

# ESTUDIO TEÓRICO DE LOS MONOHIDRUROS DEL CUARTO PERIODO

EMILBUS AZELLEB URIBE GUERRERO

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de Química

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2005

# ESTUDIO TEÓRICO DE LOS MONOHIDRUROS DEL CUARTO PERIODO

EMILBUS AZELLEB URIBE GUERRERO

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de Química

Directora del proyecto de grado:  
Dra. Martha Cecilia Daza Espinosa

Codirector del proyecto:  
Msc. Guillermo Restrepo

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2005

## DEDICATORIA

*A Dios:*

*Todos mis logros, metas, alegrías  
y en general todas las cosas que he recibido  
sin duda alguna te las debo a tí.  
**GRACIAS POR ESTAR JUNTO A MÍ.***

## **AGRADECIMIENTOS**

### ***A mis padres***

*Les doy gracias por todos sus cuidados, esfuerzos y constante apoyo. Sin estas cosas nada de esto hubiera sido posible.*

### ***A la Profesora Martha Cecilia Daza Espinosa:***

*A usted le doy las gracias por apoyarme desde un principio en la elaboración de este trabajo, y por darme un mejor panorama de lo que debía hacer; sin su ayuda no sería posible haber terminado.*

### ***Al profesor Guillermo Restrepo:***

*Le agradezco su amabilidad y cooperación y todas las atenciones que ha tenido conmigo; su ayuda fue de gran utilidad en el desarrollo de este trabajo, así como todas sus explicaciones.*

### ***A mi familia y a German Jair:***

*Que de una u otra forma me ayudaron, apoyaron y brindaron su amor.*

## RESUMEN

Titulo

ESTUDIO TEÓRICO DE LOS MONOHIDRUROS DEL CUARTO PERIODO\*

Autora

Emilbus Azelleb Uribe Guerrero\*\*

### Palabras claves

Monohidruros del cuarto periodo, teoría del funcional de la densidad, componentes principales, análisis de agrupamientos, quimiología

### Descripción

El hidrógeno combinado con un elemento químico forma moléculas llamadas hidruros. Los hidruros del cuarto periodo han sido estudiados por técnicas experimentales y por técnicas teóricas. Sin embargo no existe una clasificación topológica de estos.

En esta tesis de pre-grado en Química determinamos las propiedades longitud de enlace, momento dipolar, frecuencia de vibración, energía, energía de disociación de enlace, afinidad electrónica y potencial de ionización para los monohidruros entre el KH y el BrH. El cálculo de estas propiedades se hizo con los métodos B3LYP, MP2, CCSD(T) y con las bases DGDZVP, TZVP y 6-311+G(3df,3pd).

Los resultados muestran que el nivel de teoría B3LYP/6-311+G(3df,3pd) es el que presenta un menor porcentaje de discrepancia entre los datos teóricos y los experimentales para las propiedades longitud de enlace, frecuencia de vibración y energía de disociación de enlace. Con este nivel de teoría hicimos un análisis de correlaciones, análisis de componentes principales, análisis de agrupamientos y análisis quimiológico para los 17 monohidruros. El dendrograma obtenido en el análisis de agrupamientos muestra las similitudes entre los 17 monohidruros. Posteriormente extrajimos las clases de este dendrograma para construir una base topológica con la que evaluamos la estructura topológica de la clasificación basada en el enlace químico de los diferentes hidruros del cuarto periodo hecha por Rayner-Canham. Encontramos que el KH y el CaH pertenecen al grupo interior de los hidruros iónicos; el CuH y el GaH aparecen relacionados tanto con los hidruros metálicos como con los covalentes y que los monohidruros que pertenecen al interior del grupo covalente son el GeH, AsH, SeH y BrH. Estos resultados concuerdan con la clasificación hecha por Rayner-Canham que esta basada en datos experimentales, es decir que esta tesis muestra una herramienta de investigación de bajo costo con resultados similares a los obtenidos con técnicas experimentales.

---

\* Tesis

\*\* Facultad de ciencias, Escuela de Química, Directora: Martha Cecilia Daza Espinosa

## ABSTRACT

Title

THEORETICAL STUDY OF THE FOURTH PERIOD MONO-HYDRIDES\*

Author

Emilbus Azelleb Uribe Guerrero\*\*

### Keywords

Mono-hydrides, density functional theory, principal components analysis, cluster analysis, chemotopology.

### Description

Hydrogen combined with chemical elements form molecules called hydrides. The fourth period hydrides have been studied by experimental and theoretical techniques. Nevertheless a topologic classification of these compounds does not exist.

This undergraduate Chemistry thesis shows the determination of properties such as bond length, dipole moment, vibration frequency, energy, bond dissociation energy, electron affinity and ionization potential for mono-hydrides between KH and BrH. Calculation of these properties was based on methods B3LYP, MP2, CCSD(T) using the following bases: DGDZVP, TZVP and 6-311+G(3df, 3pd).

Level theory B3LYP/6-311+G(3df,3pd) presents the smallest discrepancy between theoretical and experimental data for properties such as bond length, vibration frequency and bond dissociation energy. With this level of theory we have made a correlation analysis, principal components analysis, cluster analysis and chemotopology for the 17 mono-hydrides. The cluster analysis dendrogram shows the similarities between the 17 mono-hydrides. Then, we extracted classes of this dendrogram to construct a topologic basis through which we evaluated the topologic structure of a classification based on chemical bond of different hydrides from the fourth period done by Rayner-Canham. We found that KH and the CaH belong to the inner group of ionic hydrides; CuH and GaH seems to be related with both metallic and covalent hydrides and that mono-hydrides belonging to the inner covalent group are GeH, AsH, SeH and BrH. These results agree with the classification done by Rayner-Canham based on experimental data, which suggest that the model we used a low cost tool able to provide results in good agreement with those obtained experimentally techniques.

---

\* Thesis

\*\* Facultad de ciencias, Escuela de Química, Directora: Martha Cecilia Daza Espinosa

# TABLA DE CONTENIDO

	Índice
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>10</b>
<b>LISTA DE ARTÍCULOS PUBLICADOS</b> .....	<b>13</b>
<b>ABREVIATURAS</b> .....	<b>14</b>
<b>I. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>16</b>
<b>1. HIDRUROS</b> .....	<b>16</b>
1.1 CARACTERÍSTICAS DE LOS ELEMENTOS DE TRANSICIÓN.....	18
1.2 EFECTOS DE LA CORRELACIÓN ELECTRÓNICA.....	19
<b>2. MÉTODOS PARA EL CÁLCULO DE LA ENERGÍA</b> .....	<b>20</b>
2.1 MÉTODOS ab initio.....	21
2.2 APROXIMACIÓN BORN-OPPENHEIMER.....	22
2.3 APROXIMACIÓN HARTREE-FOCK, HF.....	22
<b>3. MODELOS TEÓRICOS</b> .....	<b>24</b>
<b>4. ANÁLISIS QUIMIOTOPOLÓGICO</b> .....	<b>24</b>
<b>II. METODOLOGÍA</b> .....	<b>26</b>
<b>1. CÁLCULO DE PROPIEDADES PARA LOS MONOHIDRUROS DEL CUARTO PERÍODO</b> .....	<b>27</b>
1.1 SELECCIÓN DE MÉTODO Y BASE.....	27
1.2 PRESENTACIÓN DE LA INFORMACIÓN PARA EL CÁLCULO DE LAS PROPIEDADES.....	27
1.3 CÁLCULO DE LA AFINIDAD ELECTRÓNICA (AE).....	27
1.4 CÁLCULO DEL POTENCIAL DE IONIZACIÓN (PI).....	27
1.5 CÁLCULO DE LA ENERGÍA DE DISOCIACIÓN DE ENLACE (D <sub>e</sub> ).....	28
<b>2. ANÁLISIS QUIMIOTOPOLÓGICO DE LOS MONOHIDRUROS DEL CUARTO PERÍODO</b> .....	<b>28</b>
<b>III. RESULTADOS</b> .....	<b>30</b>
<b>1. SELECCIÓN DEL MÉTODO Y DE LA BASE PARA EL CÁLCULO DE ALGUNAS PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LOS MONOHIDRUROS DEL CUARTO PERÍODO</b> .....	<b>30</b>
<b>2. ANÁLISIS DE LAS TENDENCIAS EN LAS PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LOS MONOHIDRUROS DEL CUARTO PERÍODO</b> .....	<b>32</b>
2.1 MONOHIDRUROS NEUTROS DE LOS ELEMENTOS REPRESENTATIVOS.....	34
2.2 MONOHIDRUROS NEUTROS DE LOS ELEMENTOS DE TRANSICIÓN.....	35
<b>3. ANÁLISIS DE CORRELACIONES</b> .....	<b>36</b>
<b>4. TRATAMIENTO ESTADÍSTICO</b> .....	<b>38</b>
4.1 ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES.....	38
4.2 ANÁLISIS DE AGRUPAMIENTOS.....	39

<b>5. ANÁLISIS QUIMIOTOPOLÓGICO .....</b>	<b>40</b>
5.1 GRUPO IÓNICO (IBH: IONIC BONDING HYDRIDES) .....	42
5.2 GRUPO COVALENTE (CBH: COVALENT BONDING HYDRIDES).....	42
5.3 GRUPO METÁLICO (MBH: METAL BONDING HYDRIDES).....	42
<b><i>CONCLUSIONES</i>.....</b>	<b>44</b>
<b><i>RECOMENDACIONES</i> .....</b>	<b>45</b>
<b><i>ANEXOS</i>.....</b>	<b>46</b>
<b><i>BIBLIOGRAFÍA</i>.....</b>	<b>52</b>

## INTRODUCCIÓN

Los hidruros son moléculas formadas por hidrógeno y un elemento químico. Estas sustancias son importantes en diversas áreas de la ciencia como la química organometálica y la química de superficies, entre otras. Debido a su importancia han sido objeto de estudios tanto experimentales como teóricos [1].

Algunos de los estudios experimentales son los realizados por D-RX, los cuales muestran que los hidruros de los metales alcalinos adoptan la estructura cúbica del NaCl mientras que el hidruro de magnesio ( $MgH_2$ ) adopta la estructura del rutilo ( $TiO_2$ ) y los hidruros de calcio ( $CaH_2$ ) y bario ( $BaH_2$ ) tienen la estructura ortorrómbica del  $PbCl_2$ . Esto indica que las propiedades estructurales de dichos compuestos no son iguales para los hidruros de elementos del mismo grupo de la tabla periódica. Existen también otros estudios relacionados con las clasificaciones según el tipo de enlace o la estequiometría de la molécula formada [2,3].

Mediante la solución exacta de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (ec. 1) [4,5,6,7,8,9] se puede determinar la estructura electrónica y las propiedades para cualquier molécula y para cualquiera de sus posibles estados estacionarios.

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{ec.1})$$

Cualquier función  $\Psi$  que sea solución de esta ecuación describe un estado del sistema y, a partir de ella se pueden calcular los observables del sistema en ese estado mediante la aplicación del operador apropiado. Para la mayoría de los sistemas de interés químico no es posible encontrar soluciones exactas para esta ecuación (ec.1); sin embargo, existen varios métodos, para encontrar soluciones aproximadas (Hartree Fock, teoría de los funcionales de la densidad y métodos perturbacionales, entre otros).

En esta investigación, utilizamos tres métodos implementados en Gaussian 03 [10]: el funcional híbrido de intercambio y correlación B3LYP de la teoría de los funcionales de la densidad, el método MP2 de la teoría perturbacional y el método CCSD(T) de la teoría coupled cluster y las bases: DGDZVP, TZVP, y 6-311+G(3df,3pd) [1, 11, 12, 13, 14, 15] para calcular siete propiedades fisicoquímicas de los monohidruros del cuarto periodo. Las propiedades calculadas son longitud de enlace, momento dipolar, frecuencia de vibración, energía, energía de disociación de enlace, afinidad electrónica y potencial de ionización. Estos métodos han sido utilizados por otros investigadores para el cálculo de

propiedades de moléculas con metales de transición [16,17,18,19,20,21,22,23,24,25].

Nuestros resultados muestran que el método B3LYP con la base 6-311+G(3df,3pd) (nivel de teoría) es una buena aproximación para el cálculo de las propiedades: longitud de enlace, frecuencia de vibración y afinidad electrónica, teniendo en cuenta la cercanía de entre los datos calculados y los datos experimentales reportados en la literatura [1,26,27,28]. A la combinación de método/base la llamamos nivel de teoría.

Con los valores de las 7 propiedades fisicoquímicas calculados con el nivel de teoría B3LYP/6-311+G(3df,3pd) realizamos análisis de componentes principales (PCA, de sus siglas en inglés) y redujimos el espacio de 7 dimensiones a uno de 2 dimensiones conservando el 78,3% de su información original.

Este espacio bidimensional obtenido está conformado por 2 componentes principales, PC1 y PC2. El PC1 está correlacionado con las propiedades estructurales: longitud de enlace, momento dipolar y energía [29], y el PC2 con propiedades relacionadas con la reactividad química de la molécula: potencial de ionización y afinidad electrónica.

Posteriormente, hicimos un análisis de agrupamientos (CA, de sus siglas en inglés) y obtuvimos un dendrograma. A este dendrograma le aplicamos la metodología propuesta por RESTREPO, G.; MESA, H.; LLANOS, E. J.; VILLAVECES, J. L [30,31,32] para determinar la base topológica.

Utilizamos esta base para hacer un análisis quimi-topológico de los monohidruros teniendo en cuenta la clasificación de los hidruros hecha por RAYNER-CANHAM y OVERTON [3]. Esta estructura matemática la estudiamos haciendo uso de las propiedades topológicas: adherencia, frontera, derivada y conjunto interior.

Los resultados de este estudio matemático muestran que el carácter de enlace químico en el KH y en el CaH es iónico. Para el caso del ScH este hidruro es de tipo metálico y para el caso de los monohidruros de germanio, arsénico, selenio y bromo resultan ser de carácter covalente. A partir del estudio topológico también es posible decir que los monohidruros de Cu y de Ga se agrupan entre sí y presentan características tanto metálicas como covalentes. En contraste, los monohidruros de zinc y manganeso no se encuentran relacionados con ningún otro monohidruro del cuarto periodo.

Es importante destacar que las agrupaciones aquí obtenidas para los hidruros del cuarto periodo son similares a las propuestas por RAYNER-CANHAM [3], las cuales están basadas en parámetros experimentales.

## LISTA DE ARTÍCULOS PUBLICADOS

URIBE, Emilbus A.; DAZA, Martha C.; RESTREPO, Guillermo. Chemotopological study of the fourth period mono-hydrides. WSEAS TRANS, ON INFORMATION SCIENCE & APPLICATION. Issue 8, August **2005**, Vol 2, 1085. ISSN: 1790-0832.

## PRESENTACIONES EN CONGRESOS

2005 WSEAS International Conferences. Vouliagmeni, Athens, Greece, July 2005. Exposición. **“Chemotopological study of the fourth period mono-hydrides”**.

XXXI Congreso de Químicos Teóricos de Expresión Latina, Isla Margarita, Venezuela (Octubre 2005). Poster aceptado. **“Análisis Quimiotopológico de los monohidruros del cuarto periodo”**.

## ABREVIATURAS

Ab initio:	Métodos que resuelven la ecuación de Schrödinger empleando constantes físicas básicas (constante de Planck, velocidad de la luz, carga y masa del protón y del electrón) únicamente. Esto no significa que la ecuación de Schrödinger sea resuelta de manera exacta.
AE:	Afinidad electrónica
B3LYP:	Funcional híbrido que incluye el parámetro 3 de intercambio híbrido de Becke combinado con el funcional de correlación de intercambio de LYP.
BO:	Aproximación de Born-Oppenheimer.
CA:	Análisis de agrupamientos.
CBH:	Hidruros con enlace covalente.
CI:	Interacción de configuraciones.
CCSD(T):	Método Coupled Cluster con excitaciones sencillas, dobles, triples y cuádruples.
$D_e$ :	Energía de disociación de enlace.
$E_{MH}$ :	Energía del monohidruro del cuarto periodo.
GPn:	Población geométrica
HF:	Hartree Fock.
IBH:	Hidruros con enlace iónico.
MBH:	Hidruros con enlace metálico.
MH:	Monohidruro del cuarto periodo.
MP2:	Teoría perturbacional de segundo orden.
PCA:	Análisis de componentes principales

PI:	Potencial de ionización.
Q:	Conjunto de elementos y sus propiedades.
$R_e$ :	Longitud de enlace.
S:	Número de selección.
SCF:	Campo autoconsistente.
TSPn:	Número de ramas
Z:	Número atómico.
$\mu$ :	Momento dipolar.
$\omega_e$ :	Frecuencia de vibración.

# I. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

## 1. HIDRUROS

El hidrógeno combinado con un elemento químico forma moléculas llamadas hidruros. La química de los hidruros de los elementos representativos [2] ha sido estudiada teóricamente con más frecuencia que la química de los hidruros de los elementos de transición. Esto se debe a que los hidruros de los metales de transición presentan una amplia correlación electrónica [1].

Existen diversos estudios experimentales por técnicas de D-RX sobre algunos hidruros [2]. Por ejemplo, los hidruros de los metales alcalinos adoptan la estructura cúbica del NaCl mientras que el hidruro de magnesio ( $MgH_2$ ) adopta la estructura del rutilo ( $TiO_2$ ) y los hidruros de calcio ( $CaH_2$ ) y bario ( $BaH_2$ ) tienen la estructura ortorrómbica del  $PbCl_2$ . También existen estudios teóricos realizados para los hidruros del cuarto periodo, los cuales no son completos ya que, o tratan los hidruros de los metales de los elementos representativos, o los de los elementos de transición, siempre con un nivel de teoría diferente [1] y nunca se han analizado las tendencias matemáticas de sus propiedades.

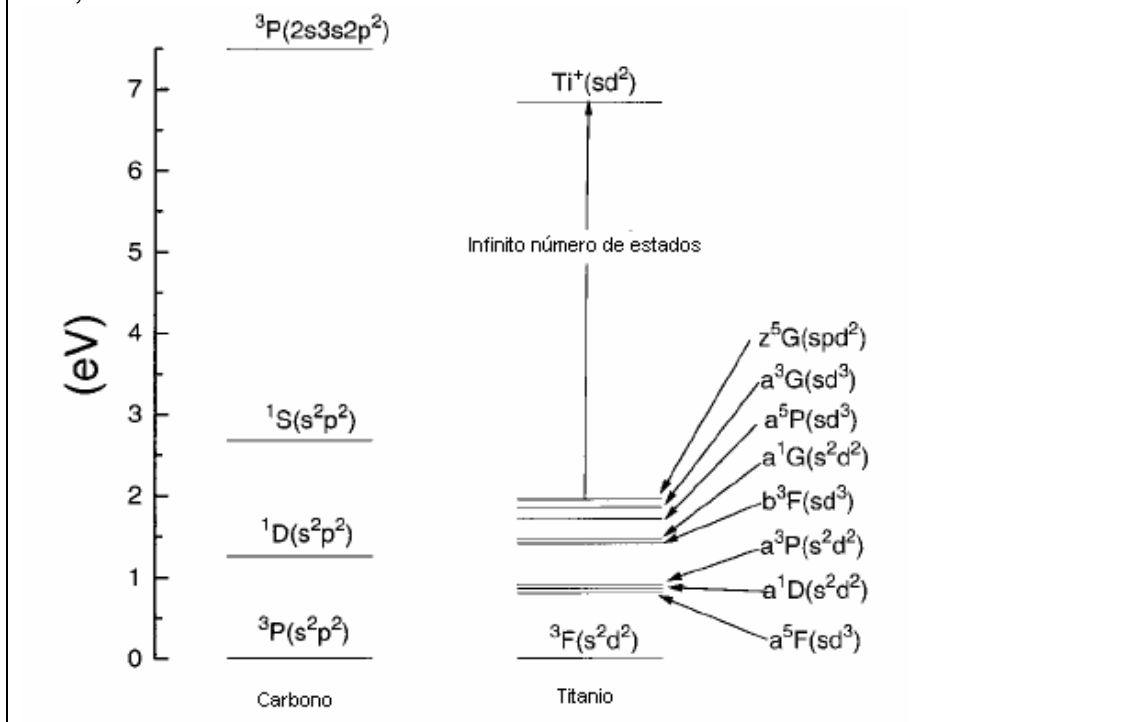
La correlación entre los estados electrónicos ha sido ampliamente estudiada tanto en física como en química [1]. Los elementos representativos tienen estados electrónicos ampliamente espaciados, es por esto que los orbitales moleculares formados por los orbitales atómicos de estos átomos tienen también diferencias considerables de energía. Esta es la razón por la que la teoría del orbital molecular, teoría Hartree-Fock es una herramienta interpretativa y predictiva para los elementos y moléculas que involucren elementos del primer y segundo periodo [1] pero no para moléculas con elementos del cuarto periodo en especial los elementos de transición.

La situación para los elementos de transición es muy diferente ya que estos tienen infinitos estados electrónicos con diferencias mínimas de energía entre ellos. En la figura 1 se pueden apreciar los estados electrónicos tanto para el átomo de carbono, elemento representativo, como para el titanio, elemento de transición [1].

En esta figura vemos que el átomo de carbono presenta tres estados excitados y uno basal. Los valores de estos estados excitados son de 1,26eV, 2,68eV y 7,5eV

respectivamente. La situación para el titanio es diferente ya que hay un infinito número de estados excitados entre el estado basal y el estado excitado con configuración  $sd^2$  que tiene tan sólo un valor de 6,83eV por encima del estado basal.

**FIGURA 1:** Niveles de energía para el Carbono y el Titanio. Figura tomada de [1] HARRISON, J. *Electronic Structure of diatomic molecules composed of a first-Row transition metal and main group element (H-F)*. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 679.



También existe otra diferencia entre los elementos representativos y los de transición relacionada con el tamaño de los orbitales. El tamaño de los orbitales d varía para cada configuración que los involucre mientras que el tamaño de los orbitales s y p en los elementos representativos no cambia [1].

La Tabla 1 muestra el valor promedio del tamaño,  $\langle r \rangle$ , para los orbitales s y d en los elementos de transición [1].

En esta tabla podemos apreciar que los valores de  $\langle r \rangle$  para los orbitales 4s disminuyen desde el Sc ( $3,98a_0$ ) hasta el Cu ( $3,00a_0$ ) para la configuración  $4s^23d^N$  al igual que el tamaño de los orbitales d. El tamaño de los orbitales d para las configuraciones  $4s^23d^N$ ,  $4s3d^{N+1}$  y  $3d^{N+2}$  aumenta, siendo estos más grandes en la configuración  $3d^{N+2}$  [1], donde N es el número de electrones de los orbitales d para cada configuración del elemento considerado.

**TABLA 1:** Valores radiales ( $a_0$ ) para los elementos de transición. Tabla tomada de [1] HARRISON, J. *Electronic Structure of diatomic molecules composed of a first-Row transition metal and main group element (H-F)*. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 679.

ÁTOMO	<r>3d			<r>4s
	4s <sup>2</sup> 3d <sup>N</sup>	4s3d <sup>N+1</sup>	3d <sup>N+2</sup>	4s <sup>2</sup> 3d <sup>N</sup>
Sc	1,68	2,07	2,64	3,98
Ti	1,46	1,73	2,10	3,80
V	1,32	1,52	1,78	3,65
Cr	1,22	1,37	1,61	3,52
Mn	1,13	1,28	1,47	3,40
Fe	1,07	1,19	1,35	3,29
Co	1,02	1,11	1,25	3,18
Ni	0,97	1,05	1,17	3,09
Cu	0,92	0,99	-	3,00

Sin embargo, a pesar de las diversas configuraciones que puedan tener los metales de transición existen estudios que demuestran que estos se pueden estudiar teóricamente empleando aproximaciones como las de la teoría del funcional de la densidad [22,23], B3LYP [1,11,17,18,20], el método perturbacional, MP2 [16] y el método de la teoría Coupled Cluster, CCSD(T) [13,21].

## 1.1 CARACTERÍSTICAS DE LOS ELEMENTOS DE TRANSICIÓN

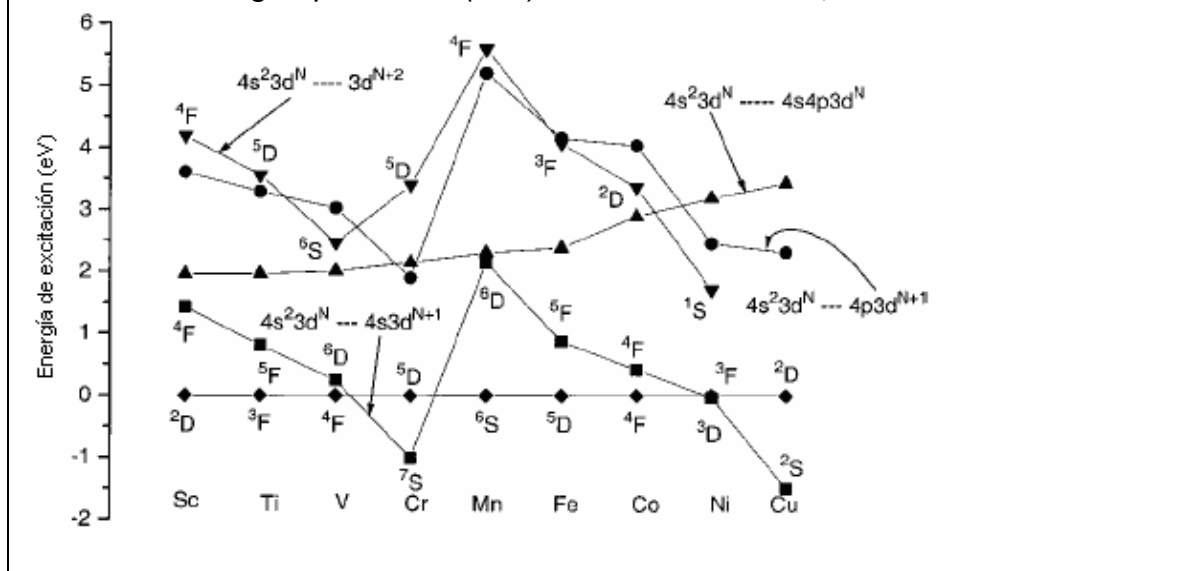
Para el estudio de los monohidruros del cuarto periodo es necesario conocer algunas características de los elementos de transición.

La figura 2 nos presenta una representación gráfica de las diferencias en las configuraciones 4s<sup>2</sup>3d<sup>N</sup>, 4s<sup>1</sup>3d<sup>N+1</sup>, 4p3d<sup>N+1</sup>, 4s<sup>1</sup>4p<sup>1</sup>3d<sup>N</sup> y 3d<sup>N+2</sup> para los elementos de la primera serie de transición [1].

La diferencia entre las configuraciones 4s<sup>2</sup>3d<sup>N</sup> y 4s<sup>1</sup>3d<sup>N+1</sup> está relacionada con la estabilización de los orbitales 3d y 4s.

La energía relativa de la configuración 3d<sup>N+2</sup> disminuye del Sc al V y aumenta abruptamente del Cr al Mn. Este aumento es debido a pérdidas en los intercambios de energía.

**FIGURA 2:** Separaciones energéticas de las posibles configuraciones que pueden tener los metales de transición neutros. Figura tomada de [1] HARRISON, J. *Electronic Structure of diatomic molecules composed of a first-Row transition metal and main group element (H-F)*. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 679.



Según Harrison [1] los hidruros de los metales de transición del cuarto periodo que involucren configuraciones del tipo  $4s^2 3d^N$ ,  $4s^1 3d^{N+1}$  y  $4s 4p 3d^N$  forman moléculas con un tipo de enlace covalente y por tanto es posible suponer la existencia de tendencias en las características del enlace químico de los hidruros del cuarto periodo. El análisis quimi-topológico realizado en este trabajo demuestra esto, ya que el CuH queda agrupado con los monohidruros con del grupo covalente.

## 1.2 EFECTOS DE LA CORRELACIÓN ELECTRÓNICA

Los avances computacionales hacen posible dar solución a la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (ec. 1) de una manera aproximada por medio del uso de métodos variacionales (HF, DFT), perturbacionales (MP2) y Coupled Cluster entre otros. Teniendo en cuenta las características electrónicas de los metales de transición es indispensable la utilización de los métodos post-Hartree-Fock. Por tal razón utilizamos los métodos B3LYP, MP2 y CCSD(T) para calcular algunas propiedades fisicoquímicas de los monohidruros tales como: la longitud de enlace, momento dipolar, frecuencia de vibración, energía, energía de disociación de enlace, afinidad electrónica y potencial de ionización de los monohidruros del cuarto periodo.

En los últimos 30 años el tratamiento teórico de la correlación electrónica de los metales de transición ha sido estudiada por varios grupos de investigadores entre

los cuales se encuentran: GUSE [16], MARTIN [24], TRUCKS Y RAGHAVACHARI [25]. En estos estudios ellos muestran que la correlación electrónica de estos elementos está asociada con el tipo de configuración  $s^2d^N$ ,  $s^1d^{N+1}$  y  $d^{N+2}$ . Los diferentes tipos de configuración juegan un papel importante en la estructura de la molécula, por ejemplo, la configuración  $d^{10}$  para el Ni dominaría en una molécula como el  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  mientras que en el hidruro de níquel  $\text{NiH}$  dominaría la configuración  $3d^94s^1$  [24].

## 2. MÉTODOS PARA EL CÁLCULO DE LA ENERGÍA

Los diferentes estados de los sistemas químicos están representados por una función,  $\psi$ , y sus propiedades por un operador. Por ejemplo, si la propiedad (el observable) que se quiere obtener es la energía,  $E$ , el operador es el hamiltoniano,  $H$ .

Mediante la solución exacta de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (ec. 1) [4-9] se puede determinar la estructura electrónica y las propiedades para cualquier molécula y para cualquiera de sus posibles estados estacionarios.

E. SCHRÖDINGER, W. HEISENBERG y P. A. M. DIRAC recibieron el Nóbel en física en 1933 por sus aportes al desarrollo de la mecánica cuántica, la cual actualmente se fundamenta en el estudio y desarrollos de la Ecuación de Schrödinger. Dirac en 1929 dijo "...las leyes físicas fundamentales necesarias para la teoría matemática de una gran parte de la física y de toda la química son casi completamente conocidas..." [8]. Algunos consideraron resueltos todos los problemas de la química como ejercicios sencillos de aplicación de la mecánica cuántica. Sin embargo, es importante leer la continuación de lo dicho por Dirac "... y la dificultad está únicamente en que la aplicación exacta de estas leyes conduce a ecuaciones muy complicadas para ser resueltas. Por lo tanto se deben desarrollar métodos prácticos aproximados de aplicación de la mecánica cuántica..." [8].

En 1998 el Nóbel en química fue otorgado al profesor POPLE y KOHN por su trabajo en el desarrollo de métodos en química computacional y el desarrollo en la teoría de los Funcionales de la Densidad respectivamente. POPLE es el principal autor de Gaussian [4,10].

A continuación haremos una breve descripción de los métodos ab initio para resolver la ecuación de Schrödinger (ec. 1). La aproximación más usada para dar solución a la ecuación de Schrödinger (ec. 1) es la HF y representa el punto de partida para otros métodos ab initio que incluyen la correlación electrónica como los funcionales de la densidad, los métodos perturbacionales y los Coupled Cluster.

## 2.1 MÉTODOS ab initio

Los métodos ab initio emplean constantes físicas básicas como la constante de Planck, la velocidad de la luz, la carga y la masa del protón y del electrón para resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (ec. 2).

$$H\psi(r, R)_n = E_n\psi(r, R)_n \quad (\text{ec. 2})$$

Si resolvemos la ecuación (ec. 2) obtenemos un conjunto de soluciones  $\{\psi_n, E_n\}$  que son una descripción de los distintos estados estacionarios de un sistema químico.

El operador Hamiltoniano,  $H$ , es un operador diferencial que representa la energía total y depende de las coordenadas del núcleo ( $R_A$ ) y de las coordenadas de los electrones ( $r_i$ ).

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2M_A} \sum_A^M \nabla_A^2 - \sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{iZj} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{AZB} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (\text{ec. 3})$$

En esta ecuación todos los términos están expresados en unidades atómicas;  $M$  y  $N$  representan el número de electrones y de núcleos,  $i$  se refiere al  $i$ -ésimo electrón,  $Z_A$  y  $M_A$  representan el número atómico y la masa del núcleo  $A$ , respectivamente.

La ecuación (ec. 3) también puede escribirse como:

$$\hat{H} = \hat{T}_e(r) + \hat{T}_N(R) + \hat{V}_{eN}(r, R) + \hat{V}_{NN}(R) + \hat{V}_{ee}(r) \quad (\text{ec. 4})$$

donde los dos primeros términos son los operadores para la energía cinética de electrones y núcleos, el tercer término corresponde a la atracción coulombica

electrón-núcleo, los dos últimos términos representan la repulsión entre núcleos y entre electrones, respectivamente.

Debido a que la ecuación (ec. 2) no puede ser resuelta de manera exacta se debe recurrir a aproximaciones como las de Born-Oppenheimer y Hartree-Fock [4-7].

## 2.2 APROXIMACIÓN BORN-OPPENHEIMER

La aproximación Born Oppenheimer (BO) separa la parte nuclear de la electrónica. Esta aproximación permite dar solución de manera aproximada a la ecuación de Schrödinger (ec. 1) teniendo en cuenta que la masa de los núcleos es mayor que la de los electrones y que el movimiento de los núcleos es más lento que el de los electrones.

Al separar la parte nuclear y la electrónica del Hamiltoniano, la función de onda respectiva se puede expresar como un producto de dos funciones, una nuclear y la otra electrónica. Para esta aproximación la energía cinética  $\hat{T}_N(R)$  se considera cero y el término de repulsión nuclear  $\hat{V}_{NN}(R)$  se considera como un valor constante en la ecuación (ec. 4). Los términos restantes del Hamiltoniano constituyen el Hamiltoniano electrónico [4,5,6,7].

$$\hat{H}_{elec} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{ec. 5})$$

Este hamiltoniano depende explícitamente de las coordenadas de los electrones y paraméricamente de las coordenadas nucleares.

La ecuación electrónica de valor propio es:

$$\hat{H}_{elec} \phi_{elec} = E_{elec} \phi_{elec} \quad (\text{ec. 6})$$

Debido a que el tercer término del Hamiltoniano electrónico (ec. 5) depende de las coordenadas de dos electrones es imposible la separación de variables y por esta razón no se puede resolver de manera exacta la ecuación (ec. 6).

## 2.3 APROXIMACIÓN HARTREE-FOCK, HF

La aproximación Hartree-Fock o aproximación del orbital molecular es un primer paso hacia otras aproximaciones más precisas.

La aproximación HF se basa en la suposición de que los electrones ocupan espín orbitales,  $\chi_{(x)}$ , donde (x) es el conjunto de coordenadas espaciales y de espín.

La aproximación HF es una aproximación a la solución de la ecuación electrónica en la que la repulsión electrónica  $\frac{1}{r_{ij}}$  se trata en una forma promedio y de esta manera se reemplaza el problema multielectrónico por uno monoeléctrico. Utilizando una función de onda para describir el estado basal de un sistema de N electrones como un determinante de Slater y teniendo en cuenta el teorema variacional se obtiene la ecuación de Hartree-Fock (ec. 7).

$$\hat{f}|\chi_i\rangle = \sum_j^N \varepsilon_{ij} |\chi_j\rangle; \forall i = 1, N \quad (\text{ec. 7})$$

La ecuación (ec. 7) determina los espín orbitales óptimos con la condición de que estos sean ortonormales, es decir:

$\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij} = 0$  son ortogonales y  $\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij} = 1$  si son normales.

Como el operador Fock,  $\hat{f}$ , depende explícitamente de los espín orbitales, la solución de la ecuación (ec. 7) debe hacerse de manera iterativa hasta lograr la consistencia. Por esta razón las ecuaciones Hartree-Fock también se conocen como ecuaciones de campo auto consistente (SCF).

El objetivo de esta aproximación es el de reemplazar un problema multielectrónico por uno monoeléctrico en el cual la repulsión electrón-electrón se trata de manera promedio.

La inclusión de la correlación electrónica se realiza mediante aproximaciones post-Hartree-Fock, como las de la teoría de los funcionales de la densidad DFT, la teoría de perturbaciones o la teoría Coupled Cluster (ver SZABO y OSTLUND [7] y GEERLINGS, DE PROFT y LANGENAEKER [33]).

### **3. MODELOS TEÓRICOS**

La selección del modelo teórico para el cálculo de las propiedades de átomos y moléculas no es algo sencillo. El modelo consiste en un método de aproximación para el hamiltoniano de la ecuación de Schrödinger (ec. 1) y una base.

Estudios hechos por diversos investigadores [16,1,21,20,11,12,17,18,22,23,13,19] demuestran que los métodos más empleados en el cálculo de las propiedades de moléculas que contienen metales de transición son el método perturbacional MP2, el método B3LYP de la teoría de los funcionales de la densidad y el método Coupled Cluster y bases como la DGDZVP y TZVP, entre otras. La elección de la base es crucial en la calidad de los resultados ya que se debe tener en cuenta que la base describa adecuadamente las propiedades moleculares y la región intermolecular.

### **4. ANÁLISIS QUIMIOTOPOLÓGICO**

Los análisis químicos se realizan con base en datos obtenidos ya sea por el uso de técnicas experimentales o por métodos teóricos. Por ejemplo, la química analítica consta de diversas técnicas experimentales para hallar datos al igual que la química computacional tiene diversos métodos que resuelven de manera aproximada la ecuación de Schrödinger para calcular propiedades de las moléculas teniendo en cuenta el nivel de teoría. En general la química es una ciencia que para su análisis se basa en datos.

Debido a la importancia que tienen los datos existen dos ramas de la química que se encargan de su manejo y análisis: la quimiometría y la quimioinformática.

El primer objetivo de estas dos disciplinas es el de reducir un banco de datos con muchas variables a uno con un menor número, conservando la mayor cantidad de información posible. Esto lo logramos mediante un análisis de componentes principales (PCA: Principal Component Analysis) que es una técnica estadística de síntesis de la información, o reducción de la dimensión (número de variables). Los nuevos componentes principales o factores son una combinación lineal de las variables originales y además son independientes entre si.

Un aspecto importante en PCA es la interpretación de los factores, es decir la relación entre las variables originales y el factor o componente principal.

El segundo objetivo de la quimiometría y la quimioinformática es la selección de los datos más representativos de un conjunto. Esto se hace a través de métodos como el análisis de agrupamientos (CA: Cluster Analysis). Supongamos que tenemos un conjunto Q de objetos (elementos o propiedades). El CA calcula las semejanzas entre todos los objetos y construye grupos o agrupamientos de objetos similares. Esta metodología permite reducir el tiempo de análisis del conjunto Q ya que los objetos miembros de un grupo en particular tienen propiedades semejantes, es decir, son similares. Un ejemplo de reducción de tiempo de investigación por agrupamiento de objetos similares es el realizado por Mendeléiev en 1869. Mendeléiev utilizó las semejanzas en las propiedades de los elementos y esto lo condujo al descubrimiento de la ley periódica y por medio de ella construyó la tabla periódica.

Los estudios de CA se hacen mediante programas estadísticos y finalizan con la interpretación de las clases o grupos encontrados en el dendrograma (árbol de clasificación). Sin embargo, aunque el procedimiento del CA es matemático, la interpretación del dendrograma es una labor subjetiva en la cual el conocimiento del investigador sobre el conjunto Q es determinante para el análisis de las clases.

Esto hace que existan diferentes puntos de vista sobre varias clasificaciones. Sin embargo, RESTREPO, LLANOS Y VILLAVECES [31,32] en un trabajo reciente mostraron que la extracción de las clases de un dendrograma se puede hacer con sentido matemático, teniendo en cuenta el número de clases o *clusters* y la población de cada *cluster*. Este método incluye el corte de las ramas del dendrograma mediante el concepto de n-subárbol máximo, el cual se basa en un número entero positivo  $1 \leq n \leq |Q|$ , donde  $|Q|$  es la cardinalidad o número de elementos de Q. Una vez realizados los cortes sobre el dendrograma se calcula el número de ramas TSPn (*clusters*) generadas por cada corte y la población geométrica GPn de los *clusters* (multiplicación de las poblaciones de las ramas obtenidas en cada corte). La combinación de estos dos términos genera el número de selección  $S = TSPn \times GPn$  que brinda una medida de la semejanza contenida en la selección de un número n para realizar los cortes sobre el dendrograma, es decir, para seleccionar las clases de semejanza entre los elementos de Q. De esta forma el máximo valor de S indica qué valor de n brinda el mayor número de agrupamientos más poblados. Con base en S se selecciona el número de *clusters* sobre el dendrograma, los cuales se condensan en una base topológica.

Una vez determinada la base topológica se estudió la estructura matemática de la clasificación basada en el tipo de enlace de RAYNER-CANHAM y OVERTON [3].

## **II. METODOLOGÍA**

## **1. CÁLCULO DE PROPIEDADES PARA LOS MONOHIDRUROS DEL CUARTO PERIODO**

Calculamos los valores de las propiedades fisicoquímicas: longitud de enlace ( $R_e$ ), momento dipolar ( $\mu$ ), frecuencia de vibración ( $\omega_e$ ), energía ( $E_{MH}$ ), energía de disociación de enlace ( $D_e$ ), afinidad electrónica (AE) y potencial de ionización (PI) de los monohidruros de los elementos del cuarto periodo sin tener en cuenta el hidruro de Kriptón. Para realizar esto, seguimos los siguientes pasos:

### **1.1 SELECCIÓN DE MÉTODO Y BASE**

En el cálculo de las propiedades de los monohidruros del cuarto período es importante considerar métodos y bases que incluyan el tratamiento de la correlación electrónica y los efectos relativistas. Con base en la revisión de la literatura seleccionamos tres enfoques para el tratamiento de la correlación electrónica: la teoría de los funcionales de la densidad, la teoría de perturbaciones y la teoría Coupled Cluster. Es así como elegimos el funcional híbrido de intercambio y correlación B3LYP, los métodos MP2 y CCSD(T) y las bases: DGDZVP, TZVP, 6-311+G(3df,3pd).

### **1.2 PRESENTACIÓN DE LA INFORMACIÓN PARA EL CÁLCULO DE LAS PROPIEDADES**

Para obtener soluciones aproximadas a la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, para el sistema químico de interés, una vez seleccionado el método y la base, construimos una matriz de entrada para realizar los cálculos. Para más detalles se puede revisar el libro de FORESMAN [6] o un Manual de Gaussian [10].

### **1.3 CÁLCULO DE LA AFINIDAD ELECTRÓNICA (AE)**

Para el cálculo de la afinidad electrónica realizamos los cálculos de energía total para la molécula neutra ( $E_{MH}$ ) y para la molécula en estado aniónico ( $E_{MH}^-$ ) y utilizamos la siguiente ecuación (ec. 21).

$$AE = (E_{MH}) - (E_{MH}^-) \quad (\text{ec. 21})$$

### **1.4 CÁLCULO DEL POTENCIAL DE IONIZACIÓN (PI)**

Para el cálculo del PI calculamos la energía total de la molécula en estado catiónico ( $E_{MH}^+$ ) y en estado neutro ( $E_{MH}$ ) y empleamos la (ec. 22).

$$PI = (E_{MH})^+ - (E_{MH}) \text{ (ec. 22)}$$

## 1.5 CÁLCULO DE LA ENERGÍA DE DISOCIACIÓN DE ENLACE ( $D_e$ )

La energía de disociación de enlace la obtuvimos como la diferencia entre la energía de los elementos aislados ( $E_H + E_M$ ) y la energía para la molécula ( $E_{MH}$ ), ecuación 23.

$$D_e = [(E_M) - (E_H)] - [E_{MH}] \text{ (ec. 23)}$$

Donde,  $E_M$ : energía del átomo pesado y  $E_H$ : energía del átomo de hidrógeno. Con los valores calculados para las diferentes propiedades con los diferentes métodos y bases hicimos una comparación con los valores obtenidos experimentalmente [1,26-28]. Con base en esto pudimos concluir cuál de los niveles de teoría utilizados es el apropiado para el estudio de este tipo de moléculas.

Con los datos calculados con el nivel de teoría B3LYP/6-311+G(3df,3pd) realizamos un análisis quimi-topológico para este conjunto de monohidruros del cuarto periodo. La metodología seguida se describe a continuación.

## 2. ANÁLISIS QUIMIOTOPOLÓGICO DE LOS MONOHIDRUROS DEL CUARTO PERIODO

Con los valores calculados con el nivel de teoría B3LYP/6-311+G(3df,3pd) para las 7 propiedades mencionadas de los 17 monohidruros construimos una matriz de dimensión 17x7.

Una vez construida esta matriz hicimos la normalización de los datos, (ec. 10).

$$\overline{X}_{jMH} = \frac{X_{jMH} - X_{j\min}}{X_{j\max} - X_{j\min}} \text{ (ec. 10)}$$

Donde  $X_{jMH}$  es el valor de la propiedad  $j$  del monohidruro  $MH$  y  $X_{j\min}$  y  $X_{j\max}$  son el mínimo y máximo valor de  $j$  para todos los monohidruros.

Con la matriz normalizada y mediante el uso del programa Statistica obtuvimos las correlaciones de las 7 propiedades, los componentes principales y los agrupamientos.

Hicimos un análisis de correlaciones entre las 7 propiedades y por otra parte un análisis de los componentes principales. Para este análisis solo tuvimos en cuenta los componentes principales que contenían la mayor cantidad de información posible, es decir aquellos que reunieran mas del 70% de la información original.

Una vez realizado el PCA hicimos el análisis de agrupamientos (CA). Para agrupar los monohidruros del cuarto periodo aplicamos análisis de agrupamientos a los 17 monohidruros entre el KH-BrH utilizando como función de similitud la distancia euclidiana y como metodología de agrupamiento la distancia del punto al promedio del conjunto (*Unweighted pair-group average*). Por medio de este análisis obtuvimos un árbol de clasificación (dendrograma) de los 17 monohidruros estudiados. La extracción de los agrupamientos o clases de este dendrograma la hicimos teniendo en cuenta su número y su población. Para el corte de las ramas del dendrograma escogimos un número entero positivo,  $n$ , que esta comprendido entre 1 y 17 puesto que son 17 los monohidruros estudiados.

Una vez realizados los cortes, calculamos el número de ramas TSP $n$  (clusters) generadas por cada corte y su población geométrica GP $n$  (multiplicación de las poblaciones de las ramas obtenidas en cada corte). La multiplicación de estos dos términos, TSP $n$  y GP $n$ , genera el número de selección,  $S$ . Este número,  $S$ , nos brinda una medida de la semejanza contenida en la selección del número  $n$  para realizar los cortes del dendrograma. El mayor valor de  $S$  indica el valor de  $n$  que brinda el mayor número de agrupamientos con mayor población los cuales están condensados en una base topológica.

Una vez determinada la base topológica estudiamos la estructura matemática [3,31] de las clasificaciones aceptadas por la comunidad científica. Para el caso de los hidruros estudiamos la clasificación señalada por RAYNER-CANHAM [3]. Esta estructura matemática la estudiamos haciendo uso de las propiedades topológicas: adherencia, frontera, derivada y conjunto interior

### III. RESULTADOS

#### 1. SELECCIÓN DEL MÉTODO Y DE LA BASE PARA EL CÁLCULO DE ALGUNAS PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DE LOS MONOHIDRUROS DEL CUARTO PERÍODO

Para el cálculo de las propiedades: longitud de enlace ( $R_e$ ), momento dipolar ( $\mu$ ), frecuencia de vibración ( $\omega_e$ ), energía ( $E_{MH}$ ), energía de disociación de enlace ( $D_e$ ), afinidad electrónica (AE) y potencial de ionización (PI) de los monohidruros del cuarto periodo utilizamos los métodos B3LYP, MP2 Y CCSD(T) con las bases DGDZVP, TZVP y 6-311+G(3df,3pd), Anexos 1, 2 y 3. Consideramos importante mencionar que los cálculos con los métodos MP2 y CCSD(T) para algunos monohidruros presentaron problemas de convergencia y por tal razón no contamos con esos valores.

Con los datos disponibles hicimos una comparación de los datos calculados con los diferentes niveles de teoría y los datos experimentales para las propiedades: longitud de enlace ( $R_e$ ), frecuencia de vibración ( $\omega_e$ ), y energía de disociación de enlace ( $D_e$ ). Los datos experimentales que tuvimos en cuenta son los recopilados por HARRISON [1], ALDRIDGE [26], BARONE [27] y FISCHER [28].

Consideramos como punto de comparación los valores experimentales y con base en estos valores calculamos el porcentaje de discrepancia de los datos calculados. En la tabla 2 presentamos estos resultados para la longitud de enlace, la frecuencia de vibración y la energía de disociación de enlace.

Podemos apreciar que en general todos los niveles de teoría empleados reproducen el valor experimental para la longitud de enlace con un porcentaje de discrepancia inferior al 8,7%, tabla 2a, y la frecuencia vibracional con un porcentaje de discrepancia inferior al 17,8%, tabla 2b. Sin embargo, el nivel de teoría B3LYP/6-311+G(3df,3pd) es el que presenta los mejores resultados.

En relación con la energía de disociación de enlace, los porcentajes de discrepancia de los datos calculados y los datos experimentales son mayores, siendo para el MnH de 177% (CCSD(T)/TZVP), tabla 2c. Para los demás monohidruros los resultados son buenos. En esta tabla podemos apreciar que en general, los datos calculados con el nivel de teoría B3LYP/6-311+G(3df,3pd)

presentan los valores de discrepancia más bajos. Sin embargo, en el caso del FeH y del VH la discrepancia con los valores experimentales es del 44 y del 37%, respectivamente.

**TABLA 2:** Porcentaje de discrepancia entre los datos teóricos y los datos experimentales para algunas propiedades fisicoquímicas de los monohidruros del cuarto período:

(a) Longitud de enlace,

Nivel de teoría	PORCENTAJE DE DISCREPANCIA											
	KH	CaH	CrH	MnH	FeH	CoH	NiH	CuH	ZnH	GaH	GeH	AsH
B3LYP/DGDZVP	3,6	0,5	0,3	0,1	2,2	3,2	0,5	0,9	4,5	2,1	1,8	1,6
B3LYP/TZVP	4,3	8,5	0,2	1,3	2,5	2,7	1,0	0,8	3,0	1,8	1,3	1,0
B3LYP/6-311+G(3df,3pd)	0,0	0,9	0,3	0,2	2,0	2,7	0,1	1,4	1,7	1,4	0,9	0,8
MP2/DGDZVP	5,9	3,3	3,6	3,3	—	5,8	—	3,2	3,1	1,3	1,2	1,2
MP2/TZVP	6,1	8,0	1,0	1,7	3,6	1,7	—	0,0	0,0	0,8	0,6	0,5
MP2/6-311+G(3df,3pd)	0,1	0,0	6,3	0,5	—	3,3	—	0,7	4,5	—	0,3	0,0
CCSD(T)/DGDZVP	6,9	4,3	3,9	4,5	—	—	—	3,4	4,7	2,4	2,3	2,4
CCSD(T)/TZVP	6,6	8,7	1,3	2,1	0,7	2,0	—	1,4	1,6	0,1	0,2	0,3
CCSD(T)/6-311+G(3df,3pd)	0,8	—	—	1,0	2,4	—	—	1,6	—	—	0,9	0,7

(b) Frecuencia de vibración,

Nivel de teoría	PORCENTAJE DE DISCREPANCIA											
	KH	CaH	CrH	MnH	FeH	NiH	CuH	ZnH	GaH	GeH	AsH	
B3LYP/DGDZVP	0,5	1,0	4,1	2,1	3,2	2,6	2,7	16,4	3,8	4,2	1,1	
B3LYP/TZVP	6,2	13,0	3,8	4,9	5,4	2,7	4,3	12,3	2,0	2,4	0,0	
B3LYP/6-311+G(3df,3pd)	0,4	0,2	3,5	2,6	4,8	4,0	4,6	6,2	2,4	2,0	0,7	
MP2/DGDZVP	2,4	4,5	2,4	2,5	—	—	7,9	4,0	0,1	0,4	0,5	
MP2/TZVP	6,5	7,4	17,8	0,0	13,0	—	1,3	3,3	5,7	4,6	3,9	
MP2/6-311+G(3df,3pd)	1,9	0,9	—	—	—	—	0,9	—	—	—	3,6	
CCSD(T)/DGDZVP	8,4	9,5	4,7	8,8	—	—	9,2	12,1	5,0	4,9	4,8	
CCSD(T)/TZVP	10,5	12,1	2,6	3,4	14,9	—	6,0	4,0	2,1	0,5	0,3	
CCSD(T)/6-311+G(3df,3pd)	1,5	—	—	—	—	—	6,4	—	—	0,0	0,2	

(c) Energía de disociación de enlace.

NIVEL DE TEORÍA	PORCENTAJE DE DISCREPANCIA									
	ScH	TiH	VH	CrH	MnH	FeH	CoH	NiH	CuH	
B3LYP/DGDZVP	13,3	20,3	50,9	21,7	4,6	58,5	9,4	4,8	1,3	
B3LYP/TZVP	12,1	32,1	33,3	23,2	7,2	32,4	10,1	4,2	0,9	
B3LYP/6-311+G(3df,3pd)	13,0	13,7	37,3	23,5	0,7	44,3	4,2	4,0	1,4	
MP2/DGDZVP	31,3	28,8	15,1	27,4	145,2	—	143,4	—	5,8	
MP2/TZVP	13,2	18,3	3,3	9,1	163,0	—	69,5	—	12,8	
MP2/6-311+G(3df,3pd)	7,4	9,5	2,4	19,9	119,9	—	38,1	—	6,2	
CCSD(T)/DGDZVP	15,4	9,5	15,4	10,1	145,3	—	—	—	11,5	
CCSD(T)/TZVP	2,2	13,5	0,5	7,0	176,6	—	38,6	—	8,4	
CCSD(T)/6-311+G(3df,3pd)	—	—	10,7	—	—	—	—	—	3,9	

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, seleccionamos el nivel de teoría B3LYP/6-311+G(3df,3pd) como el mejor y los análisis posteriores de las tendencias en las 7 propiedades calculadas, al igual que el análisis quimiotopológico lo realizaremos con los datos obtenidos con este nivel de teoría.

Es importante comentar que de los métodos para el tratamiento de la correlación electrónica, la teoría de los funcionales de la densidad cuenta con una amplia

gama de funcionales distintos; siendo el funcional B3LYP uno de los que mejores resultados ha brindado en el cálculo de propiedades de monohidruros de elementos de transición [1,27].

En el tratamiento de la correlación electrónica, además del método de tratamiento del operador hamiltoniano, es indispensable una adecuada selección de la base. De acuerdo con los resultados obtenidos, la base que mejor modela el comportamiento electrónico de los monohidruros es la base 6-311+G(3df,3pd). Esta base es una base triple zeta de valencia dividida cuya fórmula general: 6-311G(p1,p2), donde en nuestro caso p1=3df y p2=3pd. El valor de p1=3df indica que la base ha sido extendida adicionándole 3 funciones de polarización tipo d y 1 una tipo f sobre los átomos pesados y p2=3pd indica que ha sido extendida adicionándole 3 funciones de polarización tipo p y una tipo d al átomo de hidrógeno. El signo + que tiene esta base significa que incluye orbitales s y p difusos sobre los átomos distintos al átomo de hidrógeno [4]. Estas funciones difusas se emplean para lograr una correcta descripción de los aniones y de los enlaces débiles (enlaces de hidrógeno) y se usan también con frecuencia para el cálculo de propiedades como el momento dipolar.

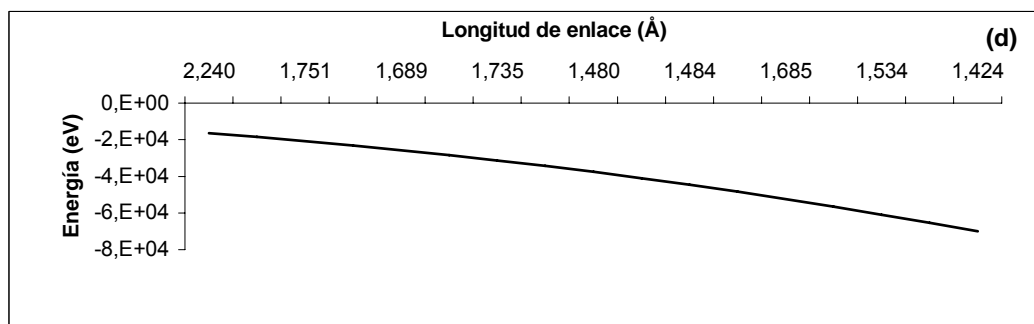
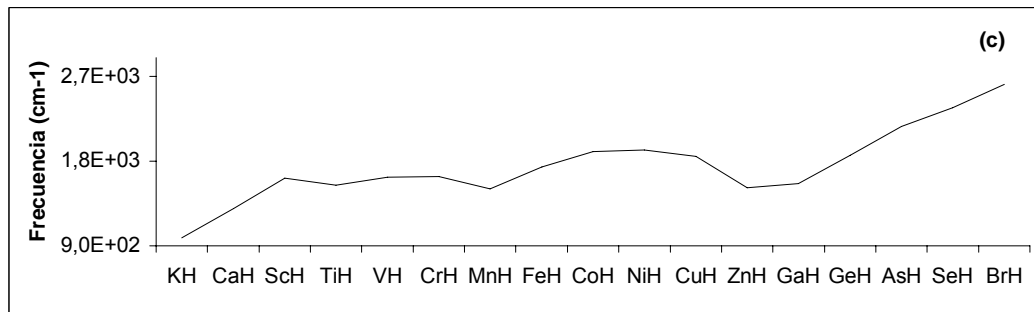
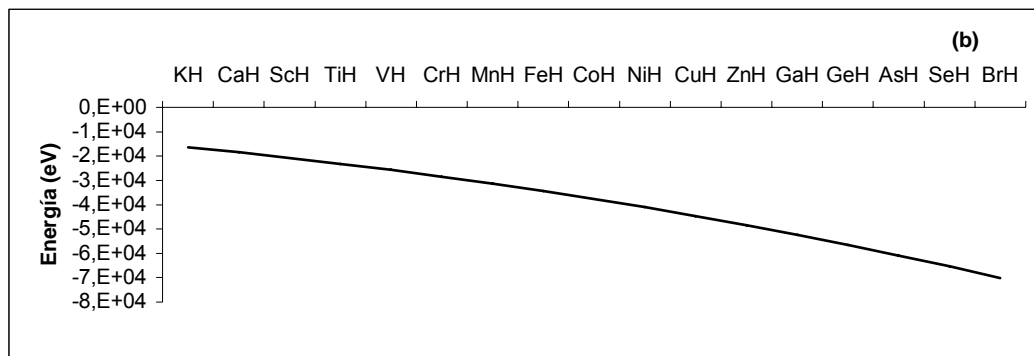
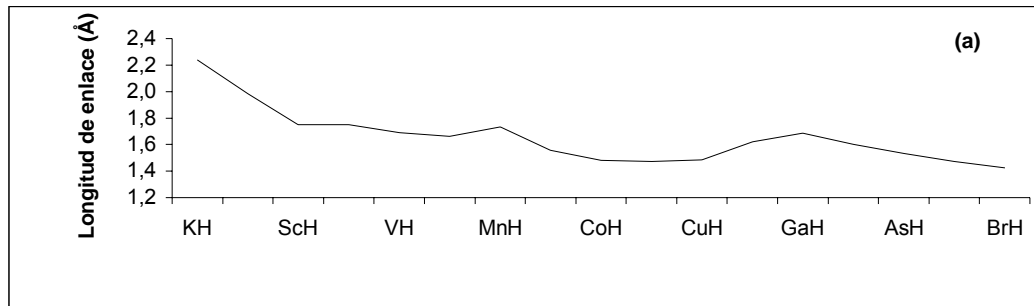
Es decir que una selección adecuada del método y de la base es indispensable para la calidad de los resultados que se obtienen teóricamente.

## **2. ANÁLISIS DE LAS TENDENCIAS EN LAS PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DE LOS MONOHIDRUROS DEL CUARTO PERÍODO**

En los Anexos 1, 2 y 3 presentamos los valores calculados con los diferentes niveles de teoría para las propiedades longitud de enlace ( $R_e$ ), momento dipolar ( $\mu$ ), frecuencia de vibración ( $\omega_e$ ), energía ( $E_{MH}$ ), energía de disociación de enlace ( $D_e$ ), afinidad electrónica (AE) y potencial de ionización (PI) para los monohidruros neutros y la longitud de enlace ( $R_e$ ) para los monohidruros catiónicos. Con los resultados obtenidos con el nivel de teoría B3LYP/6-311+G(3df,3pd) analizaremos las tendencias de estas propiedades.

Observamos que la longitud de enlace y la energía disminuyen a medida que disminuye el número atómico del elemento del cuarto periodo, mientras que la frecuencia aumenta (Figura 3). Es importante destacar que estas tendencias son más notorias en los monohidruros de los elementos representativos que en los de transición. Otra tendencia importante es la correlación directa entre la longitud de enlace del monohidruro y la energía, como se aprecia en la Figura 3d, es decir que a medida que disminuye la longitud de enlace de los monohidruros la energía disminuye, lo que indica que aumenta la estabilidad de la molécula.

**FIGURA 3:** Propiedades fisicoquímicas calculadas con el nivel de teoría B3LYP/6-311+G(3df,3pd) para los monohidruros del cuarto periodo. (a) Longitud de enlace. (b) Energía del monohidruro. (c) Frecuencia de vibración. (d) longitud de enlace vs Energía.



## 2.1 MONOHIDRUROS NEUTROS DE LOS ELEMENTOS REPRESENTATIVOS

Todos los niveles de teoría empleados reproducen muy bien las 7 propiedades calculadas para los monohidruros de los elementos representativos. Esto teniendo en cuenta el bajo porcentaje de discrepancia con los datos experimentales, ver anexo 1 y Tabla 2.

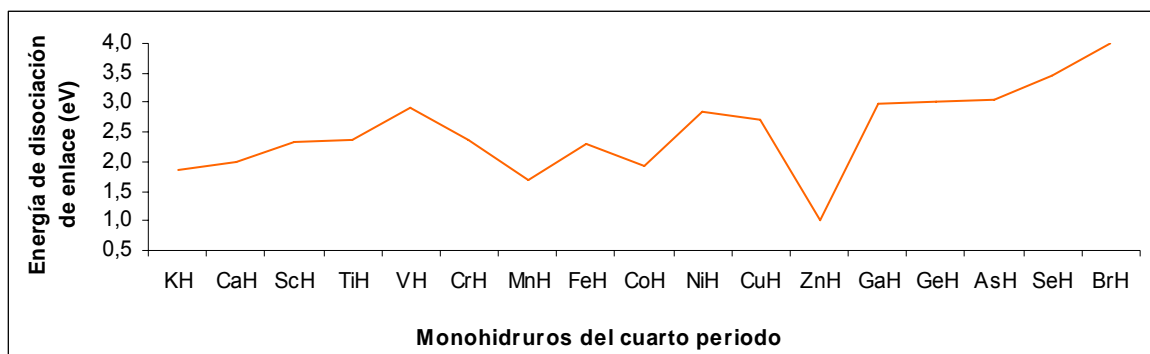
La tendencia a aumentar o disminuir el valor de las propiedades longitud de enlace, momento dipolar, frecuencia de vibración, energía de disociación de enlace y potencial de ionización de estos monohidruros esta en relación directa con el número atómico del elemento pesado.

La figura 3a muestra que la longitud de enlace de los monohidruros de los elementos representativos del grupo 3 al 7 es menor que los del grupo 1 y 2, es decir, el KH tiene una  $R_e$  0,816Å mayor que la del BrH, mientras que en la Figura 3c se observa lo contrario para la frecuencia. La frecuencia del BrH es 1632,7  $\text{cm}^{-1}$  mayor que la del KH.

En relación con el comportamiento del momento dipolar en los monohidruros de los grupos 4 al 7 se observa que aumenta a la derecha y que esta en acuerdo con el aumento de la electronegatividad y con el número atómico de estos elementos, ver anexo 1.

El aumento en la energía de disociación de enlace mostrada en la figura 4 para los monohidruros representativos nos indica que es más difícil disociar una molécula de BrH que una de KH. Esta propiedad esta correlacionada con la longitud de enlace y con el número atómico del elemento del cuarto periodo, ver anexo 1.

**FIGURA 4:** Energía de disociación de enlace calculada con el nivel de teoría B3LYP/6-311+G(3df,3pd) para los monohidruros del cuarto periodo.



## 2.2 MONOHIDRUROS NEUTROS DE LOS ELEMENTOS DE TRANSICIÓN

Los valores experimentales de las propiedades longitud de enlace ( $R_e$ ), momento dipolar ( $\mu$ ) y frecuencia de vibración ( $\omega_e$ ) para los monohidruros de escandio, titanio y vanadio no han sido reportados. Sin embargo existen estudios teóricos que emplean métodos de la teoría de los funcionales de la densidad, métodos perturbacionales y métodos de los agregados acoplados entre otros para el estudio de propiedades de los metales de transición. Es por esto que incluimos los métodos computacionales B3LYP, MP2 y CCSD(T) en este trabajo.

Iniciaremos la discusión de los resultados para estos monohidruros con la propiedad longitud de enlace (ver Anexo 2). En la Figura 3a se observa que la longitud de enlace para los monohidruros de los elementos de transición tiende a disminuir con el número de electrones  $3d$  desde el hidruro de titanio hasta el hidruro de cromo y luego desde el monohidruro de manganeso hasta el de cobre. También se aprecia que la longitud de enlace del ScH es muy cercana a la del TiH probablemente porque los orbitales  $3d$  son solapados por el orbital  $1s$  del átomo de hidrógeno [27].

Con respecto a la alta frecuencia de vibración que presentan estos monohidruros se observa que esta aumenta inversamente con la longitud de enlace de los mismos.

Otro aspecto importante analizado está relacionado con la energía de disociación de enlace la cual no presenta una tendencia constante con el aumento en el número atómico de los elementos metálicos, sin embargo tiende a aumentar entre el MnH y el NiH como se muestra en la figura 4. Esta tendencia es muy similar a la obtenida por BARONE [27] en su investigación en la que utilizó los métodos B3LYP, MCPFP y BP.

Las tendencias apreciadas en las figuras 3 y 4 también pueden ser obtenidas de manera matemática por medio de un análisis de correlaciones.

### 3. ANÁLISIS DE CORRELACIONES

El análisis de correlaciones lo realizamos teniendo en cuenta los cálculos normalizados (ec. 10) de las 7 propiedades fisicoquímicas calculadas con el nivel de teoría B3LYP/6-311+G(3df,3pd) con excepción de la propiedades para el GaH las cuales fueron calculadas con el nivel CI/aug-cc-pVTZ y el valor de la afinidad electrónica calculado con el método (MRCI+Q/CBS limit). Teniendo en cuenta que para el GaH no existen datos experimentales en la literatura para establecer comparaciones; sin embargo, Woon [13] calculó la afinidad electrónica con extrapolación al límite de la base completa, empleando bases con consistencia en la correlación que garantizan, desde el punto de vista teórico, una alta calidad de los resultados.

En la Tabla 3 mostramos las correlaciones lineales que existen entre las propiedades: longitud de enlace ( $R_e$ ), momento dipolar ( $\mu$ ), frecuencia de vibración ( $\omega_e$ ), energía ( $E_{MH}$ ), energía de disociación de enlace ( $D_e$ ), afinidad electrónica (AE) y potencial de ionización (PI).

**TABLA 3:** Correlaciones entre las propiedades fisicoquímicas calculadas con el nivel de teoría B3LYP/6-31+G(3df,3pd) para los monohidruros del cuarto periodo.

Propiedad	$R_e(\text{Å})$	$\mu(\text{Debye})$	$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	$E(\text{eV})$	$D_e(\text{eV})$	AE(eV)	PI(eV)
$R_e(\text{Å})$	1,000	0,695	-0,854	0,727	-0,488	-0,179	-0,466
$\mu(\text{Debye})$	0,695	1,000	-0,626	0,703	-0,319	-0,257	-0,187
$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	-0,854	-0,626	1,000	-0,846	0,769	0,285	0,718
$E(\text{eV})$	0,727	0,703	-0,846	1,000	-0,612	-0,406	-0,512
$D_e(\text{eV})$	-0,488	-0,319	0,769	-0,612	1,000	0,121	0,853
AE(eV)	-0,179	-0,257	0,285	-0,406	0,121	1,000	0,091
PI(eV)	-0,466	-0,187	0,718	-0,512	0,853	0,091	1,000

Algunos de los valores mostrados en la Tabla 3 son negativos, esto indica una correlación inversa entre las propiedades en cuestión. Por ejemplo la longitud de enlace  $R_e$  y la frecuencia de vibración  $\omega_e$  son inversamente proporcionales.

Con la intención de mostrar las correlaciones “más altas” entre las propiedades estudiadas tomamos los valores de  $r > 0,600$ , es decir tomamos en cuenta sólo las correlaciones que tenían un factor superior a 0,600. Según esto:

- $R_e$  es inversamente proporcional a  $\omega_e$  ( $r=0,854$ )
- $R_e$  es directamente proporcional a  $\mu$  con  $r=0,695$
- $R_e$  es directamente proporcional a  $E_{MH}$  con  $r=0,727$
- $\mu$  es directamente proporcional a  $E_{MH}$  con  $r=0,703$
- $\mu$  es inversamente proporcional a  $\omega_e$  con  $r=0,626$
- $\omega_e$  es inversamente proporcional a  $E_{MH}$  con  $r=0,846$
- $\omega_e$  es directamente proporcional a  $D_e$  con  $r=0,769$
- $E_{MH}$  es inversamente proporcional a  $D_e$  con  $r=0,612$
- $D_e$  es inversamente proporcional a PI con  $r=0,853$

En la Figura 3d es posible ver que existe una correlación directa entre la longitud de enlace ( $R_e$ ) y la energía ( $E_{MH}$ ) de los monohidruros. Aquí se puede apreciar que a medida que disminuye la longitud de enlace la energía se hace cada vez menor y por lo tanto el BrH es el monohidruro más estable de todos los del cuarto periodo.

El concepto de que el momento dipolar es el producto de las carga por la multiplicidad se puede corroborar con la correlación directa que presentan la longitud de enlace y el momento dipolar, ver tabla 3. Esta correlación directa entre la longitud de enlace y el momento dipolar y la correlación entre la energía y la longitud de enlace permite suponer que hay una relación directa entre el momento dipolar y la energía. Esta suposición es reforzada con el valor para el factor de correlación  $r=0,703$ .

En la Anexo 1 podemos ver que el BrH tiene una  $\omega_e=2615,3\text{cm}^{-1}$  mientras que el KH una  $\omega_e= 982,6\text{cm}^{-1}$ , y que la longitud de enlace es  $0,816\text{\AA}$  mayor para el KH que para el BrH; por lo tanto se puede decir que a medida que aumenta la longitud de enlace disminuye la frecuencia y como la longitud de enlace es proporcional a la energía, es de esperar que la frecuencia y la energía sean inversamente proporcionales. Esta última relación inversa es apreciable en la tabla 3 y tiene un factor de correlación de  $r=0,846$ .

También, encontramos una correlación inversa entre el momento dipolar y la frecuencia que es consecuente con la correlación inversa que existe entre la longitud de enlace y la frecuencia y la correlación directa entre la longitud de enlace y el momento dipolar (Tabla 3). Además, es importante destacar que una molécula diatómica con una frecuencia de vibración alta requiere una mayor energía para su disociación.

## 4. TRATAMIENTO ESTADÍSTICO

El análisis de componentes principales y el análisis de agrupamientos lo realizamos utilizando la matriz de datos ( $17 \times 7$ ), donde 17 son los monohidruros y 7 las propiedades normalizadas con la (ec. 10).

### 4.1 ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES

Con este análisis obtuvimos siete componentes principales de los que seleccionamos los dos primeros, porque contenían el 78,3% de la información total como se muestra en la Tabla 4.

**TABLA 4:** Varianza total acumulada en las dos primeras componentes principales

Componente Principal	% de varianza acumulada
PC1	60,9
PC2	78,3

En la Tabla 5 mostramos las propiedades que más aportan a cada una de estos componentes principales, PC1 y PC2. Para el PC1 son la frecuencia de vibración ( $\omega_e$ ) con un 22,1%, la energía ( $E_{MH}$ ) con un 19,0% y la longitud de enlace ( $R_e$ ) con un 16,8% de la información total, mientras que para el PC2 son la afinidad electrónica (AE) con un 24,2% y el potencial de ionización (PI) con un 28,8%. Es decir que el PC1 está relacionado con la estructura (conjunto de objetos y sus relaciones [29]) mientras que el PC2 está relacionado con la reactividad química de la molécula.

**TABLA 5:** Aportes de las propiedades fisicoquímicas calculadas a las componentes principales.

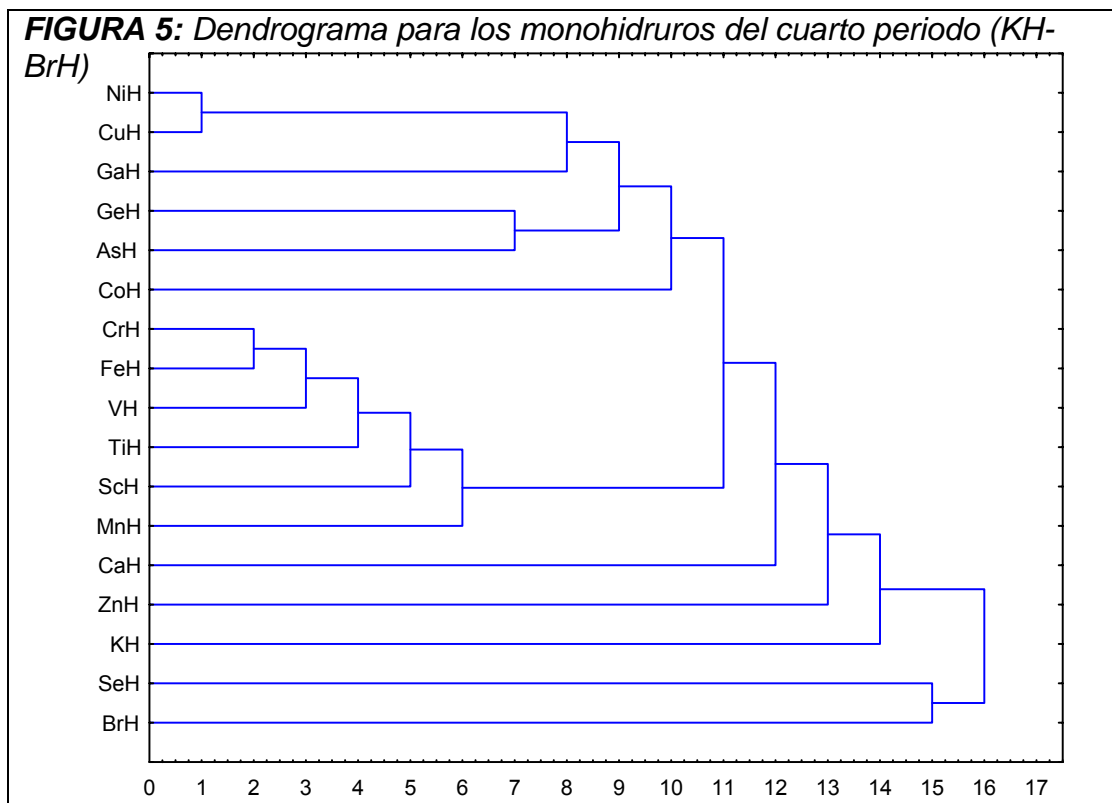
Propiedad	PC1	PC2
$R_e(\text{Å})$	16,8	2,4
$\mu(\text{Debye})$	11,7	20,5
$W_e(\text{cm}^{-1})$	22,1	0,2
$E(\text{eV})$	19,0	3,8
$D_e(\text{eV})$	14,9	20,1
$AE(\text{eV})$	2,9	24,2
$PI(\text{eV})$	12,6	28,8

## 4.2 ANÁLISIS DE AGRUPAMIENTOS

En esta investigación agrupamos los monohidruros del cuarto periodo de acuerdo con las siete propiedades calculadas con el método B3LYP/6-311+G(3df,3pd), con excepción de la propiedades del hidruro de galio las cuales fueron calculadas con el nivel CI/aug-cc-pVTZ y el valor de la afinidad electrónica calculado con el nivel de teoría (MRCI+Q/CBS limit) [13]. Esto se hizo teniendo en cuenta que los agrupamientos dependen de los valores de las propiedades que se usan como descriptores del conjunto de moléculas. Y en el caso del GaH se contaba con datos teóricos de mejor calidad que los nuestros [13].

Para agrupar los monohidruros del cuarto periodo aplicamos análisis de agrupamientos a los 17 monohidruros entre el KH-BrH utilizando como función de similitud la distancia euclidiana y como metodología de agrupamiento la distancia del punto al promedio del conjunto (Unweighted pair-group average) [34]. Es importante destacar que no supusimos clases a priori relacionadas con el carácter del enlace.

El resultado del análisis de agrupamientos es el dendrograma mostrado en la Figura 5.



## 5. ANÁLISIS QUIMIOTOPOLÓGICO

Para la extracción de las clases TSP<sub>n</sub> y de la población geométrica GP<sub>n</sub> utilizamos la metodología descrita por RESTREPO, LLANOS y VILLAVECES [31,32]. Teniendo en cuenta esto, hicimos cortes desde n=1 hasta n=17 del dendrograma de la figura 5, puesto que son 17 los monohidruros comprendidos en Q. Mostramos estos cortes en la Figura 6. Con los valores de TSP<sub>n</sub> y GP<sub>n</sub> calculamos el número de selección S que indica el mayor número de agrupamientos con mayor población.

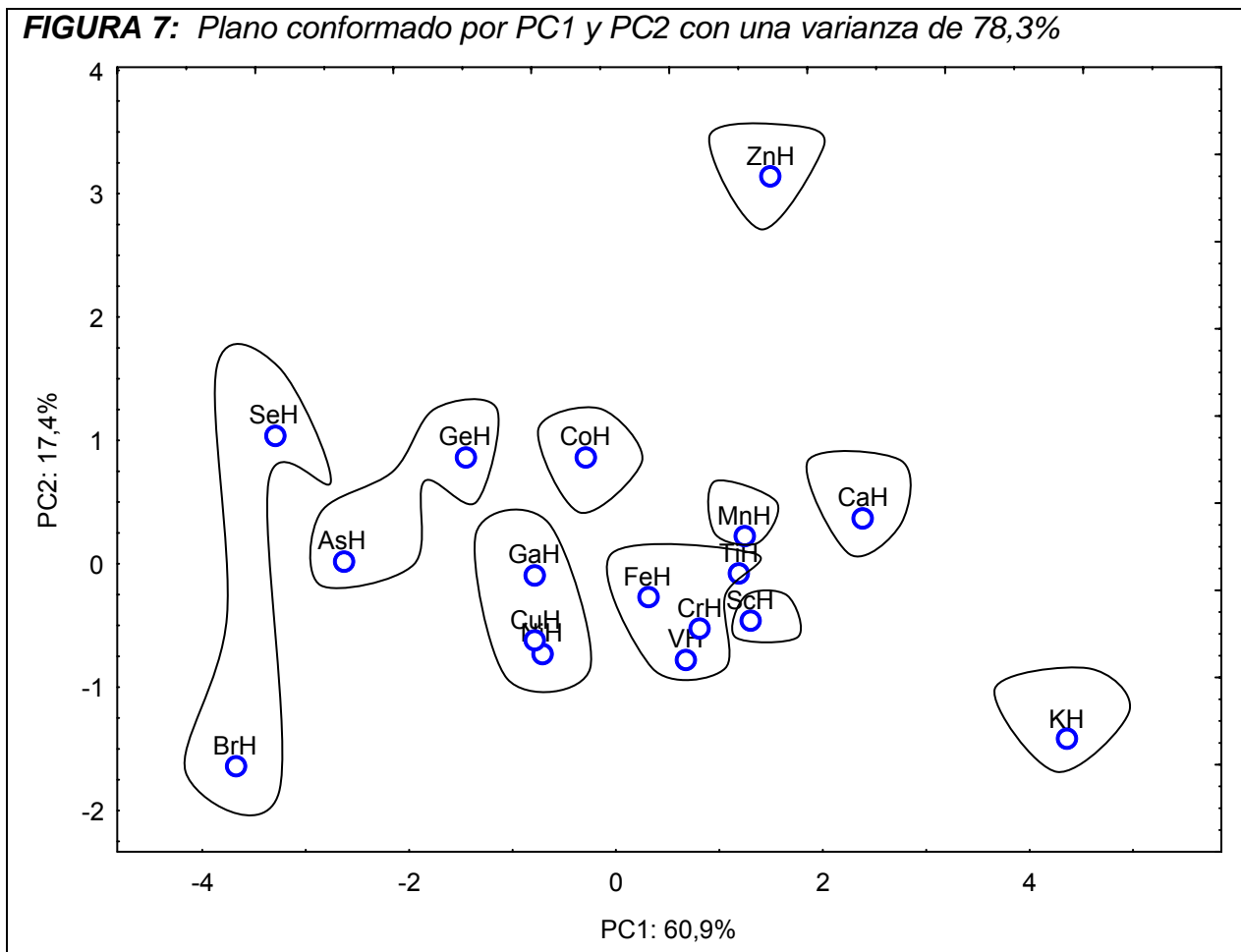
n	TSP <sub>n</sub>	GP <sub>n</sub>	S = TSP <sub>n</sub> × GP <sub>n</sub>
1	17	1×1×1×1×1×1×1×1×1×1×1×1×1×1×1×1×1=1	1×17=17
2	13	2×1×2×1×2×1×1×1×1×1×1×1×2=16	16×13=208
3	11	3×2×1×3×1×1×1×1×1×1×2=36	36×11=396
4	10	3×2×1×4×1×1×1×1×2=48	48×10=480
5	8	5×1×5×1×1×1×1×2=50	50×8=400
6	6	6×6×1×1×1×2=72	72×6=432
7	6	6×6×1×1×1×2=72	72×6=432
8	6	6×6×1×1×1×2=72	72×6=432
9	6	6×6×1×1×1×2=72	72×6=432
10	6	6×6×1×1×1×2=72	72×6=432
11	6	6×6×1×1×1×2=72	72×6=432
12	5	12×1×1×1×2=24	24×5=120
13	4	13×1×1×2=26	26×4=104
14	3	14×1×2=28	28×3=84
15	2	15×2=30	30×2=60
16	2	15×2=30	30×2=60
17	1	17	17×1=17

**FIGURA 6:** Cortes y extracción de clases TSP<sub>n</sub> y población GP<sub>n</sub> del dendrograma de la Figura 9

Escogimos el máximo valor de S (480) obtenido, Figura 6, que corresponde al valor de n=4. Esto quiere decir que construimos la base topológica B<sub>4</sub> a partir de 4-subárboles maximales, de tal forma que fue generada a partir de “ramas” de máximo 4 elementos extraídas del dendrograma de la Figura 5.

$$B_4 = \left\{ \left\{ \text{NiH}, \text{CuH}, \text{GaH} \right\}, \left\{ \text{GeH}, \text{AsH} \right\}, \left\{ \text{CoH} \right\}, \left\{ \text{CrH}, \text{FeH}, \text{VH}, \text{TiH} \right\}, \right. \\ \left. \left\{ \text{ScH} \right\}, \left\{ \text{MnH} \right\}, \left\{ \text{KH} \right\}, \left\{ \text{CaH} \right\}, \left\{ \text{SeH}, \text{BrH} \right\}, \left\{ \text{ZnH} \right\} \right\}$$

La figura 7 muestra el plano que contiene los dos primeros componentes principales que agrupan el 78,3% de la información total del conjunto de los monohidruros y también muestra los agrupamientos obtenidos con la base topológica  $B_4$ .



Los subconjuntos que integran la base topológica  $B_4$  indican que los monohidruros de cobalto, escandio, manganeso, potasio, calcio y zinc son disímiles de los otros monohidruros del cuarto periodo ya que estos no se encuentran agrupados a ningún otro monohidruro del cuarto periodo mientras que existen otros que sí lo hacen, como los monohidruros de germanio y arsénico, entre otros.

Por otra parte también estudiamos la estructura matemática de la clasificación hecha por RAYNER-CANHAM [3]. Según RAYNER-CANHAM [3], los monohidruros del grupo iónico son:  $IBH = \{KH, CaH\}$  los del grupo metálico son:

MBH= {ScH, TiH, VH, CrH, NiH} y los del covalente son: CBH= {GaH, GeH, AsH, SeH, BrH}.

Para los grupos de la clasificación de RAYNER-CANHAM estudiamos las siguientes propiedades topológicas: conjunto adherente, conjunto frontera, conjunto derivado y conjunto interior [31]. La adherencia esta conformada por los elementos del grupo. La frontera y el interior hacen parte de la adherencia. Los elementos que están en el interior comparten algunas propiedades con los elementos de la frontera. Los elementos del interior son aquellos que tienen las propiedades características del grupo.

### **5.1 GRUPO IÓNICO (IBH: IONIC BONDING HYDRIDES)**

CONJUNTO ADHERENTE: {KH, CaH}

CONJUNTO FRONTERA:  $\emptyset$

CONJUNTO DERIVADO:  $\emptyset$

CONJUNTO INTERIOR: {KH, CaH }

### **5.2 GRUPO COVALENTE (CBH: COVALENT BONDING HYDRIDES)**

CONJUNTO ADHERENTE: {NiH, CuH, GaH, GeH, AsH, SeH, BrH}

CONJUNTO FRONTERA: {NiH, CuH, GaH}

CONJUNTO DERIVADO: {SeH, AsH, GeH, CuH, NiH, BrH }

CONJUNTO INTERIOR: {GeH, AsH, SeH, BrH }

### **5.3 GRUPO METÁLICO (MBH: METAL BONDING HYDRIDES)**

CONJUNTO ADHERENTE: {ScH, TiH, VH, FeH, CrH, NiH, CuH, GaH }

CONJUNTO FRONTERA: { TiH, VH, FeH, CrH, NiH, CuH, GaH }

CONJUNTO DERIVADO: {GaH, CuH, TiH, CrH, FeH, VH }

CONJUNTO INTERIOR: { ScH}

Con los resultados obtenidos podemos afirmar que los monohidruros de potasio y calcio tienen un carácter iónico ya que son los únicos monohidruros dentro del conjunto interior con enlace iónico. Los monohidruros de manganeso y zinc según estas propiedades topológicas no pertenecen a ningún grupo como tal, es decir son disímiles de los demás monohidruros del cuarto periodo que coincide con la clasificación de RAYNER-CANHAM.

Los monohidruros del grupo covalente son los monohidruros entre el monohidruro de níquel y el de bromo con excepción del ZnH. Sin embargo, los que pertenecen al conjunto interior del grupo con enlace covalente son los monohidruros de germanio, arsénico, selenio y bromo. Es decir que el CuH y GaH tienen no sólo propiedades de enlace covalente sino también metálico ya que son parte de la frontera tanto del grupo metálico como del covalente.

Un aspecto importante es que casi todos los monohidruros de los elementos representativos del lado derecho de la Tabla Periódica quedan agrupados dentro del grupo covalente. Esto es consecuente con el estudio teórico de los dihidruros de los metales de transición [11] en el que se afirma que el carácter covalente de estos aumenta hacia la derecha y que el ScH es una molécula con enlace iónico.

La clasificación obtenida con el anterior análisis matemático es similar a la obtenida para el grupo covalente por RAYNER-CANHAM con excepción del GaH que queda clasificado en la frontera de los metálicos y los covalentes.

## CONCLUSIONES

Con base en nuestros resultados podemos concluir que:

Los métodos teóricos cuánticos y topológicos son una herramienta matemática poderosa para el estudio químico de los monohidruros del cuarto periodo.

La calidad (validez) de los datos teóricos depende del nivel de teoría seleccionado.

El nivel de teoría B3LYP/6-311+G(3df,3pd) es adecuado para el cálculo de las propiedades fisicoquímicas de los monohidruros del cuarto período; puesto que los valores teóricos obtenidos son similares a los valores experimentales.

Las propiedades calculadas para los monohidruros del cuarto periodo se comportan como función del número atómico del átomo pesado:

Para los elementos representativos la longitud de enlace disminuye al aumentar el número atómico al igual que la energía mientras que la frecuencia aumenta.

La clasificación de los monohidruros del cuarto periodo realizada con base en cálculos teóricos de sus propiedades está acorde con la clasificación de RAYNER-CANHAM realizada con base en datos experimentales.

Los monohidruros de K y Ca se encuentran dentro del grupo iónico

El ScH está en el interior del grupo metálico.

Los monohidruros de Ge, As, Se y Br pertenecen al grupo covalente.

Los monohidruros de Mn y Zn son disímiles de los demás monohidruros del cuarto periodo.

## RECOMENDACIONES

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos se recomienda:

Determinar el mejor nivel de teoría para el cálculo de las propiedades fisicoquímicas de cada monohidruro del cuarto periodo.

Realizar un análisis quimi-topológico para los monohidruros del cuarto periodo utilizando las propiedades calculadas con el mejor nivel de teoría para cada monohidruro, y una comparación con los resultados obtenidos en esta investigación.

Hacer un estudio teórico del tipo de enlace químico para cada uno de los monohidruros del cuarto periodo y hacer una comparación con la clasificación obtenida con el análisis quimi-topológico sugerido anteriormente.

## **ANEXOS**

**ANEXO 1: Propiedades fisicoquímicas para los monohidruros de los elementos representativos del cuarto periodo.**

Monohidruro	Multiplicidad	NEUTRO						CATIÓNICO		Nivel de Teoría	
		$R_e(\text{Å})$	$\mu(\text{Debye})$	$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	$D_e(\text{eV})$	$AE(\text{eV})$	$PI(\text{eV})$	Multiplicidad	Re		
KH	1	2,321	7,749	981,7	1,709	0,253	6,160	2	3,283	B3LYP/DGDZVP	
		2,337	8,050	925,2	1,640	0,301	6,109		3,428	B3LYP/TZVP	
		2,240	7,460	982,6	1,872	0,420	6,319		3,108	B3LYP/6-311+G(3df,3pd)	
		2,372	8,933	963,1	1,065	0,030	5,040		3,507	MP2/DGDZVP	
		2,377	9,289	922,5	1,137	0,083	5,143		3,711	MP2/TZVP	
		2,238	8,224	1005,4	1,527	0,311	5,748		3,138	MP2/6-311+G(3df,3pd)	
		2,394	9,409	903,6	1,289	0,024	5,264		3,507	CCSD(T)/DGDZVP	
		2,388	9,730	882,9	1,362	0,074	5,363		3,711	CCSD(T)/TZVP	
		2,259	8,700	971,9	1,764	0,328	6,719		3,129	CCSD(T)/6-311+G(3df,3pd)	
		2,240**	—	986,6**	—	—	—		—	—	Experimental
CaH	2	1,990	2,915	1285,7	1,959	0,597	5,740	1	1,880	B3LYP/DGDZVP	
		2,171	3,190	1129,6	1,375	0,590	5,972		2,054	B3LYP/TZVP	
		1,984	2,567	1295,2	1,982	0,817	5,731		1,875	B3LYP/6-311+G(3df,3pd)	
		2,067	2,701	1239,5	1,335	0,273	5,395		1,942	MP2/DGDZVP	
		2,160	3,590	1202,3	1,161	0,089	5,578		2,057	MP2/TZVP	
		2,001	2,474	1310,4	1,597	—	—		—	MP2/6-311+G(3df,3pd)	
		2,087	2,886	1174,7	1,254	0,582	5,408		1,965	CCSD(T)/DGDZVP	
		2,175	3,729	1141,0	0,856	0,442	5,345		2,081	CCSD(T)/TZVP	
		—	—	—	—	—	—		—	CCSD(T)/6-311+G(3df,3pd)	
		2,001**	—	1298,4**	—	—	—		—	—	Experimental
GaH	1	1,697	0,297	1543,2	2,924	-1,789	8,550	2	1,711	B3LYP/DGDZVP	
		1,692	0,552	1571,3	2,976	-1,962	8,493		1,692	B3LYP/TZVP	
		1,685	0,544	1565,0	2,986	0,293	8,501		1,684	B3LYP/6-311+G(3df,3pd)	
		1,684	0,034	1602,7	2,389	-1,371	8,020		1,646	MP2/DGDZVP	
		1,649	0,140	1695,2	2,694	-1,581	8,117		1,601	MP2/TZVP	
		—	—	—	—	—	—		—	1,615	MP2/6-311+G(3df,3pd)
		1,701	0,119	1523,1	2,515	-0,200	8,177		1,702	CCSD(T)/DGDZVP	
		1,660	0,090	1637,7	2,843	-0,418	8,282		1,639	CCSD(T)/TZVP	
		—	—	—	—	—	—		—	1,651	CCSD(T)/6-311+G(3df,3pd)
		1,662**	—	1603,9**	—	0,159*****	—		—	—	Experimental
GeH	2	1,615	0,037	1820,5	2,945	1,053	7,818	1	1,603	B3LYP/DGDZVP	
		1,607	0,200	1855,3	2,996	0,847	7,791		1,592	B3LYP/TZVP	
		1,602	0,217	1862,5	3,014	1,251	7,810		1,602	B3LYP/6-311+G(3df,3pd)	
		1,606	0,158	1908,4	2,275	0,943	7,497		1,591	MP2/DGDZVP	
		1,578	0,042	1987,2	2,566	0,722	7,532		1,562	MP2/TZVP	
		1,591	—	—	2,697	1,174	7,570		1,576	MP2/6-311+G(3df,3pd)	
		1,624	0,000	1806,5	2,417	0,898	7,517		1,624	CCSD(T)/DGDZVP	
		1,590	0,032	1910,7	2,727	0,675	7,539		1,573	CCSD(T)/TZVP	
		1,602	0,015	1901,2	—	—	—		1,586	CCSD(T)/6-311+G(3df,3pd)	
		1,587**	—	1900,4**	—	—	—		—	—	Experimental
AsH	3	1,547	0,286	2131,5	2,969	0,836	11,706	2	1,549	B3LYP/DGDZVP	
		1,537	0,223	2154,6	3,025	0,625	11,667		1,540	B3LYP/TZVP	
		1,534	0,142	2169,6	3,058	1,154	11,664		1,538	B3LYP/6-311+G(3df,3pd)	
		1,541	0,415	2166,6	2,144	0,328	11,014		1,539	MP2/DGDZVP	
		1,514	0,364	2240,5	2,439	0,064	11,106		1,513	MP2/TZVP	
		1,523	0,229	2233,9	2,598	0,813	11,233		—	MP2/6-311+G(3df,3pd)	
		1,558	0,287	2052,0	2,295	0,314	11,080		—	CCSD(T)/DGDZVP	
		1,526	0,361	2150,0	2,606	0,053	11,174		—	CCSD(T)/TZVP	
		1,533	0,285	2159,0	2,794	0,803	11,357		—	CCSD(T)/6-311+G(3df,3pd)	
		1,522**	—	2155,5**	—	—	—		—	—	Experimental

\*\* Datos experimentales obtenidos por diferentes autores, reportados por [26] ALDRIDGE, S; Downs, A. Hydrides of the Main-Group Metals: New Variations on an Old Theme. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3305.

\*\*\*\*\* Dato teórico reportado por WOON, D.; BECK, Donald. Ab initio electron affinities of AlH, SiH, GaH, and GeH, including characterization of bound excited states of SiH<sup>-</sup> and GeH<sup>-</sup>. *Chem Phys Lett.* **2001**, 347, 255.

Continuación Anexo 1.

Monohidruro	NEUTRO							CATIÓNICO		Nivel de Teoría
	Multiplicidad	$R_e(\text{Å})$	$\mu(\text{Debye})$	$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	$D_e(\text{eV})$	$AE(\text{eV})$	$PI(\text{eV})$	Multiplicidad	Re	
		1,489	0,670	2352,1	3,323	2,111	9,810		1,505	B3LYP/DGDZVP
		1,475	0,669	2368,9	3,401	2,123	9,808		1,495	B3LYP/TZVP
		1,474	0,505	2365,6	3,446	2,349	9,859		1,494	B3LYP/6-311+G(3df,3pd)
		1,483	0,774	2425,9	2,670	1,815	9,212		1,497	MP2/DGDZVP
		1,456	0,751	2516,0	3,013	1,754	9,261		1,473	MP2/TZVP
SeH	2	1,461	0,629	2510,9	3,185	2,220	9,508	3	1,479	MP2/6-311+G(3df,3pd)
		1,497	0,672	2316,0	2,775	1,732	9,197		1,511	CCSD(T)/DGDZVP
		1,464	0,754	2432,9	3,124	1,680	9,238		1,483	CCSD(T)/TZVP
		1,471	0,624	2431,0	3,303	2,187	—		—	CCSD(T)/6-311+G(3df,3pd)
		—	—	—	—	—	—		—	Experimental
		1,440	1,050	2567,6	3,833	-0,231	11,787		1,472	B3LYP/DGDZVP
		1,424	1,059	2617,8	3,952	-0,237	11,789		1,459	B3LYP/TZVP
		1,424	0,848	2615,3	3,997	-0,171	11,798		1,460	B3LYP/6-311+G(3df,3pd)
		1,437	1,156	2634,5	3,375	-0,218	11,446		1,464	MP2/DGDZVP
		1,407	1,116	2742,4	3,772	-0,708	11,487		1,439	MP2/TZVP
BrH	1	1,413	0,856	2732,9	3,948	-0,485	11,673	2	1,444	MP2/6-311+G(3df,3pd)
		1,446	1,086	2547,5	3,418	-0,377	11,366		1,474	CCSD(T)/DGDZVP
		1,413	1,130	2678,4	3,816	-0,809	11,398		1,445	CCSD(T)/TZVP
		1,419	0,957	2672,7	3,981	-0,514	11,633		1,451	CCSD(T)/6-311+G(3df,3pd)
		—	—	—	—	—	—		—	Experimental

**ANEXO 2: Propiedades fisicoquímicas para los monohidruros de los elementos de transición del cuarto periodo**

Monohidruro	NEUTRO							CATIÓNICO		Nivel de Teoría	
	Multiplicidad	R <sub>e</sub> (Å)	μ(Debye)	ω <sub>e</sub> (cm <sup>-1</sup> )	D <sub>e</sub> (eV)	AE (eV)	PI (eV)	Multiplicidad	Re		
ScH	1	1,764	2,343	1603,8	2,356	-0,499	6,631	2	1,762	B3LYP/DGDZVP	
		1,749	2,210	1623,7	2,332	-1,157	6,481		1,744	B3LYP/TZVP	
		1,751	1,951	1617,3	2,349	-0,196	6,495		1,745	B3LYP/6-311+G(3df,3pd)	
		1,799	2,079	1572,2	1,430	-1,028	5,853		1,809	MP2/DGDZVP	
		1,761	1,835	1676,4	1,805	-1,689	5,978		1,768	MP2/TZVP	
		1,764	1,634	1666,8	1,926	-0,061	6,078		1,775	MP2/6-311+G(3df,3pd)	
		1,833	2,589	1475,0	1,760	-1,153	6,270		1,826	CCSD(T)/DGDZVP	
		1,781	2,006	1611,5	2,127	-1,720	6,304		1,775	CCSD(T)/TZVP	
		—	—	—	—	—	—		—	—	CCSD(T)/6-311+G(3df,3pd)
		—	—	—	—	2,08*	—		—	—	Experimental
TiH	4	1,737	2,566	1602,1	2,514	0,265	6,771	3	1,677	B3LYP/DGDZVP	
		1,752	2,603	1487,3	1,419	27,167	-20,864		1,689	B3LYP/TZVP	
		1,749	2,309	1547,0	2,377	0,465	6,686		1,689	B3LYP/6-311+G(3df,3pd)	
		1,832	2,421	1473,3	1,489	-0,505	6,161		1,744	MP2/DGDZVP	
		1,812	2,604	1486,3	1,707	-0,915	6,069		1,730	MP2/TZVP	
		1,808	—	—	1,891	-0,390	6,230		1,724	MP2/6-311+G(3df,3pd)	
		1,847	2,568	1418,5	1,891	-0,616	6,215		1,765	CCSD(T)/DGDZVP	
		1,816	2,702	1479,6	1,808	-1,142	6,117		1,739	CCSD(T)/TZVP	
		1,809	—	—	—	—	6,300		1,731	CCSD(T)/6-311+G(3df,3pd)	
		—	—	—	—	2,09*	—		—	—	Experimental
VH	5	1,685	2,882	1656,0	3,215	-0,067	7,264	4	1,629	B3LYP/DGDZVP	
		1,692	2,830	1626,1	2,839	-0,627	7,067		1,636	B3LYP/TZVP	
		1,689	2,677	1632,0	2,924	0,174	7,169		1,635	B3LYP/6-311+G(3df,3pd)	
		1,747	2,894	1571,3	1,807	-0,655	8,199		1,705	MP2/DGDZVP	
		1,723	2,667	1600,5	2,060	-0,953	8,155		1,672	MP2/TZVP	
		1,719	—	—	2,182	0,016	—		—	MP2/6-311+G(3df,3pd)	
		1,752	2,859	1531,0	1,803	-0,528	—		—	CCSD(T)/DGDZVP	
		1,721	2,664	1607,4	2,119	-1,000	—		—	CCSD(T)/TZVP	
		1,711	—	—	2,359	0,029	—		—	CCSD(T)/6-311+G(3df,3pd)	
		—	—	—	—	2,13*	—		—	—	Experimental
CrH	6	1,661	3,163	1645,9	2,348	-0,329	7,860	5	1,606	B3LYP/DGDZVP	
		1,659	3,133	1640,7	2,379	-0,337	7,730		1,604	B3LYP/TZVP	
		1,661	3,091	1636,1	2,383	0,295	7,766		1,603	B3LYP/6-311+G(3df,3pd)	
		1,716	4,226	1543,1	1,402	-0,422	—		—	MP2/DGDZVP	
		1,673	4,114	1862,7	1,754	-0,398	—		—	MP2/TZVP	
		1,552	—	—	1,546	—	—		—	MP2/6-311+G(3df,3pd)	
		1,720	4,345	1506,4	1,734	-0,841	—		—	CCSD(T)/DGDZVP	
		1,678	4,152	1622,3	2,065	-0,424	—		—	CCSD(T)/TZVP	
		—	—	—	—	—	—		—	CCSD(T)/6-311+G(3df,3pd)	
		1,656*	—	1581*	1,93*	—	—		—	—	Experimental
MnH	7	1,730	1,291	1516,1	1,613	-0,214	6,812	6	1,595	B3LYP/DGDZVP	
		1,753	1,822	1472,9	1,570	-0,923	6,848		1,611	B3LYP/TZVP	
		1,735	1,090	1507,3	1,703	-0,176	6,979		1,612	B3LYP/6-311+G(3df,3pd)	
		1,789	1,802	1509,5	4,147	—	6,753		1,677	MP2/DGDZVP	
		1,761	2,125	1548,5	4,447	-3,057	6,741		1,642	MP2/TZVP	
		1,740	—	—	3,718	—	—		—	MP2/6-311+G(3df,3pd)	
		1,809	2,093	1412,4	4,149	—	6,705		1,701	CCSD(T)/DGDZVP	
		1,767	2,365	1495,9	4,678	-2,719	6,688		1,655	CCSD(T)/TZVP	
		1,748	—	—	—	—	—		—	CCSD(T)/6-311+G(3df,3pd)	
		1,731*	—	1548*	1,691***	—	—		—	—	Experimental

\*Datos experimentales obtenidos por diferentes autores, reportados por [1] HARRISON, James F. Electronic Structure of Diatomic Molecules Composed of a First-Row Transition Metal and Main-Group Element (H-F). *Chem. Rev.* **2000**, 100, 679.

\*\*\* Datos experimentales obtenidos por diferentes autores, reportados por [27] BARONE, V.; ADAMO, C. First-Row Transition-Metal Hydrides: A Challenging Playground for New Theoretical Approaches. *J. Quantum Chem.* **1997**, 61, 443.

Continuación Anexo 2

Monohidruro	Multiplicidad	NEUTRO						CATIÓNICO		Nivel de Teoría
		R <sub>e</sub> (Å)	μ(Debye)	ω <sub>e</sub> (cm <sup>-1</sup> )	D <sub>e</sub> (eV)	AE (eV)	PI (eV)	Multiplicidad	Re	
		1,554	2,644	1767,8	2,536	-0,225	7,830		1,568	B3LYP/DGDZVP
		1,549	2,243	1729,2	2,118	-0,502	7,440		1,573	B3LYP/TZVP
		1,557	2,579	1738,5	2,309	0,189	7,662		1,574	B3LYP/6-311+G(3df,3pd)
		—	—	—	—	—	—		1,631	MP2/DGDZVP
FeH	4	1,645	1,551	1590,3	—	—	—	5	1,606	MP2/TZVP
		—	—	—	—	—	—		—	MP2/6-311+G(3df,3pd)
		—	—	—	—	—	—		1,649	CCSD(T)/DGDZVP
		1,601	1,505	1554,3	—	—	—		1,634	CCSD(T)/TZVP
		1,551	—	—	—	—	—		—	CCSD(T)/6-311+G(3df,3pd)
		1,589*	—	1827*	1,6*	—	—		—	Experimental
		1,471	2,102	1951,1	1,831	0,847	9,332		2,163	B3LYP/DGDZVP
		1,479	1,768	1847,4	2,225	0,337	7,557		1,527	B3LYP/TZVP
		1,480	2,013	1902,5	1,936	1,136	7,767		1,529	B3LYP/6-311+G(3df,3pd)
		1,608	0,873	2493,8	-0,876	1,088	5,416		1,577	MP2/DGDZVP
CoH	3	1,494	0,979	2415,4	0,615	—	7,967	4	1,549	MP2/TZVP
		1,571	—	—	1,250	1,797	7,058		1,516	MP2/6-311+G(3df,3pd)
		—	—	—	—	—	—		1,592	CCSD(T)/DGDZVP
		—	—	—	—	—	—		—	CCSD(T)/TZVP
		1,490	3,034	2060,8	1,241	—	—		—	CCSD(T)/6-311+G(3df,3pd)
		—	3,034	2060,8	—	—	—		—	—
		1,52*	—	—	2,02****	—	—		—	Experimental
		1,468	2,325	1949,0	2,862	0,033	8,876		1,480	B3LYP/DGDZVP
		1,460	2,221	1947,1	2,844	-0,617	8,488		1,480	B3LYP/TZVP
		1,474	2,438	1921,9	2,840	0,149	8,798		1,485	B3LYP/6-311+G(3df,3pd)
		—	—	—	—	—	—		1,532	MP2/DGDZVP
NiH	2	—	—	—	—	—	—	3	1,525	MP2/TZVP
		—	—	—	—	—	—		1,525	MP2/6-311+G(3df,3pd)
		—	—	—	—	—	—		1,537	CCSD(T)/DGDZVP
		—	—	—	—	—	—		1,625	CCSD(T)/TZVP
		—	—	—	—	—	—		—	CCSD(T)/6-311+G(3df,3pd)
		1,475*	—	2001***	2,73****	—	—		—	Experimental
		1,476	2,443	1889,1	2,713	-0,112	9,626		1,495	B3LYP/DGDZVP
		1,475	2,527	1857,6	2,724	-9,528	9,425		1,506	B3LYP/TZVP
		1,484	2,607	1851,8	2,713	0,407	9,565		1,506	B3LYP/6-311+G(3df,3pd)
		1,509	3,939	1787,4	2,909	-0,447	8,847		1,470	MP2/DGDZVP
CuH	1	1,463	3,228	1916,1	2,397	-0,534	10,089	2	1,378	MP2/TZVP
		1,453	4,024	1959,3	2,579	0,177	10,967		1,364	MP2/6-311+G(3df,3pd)
		1,512	3,943	1761,9	3,068	-0,293	8,690		1,544	CCSD(T)/DGDZVP
		1,483	4,079	1823,9	2,520	-0,452	8,807		1,488	CCSD(T)/TZVP
		1,486	4,088	1816,4	2,642	0,291	9,464		1,468	CCSD(T)/6-311+G(3df,3pd)
		1,463*	—	1941*	2,75****	—	—		—	Experimental
		1,667	0,805	1350,2	0,800	0,070	7,911		1,541	B3LYP/DGDZVP
		1,641	0,994	1417,2	0,940	0,407	7,848		1,537	B3LYP/TZVP
		1,621	0,526	1515,2	1,001	0,761	0,692		1,536	B3LYP/6-311+G(3df,3pd)
		1,643	1,035	1551,5	0,562	-0,452	7,340		1,558	MP2/DGDZVP
ZnH	2	1,594	1,215	1669,7	0,888	-0,171	7,369	1	1,522	MP2/TZVP
		1,523	—	—	0,918	—	7,700		1,510	MP2/6-311+G(3df,3pd)
		1,669	1,406	1420,3	0,544	-0,318	7,412		1,580	CCSD(T)/DGDZVP
		1,620	1,510	1550,5	0,833	-0,033	7,395		1,544	CCSD(T)/TZVP
		—	—	—	—	—	—		—	CCSD(T)/6-311+G(3df,3pd)
		1,594**	—	1615,7**	—	—	—		—	Experimental

\*Datos experimentales obtenidos por diferentes autores, reportados por [1] HARRISON, James F. Electronic Structure of Diatomic Molecules Composed of a First-Row Transition Metal and Main-Group Element (H-F). *Chem. Rev.* **2000**, 100, 679.

\*\* Datos experimentales obtenidos por diferentes autores, reportados por [26] ALDRIDGE, S.; Downs, A. Hydrides of the Main-Group Metals: New Variations on an Old Theme. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3305.

\*\*\* Datos experimentales obtenidos por diferentes autores, reportados por [27] BARONE, V.; ADAMO, C. First-Row Transition-Metal Hydrides: A Challenging Playground for New Theoretical Approaches. *J. Quantum Chem.* **1997**, 61, 443.

\*\*\*\* [28] FISCHER, E.; ARMENTROUT, P. Reaction of Co<sup>+</sup>, Ni<sup>+</sup> and Cu<sup>+</sup> with Cyclopropane and Ethylene Oxide. Metal-Methylidene Ion Bond Energies. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 1674.

**ANEXO 3: Energía de los monohidruros del cuarto periodo.**

Nivel de teoría	Monohidruros del cuarto periodo							
	NiH	CuH	ZnH	GaH	GeH	AsH	SeH	BrH
B3LYP/DGDZVP	-41049,6121164	-44645,8929205	-48423,8314886	-52380,3622604	-56518,8304606	-60841,6966132	-65349,5907632	-70046,4523524
B3LYP/TZVP	-41057,6597051	-44655,3086526	-48433,3382245	-52392,1078760	-56530,8826240	-60854,1338771	-65362,5451149	-70059,9533068
B3LYP/6-311+G(3df,3pd)	-41056,0228141	-44653,6264107	-48430,8746801	-52391,1328519	-56529,9339310	-60853,2311254	-65361,7048429	-70059,1310614
MP2/DGDZVP	-	-44600,9744729	-48379,1170290	-52334,6191213	-56473,1073916	-60795,9315156	-65303,1867366	-69999,5405356
MP2/TZVP	-	-44618,9699261	-48396,1174533	-52351,3938115	-56489,9408091	-60812,9726108	-65320,6496820	-70017,6373487
MP2/6-311+G(3df,3pd)	-	-44622,8623819	-48399,5523349	-	-56486,1138233	-60809,5613529	-65317,8250173	-70015,0612175
CCSD(T)/DGDZVP	-	-44601,5339921	-48379,5635451	-52335,1910456	-56473,7176112	-60796,4974537	-65303,7231464	-69999,9645707
CCSD(T)/TZVP	-	-44618,1151512	-48395,6998560	-52351,8806065	-56490,4669036	-60813,4510442	-65321,1153839	-70017,9959820
CCSD(T)/6-311+G(3df,3pd)	-	-44621,6924526	-	-	-56486,7487741	-60810,2218131	-65318,5560358	-70015,7479299

Nivel de teoría	Monohidruros del cuarto periodo								
	KH	CaH	ScH	TiH	VH	CrH	MnH	FeH	CoH
B3LYP/DGDZVP	-16337,2893392	-18450,1614931	-20709,7496704	-23123,6172444	-25696,4369230	-28430,9372108	-31328,3815795	-34394,8238979	-37633,2311714
B3LYP/TZVP	-16339,2698435	-18451,8848113	-20712,7238541	-23099,5016091	-25700,2972329	-28435,4488628	-31334,0680777	-34400,8597861	-37640,3317243
B3LYP/6-311+G(3df,3pd)	-16339,5298079	-18452,4894882	-20712,5071944	-23126,7325418	-25699,9149243	-28434,8128698	-31333,1972897	-34399,9131175	-37638,9755969
MP2/DGDZVP	-16314,8730610	-18426,6350904	-20683,8063966	-23095,6223747	-25666,2628833	-28398,8809928	-31295,8940585	-	-37592,3148386
MP2/TZVP	-16317,7031703	-18429,4136940	-20688,0648786	-23100,4850112	-25672,0476722	-28405,8517975	-31304,1848340	-34367,9082611	-37605,4524661
MP2/6-311+G(3df,3pd)	-16324,0391086	-18436,5118197	-20687,9872567	-23100,6126479	-25672,2568926	-28405,9041523	-31304,5744431	-	-37607,0832403
CCSD(T)/DGDZVP	-16315,0969666	-18426,8275590	-20684,5253746	-23096,2647348	-25666,6492680	-28399,2993003	-31296,1683680	-	-
CCSD(T)/TZVP	-16317,9241019	-18429,4328797	-20688,7222532	-23101,2008301	-25672,5590841	-28406,3323941	-31304,5904235	-34368,5826664	-37606,4893875
CCSD(T)/6-311+G(3df,3pd)	-16325,0097329	-	-	-23101,2662919	-25672,8976010	-	-31305,0875747	-34369,7623777	-

## BIBLIOGRAFÍA

- 
- [1] HARRISON, J. Electronic Structure of diatomic molecules composed of a first-Row transition metal and main group element (H-F). *Chem. Rev.* **2000**, 100, 679.
- [2] GREENWOOD, A.; EARNSHAW, A. Chemistry of the elements. Second edition. Butterworth/Heinemann: Oxford, **1997**.
- [3] RAYNER-CANHAM G.; OVERTON, T. Descriptive Inorganic Chemistry. Third Edition. W. H. Freedman and Company: New York, **2002**.
- [4] POPLE, J.; HENRE, W.; RADOW, L.; SCHLEYER, P. Ab Initio Molecular Orbital Theory. John Wiley & Sons: New York, **1976**.
- [5] HANNA, M. Mecánica Cuántica para Químicos. Fondo Educativo Interamericano. México, **1985**.
- [6] FORESMAN, J.; FRISCH, E. Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods. Second Edition: U.S.A., **1996**.
- [7] SZABO, A.; OSTLUND, N. Modern Quantum Chemistry. Dover Publications, Inc: Mineola, New York, **1982**.
- [8] DIRAC, P.A.M. Quantum Mechanics of Many-Electron Systems. Pro. Roy. Soc: London, **1929**.
- [9] KOHN, W.; HOHENBERG, P. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* 1964, 136, 864.
- [10] Gaussian 03, Revision B.05, FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEI, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; MONTGOMERY, J. A.; VREVEN, Jr. T.; KUDIN, K. N.; BURANT, J. C.; MILLAM, J. M.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.; BARONE, V.; MENNUCCI, B.; COSSI, M.; SCALMANI, G.; REGA, N.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; KLENE, M.; LI, X.; KNOX, J. E.; HRATCHIAN, H. P.; CROSS, J. B.; ADAMO, C.; JARAMILLO, J.; GOMPERTS, R.; STRATMANN, R. E.; YAZYEV, O.; AUSTIN A. J.; CAMMI, R.; POMELLI, C.; OCHTERSKI, J. W.; AYALA, P. Y.; MOROKUMA, K.; VOTH, G. A.; SALVADOR, P.; DANNENBERG, J. J.; ZAKRZEWSKI, V. G.; DAPPRICH, S.; DANIELS, A. D.; STRAIN, M. C.; FARKAS, O.; MALICK, D. K.; RABUCK, A. D.; RAGHAVACHARI, K.; FORESMAN, J.; B. ORTIZ, J. V.; CUI, Q.; BABOUL, A. G.; CLIFFORD, S.; CIOSLOWSKI, J.;

---

STEFANOV, B. B.; LIU, G.; LIASHENKO, A.; PISKORZ, P.; KOMAROMI, I.; MARTIN, R. L.; FOX, D. J.; KEITH, T.; AL-LAHAM, M. A.; PENG, C. Y.; NANAYAKKARA, A.; CHALLACOMBE, M.; GILL, P. M. W.; JOHNSON, B.; CHEN, W.; WONG, M. W.; GONZALEZ, C. AND POPLE, J. A. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003

[11] PLATTS, J. Theoretical electron densities in transition metal dihydrides. *J. Mol. Struct. (Theochem)*. **2001**, 545, 111.

[12] MAGNUSSON, E.; PETRIE, S. Classical versus Nonclassical Covalent Bonding between the Metal Hydride Radicals MH and M'Hj. *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 6882.

[13] WOON, D.; BECK, Donald. Ab initio electron affinities of AlH, SiH, GaH, and GeH, including characterization of bound excited states of SiH<sup>-</sup> and GeH<sup>-</sup>. *Chem Phys Lett*. **2001**, 347, 255.

[14] SQUIRES, R. Correlation of Electron and Hydrogen Atom Binding Energies for Transition-Metal Atoms. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 4385.

[15] KOSEKI, S.; ISHIHARA, Y.; UMEDA, H.; FEDOROV, D.; GORDON, M. Dissociation Potential Curves of Low-Lying States in Transition Metal Hydrides. I. Hydrides of Group 4. *J. Phys. Chem. A*. **2002**, 106, 785.

[16] GUSE, M. Perturbation calculation of atomic correlation energies for the first transition period. *Chem. Phys. Lett.* **1979**, 61, 526.

[17] FUENTEALBA, P.; SAVIN, A. Electronic Structure and Bonding of the Ground State of Alkaline-Earth-Metal Monoxides and Carbides. *J. Phys. Chem. A*. **2000**, 104, 10882.

[18] JURSIĆ, B. High level of ab initio and hybrid density functional theory study of electron affinities for some multi-spin diatomic molecules. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1998**, 453, 149.

[19] COOKE, S.; GERRY, M.; CHONG, D. The calculation of field shift effects in the rotational spectra of heavy metal-containing diatomic molecules using density functional theory: comparison with experiment for the Tl-Halides and Pb-chalcogenides. *J. Chem. Phys.* **2004**, 298, 205.

- 
- [20] VENTURA, O.; KIENINGER, M.; CERNUSAK, I. An analysis of dipole polarizabilities using density functional theory: N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, F<sup>-</sup> and HF. *J. Molec. Struct.* **1997**, 436, 489.
- [21] ROOS, B.; LINDH, R.; MALMQVIST, P.; VERYAZOV, V.; WIDMARK, P. Main Group Atoms and Dimers Studied with a New Relativistic ANO Basis Set. *J. Phys. Chem. A.* **2004**, 108, 2851.
- [22] YANG, X.; LIN, M.; ZOU, W.; ZHANG, B. DFT study on the ground and the first excited states of gallium monohalides. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 362, 190.
- [23] JANKOWSKI, K.; NOWAKOWSKI, K.; SLUPSKI, R.; FLORES, J. Application of Accurate MP2 Energies for Closed-Shell Atoms in Examinations of Density Functional for 3d<sup>10</sup> Electron Ion. *Journal of Quantum Chemistry.* **2004**, 99, 277.
- [24] MARTIN, Richard. Electron Correlation in the Nickel Atom. *Chem. Phys. Lett.* **1980**, 75, 290.
- [25] TRUCKS, G.; RAGHAVACHARI, K. Highly correlated systems. Excitation energies of first row transition metals Sc-Cu. *J. Chem Phys.* **1989**, 91, 1062
- [26] ALDRIGE, S; Downs, A. Hydrides of the Main-Group Metals: New Variations on an Old Theme. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3305.
- [27] BARONE, V.; ADAMO, C. First-Row Transition-Metal Hydrides: A Challenging Playground for New Theoretical Approaches. *J. Quantum Chem.* **1997**, 61, 443.
- [28] FISCHER, E.; ARMENTROUT, P. Reaction of Co<sup>+</sup>, Ni<sup>+</sup> and Cu<sup>+</sup> with Cyclopropane and Ethylene Oxide. Metal-Methylidene Ion Bond Energies. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 1674.
- [29] POTTER, M. Set Theory and Its Philosophy: A Critical Introduction. Oxford University Press (March 1, **2004**), Oxford, p. 84.
- [30] VILLAVECES, J. L. Química y Epistemología, una relación esquivada. *Rev. Colomb. Filosofía Cienc.* **2000**, 1, 9-26.
- [31] RESTREPO, G.; MESA, H.; LLANOS, E.; VILLAVECES, J. Topological Study of the Periodic System. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2004**, 44, 68.

---

[32] RESTREPO, G.; LLANOS, E. J.; VILLAVECES, J. L. Trees (Dendrograms and Consensus Trees) and their topological information, in: Basak, S.; Sinha, D. K. (Ed.), Proceedings of the Fourth Indo-US Workshop on Mathematical Chemistry, University of Pune, Pune, India, **2005**, pp. 39-62.

[33] GEERLINGS, P.; DE PROFT, F.; LANGENAEKER, W. Conceptual density functional theory. Chem.. Rev. **2003**, 103, 1793.

[34] RENCHER, A. Methods multivariable analysis. Second edition. Wiley series in probability and statistics: USA, **2002**