

3. Lerroko elementu ez-alkalinoen cluster-ak. Fosforo katioiaren kimika

(Lineal clusters of non-alchalyne elements.
Chemistry of the phosphorus cation)

López, Xabier; Ugalde, Jesus M.

Euskal Herriko Unibertsitatea

Kimika Fakultatea

P. K. 1072. 20080 Donostia

BIBLID [1137-4411 (1997), 4; 301-319]

Lan honetan P⁺ katioiaren kimikari buruzko zenbait ikerketa teoriko egin dira. Horrela, P⁺ katioiaren erreaktibitatea aztertu dugu, bere oinarriko triplete egoeran (³P), zenbait molekula hidrogenadunen aurrean SH₂, C λ H eta FH alegia. Izarrarteko baldintzepetan posible diren erreakziobideak diskutitu ditugu ere. Bigarren atalean, P⁺-k sor ditzakeen ioi-molekula konplexuak aztertu ditugu. Oraingoan bai triplete eta bai singlete spin egoerak kontutan hartu ditugu. Ikerketa hauen bidez, cluster hauen geometriak eta lotura energiak aurkitu eta ioi-molekula lotura mekanismoak karakterizatu ditugu, karga dentsitatearen (ρ) analisis topologikoaz baliatuz. Azkenik, P⁺-aren dioxidoen analisi teorikoa egin dugu.

Giltz-Hitzak: Errakikalak. Fosforoaren erreaktibitatea.

En este trabajo se recogen diversos estudios teóricos realizados sobre la química del catión P⁺. Así, se han estudiado la reactividad del catión P⁺ en su estado fundamental triplete ³P frente a las moléculas hidrogenadas de capa cerrada SH₂, C λ H y FH, determinando aquellos mecanismos de reacción posibles bajo condiciones interestelares. En un segundo apartado discutimos la estabilidad de los complejos ión-molécula que puede formar el catión P⁺, tanto en el estado triplete ³P como en el primer estado excitado singlete ¹D. Hemos hecho un especial énfasis en propiedades de los clusters tales como geometrías y energías de enlace. Además, el mecanismo de enlace es discutido en función de la teoría topológica de la densidad de carga, ρ . Por último, se realizó un análisis detallado de distintos dióxidos del catión P⁺.

Palabras Clave: Radicales. Reactividad del fósforo.

Dans ce travail on réunit plusieurs études développées sur la chimie du cation P⁺. Ainsi donc, on a étudié la réactivité du cation P⁺ dans son état fondamental triplet 3P par rapport aux molécules hydrogénées SH₂, C λ H et HF, en déterminant les mécanismes de réaction possibles sous des conditions interstellaires. Deuxièmement on traite la stabilité des complexes ion-molécule qui peut constituer le cation P⁺, tant dans l'état triplet ³P que dans le premier état excité singlet ¹D. On a mis en relief les propriétés des clusters telles que la géométrie et l'énergie de liaison. En plus, le mécanisme de liaison est présenté en fonction de la théorie topologique de la densité de charge, ρ . Finalement, on a fait l'analyse détaillée des différents dioxydes du cation P⁺.

Mots Clés: Radicaux. Réactivité du phosphore.

I. SARRERA

Lan honetan gas fasean dagoen fosforo katioiaren kimikari buruzko zenbait ikerketa teorioko egin dira. Ikerketa teoriko hauek hiru sailetan bana daitezke

- P^+ -aren Izarrarteko Kimiketaz aritzen direnak.
- P^+ -aren kluster ioniko edo ioi-molekula konplexuak analizatzen dituztenak.
- P^+ -ak eraturako zenbait dioxidoren egituren analisisa.

Txosten hau goiko hiru zatietan banatu dugu. Orain zati bakoitza garatuko dugu.

II. P^+ (3P)-AREN IZARRARTEKO KIMIKA

Izarrarteko espazioan, gasa eta hautsez osatutako hodeiak aurkitzen dira¹. Hodei hauei *izarrarteko hodeiak* esaten zaie eta bi motatan sailkatzen dira. Hodei difusoak, hauetan izarraren argi ikusgarriak sartzerik badu eta ondorioz, gas gehiena atomikoa da. Bestalde, hodei dentso edo ilunak ditugu, zailtasun gehiago aurkezten dutenak argia sar dadin. Hodei dentsoetan molekula ugari detektatu dira, bai organiko eta ezorganikoak eta batzuk nahiko konplexuak. Molekula hauen sintesia hodeian bertan gertatzen da. Hodei hauetako baldintza fisikoak kontsideratuz (temperatura eta dentsitate txikiak), prozesu kimiko posible bakarrak prozesu bimolekular exotermiko eta energia langa gabekoak dira. Honelako baldintzak bete ditzakeen prozesu kimiko mota bat ioi-molekula erreazioak dira². Ioiak nahiko erraz sor daitezke izarrarteko hodeietan, zeren eta izpi kosmiko eta izar izpiak ioniza bait ditzakete hodeietan dauden atomoak. Ondoren, ioi hauek molekula neutro batekin erreazioa dezakete ioi-molekula erreazio baten bidez.



Azkenik, eraturako espezie ionikoak neutralizazio erreazioak paira ditzakete, elektroio askeekin batez ere (elektroio errekonbinazio disoziatiboa), detektatutako espezie neutroak eratur.

Eskema orokor honetan, ioi-molekula erreazioek oso paper garrantzizkoa jokutzen dute. Ionizazio eta neutralizazio prozesuak oso prozedura eraginkorrak dira; ordea, ioi-molekula erreazioak ez beti. Honek erreazioaren exotermizitateaz eta erreazioibideen energia langaz dependatzen du. Ioi-molekula erreazio baten exotermizitate eta langak determinatzeko, berari dagokion potentzial gainazala ikertzen da, horrela, izarrarteko baldintzapetan gerta daitezkeen erreazioak eta beraien bideak determina daitezke.

Orain dela urte gutxi, lehenengo fosforodun molekula^{3,4} (PN) detektatua izan zenetik izarrarteko hodei batean, P^+ -aren izarrarteko kimikaren interesa berpiztu da. Ikerketa esperimentalek⁵⁻⁷ fosforo katioiak hidridoekin erreazionatzeko duen joera azpimarkatu dute. Hau dela eta, gure ikerketa taldean, fosforo katioiaren ioi-molekula erreazioen ikerketa teorikoari ekin diogu⁸⁻¹⁵. Lan honetan fosforo katioiak, bere oinarriko egoeran (P^0), SH_2 eta XH hidridoekin ($X=Cl, F$) sortzen dituen erreazioak tratatu ditugu¹⁶⁻¹⁷. Dagozkien energiaren potentzial gainazalak aztertu eta puntu estazionarioen energia erlatiboak determinatu ditugu, beti erreaktiboekiko. Orain kasu bakoitzaz arituko gara.

II.1. P^+ eta SH_2 -aren Arteko Erreazioa

Komentatu dugunez, helburu nagusia ρ eta SH_2 -aren arteko erreazioibide desberdinen entalpia aldaketak eta aktibazio langak estimatzean datza. Bi (HPS)⁺ isomero ditugunez, hiru erreazio posible ditugu.



Kasu bakoitzean, bi erreakziobide desberdinetan pentsa dezakegu, biak PSH_2^+ ioi-molekulatik hasten direnak.

HPS⁺-aren Eraketa

HPS^+ espeziearen eraketarako hurrengo bi bide hauek onar ditzakegu:

- a) $HPSH^+$ -erako isomerizazioa eta ondoren sufreaki lotuta dagoen hidrogenoaren kanporaketa.



- b) H_2PS^+ -erako isomerizazioa eta ondoren hidrogeno atomo baten kanporaketa



PSH⁺-aren Eraketa

PSH^+ espeziearen eraketarako hurrengo bi bide hauek onar ditzakegu:

- a) $HPSH^+$ -erako isomerizazioa eta ondoren fosforoari lotutako hidrogenoaren kanporaketa.



- b) PSH_2^+ ioi-molekulatik hidrogenoaren kanporaketa.



PS⁺-aren Eraketa

PS^+ espeziearen eraketarako hurrengo bi bide hauek onar ditzakegu:

- a) -tik hidrogeno molekula bat kanporatu.



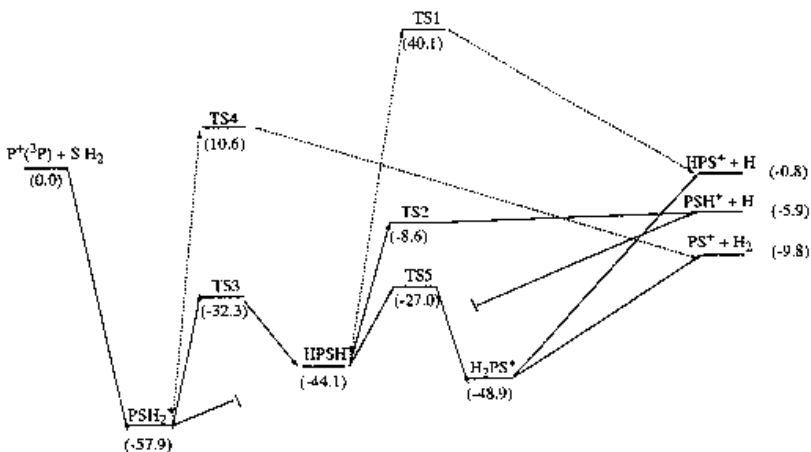
- b) H_2PS^+ -erako isomerizazioa eta ondoren hidrogeno molekularren kanporaketa.



Erreakziobide guzti hauen bitartekariak eta trantsizio egoerak karakterizatzeari ekin diegu, bere energia erlatiboak kalkulatu¹⁶. Ez ditugu TS6, TS7 eta TS8 trantsizio egoerarik aurkitu. Erreakzio koordinatuen kalkuluak egin ondoren, dagozkien prozesuak trantsizio egoera

gabekoak direla esan dezakegu. Beste puntu estazionario guztiak, bai trantsizio egoerak bai bitartekariak karakterizatu ditugu eta emaitzak 1. irudian azaltzen dira.

Orokorrean, zera esan dezakegu SH_2 -ari dagokionez, PSH^+ eta HPS^+ eraketak pixkat exotermikoa da (~ 2 kcal/mol), PS^+ eraketa exotermizitate handiagoa duelarik (~ 8 kcal/mol). Azken hau ere karga-transferentzi prozesuarena ($P + SH_2$, ~ 6 kcal/mol) baino exotermikoa da. PSH^+ -aren kasuan, energia langarik ez duten bi erreakziobide desberdin proposatu ditugu (2a eta 2b). Beste bi produktuentzat, HPS^+ eta PS^+ , badago SH_2 bat energia langarik ez duena (1b eta 3b). Horrela, gure kalkulu teorikoetan oinarriturik, P^+ eta SH_2 direlakoan arteko erreakzioa izarrarteko baldintzapetan posiblea dela esan dezakegu, eta ondorioz, P-S lotura duten konposatuen jatorria izan daiteke.



1. Irudia: Triplete gainazaleko $[H_2PS]^+$ espeziarentzat MP4/MC-311G** + ZPVE energia erlatiboak (kcal/mol-etan). ZPVE zuzenketak HF/6-31G** mailan kalkulatu dira¹⁸.

P^+ eta XH -aren arteko Erreakzioa ($X = Cl, F$)

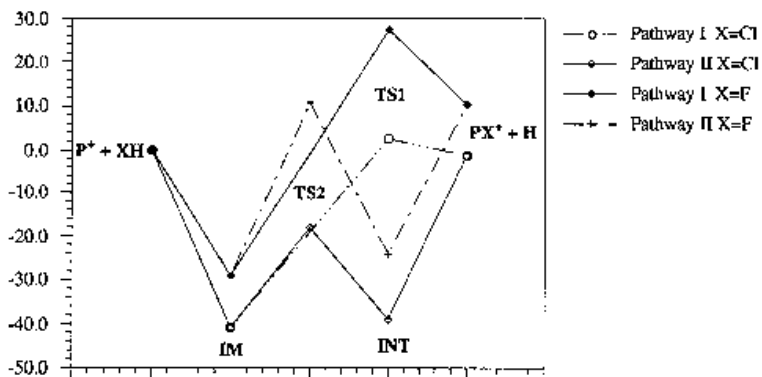
Emaitzak 2. irudian laburtzen dira¹⁷. Energia txikieneko produktuak disoziazio espezieak hauek dira: $PX^+ + H$. Disoziazio produktu hauetara ailegatzeko bi erreakziobide daude. Bietan, lehenengo pausu batean eta trantsizio egoera batetik pasatu gabe, P^+XH ioi-molekula (IM) konplexua eratzen da. Hemendik produktuetara ailegatzeko bi posibilidade ditugu. Lehenengoan (I Bidea) hidrogenoa X-tik kanporatzen da, PX^+H (TS1) trantsizio egoeratik pasatuz. Bigarren posibilidadea (II Bidea) ez da hain zuzena. Lehendabizi hidrogenoaren transposizio bat gertatzen da TS2 trantsizio egoeratik pasatuz eta $(HPX)^+$ biterkaria (INT) lortuz. Gero, hemendik hidrogenoa kanporatzen dugu; azken pausu hau Cl eta F -arentzat trantsizio egoerarik gabe gertatzen dela ikusi dugu. 2. irudian bi erreakziobide hauek azaltzen dira Cl eta F -arentzat. Ikus dezakegunez, P^+FH erreakzioak ez du bide exotermikorik aurkezten, ondorioz, izarrarteko baldintzapetan ioi-molekula erreakzio hau termodinamikoki debekatuta dago. ClH -aren kasuan, $PX^+ + H$ disoziazioa exotermikoa da, nahiz eta kalkulaturako exotermizitatea txi-

kiegia izan ondorio zehatzak ateratzeko. Bai F eta Cl -aren kasuetan, II bidea lagundua dago I bidearekiko, eta Cl -aren kasuan erreaktibide honen TS2-ak errektiboak baino energia txikiagoa aurkezten du. Ondorioz bide honek



ez du energia langarik eta orduan ez dago zinetikoki debekatuta izarrarteko baldintzapetan. Beraren gaitasuna benetan exotermikoa izaten edo ez izaten datza.

Guzti hau kontutan hartuz, esan dezakegu $P^+ + ClH$ ioi-molekula erreakzioa PCl konposatuen jatorria izan daitekeela izarrarteko ingurunean, $P^+ + FH$ erreakzioa PF konposatuen jatorria ez delarik.



2. Irudia: $(PCH)^+$ tripletearen gainazaleko puntu estazionarioen QCISD(T)/6-311G(d,p), MP2/6-311G(d,p) energia erlatiboak. ZPVE zuzenketa MP2/6-311G(d,p) mailan kalkulatu dira¹⁸.

II.2. ONDORIOAK

Lan honetan SH_2 , ClH eta FH hidridoentzat azaldu diren emaitzak^{16,17} eta lehen ikerketa talde honetan estudiatutakoekin⁸⁻¹¹ batera hurrengo ondorioak atera daitezke.

- Lehenengo lerroko hidridoaren kasuan, $PXN_{2-1}^+ + H$ disoziazio produktuak termodinamikoki produktu egonkorrenak ziren bitartean bigarren lerroko hidridoaren kasuan, bide exotermiko gehiago daude eta $PXN_{2-1}^+ + H$ disoziazio produktuek (posible direnean) energia gutxiago dute $PXN_{2-1}^+ + H$ espezieek baino.
- Erreakzio bide guztietan PXN_0^+ ioi-molekula konplexua eratzen da erreakzioaren lehenengo pausu batean, inongo trantsizio egoeratik pasatu gabe. Ioi-molekula konplexu hauek energia gutxieneko puntu estazionarioak dira triplete gainazalean, bere D_0 nahiko handiak direlarik. Konplexu hauen eraketan energia sobera bat ematen zaio siste-

mari. Sobera honek erreakziobidearen ondorengo energia langak gainditzeko erabiltzen da. Horrela, ioi-molekula konplexuaren egonkortasuna handiagoa den heinean energia langarik gabeko erreakziobide exotermiko bat izateko posibilitate gehiago dago.

- Orokorrean, kasu gehienetarako (SH_2 -aren salbuespenarekin) hidrogenoaren kanporaketa X-tik zinetikoki debekatua dago; ordea, II erreakziobidea, hots, lehendabizi X-etik P-era hidrogenoaren transposizioa eta gero hidrogenoaren kanporaketa P-etik, nahikoa erraztuta dago.

Ikusi dugunez, **PAV** ioi-molekula konplexuen ezaugarri eta propietateak oso garrantzikoak dira P^+ ioiaren gas-faseko kimika ulertzeko. Horregatik konplexu hauen egonkortasunaren deskripzio egoki bati eta beraien lotura naturaren karakterizazio zehatz bati ekin diegu. Hurrengo atalean lanaren zati hau laburtuko dugu.

III. P^+ (3P , 1D)-AREN KLUSTERRAK

III.1. Sarrera

Kluster ionikoak molekulen agregazioak dira ioi baten inguruan. Klusterrak kimikaren zenbait arlotan garrantzia du^{19,20}, esate baterako, ioien gas-faseko kimikan, atmosferan gertatzen den kimikan, nukleazio eta solbatazio fenomenoetan edota zenbait prozesu katalitikotan. Honetaz aparte, kluster ionikoak gas eta kondentsatutako faseen arteko konposatuak direla onar daiteke, eta horrela, beraien ikerketak bi fase hauen arteko kimikaren desberdintasunak ulertzeko erabilgarriak dira.

Kluster ionikoak estudiatzeko zenbait teknika esperimental erabili dira^{19,21-25}. Normalki teknika hauek masa espektrometriaren teknikan oinarritzen dira. Ezagunenak presio altuko masa espektrometria (HPMS, High Pressure Mass Spectrometry) eta talkez eragindako disoziazioa (CID, Collision Induced Dissociation) dira. Bi teknika hauen bitartez ioi-molekula disoziazio energiak kalkula daitezke. Gaur egun, datu esperimental ugari daude zenbait ioi eta zenbait klusterren tamainarentzat. Zenbait ezaugarri interesgarri azpimarka daitezke. Klusterren tamainak ioi-molekula loturaren energian eragin handia du. Tamaina txikietan disoziazio energiak (D_0) asko aldatzen dira ioiaren arabera. Tamaina handiagoetan aldaketak askoz ere txikiagoak dira eta D_0 delakoaren balore batera konbergitzen dute. Honek aurreratu digu tamaina txikiko klusterrean lotura mota ugari aurki ditzakegula, eta klusterrak hazten direnean, lotura izaera berdina batera jokatzen dutela.

Esan dugunez, tamaina txikietan ioiaren natura garrantzi handikoa da. Orokorrean geruza itxiko ioiek (Li^+ , Na^+ , K^+) lotura elektrostatikoak aurkezten dituzte nagusiki²⁶, eta horrela beren disoziazio energiak ioiaren tamainarekin inbertsoki handitzen dira (ioia txikiagoa denean, ioi-multipoloak gertuago baitaude). Geruza irekiko ioietan elektrostatikatik aparte beste mekanismo batzuek garrantzia har dezakete. Adibidez, Pb^+ eta Bi^+ direlakoentzat²⁷⁻²⁹ disoziazio energiak handiagoak dira arrazoi elektrostatikoak erabiliz espero zitezkeenak baino. Hori kobalenti maila baten keinua da. Bestalde, Mg^+ eta Al^+ direlakoentzat³⁰⁻³⁵ balentzi elektroien polarizazioak paper garrantzizkoa jokatzen du. Bukatzeko, aipagarria da trantsizio metalen ioien egoera elektroniko eszitatuak ligandoek eratutako eremuak egonkor ditzakeela, disoziazio joera bitxiak emanez^{36,37}.

Bestalde, ligandoaren papera ere nabarmena da. Dipoloa duten ligandoek ez dutenek baino lotura energia handiagoak aurkezten dituzte¹⁹. Esan dugunez, klusterren tamaina kritikoa batetik aurrera lotura energiak nahikoa antzerakoak dira zein nahi izan ioia eta ligandoa.

Ezaugarri hauek kontutan hartuta, fosforo katioiaren kluster ionikoen estudio bat egin dugu³⁷⁻⁴¹. Fosforoa, katioi ahula da eta importantea da jakitea zer puntutaraino den garrantziko kobalenzia edota izaera elektrostatikoa. Bestalde, bere konfigurazio elektronikoa ($3s^2 3p^2$) dela eta, $3p$ elektroien papera azter dezakegu. P^+ -aren konfigurazio elektronikoarekin egoerarik egonkorrena P^3 tripletea da, singletea D^1 25.02 kcal/mol-etara dagoelarik. Bi spin egoera hauek tratatu ditugu, spin altu eta baxuen arteko desbedintasunak ulertzeko.

III.2. Metodologia

Klusterrak karakterizatzeko ab-initio metodoak erabili dira. Geometriak optimizatzeko MP2 metodoa erabili dugu¹⁸ eta kluster handientzat DFT metodoa⁴³, 6-31G(d) eta 6-31G(d,p) oinarriekin¹⁸. Energia erlatiboak kalkulatzeko G2 eta DFT metodoak erabili dira.

Beste aldetik, loturaren natura karakterizatzeko ρ (r)-aren analisi topologikoa egin dugu. Karga atomikoak kalkulatzeko loturazko orbital naturalen analisisia (NBO, Natural Bond Orbital) erabili dugu.

III.3. PL_n^+ klusterrak

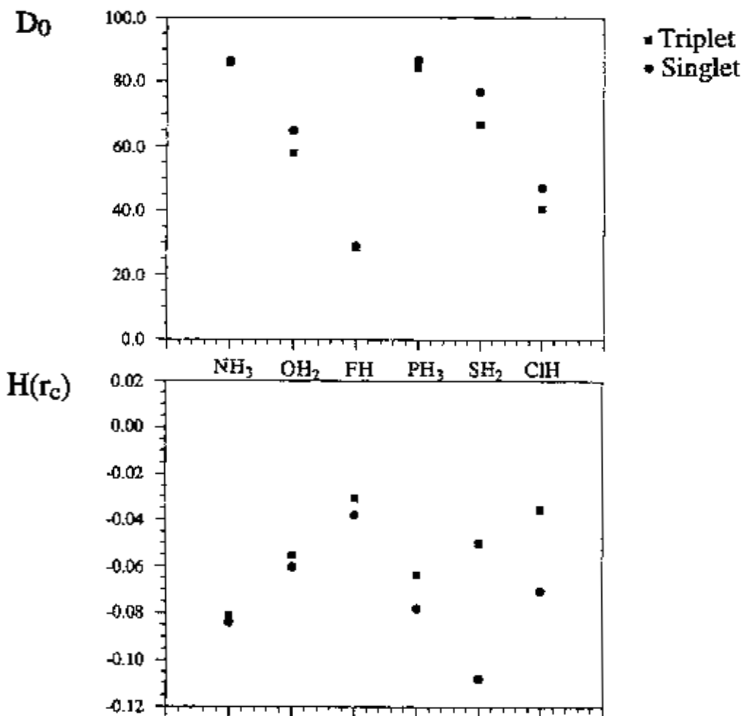
Lehendabizi, singlete eta triplete PL_n^+ motatako klusterrak kontsidera ditzagun, $n=1,2$ eta $L = NH_3, OH_2, FH, PH_3, SH_2, ClH$ direlarik⁴⁰. Hogeitalau ioi-komplexu hauek karakterizatzeko G2 metodologia erabili genuen. Elektroio dentsitatea, $\rho(r)$, analizatzeko MP2/MC-311G(d,p) uhin-funtziotik abiatu ginen. Atal honen helburua ligando, spin eta kluster tamainaren eragina aztertzea da ioi-molekula loturan.

Ligando Bakarreko klusterrak

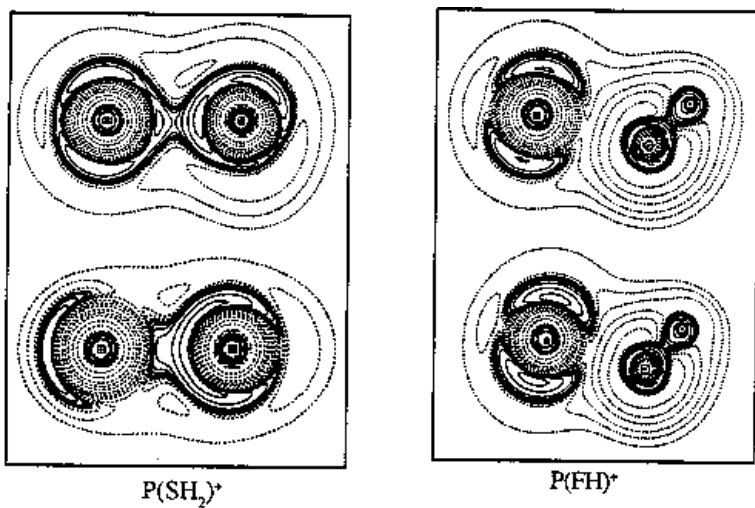
3. irudian ezaugarri nabarmenenak laburtzen dira. Ligando bakarra dugunean singlete eta triplete lotura energiek joera antzerakoak aurkezten dituzte. P^+ azido ahulak, HSAB hastapenari⁵⁰⁻⁵² jarraituz, base ahulak nahiago ditu, eta horrela, taula periodikoaren lerro baten barruan eskuinera mugitzean, lotura energiak txikiagoak lortzen ditugu. Era berean, bigarren lerroko hidrideok lehenengo lerrokoek baino disoziazio energia txikiagoak aurkezten dituzte. Jokabide honen arduradunak elkarrekintza elektronikoak dira. Loturen puntu kritikoen energi dentsitateak analizatzen baditugu ($H(r_c)$, 3. irudiko beheko aldean) balore negatiboak aurkezten dituela ikus dezakegu. $H(r_c)$ -aren balore negatiboak nolabaiteko kobalenziarekin erlaziona daitezke⁴⁸. Nahiz eta atomo pare desberdineko $H(r_c)$ -ak osoki konparagarriak ez izan, ikus dezakegu nola lerro barnean eskuinera joaten garen heinean, orokorrean $H(r_c)$ -aren balore negatiboa txikitzen doala. Horrela, base ahulenek, NH_3, PH_3 eta SH_2 , elektroioiak emateko hobeak direnak alegia, lotura energia handiagoak aurkezten dituzte.

Ligandoaren arabera bi motatako laplaziarrak ($\nabla^2\rho$ (r)) aurkitzen dira. Ligando ahuleentzat (NH_3, PH_3 eta SH_2) laplaziarrak *elkarjartze elkarrekintzaren* itxura tipikoa du⁴⁷, hots, P eta X nukleoen arteko alderdiak elektroio kontzentrazio lokalen alderdiak dira (laplaziarra negatibokoak, 4. irudian etengabeko marraz adierazia). Ordea, beste ligando gogorragoek OH_2 eta FH *geruza itxiko elkarrekintzen* itxura aurkezten dute⁴⁷, hots, elektroio deplexio zonek bi nukleoak batzen dituzte (laplaziarra positiboa, marra etenaz adierazia). Elkarrekintza mota ez da aldatzen spin egoerarekin; bai tripleteen bai singleteen topologiak kualitatiboki berdintsuak dira.

Ikusi dugunez, ligando bakarreko klusterrentzat elkarrekintza elektronikoek determinatzen dituzte ioi-molekula loturen indarrak. NBO analisisiak eginez elkarrekintza nabarmenenak $n_L \rightarrow (3p)_p$ motatakoak direla ikusi genuen, 5. irudian eskematikoki azaltzen den bezala.

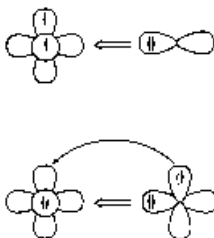


3. Irudia: PL^+ klusterren D_0 eta $H(r_c)$ direlako baloreak ligandoaren funtzioan.



4. Irudia: PL^+ klusterren laplazarren irudiak. Etengabeko marrek laplazarren balore negatiboak, (ρ -aren kontzentrazio lokalak) eta etenek balore positiboak adierazten dituzte. Irudi honetan SH_2 eta OH_2 ligandoak kontsideratu ditugu bakarrik, bi jokaera muga errepresentatzen baitute.

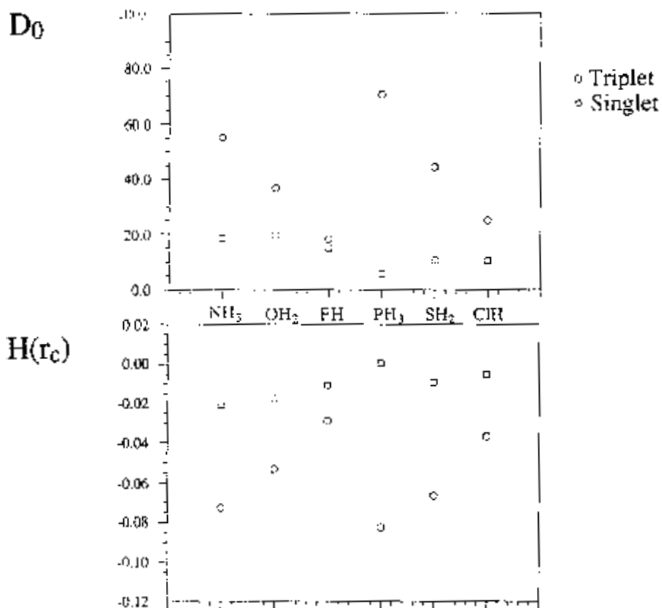
Singletean, P^+ -aren bi $3p$ elektroiak parekatuak daude eta π donaziorako posibilitatea dago. Horrela singleteek tripleteek baino disoziazio energi altuagoak aurkezten dituzte eta $H(r_c)$ -aren baloreak negatiboagoak dira.



5. Irudia: Triplete (goian) eta singlete (behean) kasuetarako elkarrekintza elektronikoen irudi eskematikoa.

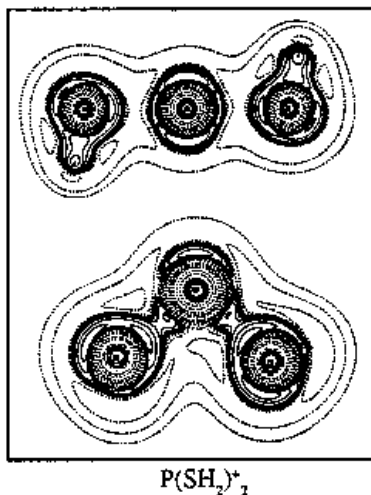
Bi ligandoko klusterrak


6. irudian bi ligandoko klusterrentzat kalkulaturako D_0 eta $H(r_c)$ baloreak aurki daitezke. Oraingoan, spin egoeren artean diferentzia nabarmenak daude. Singleteen jokabidea ligando bakarreko klusterrenaren berdintsua den bitartean, tripleteen disoziazio energiak beherakada izugarria jasaten dute. Joera hau kobalentiaren beherakada baten ondorioz (ikus 6. irudia eta konparatu 3. irudiarekin) gertatzen da. Tripleteetan ligandoen arteko desberdintasunak asko desagertu dira eta loturek izaera elektrostatikoagoa aurkezten dute.

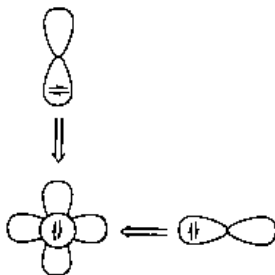
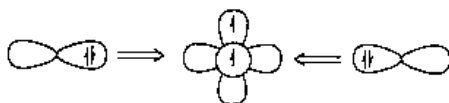


6. Irudia: PL_2^+ klusterren D_0 eta $H(r_c)$ baloreak ligandoaren funtzioan.

Laplaziarrei begiratu, spin egoeren arteko diferentziak erraz ikusten dira. Base ahulei dagozkien laplaziarrak hartuta (SH_2 -arena esate baterako, 7. irudia), singleteek ligando bateko klusterren *elkarjartze elkarrekintzaren* ezaugarriak mantentzen dituzte; ordea, tripleteek galtzen ditu. Arrazoia, 8. irudiaren diagramei begiratuta samur uler daiteke. Tripleteen kasuan $3p$ orbital huts bakarra dugu. Bi ligandoen pare bakartiek orbital berdina elkarjarri behar dute, eta horrela, lotura bakoitzaren kobalentzia txikiagoa izango da. Singleteetan, ordea, bi pare bakarti hutsak ditugu eta ligando bakoitzak bere $3p$ orbitala du, horrela base ahulek ahal dituzten elektroiz guztiak eman ditzakete.



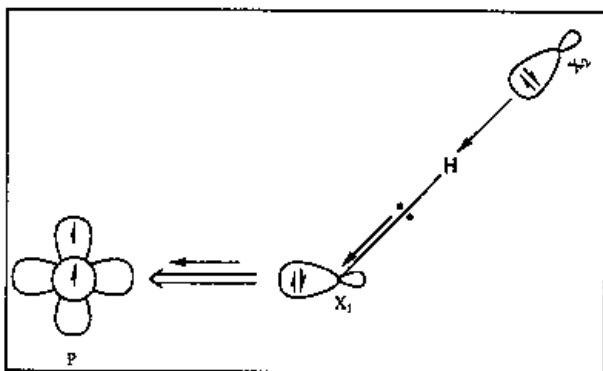
7. Irudia:  klusterren laplaziarren irudiak. Etengabeko marrek laplaziarren balore negatiboak (p -aren kontzentrazio lokalak) eta etenek balore positiboak adierazten dituzte.



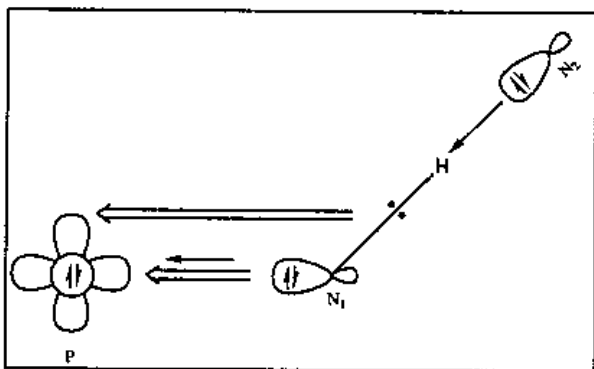
8. Irudia: Triplete (goian) eta singlete (behean) kasuetarako PL_2^+ konplexuen elkarrekintza elektronikoaren irudi eskematikoa.

III.4. Geruza Bikoitzeko Egiturak

Hemendik aurrera bakarrik lehenengo lerroko hidridoekin arituko gara, espezien kopurua handia baita. Atal honetan bigarren ligandoak fosforoari lotu beharrean barruko ligandora lotu ditugu⁴². Horrela, ligandoen geruzen arteko lotura eta beraren eragina ioi-molekula loturan aztertu ditugu. Emaizak spin egoeraren arabera oso desberdinak dira. Tripleteentzat geruza bikoitzeko egiturak aurkitzen ditugu edozein ligandorentzat. Bi geruzen arteko loturak ($H-X_2$ loturak) kobalenzia aipagarria aurkezten dute eta lotura hauen energiak dagozkien ligando dimeroarenak baino handiagoak dira⁴²: -19.96 kcal/mol (FH), -22.59 kcal/mol (NH_3) eta -27.37 kcal/mol (OH_2). Lotura honek klusterraren barne egituran aldaketak sortarazten ditu. Horrela, barneko ligandoaren lotura hidridoa ahultzen da; $P-X_1$, ordea, indartu egiten da. Komentatutako elektroio birmoldaketa 9. irudian labur daiteke. Irudi honek, $P-X_1$ lotura indartzeko bi geruzen artean efektu laguntzaile bat dagoela garbi adierazten du.



9. Irudia: Triplete ($PL'L$)⁺ klusterren elektroio birmoldaketaren irudi eskematikoa.



10. Irudia: Singlete ($PL'L$)⁺ klusterren elektroio birmoldaketaren irudi eskematikoa.

Singleteei dagokionez, geruza bikoitzeko egiturak FH -aren kasuan aurkitu ditugu bakarrik. Beste bi kasuetan, amoniako eta ur klusterren kasuetan, konbertsio erreakzioak gertatzen

dira korrelazioa kontsideratzean⁴². Kanpoko ligandoak barnekoaren H -a harrapatzen du eta $\text{NH}_2^+ \cdot \text{P}(\text{NH}_2)_2$ eta $\text{POH} \cdot \text{OH}^+$ konplexuak eratzen dira. $P-N$ eta $P-O$ loturek izaera bikoitza nabarmena dute. 10. irudian ikusten denez, jokabide honen jatorria P^+ singletearen bigarren $3p$ orbital hutsean datza. $3p$ bi elektroiak parekatzean, beste $3p$ orbital bat geratzen da hutsik eta horrela base ahuleentzat lotura bikoitzaren aukera sortzen da. Horretarako, barne ligandoaren hidrido lotura apurtu behar da, hidrogenoa kanpoko ligandora migratuz.

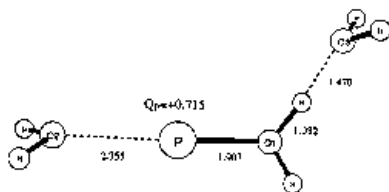
III.5. Lehenengo Geruzaren Tamaina Maximoa

Klusterren beste ezaugarri garrantzitsua lehenengo geruzaren tamaina maximoan datza. Horretarako kluster handiagoak karakterizatzeari ekin diogu⁴². Sistema kimikoak handiak zirenez gero, merkeagoa den dentsitate funtzionalaren teoria⁴³ (Density Functional Theory, DFT) erabili genuen. Zenbait autoreren lanek⁵³ eta gure aurreko kalkulu batzuek⁴¹, ioi-molekula hauek tratatzeko DFT metodoak egokiak direla frogatu dute. Batez ere, geruza irekiko orbitalak saturatzen direnean eta kluster handiak tratatzen ditugunean. Horrela, merkeagoa den DFT metodo hau erabili dugu, emaitzen sinesgarritasuna handia dela pentsatuz.

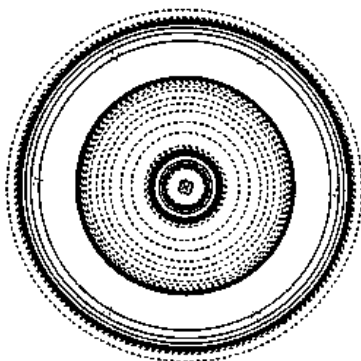
Oraingoan ere diferentzi nabarmenak lortu dira singlete eta tripleteen artean. Horregatik bakoitza bere aldetik analizatuko ditugu.

Tripleteak

Tripleteei dagokienez, ezin izan diogu 3. ligando bat lotu fosforoari. Optimizazio prozeduran, 3. ligando hau fosforotik aldentu eta bigarren geruza batean geratzen da. Esate baterako, ikusi uraren kasua 11. irudian.



11. Irudia: Triplete $\text{P}(\text{OH})_2 \cdot \text{OH}_2$ klusterra.



12. Irudia: $\text{P}(\text{OH})_2^+ \cdot \text{OH}_2$ sistemaren laplaziarra fosforoaren inguruan, barne ligandoarekiko perpendikularra den planuan. Ikusi nola elektroiki densitatearen kontzentrazio alderdiak inguratzen duten fosforoa, hirugarren ligando baten hurbilketa galeraziz.

Horrela $P^+(^3P)$ kasuan, lehenengo geruzaren tamaina maximoa bikoa dela esan dezakegu. Laplaziarrari begiratuta (8.irudia), jokabide hau uler daiteke. $3p$ bi elektroiei ezparekatuek kontzentrazio lokalaren alderdi bat sortzen dute P^+ -aren inguruan, barneko bi ligandoei erantzuten duten ardatzarekiko perpendikularra den planuan. Alderdi hau eta ligandoaren pare baktien arteko Pauli erreplasioak hirugarren ligandoaren hurbilketa eragosten du.

Singleteak

Singleteen kasuetan, tamaina maximoek ligandoen dependentzia nabarmena aurkezten dute. Horrela amoniakoarentzat ez dugu aurkitu PF_3 egiturarik (hots, hiru ligando fosforoari lotuak) eta tripleteetan bezala hirugarren ligandoak barne ligando batekin lotu arte migrazen du. Ordea, OH_2 eta FH kasuetan PF_3 motatako klusterrak lortu ditugu. Kluster hauek T-itxura planarra dute. Geometria honek $P^+(^1D)$ -aren balentzi elektroikiak polarizatzea baimentzen du ligandoen aurkako norantzan.

Singletearekin PF_3 motatako egitura aurkitu genituen, aurrera jarraitu genuen eta lehen kalkulaturako PF_3 egiturei laugarren ligando bat sartu genien. Oraingoan, bakarrik FH -aren kasuan PF_3 motatako egitura bat optimizatzea lortu genuen. Ordea, ezin izan genuen 5. ligando bat sartu.

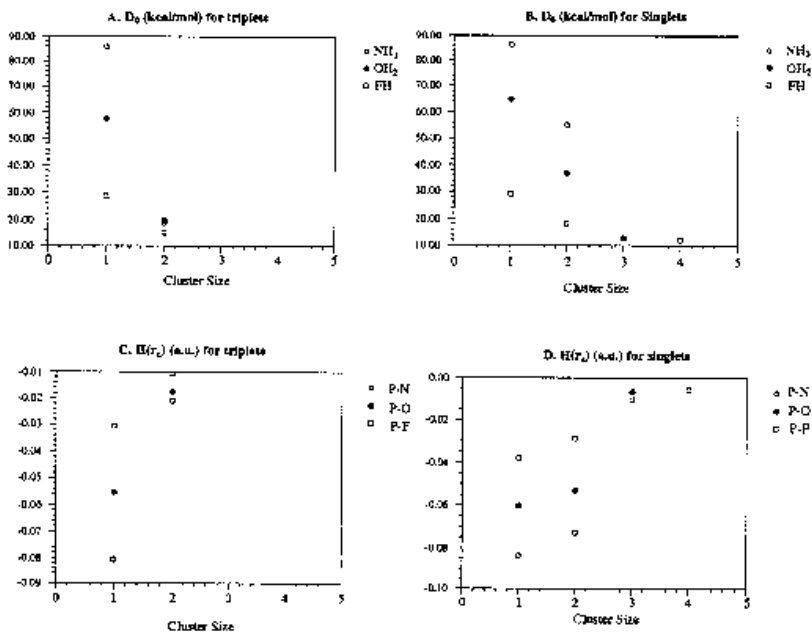
Laburtzeko, singleteetarako lehenengo ligandoen geruzaren tamaina maximoak gehienbat ligandoez dependatzen du. Amoniakoaren kasuan bikoa da, hirukoa urarentzat eta laukoa FH ligandoarentzat. Jokabide honen arrazoa $P-X$ loturen kobalenzian datza.

Ondorioak

13. irudian, lehenengo lerroko hidridoak PF_3 klusterrentzat lortutako emaitzal laburki azaltzen dira. Hemendik eta goiko ataletatik ondorio hauek atera daitezke, fosforo katioiaren PF_3 eta PF_4^+ klusterrei buruz.

- $P^+(^3P)$ -arentzat $n=1$, eta $P^+(^1D)$ -arentzat $n=1,2$ direnean, fosforoak azido ahul moduan jokatu du, eta HSAB hastapenari jarraituz, base ahulei lotzea nahiago du, elkarrekintza elektronikoak erraztuak baitaude.
- Ligando gehiago sartzen ditugun heinean lotura energiak txikitzen joango dira. $P^+(^3P)$ -arentzat $n=2$ eta $P^+(^1D)$ -aren kasuan $n=3$ direnean, beherakada nabarmenak gertatzen dira. Zenbaki hauek ioiaren geruza irekiaren saturazio bati dagozkio.
- Ligando ahulek lotura energien beherakada zorrotza aurkezten dute, ligando gogorrek leunagoak dituztelarik. Hau $P-X$ loturen kobalenzia maila desberdinaren ondorioa da. Zenbat eta $P-X$ lotura elektrostatiagoa izan beherakada leunagoa izango da.
- Lehenengo geruzaren tamaina maximoa bikoa da tripleteentzat, eta singleteentzat bikoa amoniakoaren kasuan, hirukoa urarentzat, eta laukoa FH -aren kasuan. Tripleteen jokabidea fosforoaren $3p$ elektroiei ezparekatuen aldarapenari dagokio. Ordea, singleteen jokabideak, $P-X$ loturen kobalenziarekin zerikusia du. Zenbat eta $P-X$ lotura kobalenteagoa izan fosforoaren karga positibo txikiagoa izango da eta ligando gutxiago erakarriko ditu.
- Bigarren ligando geruzak lehenengo geruzaren eragina nabarmena du, $P-X$ lotura indartuz. Bi geruzen artean hidrogeno lotura indartsuak eratzen dira, kobalenzia aipagarria bat dutenak. Guzti honek fosforoari emandako elektroiei kopurua handitzen du, klusterra egonkortuz.

- Termodinamikoki erraztutako egiturak fosforoari emandako elektroik karga kopurua optimizatzen dutenak dira. Honek ez du implikatzen klusterra fosforotik hazten dela. Geruza irekia saturatzen denean, eraginkorragoa izan daiteke bigarren geruza bat eraztea.
- Bukatzeko, aipagarria da konbertsio prozedurak posible direla amoniako eta ura kluster singleteentzat. Honek PNH_2 eta POH neutroak eratzera eramaten du. Neutro hauen P-X loturak izaera bikoitz nabarmena aurkeztuko zuten.



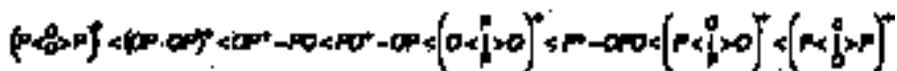
13. Irudia: Lehenengo lerroko clusterren disoziazio energiak (D_0) eta energia dentsitateak P-X lotura puntu kritikoetan.

IV. FOSFORO KATIOIAREN DIOXIDOAK

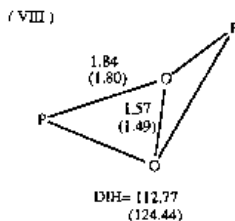
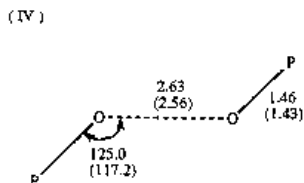
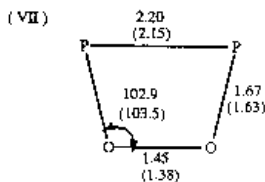
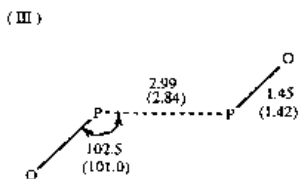
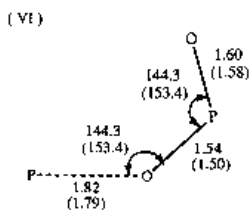
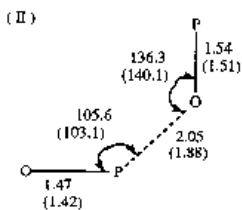
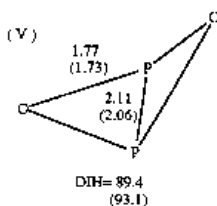
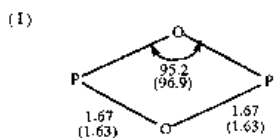
Bigarren lerroko elementuen (Al , Si , P , S) oxidoek garrantzi handia dute kimikaren zenbait arlotan⁵⁴⁻⁵⁷. Hau dela eta beren estudio esperimetal eta teoriko ugari daude⁵⁸⁻⁶⁶. Atomo hauen dioxido txikiak errekuntza prozeduretan⁵⁸⁻⁶¹ eta gainazalen diseinuan⁶² sor daitezke. Lanaren azken atal honetan fosforo katioiak eratu ditzakeen (XO_2P^+) ($X=P, C$) motatako dioxidoak estudiatu ditugu^{67,68}. Hauek O_2 edo CO_2 errekuntza prozesuetan sor daitezke. O_2 eta O_3 errekuntza prozesuetan, $P_2O_2^+$ jadanik eratuak izan dira argon matritzetan^{60,61}. Orokorrean, beraien artean egitura dibertsitate handia aurkitu dugu egitura planar eta ziklikoak ($A_2B_2O_2$), egitura biziklikoak ($A_2B_2O_2$), erdilotutako espezieak ($AB \cdot CD$) eta ioi-molekula konplexuak ($A-BCD$).

IV.1. (POPO)⁺

(POPO)⁺ sistemari dagokionez⁶⁷, zortzi doblete PO₂⁺ egitura egonkorak karakterizatu genituen (ikus 14. irudia) hurrengo energi ordenan:



Disoziazio energiak kontutan hartuz, ioi-molekula konplexuek konplexu kobalenteek baino lotura energia handiagoak dituzte. P⁺-OPO (²A₁) ioi-molekula konplexuak -46.31 kcal/mol-eko lotura energia du, P⁺(³P) + OPO(²A₁) erreaktiboekiko. Horrela konplexu honen eraketarako posibilitate handiak daude. PO-PO⁺ ioi-molekula konplexua (II) ere aurkitu dugu, III eta IV konplexu kobalenteek baino lotura energia handiagoa duena, PO⁺(¹Σ) + PO(²Π) disoziazioarekiko. Hau dela eta, batek espero zezakeen PO⁺(¹Σ) + PO(²Π) espezieetatik PO-PO⁺(²A₁) ioi molekula konplexua eratzea, eta ez III eta IV erdilotutako konplexuak.



14. Irudia MP2/6-31G* eta HF/6-31G* (parentesien artean) mailan optimizatutako geometriak. Distantziak angstrometan eta angeluak graduetan ematen dira

IV.2. $(CO_2P)^+$ Sistema

Sistema honetan bi spin egoera (tripletea eta singletea) ikertu ditugu⁶⁸, bost minimo kalkulatu gainazal bakoitzean. Bat, $[P \leftarrow C \leftarrow O]^+$, plana eta ziklikoa, bi $P^+-(CO_2)$ ioi-molekula konplexuak eta bi $(OP)^+-(CO)$ konplexuak. Singlete gainazalan energiaren ordena ondorengoa izan da:



Triplete gainazalan:



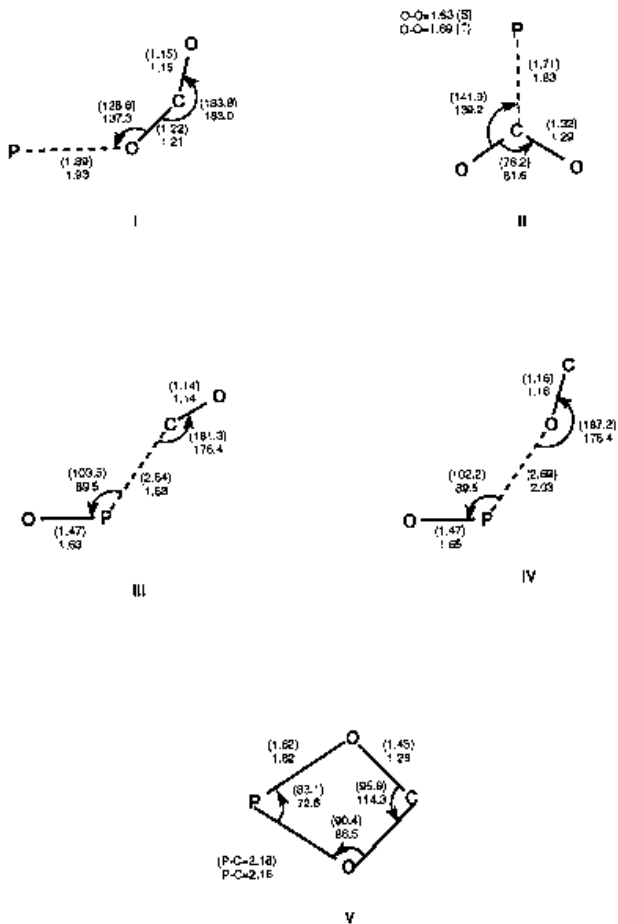
Beren geometria eta orbital molekularren analisisa eginez, bakarrik III eta IV $OP^+-(CO)$ konplexu tripletetan aurkitu dugu bakarrik erdiloturazko izaera. Beste konplexu guztietarako elkarrekintza elektrostatikoak menperatzen du. Singlete gainazalean OP^+-CO konplexua dela ikusi dugu espezierik egonkorrena dela. Tripletean, ordea, P^+-OCO ioi-molekula konplexua da espezierik egonkorrena.

Singlete gainazalean, konformazio energiaren diferentziak $OP^+-(OC)$ III eta IV konplexuetarako txikiak dira, hots 4.2 kcal/mol-ekoa, eta handia $P^+-(CO_2)$ I eta II ioi-molekula konplexuentzat, 96.5 kcal/mol-ekoa, triplete gainazalean, eta 79.6 kcal/mol-ekoa singleteentzat. $P-OCO$ ioi-molekula konplexuak lotura energiari handiena du singleteen kasuan, OP^+-CO erdilotutako konplexuak handiena duela triplete gainazalean. Bestalde, III eta IV ioi-molekula konplexuen oinarriko singlete egoerek lotura energia baxuak dituzte eta P^+-CO_2 II konplexua oso endoergikoa da. Horrela, hau ez da berez sortuko.

IV.3. Ondorioak

Laburtzeko, $(XO_2P)^+$ sistemek egitura egonkorrekiko dibertsitate handia erakusten dute, zeren eta lotzeko aukera aitz baitaude konplexu hauetan. X atomoaren eta spin egoeraren arabera egituren egonkortasun erlatiboak oso desberdinak izan daitezke. aldateta handiak jasan dezake. Zentzu honetan $P \leftarrow X$ egiturek $X=P$ -aren kasuan energiari txikiak dituzten bitartean (bai neutro bai ioien kasuetan), $X=C$ denean, bi spin egoeretan, $[P \leftarrow C \leftarrow O]^+$ espezieiak gainazal horren minimo osoa baino energia altuagoa du.

Orokorrean, dioxido katioiek ioi-molekula konplexu egonkorak aurkezten dituzte. Horrela, $(CO_2P)^+$ gainazalean ioi-molekula konplexu bat da minimorik egonkorrena duena eta $P_2O_2^+$ kasuan, hauetako konplexu bat bigarren minimo baxuena da. Konplexu hauek ere lotura energia nabarmena dute. Guzti honengatik esan dezakegu P^+ eta oxigenoaren arteko ioi-molekula elkarrekintzak oso gogokoak direla fosforo dioxido katioietan.



15. Iru dia MP2/6-31G* eta HF/6-31G* (parentesien artean) mailan optimizatutako geometriak. Distantziak angstrometan eta angeluak graduetan ematen dira.

ERREFERENTZIAK

- DULEY, W.W.; WILLIAMS, D.A.; *Interstellar Chemistry*; Academic Press, 1984.
- SMITH, D.; *Chem. Rev.*; 1992, 92, 1473.
- TURNER, B.E.; BALLY, J.; *Astrophys. J.*, 1987, 321, L75.
- ZIURYS, L.M.; *Astrophys. J.*, 1987, 321, L81.
- THORNE, L. R.; ANICICH, V.G.; HUNTRESS, W.T.; *Chem. Phys. Lett.*, 1984, 280, 139.
- SMITH, D.; MCINTOSH, B.J.; ADAMS, N.G. *J. Chem. Phys.*, 1989, 90, 6213.
- ADAMS, N.G.; MCINTOSH, B.J.; SMITH, D.; *Astron. Astrophys.*, 1990, 232, 443.

8. LARGO, A.; FLORES, J.R.; BARRIENTOS, C. and UGALDE, J.M.; *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, 170-175.
9. LARGO, A.; REDONDO, P.; BARRIENTOS, C. and UGALDE, J.M.; *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, 5443-5445.
10. LARGO, A.; FLORES, J.R.; BARRIENTOS, C. and UGALDE, J.M.; *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, 6553-6557.
11. REDONDO, P.; LARGO, A.; BARRIENTOS, C. and UGALDE, J.M.; *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, 4318.
12. LARGO, A.; BARRIENTOS, C.; *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, 9864.
13. LARGO, A.; BARRIENTOS, C.; LOPEZ, X. and UGALDE, J.M.; *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 3985-3988.
14. LARGO, A.; BARRIENTOS, C.; LOPEZ, X.; COSSIO, F.P. and UGALDE, J.M.; *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 6432.
15. CRUZ, E.M.; LOPEZ, X.; UGALDE, J.M. and COSSIO, F.P. *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 12170.
16. LOPEZ, X.; UGALDE, J.M.; BARRIENTOS, C.; LARGO, A. and REDONDO, P.; *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, 1521-1525.
17. LOPEZ, X.; AYERBE, M.; UGALDE, J.M. and COSSIO, F.P. *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 6812.
18. Metodo eta oinarrien azalpen batetarako ikusi: HEHRE, W.J.; RADOM, L.; P.V.R.SCHLEYER; POPLE, J.A.; *Ab Initio Molecular Theory* Ed: John Wiley, New York, **1986**.
19. CASTLEMAN, A.W., JR.; KEESEE, R.G.; *Chem. Rev.*, **1986**, *86*, 589.
20. KEESEE, R.G.; CASTLEMAN, A.W, Jr.; *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1986**, *15*, 1011.
21. ARMENTROUT, P.B.; *Advances in Gas Phase Ion Chemistry*, **1992**, Vol:1, 83-119.
22. COOKS, R.G.; AST, T.; PRADEEP, T.; WYSOCKI, V.; *Acc. Chem. Res.*, **1994**, *27*, 316.
23. BOWERS, M.T.; *Acc. Chem. Res.*, **1994**, *27*, 324.
24. GOLDBERG, N.; SCHWARZ, H.; *Acc. Chem. Res.*, **1994**, *27*, 347.
25. JARROLD, M.F.; *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 11.
26. SPEARS, K.G.; *J. Chem. Phys.*, **1972**, *57*, 1850.
27. TANG, I.N.; CASTLEMAN, A.W., Jr.; *J. Chem. Phys.*, **1972** *57*, 3638.
28. TANG, I.N.; CASTLEMAN, A.W., Jr.; *J. Chem. Phys.*, **1974** *60*, 3981.
29. TANG, I.N.; LIAN, M.S.; CASTLEMAN, A.W., Jr.; *J. Chem. Phys.* **1976**, *65*, 4022.
30. BAUSCHLICHER, C.W., Jr.; PARTRIDGE, H.; *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, 9694.
31. BAUSCHLICHER, C.W., Jr.; SODUPE, M.; PARTRIDGE, H. *J. Chem. Phys.*, **1992**, *96*, 4453.
32. WATANABE, H.; IWATA, S.; HASHIMOTO, K.; MISAIZU, F.; FUKU, K.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 755.
33. BOCK, C.W.; KAUFMAN, A.; GLUSKER, J.P.; *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 419.
34. DALLESKA, N.F.; TJELTA, B.L.; ARMENTROUT, P.B.; *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 4191.
35. OPERTI, L.; TEWS, E.C.; FREISER, B.S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 3847.
36. ROSI, M. ; BAUSCHLICHER, C.W., Jr.; *J. Chem. Phys.*, **1989**, *90*, 7264.
37. ROSI, M. ; BAUSCHLICHER, C.W., Jr.; *J. Chem. Phys.*, **1990**, *92*, 1876.
38. X. LOPEZ, J.M. UGALDE, F.P. COSSIO, B. LECEA, A. LARGO, and C. BARRIENTOS; *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, 9337.
39. X. LOPEZ, J.M. UGALDE, F.P. COSSIO, B. LECEA, A. LARGO, and C. BARRIENTOS; *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 3148.

40. X. LOPEZ, A. IRIGORAS, J.M. UGALDE, and F.P. COSSIO; *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 10670.
41. X. LOPEZ, J.M. UGALDE, C. SARASOLA, F.P. COSSIO; *Can. J. Chem.*, **1995**, *74*, 1032.
42. X. LOPEZ, J.M. UGALDE, F.P. COSSIO; *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 2718.
43. PARR, R.G.; YANG, W.; "Density Functional Theory of Atoms and Molecules"; Clarendon Press: Oxford **1989**, p: 278.
44. POPLE, J.A.; HEAD-GORDON, M.; FOX, D.J.; RAGHAVACHARI, K.; CURTISS, L.A.; *J. Chem. Phys.*, **1989**, *90*, 5622-5629.
45. CURTISS, L.A.; JONES, C.; TRUCKS, G.W.; RAGHAVACHARI, K.; POPLE, J.A.; *J. Chem. Phys.*, **1990**, *93*, 2537-2545.
46. CURTISS, L.A.; RAGHAVACHARI, K.; TRUCKS, G.W.; POPLE, J.A.; *J. Chem. Phys.*, **1991**, *94*, 7221-7230.
47. BADER, R.F.W.; *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*; Clarendon Press: Oxford **1990**.
48. CREMER, D.; KRAKA, E.; *Croat.Chem.Act.* **1984**, *57*, 1259-1281.
49. REED, A.E.; CURTISS, L.A.; WEINHOLD, F.; *Chem. Rev.*, **1988**, *88*, 899-926.
50. PEARSON, R.G.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, *85*, 3533.
51. PEARSON, R.G.; *J. Chem. Educ.*, **1965**, *581*, 643.
52. (a) PEARSON, R.G. In *Theoretical Models of Chemical Bonding*, Part 1, Maksic, Z.B., Ed. Springer-Verlag: Berlin, **1990**; p: 45-76. (b) Chattaraj, P.K.; Parr, R.G. In *Chemical Hardness*; Sen, K.D., Mingos, D.M.P., Ed.: Springer-Verlag: Berlin, **1993**, Vol.80, p: 11-25. (c) Chattaraj, P.K.
53. A. RICA, and BAUSCHLICHER Jr. *J. PHYS. Chem.* **98**, 12899 (1994).
54. BOROSY, A.P.; SILVI, B.; ALLAVENA, M.; NORTIER, P.; *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 13189 and references therein.
55. BIENIOK, A.M.; BÜRGI, H.B.; *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 10735.
56. SCHMIDT, M.W.; NGUYEN, K.A.; GORDON, M.S.; MONTGOMERY, J.A., Jr.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 5998-6001.
57. CHIANG, C.M.; ZEGARSKI, B.R.; DUBOIS, L.H.; *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, 6948
58. NEMUKHIN, A.V.; *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **1994**, *315*, 225, and references therein.
59. ANDREWS, L.; McCLUSKEY, M.; MIELKE, Z.; WITHNALL, R.; *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **1990**, *222*, 95.
60. MIELKE, Z.; McCLUSKEY, M.; ANDREWS, L.; *Chem. Phys. Lett.*, **1990**, *165*, 146.
61. McCLUSKEY, M.; ANDREWS, L.; *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, 2988.
62. PARENT, D.C. *et al.* in *Fundamental of Gas Phase Ion Chemistry*, Ed: K.J. Jennings, (Kluwer, Dordrecht, **1990**).
63. LOHR L.L., Jr.; *J.Chem. Phys.*, **1990**, *94*, 1807.
64. LOHR L.L., Jr.; *J. Chem. Phys.*, **1992**, *96*, 119.
65. LOPEZ, X.; SARASOLA, C.; LECEA, B.; LARGO, A.; BARRIENTOS, C.; UGALDE, J.M.; *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, 4078.
66. BUNKER, B.C.; *et al.* in *Surf. Sci.*, (**1989**), *222*, 95.
67. SARASOLA, C., LOPEZ, X.; ARRIETA, A.; BARRIENTOS, C.; LARGO, A.; UGALDE, J.M.; *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, 5860.
68. LOPEZ, X.; COSSIO, F.P.; UGALDE, J.M.; BARRIENTOS, C.; LARGO, A.; *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 2294.

