez erlazionaturik daudenik. Are gehiago, hurrengo azpiatal batean ikusiko dugun bezala, bitartekari baten egoera bateko zein besteko geometriak oso ezberdinak izan daitezke.

5.1 irudian ikus daitekeen bezala, erabilitako bi teoria mailek kuantitatiboki antzeko emaitzak ematen dituzte. Kuantitatiboki aldiz, bien arteko desadostasunik handiena 0.3 eV-koa da (TS1-en kasuan). Hori dela eta, aurrerantzean, egingo dugun eztabaidarako CCSD(T)//B3LYP balioak erabiliko ditugu, hau baita erabilitako teoria mailarik garatuena.

Energia diagrama horretan ikus daitekeen bezala, erreaktiboetan oinarritzko egoera dobletea da ($\text{Ni}^+(^2\text{D}) + \text{H}_2\text{S}$), eta egoera kuadrupletea ($\text{Ni}^+(^4\text{F}) + \text{H}_2\text{S}$) 1.27 eV gorago geratzen da. Aldiz, produktuetan oinarritzko egoera kuadrupleteari dagokio ($^4\Delta$), eta egoera dobletea ($^2\Sigma$) 0.23 eV gorago gelditzen da. Hortaz, nikel katioiaren eta uraren arteko erreakzioan gertatzen den bezala [75], gutxienez spin-gurutzaketa bat gertatzea espero behar da.

Bi potentzial gainazaletan, erreakzioko lehen urratsa nikel katioiaren eta H_2S -ren arteko konplexua (NiSH_2^+) sortzean datza. Bitartekari hau, bi spin-egoeretako erreakzio bide osoko minimo orokorra da. Egoera dobletean erreaktiboen energia maila baino 1.75 eV beherago gelditzen da, eta kuadrupletean sistema 1.33 eV egonkortzea dakar.

Gero, erreakzioko lehen trantsizio egoeraren bitartez (TS1), sufreakren hidrogeno bat nikelera pasatzen da HNiSH^+ katioia emanez. Bitartekari honen oinarritzko egoera kuadrupletea da, eta dobletea 0.01 eV gorago gelditzen da energian. Beraz, bi spin egoerak ia degeneraturik daude. Erabilitako teoria mailaren arabera (CCSD(T)//B3LYP), spin-orbita akoplamentu nahikoa izanez gero, konplexu katioi hau egoera dobletean lortu bezain laster, egoera kuadrupletera pasako litzateke, eta alderantziz. Dena den, doblete/kuadruplete energia tarte txikia kontuan izanda, hau zihurtatzeko teoria maila zehatzagoak erabili beharko lirateke.



5.1. Irudia: $\text{Ni}^+ + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{NiS}^+ + \text{H}_2$ Erreakzio bidea. CCSD(T)//B3LYP eta B3LYP (parentesi artean) energiak, eV-tan, oinarrizko egoerako errektiboekiko, $\text{Ni}(^2\text{D}) + \text{H}_2\text{S}$, erlatiboak dira. Lerro bakoitzak spin egoera bakoitzeko erreakzio bideko puntu espazionarioak lotzen ditu.

Edonola ere, lorturiko emaitzei begiratuta, HNiSH^+ bitartekari zentralak, egoera dobletean egonkortasun txikia izango duela agerikoa da. Izan ere, spin egoera horretan lehen trantsizio egoerak HNiSH^+ NiSH_2^+ konplexu katioira isomerizatzeko 0.02 eV-ko energia hesia baino ez dakar. NiSH_2^+ konplexu katioia lau zentroko bitartekaria baino 2.41 eV egonkorragoa dela jakinik, egoera dobletearen

HNiSH^+ katioia eratu orduko, NiSH_2^+ -era pasako litzateke. Egoera kuadrupletean aldiz, bitartekari hau zinetikoki babestuago dago bere isomerotik, bien arteko trantsizio egoera 0.83 eV gorago aurkitzen baita.

Dena den, HNiSH^+ bitartekariaren inguruko potentzial gainazala, 5.1 irudian adierazitakoa baina konplexuagoa da. Jarraian aipaturiko diren egitura guztiak ia degeneratuta daude, eta hemen, beren energia mailan baino, beren HNiS^0 angeluan ipiniko dugu arreta, guztien arteko ezberdintasunik haundiena angelu horri dagokiona baita. Hala, egoera kuadrupletean, 118° -ko HNiS angelua duen HNiSH^+ katioiaz gain, egoera dobletekoaren antzera, 180° inguruko angelua duen beste egitura bat ere aurkitu genuen. Bi egitura hauek erlazionatzen dituen trantsizio egoerak 156° -ko HNiS angelua du, eta aurreko biek ia degeneraturik dago.

5.1 irudiko diagramako bi potentzial gainazalen arteko lehen gurutzaketa puntua ere (109° -ko HNiS angelua), egitura horiekin guztiekin ia degeneraturik dago, eta bere bitartez, HNiSH^+ kuadrupleteak NiSH_2^+ konplexu katioia emango luke. Beraz, EBGp hau bi trantsizio egoeren artean dagoela esan daiteke. Hau, geometria ikuspuntu batetik, beste behin ere HNiS angeluarekin bat dator. Izan ere, egoera dobleteko lehen trantsizio egoeran, angelu hau 160° ingurukoa da.

Aipaturiko egitura horiekin ia degeneraturik, bigarren gurutzaketa puntu bat ere aurkitu genuen. EBGp hau, spin-gaingurutzaketa motakoa dela esan daiteke. Izan ere, angelua 166° ingurukoa da, egoera dobleteko lehen trantsizio egoerakoaren eta HNiSH^+ katioikoaren artekoa, alegia. Hortaz, EBGp honek, egoera dobleteko eta kuadrupleteko 180° inguruko HNiS angelua duten egiturak erlazionatuko lituzke. Bukatzeko, hurrengo atalean aipaturiko dugun bezala, EBGp honek, B3LYP-en arabera 174 cm^{-1} -ko spin-orbita akoplamentua dauka.

5.1 irudira itzuliz, sufretik nikelerako bigarren hidrogenoaren transferentzia TS2 trantsizio egoeraren bitartez gertatzen da. Trantsizio egoera hau spin egoera dobletearen potentzial gainazalean HNiSH^+ baino 0.44 eV gorago gelditzen den bitartean, egoera kuadrupletean TS2 dagokion HNiSH^+ baino 0.96 eV gorago aurkitzen da. Hori dela eta, egoera kuadrupletean HNiSH^+ bitartekari zentrala, erreakzio bideko azken bitartekaria den H_2NiS^+ konplexu katioira isomerizatetik babestuago aurkitzen da. Halaber, egoera dobletean askoz

ere nabarmenagoa bada ere, bi egoeretan HNiSH^+ bitartekari zentraletik NiSH_2^+ konplexu katioira, H_2NiS^+ -ra baino errazago isomeriza daiteke.

Bi potentzial gainazalen arteko hirugarren gurutzaketa, hain zuzen ere bigarren trantsizio egoera honen ostean gertatzen da. Zehatz esanda, 0.88 Å-eko H-H distantziak iradokitzen duen bezala (distantzia hau 0.91 eta 1.10 Å da egoera doblete eta kuadrupleteko bigarren trantsizio egoeran), azken bitartekaritik baino, TS2 dobletetik hurbilago gertatzen da.

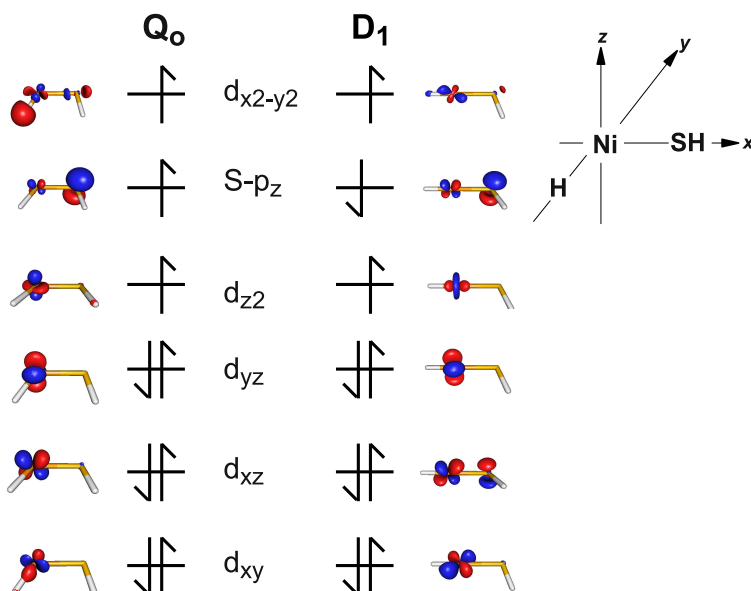
Aipaturiko azken bitartekari horretan, hidrogeno molekularra nikel sulfuro katioiari 0.50 eta 0.45 eV-ko elkarrekintzaz konplexaturik azaltzen da, egoera doblete eta kuadrupletean hurrenez hurren. Erreakzioa bukatzeko, H_2 inolako trantsizio egoerarik gabe, endotermikoki askatzen da, hidrogeno molekularra eta NiS^+ , erreakzio produktuak emanez. Kasu honetan ere, oinarritzeko egoera spin egoera kuadrupleteari dagokio, eta spin baxuko egoera 0.23 eV gorago gelditzen da energian.

Orokorrean, egoera dobletearen potentzial gainazalean erreakzioa endotermikoa den bitartean ($\Delta H=1.07$ eV), egoera kuadrupletean exotermikoa da ($\Delta H=-0.43$ eV). Era berean, erreakzioa egoera dobletean hasi eta kuadrupletean bukatuko balitz, erreakzioa 0.84 eV endotermikoa izango litzateke. Honek, nikel katioiaren eta uraren arteko erreakzioarekiko ezberdintasun esanguratsua suposatzen du, 3 atalean ikusi dugun bezala, kasu horretan erreakzioa bi spin egoeretan endotermikoa baita. Aldiz, Fe^+ katioi bidezko H_2S -ren deshidrogenazio erreakzioa [152], spin baxuko egoera kuadruplete eta spin altuko sextupletean 0.073 eta 0.061 eV exotermikoa dela ikusi da.

5.3.3 HNiSH^+ katioiaren elektroik konfigurazioa

T1 diagnostikoa [153] konfigurazio monokitzikatuen garrantzia neurtzeko erabiltzen da, eta egoera ia degeneratuen efektuen adierazle gisa hartzen da [154]. Gomendaturiko $T1=0.04$ [155] baino T1 diagnostikoaren balio altuagoek, aztertu nahi den sistema multikonfigurazionala dela adierazten dute. Ondorioz, kasu hoietan, konfigurazio bakarrean oinarrituriko metodoek, dentsitate funtzionalaren teoriak kasu, sistemaren egoera elektronikoa egoki deskribatzeko

arazoak izan ditzakete. Gure kasuan, egoera doblete eta kuadrupleteko HNiSH^+ katioiaren T1 diagnostikoak, hurrenez hurren 0.032 eta 0.038 dira. Mugarri gisa hartzen den 0.04 baino txikiagoak izanik, balio hauek atal honetan aztertutako HNiSH^+ katioiaren spin baxuko zein altuko egoera elektronikoa, konfigurazio bakarra kontuan hartuz deskriba daitezkeela adierazten digute, eta beraz, lortutako bi egoeretako balentziazko Kohn-Sham orbitalak (5.2 irudia) fidagarriak direla esan dezakegu.



5.2. Irudia: HNiSH^+ molekularen Energia baxueneko egoera kuadrupleteko Q_0 , Eta dobleteko, D_1 , B3LYP/TZVP++G(3df,2p) Kohn-Sham orbitalak, beren okupazioaren arabera ordenaturik.

5.2 irudiko Kohn-Sham orbitalen azterketak, bai egoera dobletean bai kuadrupletean bi elektroiz okupaturiko hiru orbital molekular daudela erakusten du. Orbital hauek nikelaren d_{xy} , d_{xz} eta d_{yz} , d orbital atomikoak lirarteke. Bi egoeretan, nikelaren d_{z^2} Eta $d_{x^2-y^2}$ orbital atomikoek parte hartzen duten bi orbital molekularrek, elektro bakararra daukate. Q_0 oinarritzko egoeraren eta energia baxueneko D_1 egoera dobletearen arteko ezberdintasun nagusia sufrearen $3p_z$ orbitalak markatzen du. Izan ere, egoera kuadrupletean orbital honetako elektro bakararak, nikelaren d_{z^2} Eta $d_{x^2-y^2}$ orbitaletako beste bi elektro desparekatuen spin bera duen bitartean, egoera dobletean aurkakoa dauka.

Konposatu honen lotura eredua ulertzeko, H-Ni eta Ni-S loturak nikelaren $3d_{z^2}$ eta $3d_{x^2+y^2}$ orbitalak erabiliz osatzen direla kontuan hartu behar da. Zentzu horretan, bi lotura horiei dagozkien orbital antilotzaileetan, pisurik haundiena aipaturiko nikelaren orbital horiek daukate. Beraz, lotura eredu hau goian aipatutakoarekin bat dator.

Balentziazko elektroi konfigurazio hauek kalkulaturiko atomo bakoitzeko Mulliken spin-dentsitateekin (ikusi 5.3 taula) bat datoz. Hala, sufrearen $3p_z$ orbitaleko elektroi desparekatuaren spin aldaketak, HNiSH^+ katioia Q_0 egoera kuadrupletetik D_1 egoera dobletera igarotzea lekarke, eta alderantziz. Aldiz, 3 atalean ikusi dugun bezala, Schwarz, Baik eta lankideek [35] HNiSH^+ katioiaren isoelektronikoa den HNiOH^+ katioiaren kasuan, $Q_1 \rightarrow D_0$ egoera aldaketa elektroi bakarraren spin aldaketaz soilik ezin zitekeela gauzatu ikusi zuten.

5.3. Taula: Nikelaren, sufrearen eta oxigenoaren Q_0 eta D_1 egoerako Mulliken spin-dentsitateak. HNiSH^+ katioiaren kasuan, spin-dentsitate hauek B3LYP/TZVP++G(3df,2p) metodoaren bidez lortuak dira. HNiOH^+ katioiaren datuak [35] aldiz, Schwarz, Baik eta lankideek B3LYP/6-311+G(d,p) teoria mailaz lortu zituzten. Egin kontu, bigarren kasu honetan oinarritzko egoera dobletea dela, eta kuadrupletea spin altuko energia baxueneko egoera.

	Q_0		D_1	
	$\rho_\sigma(\text{Ni})$	$\rho_\sigma(\text{S})$	$\rho_\sigma(\text{Ni})$	$\rho_\sigma(\text{S})$
HNiSH^+	1.76	1.10	1.85	-1.02

Orbitalen okupazio eredu hau bere osotasunean $\text{Ni(II)}-(\text{SH})\cdot$ motako espezie bati dagokio, zeinetan, HNiOH^+ katioiean ez bezala, nikela $\text{Ni(II)}-d^8$ gisa azaltzen baita bi spin egoeretan. HNiOH^+ katioiaren kasuan, egoera dobletean eta kuadrupletean nikela oxidazio egoera ezberdinetan azaltzen da [35]. Baik-ek HNiOH^+ kuadrupletetik dobletera igarotzeko proposatutakok bide alternatiboek erreparatuz (ikusi 3 atala), HNiSH^+ , egoera kuadrupletean HNiOH^+ -ren Q_1 motakoa den bitartean, egoera dobletean, D_0 ez baizik D_2 motakoa dela ondoriozta daiteke.

Honekin erlazionatuta, kontuan hartu behar da aurreko azpiatalean aipatu dugun 174 cm^{-1} -ko spin-orbita akoplamentua, HNiOH^+ -ren egoera doblete eta kuadruplete egonkorrenen artekoa (16 cm^{-1}) baino askoz haundiagoa izanik ere, ez dela Baik-ek proposaturiko $Q_1 \rightarrow D_1$ bide alternatiboko 416 cm^{-1} -ko baliora iristen. Hau ulertzeko, kontuan hartu behar da HNiSH^+ -ren kasuan, spin aldaketak nozitzen duen elektroia sufrean aurkitzen dela, eta ez nikelean, HNiOH^+ -ren kasuan gertatzen zen bezala. Edonola ere, lorturiko spin-orbital akoplamentua spin-gurutzaketa gertatzeko adinakoa dela esan daiteke.

Hau guztia kontuan hartuta, sulfhidrido ligandoak, hidroxido ligandoa bezain elektronegatiboa ez izatean, ez dauka nikela oxidatzeko adina gaitasun, eta ondorioz, egoera doblete zein kuadrupletean nikela $\text{Ni(II)-}d^8$ gisa geratzen da. Beraz, beste behin ere ligandoaren elektronegatibitatea metalaren egitura elektronikoa zehazten duen ezaugarri garrantzitsua [70] dela azpimarra daiteke.

Bukatzeko, egoera dobleteko potentzial gainazaleko lehen trantsizio egoeran, Hammond-en postulaturia [156] betetzen dela argi ikusten da. Izan ere, egoera honetan TS1 eta HNiSH^+ elkarrengandik oso gertu daude energetikoki, eta ondorioz, Hammond-en postulaturiak adierazi bezala, beren geometriak ere oso antzekoak dira.

5.3.4 NiS^+ katioiaren egitura elektronikoa

Metz eta lankideek [149] eta Schwarz eta lankideek [150] nikel sulfuro katioia aztertu zuten. Beren fotodisoziazio esperimentuen bidez, $D_0=2.47\pm0.04\text{ eV}$ -ko lotura energia finkatu zuten. Lan hauek, nikel sulfuro katioiaren oinarritzko egoera $^4\Delta$ dela erakutsi zuten. Hala ere, fotofragmentu espektroan ikusten den energia baxuko piko sorta azaltzeko, aurrekotik oso gertu gelditzen den $^4\Sigma$ egoera izendatu zen. Ondoren, egile horiek egindako B3LYP/6-311+G* kalkuluek, ia degeneraturiko $^4\Delta$ eta $^4\Sigma$ egoera hauen existentzia berretsi zuten. Teoria maila horretan kalkulaturiko disoziazio energia 2.33 eV izan zen.

CCSD(T)//B3LYP metodoaz, aipaturiko bi egoera kuadruplete horiek eta $^2\Sigma$ egoera dobletea birkalkulatu ditugu. Lorturiko emaitzak 5.3.4 taulan ikus daitezke.

Taula horretan ikus daitekeen bezala, kalkulaturiko egoera doblete eta kuadrupleteen disoziazio energiak lorturiko balio esperimentalei

5.4. Taula: Egoera doblete eta kuadrupleteko NiS^+ katioiaren lotura distantziak ($\text{\AA}$), bibrazio frekuentzia harmonikoak (cm^{-1}) eta disoziazio energiak (eV)

	$^4\Sigma$	$^4\Delta$	$^2\Sigma$	$^2\Delta$
R_e	2.077	2.092	2.115	2.128
ω_e	384	390	354	369
D_o	2.401	2.426	2.203	2.143

ongi egokitzen zaizkie. Halaber, datu hauek nikel sulfuro katioiaren oinarritzko egoera $^4\Delta$ dela berresten dute. Egin kontu, Metz eta lankideek [149] ikusi bezala, $^4\Sigma$ egoera $^4\Delta$ baino 0.03 eV ezegonkorragoa dela soilik (ia degeneratuta daude).

Egoera kuadrupletean bezala, bi egoera doblete kalkulatu ditugu, eta hauen ezaugarri fisikoak ere 5.3.4 taulan jaso ditugu. Egoera dobleteko NiS^+ katioiek, dagozkien kuadrupleteek baino lotura distantzia luzexeagoak dituzte. Era berean, beren bibrazio frekuentzia harmonikoak ere txikiagoak dira. Egonkortasunari dagokionez, egoera dobletean kuadrupletearen alderantzizko joera igartzen da, hau da, egoerarik egonkorrena $^2\Sigma$ -ri dagokio, eta $^2\Delta$ 0.06 eV inguru gorago gelditzen da. Bestalde, 5.1 irudian eta 5.2 taulan ikusi bezala, egoera kuadrupletearen eta dobletearen arteko tarterik txikiena 0.23 eV da.

$^4\Delta$ egoeraren elektroik konfigurazio nagusia $\sigma(4s)^2 \sigma(3d)^2 \pi^4 \delta^3 \pi^{*,2} \sigma(3d)^{*,2}$ da, eta $^4\Sigma$ -rena $\sigma(4s)^2 \sigma(3d)^2 \pi^4 \delta^4 \pi^{*,2} \sigma(3d)^{*,1}$. Bestalde, egoera dobleteko $^2\Delta$ eta $^2\Sigma$ egoera dobleteek, hurrenez hurren $\sigma(4s)^2 \sigma(3d)^2 \pi^4 \delta^3(\uparrow\downarrow, \downarrow) \pi^{*,2}(\uparrow, \uparrow) \sigma(3d)^{*,2}$ eta $\sigma(4s)^2 \sigma(3d)^2 \pi^4 \delta^4 \pi^{*,2}(\uparrow, \uparrow) \sigma(3d)^{*,1}(\downarrow)$ elektroik konfigurazio nagusiak dituzte.

Hortaz, aipaturiko nikel sulfuro dimero katioiaren bi egoera doblete eta kuadrupleteak, ondorengo balentziazko orbital molekularren okupazio ezberdin baten emaitza dira: nikelaren $3d_{xy}$ eta $3d_{x^2-y^2}$ orbital atomikoz osaturiko bi δ orbital molekular ez lotzaileak, simetriak ahalbideturiko nikelaren $3d_{xz}$ eta $3d_{yz}$ orbital atomikoen, eta sufrearen $3p_x$ eta $3p_y$ orbital atomikoen konbinaketa linealetik eratorritako π^* orbital molekular antilotzailea, eta nikelaren $3d_{z^2}$ eta sufrearen $3p_z$ orbital atomikoen konbinazio linealetik sortutako $\sigma^*(3d)$ balentziazko orbital molekular antilotzailea. Lehen trantsizio lerroko oxido katioietan gertatzen den bezala [157], aipaturiko

orbital molekular hauek energetikoki elkarrengandik oso gertu aurkitzen dira.

Hala, $^4\Sigma$ egoeran sistemaren hiru elektroi desparekatuak σ^* eta bi π^* orbital molekular antilotzaileetan aurkitzen diren bitartean, $^4\Sigma$ egoeran, hiru elektroiak δ orbital ez lotzailean eta π^* antilotzaileetan kokatzen dira, σ^* orbitala bi elektroi okupaturik dagoelarik. Egoera dobleteetako konfigurazioak hauen parekoak dira, baina elektroi batek, σ^* -koak $^2\Sigma$ egoeran eta δ -koak $^2\Delta$ -n, beste bien aurkako spin-a dauka.

5.4 Ondorioak

Azaldu ditugun emaitzekin, nikel katioiaren eta H_2S -ren arteko erreakzioa sufretik nikelerako bi hidrogenoren transferentziaren bidez gertatzen dela esan daiteke. Era honetan nikel sulfuro katioiari konplexaturiko hidrogeno molekularra osatzen da, zeina erreakzioaren azken urratsean trantsizio egoerarik gabe, endotermikoki askatzen baita, H_2 eta nikel sulfuro katioia emanez. Erreakzioaren abiadura mugatzen duen pausoa bigarren hidrogenoaren transferentzia da, $HNiSH^+$ bitartekari zentraletik H_2NiS^+ konplexu katioira pasatzea ahalbidetzen duena alegia. Urrats hau, egoera doblete eta kuadrupletean erreaktiboen oinarritzko egoera baino 1.12 eta 1.60 eV gorago aurkitzen den TS2 trantsizio egoeraren bitartez gertatzen da. Erreakzioaren termodinamikari dagokionez, egoera dobletean erreakzioa 1.07 eV endotermikoa den bitartean, egoera kuadrupletean 0.43 eV exotermikoa da.

Bai B3LYPen eta bai CCSD(T)//B3LYPen arabera erreakzioan zehar egoera dobleteko eta kuadrupleteko potentzial gainazalen arteko hiru gurutzaketa gertatzen dira. Dena den, erreakzioko bitartekari zentrala den $HNiSH^+$ katioiaren bi egoerak elkarrengandik oso gertu gelditzen dira. Bi egoeren arteko energia tarte hau, erabilitako metodoez egindako errorea baino txikiagoa da, eta beraz, erreakzioan zehar zenbat spin-gurutzaketa gertatzen diren jakiteko, teoria maila altuagoko metodoak erabili beharko lirateke.

$HNiSH^+$ katioiari dagokionez, bere balentziazko orbital molekularren azterketak, $HNiOH^+$ katioiean ez bezala, egoera doblete eta kuadrupleteko elektroi konfigurazioak elektroi bakarraren spin aldaketaren bidez erlazionaturik daudela erakusten digu. Hau, tesian

zehar behin baino gehiagotan aipatu dugun bezala, spin aldaketak erraz baten seinale izan ohi da. Hortaz, egoera kuadrupleteko $HNiSH^{+}$ lortu ezkeror, berehala egoera dobletera pasatuko da, eta erreakzioko lehen trantsizio egoera dobletea katioi honekin ia degeneratuta dagoela kontuan hartuta, bere bitartez erreakzioko minimo orokorra den $NiSH_2^{+}$ konplexu katioia osatuko litzateke. Hortaz, ez egoera dobletean ez kuadrupletean, $HNiSH^{+}$ katioiak ez luke metanoarekin erreakzionatzeko adinako egonkortasunik izango.

Kapitulua 6

Paladio/platino katioiaren eta $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{S}$ -ren arteko erreakzioa

Seigarren atal honetan, 3 eta 5 ataletako ereduak jarraituz, paladio/platino katioien eta $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{S}$ -ren arteko erreakzioak aztertu ditugu. Erabilitako hiru metodoen arabera, kasu batetik bestera erreakzioaren termodinamika nahikoa aldakorra bada ere, lau kasutan erreakzioa oxigeno/sufretik metalerako bi hidrogenoen hurrenez hurreneko transferentzien bidez gertatzen da, eta azken transizio egoeraren inguruan spin baxuko zein altuko potentzial gainazalen gurutzaketa ematen da. Lau erreakzioetan zehar osatzen diren metal hidrido hidroxido/sulfhidrido katioiei dagokienez, HPdSH^+ -k ez beste guztiek, egoera dobletean metanoarekin erreakzionatzeko adinako bizi denbora izango dutela pentsa daiteke, metal katioi ura/ H_2S konplexu egonkorragora isomerizatzeko barrera aski altua baita.

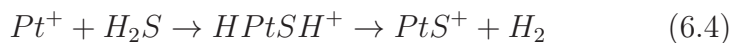
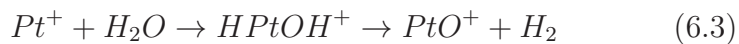
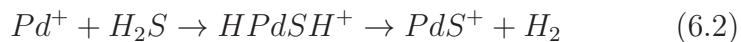
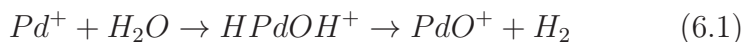
6.1 Sarrera

Aurreko atalean, metanoa aktibatzekeko HNiOH^+ katioiaren antzeko beste katioi baten baliozkotasuna aztertu dugu. Horretarako, metala mantenduz, ligandoa aldatu dugu, hidroxidoaren ordezkari pareko egitura elektronikoa duen $-\text{SH}$ ligandoa erabiliz. HNiOH^+ katioiaren antzeko egitura duten katalizatzaile berriak lortzeko beste modu

bat, ligandoa mantenduz metala aldatzean datza. Hala, interesgarria da taula periodikoan behera goazen heinean, spin baxuko nahiz altuko metal hidrido hidroxido/sulfhidrido katioien egonkortasuna nola aldatzen den ikustea.

Zentzu horretan, lehen trantsizio lerroko metalen eta uraren arteko erreakzioa sakonki aztertutako gaia bada ere, bigarren eta hirugarren lerroko katioien eta uraren nahiz H_2S -ren arteko erreaktibitatea askoz gutxiago ikertu izan da. Kasu hauetan, katioia haundiagoa izanik, efektu erlatibistek zeresan handia izan dezaketela pentsa daiteke. Izan ere, zenbaki atomikoa 50 ingurukoa edo handiagoa denean, efektu hauek ageriko ondorioak izaten dituztela ikusi da [158]. Era berean, bigarren eta hirugarren lerroko katioien erreaktibitate ezberdina, hein batean lantanido kontrakzioen bidez azal daiteke. Beraz, nikelaren taldeko beste katioien kasuan, efektu hauek kontuan izatea komeni da [159, 160, 161, 162].

Atal honetan, paladio/platino hidrido hidroxido/sulfhidrido katioien egonkortasuna aztertu dugu. Horretarako, 3 eta 5 ataletan beazala, metal katioi horien eta uraren arteko erreakzioen egoera doublete zein kuadrupleteko potentzial gainazalak eta beren gurutzaketa puntuak kalkulatu ditugu, aipaturiko katioiak erreakzio hauetako bitartekariak baitira.



6.2 Metodoak

Kasu honetan, metalaren elektroio kopurua handiagoa izanik, elektroio guztiak kontuan hartuz egindako kalkuluak eta pseudopotentzialak erabiliz egindakoak uztartu genituen. Emaizten inguruko

eztabaida teoria maila altueneko kalkuluetan oinarrituko badugu ere, bi ikuspegi paralelo hauek edukitzeak, aztergai ditugun lau erreakzioen kimika berresteko balioko digu.

Pseudopotentzialak erabiliz egindako kalkulu guztiak, Gaussian09 programa paketea erabiliz osatu genituen. Egitura guztiak B3LYP [114, 112, 113] funtzional hibridoa erabiliz optimizatu genituen. Era berean, funtzional bera erabiliz egitura horien bibrazio frekuentzia harmonikoak kalkulatu genituen, bai egiturak minimo edo trantsizio egoerak ziren jakiteko, bai eta zero puntuko energiak (ZPE) kalkulatzeko ere. Atal honetan zehar azaltzen diren energiak, ZPE zuzenketak kontuan hartuta kalkulatu ditugu. Gainera, B3LYP funtzionalaz optimizaturiko egitura horietan CCSD(T) [98, 99] energia kalkuluak burutu genituen.

Potentzial gainazalen arteko gurutzaketa puntuak (EBGP) aurkitzeko, aurreko ataletan aipaturiko script-programa bera erabili genuen [163].

Kalkulu hauetan paladio eta platinoarentzat hurrenez hurren 28 eta 60 barne elektroioi ordezkatzan dituzten Peterson eta kideen [127] eta Figgen eta kideen [128] pseudopotentzialak erabili genituen. Balentziazko elektroientzat aldiz, egile horien cc-PVTZ oinarri taldea erabili genuen [127, 128]. Hidrogeno, oxigeno eta sufreatzentzat aldiz, Pople eta kideen 6-311++G(2df,2p) [129] funtzio taldea erabili genuen. Atal honetan zehar, funtzio talde hau cc-PVTZ gisa izendatuko dugu. Aurreko ataletan aipatu dugun bezala, ζ hirukoitz mailako oinarri-funtzioak erabiltzen direnean, oinarri-taldearen gainera errorea oso txikia dela ikusi da. Hori dela eta, kasu honetan ere ez dugu errore honen zuzenketarik egin.

Ikusi ahal izan den bezala, B3LYP funtzional hibridoa, cc-PVTZ oinarri-funtzio taldearekin uztarturik, era honetako sistemetako egituren optimizazio eta frekuentzia kalkuluak burutzeko aukera egokia da [132].

Goian aipatu bezala, pseudopotentzialekin egindako kalkulu hauekin batera, elektroioi guztiak kontuan hartzen dituzten kalkuluak ere egin genituen. Bigarren kalkulu sorta honetarako ADF2008.01 [164, 165, 166] programa paketea erabili genuen. Kasu honetan, egituren optimizazioa eta frekuentzia kalkuluak egiteko PBE0 [108] funtzionalaz baliatu ginen. Esan beharra dago, kalkulu hauetarako, egokiena pseudopotentzialekin egin genuen bezala B3LYP funtzionala erabiltzea litzatekeela. Erabilitako ADF2008.01 bertsioa-

rekin ordea, ezin da funtzional hibridoak erabiliz optimizazio eta frekuentzia kalkulurik egin. Dena den, zenbait lanetan ikusi ahal izan denez, paladio eta platinoaren sistemetan GGA funtzionalek ere emaitza oso onak eskeintzen dituzte [167, 168]. Oinarri taldeari dagokionez, kalkulu hauetan atomo guztientzat Slater motako TZ2P oinarri taldea erabili genuen. Elektroiei guztiak kontuan izanik egindako kalkulu hauetan, efektu erlatibistak kontuan izateko ZORA erabili genuen.

Atalean zehar ikusiko den bezala, aztertutako zenbait egiturek izaera multikonfigurazional altua daukate. Hala, taldean CASSCF [101, 145, 146] eta CASPT2 [169, 170] teoria mailak eta elektroiei guztientzako ζ laukoitz mailako oinarri talde bat [171, 172, 173] uztartuz lortutako emaitza batzuk ere bildu ditugu, B3LYP eta CCSD(T) metodoez lortutako emaitzak berresteko. Kalkulu hauek, MOLCAS programa paketearekin [174] burutu ziren, eta efektu erlatibistak kontuan hartzeko Douglas-Kroll-en hurbilketa [175, 176] erabili zen.

Bukatzeko, hiru kasuetan lortutako egiturak oso antzekoak direnez, atal honetan zehar B3LYP funtzionalarekin optimizaturikoak soilik erakutsiko ditugu. Halaber, erabilitako teoria maila garatuena CCSD(T)//B3LYP denez, emaitzen eztabaidarako batez ere metodo horren bitartez lorturikoetan ipiniko dugu arreta.

6.3 Emaitzak eta eztabaida

6.4 Kitzikatze energiak

Lan honetako beste atal batzuetan ikusi dugun bezala, aztergai ditugun lau erreakzioetan ere doblete eta kuadruplete egoeren arteko energia tarte garrantzitsu batzuk nabarmendu daitezke: MXH_2^+ , $HMXH^+$ eta MX^+ ($M=Pt, Pd$, $X=O, S$). 6.1 taulan, aipaturiko lau konposatu horien kitzikatze energiak ikus daitezke, aurreko atal batzuetan landutako nikelaren eta uraren/ H_2S -ren arteko erreakzioekin batera.

Taula horretan ikus daitekeen bezala, aztergai dugun sistema batetik bestera, lau konposatuen kitzikatze energiak nahikoa aldatkorak dira. Edonola ere, badira zenbait joera metodo guztietan igartzen direnak. Esate baterako, B3LYP, CCSD(T)//B3LYP eta

6.1. Taula: M^+ (Δ_1), MXH_2^+ (Δ_2), $HMXH^+$ (Δ_3) eta MX^+ (Δ_4) ($M=Ni, Pd, Pt$; $X=O, S$) katioien kitzikatze energiak, eV-tan. Paladioaren eta platinoaren kasuan CCSD(T)//B3LYP, B3LYP eta PBE0(ZORA) metodoen bidez lortuak diren bitartean, nikelaren kasuan 5 kapitulutik hartuak dira.

	Method	Δ_1	Δ_2	Δ_3	Δ_4
$[Ni, O, H_2]^+$ [82]	CCSD(T)//B3LYP	1.27	1.55	0.76	0.61
	B3LYP	1.21	1.57		0.41
$[Ni, S, H_2]^+$ [135]	CCSD(T)//B3LYP	1.27	1.69	-0.01	0.23
	B3LYP	1.21	1.74	-0.11	0.20
	Exp. [134]	1.10			
$[Pd, O, H_2]^+$	CCSD(T)//B3LYP	2.91	3.19	1.41	0.49
	B3LYP	2.87	3.13	1.22	0.40
	PBE0(ZORA)	3.53	3.56	1.41	0.41
$[Pd, S, H_2]^+$	CCSD(T)//B3LYP	2.91	3.40	1.71	0.29
	B3LYP	2.87	3.21	1.51	0.23
	PBE0(ZORA)	3.53	3.61	1.71	0.28
	Exp [134]	3.11			
$[Pt, O, H_2]^+$	CCSD(T)//B3LYP	0.70	1.23	1.51	0.31
	B3LYP	0.75	1.30	1.32	0.25
	PBE0(ZORA)	0.99	1.34	1.45	0.27
$[Pt, S, H_2]^+$	CCSD(T)//B3LYP	0.70	1.87	1.81	0.21
	B3LYP	0.75	1.89	1.65	0.15
	PBE0	0.99	2.06	2.83	0.18
	Exp [134]	0.59			

PBE0(ZORA) metodoen arabera, metal katioi soilen kasuan, niketetik paladiora doblete/kuadruplete energia tartea asko handitzen bada ere, paladiotik platinora txikitu egiten da. Hau espero zitekeen zerbait da, platinoaren kasuan efektu erlatibisten eragina handiagoa izanik, 6s orbitala beste bi atomoetan baino gehiago kontraitzen baita. Era berean, aipatzekoa da hiru metodoek (B3LYP eta CCSD(T)//B3LYPek batez ere) orokorrean balio esperimentaletik oso hurbil dauden kitzikatze energiak ematen dituztela. Salbuespen gisa, PBe0 funtzionalaz, ZORA erabiliz platinoarentzat lorturiko kitzikatze energia aipatu beharko genuke, balio esperimentaletik hurrun geratzen baita.

Hasierako konplexu katioian, bai paladioaren bai platinoaren ka-

suan, oxigenoa sufreak ordezkatzeak doblete/kuadruplete energia tarte (Δ_2) handitzen du. Nikelarekin gertatzen den bezala, konplexu katioi honetako elkarrekintza hein handi batean ioi-molekula elkarrekintza izanik, oxigenoa sufreak ordezkatzean, aldaketarik handiena sufreakaren elektronegativitate txikiagoak baino, sufreakaren tamaina, eta ondorioz polarizabilitate handiagoak eragina da. MOH_2^+ konplexu katioitik MSH_2^+ konplexu katioira doblete/kuadruplete energia tarte handitzea, platinoaren kasuan paladioaren eta nikelarenean baino nabarmenagoa da. Baliteke, hau ere efektu erlatibistek kasu horretan duten eragin handiagoaren ondorio izatea.

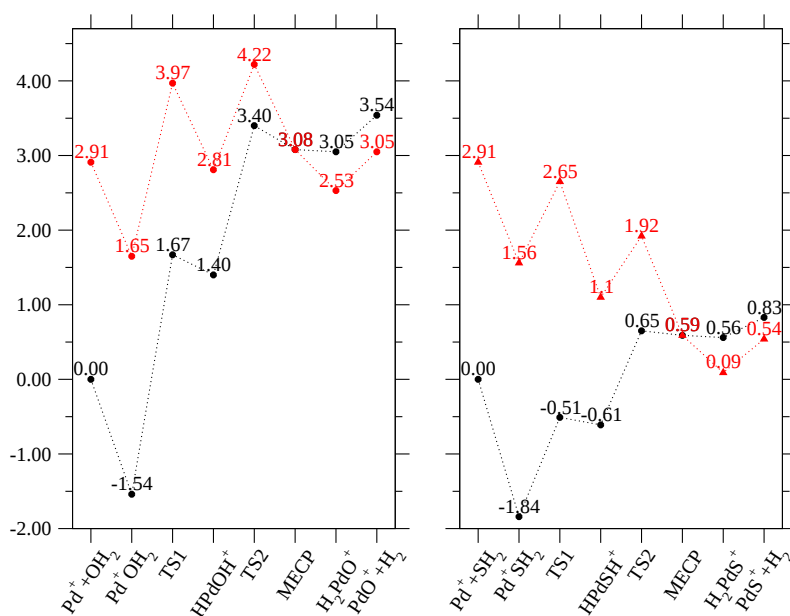
Bitartekari zentrala den $HMXH^+$ katioiean aldiz, paladio eta platinoan, nikelarekin igarritako joera erabat aldatzen da. Izan ere, bi kasu hauetan, $HNiOH^+$ katioian bezala, bai oxigeno bai sufreakarekin oinarritzko egoerak dobletea izaten jarraitzen du. $HNiSH^+$ -ean aldiz, aurreko atalean ikusi dugun bezala, bi egoerak ia degeneratuta badaude ere, oinarritzko egoera kuadrupletea da. Era berean, aipatzekoa da paladio eta platinoarentzat, $HMOH^+$ -tik $HMSH^+$ -rako kitzikatze energiaren aldaketa oso antzekoa dela.

Bukatzeko, erreakzio produktuen kitzikatze energiak ditugu. 6.1 taulan azaltzen diren $HNiSH^+$ katioiaren ez beste doblete / kuadruplete energia tarte guztiak $^4\Sigma$ eta $^2\Sigma$ egoeren artekoak dira. Bertan azaltzen diren kitzikatze energiak aztertuz, argi esan daiteke oxigenotik sufrera, eta paladiotik platinora MX^+ katioiaren kitzikatze energiak txikitu egiten direla. Metal oxido katioien kasuan, joera honek bere horretan irauten du nikela kontuan hartzen dugunean. Metal sulfuro katioien kasuan aldiz, nikelak paladiotik platinora ikusten den joera apurtzen duela esan behar da, bere kitzikatze energia taldeko beste bi sulfuro katioien kitzikatze energien artekoa baita.

6.4.1 Erreakzio mekanismoak

6.1 eta 6.2 irudietan atal honetako lau erreakzioen CCSD(T)//B3LYP potentzial gainazalak ikus daitezke. 6.2-6.5 tauletan aldiz, lau erreakzio horietako bitartekari eta trantsizio egoeren B3LYP, CCSD(T)//B3LYP eta PBE0(ZORA) energiak bildu ditugu. Energia guztiak erreaktiboaren oinarritzko egoerarekiko erlatiboak dira.

Lau taula horietan ikus dezakegun bezala, beren artean diferentzia kuantitatiboak egonik ere, hiru metodoen bidez kalkulaturiko

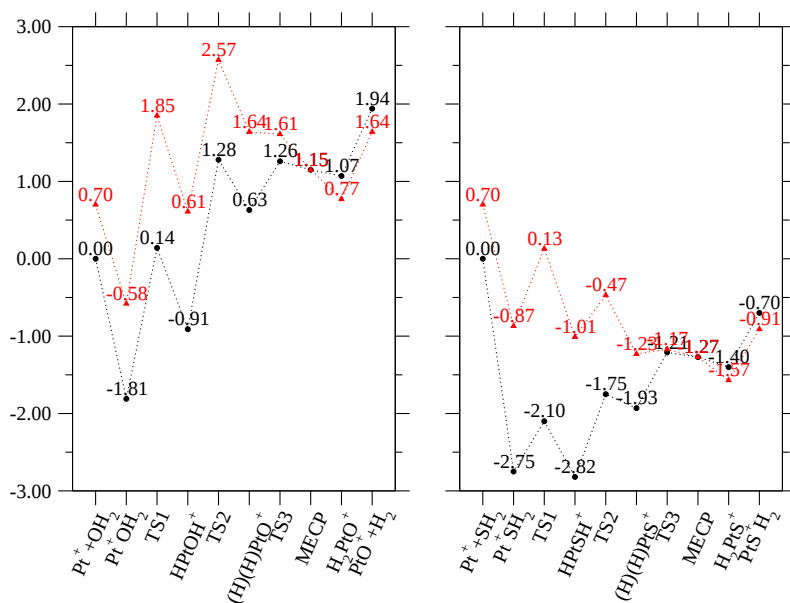


6.1. Irudia: Paladio katioiaren eta uraren (ezkerrean) nahiz H₂S-ren (eskuinean) arteko erreakzioen potentzial gainazalak, eV-tan, CCSD(T)//B3LYP metodoaren arabera. Marra beltza egoera dobleteari dagokio, eta gorria kuadrupleteari.

erreakzio bideak oso antzekoak dira. Lan osoan zehar egin dugun bezala, hemendik aurrera lau erreakzio mekanismoen azterketan CCSD(T)//B3LYP metodoaz lorturiko emaitzetan zentratuko gara.

Lau kasuetan, errektiboen oinarritzko egoera dobletea da, eta egoera kuadrupletea 0.70 eta 29.1 eV inguru gorago aurkitzen da platinaren eta paladioaren erreakzioetan hurrenez hurren. Produktuetan aldiz, egoera kuadrupletea dobletearen azpitik gelditzen da. Hortaz, nikel katioiaren eta uraren nahiz H₂S-ren arteko erreakzioetan bezala, lau erreakzio hauetan ere gutxienez bi potentzial gainazalen arteko gurutzaketa bat gertatzen da. ?? eta ?? irudietan ikusten den eran, gurutzaketa hau lau kasuetan erreakzioaren bukaera aldera gertatzen da.

Irudietako potentzial gainazalei begiratuz igar daitekeen eran, lau erreakzioak bi errektiboen artean C_s simetriadun konplexua osatuz



6.2. Irudia: Platino katioiaren eta uraren (ezkerrean) nahiz H_2S -ren (eskuinean) arteko erreakzioen potentzial gainazalak, eV-tan, CCSD(T)//B3LYP metodoaren arabera. Marra beltza egoera dobleteari dagokio, eta gorria kuadrupleteari.

hasien dira. Lehen pauso hau, platinoaren eta sufreakaren kasuetan paladioaren eta oxigenoaren erreakzioetan baino exotermikoagoa da. Era berean, egoera dobletean kuadrupletean baino egonkortze handiagoa dakar hasierako konplexatze honek. Platinoaren eta H_2S -ren arteko erreakzioan bigarren bitartekari dobleteak $PtSH_2^+$ konplexu katioiaren antzeko energia badauka ere, beste hiru kasuetan, nikelaren bi erreakzioetan bezala, bitartekari doblete hau erreakzioko minimo orokorra da.

Honen ostean, erreakzioko lehen trantsizio egoeraren bitartez (TS1), oxigeno/sufretik metalerako lehen hidrogeno transferentzia gertatzen da, lau zentroko $HMXH^+$ ($M=Pd,Pt$; $X=O,S$) emanez. Aurreko ataletan landu ditugun $HNiOH^+$ eta $HNiSH^+$ katioiak bezala, egoera dobleteko $HPdSH^+$ katioia bere lehen trantsizio egoera baino 0.1 eV inguru beherago soilik gelditzen da energian, eta beraz, $PdSH_2^+$ konplexu katioia askoz egonkorragoa dela kontuan izanda, paladio hidrido sulfhidrido katioia sortu eta berehala lehen konple-

6.2. Taula: $\text{Pd}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PdO}^+ + \text{H}_2$ erreakzioko B3LYP, CCSD(T)//B3LYP eta PBE0(ZORA) energia erlatiboak, eV-tan. 2 eta 4 azpindizea dutenak egoera doblete eta kuadrupleteari dagozkie hurrenez hurren.

	B3LYP		CCSD(T)//B3LYP		PBE0(ZORA)	
	ΔE_2	ΔE_4	ΔE_2	ΔE_4		
$\text{Pd}^+ + \text{H}_2\text{O}$	0.00	2.87	0.00	2.91	0.00	3.53
Pd^+OH_2	-1.63	1.50	-1.54	1.65	-1.85	1.71
TS1	1.39	3.46	1.67	3.97	0.40	2.71
HPdOH^+	0.97	2.19	1.40	2.81	0.03	1.44
TS2	3.10	4.31	3.40	4.22	2.05	2.91
MECP	2.80		3.08			
H_2PdO^+	2.74	2.20	3.05	2.53	1.82	1.45
$\text{PdO}^+ + \text{H}_2$	3.18	2.78	3.54	3.05	2.54	2.14

6.3. Taula: $\text{Pd}^+ + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{PdS}^+ + \text{H}_2$ erreakzioko B3LYP, CCSD(T)//B3LYP eta PBE0(ZORA) energia erlatiboak, eV-tan. 2 eta 4 azpindizea dutenak egoera doblete eta kuadrupleteari dagozkie hurrenez hurren.

	B3LYP		CCSD(T)//B3LYP		PBE0(ZORA)	
	ΔE_2	ΔE_4	ΔE_2	ΔE_4		
$\text{Pd}^+ + \text{H}_2\text{S}$	0.00	2.87	0.00	2.91	0.00	3.53
Pd^+SH_2	-2.03	1.18	-1.84	1.56	-2.52	1.10
TS1	-0.74	2.20	-0.51	2.65	-1.69	1.59
HPdSH^+	-0.84	0.67	-0.61	1.10	-1.76	-0.05
TS 2	0.55	1.60	0.65	1.92	-0.38	0.58
MECP	0.40		0.59			
H_2PdS^+	0.25	-0.14	0.56	0.09	-0.56	-0.81
$\text{PdS}^+ + \text{H}_2$	0.55	0.32	0.83	0.54	0.00	-0.28

xu katioi horretara isomerizatuko litzateke. Egoera kuadrupletean aldiz, isomerizazio hori gertatzeko gainditu beharreko energia hesia askoz ere handiagoa da (1.55 eV ingurukoa), eta beraz, egoera ho-

6.4. Taula: $Pt^+ + H_2O \rightarrow PtO^+ + H_2$ erreakzioko B3LYP, CCSD(T)//B3LYP eta PBE0(ZORA) energia erlatiboak, eV-tan. 2 eta 4 azpindizea dutenak egoera doblete eta kuadrupleteari dagozkien hurrenez hurren.

	B3LYP		CCSD(T)//B3LYP		PBE0(ZORA)	
	ΔE_2	ΔE_4	ΔE_2	ΔE_4		
$Pt^+ + H_2O$	0.00	0.75	0.00	0.70	0.00	0.99
Pt^+OH_2	-1.90	-0.60	-1.81	-0.58	-2.29	-0.95
TS 1	0.02	1.60	0.14	1.85	-0.97	0.65
HPdOH ⁺ cis	-1.05	0.27	-0.91	0.61	-2.10	-0.64
TS2	1.21	2.42	1.28	2.57	-0.21	1.12
(H)(H)PtO ⁺	0.54	1.41	0.64	1.58	-0.76	0.15
TS3	1.05	1.43	1.26	1.61	0.00	0.16
MECP	0.98		1.15			
H_2PtO^+	0.82	0.58	1.07	0.77	-0.11	-0.37
$PtO^+ + H_2$	1.74	1.49	1.94	1.64	0.93	0.66

netan HPdSH⁺ katioiak bizi denbora luzeagoa izango lukeela esan daiteke. Beste hiru erreakzioetan, bai egoera dobletean bai kuadrupletean HMXH⁺-tik MXH₂⁺-ra isomerizatzea ekiditen duen energia tartea bi egoeretan handiagoa da, eta beraz, kasu horietan egoera doblete nahiz kuadrupleteko lau zentroko bitartekariak aski egonkorak izango liratekeela pentsa daiteke.

Puntu honetatik aurrera, paladioaren eta platinoaren erreakzio bi-deak apur bat bereizten dira. Paladioaren kasuan, bigarren hidrogeno transferentziak hidrogeno molekularren osaketa ahalbidetzen du, H_2PdO^+ eta H_2PdS^+ konplexu katioiak emanez. Platinoaren kasuan aldiz, bi hidrogenoak H-H σ lotura osatu gabe, platinoari lotuta geratzen dira, (H)(H)PtO⁺ eta (H)(H)PtS⁺ osatuz.

Erreakzioko hirugarren bitartekari horretan, platinoaren hiru 5d orbital oxigeno edo sufreaken hiru p orbitalekin bi π lotura ($Pt(5d_{yz})-O(2p_y)$ eta $Pt(5d_{xz})-O(p_z)$ eta σ lotura bat ($Pt(6s5d_{z^2})-O(2p_z)$) osatzeko erabiltzen dira. Platinoaren beste bi 5d orbitalek, $5d_{xy}$ eta $5d_{x^2+y^2}$ alegia, bi hidrogenoekin Pt-H loturak osatzen dituzte. Bukatzeko, platinoari bi elektroiz okupaturiko orbital hibrido ez lotzaile bat geratzen zaio. Egoera doblete eta kuadrupleteko

6.5. Taula: $Pt^+ + H_2S \rightarrow PtS^+ + H_2$ erreakzioko B3LYP, CCSD(T)//B3LYP eta PBE0(ZORA) energia erlatiboak, eV-tan. 2 eta 4 azpindizea dutenak egoera doblete eta kuadrupleteari dagozkie hurrenez hurren.

	B3LYP		CCSD(T)//B3LYP		PBE0(ZORA)	
	ΔE_2	ΔE_4	ΔE_2	ΔE_4		
$Pt^+ + H_2S$	0	0.75	0	0.70	0	0.99
Pt^+SH_2	-2.84	-0.95	-2.75	-0.87	-3.52	-1.46
TS1	-2.12	-0.02	-2.1	0.13	-3.08	-0.96
HPtSH ⁺	-2.84	-1.19	-2.82	-1.01	-3.92	-2.09
TS2	-1.66	-0.48	-1.75	-0.47	-2.95	-1.63
(H)(H)PtS ⁺	-1.89	-1.21	-1.93	-1.23	-3.13	-2.37
TS3	-1.41	-1.16	-1.21	-1.17	-2.33	-2.31
MECP	-1.49		-1.27			
H_2PtS^+	-1.52	-1.65	-1.4	-1.57	-2.35	-2.51
$PtS^+ + H_2$	-0.83	-0.98	-0.70	-0.91	-1.53	-1.72

(H)(H)PtX⁺ (X=O,S) katioien arteko ezberdintasuna, dobletean π^* orbital antilotzaile batean bi elektroi eta bestean bakarra dagoen bitartean, egoera kuadrupletean hiru elektroi desparekatuak hiru Pt-X orbital antilotzaileetan kokatzen direla da.

Bi erreakzio hauetan, H-H loturaren osaketa hirugarren trantsizio egoera baten bitartez gertatzen da. Egin kontu, egoera dobletean, TS3 energetikoki azken bitartekaritik hurbilago dagoen bitartean, egoera kuadrupletean (H)(H)PtX⁺ katioitik gertuago dagoela. Hala, Hammond-en postulatuak dioten bezala, geometrikoki ere bitartekari horietatik gertuago dago.

Lau erreakzioetan, (H₂)MX⁺ (M=Pd, Pt; X=O, S) azken bitartekariaren oinarritzko egoera kuadrupletea da, eta egoera dobletea 0.15 (H₂PtS⁺) eta 0.52 eV (H₂PdO⁺) artean gorago gelditzen da. Hortaz, lehen aipatu dugun bezala, azken trantsizio egoeraren inguruan bi potentzial gainazalen arteko gurutzaketa gertatzen da. Paladioaren bi erreakzioetan, gurutzaketa puntu hau, bi egoeretako azken trantsizio egoeren eta azken bitartekariaren artean kokatzen da. Platinoaren kasuan aldiz, bi egoeretako azken trantsizio egoeren artean aurkitzen da. Hau oso bat dator egoera dobletean

zein kuadrupletean, hirugarren trantsizio egoera, hurrenez hurren azken bitartekaritik eta dihidrido konplexu katioitik hurbilago ego-tearekin. Izan ere, spin altuko egoera kuadrupletean gurutzaketa puntua azken trantsizio egoeraren ostean aurkitzen den bitartean, spin baxuko egoeran, gainazalen arteko gurutzaketa azken trantsizio egoeraren aurretik gertatzen da.

Nikelaren kasuan bezala, paladio eta platino katioien lau erreakzio bide hauek ere, trantsizio egoerarik gabe gertatzen den hidrogeno molekularren askatze endotermikoarekin bukatzen dira, H_2 eta dagozkien oxido nahiz sulfuro katioiak emanez. Azken urrats hau, platinoaren eta uraren erreakzioetan paladioaren eta H_2S -etan baino endotermikoagoa da.

Bukatzeko, lau erreakzioen termodinamikari begiratuz, kasu batetik bestera gauzak dexente aldatzen direla esan daiteke. 6.6 taulan, CCSD(T)//B3LYPen arabeko egoera dobleteko, kuadrupleteko, eta dobletean hasi eta kuadrupletean bukatutako lau erreakzioen entalpia eta energia askeak ikus daitezke.

6.6. Taula: Egoera doblete, kuadruplete eta dobletean hasi eta kuadrupletean amaitutako 6.1-6.4 erreakzioen entalpia eta energia askeak, eV-tan

	ΔH_2	ΔH_4	$\Delta H_{2 \rightarrow 4}$	ΔG_2	ΔG_4	$\Delta G_{2 \rightarrow 4}$
$[Pd, O, H_2]^+$	3.62	0.22	3.13	3.07	-0.35	2.56
$[Pd, S, H_2]^+$	0.91	-2.29	0.62	0.38	-2.84	0.07
$[Pt, O, H_2]^+$	2.02	1.01	1.72	1.45	0.43	1.13
$[Pt, S, H_2]^+$	-0.62	-1.53	-0.83	-1.17	-2.10	-1.40

Taula horretako balioek islatzen duten bezala, platinoaren eta H_2S -ren arteko erreakzioa soilik da exotermikoa bai egoera doblete eta bai kuadrupletean. Paladioaren eta uraren arteko erreakzioaren kasuan aldiz, bi egoeren termodinamikak oso ezberdinak dira. Hala, 6.2 erreakzioa egoera dobletean endotermiko eta endergonikoa den bitartean, egoera kuadrupletean exotermiko eta endergonikoa da. Platinoaren eta H_2S -ren aurkako adibidea katioi horren beraren eta uraren arteko erreakzioa da, kasu honetan bi egoeretan erreakzioa oso endotermiko eta endergonikoa baita.

6.4.2 $HMXH^+$ (M=Pd, Pt; X=O, S) katioien egitura elektronikoa

Aurreko azpiatal batzuetan aipatu dugun bezala, T1 diagnostikoak [153] sistema baten multikonfigurazionaltasuna zenbatekoa den adierazten digu. Hala, parametro hau 0.04 [155] baino altuagoa baldin bada, azterketa oinarritzko konfiguraziora soilik mugatzen duten metodoez lorturiko emaitzak ez dira oso fidagarriak izango, konfigurazio kitzikatuen eragina ere kontuan hartzekoa izango baita. 6.7 taulan, atal honetako lau erreakzioetako spin baxuko zein altuko egoerako metal hidrido hidroxido/sulfhidrido katioien T1 diagnostikoak ipini ditugu.

6.7. Taula: Egoera doblete eta kuadrupleteko $HMXH^+$ (M=Pd,Pt; X=O,S) katioien T1 diagnostikoak

T1 Diagnostic		T1 Diagnostic	
$^2HPdOH^+$	0.066	$^2HPtOH^+$	0.028
$^4HPdOH^+$	0.041	$^4HPtOH^+$	0.039
$^2HPdSH^+$	0.031	$^2HPtSH^+$	0.032
$^4HPdSH^+$	0.029	$^4HPtSH^+$	0.027

Ikusten dugun bezala, lau erreakzioetatik hirutan $HMXH^+$ katioia-
rentzat bi egoeretan 0.04 eV baino txikiagoa den T1 diagnostikoa
lortu da. Beraz, kasu horietan B3LYPek egitura elektronikoa egoki
deskribatzen duela esan daiteke. Paladio hidrido hidroxido katioia-
ren kasuan baina, 0.041 eta batez ere 0.066-ko T1 diagnostikoek
konfigurazio kitzikatuak ere kontuan hartzen dituzten metodo ga-
ratuagoak erabiltzea iradokitzen digute. Hala, $HPdOH^+$ ez beste
 $HMXH^+$ M(Pd,Pt; X=O,S) katioi guztien egitura elektronikoaren
deskribapena, B3LYP funtzionalaren bidez lortutako Kohn-Sham
orbitalen azterketaren bidez osatu dugu. Paladio hidrido hidro-
xidoaren kasuan aldiz, CASPT2 metodoaz lorturiko konfigurazio
nagusia erabili dugu.

Orokorrean, paladio eta platinoaren konposatuentzat oso egitura
elektroniko parekoak lortu ditugu. Bi katioien arteko diferentzia
bakarra, platinoaren kasuan 6s orbitala paladioko 5s orbitala baino
eskuragarriago dagoen heinean, $5d_{z^2}$ orbitalarekin gehiago hibrida-
tzen dela da. Dena den, gauzak apur bat laburtze aldera, hemen
uneoro paladioari egingo diogu erreferentzia.

HPdOH⁺ eta HPdSH⁺ katioietan, bi egoeretan paladioaren $4d_{xy}$ eta $4d_{xz}$ orbital atomikoak ez lotzaile gisa agertzen dira. H-Pd eta Pd-X σ loturak, paladioaren $4d_{x^2-y^2}$ eta $4d_{z^2}$ orbitalak erabiliz osatzen dira. Bukatzeko, Pd-S/O π lotura osatzeko paladioaren $4d_{yz}$ erabiltzen da. Egoera dobletean, Pd-O/Pd-S σ^* antilotzailea bi elektroiz okupatuta, eta sistemako elektroi desparekatu bakarra π^* antilotzailean kokatzen den bitartean, egoera kuadrupletean sistemako hiru elektroi desparekatuak, goian aipaturiko hiru loturen orbital antilotzaileetan kokatzen dira.

HPdOH⁺ eta HPdSH⁺ katioien arteko ezberdintasun nagusia, Pd-O eta Pd-S π^* antilotzaileetan datza. Izan ere, paladio hidrido hidroxidoaren kasuan, orbital honetan pisurik handiena metalaren atomoek daukaten bitartean, paladio hidrido sulfhidridoaren kasuan, sufreak orbitalak du pisurik handiena. Hori dela eta, HPdOH⁺, Pd(III)-OH motako espezie bat den bitartean, HPdSH⁺, Pd(II)-SH motakoa dela esan daiteke. Hortaz, nikelarekin gertatzen zenaren antzera, sufrea oxigenoa bezain elektronegatiboa ez izatean, metala M(II) egoeratik M(III)-ra oxidatzeko gaitasunik ez duela ondoriozta dezakegu.

Baik-ek HNiOH⁺ kuadrupletetik dobletera igarotzeko proposaturiko bide alternatiboetara itzuliz, HPdOH⁺ katioiaren kasuan, egoera kuadrupletetik egoera dobletera igarotzeak, Q₂ motako espezie batetik D₀ batera igarotzea esan nahiko luke. HPdSH⁺ katioiaren kasuan berriz, trantsizio hau HNiOH⁺ katioiaren kasuan Q₁ egoeratik D₁ egoerara pasatzearen parekoa litzateke.

Beraz, lau kasuetan, egoera doblete eta kuadrupletean metala oxidazio egoera berean agertzen dela esan daiteke. Honek, egoera kuadrupletetik dobletera igarotzeko, metaletik oxigeno edo sufrerako elektroien baten transferentzia beharrezkoa ez dela adierazten du, eta beraz, bi egoerak elektroien baten spin-aldaketaren bidez erlazionaturik daudela esan daiteke.

Egoera kuadrupletetik dobleterako spin aldaketa posible ote den ikusteko, bi egoera hauek erlazionatzen dituen EBGPaK ere kalkulatu genituen. Egitura hauek, orokorrean T1 diagnostiko oso haundiak dituzte, eta horregatik, denbora guztian zehar erabilitako B3LYP funtzionalaz gain, kasu honetan CASPT2 metodo multikonfigurazionala ere erabili genuen. 6.8 taulan, B3LYP eta CASPT2 metodoen arabera egoera doblete eta kuadrupleteko HMXH⁺ (M=Pd,Pt; X=O,S) katioien eta beren arteko EBGPaK energia

erlatiboak bildu ditugu. Egin kontu, egoera dobletea energian nahiko behean gelditzen dela jakinik, CASPT2-rekin soilik egoera kuadrupleteko $HMXH^+$ katioia eta dagokion EBGPa kalkulatu genituela.

6.8. Taula: B3LYP eta CASPT2 metodoen arabera $HMXH^+$ ($M=Pd,Pt$; $X=O,S$) doblete eta kuadrupletearen eta bien arteko EBGParen energia erlatiboak, eV-tan, eta EBG horietako CASSCF(13,13) método bidez lorturiko SOAK balioak, cm^{-1} -tan

		HPdOH ⁺	HPdSH ⁺	HPtOH ⁺	HPtSH ⁺
B3LYP	Kuad.	0.00	0.00	0.00	0.00
	EBGP	0.00	0.02	0.001	0.05
	Dob.	-1.28	-1.56	-1.35	-1.69
CASPT2	Kuad.	0.00	0.00	0.00	0.00
	EBGP	0.12	0.22	0.02	0.10

Taula horretan ikusten den bezala, metal hidrido hidroxido / sulfhidrido katioiaren bi egoerak erlazionatzen dituen EBGPa, CASPT2 metodoaren arabera asko jota egoera kuadrupletea baino 0.22 eV (0.05 eV B3LYPen arabera) gorago dago. Erabilitako bi metodoen artean kuantitatiboki diferentzia batzuk egonik ere, kasu guztietan ia degeneraturik dagoela ikusten dugu. Hala ere, Baik-ek $HNiOH^+$ -en kasuan ikusi zuenez, 0.22 eV-ko energia hesiari, spin-orbita akoplamentua haundia izan arren, egoera batetik bestera igarotzeko probabilitate txikia dagokio, eta beraz, HPdOH⁺ katioiaren kasuan, baliteke egoera kuadrupleteak metanoarekin erreakzionatzeko aski egonkortasun izatea. Hau ziurtatzeko ordea, spin-gurutzaketa horren dinamika kalkulatu beharko litzateke. Beste kasu guztietan aldiz, EBGParen energia hesia sistema egoera batetik bestera igarotzea ekiditeko aski ez litzatekeela izango esan daiteke, metanoaren aktibazioa, ahal izatekotan egoera dobletean soilik gertatzeko aukera egonik.

6.4.3 Metal oxido/sulfuro katioien egitura elektronikoak

6.9 taulan 6.1-6.4 erreakzioetako egoera doblete eta kuadrupleteko produktuen bibrazio frekuentzia harmonikoak, lotura distantziak eta disoziazio energiak bildu ditugu.

6.9. Taula: Oinarritzko egoera kuadrupleteko eta dobleteko paladio oxido, paladio sulfuro, platino oxido eta platino sulfuro katioien lotura distantziak ($\text{\AA}$), bibrazio frekuentzia harmonikoak (cm^{-1}) eta disoziazio energiak (eV).

		$^4\Sigma$	$^2\Sigma$
PdO^+	R_e	1.782	1.788
	ω_e	692	641
	D_o	1.783	1.296
	Exp [177]	1.46	
PdS^+	R_e	2.141	2.149
	ω_e	391	373
	D_o	2.283	1.993
	exp [178]	2.36	
PtO^+	R_e	1.732	1.733
	ω_e	821	827
	D_o	3.198	2.891
	exp [179]	3.16	
PtS^+	R_e	2.096	2.101
	ω_e	466	464
	D_o	3.729	3.522

Taula horretan ikusten den bezala, aztertutako lau produktuen lotura distantzia egoera kuadrupletean dobletean baino apur bat txikiagoa da. Bestalde, taulako balioek islatzen dutenez, paladioaren kasuan egoera kuadrupleteko bibrazio frekuentziak egoera dobletekoak baino handiagoak diren bitartean, platinoaren dimeroetan bi egoeretako frekuentziak oso antzekoak dira.

Produktu hauen egitura elektronikoari dagokionez, lau kasuetan egoera dobleteko nahiz kuadrupleteko elektroien konfigurazioak oso antzekoak dira. Kasu guztietan, metalak bina elektroien okupaturiko balentziazko bi d orbital ez lotzaile ditu: nd_{xy} eta $nd_{x^2-y^2}$. Metalaren eta oxigeno/sufrearen artean σ lotura bat ($d_{z^2}-p_z$), eta bi π lotura ($d_{xz}-p_x$ eta $d_{yz}-p_y$) osatzen dira. Kontuan hartu behar da, platinoaren kasuan 6s orbitala $5d_{z^2}$ orbitalarekin hibridaturik dagoela.

Bi egoeretan hiru elektroien desparekatu daude hiru orbital molekular antilotzaileetan, baina egoera kuadrupletean guztiek spin bera daukaten bitartean, egoera dobletean σ^* orbitalekoak π^* orbitaletakoen

aurkako spin-a dauka.

Taulara itzuliz, bertan azaltzen diren disoziazio energiek, platinoak, bai oxigenoarekin bai sufrearekin, paladioak baino lotura sendoa-goak osatzen dituela erakusten digute. Hau, berriz ere, efektu erlatibisten ondorio zuzena izan daiteke, nikeletik paladiora disoziazio energia hauek txikitu ostean, paladiotik platinora handitu egiten baitira.

Bukatzeko, lorturiko platino oxido eta paladio sulfuro katioien lotura disoziazio energiak, balio esperimentaletatik oso gertu daudela esan behar. Paladio oxidoaren kasuan aldiz, kalkulaturiko disoziazio energia, balio esperimentaletik urrunago gelditzen da.

6.5 Ondorioak

Atal honetan ikusi dugun bezala, paladio/platino katioiaren eta ura/ H_2S -ren arteko erreakzioak, nikelaren erreakzioen oso antzekoak direla esan daiteke, kasu horietan bezala, hauek ere oxigeno/sufretik metalerako bi hidrogenoen hurrenez hurreneko transferentzia gisa gertatzen baitira. Paladioaren kasuan, bigarren trantsizio egoerak azken bitartekaria osatzea dakarren bitartean, platinoaren bi erreakzioetan hidrogeno molekularra osatu aurretik, $(H)(H)PtX^+$ dihidrido konplexu katioia lortzen da. Bi erreakzio hauetan, bi hidrogenoen arteko lotura hirugarren trantsizio egoeraren bitartez eratzen da.

Lau kasuetan, azken trantsizio egoeraren inguruan egoera doblete eta kuadrupleteko potentzial gainazalen gurutzaketa gertatzen da. Paladio katioiaren erreakzioetan gurutzaketa puntu hau azken trantsizio egoeraren eta azken bitartekariaren artean kokatzen den bitartean, platinoaren erreakzioetan bi egoeretako azken trantsizio egoeren artean ematen da.

Erreakzioen termodinamikari dagokionez, kasu batetik bestera egoera dexente aldatzen dela esan daiteke. Hala, 6.3 erreakzioa bi spin egoeretan endotermiko eta endergonikoa den bitartean, 6.4 erreakzioa potentzial gainazal doblete zein kuadrupletean exotermiko eta exergonikoa da. Paladioaren kasuan aldiz, egoera batetik bestera erreakzioaren termodinamika asko aldatzen da. 6.1 erreakzioa adibidez, egoera dobletean oso endotermikoa da, eta egoera kuadrupletean erreakzioa endotermiko baina exergonikoa da.

Bestalde, metal hidrido hidroxido/sulfhidrido katioiei dagokienez, $HPdSH^+$ ez beste guztiak beren oinarritzko egoeran dobletean aski egonkorrak direla pentsa daiteke. Paladio hidrido sulfhidrido katioiaren kasuan aldiz, $HNiOH^+$ -ean bezala, egoera dobletean $PdSH_2^+$ konplexu katioira isomerizatzeko gainditu beharreko barrera oso txikia da, eta beraz, katioi hau osatu orduko, askoz egonkorragoa den $PdSH_2^+$ -ra pasako da.

Spin altuko egoeratik spin baxuko $HMXH^+$ ($M=Pd,Pt$; $X=O,S$)-ra pasatzeko aukerari dagokionez, B3LYP funtzionalaz egindako kalkuluek bi egoera horiek erlazionatzen dituen EBGPa egoera kuadruptearekin ia degeneraturik dagoela adierazten dute. Gurutzaketa puntu hauen egiturek duten izaera multikonfigurazional altua dela medio, kalkulu hauek B3LYP funtzionalarekin ezezik, CASPT2 metodoarekin ere burutu dira. Bigarren kasu honetan, EBGPa dakarren energia hesia B3LYPek aurreikusitakoa baino altuxeagoa bada ere, txikia izaten jarraitzen du, eta beraz, paladio/platino hidrido hidroxido/sulfhidrido katioia, egoera kuadrupletetik dobletera erraz pasa daitekeela ziurta daiteke. Kasu honetan, zalantza bakarra $HPdOH^+$ katioiari dagokiona da, bere spin-aldaketarekin erlazionaturiko EBGParen energia hesia, Baik-ek $HNiOH^+$ katioiaren kasuan $Q_1 \rightarrow D_1$ trantsizioarentzat aurkitutakoaren oso parekoa baita. Edonola ere, $HPdOH^+$ kuadruptearen egonkortasuna ziurtatzeko, spin-gurutzaketaren abiadura kalkulatzeko beharrezkoa litzateke.

Kapitulua 7

Ondorio orokorrak

Aurreko ataletan ikusi ahal izan den bezala, lan honetan zehar, Schwarz-ek experimentalki ikusitako HNiOH^+ katioiaren eta metanoaren arteko erreakzioa abiapuntutzat hartuz, metanoa aktibatzeke, hamargarren taldeko nikel hidrido hidroxido katioi horren pareko beste konposatu batzuk erabiltzeko aukera aztertu dugu.

Hala, lan osoaren ondorioak, bi azpiataletan sailkatu ditugu. Horietako lehenengoan, HNiOH^+ eta metanoaren arteko erreakzio-bideari erreparatu diogu. Bertan aipaturiko puntuak erreakzio jakin bati badagozkie ere, garrantzitsuak izan daitezke beste metal hidrido hidroxido/sulfhidrido baten eta metanoaren arteko erreakzioa aztertzeke garaian.

Hurrengo azpiatalean aldiz, 10. Taldeko beste metal hidrido hidroxido katioien egonkortasunean zentratu gara, metanoarekin erreakzionatzeko adinako bizi denborarik izango zuketena jakiteko. Honek, etorkizuneko konposatu horien eta metanoaren arteko erreakzioen azterketa teoriko nahiz esperimentalei bide eman diezaieke.

7.1 HNiOH^+ katioiaren eta metanoaren arteko erreakzioa

HNiOH^+ katioiak, egoera dobletean ez dauka metanoarekin erreakzionatzeko adinako egonkortasunik, NiOH_2^+ konplexu katioira isomerizatzeke gainditu beharreko energia hesia txikia izanik, sortu

eta berehala, aipaturiko konposatu hori emango bailuke. NiOH_2^+ -ak, Schwarz-ek esperimentalki ikusi zuen bezala, ez du metanoa aktibatzen.

Egoera kuadrupletean aldiz, isomerizazio hori emateko gainditu beharreko energia hesia askoz handiagoa da, eta beraz, egoera horretan HNiOH^+ katioiak metanoarekin erreakzionatzeko adinako bizi denbora duela esan daiteke. Halaber, Baik-ek frogatu ahal izan zuen bezala, egoera kuadrupletetik dobletera igarotzea oso zaila da, konposatu honek spin-orbita akoplamentu txikia baitu. Azken hau, egoera kuadrupletean nikela Ni(II) gisa azaltzen den bitartean, dobletean Ni(III) gisa azaltzeari zor zaio. Hala, HNiOH^+ katioiaren bi egoerak erlazionatzen dituen EBG Pak, elektroien baten spin aldatzetaz gain, atomo batetik besterako elektroien baten transferentzia ere eskatzen du.

Hau esanda, metanoaren eta HNiOH^+ katioiaren arteko erreakzioa egoera kuadrupletean gertatzen dela zihurta dezakegu. Erreakzio mekanismoari dagokionez, bi mekanismoren arteko lehia gertatzen dela ikusi dugu.

Lehia hori kontuan hartuta, esperimentalki ikusitako erreakzioaren ezaugarriak azal daitezke. Hala, hidrogeno molekularra askatu aurretik ikusitako metanoaren hidrogeno baten eta nikelko hidridoaren arteko truke partziala, mekanismo erdi zuzeneko bi trantsizio egoera nagusien antzeko energia duten beste bi trantsizio egoerak kontuan hartuz uler daiteke.

Bestalde, mekanismo ez zuzenak, bere horretan $-\text{OH}$ ligandoaren parte hartzea lekarkeen arren, erreakzio-bide horretako bitartekari egonkorren inguruan aurkitutako gurutzaketa puntuak, ligando honek erreakzioan zehar aldagaitz mantentzea eragiten du. Era berean, egoera kuadrupletetik dobleterako gurutzaketa hori da, esperimentalki igarritako erreakzio etekin txikiaren eragilea. Izan ere, EBG Pak hori egongo ez balitz, aurkitutako bi mekanismoek, produktu gisa CH_3NiOH^+ eta H_2 emango lukete. Aipaturiko EBG Pak honek ordea, erreakzio ez zuzenak, erreakzionatzen jarraitzeko egonkorregia den egoera dobleteko nikel katioiaren, uraren eta metanoaren arteko konplexua, $\text{CH}_4\text{NiOH}_2^+$,osatzea eragiten du.

Beraz, hasierako erreaktiboan spin-orbita akoplamentua txikia bazen ere, erreakzio-bidean zehar, egoera batetik bestera igarotzea ekiditeko spin-orbital akoplamentu handiegia duen egitura bat dagoela ikusi dugu. Honek, taula periodikoan behera egiten dugun

heinean, funtsezkoa ez den egoerako metal hidrido hidroxido katioiak erabiltzea, erreakzio etekinaren ikuspegitik, oso errentagarria ez dela izango iradoki lezake. Izan ere, jakina den bezala, efektu erlatibistek spin-orbital akoplamentu altuak izatea dakarte, eta beraz, efektu erlatibista hauek pisu handiagoa hartzen duten sistemetan, zailagoa izango da erreakzio bide osoan zehar egoera kuadrupletea dobletetik babestuta egotea. Edonola ere, hau lehen hurbilketa bat baino ez da, eta sistema bakoitza sakonki aztertu beharko litzateke.

7.2 Nikelaren taldeko beste metal hidrido hidroxido/sulfhidrido katioiak

5 eta 6 ataletan, HNiOH^+ katioiaren antzeko egitura elektronikoa duten nikelaren taldeko metal hidrido hidroxido nahiz hidrido sulfhidrido katioien egonkortasuna aztertu dugu, metanoarekin erreakzionatzeko adinako bizi denborarik izango duten ikusteko. Zentzu horretan, egoera doblete nahiz kuadrupletean, MXH_2^+ eta H_2MX^+ ((H)(H)MX⁺ platinoaren kasuan) katioietara isomerizatzeko gaitasuna beharrezko energia hesiak kontuan hartu behar dira.

7.1 taulan, metal hidrido hidroxido/sulfhidrido katioiek, beren metal katioi soilen eta $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{S}$ -ren arteko erreakzio bideen baitan, bi aldetara dituzten energia hesiak ikus daitezke.

7.1. Taula: HMXH^+ (M=Ni,Pd,Pt; X=O,S) katioiek, metal katioi askeen eta $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{S}$ -ren arteko erreakzioen baitan, bi aldetara dituzten CCSD(T)//B3LYP energia hesiak, eV-tan

	Egoera dobletea		Egoera kuadrupletea	
	TS1	TS2	TS1	TS2
HNiOH^+	0.05	1.89	0.71	1.36
HNiSH^+	0.02	0.46	0.84	0.96
HPdOH^+	0.27	1.99	1.16	1.41
HPdSH^+	0.10	1.25	1.54	0.81
HPtOH^+	1.05	2.19	1.24	1.97
HPtSH^+	0.72	1.08	1.14	0.55

Taulan bildutako balioek erakusten duten bezala, orokorrean TS1 TS2 baino baxuago eratzen da energian, eta beraz, kasu hauetan

HMXH^+ katioiak MXH_2^+ konplexu katioira isomerizatzeko gainditu beharreko energia hesia da garrantzitsuena. Salbuespena, egoera kuadrupleteko HPdSH^+ eta HPtSH^+ katioiak dira, kasu hauetan egoera kuadrupletean bigarren trantsizio egoerak sorturiko energia hesia lehenengoarena baino txikiagoa baita. Edonola ere, egoera dobleteko HNiOH^+ , HNiSH^+ eta HPdSH^+ izan ezik, beste guztiak MXH_2^+ edo H_2MX^+ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$; $\text{X}=\text{O}, \text{S}$) konplexu katioietara isomerizatzetik aski babesturik daude.

HPdOH^+ katioiaren kasuan ordea, 0.27 eV-ko energia hesia, metanoarekin erreakzionatu aurretik PdOH_2^+ konplexu katioira isomerizatzeko adinakoa izan arren, baliteke metanoarekin beste erreakzio bat izateko aski ez izatea. Izan ere, HNiOH^+ eta metanoaren arteko erreakzio mekanismoa eredutzat hartuz, C-H loturaren aktibazioa ahalbidetuko zukeen trantsizio egoerak, oso energia hesi txikia suposatu beharko luke. Hala ez izatekotan, oso posiblea litzateke CH_4 HPdOH^+ katioiari konplexatu arren, paladioko hidrogenoa oxigenora pasa eta metanoa aktibatzeke gaitasuna galtzea.

Bestalde, HNiOH^+ katioiaren kasuan Schwarz-ek experimentalki ikusi, eta Baik-ek teorikoki frogatu zuen bezala, baliteke metal hidrido hidroxido katioiak egoera dobletean egonkortasun nahikoa ez izan arren, egoera kuadrupletean metanoarekin erreakzionatzea. Horretarako, $\text{HMXH}^+ \rightarrow \text{MXH}_2^+$ isomerizazioari dagokion energia hesia aski altua izateaz gain, metal hidrido hidroxido katioi kuadrupletea, spin-gurutzaketa nozitzetik babestua egon behar da.

Lan honetan zehar behin baino gehiagotan gogora ekarri dugun bezala, spin-gurutzaketa gertatzeko, bi faktore nagusi hartu behar dira kontuan: bi egoerak erlazionatzen dituen EBGPar dagokion energia-hesia, eta spin-orbita akoplamentua. Lehenengoari dagokionez, lan honetan ikusi ahal izan dugun bezala, 10. Taldeko egoera kuadrupleteko metal hidrido hidroxido/sulfidrido katioi guztiek, beren egoera dobletearekin erlazionatzen dituen EBGPar, energetikoki nahikoa hurbil dituzte.

Bigarren puntuari lotuta, trantsizio metalek nahikoa spin-orbita akoplamentu altuak izaten dituztela esan behar da. Hala ere, Baik-ek HNiOH^+ katioiaren kasuan ikusi ahal izan zuen bezala, EBGPar elektroien baten spin aldaketaz gain, atomo batetik besterako elektroien baten transferentzia dakarren kasuetan, spin-orbital akoplamentua txikia izaten da. Beraz, egoera kuadrupletean, HMXH^+ katioiak metanoarekin erreakzionatzeko adinako bizi denborarik izango duen

jakiteko, bi egoeretan, metala M(II) edo M(III) moduan agertzen den ikusi beharko dugu.

7.2 taulan, 10. Taldeko metal hidrido hidroxido/sulfhidrido katioietan, metala nola azaltzen den ikus daiteke:

7.2. Taula: Egoera doblete eta kuadrupleteko HMXH^+ (M=Ni,Pd,Pt; X=O,S) katioietako metalaren oxidazio egoera

Katioia	Dobletea	Kuadrupletea
HNiOH^+	Ni(III)	Ni(II)
HPdOH	Pd(III)	Pd(III)
HPtOH	Pt(III)	Pt(III)
HNiSH^+	Ni(II)	Ni(II)
HPdSH^+	Pd(II)	Pd(II)
HPtSH^+	Pt(II)	Pt(II)

Taulan ikus daitekeen bezala, 10. Taldeko metal hidrido hidroxido katioien baitan, HNiOH^+ katioiak salbuespen bat suposatzen du. Izan ere, paladio eta platinoaren kasuan, HMOH^+ -eko metala, egoera doblete nahiz kuadrupletean M(III) gisa azaltzen da. Nikelaren kasuan aldiz, 3 atalean ikusi dugun bezala, egoera dobletean Ni(III) gisa agertzen den bitartean, egoera kuadrupletean Ni(II) moduan azaltzen da.

Metal hidrido sulfhidrido katioiei dagokienez aldiz, metala edozein delarik ere, M(II) bezala agertzen da aztertutako bi egoeretan. Beraz, 5 atalean nikelaren kasurako esandakoa, taldeko metal guztietara zabalduta daiteke, -OH ligandoak ez bezala, -SH ligandoak metala oxidatzeko adinako elektronegatibitatearik ez duela, alegia.

Beraz, paladio eta platinoaren konplexuetan, egoera kuadrupletetik dobletera igarotzeko metaletik oxigeno/sufreko elektroien transferentziarik behar ez dela kontuan hartuta, EBG Pak sortutako energia hesia haundiegia ez izatekotan, sistemaren spin aldaketa hau arazorik gabe gertatuko dela pentsa daiteke. Zentzu horretan, HPdOH^+ katioiaren kasua zalantzarik gabekoa izan daiteke, EBG Pak eragindako energia hesiaren, eta spin-orbita akoplamentu konstantearen balioa Baik-ek proposaturiko HNiOH^+ katioiaren $Q_1 \rightarrow D_1$ bide alternatibokoaren antzekoak baitira. HPdSH^+ , HPtOH^+ eta HPtSH^+ katioien kasuan aldiz, argi dago egoera kuadrupleteak ez

duela metanoarekin erreakzionatzeko bizi denbora nahikorik izango, eta beraz, erreakzio hori, ahal izatekotan, egoera dobletean soilik gertatuko da.

Hau guztia esanda, HMXH^+ katioiaren egonkortasunaren ikuspegitik, 10. Taldean behera egin ahala, metanoa aktibatzeke auke-rak haunditzen direla esan daiteke. Izan ere, nikelaren kasuan, HNiOH^+ katioiarekin, egoera kuadrupletean soilik aktiba daiteke metanoa. Paladioaren kasuan aldiz, HPdSH^+ katioiak, HNiSH^+ -ek bezala, metanoa aktibatzeke bizi denbora aski izango ez duen arren, HPdOH^+ katioia, bere oinarritzko egoeran metanoarekin erreakzionatzeko gai izan liteke.

Urrats bat beherago eginez gero berriz, platinoaren bi konplexu katioiak metanoarekin erreakzionatzeko konposatu egokiak izan daitezke. Izan ere, platino katioi soilak, nikel eta paladio katioiak ez bezala, metanoa berez aktibatzen du erreakzio baldintza arinetan, eta katioiari geruza irekiko ligandoak gehitzean, erreakzioa are errazago gertatuko dela pentsa daiteke.

6 atalean ikusi dugun bezala, platino hidrido hidroxido nahiz hidrido sulfhidrido katioiak, biek beren oinarritzko egoeran metanoarekin erreakzionatzeko aski bizi denbora izango dutela ikusi dugu. Kasu hauetan, kontuan hartu behar da, erreakzioa oinarritzko egoeran izanik, sistema energian beherago aurkitzen den egoera batera pasatzearen erruz erreakzio etekin txikia lortzeko arriskua ekiditen dela.

Kapitulua 8

Eskertzak

Egileak IZO-SGI SGikerrek (UPV/EHU, MICINN, GV/EJ, EGEF eta EGIF) emandako giza-laguntza eta laguntza teknikoa eskertzen du. Bestalde, egileak ere biziki eskertu nahiko nuke Nafarroako Gobernua tesi hau burutzeko beka emateagatik (Bekaren kodea: 13843-TD4).

Bibliografia

- [1] M. J. Gradassi and N. W. Green, *Fuel Proc. Tec.*, **1995**, 42, 65.
- [2] J. A. Labinger and J. E. Bercaw, *Nature*, **2002**, 417, 507.
- [3] W. A. Duetz, J. B. van Beilen, and B. Witholt, *Curr. Opin. Biotech.*, **2001**, 12, 419–425.
- [4] P. B. Armentrout and J. L. Beauchamp, *Acc. Chem. Res.*, **1989**, 22, 315.
- [5] S. W. Buckner, T. J. McMahon, G. D. Byrd, and B. S. Freiser, *Inorg. Chem.*, **1989**, 28, 3511.
- [6] K. K. Irikura and J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 2769.
- [7] Y. A. Ranasinghe, T. J. McMahon, and B. S. Freiser, *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 7721.
- [8] K. K. Irikura and J. L. Beauchamp, *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 8344.
- [9] M. R. A. Blomberg, P. E. M. Siegbahn, and M. J. Svensson, *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 2062.
- [10] C. Heinemann, R. Wesendrup, and H. Schwarz, *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, 39, 75.
- [11] Y. M. Chen and P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 10775.
- [12] H. H. Cornehl, H. Heinemann, D. Schröder, and H. Schwarz, *Organometallics*, **1995**, 14, 992.

- [13] J. Marçalo, J. P. Leal, and A. P. Matos, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **1996**, 158, 265.
- [14] Y. M. Chen, M. R. Sievers, and P. B. Armentrout, *Int. J. Mass Spectrom.*, **1997**, 167, 195.
- [15] A. M. C. Wittborn, M. Costas, M. R. A. Blomberg, and P. E. M. Siegbahn, *J. Chem. Phys.*, **1997**, 107, 4318.
- [16] M. L. Campbell, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 5984.
- [17] M. Pavlov, M. R. A. Blomberg, P. E. M. Siegbahn, R. Wessendrup, C. Heinemann, and H. Schwarz, *J. Phys. Chem. A*, **1997**, 101, 1567.
- [18] J. Westerberg and M. R. A. Blomberg, *J. Phys. Chem. A*, **1998**, 102, 7303.
- [19] O. Swang, K. Faegri, and O. Gropen, *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 3006–3009.
- [20] U. Achatz, M. Beyer, S. Joos, B. S. Fox, G. Niedner-Schatteburg, and V. E. Bondybey, *J. Phys. Chem. A*, **1999**, 103, 8200.
- [21] M. R. Sievers, C. L. Haynes, Y. M. Chen, and P. B. Armentrout, *Int. J. Mass Spectrom.*, **2000**, 195, 149.
- [22] X. G. Zhang, R. Liyanage, and P. B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 5563.
- [23] M. L. Campbell, *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, 365, 361.
- [24] H. Q. Yang, Y. Q. Chen, C. W. Hu, M. C. Gong, H. R. Hu, A. M. Tian, and N. B. Wong, *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, 355, 233.
- [25] A. Simon, L. MacAleese, P. Boissel, and P. Maitre, *Int. J. Mass Spectrom.*, **2002**, 219, 457.
- [26] G. B. Zhang, S. H. Li, and Y. S. Jiang, *Organometallics*, **2003**, 22, 3820.
- [27] P. B. Armentrout and M. R. Sievers, *J. Phys. Chem. A*, **2003**, 107, 4396.

- [28] H. Q. Yanet al., *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, *355*, 233–240.
- [29] B. A. Vastine and M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 12068.
- [30] F. Liu, X. G. Zhang, and P. B. Armentrout, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2005**, *7*, 1054.
- [31] R. Z. Hinrichs, J. J. Schroden, and H. F. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 860.
- [32] L. Xiao and L. Wang, *J. Phys. Chem. B.*, **2007**, *111*, 1657.
- [33] S. Shaik D. Schröder and H. Schwarz, *Acc. Chem. Res.*, **2000**, *33*, 139.
- [34] J.Ñ. Harvey and M. Aschi, *Faraday Discuss.*, **2003**, *124*, 129.
- [35] Y. Dede, XH. Zhang, M. Schlangen, H. Schwarz, and M. Baik, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 12634.
- [36] G. Wang, M. Chen, and M. Zhou, *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, *412*, 46.
- [37] M. L. Campbell, *J. Phys. Chem. A*, **2002**, *101*, 9377.
- [38] H. G. Cho and L. Andrews, *J. Phys. Chem. A.*, **2008**, *112*, 12293.
- [39] J. J. Carroll, J. C. Weisshaar, P. E. M. Siegbahn, C. A. M. Wittborn, and M. R. A. Blomberg, *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 14388.
- [40] J. J. Carroll and J. C. Weisshaar, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 12355–12355.
- [41] P. B. Armentrout, *Science*, **1991**, *251*, 175.
- [42] M. A. Tolbert and J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 7509–7517.
- [43] P. A. M. van Koppen, J. K. Perry, P. R. Kemper, J. E. Bushnell, and M. T. Bowers, *Int. J. Mass Spectrom.*, **1999**, *185*, 989–1001.

- [44] B. C. Guo, K. P. Kerns, and A. W. Castleman, Jr., *J. Phys. Chem.*, **1992**, *96*, 4879–4883.
- [45] O. Mó, M. Yáñez, J. Y. Salpin, and J. Tortajada, *Mass Spectrom. Rev.*, **2007**, *26*, 474.
- [46] P. A. M. van Koppen and P. R. Kemper and M. T. Bowers, In *Organometallic Ion Chemistry*, B. S. Freiser, Eds.; Kubler Academic Publishers: New York, 1996; pages 157–196.
- [47] P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem. A.*, **2006**, *110*, 8327–8338.
- [48] N. Sandig and E. Koch, *Organometallics*, **1997**, *16*, 5244–5251.
- [49] P. B. Armentrout, S. Shin, and R. Liyanage, *J. Phys. Chem. A*, **2006**, *110*, 1242.
- [50] G. Zhang, S. Li, and Y. Jiang, *Organometallics*, **2003**, *22*, 3820.
- [51] F. X. Lia, X. G. Zhanga, and P. B. Armentrout, *Int. J. Mass Spectrom.*, **2006**, *255-256*, 279.
- [52] D. J. Trevor, D. M. Cox, and A. Kaldor, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 3742.
- [53] P. Fayet, A. Kaldor, and D. M. Cox, *J. Chem. Phys.*, **1990**, *92*, 254.
- [54] G. Albert, C. Berg, M. Beyer, U. Achatz, S. Joos, Niedner-Schatteburg, and V. E. Bondybey, *Chem. Phys. Lett.*, **1997**, *268*, 235.
- [55] R. Liyanage, X. G. Zhang, and P. B. Armentrout, *J. Chem. Phys.*, **2001**, *115*, 9747.
- [56] F. Liu, X. G. Zhang, R. Liyanage, and P. B. Armentrout, *J. Chem. Phys.*, **2004**, page 10976.
- [57] K. Koszinowski, M. Schlangen, D. Schröder, and H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom.*, **2004**, *237*, 19.
- [58] G. Kummerlöwea, I. Balteanu, Z. Suna, P. Balaja, V. E. Bondybey, and M. K. Beyer, *Int. J. Mass Spectrom.*, **2006**, *254*, 183.

- [59] S. Chiodo, I. Rivalta, M. C. Michelini, N. Russo, E. Sicilia, and J. M. Ugalde, *J. Phys. Chem. A*, **2006**, *110*, 12501.
- [60] M. Citir, H. Liu, and P. B. Armentrout, *J. Chem. Phys.*, **2009**, *130*, 054309.
- [61] B. L. Tjelta and P. B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*(40), 9652–9660.
- [62] W. Li, Z. Geng, Y. Wang, X. Zhang, Z. Wang, and F. Liu, *J. Mol. Struc. (THEOCHEM)*, **2009**, *897*, 86.
- [63] W. Li, Z. Geng, Y. Wang, P. Yan, X. Zhang, Z. Wang, and F. Liu, *J. Phys. Chem. A*, **2009**, *113*(9), 1807–1812.
- [64] Q. Zhang and M. T. Bowers, *J. Phys. Chem. A.*, **2004**, *108*, 9755.
- [65] M. Schlangen, H. Schwarz, and D. Schröder, *Helv. Chim. Acta*, **2007**, *90*, 847.
- [66] M. Schlangen and H. Schwarz, *Helv. Chim. Acta*, **2008**, *91*, 2203.
- [67] M. Schlangen, D. Schröder, and H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 1641.
- [68] M. Armélin, M. Schlangen, and H. Schwarz, *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 5229.
- [69] M. Schlangen and H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 5614.
- [70] D. Schröder and H. Schwarz, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **2008**, *105*, 18114–18119.
- [71] B. Butschke, M. Schlangen, H. Schwarz, and D. Schröder, *Z. Naturforsch.*, **2007**.
- [72] M. Schlangen, D. Schröder, and H. Schwarz, *Chem. Eur. J.*, **2007**, *13*, 6810.
- [73] M. Schlangen, J. Neugebauer, M. Reiher, D. Schröder, J. P. López, M. Haryono, F. W. Heinemann A. Grohmann, and H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*(13), 4285–4294.

- [74] H. Schwarz and D. Schröder, *Proc. Nat. Ac. Sc. Un. St. Am.*, **2008**, *105*, 18114.
- [75] A. Irigoras, O. Elizalde, I. Silanes, J. E. Fowler, and J. M. Ugalde, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 114.
- [76] A. Shayesteh, V. V. Lavrov, G. K. Koyanagi, and D. K. Bohme, *J. Phys. Chem. A.*, **2009**, *113*, 5602–5611.
- [77] J. L. Elkind and P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.*, **1987**, *91*, 2037–2045.
- [78] P. B. Armentrout, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **1990**, *41*, 313–344.
- [79] P. Cheng, G. K. Koyanagi, and D. K. Bohme, *J. Phys. Chem. A.*, **2007**, *111*, 8561–8573.
- [80] A. Irigoras, J. E. Fowler, and J. M. Ugalde, *J. Phys. Chem. A.*, **1998**, *102*, 293.
- [81] A. Irigoras, J. E. Fowler, and J. M. Ugalde, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 574.
- [82] A. Irigoras, J. E. Fowler, and J. M. Ugalde, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 8549.
- [83] D. E. Clemmer, N. Aristov, and P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, 544.
- [84] T. Chen, D. E. Clemmer, and P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 11490.
- [85] D. E. Clemmer, Y. M. Chen, N. Aristov, and P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 7538–7544.
- [86] M. Born and R. Oppenheimer, *Ann. Phys.*, **1927**, *84*, 457–484.
- [87] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, **1928**, *24*, 111–132.
- [88] V. Fock, *Z. Phys.*, **1930**, *61*, 126–148.
- [89] C. Moller and M. S. Plesset, *Phys. Rev.*, **1934**, *46*, 618–622.

- [90] I. Shavitt, *Mol. Phys.*, **1998**, *94*, 3–17.
- [91] C. D. Sherrill and H. F. Schaefer, *Ad. Quant. Chem.*, **1999**, *34*, 143–269.
- [92] E. R. Davidson and W. Silver, *Chem. Phys. Lett.*, **1977**, *52*, 403.
- [93] J. Čížek, *Adv. Chem. Phys.*, **1964**, *14*, 35.
- [94] J. Čížek, *J. Chem. Phys.*, **1966**, *45*, 4256.
- [95] J. Paldus, J. Čížek, and I. Shavitt, *Phys. Rev. A.*, **1972**, *5*, 50.
- [96] J. Paldus and J. Čížek, In *Energy, Structure and Reactivity*, D. W. Smith and W. B. McRae, Ed.; Wiley: New York, 1973.
- [97] G. D. Purvis-III and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **1982**, *76*, 1910.
- [98] J. A. Pople, R. Krishnan, H. B. Schlegel, and J. S. Binkley, *Int. J. Quant. Chem.*, **1978**, *14*, 545.
- [99] R. J. Bartlett and G. D. Purvis, *Int. J. Quant. Chem.*, **1978**, *14*, 516.
- [100] J. Sadlej and K. Wolinski, *J. Phys. Chem.*, **1990**, *94*, 5483.
- [101] B. O. Roos, P. R. Taylor, and P. E. M. Siegbahn, *Chem. Phys.*, **1980**, *48*, 157.
- [102] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.*, **1964**, *136*, B864.
- [103] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.*, **1965**, *140*, A1133.
- [104] R. Stowaser and R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 3414.
- [105] O. Gunnarsson, B. I. Lundqvist, and J. W. Wilkens, *Phys. Rev. Lett.*, **1974**, *10*, 1319.
- [106] T. Kar, J. G. Angyan, and A. B. Shannigrahi, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, *104*, 9953.

- [107] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.*, **1980**, *58*, 1200.
- [108] C. Adamo and V. Varone, *J. Chem. Phys.*, **1998**, *110*, 6158.
- [109] J. Labanowski and J. Andelzelm, *Density theory methods in chemistry*; Springer-Verlag, New York, 1991.
- [110] V. Tschinke and T. Ziegler, *Theor. Chem. Acta.*, **1991**, *81*, 651.
- [111] B. G. Johnson, P. M. W. Gill, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 5612.
- [112] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 5648–5652.
- [113] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, **1988**, *37*, 785.
- [114] A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, **1988**, *38*, 3098.
- [115] Y. Zhao and D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.*, **2006**, *125*, 194101.
- [116] T. Ziegler, *Chem. Rev.*, **1991**, *91*, 651.
- [117] M. Wilson, *Phys. Lett. A*, **1987**, *125*, 205–207.
- [118] E. van Lenthe, A. E. Ehlers, and E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.*, **1999**, *110*, 8943.
- [119] E. van Lenthe, E. J. Baerends, and J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.*, **1993**, *99*, 4597.
- [120] E. van Lenthe, E. J. Baerends, and J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.*, **1994**, *101*, 9783.
- [121] E. van Lenthe, J. G. Snijders, and E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.*, **1994**, *105*, 6505.
- [122] E. van Lenthe, R. van Leeuwen, E. J. Baerends, and J. G. Snijders, *Int. J. Quant. Chem.*, **1996**, *57*, 281.
- [123] A. Schäfer, C. Hurbert, and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, **1994**, *100*, 5829.

- [124] A. J. Wachters, *J. Chem. Phys.*, **1970**, *52*, 1033.
- [125] P. J. Hay, *J. Chem. Phys.*, **1971**, *66*, 4377.
- [126] K. Raghavachari and G. W. Trucks, *J. Chem. Phys.*, **1989**, *91*, 1062.
- [127] K. A. Peterson, D. Figgen, M. Dolg, and H. Stoll, *J. Chem. Phys.*, **2007**, *126*, 124101.
- [128] D. Figgen, K.A. Peterson, M. Dolg, and H. Stoll, *J. Chem. Phys.*, **2009**, *130*, 164108.
- [129] J. S. Krishnan, J. S. Binkley, D. Seeger, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **1980**, *72*, 650.
- [130] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K.Ñ. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H.Ñakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T.Ñakajima, Y. Honda, O. Kitao, H.Ñakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A.Ñanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople; Gaussian 03, Revision C.02; Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [131] E. J. Bylaska, W. A. de Jong, N. Govind, K. Kowalski, T. P. Straatsma, M. Valiev, D. Wang, E. Apra, T. L. Windus, J. Hammond, P.Ñichols, S. Hirata, M. T. Hackler, Y. Zhao, P.-D. Fan, R. J. Harrison, M. Dupuis, D. M. A. Smith, J.Ñieplocha, V. Tipparaju, M. Krishnan, Q. Wu, T. Van Voorhis, A. A. Auer, M.Ñooijen, E. Brown, G. Cisneros,

- G. I. Fann, H. Fruchtl, J. Garza, K. Hirao, R. Kendall, J. A. Nichols, K. Tsemekhman, K. Wolinski, J. Anchell, D. Bernholdt, P. Borowski, T. Clark, D. Clerc, H. Dachsel, M. Deegan, K. Dyall, D. Elwood, E. Glendening, M. Gutowski, A. Hess, J. Jaffe, B. Johnson, J. Ju, R. Kobayashi, R. Kutteh, Z. Lin, R. Littlefield, X. Long, B. Meng, T. Nakajima, S. Niu, L. Pollack, M. Rosing, G. Sandrone, M. Stave, H. Taylor, G. Thomas, J. van Lenthe, A. Wong, and Z. Zhang; Nwchem, a computational chemistry package for parallel computers, version 5.1 (2007).
- [132] J. M. Mercero, J. M. Matxain, X. Lopez, , D. M. York, A. Largo, L. A. Eriksson, and J. M. Ugalde, *Int. J. Mass Spectrom.*, **2005**, *240*, 37.
- [133] Y. Zhao and D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.*, **2008**, *120*, 215.
- [134] Ralchenko, Yu.; Kramida, A. E.; Reader, J.; and NIST ASD Team (2010). NIST Atomic Spectra Database (ver. 4.0.0), [Online]. Available: <http://www.nist.gov/physlab/data/asd.cfm> [2010, September 16]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.
- [135] O. Lakuntza, J. M. Matxain, and J. M. Ugalde, *Chem. Phys. Chem.*, **2010**, *11*, 3172.
- [136] D. Danovich and S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 1773–1786.
- [137] N. Koga and K. Morokuma, *Chem. Phys. Lett.*, **1985**, *119*, 371.
- [138] N. A. Farazdel and M. Dupuis, *J. Com. Chem.*, **1991**, *12*, 276.
- [139] F. Jensen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 1596.
- [140] D. R. Yarkony, *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, 4407.
- [141] M. A. Robb M. J. Bearpark and H. B. Schlegel, *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, *223*, 269.

- [142] K. M. Dunn and K. Morokuma, *J. Phys Chem.*, **1996**, *100*, 123.
- [143] J. M. Anglada and J. M. Bofill, *J. Com. Chem.*, **1997**, *18*, 992.
- [144] H. Schwarz J.Ñ. Harvey, M. Aschi and W. Koch, *Theor. Chem. Acc.*, **1998**, *99*, 95.
- [145] P. E. M. Siegbahn, A. Heiberg, B. O. Roos, and B. Levy, *Phys. Scr.*, **1980**, *21*, 323.
- [146] P. E. M. Siegbahn, A. Heiberg, J. Almlöf, and B. O. Roos, *J. Chem. Phys.*, **1981**, *74*, 2384.
- [147] S. F. Boys and F. Bernardi, *Mol. Phys.*, **1970**, *19*, 553.
- [148] L. R. Peebles and P. Marshall, *J. Chem. Phys.*, **2002**, *117*, 3132.
- [149] J. Husband, F. Aguirre, C. J. Thompson, and R. B. Metz, *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, *342*, 75 – 84.
- [150] C. Rue, P. B. Armentrout, I. Kretzschmar, D. Schröder, and H. Schwarz, *J. Phys. Chem. A*, **2002**, *106*, 9788–9797.
- [151] J. L. Elkind and P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.*, **1986**, *90*, 6576.
- [152] S. Bärtsch, I. Kretzschmar, D. Schröder, H. Schwarz, and P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem. A*, **1999**, *103*, 5925–5934.
- [153] T. J. Lee and P. R. Taylor, *Int. J. Quant. Chem., Quant. Chem. Symp.*, **1989**, *S23*, 199–207.
- [154] P. R. Taylor; Springer: Berlin, 1994; pages 125–202.
- [155] M. Diefenbach and H. Schwarz, *Chem. Eur. J.*, **2005**, *11*, 3058.
- [156] G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, *77*, 334–338.
- [157] D. Schröder, H. Schwarz, and S. Shaik, *Structure and Bonding*, **2000**, *97*, 91.
- [158] G. C. Bond, *J. Mol. Cat. A-Chem.*, **2000**, *156*, 1.

- [159] C. Heinemann, H. Schwarz, and W. Koch, *J. Chem. Phys.*, **1996**, *104*, 4642.
- [160] G. T. de Jong, A. Kovacs, and F. M. Bickelhaupt, *J. Phys. Chem. A*, **2006**, *110*, 7943.
- [161] A. Diefenbach and F. M. Bickelhaupt, *J. Chem. Phys.*, **2001**, *115*, 4030.
- [162] H. X. Zhang and K. Balasubramanian, *J. Phys. Chem.*, **1992**, *96*, 6981.
- [163] J.Ñ. Harvey, **2003**.
- [164] 3. ADF2009.01, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>.
- [165] C. Fonseca Guerra, J.G. Snijders, G. te Velde, and E.J. Baerends, *Theor. Chem. Acc.*, **1998**, *99*, 391.
- [166] G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, S. J. A. van Gisbergen, C. Fonseca Guerra, E. J. Baerends, J. G. Snijders, and T. Ziegler, *J. Comp. Chem.*, **2001**, *22*, 931.
- [167] G. T. de Jong and F. M. Bickelhaupt, *J. Phys. Chem. A*, **2005**, *109*, 9685.
- [168] G. T. de Jong, D. P. Geerke, and A. Diefenbach, *J. Phys. Chem. A*, **2005**, *109*, 9685.
- [169] K. Andersson, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, A. J. Sadlej, and K. Wolinski, *J. Phys. Chem.*, **1990**, *94*, 5483.
- [170] K. Andersson, P.-Å. Malmqvist, and B. O. Roos, *J. Chem. Phys.*, **1992**, *96*, 1218.
- [171] B. O. Roos, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, V. Veryazov, and P.-O. Widmark, *J. Phys. Chem. A*, **2005**, *109*, 6575.
- [172] B. O. Roos, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, V. Veryazov, and P.-O. Widmark, *J. Phys. Chem. A*, **2005**, *108*, 2851.
- [173] P.-O. Widmark, P.-A. Malmqvist, and B. O. Roos, *Theor. Chem. Acc.*, **1990**, *77*, 291.

- [174] F. Aquilante, L. De Vico, N. Ferré, G. Ghigo, P.-Å. Malmqvist, P. Ñeogrady, T. B. Pedersen, M. Pitoňák, M. Reiher, B. O. Roos, L. Serrano-Andrés, M. Urban, V. Veryazov, and R. Lindh, **2010**.
- [175] M Douglas and N M Kroll, *Ann. Phys. (N.Y.)*, **1974**, *82*, 89.
- [176] B. A. Hess, *Phys. Rev. A*, **1986**, *33*, 3742.
- [177] D. Schröder, H. Schwarz, and S. Shaik, *Str. And Bon.*, **2000**, *97*, 91–123.
- [178] P. B. Armentrout and I. Kretzschmar, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 10371–10381.
- [179] C. J. Thompson, K. L. Stringer, and M. McWilliams, *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, *376*, 588.