

Unviersidad Central de Venezuela

Facultad de Ciencias

Escuela de Química



Estudio Teórico de la Superficie de Energía Potencial del $\text{Ir}_4\text{N}_2\text{O}_2$

Un posible mecanismo catalítico para la formación de N_2 y $\text{O}_2(^1\Delta)$

Trabajo Especial de Grado Presentado ante la
Ilustre Universidad Central de Venezuela, por el
Br. Felix Rojas, para optar al título de Licenciado
en Química

Caracas, Julio, 2015

Resumen

A continuación presentamos el estudio a nivel DFT de diferentes estructuras de la especie $\text{Ir}_4\text{N}_2\text{O}_2$. De los resultados obtenidos se ha conseguido un posible mecanismo de descomposición catalítico de NO, para formar N_2 y $\text{O}_2(^1\Delta)$. Observándose que la descomposición ocurre a través de un camino de reacción concertado que involucra la modificación estructural de un isómero cíclico de N_2O_2 , el cual se encuentra soportado sobre el tetraedro de Iridio (Ir_4). La base del proceso catalítico se debe la formación del ciclo de N_2O_2 , el cual se encuentra controlada por dos procesos, la estabilización de pares de electrones libres presentes en cada átomo de nitrógeno y por la población de orbitales de enlace π presentes en la especie N_2O_2 . Los cuales son favorecidos en presencia del tetraédro de Iridio. Sin embargo la evolución de la reacción esta controlada por una fuerte interacción Oxígeno-Oxígeno, la cual se presenta una vez formado el isómero cíclico de N_2O_2 . En este sentido creemos que el éxito y la posibilidad del proceso depende de la interacción Oxígeno-Oxígeno presente.

Compromiso de Tutores

Yo Profesor Julio Osuna, Investigador del Laboratorio o Centro de Investigación de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela y el Dr. Anibal Sierralta, Investigador del Laboratorio de Química, Física y Catálisis Computacional del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), certificamos que el presente Trabajo Especial de Grado titulado:

“Estudio Teórico de la Superficie de Energía Potencial del $\text{Ir}_4\text{N}_2\text{O}_2$ ”.

Que presenta el Br. Felix Rojas, para aspirar al título de Licenciado en Química, ha sido realizado en el Laboratorio de Química, Física y Catálisis Computacional del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas del IVIC, bajo nuestra dirección, durante los años 2013 y 2015, y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, Agosto 2015.

Dr. Julio Osuna

(Tutor)

Dr. Anibal Sierralta

(Tutor)

Acta de Aprobación

Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del trabajo Especial de Grado titulado: “**Estudio Teórico de la Superficie de Energía Potencial del $\text{Ir}_4\text{N}_2\text{O}_2$** ”. Presentado por el Br. Felix Rojas, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.

Dr. Julio Osuna

(Tutor)

Dr. Anibal Sierraalta

(Tutor)

Dra. Virginia Sazo

(Jurado)

Dr. Manuel Caetano

(Jurado)

Agradecimientos

Lo mas difícil de un proceso de aprendizaje, es el proceso en sí mismo, una vez que algo es aprehendido y se hace parte de uno, lo que parecía imposible se hace posible y a veces se culmina diciendo “lo logre”. Pero lo que se esconde en la linea de ideas anteriores, es que lo que se ha alcanzado ha sido posible gracias a un conjunto de circunstancias. Entre ellas, todas aquellas personas que formaron parte del proceso, consiente o inconscientemente.

Mi familia, los cuales desde el momento que decidí estudiar química, una profesión socialmente vista para profesores de Bachillerato, fueron los que me impulsaron a perseguir aquello que estaba buscando. Mi mamá, mi papá mis hermanas, mis abuelos, primos, tíos todos ellos siempre estuvieron ahí, y aunque ya algunos se han ido y no les puedo decir lo LOGRAMOS, se que di mi mejor esfuerzo para mostrarles que sin ellos no hubiera podido. Gracias Familia infinitamente gracias.

Las amistades que te acompañan, te empujan, te “escuchan”, en fin, son aquellos que te dan la mano cuando más lo necesitas. Con ellos el camino recorrido se hace menos abrupto, menos empinado, menos resbaladizo, menos espinoso, se hace transitable. Y por ello hoy puedo decir gracias por haber transitado con migo este sendero, Manuel Fermín, Andrés Dahdah, Paola Alejos, José Romero, Carlos Manuel Portillo, Miguel Velazquez, Alain Morales, Irene Díaz, Gerson Torres, Argenis. Ustedes y muchos otros hicieron posible que hoy me encuentre donde me encuentro, Gracias panas.

Como se tienen personas que aparecen en la vida que te muestran o recuerda cual es el camino ha transitar, Ramón Martínez, Rafael Añez, Guillermo Marturell, Dr. Fenando Ruette, Dra. Morella Sanchez, Dra. Beulah Griffe, entre otros. Gracias por ser luz cuando no la había.

De igual manera existen personas que incluso en tus momentos más difíciles no te han dejado caer, como el Dr. Aníbal Sierraalta, el Profesor Julio Osuna, los que fueron guías, formadores y Tutores de Tesis del trabajo que en la próximas páginas se desarrolla. Gracias por el apoyo y por no dejar de creer.

Y papá, no existe suficiente papel para agradecerte y poderte decir que eres la persona que más anhelo en este momento, para poderte abrazar y mostrar lo que me enseñaste a ser, espero no haberte defraudado cuando te me fuiste viejo, y espero sepas que hoy estoy terminando este trabajo gracias a ti, te amo viejo.

Finalmente Novia Hermosa, Adriana Fonseca, un día a la vez vida, te amo.....

Índice general

Estudio Teórico de la Superficie de Energía Potencial del Ir₄N₂O₂	I
Resumen	II
Compromiso de Tutores	III
Acta	IV
Agradecimientos	V
1 Introducción	1
1.1 De la contaminación del Aire	1
1.2 Combustión y Formación de NO _x	3
1.3 Estrategias para el control de Emisiones de NO _x	6
1.4 Métodos catalíticos para el control de emisiones de NO _x	8
2 Revisión Bibliográfica	11
2.1 Descomposición del Óxido de Nitrógeno (NO)	11
2.2 Cinética Química y Descomposición del NO	12
2.3 Mecanismo Descomposición del NO en fase Homogénea	13
2.4 Unidad Molecular de (NO) ₂ , el dimero de NO	17
2.5 Unidad Molecular de (NO) ₂ , el ciclo de NO y el mecanismo concertado . .	23
2.6 ciclo-ONNO y posibilidad Catalítica	27

2.7	Adsorción de NO, interacción NO-catalizador	31
2.8	Interacción Orbital y el ciclo de NO	34
2.9	Tetraedro de Ir un posible catalizador de NO	41
2.10	Consideraciones finales y Objetivos de la investigación	44
3	Metodología	47
3.1	Química Computacional	47
3.2	Química Cuántica y métodos ab-initio	50
3.3	Aproximación de Born-Oppenheimer	53
3.4	Aproximación de Hartree y Método SCF	57
3.5	Slater y el método Variacional	62
3.6	El principio de Exclusión y el método de Hartree-Fock	64
3.7	Ecuación de Roothaan, LCAO y Bases	68
3.8	Funciones Base y Orbitales atómicos	71
3.9	Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)	83
3.10	DFT y el sistema Ir ₄ N ₂ O ₂	88
3.11	Método de trabajo	92
4	Resultados	96
4.1	Estudio de N ₂ , O ₂ y NO	97
4.2	Mecanismo de Descomposición Concertado de N ₂ O ₂	100
4.3	Tetraédro de Iridio (Ir ₄)	109
4.4	Isómeros de Ir ₄ N ₂ O ₂	111
4.5	Mínimos de Ir ₄ N ₂ O ₂	112
4.6	Energías Relativas de Ir ₄ N ₂ O ₂	122
4.7	Energías de adsorción para la reacción Ir ₄ + 2NO	127
4.8	Energías de Desorción de la especie N ₂ O ₂ del tetraédro de Ir	130
4.9	Descomposición de 2(NO) en su interacción con Ir ₄	131

4.10 Especie Ir_4N_2 y formación de $\text{Ir}_4 + \text{N}_2$	137
4.11 Estudio NBO a nivel B3LYP/6-311+g* del sistema cis-ONNO	141
4.12 Estudio NBO a nivel B3LYP/6-311+g* del sistema ciclo-ONNO	146
4.13 Estudio NBO a nivel B3LYP/SDD del sistema Ir_4 (Tetraédro)	151
4.14 Estudio NBO a nivel B3LYP/6-311+g*/SDD del sistema (p3)	153
4.15 Estudio NBO a nivel B3LYP/6-311+g*/SDD del sistema (p9)	160
4.16 Estudio NBO a nivel B3LYP/6-311+g*/SDD del sistema (p8)	164
5 Conclusiones	169
A Anexo I	171
Referencias	174

Capítulo 1

Introducción

1.1. De la contaminación del Aire

La atmósfera terrestre, está constituida por una mezcla de gases esenciales para el desarrollo de la vida en el planeta, el aire. El cual consta principalmente de N_2 y O_2 , representando el 99% de la mezcla y el resto compuesto por gases nobles, dióxido de carbono, hidrógeno, metano y oxido de nitrógeno [1].

La modificación en cantidad y tipo de especies presentes en el aire, que pueden afectar la vida en la tierra, es lo que se conoce como contaminación del aire. Actualmente se acepta que la contaminación del aire es una consecuencia directa del hombre, producto de la manera como ha construido sus relaciones sociales. En este sentido los métodos empleados para producir nuestras mercancías, las formas de transporte y comunicación, junto con la energía necesaria para satisfacer nuestras expectativas de vida, contaminan el aire [2, 3].

Los contaminantes del aire están constituidos por compuestos que contienen azufre como el dióxido de azufre y el sulfuro de hidrógeno (SO_2 , H_2S); compuestos orgánicos como el monóxido de carbono, cetonas, aldehídos, ácidos carboxílicos; compuestos que contienen nitrógeno como los óxidos de nitrógeno (NO , NO_2 , NO_3 , N_2O_5) y materia particulada (partículas de polvo fino, polvo grueso, vapores y neblinas). Donde la materia particulada se forma por reacciones químicas, sublimación o condensación de los diferentes tipos de contaminantes [3].

En la Tabla 1.1 se presenta la comparación, en términos de la concentración, del aire contaminado frente al aire no contaminado [2]. Cuando las concentraciones de los compuestos que contaminan el aire, alcanzan los niveles reportados, se producen diferentes efectos sobre el medio ambiente y/o los seres vivos. Estos dependen del tipo de compuesto, la concentración y los tiempos de exposición.

Tabla 1.1: Comparación Aire puro-Aire contaminado

Componente	Concentración en aire	Concentración en aire
	Puro	contaminado
Materia Particulada	10–20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	260–3200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Dióxido de Azufre	0,001–0,01 ppm	0,02–3,2 ppm
Dióxido de Carbono	300–330 ppm	350–700 ppm
Monóxido de Carbono	1 ppm	2–300 ppm
Óxidos de Nitrógeno	0,001–0,01 ppm	0,30–3,5 ppm
Hidrocarburos	1 ppm	1–20 ppm

Así por ejemplo el NO_2 a una concentración de 0,25 ppm causa reducción en la visibilidad, a una concentración de 0,5 ppm en un periodo de 10 a 12 días detiene el crecimiento de las plantas de frijol y tomate. El SO_2 a concentraciones de 0,03 ppm produce lesiones crónicas en plantas, el monóxido de carbono (CO) a una concentración

de 50 ppm y un tiempo de exposición de 6 semanas, produce cambios estructurales en el cerebro y el corazón de los animales [3].

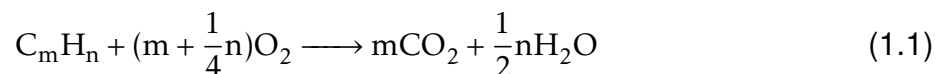
De igual manera la salud humana se ve afectada a diferentes niveles, como por ejemplo, afecciones al sistema nervioso central, cambios funcionales cardíacos y pulmonares, dolores de cabeza, fatiga, fallas respiratorias, entre otras [4]. En este sentido la Organización Mundial de la Salud (OMS) ha determinado que 7 millones de personas fallecieron prematuramente en el año 2012 por enfermedades atribuibles a la contaminación del aire.

Entre esas defunciones 40 % son atribuidas a la cardiopatía isquémica, 40 % producto de accidentes cerebrovasculares, 11 % por neumopatía obstructiva crónica, 6 % asociadas a cáncer de pulmón y 3 % a la infección aguda de las vías respiratorias inferiores en niños¹.

Estos problemas a los seres vivos y al medio ambiente, ha impulsado la búsqueda de soluciones que aporten a la disminución y/o eliminación de los gases contaminantes del aire. Es por ello que desde la década de los 50, se han implementado y desarrollado técnicas que permitan su identificación, cuantificación, disminución y eliminación [5, 6, 7]. De igual manera se han establecido legislaciones que regulan las cantidades que pueden ser emitidas al ambiente [2].

1.2. Combustión y Formación de NO_x

Se conoce que la principal causa de emisión de gases contaminantes es la quema de combustible fósil. En el proceso el combustible y el oxígeno reaccionan para producir dióxido de carbono, agua y con liberación de energía en forma de calor (1.1):



¹<http://www.who.int/mediacentre/news/releases/2014/air-pollution/es/>

Sin embargo, las impurezas del combustible, una incorrecta relación entre el combustible y el aire, temperaturas de combustión altas o demasiado bajas son causa de la formación de compuestos contaminantes. Por ejemplo en el proceso se pueden alcanzar temperaturas en el orden de los 1700 K [8], produciendo que los constituyentes del aire N_2 y O_2 reaccionen para formar óxido de nitrógeno (NO) (1.2).



Una vez formado el óxido de nitrógeno y liberarse al medio ambiente reacciona con el oxígeno para sufrir una secuencia de transformaciones (figura 1.1). En un primer paso forma NO_2 , el cual se descompone por interacción con las radiaciones electromagnéticas ($h\nu$), y por reacción con el ozono (O_3) de la atmósfera. De esta manera se forma NO_3 que reacciona con NO_2 produciendo N_2O_5 . Este a su vez reacciona con el agua del ambiente para formar ácido nítrico HNO_3 [9]. El consumo del ozono debilita la capa de ozono y la formación del ácido nítrico produce lluvia ácida.

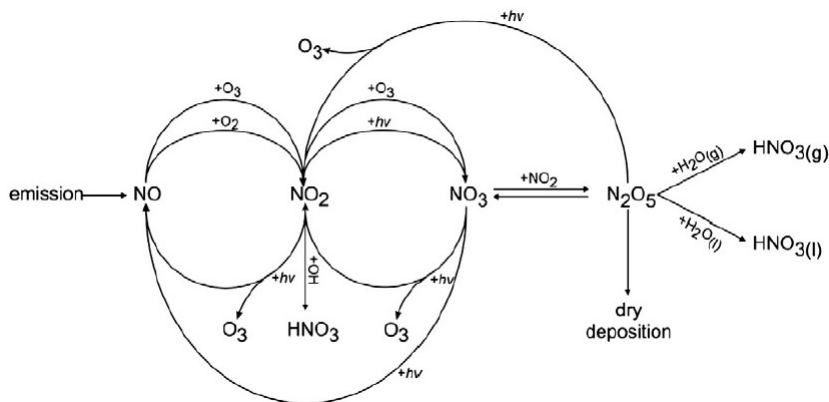


Figura 1.1: Transformación de NO, tomado de [9]

La reacción del NO con el O₂ del aire para formar NO₂ se favorece a bajas temperaturas (tabla 1.2), observándose que a la temperatura de 298 K prácticamente todo el NO ya ha sido transformado [8].



Tabla 1.2: K_p para la reacción de descomposición de NO, tomado de [8]

Temperatura(K)	K_p
298	$2,43 \times 10^{12}$
500	$1,69 \times 10^4$
700	5,61
900	$6,29 \times 10^{-2}$

En el rango de 500 a 900 K, el NO y NO₂ co-existen, y a medida que la temperatura se incrementa solo se observa NO (figura 1.2) [10]. Cuando ambas especies se encuentran presentes conforman la mezcla de gases que se conoce como NO_x.

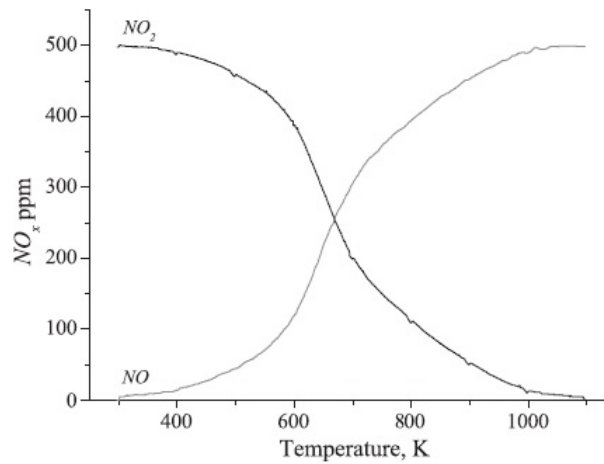
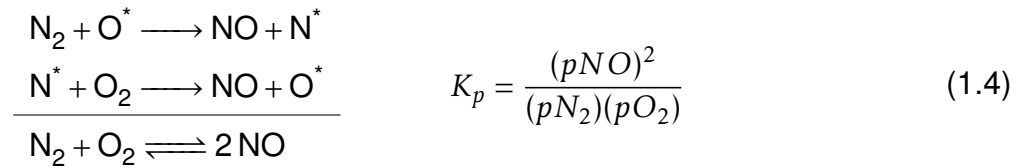


Figura 1.2: Mezcla NO_x vs Temperatura, tomado de [10]

1.3. Estrategias para el control de Emisiones de NO_x

Conocer el mecanismo de reacción entre el nitrógeno y oxígeno del aire en el proceso de combustión, es lo que ha permitido desarrollar las diferentes estrategias para el control de emisiones de los NO_x. Zeldovich [11] fue el primero en proponer el mecanismo que explica como se forma el NO. Describiendo el proceso a través de una reacción en cadena vía radicales libres (1.4):



Siendo el primer paso ($\text{N}_2 + \text{O}^*$) el paso lento de la reacción, con una energía de activación de 75,5 kcal/mol [12, 13, 14] y la ley de velocidad (1.5).

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = k_1[\text{O}][\text{N}_2] - k_{-1}[\text{N}][\text{NO}] + k_2[\text{N}][\text{O}_2] - k_{-2}[\text{O}][\text{NO}] \quad (1.5)$$

Se sabe que la cantidad de NO formado, depende de las concentraciones de N₂ y O₂ en el producto de combustión, de la maquina térmica empleada y del calor(temperatura) liberado en la reacción. En este sentido los valores de la constante de equilibrio a diferentes temperaturas (tabla 1.3) [3, 12], nos muestra que una vez alcanzado los 1500 K la formación del óxido de nitrógeno empieza a ser importante. Obteniéndose concentraciones en el orden de los 600–1200 ppm [3, 8].

De esta manera el problema de la producción de óxido de nitrógeno se puede abordar desde dos estrategias. Evitar la reacción entre el oxígeno y nitrógeno del aire en el proceso de combustión y/o, una vez formado el NO se busca formar gases no contaminantes como N₂ y O₂ a partir de este.

Tabla 1.3: Constante de Equilibrio para $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NO}$, tomado de [3]

$T(K)$	K_p
300	$8,45 \times 10^{-16}$
600	$6,16 \times 10^{-8}$
900	$2,58 \times 10^{-5}$
1200	$5,30 \times 10^{-4}$
1500	0,0033
1800	0,011

Dependiendo desde donde se quiera abordar el problema, se establecen diferentes métodos para el control de emisiones. La agencia Norte Americana de Protección ambiental, EPA por sus siglas en ingles, identifica 4 métodos de control de emisión de NO [2, 15].

Los métodos empleados para evitar la reacción entre el oxígeno y nitrógeno del aire [9, 15] son:

- Control de los picos de temperatura.
- Disminución de los tiempos de residencia de gases de combustión en los picos de temperatura.
- Remoción del Nitrógeno del aire de la cámara de combustión.

Donde las capacidades de disminuir las emisiones de NO de estos métodos, oscila entre 30–85 % [9], dependiendo del método empleado.

En el caso de la transformación de NO se utilizan procesos catalíticos, como la reducción catalítica selectiva (SCR) y la descomposición catalítica selectiva (SCD) [8, 9, 10, 16]. Disminuyendo las emisiones de NO en un 30–90% dependiendo del método empleado. El uso de cada proceso catalíticos depende de la fuente de emisión de NO_x , existiendo dos tipos de fuentes, las fijas y las móviles. Entendiéndose por fuentes fijas

las plantas energéticas, el sector industrial, el sector agropecuario y el sector residencial. Mientras que las fuentes móviles están asociadas al sector transporte.

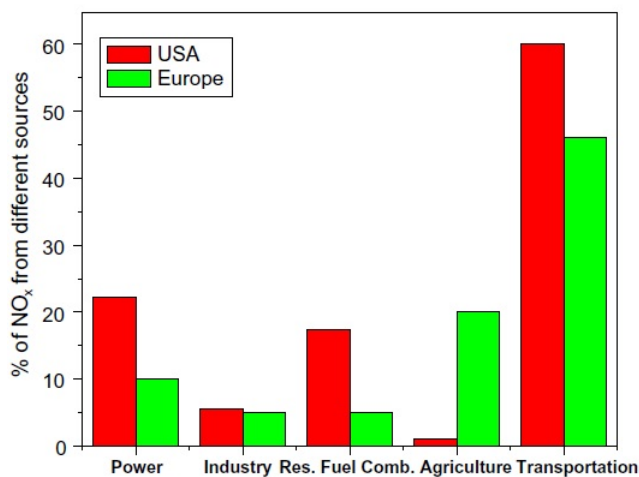
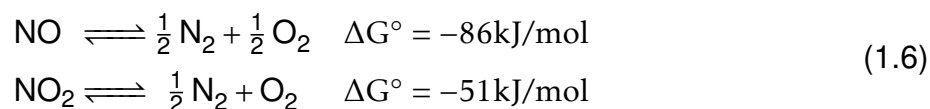


Figura 1.3: Cantidad de NO emitida de acuerdo a sus fuentes, tomado de [17]

La figura 1.3 muestra como se distribuye la cantidad total de NO_x emitida, para Estados Unidos de Norte América y Europa [17], de acuerdo al tipo de fuente. Observándose que la mayor cantidad de NO_x que se libera al ambiente, proviene del sector transporte, con un 60 % para USA y un 45 % para Europa.

1.4. Métodos catalíticos para el control de emisiones de NO_x

Se conoce que los NO_x son termodinámicamente inestables en relación a sus especies constituyentes [10] (ecuación 1.6). A pesar de la inestabilidad termodinámica, la energía de activación para la descomposición homogénea de NO es alta (254 a 401 kJ mol^{-1}), observándose un 4 % de conversión de NO hacia N_2 y O_2 a temperaturas en el orden de los 1300 K [18].



De esta manera el uso de catalizadores es importante para disminuir tales barreras energéticas y mejorar los porcentajes de conversión de NO.

Los métodos catalíticos buscan transformar el NO, antes de que este se libere al ambiente, por reacciones de reducción (SCR) o descomposición (SCD). En los procesos de reducción el NO se hace reaccionar con agentes reductores, como el amoníaco (NH_3), para generar N_2 y H_2O [10, 16]. En los procesos de descomposición se busca descomponer el NO hacia N_2 y O_2 sin la necesidad de emplear un agente reductor [8, 16]. En ambos procesos la idea es fijar el NO sobre una "especie", de manera que se faciliten o produzcan las reacciones de reducción o descomposición. Siendo la naturaleza de la especie fundamental para el proceso catalítico, pues de este depende las capacidades de conversión del NO [8, 10, 16] .

Los catalizadores utilizados tanto para la SCR como para la SCD están conformados por un espectro amplio, variado y diverso de formas, en su mayoría metales. Así por ejemplo se tienen superficies metálicas de Rh, Pd, Pt, Ir y otras. Metales soportados sobre el óxido de aluminio Al_2O_3 como el $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Óxidos metálicos, como el óxido de vanadio (V_2O_5), óxido de hierro (Fe_2O_3), óxido de cobalto (Co_3O_4), soportado sobre superficies de titanio (TiO_2). Metales soportados sobre zeolitas como la Cu-ZSM-5, Co-Na-ZSM-5-97, Ga-H-ZSM-5, etc [8, 16]. En este sentido la gama de catalizadores abarca un campo de estudio amplio y constante, en la búsqueda de sistemas que mejoren los porcentajes de conversión de NO.

El presente trabajo tiene como finalidad, mostrar el estudio que se ha realizado de una posible especie catalítica para la descomposición de NO hacia N_2 y O_2 . Para lo cual se ha realizado una revisión bibliográfica que nos permite definir como objeto de estudio, la interacción de 2 moléculas de NO con el cluster de Ir_4 en fase gaseosa a 298 K y 1 atm de presión. De esta manera se explica que aspectos son importantes a considerar desde la química y física de las interacciones presentes en el sistema molecular. Nos hemos aproximado al objeto, desde la química teórica, modelando el sistema $Ir_4(NO)_2$ y de los resultados obtenidos se ha establecido un mecanismo de descomposición de NO en su interacción con Ir_4 .

Capítulo 2

Revisión Bibliográfica

2.1. Descomposición del Óxido de Nitrógeno (NO)

Referencias de finales del siglo XVIII, destacadas por Antony Butler en su trabajo *“Life, Death and Nitric Oxide”*, indican como Joseph Priestley (1733–1804), Henry Cavendish (1731–1810), Joseph-Louis Gay-Lussac (1778–1850) y Sir Humphry Davy (1778–1829) al estudiar las propiedades del NO, descompusieron el gas [19].

Los procesos de descomposición llevados a cabo por los investigadores fueron distintos y se basaban en procesos físicos y/o químicos. Por ejemplo Cavendish y Priestley emplearon una chispa eléctrica, mientras que Sir Humphry Davy y Gay-Lussac hacían interaccionar el gas de NO con cuerpos sólidos incandescentes [20]. De esta manera Davy y Lussac, observaron que en algunos materiales se producía la formación del óxido con liberación de nitrógeno, como en el caso del Hierro, el Potasio, el Arsénico y otros. Mientras que en un conjunto específico de materiales, como el platino, el óxido no se formaba, observándose la formación de un gas marrón-rojizo (NO_2) y N_2 , quedando el platino inalterado en el proceso.

Aquellos procesos de descomposición sirvieron para identificar ciertas propiedades químicas y físicas del gas, mas no daban cuenta de como el proceso podría estar ocurriendo. Habría que esperar hasta principios del siglo XX para obtener las primeras ideas da la naturaleza del proceso de descomposición de NO.

2.2. Cinética Química y Descomposición del NO

En 1906 Jellinek [21] estudia la velocidad de descomposición del oxido de nitrógeno y su dependencia con la temperatura, en un contenedor de cuarzo, un contenedor recubierto de platino y uno de iridio. El rango de temperaturas que analiza variaba de contenedor a contenedor, estudiando la reacción desde los 670 °C hasta los 3200 °C. De esta manera obtiene que el NO se descompone en dos rangos de temperatura, uno por debajo de los 1300 °C y otro por encima de este. En este sentido observa que en los contenedores de platino e iridio, el NO empieza a descomponerse a los 670 °C, mientras que en el de cuarzo comienza a los 900 °C. El aspecto más importante que destaca, es que la velocidad de descomposición de NO dependia del rango de temperatura, observándose una mayor velocidad cuando la temperatura de reacción era inferior a 1300 °C.

De sus resultados plantea dos procesos de descomposición, uno que ocurría a bajas temperaturas, donde se observaba la acción de los contenedores sobre la reacción (proceso catalítico), y otro donde los contenedores no formaban parte de la reacción, el cual ocurría a temperaturas superiores a 1300 °C.

Los resultados cinéticos en el contenedor de cuarzo le permiten a Jellinek [22] estudiar el cambio de la constante de velocidad con respecto a la temperatura. Obtiene una energía de activación de 24 kcal a 960 K y de 71 kcal a 1525 K. Resultados que se corresponden con el proceso catalizado y el no catalizado respectivamente.

A partir de los resultados cinéticos Jellinek postula dos mecanismos, uno unimolecular y otro bimolecular, los cuales dependen de la temperatura de reacción. A una temperatura $T < 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (procesos catalizado) prevalecía el mecanismo unimolecular mientras que a una temperatura $T > 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (proceso no catalizado) se favorecía el proceso bimolecular. Describiendo el mecanismo bimolecular, como una reacción de un solo paso, en la cual colisionan dos moléculas de NO para generar N_2 y O_2 (reacción 2.1). Donde el paso lento de la reacción es la colisión de las dos moléculas de NO. Este Mecanismo sería re-interpretado 46 años después por Henry Wise y Maurice F. French [23, 24], planteando un mecanismo de cuatro pasos vía radicales libres.

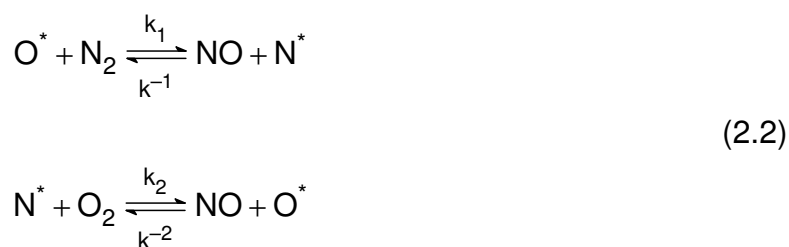


Del estudio realizado por Jellinek, se definen dos campos de estudio en relación a la descomposición del NO, la descomposición Heterogénea y la descomposición Homogénea. La descomposición Heterogénea o catalítica se observa a temperaturas inferiores a los $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$, mientras que la descomposición Homogénea o no catalítica se observa a temperaturas superiores a los $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2.3. Mecanismo Descomposición del NO en fase Homogénea

El estudio de la descomposición de NO en fase Homogénea, se ha llevado a cabo a través de dos concepciones diferentes. De esta manera el trabajo de Jellinek (1906) en conjunto con los trabajos de Zeldovich (1946) y Henry Wise (1952), son estudios fundamentados en los aspectos cinéticos de la reacción. Un segundo desarrollo o mecanismo del proceso de descomposición de NO, comienza a mediados de del siglo XX. Este se fundamenta en la naturaleza electrónica del gas de NO, su capacidad de dimerizar y datos espectroscópicos. Por ello la caracterización experimental de las propiedades geométricas del dimero de NO, en conjunto con el desarrollo de la química teórica, determinan un mecanismo distinto al obtenido mediante estudios cinéticos.

El mecanismo de descomposición de NO en fase Homogénea, aceptado hasta finales de la década de 1940, fue el establecido por Jellinek. El proceso se explicaba a través de un mecanismo bimolecular, infiriéndose como paso lento de la reacción, la colisión de dos moléculas de NO. Sin embargo, para finales de la década de 1940, se reporta que los productos de la descomposición de NO podrían estar afectando la velocidad de reacción, específicamente el O₂. Zel'dovich en 1946 estudia el proceso de formación de NO a altas temperaturas (2000–3000) K [11, 25], de los resultados obtenidos plantea un mecanismo reacción, vía radicales libres (reacción 2.2).



El paso lento de la reacción sería el primer paso de la ecuación (2.2), la cual presenta una energía de activación de 75 kcal [25, 26]. De la misma manera analiza la reacción inversa del segundo paso y determina una energía de activación de 82 kcal, en el rango de temperaturas de (2000–3000) K [25, 27]. De ello concluye que a temperaturas inferiores a los (2000–3000) K, sería posible la descomposición del NO por reacción con O^{*}.

En 1952 Hery Wise y Maurice F. French, estudian el proceso de descomposición de NO en un contenedor de cuarzo. Determinan la energía de activación en el intervalo de temperaturas de (872 a 1250) K [23], obteniendo un valor de 24 kcal por debajo de los 1000 K, similar a lo obtenido por Jellinek en 1906. Posteriormente ajustan sus resultados matemáticamente y determinan para el rango de (1100 a 1450) K una energía de activación de 56,6 kcal. De la misma manera, a temperaturas superiores obtiene una energía de activación de (82 kcal), valor que se corresponde con el obtenido por Zel'dovich, en su análisis del segundo paso de la reacción 2.2.

A partir de los resultados que obtienen, establecen tres regiones de temperatura donde ocurre el proceso de descomposición de NO. Por debajo de los 1100 K se observa el proceso de descomposición catalítica, en el rango de (1100 a 1450) K acontecen dos procesos, la descomposición catalítica y la descomposición homogénea, y por encima de los 1450 K solo se observa la descomposición homogénea (figura 2.1).

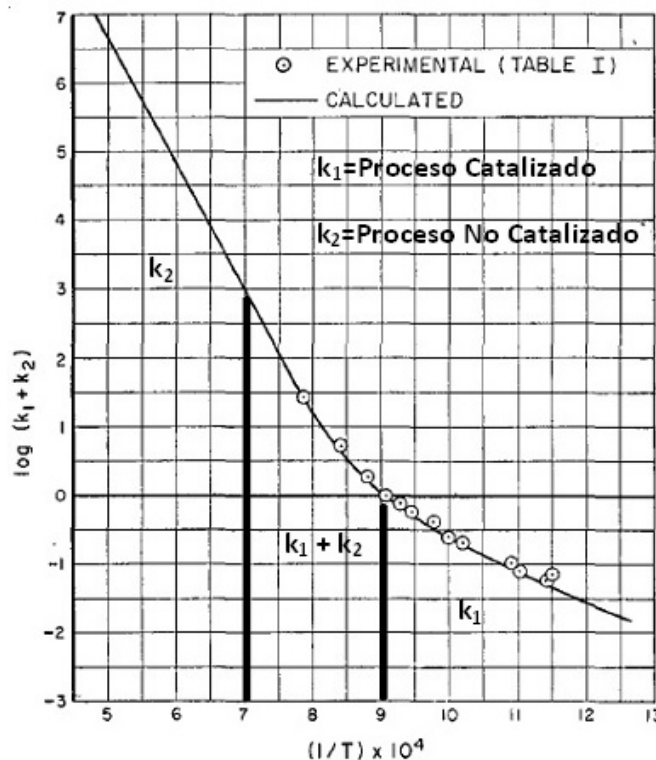
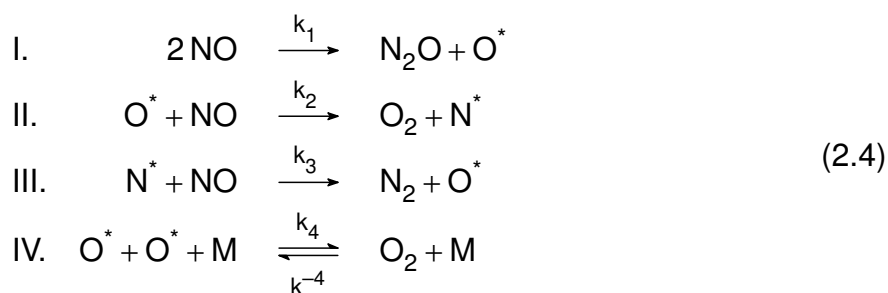


Figura 2.1: Variación de la constante de velocidad con respecto a la temperatura, tomado de [23]

El mismo año Wise y French evalúan como se puede ver afectada la velocidad de reacción del proceso de descomposición de NO, en presencia de O_2 y N_2 [24]. Observan que el oxígeno modifica la velocidad de reacción significativamente mientras que el nitrógeno no afecta el proceso. De sus resultados proponen la ley de velocidad (2.3) y obtienen una energía de activación de 78,2 kcal.

$$-\frac{d[NO]}{dt} = k_a[NO]^2 + k_b[NO][O_2]^{\frac{1}{2}} \quad (2.3)$$

La ley de velocidad se establece a partir de considerar un mecanismo de 4 pasos vía radicales libres (reacción 2.4), siendo (I) el paso lento de la reacción.



El mecanismo de Wise y Frech sería cuestionado por un periodo de 40 años, debido a la actividad real del O_2 , como lo indicarían Kaufman y Kelso en 1955 [27, 28]. En 1996 Ren Jang Wu y Chuin Ti Yeh [18] realizarían una re-interpretación de los hechos registrados hasta la fecha. Donde se observaba que la energía de activación reportada, para la reacción de descomposición de NO, variaba de 254 a 401 kJ mol^{-1} . Establecieron como aspecto fundamental, que el paso de iniciación del mecanismos propuesto por Wise y Frech, dependía de las condiciones de la reacción, lo que producía la diferencias en la energía de activación.

Hasta el año 2000 el único mecanismo de descomposición de NO conocido, en fase homogénea, fue el expuesto por Wise Y Frech. Sin embargo en dicho año Hillier y colaboradores presentan una visión diferente, proponen un mecanismo **concertado** para la descomposición de NO [29]. El mismo se basaba en una especie conformada por dos unidades moleculares de oxido de nitrógeno $(\text{NO})_2$, que a través de modificaciones geométricas sucesivas podía generar N_2 y O_2 . En el mecanismo, el paso lento de la

reacción es la formación de la especie $(\text{NO})_2$, la cual ocurre por la asociación de dos moléculas de NO. A continuación mostraremos los hechos experimentales y teóricos dentro de los cuales se encuentra enmarcada la especie $(\text{NO})_2$.

2.4. Unidad Molecular de $(\text{NO})_2$, el dímero de NO

Smith y col [30] en 1951 usando espectroscopia infrarroja y Ramman proponen que el NO en fase condensada se encuentra como dímero, en configuración *cis*-ONNO o *trans*-ONNO, sin embargo no especulan en cual de las dos configuraciones se encuentra. La estructura se conformaba a través de la interacción de los átomos de nitrógeno de cada unidad de NO. En el mismo año D'Or y col [31], reportan evidencia de que el NO en estado gaseosa también dimeriza.

Estos resultados impulsan el desarrollo de estudios espectroscópicos, para caracterizar estructuralmente el dímero de NO en fase condensada y gaseosa. Así por ejemplo en 1953 se reporta la primera caracterización geométrica del ONNO [32] en fase sólida. En 1961 se realizaría una corrección de la data reportada [33], observándose que el ONNO en fase sólida, se encuentra en una configuración *cis*-ONNO con una distancia N-N de 2,18 Å y una distancia O-O de 2,62 Å.

En 1971 Dinerman reporta la caracterización geométrica del dímero de NO en fase gas [34]. Establece que el dímero de NO se encuentra en una configuración *cis*-ONNO, con una distancia N-N de 1,75 Å y reportan un $\angle \text{ONN}$ de 90°. Los resultados de Dinerman fueron duramente cuestionados por Limpscomb, en específico la distancia N-N [35, 36]. En este sentido hemos encontrado información de la investigación estructural de la especie *cis*-ONNO por un espacio de tiempo, no menor de 30 años. En general observándose una media, en la distancia N-N reportada, de 2,172 Å y una variación en los valores reportados de $\pm 0,193$ Å (tabla 2.1).

Tabla 2.1: Distancia N-N, N-O y ángulo $\angle$ NNO en el dímero cis-ONNO.

Técnica	N-N Å	N-O Å	$\angle$ NNO	Año	Referencia
Difracción Rayos-X	2,18	1,12	101 °	1953,1961	[32, 33]
IR	1,75	-	90 °	1970	[34]
MBER ^a	2,33	1,15	95 °	1981	[37]
Microondas	2,237	1,161	99,6 °	1982	[38]
FTIR	2,263	1,152	97,17 °	1995	[39]
Microondas	2,278	1,155	97,8 °	1996	[40]

^aMolecular Beam electron Resonance Spectroscopy

En 1969 Gillory [41] mostraría evidencia donde se observaba la especie ONNO en una configuración *trans*. Especificando que tanto la especie cis-ONNO y trans-ONNO estaban presentes en el estado gaseoso, donde el cis-ONNO sería la especie más estable. En este sentido a principios de 1970 y con el impulso de la Química computacional, se empieza a observar en la literatura, el estudio de la especie ONNO desde la Química Teórica. La idea era esclarecer las observaciones experimentales que se tenían y responder preguntas como, ¿Es realmente el cis-ONNO mas estable que el trans-ONNO?, aspectos que desde la teoría del enlace de valencia era incomprensible.

En 1971 Williams [42] realiza cálculos a nivel Hartree-Fock empleando funciones de base mínimas tipo Slater. Encuentra que la configuración trans-ONNO es 3,5 kcal/mol mas estable que la cis-ONNO. Con una distancia N-N de 1,53 Å, N-O de 1,23 Å y un ángulo $\angle$ NNO de 104,6°. En relación al cis-ONNO obtendría una distancia N-N de 1,57 Å, N-O de 1,23 Å y un ángulo de 110,2°. Desde el punto de vista geométrico la configuración cis-ONNO que obtiene Williams presentaría diferencias significativas en relación a los datos de la epoca (tabla 2.1).

Skancke y colaboradores en 1976 [43] estudiarían el cis-ONNO y el trans-ONNO a nivel ab-initio, empleando un método mas robusto que el empleado por Williams. En su estudio el cis-ONNO mostraba una distancia N-N de 1,768 Å, N-O de 1,162 Å y un $\angle$ NNO de 106,5°. En comparación a Williams el método que emplea Skancke se aproximaría mejor a los datos experimentales, de la misma manera encontraría que el cis-ONNO es 1,4 kcal mas estable que el trans, y que en la configuración cis existe una interacción enlazante entre los átomos de oxígeno que estabilizan el cis frente al trans. Sin embargo no se darían mayores detalles de la interacción O-O.

Los estudios de Williams y Skancke, son solo dos trabajos de los diferentes publicados en relación al estudio del dimero de NO. A pesar de que en los años siguientes quedaría claro que el cis-ONNO es la especie más estable, debido a mejoras en los métodos experimentales, desde el punto de vista teórico existían preguntas que no habían podido ser contestadas. Por ejemplo, no se tenía claro por que el cis-ONNO era mas estable que el trans-ONNO. Ritchie en 1983 realizaría cálculos teóricos a diferentes niveles de teoría y de sus resultados explicaría que la estabilidad del cis-ONNO podía deberse a un proceso aromático [44]. En este sentido propone el movimiento de un par electrónico de cada átomo de oxígeno, a través del orbital enlazante σ_{N-N} , que se establece en la interacción ON-NO para conformar el cis-ONNO, dicho proceso se interpretaría como aromaticidad- σ (figura 2.2).

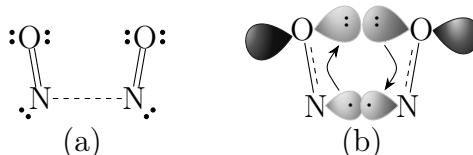


Figura 2.2: (a) Estructura de Lewis cis-ONNO, (b) Aromaticidad- σ

En 1994 Yirong Mo y Qianer Zhang [45] realizando cálculos de enlace de valencia y de orbital molecular a nivel Hartee-Fock, plantean que la energía repulsiva de carácter coulombico por parte de los electrones libres del sistema no favorecía la interacción O-O propuesta por Ritchie en 1983, por lo que debería descartarse la aromaticidad. En sus estudios plantean que existe una estabilización π cuando los átomos de oxígeno adquieren un par electrónico por resonancia del enlace π_{N-O} , observándose que la estabilización es mayor cuando el sistema se encuentra en configuración *cis* que *trans*, sin embargo no explican por que. Para el año 2004 Franck Fuster y col. [46] realizando estudios de la topología de la función de localización electrónica [47], encuentran que se establece un enlace de 2c-3e entre los átomos de Oxígeno y entre los átomos de Nitrógeno, produciendo una estabilización en el sistema **cis** frente al **trans**, dos estructuras de resonancia explican los enlaces observados:

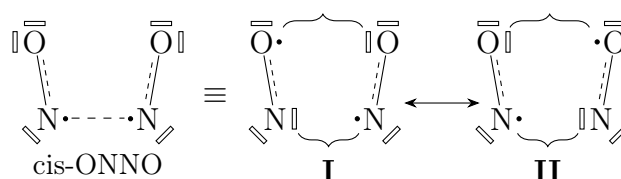


Figura 2.3: Estructuras de Resonancia y enlace de 2c-3e

Un aspecto importante a considerar es que en el enlace de 2c-3e, la función de onda que describe el enlace (cis-ONNO), es mas estable que la función de onda de cada entidad por separado (I y II).

En 1931 Linus Pauling define el enlace de dos centros tres electrones (2c-3e) [48], y lo utiliza para explicar la estructura electrónica del NO y su baja reactividad a pesar de su condición de radical libre. De esta manera plantea que la dificultad presentada por el NO para asociarse con otras especies moleculares, se debía a la forma en la que se encontraban enlazados el nitrógeno y el oxígeno. En su análisis describe dos posibles configuraciones (figura 2.4).



Figura 2.4: Estructuras de resonancia del NO

Pauling establece que un enlace de 2c-3e, se constituye por la combinación lineal de las funciones de onda asociadas a cada estructura de resonancia, la cual es mas estable que la función de onda de cualquiera de las configuraciones por separado [48, 49]. En este sentido la combinación lineal produce dos funciones, una enlazante y otra antienlazante, de esta manera dos electrones se ubicarían en el orbital enlazante y uno en el antienlazante. De aquí que Pauling describa la molécula de NO presentando un enlace de 2c-3e (figura 2.5).



Figura 2.5: NO y el enlace de 2c-3e

El proceso de deslocalización descrito por Pauling, presente en el NO (figura 2.4), era el hecho de mayor peso que se utilizaba para explicar la longitud N-N ($\approx 2,172 \text{ \AA}$) observada en el cis-ONNO [50, 51]. Otro factor a considerar seria descrito por Skancke (1971)[43], estableciendo que los pares de electrones libres del sistema cis-ONNO, se pueden deslocalizar hacia el orbital $\sigma^*_{\text{N-N}}$, debilitando así el enlace $\sigma_{\text{N-N}}$.

En 1990 Harcourt [52] analiza la longitud N-N observada en el cis-ONNO, desde la geometría y orientación del orbital que contiene el par electrónico libre, presente en los átomos de nitrógeno. Cuestiona la idea fundada en la deslocalización del electrón desapareado del NO, como factor principal de la distancia N-N observada. Es decir de acuerdo a las estructuras de resonancia del NO (figura 2.4), la deslocalización del electrón trae como consecuencia una dificultad para poderse acoplar y formar enlaces. Idea que se sustenta al comparar la distancia N-N del N_2O_2 frente a la observada en especies como el N_2O_4 ($1,756 \text{ \AA}$) [53], el N_2H_4 ($1,449 \text{ \AA}$) [54] o el compuesto isoelectrónico CH_2NNCH_2 ($1,418 \text{ \AA}$) [55] donde la deslocalización existe en menor medida o no existe del todo.

Harcourt plantea que la deslocalización es un factor a considerar pero no es el determinante. Analiza como es el cambio energético del sistema $2(\text{NO})$, al ir variando la distancia N-N de acuerdo al tipo de hibridación de los átomos de nitrógeno. Consiguiendo que cuando el sistema se encuentra en una hibridación sp^2 se alcanza un mínimo a los $1,45\text{\AA}$, mientras que con un orbital fundamentalmente s el sistema se estabiliza a los $2,24\text{\AA}$. De esta manera Harcourt establece que la longitud observada en el dimero cis-ONNO se debe a que los átomos de nitrógeno presentan una hibridación que acomoda al par de electrones en un orbital con una contribución s considerable, produciéndose una interacción que ajusta a los átomos de nitrógeno a una distancia de equilibrio de $2,24\text{\AA}$ (figura 2.6).

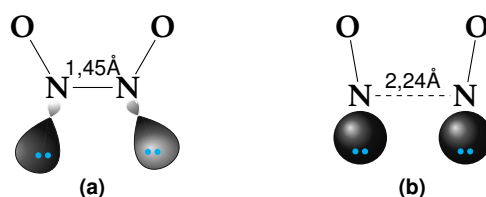


Figura 2.6: (a) Mínimo del cis-ONNO Hibridación sp^2 (b) Mínimo del cis-ONNO Orbital s

Las conclusiones de Harcuort serán pieza fundamental para el trabajo que hemos realizado, pues como se observará en nuestros resultados, creemos que una estabilización del par electrónico de los átomos de nitrógeno del cis-ONNO, promueve el proceso de descomposición de NO hacia N_2 y O_2 .

Hasta este momento hemos mostrado el primer paso a considerar en el proceso de descomposición del NO en fase gas de manera concertada, donde la especie cis-ONNO es parte fundamental del mismo. A continuación mostraremos como una modificación en la distancia N-N es lo que va permitir postular un mecanismo de descomposición concertado para el NO.

2.5. Unidad Molecular de $(\text{NO})_2$, el ciclo de NO y el mecanismo concertado

En el año 1972 Vladimiroff [56] estudia tres configuraciones del dimero de NO, el cis-ONNO, el trans-ONNO y una estructura cíclica denominada **ciclo-ONNO**. Realizó cálculos teóricos a nivel ab-initio, y reporta que el cis-ONNO es mas estable que el trans. Por otro lado plantea que el ciclo-ONNO, es un dímero de NO, que puede ser importante para explicar trabajos experimentales y teóricos futuros (figura 2.7). La estructura del ciclo-ONNO estaría descrita por una distancia N-N de 1,35 Å, N-O de 1,51 y un ángulo $\angle\text{NNO}$ de $93,0^\circ$.

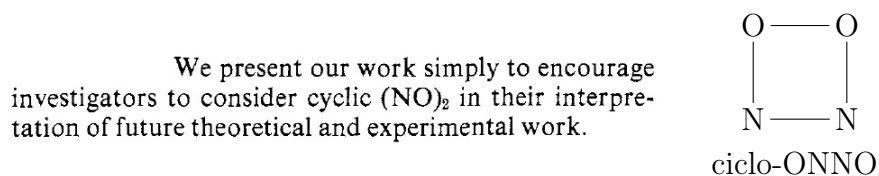
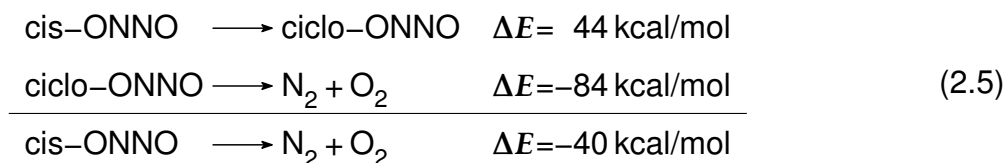


Figura 2.7: Vladimiroff sobre el ciclo de $(\text{NO})_2$, tomado de [56]

En 1982 Richard Bardo realiza cálculos ab-initio y de interacción de configuración (CI por sus siglas en ingles) [57]. Caracteriza 3 estructuras del dimero de NO, el ciclo-ONNO, el cis-ONNO y una especie ONNO, intermedia entre el cis y el ciclo. En este sentido propone un mecanismo de descomposición de NO el cual se debería observar en condiciones de alta presión y temperatura. De sus resultados obtiene que el ciclo-ONNO se encuentra a 44 kcal/mol del cis-ONNO y que se necesitarían 59 kcal/mol para su formación. Afirma que una vez formado el ciclo-ONNO, este se descompondría hacia N_2 y O_2 liberando 84 kcal/mol, haciendo el proceso termodinámicamente favorable por 40 kcal/mol (reacción 2.5).

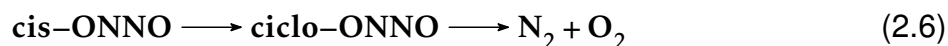


Bardo establece que el paso del cis-ONNO al ciclo-ONNO ocurre a través de una especie con una geometría intermedia entre ambas. Tal especie representa el estado de transición de la reacción 2.5, de manera que la diferencia energética entre el cis-ONNO y el estado de transición, la cual representa la energía de activación del proceso, es de 59 kcal/mol. La tabla 2.2 muestra los parámetros geométricos para cada una de las especies involucradas en el proceso, observándose una disminución en el enlace N-N de 0,53 Å, un incremento en el enlace N-O de 0,334 Å y una disminución en el ángulo $\angle \text{NNO}$ de 8,5° en el cambio del cis-ONNO hacia el ciclo-ONNO.

Tabla 2.2: Parámetros geométricos del, cis-ONNO, ONNO y ciclo-ONNO (Distancias en Å), tomado de [57]

Estructura	N-N	N-O	$\angle \text{NNO}$
cis-ONNO	1,791	1,170	104,3°
Especie ONNO Intermedia	1,59	1,24	104°
ciclo-ONNO	1,255	1,504	95,8°

De esta manera Bardo propone un mecanismo de dos pasos para la descomposición de NO (reacción 2.6).



Un aspecto importante a considerar en el trabajo de bardo, es que no estudia las frecuencias de las especies obtenidas, a manera de poder validar las especies de equilibrio (cis-ONNO, ciclo-ONNO) y el estado de transición propuesto. En este sentido no determina, por ejemplo, si la especie ONNO intermedia, representa un máximo en la superficie de

energía potencial del N_2O_2 es decir, no se sabe si la estructura es realmente un estado de transición ¹.

En el año 2000 Ian Hillier y col. [29] a través de cálculos ab-initio[BD(T)] y DFT, modificarían el mecanismo de dos pasos de Bardo. Obtendrían dos posibles mecanismos de descomposición de NO. Uno a través de cuatro estructuras de ONNO y otro que involucra tres. De los dos procesos que Hillier obtiene, el segundo sería el proceso finalmente aceptado (figura 2.8).

El mecanismo modifica el paso final de conversión del ciclo-ONNO propuesto por Bardo, al considerar una tercera estructura que antecede la formación de N_2 y O_2 .

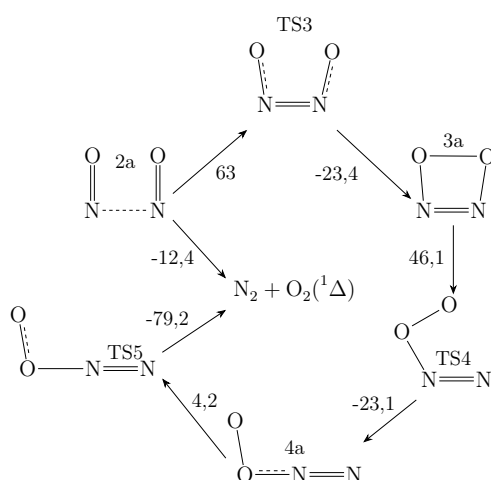
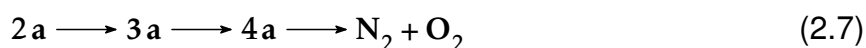


Figura 2.8: Mecanismo Propuesto por Hillier, tomado de [29]

En la figura 2.8 los números sobre las flechas representan los cambios energéticos en kcal/mol en el paso de una estructura a otra. Las estructuras identificadas **TS** representan estados de transición en la superficie de energía potencial (PES por sus siglas en inglés), mientras que las identificadas con un número y una letra, son mínimos en la PES.

¹La teoría del estado de transición establece, que una reacción procede de un mínimo (estructura de equilibrio) a otro, a través un máximo (estado de transición) en la superficie de energía potencial del sistema. Mínimos y máximos son caracterizados a partir de las frecuencias vibracionales de las especies [58, 59].

En la nomenclatura de Hillier, 2a equivaldría al cis-ONNO y 3a al ciclo-ONNO, 4a sería la estructura que antecede la formación de N_2 y O_2 en el proceso de descomposición del NO (reacción 2.7).



Previo al trabajo de Hillier y col., la estructura **4a** ya había sido caracterizada por medios teóricos. Así por ejemplo Michels y col. en 1988 [60], afirman que la estructura se forma a partir de la reacción $O[{}^1D] + N_2O[X{}^1\Sigma^+]$. De la misma manera proponen que la especie 4a puede descomponerse para formar $N_2 + O_2^1$, estimando una energía de activación de 16 kcal. A pesar de la propuesta de Michels, la estructura no ha sido reportada experimentalmente y aunque estudios teóricos posteriores [61, 62], corroboran los resultados de Michels, la estructura sigue siendo una conjetura teórica.

Si comparamos el mecanismo de descomposición concertado de NO, entre el obtenido por Bardo frente al de Hillier, se observa que el primero obtiene un ΔE_{reac} para la descomposición de NO de (−40 kcal), mientras que Hillier obtiene (−12,4 kcal). La diferencia se debe a la formación de la estructura **4a** que no existe en el mecanismo propuesto por Bardo. En relación a la barrera energética para formar el ciclo-ONNO, Bardo obtiene un valor de 59 kcal y Hillier de 63 kcal, en este sentido ambos investigadores estiman una energía de activación en el orden de las 60 kcal.

Hillier a diferencia de Bardo, analiza las frecuencias vibracionales de las especies que estudia, validando las estructuras de equilibrio y los estados de transición, sin embargo en su estudio no analiza si los estados de transición que determina, se corresponden con los pasos de reacción que establece en su mecanismo² (figura 2.8).

²En la búsqueda de un mecanismo reacción, a partir del estudio de la PES del sistema, se debe determinar inequívocamente el camino de reacción que conecta reactivos, estado de transición y productos, lo que se hace a partir de cálculos IRC (Intrinsic Reaction Coordinate) [59, 63].

A pesar de la inconsistencia metodológica en la determinación del mecanismo de descomposición concertado de NO en fase gas, propuesto por Hillier, no se ha encontrado en la revisión bibliográfica realizada otro mecanismo o estudio que explique la descomposición gaseosa de NO de manera concertada. En este sentido la propuesta teórica de Hillier es aceptado como un hecho plausible de existir ciertas condiciones experimentales (alta presión y temperatura). Finalmente es importante destacar que la base del mecanismo se encuentra en la posibilidad de la formación del ciclo-ONNO, el cual de acuerdo a Hillier, debía formarse por medios **catalíticos**.

Hasta el año 2004 el ciclo-ONNO no había sido identificado experimentalmente, hecho atribuido al arreglo geométrico de sus átomos, produciendo que la especie sea meta-estable. Es decir, de existir, fuera una estructura de equilibrio débilmente estable por lo que su tiempo de existencia es considerablemente bajo. En 2004 Giulia de Petris y col. [64], detectarían por espectroscopia de masas de ionización-neutralización (NRMS por su siglas en ingles), una especie de N_2O_2 . De sus resultados concluyen que la especie es el ciclo-ONNO y que su tiempo de vida media supera el 1 μs . Este resultado abre una puerta a la validez del mecanismo de Hillier desde una perspectiva experimental, sin embargo, la búsqueda de nuevos métodos experimentales que permitan su caracterización geométrica serían necesarios para un análisis definitivo.

2.6. ciclo-ONNO y posibilidad Catalítica

En 1926 Hinshelwood y col, [65] investigaran la descomposición del oxido de nitrógeno sobre un alambre de platino, en el rango de 1000 a 1500 °C. Observan una cinética de primer orden con una energía de activación de unas 14 kcal. También identifican que la formación de O_2 en el proceso, disminuye la velocidad de descomposición del NO.

En 1929, Bachman y Taylor [66], realizan el estudio de la descomposición de NO en el alambre de platino y el alambre de platino(90%)-rodio(10%). Observan que en el alambre platino-rodio, la reacción sigue una cinética de segundo orden, obteniendo una energía de activación de 24 kcal. Comparan este resultado frente al de Hinshelwood, analizando como debiera ser la energía de adsorción de NO, entre un sistema y otro. De esta manera concluyen que la adsorción de NO sobre la superficie de platino, debe ser considerablemente fuerte. Finalmente evalúan el efecto que produce el oxígeno en el proceso de descomposición, y observan una disminución en la velocidad. De los resultados que obtiene proponen un mecanismo para la descomposición de NO.

La base del mecanismo de P. Bachman y G. Taylor, es la adsorción de dos moléculas de NO posicionadas de manera adyacente. La adsorción sería por el átomo de oxígeno, de esta manera las dos moléculas de NO interaccionarían para formar y liberar N_2 , dejando el O_2 adsorbido en la superficie.

Las propuestas realizadas por Hinshelwood (1926) y por Bachman (1928), en relación al mecanismo de descomposición de NO, presentaban una visión de como era la interacción del NO y la superficie de platino. Ambos desarrollan sus mecanismos a partir de la data experimental que obtienen. Y en en los dos casos el modelo cinético utilizado correlacionaba con los resultados registrados. En este sentido los dos procesos de interacción pueden ocurrir y dependiendo de las condiciones del experimento y especie catalítica empleada se favorece uno u otro proceso. Este hecho sería registrado en 1975 por Hightower [67], al evaluar el estatus de diferentes materiales catalíticos, desarrollados posterior a los trabajos de Hinshelwood y Bachman (tabla 2.3).

La tabla 2.3 muestra como es el orden de la cinética para la descomposición de NO, en sistemas catalíticos distintos. En general se observa la variación del orden con respecto al NO, pero lo importante y considerando la propuesta de Bachman (1929), existen sistemas catalíticos que adsorben dos moléculas de NO, las cuales se encuentran adyacentes en la superficie del catalizador y por interacción de una con otra se forma N_2 y

O₂. De la evidencia presentada debe existir una estructura **cíclica** de NO adsorbida en la superficie del catalizador.

Tabla 2.3: Cinética de descomposición de NO observada

Investigador	Localidad	Cinética de la Reacción	año
Jellinek	Alemania	Segundo Orden en NO	1906
Hinshelwood	Inglaterra	Primer Orden en NO, retardo e Inhibición por O ₂	1926
Bachman	du Pont	Segundo Orden en NO, retardo e Inhibición por O ₂	1929
Zawadzki	Francia	Primer Orden en NO, retardo por O ₂	1934
Wise	JPL	Segundo Orden en NO, acelerada por O ₂ y leve retardo por N ₂	1952
Daniels	Wisconsin	Orden cero en NO, retardo e Inhibición por CO ₂ y N ₂	1958
Sourirajan	UCLA	Primer Orden en NO	1960
Yur'eva	USSR	Segundo Orden en NO	1965
Shelef	Ford	Primer Orden en NO	1969
Winter	Inglaterra	Primer Orden en NO, retardo e Inhibición por O ₂	1971
Lawson	Canada	Primer Orden en NO	1972

Otra información importante a destacar, es el retardo en la velocidad de descomposición de NO, por la presencia de O₂. En general se observa que una vez alcanzada ciertos niveles en la concentración de oxígeno, el NO, no se descompone. El hecho se conoce como *envenenamiento* por oxígeno, esto como consecuencia de la capacidad que tiene el oxígeno de adsorberse a las superficies catalíticas. En este sentido, el NO y O₂ formado, compiten por adsorberse a la superficie, produciendo una disminución en la velocidad de descomposición de NO. Este fenómeno superficial (envenenamiento) ya había sido observado por Michael Faraday en 1834 [68]. Y sería explicado desde el punto de vista del mecanismo de acción catalítica por Langmuir en 1922 [69].

El proceso de envenenamiento catalítico, es un proceso que varía de catalizador a catalizador. Este factor es uno de los que ha impulsado la búsqueda de sistemas donde los efectos del mismo sean mínimos. En este sentido la variedad y cantidad de catalizadores,

descubiertos y/o desarrollados para la descomposición catalítica de NO, que se encuentra en la literatura es amplia [8, 10, 16, 67, 70]. En una mirada general, los mismos se pueden clasificar en tres grandes grupos (tabla 2.4), metales nobles, óxidos metálicos y sistemas soportados.

Tabla 2.4: Algunos sistemas Catalíticos empleados en la descomposición de NO

Grupo	Catalizador
Metales Nobles	Pt, Rh, Ir, Pd, Au, Ag
Óxidos Metálicos	Cr ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , Ga ₂ O ₃ , ZrO ₂ TiO ₂ , ZnO ₂ , Rh ₂ O ₃ , IrO ₂
Sistemas Soportados	V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ , Rh/Al ₂ O ₃ , Rh/ZrO ₅ Pt/Al ₂ O ₃ , Cu-ZSM5, Ir/Al ₂ O ₃

En general la interacción del NO-catalizador puede ocurrir a través de dos procesos distintos, por asociación de una o de dos moléculas de NO. En este sentido se habla de adsorción disociativa, cuando la molécula de NO al interaccionar con un catalizador, se descompone en sus átomos constituyentes $\text{NO} \rightarrow \text{N} + \text{O}$. Se hablará de adsorción molecular, cuando la molécula de NO al interaccionar con un catalizador, mantiene su identidad molecular. Tal proceso depende del tipo de catalizador empleado (figura 2.9), observándose que la adsorción molecular siempre se establece por el átomo de Nitrógeno [8, 67].

Metals	Oxides
$\begin{array}{c} \text{N} \\ \\ \text{Fe}^{+} \dots \text{III} \\ \\ \text{O}^{+} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{N} \\ \\ \text{Cr}_2\text{O}_3 \dots \text{O}^{+} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{O}^{+} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{N} \\ \\ \text{Cr}^{+} \dots \text{III} \\ \\ \text{O}^{+} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{N} \equiv \text{O}^{+} \\ \text{Cr}_2\text{O}_3 : \text{N} = \text{O} \end{array}$
$\text{Cr}^{+} : \text{N} \equiv \text{O}^{+}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{NO}$
$\text{Cr}^{+} : \text{N} = \text{O}$	$\text{NiO} : \text{NO}$
$\text{Ni} : \text{NO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{NO}$
$\begin{array}{l} \text{Ni} - \text{N} = \text{O} \\ \text{Fe} - \text{N} = \text{O} \\ \text{Cr} - \text{N} = \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{NiO} - \text{NO} \\ \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{NO} \end{array}$

Figura 2.9: Modos de Adsorción de NO, tomado de [67]

2.7. Adsorción de NO, interacción NO-catalizador

En la sección anterior vimos que cuando la molécula de NO interacciona con un catalizador, esta puede disociarse o no. En 1976 Broden y col. [71], categorizan la adsorción de NO (Disociativa o Molecular) sobre superficies de metales de transición. En este sentido, encuentran un patrón de comportamiento de la adsorción del NO, dependiendo del metal de transición con el que interacciona. Evidencian que las superficies de los átomos, que se encontraban hacia la izquierda del grupo 10 de la tabla periódica, tienden a disociar el NO. En cambio aquellas superficies conformados por átomos que se encuentran a la derecha de tal grupo, no lo disociaban. De la misma manera observaron que en superficies de Níquel o Iridio ambos procesos podían ocurrir. A partir de tales observaciones categorizan los grupos (3-11) de la tabla periódica de acuerdo a la capacidad de los átomos en disociar o no, la molécula de NO. La figura 2.10 muestra como Broden visualizaba los metales de transición de acuerdo al tipo de adsorción de NO. Se puede apreciar que la línea solida negra es el punto donde ambos procesos pueden ocurrir y como a un lado u otro de esta, se prioriza un tipo de adsorción.

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	3d
							D + M		
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	4d
					M		M		
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	5d
						D + M	M		

Figura 2.10: Tabla periódica y Adsorción de NO (D = Adsorción Disociativa, M = Adsorción Molecular), tomado de [71]

Posteriormente Broden explicaría el patrón observado, analizando la interacción NO-metal, desde la estructura electrónica del oxido de nitrógeno (figura 2.11). En este sentido existen tres orbitales de antienlace ($\pi_{2p_y}^*$), ($\pi_{2p_x}^*$), ($\sigma_{2p_z}^*$) en el NO, de los cuales el orbital ($\pi_{2p_y}^*$), esta poblado por un electrón. El hecho importante a considerar es que en la interacción NO-metal, la población de los orbitales antienlazantes del NO aumenta. Esto como consecuencia a la superposición orbital que se establece entre un orbital *d* del metal

y uno π^* del NO. Dicho proceso se ha definido como retrodonación [72], el mismo produce una disminución en la fuerza del enlace NO y en algunos casos la ruptura. De acuerdo al análisis de Broden, los metales mas a la izquierda del grupo 10 de la tabla periódica, debilitan en mayor medida el enlace NO.

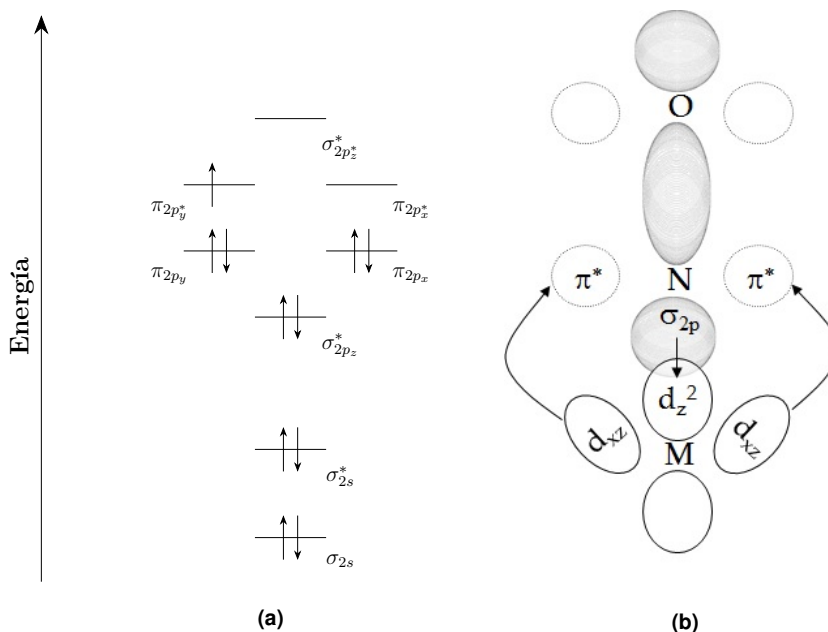


Figura 2.11: (a) Orbital Molecular de NO, (b) Superposición orbital NO-metal (enlace de retrodonación)

Una medida directa de la fuerza de enlace, es su frecuencia vibracional. En este sentido, determinando la frecuencia del enlace N-O, en el sistema metal-NO y comparando frente al óxido de nitrógeno en su estado libre, se tiene una medida directa de la acción del metal sobre el enlace N-O.

En el año 2002 L. Andrews y A. Citra publican sus estudios sobre la frecuencia vibracional del enlace N-O, en el sistema $M-(NO)_{(n)}$ ($n=1-4$ y $M=\text{metal}$) [73]. En su investigación analizan todos los metales del grupo (3-11) de la tabla periódica. A continuación presentamos algunos de los resultados de L. Andrews y A. Citra, específicamente los asociados al sistema $M-(NO)$, $M-(NO)_2$ (tabla 2.5).

Tabla 2.5: Frecuencia vibracional NO en los sistemas $M-(NO)_n$ ($n=1-2$) para los elementos del grupo (3-11), tomado de [73]

	3	4	5	6	7	8	9	10	11
M-(NO)_n	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
MNO	1563,3		1606,0	1614,3	1748,6	1748,9	1761,1	1676,6	1587,1
M(NO) ₂	1572,9	1531	1627,8	1628,8	1705,3	1744,3	1749,1	1762,0	1637,2
	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Pt
MNO	1484,8			1620,6		1765,9	1775,1	1661,8	1680,3
M(NO) ₂			1583,6	1642,7		1709,6	1736,5	1738,6	
	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
MNO	1416,5					1789,1	1851,1	1712,6	1710,4
M(NO) ₂			1574,8	1639,2	1651,6	1717,9	1743,2	1763,9	1510,7

$\nu(cm^{-1})$ N-O en su estado libre = **1904** [74]

Al analizar la tabla 2.5 se puede evidenciar algunos aspectos asociados a la fuerza del enlace N-O, en su interacción con metales de transición. Ya que una disminución en la frecuencia vibracional, es consecuencia de una disminución de la fuerza de enlace. Podemos ver como la frecuencia de estiramiento de N-O ha disminuido con respecto al NO libre, en consecuencia la fuerza del enlace N-O ha disminuido. A la izquierda del grupo 10, se ve una mayor disminución en la fuerza del enlace N-O, y a la derecha se aprecian resultados mixtos. A veces aumenta y a veces disminuye, sin embargo, las conclusiones de Broden se aproximan a lo que registran experimentalmente Andrews y Citra.

El análisis de Broden en conjunto con los resultados de Andrews y Citra, nos permiten entender que aspectos controlan la interacción NO-metal. Es así como se explica el patrón observado por Broden, en relación a las superficies de metales de transición, en su asociación con NO. Se tiene que el grupo 10 de los metales de transición usualmente interacciona con el NO, sin disociarlo hacia sus átomos constituyentes. Este aspecto se entiende desde la interacción orbital metal-NO. En 1975 W. Moser [75] considerando dentro de un conjunto de aspectos, la interacción orbital metal-NO, propone que tal interacción permite constituir sistemas metal-(NO)₂, donde los NO se encuentran en una configuración cíclica.

2.8. Interacción Orbital y el ciclo de NO

W. Moser en 1975 [75] propone que un metal de transición con ciertas características, puede asociar dos moléculas de NO, por dos interacciones sucesivas del orbital antienlazante, de cada unidad de NO, con un orbital d del metal. Establece un mecanismo de tres pasos, en un primer paso se transfiere el electrón desapareado del NO hacia el metal, quedando el NO con carga positiva. Luego una segunda molécula de NO interacciona con el metal para adquirir dicho electrón, quedando cargado negativamente. Debido a la diferencia de carga se produce la interacción NO^+ y NO^- por medio de los átomos de oxígeno. De esta manera se forma O_2 y N_2 (figura 2.12).

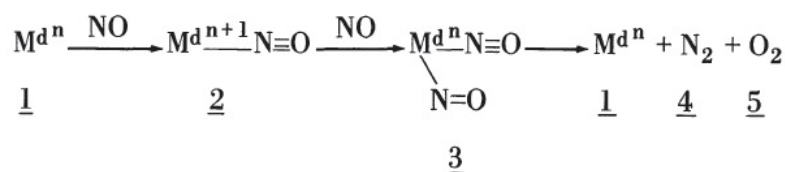


Figura 2.12: Mecanismo de W. Moser

Moser et al [75], usando un conjunto de metales de transición (MT= Co, Rh, Ru, Pd, Fe, W, Cr, Mo), en los cuales sustituía 2 moléculas de NO y Cloro, los hacía reaccionar con una variedad de ligandos. De esta manera si la configuración cíclica de NO se constituía en el metal, se deberían observar los productos asociados a tal configuración. En sus resultados obtiene tres productos a saber N_2 , NO y N_2O .

Al evaluar el compuesto $\text{MT}(\text{NO})_2\text{Cl}$ y someterlo a procesos de reacción, observa que los metales de transición de la primera fila, favorecían la formación de N_2O . En cambio mientras se bajaba en el grupo se favorecía la formación de N_2 , como en el caso del Cobalto y Rodio (grupo 9) (figura 2.13).

Influence of Metal on Mode of Decomposition				
Complex	Conditions (Temp., solvent)	Products, % Yield		
		N ₂	NO	N ₂ O
Rh(NO) ₂ Cl <u>17</u>	150°C, neat	30	20	50
Rh(NO) ₂ Cl <u>17</u>	150°, o-dichlorobenzene	13	54	33
Rh(NO) ₂ Cl <u>17</u>	150°, mesitylene	2	83	15
[Co(NO) ₂ Br] ₂ <u>18</u>	150°, neat	2	98	0
[Co(NO) ₂ Cl] ₂ <u>15</u>	150°, neat	8	83	9
Pd(NO) ₂ Cl ₂ <u>16</u>	150°, neat	0	100	0
Pd(NO) ₂ Cl ₂ <u>16</u>	150°, o-dichlorobenzene	1	99	0

Complex + PMDT(a)	$\xrightarrow[\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2]{150}$	% Yield		
		N ₂	NO	N ₂ O
[Co(NO) ₂ Cl] ₂ <u>15</u> + PMDT		11	29	60
Pd(NO) ₂ Cl ₂ <u>16</u> + PMDT		1	99	0
Rh(NO) ₂ Cl <u>17</u> + PMDT		100	0	0

(a) PMDT = Pentamethyldiethylenetriamine.

Figura 2.13: Naturaleza del metal vs Productos de reacción, tomado de [75]

Los resultados presentados en la figura 2.13 muestran la reacción de un compuesto $\text{MT}(\text{NO})_2\text{Cl}$, con 3 ligandos diferentes estructuralmente (figura 2.14), de acuerdo a Moser el efecto del PMDT tenía que ver con que forzaba una estructura en el metal, tal que las moléculas de NO estuviesen mas cerca para interaccionar.

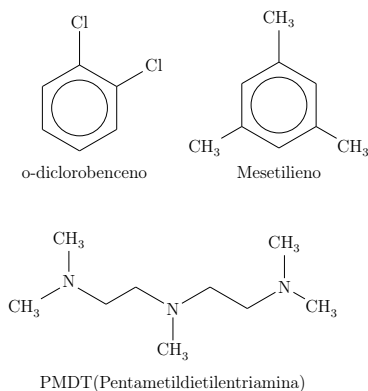


Figura 2.14: Naturaleza del metal vs Productos de reacción

En general Moser observa el mismo patrón de comportamiento con los demás metales de transición. Es decir los elementos de la primera fila de los metales de transición, tienden a la formación de N_2O mientras que al bajar en el grupo, se favorece la formación de N_2 . De igual manera al considerar otros ligandos de mayor volumen, el N_2 se formaba en mayor grado. A partir de dichas observaciones valida su mecanismo para la formación de un compuesto MT-ciclo-ONNO, que se descompone para formar N_2 y O_2 . A pesar de que no observa el oxígeno como producto de la reacción, en sus experimentos, entiende que el mismo quedaba adsorbido en el metal una vez finalizada la reacción.

El mecanismo propuesto por Moser, se puede pensar como un conjunto de condiciones a priori que si se cumplen, debe conllevar a los resultados que observa. Uno de los aspectos de mayor peso para Moser, sería el efecto observado debido al tamaño del ligando, y como ayudaba en la interacción de las unidad de NO en el MT-(NO) $_2$. Finalmente en la interacción orbital MT-NO, el MT hacia las veces de pivote en la transferencia de un electrón de una unidad de NO a otra. Es por ello que la naturaleza del metal era importante. En este sentido, se observa que el átomo de rodio era más eficiente en el proceso de la transferencia electrónica que el cobalto. Esto se podría explicar debido a que el tamaño de los orbitales de Rodio son mas grandes, lo que debe permitir una mejor interacción MT-NO.

Una segunda visión de como se podría constituir un ciclo-ONNO de manera asistida, sería propuesta por Roald Hoffmann en 1993 [76]. El punto de partida para su análisis es la descripción de la reacción $2 NO \longrightarrow N_2 + O_2$, desde la Teoría de Woodward y Hoffman. En la misma, se puede predecir el curso de una reacción analizado el cambio en la simetría orbital entre los reactivos y productos. Si en el proceso existe un cambio de simetría orbital, la reacción se considera prohibida por simetría. En este sentido, la barrera de activación es lo suficientemente alta, como para que sea alcanzada por medios térmicos [77]. De conservarse la simetría orbital, la barrera energética de la reacción puede ser alcanzada por procesos térmicos.

La figura 2.15 es un diagrama de correlación para el proceso de descomposición concertado de NO. A la izquierda tenemos los orbitales de 2 moléculas de NO, en el centro los orbitales de la especie ciclo-ONNO y a la derecha los orbitales de N_2 y O_2 . Todas las líneas solidas indican los orbitales que sufren un cambio en la simetría, lo que genera una diferencia energética considerable entre el orbital de partida (orbitales de NO) y los de llegada (N_2 y/o O_2). A este respecto se puede apreciar el aumento en la energía del orbital $1b_2$ (izq), en la transformación de NO a N_2 y O_2 , como consecuencia del cambio en la simetría orbital. Es por ello que la reacción a través de un proceso concertado, es considerado prohibido por simetría.

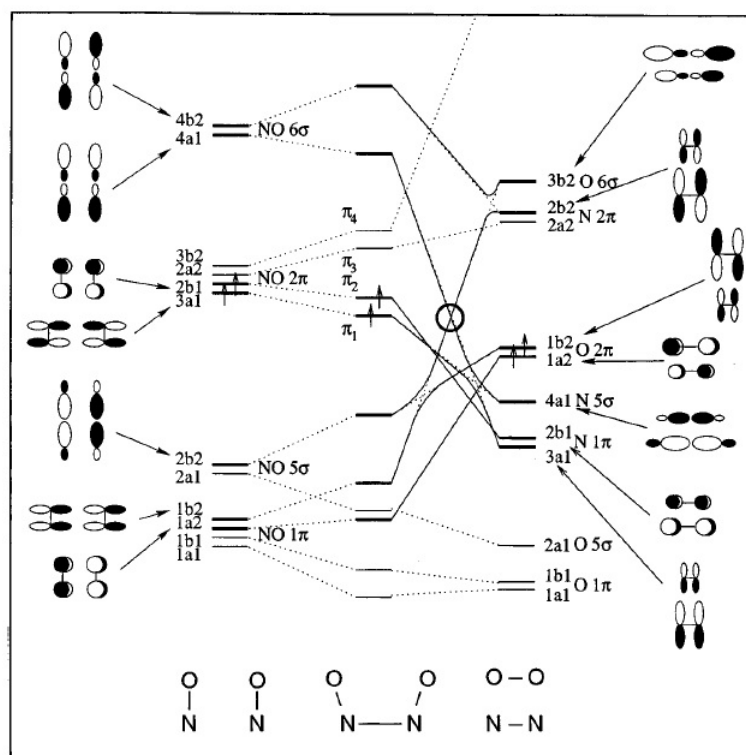


Figura 2.15: Descomposición concertada de NO, tomado de [78]

De acuerdo a Hoffmann la diferencia energética entre los orbitales de dos moléculas de NO interactuantes y las del ciclo-ONNO no es tan grande (figura 2.15), es por ello que la formación del ciclo-ONNO es posible. Ahora para que esto ocurra, y es este el análisis de mayor importancia para el proceso, se debe poblar un orbital molecular que es de carácter enlazante en relación a los átomos de nitrógeno, pero de antienlazante en relación al enlace N-O. En este sentido, poblando tal orbital se debilita el enlace N-O, lo que hace posible su ruptura.

En el estudio Hoffmann plantea que la formación del ciclo-ONNO, se establece por la interacción de los orbitales $\pi_{2p_x}^*$, $\pi_{2p_y}^*$ y $\sigma_{2p_z}^*$ de dos moléculas de NO. A través de una combinación lineal de estos orbitales, se obtienen orbitales de enlace y de antienlace, para un total de 6 (figura 2.16).

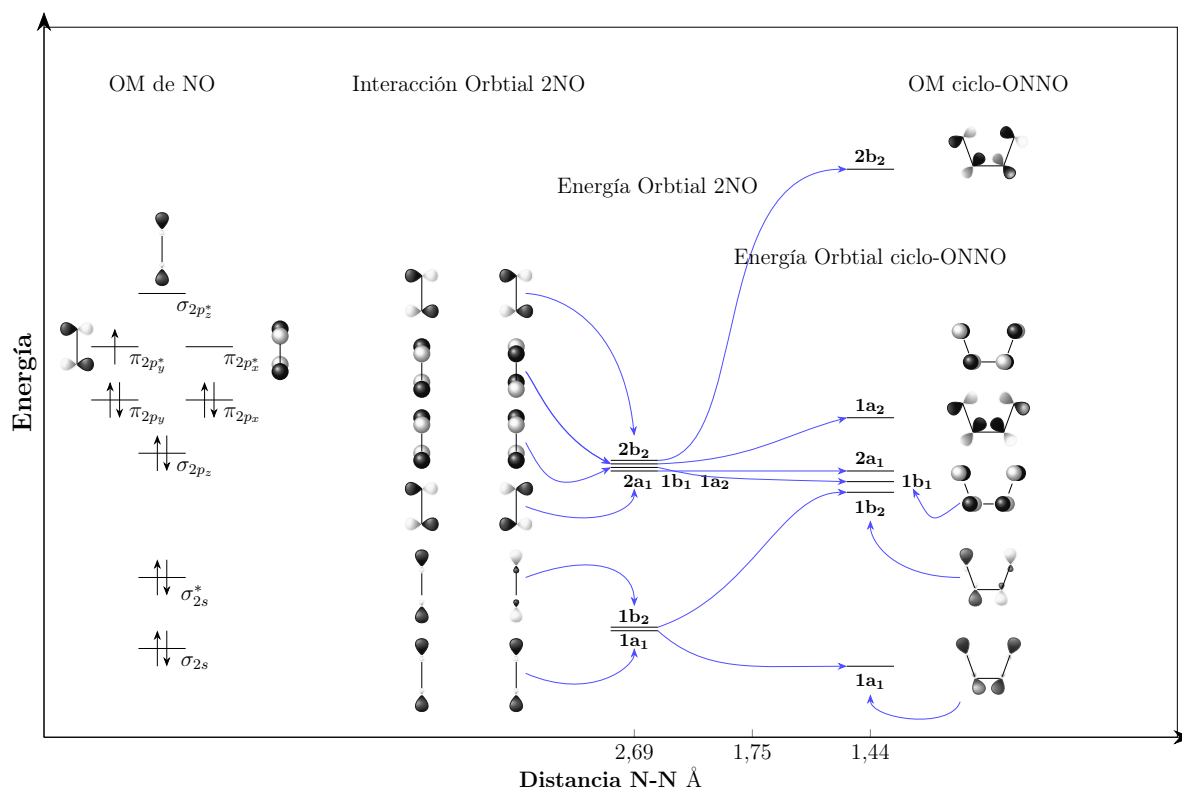


Figura 2.16: Energía OM vs Distancia ON-NO

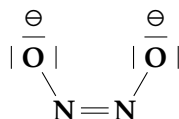
Hoffmann observa que en la aproximación molecular de $2(\text{NO})$, partiendo de una distancia de $2,69 \text{ \AA}$, no existe una diferencia energética significativa entre los orbitales interaccionantes, pero al ir reduciéndose la distancia ON-NO se produce un desdoblamiento orbital. Propone que la formación del ciclo depende de la población electrónica de los orbitales $1b_1$ (Interacción $\pi_{2p_x}^* \pi_{2p_x}^*$) y $2a_1$ (Interacción $\pi_{2p_y}^* \pi_{2p_y}^*$).

De estas consideraciones, Hoffman a través de cálculos de Hückel extendido, estudia la población orbital $1b_1$ y $2a_1$ en dos sistemas. El sistema ciclo-ONNO libre y el sistema M-ciclo-ONNO. Donde M eran superficies de Rh, Pd y Pt. Establece una configuración donde la distancia N-N era de $1,44 \text{ \AA}$ en ambos casos. Los resultados que obtiene se pueden resumir en la tabla 2.6:

Tabla 2.6: Estudio poblacional Orbital M(ON-NO), ciclo-ONNO.

Orbitales	Rh(ON-NO)	Pd(ON-NO)	Pt(ON-NO)	ciclo-ONNO
$2a_1$	1,74	1,19	1,36	2,00
$1b_1$	1,79	0,31	0,48	0,00

De los resultados se observa que la superficie de rodio es la que favorece más la formación del ciclo-ONNO, dada la población de los orbitales $2a_1$ y $1b_1$, en comparación a las superficies de Pd y Pt. Luego, una vez establecido el ciclo en la superficie, propone que el ciclo-ONNO en su interacción con la superficie de Rh debiera pensarse como un dianión de hyponitrito.



Dianión de Hyponitrito

En 1997 Duarte y Salahub [79] realizan un análisis DFT de los orbitales $2a_1$ y $1b_1$ del cis- N_2O_2 , en su interacción con un cluster de Níquel (Ni_2). Muestran que los orbitales que se constituyen por la interacción N_2O_2 -cluster, favorecen la interacción N-N del cis- N_2O_2 , de manera que se puede constituir el ciclo- N_2O_2 sobre el Ni_2 . De sus resultados concluyen que la multiplicidad del sistema es determinante en la conformación del ciclo- N_2O_2 , observado su constitución en estado triplete y no en singlete.

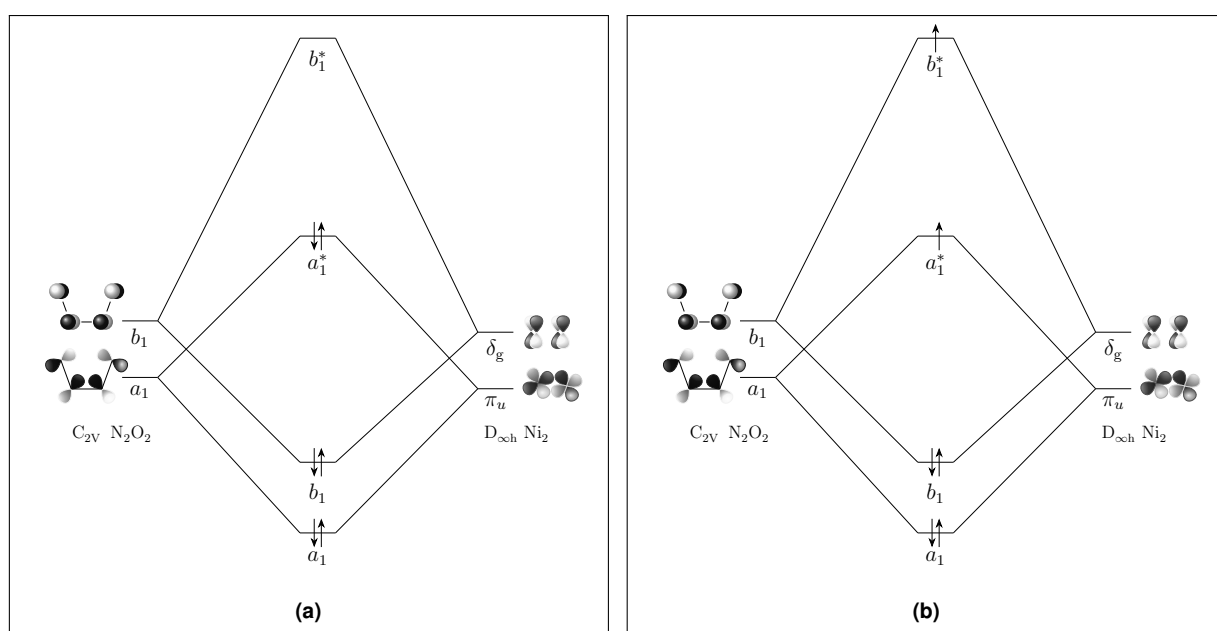


Figura 2.17: Orbital Molecular sistema $Ni_2N_2O_2$ (a) Estado Singlete, (b) Estado Triplete

La figura 2.17 muestra los orbitales del sistema $Ni_2N_2O_2$ donde a_1 y b_1 son orbitales de enlace $Ni-N_2O_2$ y los orbitales a_1^* y b_1^* son de antienlace. Cada uno de estos orbitales favorecen la interacción N-N de la unidad N_2O_2 , observándose que en estado triplete todos los orbitales están poblados y en singlete no. De esta manera en el estado triplete hay una mayor contribución al enlace N-N del cis-ONNO y por ello la conformación del ciclo-ONNO. La figura 2.18 muestra la geometría molecular del sistema dependiendo de la multiplicidad del mismo, observándose en el estado singlete una distancia N-N de 2,49 Å y en el estado triplete de 1,61 Å.

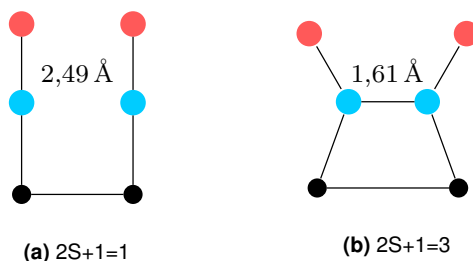


Figura 2.18: Sistema $\text{Ni}_2\text{N}_2\text{O}_2$ para los estados electrónicos singlete y triplete, círculos rojos representan átomos de Oxígeno, círculos azules representan átomos de Nitrógeno y puntos sólidos representan átomos de Níquel, tomado de [79]

2.9. Tetraedro de Ir un posible catalizador de NO

El conjunto de ideas que hemos presentado en las secciones anteriores, nos llevan a considerar una especie que cumple con algunos de los aspectos que hemos descrito, el tetraedro de Ir. A continuación mostraremos por qué creemos que el mismo puede llevar a cabo la tarea de descomponer el NO, de manera concertada a través del ciclo de NO.

Al revisar la literatura vinculada a la descomposición catalítica de NO, en general nos encontramos con tres aspectos. En primer lugar los catalizadores son clasificados por, Superficies catalíticas, Óxidos metálicos y Sistemas soportados. En la sección 2.6 ya vimos dicha clasificación. Los sistemas más referenciados son aquellos constituidos por metales de transición de los últimos periodos de la tabla periódica, pertenecientes a los grupos 8, 9, 10 y 11. Finalmente los sistemas soportados son los que muestran los mejores resultados catalíticos.

Los sistemas soportados están constituidos por un soporte, como por ejemplo Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO , ZSM5, TiO_2 , SnO_2 , SiO_2 , sobre el cual se esparce uno elemento o una combinación de dos elementos de los grupos ya señalados. Este grupo de catalizadores es extenso dada todas las posibles combinaciones soporte-metal. De esta manera la información al respecto es tan extensa como catalizadores estudiados.

Los estudios catalíticos de estos sistemas se pueden organizar en dos, estudios experimentales, donde se evaluó las capacidades del catalizador para la transformación de NO hacia N_2 y O_2 . Y estudios Teóricos, donde se busca conocer las interacciones catalizador NO mas importantes. A este respecto se busca describir aspectos termodinámicos, cinéticos y/o espectroscópicos. Esto con la idea de entender procesos de la reacción que no han sido observados experimentalmente o que todavía no han sido registrados.

En el año 2000 Akira Miyamoto y col. estudian la interacción de NO, con un cluster (agregado molecular) tetraédrico de Rh, uno de Pd, uno de Ag, uno de Ir, uno de Pt y uno de Au [80]. En la investigación evalúan 8 posible modos de adsorción de NO para cada tetraedro. De esta manera realizan comparaciones intra-configuración y entre tetraedros. En sus resultados encuentran que el tetraedro de iridio presenta una mayor energía de adsorción en comparación a los demás metales, observándose un valor para la energía de adsorción de $(-78,0 \text{ kcal/mol})$ (figura 2.19).

M	$E_{ads}^a \text{ (kcal/mol)}$							
	OT_L	OT_B	BR_L.1	BR_B.1	BR_L.2	BR_B.2	3F_L	3F_B
Rh	-61.5	-67.9	-70.2	-75.0	-70.0	-75.2	-56.9	-63.0
Pd	-53.5	-53.6	-47.1	-46.3	-47.4	-46.6	-23.0	-16.8
Ag	-21.6	-25.6	-34.2	-36.7	-35.9	-38.1	-27.2	-30.8
Ir	-75.9	-75.3	-61.4	-66.1	-56.9	-66.2	-35.3	-78.0
Pt	-69.0	-69.1	-36.2	-41.1	-41.2	-68.4	-16.6	-48.9
Au	-23.9	-28.9	-29.2	-31.0	-26.8	-30.5	-19.3	-30.9

Figura 2.19: Energía de Adsorción cluster-NO, $E_{ads} = E_{clusNO} - (E_{clus} + E_{NO})$, tomado de [80]

Por otro lado se observa, en los resultados de Miyamoto, cierto patrón en relación a la energía de adsorción de NO sobre los clusters(M_4) estudiados. Se tiene que por grupo de la tabla periódica, la energía de adsorción NO aumenta al ir bajando en el grupo, de manera que $E_{ads} Rh_4 < E_{ads} Ir_4$, $E_{ads} Pd_4 < E_{ads} Pt_4$, $E_{ads} Au_4 < E_{ads} Ag_4$, invirtiéndose el patrón entre el Au y la Ag. En este sentido se produce una mayor interacción NO- M_4 con los últimos elementos de cada grupo estudiado a excepción del grupo 11 (Cu, Ag y Au) . De la misma manera se ve un patrón en la energía de adsorción de NO, al comparar los periodos de la tabla periódica. Así por ejemplo se observa en el quinto

periodo, que la energía de adsorción de NO sigue el orden $E_{\text{ads}} \text{Rh}_4 > E_{\text{ads}} \text{Pd}_4 > E_{\text{ads}} \text{Ag}_4$. De esta manera al moverse a la derecha en un periodo la energía de adsorción disminuye. Se observa un comportamiento similar en el periodo 6 donde la energía de adsorción NO-cluster presenta el siguiente orden $E_{\text{ads}} \text{Ir}_4 > E_{\text{ads}} \text{Pt}_4 > E_{\text{ads}} \text{Au}_4$.

Miyamoto posteriormente estudia como es el cambio en la frecuencia vibracional de NO, al interaccionar con el sistema M_4 . De esta manera podía evaluar el proceso de retrodonación en el sistema NO- M_4 , de acuerdo al metal (figura 2.20).

M	$\nu_{\text{NO}}^a \text{ (cm}^{-1}\text{)}$							
	OT_L	OT_B	BR_L.1	BR_B.1	BR_L.2	BR_B.2	3F_L	3F_B
Rh	1900	1869	1565	1605	1574	1595	1594	1588
Pd	1915	1919	1573	1575	1590	1599	1668	1555
Ag	1804	1788	1627	1651	1629	1606	1591	1614
Ir	1844	1840	1525	1516	1528	1529	1524	1835
Pt	1877	1873	1592	1546	1536	1881	1695	1617
Au	1839	1753	1672	1716	1684	1727	1670	1723

Figura 2.20: Frecuencia vibracional NO, en el sistema NO- M_4 , tomado de [80]

Los resultados presentados en la figura 2.20, muestran que en todos los casos el proceso de retrodonación existe. Es decir se esta poblando el orbital $\pi_{2p_y}^*$ de la molécula de NO por influencia de los diferentes tetraedros. A pesar que en este caso las diferencias entre un tetraedro y otro son menos significativas, el tetraedro de iridio nuevamente es el que produce un mayor cambio. En este sentido la frecuencia natural del NO es 1904 cm^{-1} , la cual disminuye a 1516 cm^{-1} cuando se produce la interacción NO- Ir_4 .

Un aspecto importante a resaltar es si analizamos el Ir_4 , la configuración NO- Ir_4 para la cual se observa la mayor energía de adsorción, es diferente a la que presenta la mayor disminución en la frecuencia vibracional NO (figura 2.21). Sin embargo al analizar la diferencia entre una configuración y otra, se tiene una diferencia de 12 kcal/mol. Es decir el paso de una a otra es relativamente bajo.

De acuerdo a los resultados presentados por Miyamoto, todos los sistemas estudiados son candidatos para descomponer el NO de manera concertada. Cumplen con

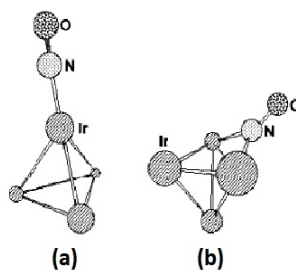


Figura 2.21: (a) Configuración mas estable, (b) Configuración con $\nu = 1516\text{cm}^{-1}$

la capacidad de adsorber molecularmente el NO y producen interacciones orbitales que debilitan el enlace N-O. Sin embargo el que presenta los mejores atributos es el (Ir_4) , pues es el que mejor adsorbe el NO y el que mas disminuye la fuerza del enlace N-O. Aspecto que se observa en la frecuencia NO del sistema NO- Ir_4 ($\nu = 1516\text{cm}^{-1}$).

2.10. Consideraciones finales y Objetivos de la investigación

Podemos resumir toda la información que hemos presentado en las secciones anteriores, en tres aspectos:

- Moser [75] indica que la formación del ciclo-ONNO esta favorecido para elementos de las ultimas filas de los metales de transición.
- Hoffmann [76] plantea que los sistemas que favorecen la descomposición molecular de NO, son aquellos que puedan poblar los orbitales 1b_1 y 2a_1 del cis-ONNO.
- Miyamoto [80] observa que el tetraedro de iridio presenta dos cualidades importantes, una fuerte adsorción molecular de NO y una capacidad considerable de debilitar el enlace N-O.

Finalmente consideramos importante los estudios de Harcourt [52], en relación a poder modificar la configuración espacial de los pares de electrones libres de los átomos de nitrógeno del cis-ONNO, para producir una disminución en el enlace N-N.

De acuerdo a estas observaciones, creemos que el Ir_4 es capaz de descomponer de manera concertada el NO, a través del ciclo-ONNO para formar N_2 y O_2 . De esta manera la investigación que hemos llevado acabo, se fundamenta en la determinación de diferentes arreglos geométricos de $\text{Ir}_4\text{N}_2\text{O}_2$, y a partir de estas buscar una ruta para la formación de N_2 y O_2 . Para ello emplearemos los métodos de la química teórica, la cual nos permitirá evaluar la posibilidad cinética y termodinámica del proceso. De igual manera se evaluará las interacciones físico-químicas presentes, en aras de poder describir desde los preceptos que ya hemos descrito en secciones anteriores, las características de la interacción. En este sentido nos hemos planteado los siguientes objetivos:

Objetivo General

Estudiar la superficie de Energía Potencial del Tetraédro de Ir_4 en su interacción con dos moléculas de (NO) en la búsqueda de un posible camino de reacción para la formación de N_2 , $\text{O}_2(^1\Delta)$ e Ir_4 (Tetraédrico).

Objetivos Específicos

- Realizar cálculos de optimización de geometría, a nivel DFT, para las especies estables en la superficie de energía del N_2O_2 propuestas por Hillier y col. con los funcionales B3LYP, PBE1PBE, MPW1k, M062X, M06 y la base 6-311+g*.
- Realizar cálculos de optimización de geometría, a nivel DFT, para los estados de transición de la superficie de energía potencial de la especie N_2O_2 propuestas por Hillier y col. con los funcionales B3LYP, PBE1PBE, MPW1k, M062X, M06 y la base 6-311+g*.

- Estudiar y validar los pasos de reacción del mecanismo de descomposición del N_2O_2 propuesto por Hillier y col. a través de cálculos IRC.
- Determinar el cambio energético en términos de la energía del punto cero (E_{zpe}) para los pasos de reacción del mecanismo de descomposición del N_2O_2 propuesto por Hillier y col. con los funcionales B3LYP, PBE1PBE, MPW1k, M062X, M06 y la base 6-311+g*.
- Realizar cálculos de optimización de geometría y frecuencia para las diferentes configuración de la especie $\text{Ir}_4\text{N}_2\text{O}_2$ a nivel DFT con los funcionales B3LYP, PBE1PBE, MPW1k, M062X, M06, el pseudopotencial SDD para el átomo de Ir y la base 6-311+g* para los átomos de N_2 y O_2 .
- Buscar un posible camino de reacción para la transformación de la especie $\text{Ir}_4\text{N}_2\text{O}_2$ hacia N_2 , $\text{O}_2(^1\Delta)$ e Ir_4 , a través de cálculos QST2, QST3, TS e IRC.
- Determinar el cambio energético en términos de la energía del punto cero (E_{zpe}) para los pasos de reacción del posible mecanismo de descomposición del N_2O_2 en su interacción con el tetraédro de Iridio.
- Caracterizar el posible mecanismo de descomposición en términos de las estructuras de Lewis, a través de cálculos NBO.

Hemos presentado la revisión bibliográfica que se ha realizado y que consideramos importante en la definición del objeto de estudio del presente trabajo. De esta manera en la siguiente sección mostraremos la metodología de trabajo que se ha seguido en el estudio de descomposición catalítica de NO sobre el tetraédro de Iridio.

Capítulo 3

Metodología

En la sección 3 de la revisión bibliográfica, hemos establecido que nuestro método de trabajo para evaluar el sistema $\text{Ir}_4\text{N}_2\text{O}_2$, será teórico. En la presente sección vamos a desarrollar el método de trabajo que hemos empleado. El mismo se encuentra enmarcado en tres partes. En la primera parte explicaremos como desde la Química computacional podemos estudiar sistemas atómicos y moleculares para obtener información de interés químico. En la segunda parte explicaremos la fundamentación teórica de un conjunto de métodos computacionales. Finalmente describiremos como hemos seleccionado nuestro método de cálculo.

3.1. Química Computacional

Se puede entender por **química computacional**, como una herramienta que esta basada en el uso de computadoras para modelar estructuras, reacciones e información espectroscópica de interés químico. Así como se utilizan modelos plásticos para visualizar las estructuras o geometrías de una molécula, la química computacional emplea la leyes de la física para modelar los sistemas químicos. De esta manera a partir de un modelo

molecular de moléculas estables, moléculas de corta vida y/o estados de transición, se realizan cálculos computacionales de dichos sistemas para ganar información que por otros métodos no se puede. De aquí su gran utilidad y por ello es de gran ayuda a la investigación experimental.

Existen dos grandes áreas de la química computacional dedicadas al estudio de moléculas y su reactividad, los métodos de mecánica molecular y los métodos basados en la teoría cuántica. Ambos llevan a cabo el mismo tipo de cálculo:

- Calcular la energía de estructuras moleculares específicas.
- Llevar a cabo cálculos de optimización de geometrías, el cual se encarga de localizar la estructura de mínima energía para la especie estudiada.
- Cálculo de frecuencias vibracionales, las cuales resultan del movimiento relativo de los átomos que conforman la molécula.

El aspecto más importante considerar entre uno y otro, es la aproximación teórica considerada. Los métodos de mecánica molecular utilizan las leyes de la mecánica clásica para realizar determinaciones moleculares. Consideran las moléculas como átomos unidos a través de resortes, los cuales están caracterizados por una fuerza o campo de fuerza [81, 82]. De este modo no se trata explícitamente con los electrones del sistema molecular. En vez de ello, se llevan a cabo cálculos basados en la interacción nuclear del sistema y los efectos electrónicos son incluidos mediante los campos de fuerza.

Los métodos basados en la teoría cuántica, utilizan las leyes de la mecánica cuántica para obtener información de átomos y moléculas. En este sentido se debe resolver la ecuación de Schrödinger, la cual considera los electrones del sistema molecular de manera explícita. Al resolver la ecuación de Schrödinger se obtiene la función de onda, de la cual se obtiene toda la información asociada a las propiedades del sistema [82, 83].

La diferencia en la teoría empleada, se evidencia en dos aspectos, el error de cálculo y el tiempo de cálculo. Cuando los resultados obtenidos sean comparables a los valores experimentales, los errores cometidos por la aproximación considerada serán menores. El tiempo tiene que ver con el costo computacional, es decir, a mayores tiempos de cálculo el costo computacional es mayor. De manera que para poder bajar los tiempos se necesitan configuraciones computacionales (mas robustas). Es decir Mejores procesadores y/o un mayor número de procesadores, mayor capacidad de memoria RAM, mayor espacio en el disco duro, etc. Elevando el costo del sistema computacional empleado.

Atendiendo al costo computacional tenemos que los tiempos de cálculo de los métodos de la mecánica molecular (MM), son considerablemente inferiores a los métodos basados en la teoría cuántica. Principalmente debido a que las expresiones matemáticas a resolver involucran menos procesos de cálculo, en comparación a los métodos basados en la teoría cuántica.

En relación al error de cálculo, tenemos que para un mismo sistema molecular, se pueden alcanzar resultados similares entre la MM y métodos basados en la teoría cuántica. Sin embargo debido a que la MM no considera los electrones del sistema químico, análisis que involucren la descripción de los mismos no podrán ser tratados por la MM. En este punto los métodos basados en la teoría cuántica son superiores en todos los sentidos. Por lo tanto si se busca realizar descripciones de transiciones electrónicas, visualizar hibridaciones de átomos, analizar procesos de retrodonación o evaluar interacciones orbitales, los métodos de la teoría cuántica son los que se deben emplear.

Debido el error de cálculo y fundamentalmente la aproximación teórica, hemos considerado trabajar con los métodos que se basan en la teoría cuántica. De esta manera trataremos de resumir a groso modo la fundamentación conceptual de los mismos, para poder mostrar cuales son los aspectos que definen estos métodos.

3.2. Química Cuántica y métodos ab-initio

La química cuántica es una rama de la química, que analiza los procesos de transformación de la materia, empleando las leyes de la mecánica cuántica. En general existe dos aproximaciones que permiten caracterizar un sistema químico, los métodos ab-initio y los métodos asociados a la teoría del funcional de la densidad (DFT por sus sigla en inglés). En ambos métodos para poder obtener información del sistema se debe resolver la ecuación de Schrödinger [58], sin embargo la diferencia se establece en el momento de obtener la energía de este. En el caso de los métodos ab-initio se necesita conocer la función de onda, mientras que en los métodos DFT la densidad electrónica. Comenzaremos describiendo los aspectos fundamentales de los métodos ab-initio y posteriormente describiremos los métodos DFT, pues ambos comparten el mismo procedimiento operacional, el desarrollo de la ecuación de Hartree-Fock.

De acuerdo a los postulados de la mecánica cuántica, para determinar la propiedades de un sistema químico (átomos o moléculas), hay que resolver la ecuación de Schrödinger, la cual representa la energía del sistema, es decir:

$$E_{\text{sist}} = T + V \quad (3.1)$$

Donde **E** es la energía total del sistema, **T** la energía cinética y **V** la energía potencial. La ecuación (3.1) en mecánica cuántica se representa en términos de una ecuación de operadores (3.2):

$$H\Psi = E\Psi \quad (3.2)$$

La ecuación (3.2) es la ecuación de Schrödinger, donde **H** es el operador Hamiltoniano, **Ψ** es la función de onda y **E** la energía del sistema. El operador Hamiltoniano está constituido por las expresiones cuánticas de la energía cinética y potencial, de manera que

el operador para un sistema microscópico que se mueve en tres dimensiones en presencia de un potencial independiente del tiempo, queda expresado como (3.3):

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V_{(x,y,z)} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{(x,y,z)} \quad (3.3)$$

En (3.3) el primer termino de la expresión es la energía cinética del sistema y el segundo es la función de energía potencial. Al expresar la ecuación de Schrödinger en términos del operador Hamiltoniano se obtiene:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{(x,y,z)} \right] \Psi = E \Psi \quad (3.4)$$

Al resolver la ecuación 3.4 se determina la energía y la función de onda del sistema. El objetivo de la química cuántica consiste en resolver esta ecuación para sistemas atómicos y moleculares, aspecto que no es fácil dada el número de partículas presentes. Sin embargo a través de diferentes aproximaciones, como veremos en las próximas secciones, se pueden obtener soluciones aproximadas a la solución real.

Los métodos ab-initio se fundamentan en la aproximación de Hartree-Fock, la cual consiste en determinar el potencial de interacción electrón-electrón presente en átomos y moléculas como un promedio y utilizarlo para reescribir la ecuación de Schrödinger. La ecuación que se obtiene puede ser resuelta, y con ello se determina la energía y función de onda del sistema polielectrónico. A partir de esta aproximación se pueden simplificar los cálculos por medio de aproximaciones adicionales (métodos semi-empíricos) o mejorar la forma en la que se representa la interacción de repulsión electrón- electrón (métodos post-Hartree-Fock) y con ello obtener resultados más próximos a la realidad.

En general los métodos semi-empíricos ajustan ciertas expresiones matemáticas, presentes en la aproximación de Hartree-Fock, frente a valores experimentales, lo que simplifica considerablemente los tiempos de computo [83].

En el caso de los métodos post-Hartree-Fock se busca mejorar la forma en que se establece la interacción de repulsión electrón-electrón, para dar cuenta de las interacciones instantáneas presentes en los sistemas polielectrónicos, las cuales son promediadas en la aproximación de Hartree-Fock. Existen diferentes estrategias para poder mejorar el potencial de repulsión electrón-electrón, y dependiendo la que se tome, la forma en que se hace la determinación de la energía y función de onda del sistema cambia.

Existen en general 3 métodos o estrategias post-Hartree-fock, interacción de configuración (CI por sus siglas en inglés), Métodos de perturbación (MP) y métodos de clusters acoplados (CC por sus siglas en inglés). Cada método presenta una filosofía diferente que permite conseguir mejores resultados a los que se pueden obtener a través de la aproximación de Hartree-Fock. Sin embargo las mejoras van acorde al grado en que se representen las interacciones de repulsión electrón-electrón instantáneas. A mayor grado de representación mejores resultados y a menor grado se obtiene resultados similares los que se obtienen con Hartree-Fock.

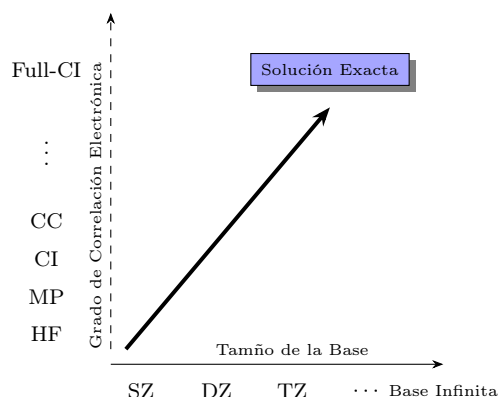


Figura 3.1: Relación del nivel de Teoría (método/base) con la calidad del resultado

La figura 3.1 muestra como la calidad del resultado, depende de dos factores, por un lado se tiene el nivel de teoría y por otro el tamaño de la base empleado. Que como veremos, la base esta asociado a las funciones que se utilizar para representar las funciones de onda correspondientes al nivel energético del sistema polielectrónico. Las bases en conjunto al nivel de teoría empleado, definen el método de cálculo.

La figura 3.1 al mostrar la solución exacta, esta haciendo referencia a la solución de la ecuación de Schrödinger del sistema polieletrónico. Sin embargo como vamos a mostrar, la ecuación de Schrödinger para sistemas polieletrónicos no se puede resolver y por ello se deben emplear diferentes aproximaciones que nos permiten acercarnos a la solución exacta. De esta manera las secciones que preceden nos mostraran las diferentes aproximaciones que se han empleado para tratar de obtener información de sistemas polieletrónicos, sin resolver directamente la ecuación de Schrödinger.

3.3. Aproximación de Born-Oppenheimer

Un sistema molecular esta constituido por mas de un átomo, en este sentido la energía de total del sistema consiste en la energía cinética y potencial de cada uno de los átomos presentes. Una descripción clásica para tal sistema viene dado por (3.5):

$$E_{\text{tot}} = \sum_{\alpha} T_{\alpha} + \sum_i T_i + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} V_{\alpha\beta} - \sum_{\alpha} \sum_i V_{\alpha i} + \sum_i \sum_{j > i} V_{ij} \quad (3.5)$$

La ecuación (3.5) es la expresión de la energía total (E_{tot}) de un sistema molecular. El primer termino a la derecha de la igualdad, representa la energía cinética de todos núcleos, el segundo la energía cinética de todos los electrones, el tercero la energía total de repulsión núcleo-núcleo, el cuarto la energía total de atracción núcleo-electrón y el quinto la energía de repulsión total electrón-electrón.

La resolución de dicha expresión en términos cuánticos no es matemáticamente posible. Solo se puede resolver para el átomo de Hidrógeno, donde la ecuación se reduce a (3.4). Sin embargo considerando ciertos aspectos físicos, se puede simplificar la ecuación (3.5). En consecuencia, considerando que la masa de un protón (por ejemplo el núcleo de Hidrógeno) es de $1,672 \times 10^{-27}$ kg mientras que la masa de un electrón es de $9,1101 \times 10^{-31}$ kg, la ecuación 3.5 se puede reescribir despreciando la energía cinética de

los núcleos frente a la de los electrones. Esto como consecuencia de que un protón es unas 1836 veces mas pesado que un electrón ($m_\alpha \gg m_e$), lo que hace que su energía cinética sea considerablemente menor.

Esta consideración se conoce como la aproximación de **Born-Oppenheimer** [83], y al tomarla en cuenta se considera que los núcleos se encuentran estáticos en comparación al movimiento electrónico, de manea que la (E_{tot}) queda expresada como (3.6):

$$E_{\text{tot}} = \sum_i T_i - \sum_\alpha \sum_i V_{\alpha i} + \sum_i \sum_{j>i} V_{ij} + \sum_\alpha \sum_{\beta>\alpha} V_{\alpha\beta} \quad (3.6)$$

Analizando la ecuación (3.6) podemos ver que hemos despreciado la energía cinética de los núcleos en comparación a la de los electrones. Se han acomodado todos los términos electrónicos al lado izquierdo y la función potencial de repulsión núcleo-núcleo es el termino más a la derecha de (3.6), que es una constante y no una variable, pues se han considerado fijas las posiciones de los núcleos. Este es un arreglo conveniente, ya que de un lado se tiene la información electrónica y del otro la nuclear. Aunque tenemos la función potencial de atracción núcleo-electrón de lado izquierdo, tal termino es considerado electrónico. La expresión (3.6) en términos de la ecuación de Schrödinger queda representada como:

$$\left(H_i + V_{\alpha\beta} \right) \psi = U \psi \quad (3.7)$$

En la ecuación 3.7 H_i se conoce como el Hamiltoniano electrónico y contiene los tres primeros términos de la ecuación 3.6, $V_{\alpha\beta}$ es el potencial de repulsión nuclear, U es la energía total del sistema molecular y ψ es la función de onda. La energía U incluye la energía electrónica y la repulsión nuclear, sin embargo el potencial de repulsión nuclear es una constante que se determina para un arreglo específico de los núcleos. De esta manera U depende paramétricamente de las posiciones nucleares, es decir, la energía cambia de acuerdo al arreglo espacial de los núcleos. En consecuencia se puede expresar U como:

$$U = E_i + V_{\alpha\beta} \quad (3.8)$$

En la ecuación 3.8, E_i es la energía electrónica, y es lo único que no se conoce ya que $V_{\alpha\beta}$ es conocido, pero se puede determinar a partir de la ecuación 3.7. Debido a que el potencial de repulsión nuclear es constante, no depende de las coordenadas electrónicas, en consecuencia se puede omitir, lo que permite reescribir 3.7 en:

$$\mathbf{H}_i \psi_i = E_i \psi_i \quad (3.9)$$

La ecuación 3.9 es la ecuación de Schrödinger electrónica de un sistema molecular en una configuración nuclear específica, la cual se ha obtenido a partir de la aproximación Born-Oppenheimer. Donde $\mathbf{H}_i$ se conoce como el Hamiltoniano electrónico y (E_i) es la energía electrónica del sistema molecular. Al resolver la ecuación se obtiene (E_i) con lo cual se puede determinar U . De esta manera se puede describir la energía molecular en el arreglo nuclear que haya sido fijado.

Si consideramos una molécula diatómica y estudiamos U en función de la distancia internuclear (R), obtenemos una descripción de la energía potencial del sistema (fig-3.1):

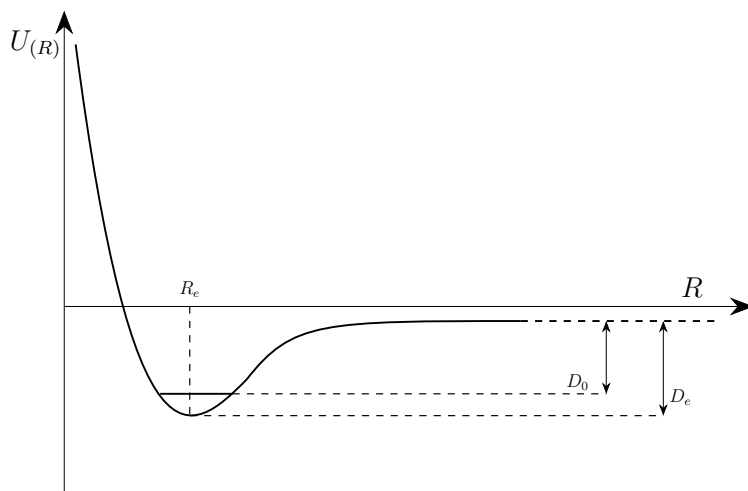


Figura 3.2: Energía molecular $U(R)$, D_0 (Energía del punto cero), D_e (energía de disociación de equilibrio)

Al estudiar $U_{(R)}$ observamos de acuerdo a la figura 3.2, dos secciones a partir R_e . Cuando los valores de la distancia internuclear se encuentran a la izquierda de R_e , la energía $U_{(R)}$ comienza a crecer, llegando a valores muy altos a medida que $R \rightarrow 0$, esto como consecuencia de las fuerzas de repulsión núcleo-núcleo. Cuando la distancia internuclear es mayor a R_e , $U_{(R)}$ tiende a un valor constante, y las fuerzas atractivas producto de la atracción núcleo-electrón comienzan a ser importantes. Finalmente cuando la distancia internuclear es igual a R_e , conocido como punto de equilibrio, la energía del sistema molecular alcanza un valor mínimo, y en dicho punto las fuerzas atractivas y repulsivas se anulan, lo que hace que el sistema molecular se estabilice.

A partir de la información que se ha presentado se identifican dos cantidades en la curva $U_{(R)}$, la energía de disociación de equilibrio D_e y la energía del punto cero D_0 . Donde D_e representa la diferencia entre la energía del sistema no enlazado y el sistema en su punto de equilibrio, asumiendo un sistema donde los núcleos se encuentra estáticos, es decir:

$$D_e \equiv U_{(\infty)} - U_{(R_e)} \quad (3.10)$$

Sin embargo, aun cuando el sistema se encuentre en el cero absoluto de temperatura, los núcleos no se encuentran estáticos. Estos se encuentran oscilando alrededor del punto de equilibrio, tal movimiento tiene asociado una energía vibracional conocida como la energía mínima vibracional y tiene un valor de $\epsilon_0 = \frac{1}{2}h\nu$. La energía mínima vibracional produce un incremento en $U_{(R)}$, debido a que el sistema se encuentra en movimiento, en consecuencia la energía de disociación de equilibrio disminuye. La cantidad asociada a la disminución en la energía de disociación, se conoce como energía del punto cero, E_{zpe} por sus siglas en ingles o D_0 , matemáticamente queda determinada por:

$$D_0 = D_e - \frac{1}{2}h\nu \quad (3.11)$$

Las ecuaciones 3.10 y 3.11 se pueden determinar una vez conocida $U_{(R)}$, la cual se conoce cuando se determina en primera instancia la energía electrónica del sistema molecular. En consecuencia hay que resolver la ecuación de Schrödinger electrónica 3.9, la cual al ser expresada en términos de las componentes del operador H_1 , tenemos:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} \cdot e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{e^2}{r_{ij}} \right) \psi_i = E_i \psi_i \quad (3.12)$$

En la ecuación 3.12 el primer termino representa la energía cinética total de los electrones, el segundo el potencial total de atracción núcleo-electrón y el tercero el potencial de repulsión electrón-electrón. Al igual que en el sistema molecular, la ecuación 3.12 no se puede resolver matemáticamente. Esto debido al potencial de repulsión electrón-electrón, por lo que una aproximación debe ser introducida. Tal aproximación se conoce como el método de Hartree-Fock y el mismo aproxima el potencial de repulsión electrón-electrón a un valor constante, similar al tratamiento realizado con la función potencial de repulsión núcleo-núcleo. El método de Hartree-Fock permite desarrollar un método para conseguir soluciones aproximadas al Hamiltoniano Electrónico.

3.4. Aproximación de Hartree y Método SCF

El procedimiento empleado para obtener la ecuación 3.12, se fundamenta en la aproximación de Born-Oppenheimer ($m_n \gg m_e$), la cual inicia aceptando que la ecuación 3.5 en su forma cuántica no tiene solución. La razón de tal afirmación subyace en los métodos de resolución de ecuaciones diferenciales parciales. En este sentido la aproximación de Born-Oppenheimer, es una consideración de origen matemático. La aproximación se basa en un proceso conocido como separación de variables y lo que ocurre es que la ecuación de Schrödinger para el sistema molecular, tiene las variables nucleares y electrónicas acopladas, a través de la energía cinética nuclear, del potencial de atracción

núcleo-electrón y el potencial de repulsión núcleo-núcleo. Este hecho es lo que imposibilita la resolución de la ecuación 3.5 en su forma cuántica. Un proceso similar se observa en la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, donde el potencial acopla las variables espaciales y temporales, en consecuencia la función solución posee variables temporales y espaciales (ecuación-3.13) [84].

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi_{(x,t)}}{\partial x^2} + V_{(x,t)} \psi_{(x,t)} = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi_{(x,t)}}{\partial t} \quad (3.13)$$

Para resolver el problema de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, se considera que el potencial no varía con el tiempo. De esta manera se pueden desacoplar las variables en la ecuación, lo que permite escribir la función solución $\psi_{(x,t)}$ como la multiplicación de una función de variable espacial por una de variable temporal ($\psi_{(x,t)} = \psi_{(x)} \cdot f_{(t)}$). Cuando se introduce tal función en (3.13), la ecuación se reescribe, obteniéndose una nueva ecuación donde lo que hay que buscar quienes son $\psi_{(x)}$ y $f_{(t)}$.

$$\begin{aligned} \text{(I)} \quad & -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi_{(x,t)}}{\partial x^2} + V_{(x,t)} \psi_{(x,t)} = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi_{(x,t)}}{\partial t} \\ \text{(II)} \quad & V_{(x,t)} = V_{(x)} \\ \text{(III)} \quad & \psi_{(x,t)} = \psi_{(x)} \cdot f_{(t)} \end{aligned}$$

Sustituyendo $V_{(x)}$ y evaluando $\psi_{(x)} \cdot f_{(t)}$ en 3.13, se llega a:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi_{(x)}} \frac{d^2 \psi_x}{dx^2} + V_{(x)} = -\frac{\hbar}{i} \frac{1}{f_{(t)}} \frac{df_{(t)}}{dt} \quad (3.14)$$

La ecuación 3.14 se cumple cuando ambas ecuaciones diferenciales, la de izquierda que depende solo de coordenadas espaciales y la derecha que depende solo del tiempo, sean iguales a una misma constante. Por un tratamiento posterior se demuestra que tal constante es la Energía del Sistema. Al re-arreglar en función de la energía, la parte izquierda de la ecuación se expresa como:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_{(x)}}{dx^2} + V(x) \psi_{(x)} = E \psi_{(x)} \quad (3.15)$$

La ecuación de 3.15 se conoce como la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. La cual ha sido obtenida asumiendo un potencial que no depende del tiempo. Si se representa en su forma de operadores, se correspondería con (3.4) para el sistema de una dimensión.

En la aproximación de Born-Oppenheimer se utiliza el método de separación de variables, al introducir la aproximación ($m_n \gg m_e$) y considerar los núcleos fijos. En consecuencia se desacoplan las variables nucleares y electrónicas de la ecuación 3.5, lo que “facilita” buscar soluciones al sistema molecular.

Al analizar la ecuación Schrödinger electrónica (3.12), existe un problema similar al que ya hemos mencionado. Esta presente el acoplamiento de variables, en específico a través del potencial de repulsión electrón-electrón. Este mismo problema se presenta en un sistema mucho más sencillo que el molecular, el átomo polieletrónico. La ecuación de Schrödinger para tal sistema viene representado por la ecuación 3.16, que a diferencia del sistema molecular este solo posee un núcleo, por ello que en el segundo termino (atracción núcleo-electrón) aparece una sola sumatoria.

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Z_\alpha \cdot e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{e^2}{r_{ij}} \right) \psi_i = E_i \psi_i \quad (3.16)$$

En 1928 Hartree analiza el átomo polieletrónico, haciendo la siguiente consideración; un electrón enlazado a un átomo se mueve bajo el efecto de un potencial de atracción núcleo-electrón y dentro de una nube de carga eléctrica [84, 86]. La aproximación de Hartree consiste en determinar el potencial de repulsión electrón-electrón, en términos de la mecánica cuántica, a través de la distribución de carga o densidad de carga que

describe un electrón en el átomo. En este sentido la densidad electrónica de acuerdo a la mecánica cuántica viene dada por $\rho(r) = e|\psi(r)|^2$, donde ψ es la función de onda asociada al electrón enlazado y e la carga del electrón. A partir de la densidad electrónica el potencial de repulsión electrón-electrón se puede expresar como:

$$V_{1n} = e \int \frac{\rho_n}{r_{1n}} dv = e^2 \int \frac{|\psi_n|^2}{r_{1n}} dv \quad (3.17)$$

Donde V_{1n} es el potencial de repulsión un electrón con respecto a otro. De esta manera en un sistema polieletrónico (átomo o molécula), el potencial total de repulsión entre el electrón uno y todos los demás viene dado por:

$$V_{12} + V_{13} + \dots + V_{1n} = e^2 \sum_{i=2}^n \int \frac{|\psi_i|^2}{r_{1i}} dv \quad (3.18)$$

Una vez que se conoce el potencial de repulsión electrónica, se puede resolver la ecuación 3.16 donde el termino de repulsión electrónica es una constante determinada a partir de la ecuación 3.18. Hartree resuelve la ecuación 3.16 para cada electrón del sistema, en este sentido la ecuación 3.16 se puede escribir para cada electrón como:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_j^2 - \frac{Z_\alpha e}{r_{\alpha j}} + e^2 \sum_{i \neq j}^n \int \frac{|\psi_i|^2}{r_{ji}} \right) \phi_j = \epsilon_j \phi_j \quad (3.19)$$

En la ecuación 3.19 la sumatoria corre sobre (i) , siendo (j) el electrón para el cual se esta resolviendo la ecuación. De esta manera ϕ_j es la función de onda asociada al electrón (j) con energía ϵ_j . En consecuencia cada electrón tiene asociada una función de onda y una energía, por ejemplo para un sistema de dos electrones (átomo de helio) habría que resolver dos ecuaciones, una para cada electrón, obteniéndose dos valores de energía ϵ_1 y ϵ_2 , así como dos funciones ϕ .

La energía electrónica total del átomo vendría dado por la suma de la energía de cada electrón (ϵ_j), menos la repulsión electrón-electrón. Esto como consecuencia de que en la determinación de la energía, por ejemplo del electrón uno (ϵ_1) se han tomado en cuenta los potenciales de repulsión $V_{12}, V_{13}, \dots, V_{1n}$. Al determinar la energía del electrón dos se consideran los potenciales $V_{21}, V_{23}, \dots, V_{2n}$. Debido a que el potencial V_{12} es igual al potencial V_{21} , para no contarlos dos veces hay que restarlo, lo mismo ocurre con los demás potenciales (ecuación 3.20).

$$E = \sum_i^n \epsilon_i - \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n V_{ij} \quad (3.20)$$

La ecuación 3.20 es la energía electrónica de un átomo polieletrónico, la cual también funciona para moléculas, con la diferencia de que en la determinación de ϵ_j se deben considerar los demás potenciales de atracción núcleo-electrón. La posibilidad de obtener la energía electrónica (3.20), radica en la resolución de la ecuación 3.19 a partir de un conjunto funciones ψ_i conocidas, las cuales están asociadas a los electrones con los que esta interaccionado el electrón (j).

Hartree determina el potencial de repulsión electrón-electrón con funciones hidrogenoides, para después resolver la ecuación 3.19. Al resolver la ecuación para cada electrón se obtienen los valores de ϵ_j , con los cuales se determina la energía electrónica total del sistema, a partir de 3.20. El hecho importante es que también se obtienen las funciones ϕ_j , las cuales se utilizan para volver a determinar el potencial de repulsión. Con este potencial se resuelve la ecuación (3.19) para cada electrón, determinándose una nueva energía electrónica total (E) y obteniéndose un nuevo conjunto de funciones ϕ'_j . Con estas funciones se determina nuevamente el potencial de repulsión y el proceso se repite hasta observar que el cambio en la energía electrónica total (E); por utilizar un nuevo conjunto de función ϕ'_j en la determinación del potencial de repulsión electrón-electrón (3.18), no cambia o cumple con cierto criterio. En este punto se dice que se ha alcanzado el criterio de convergencia y el proceso se detiene.

Este procedimiento desarrollado por Hatree se conoce como método de campo auto-consistente o proceso **SCF**, por sus siglas en ingles.

3.5. Slater y el método Variacional

Slater mostraría que el proceso desarrollado por Hartree, esta estrechamente vinculado con el método variacional [87, 88, 86, 89]. El mismo establece que si se tiene una función aproximada o de prueba, que contenga parámetros o funciones arbitrarias, se puede conseguir la mejor solución a la ecuación de Schrödinger, si se eligen los parámetros o las funciones tal que la energía sea estacionaria con respecto a pequeñas variaciones de ellas. La base del principio se encuentra en la expresión del valor de expectación o valor promedio de la energía de un sistema mecano-cuántico, el cual se puede determinar a partir de la ecuación 3.21 [83, 84].

$$E_p = \frac{\int \psi^* H \psi}{\int \psi^* \psi} dV \quad (3.21)$$

Donde ψ es la función de onda del sistema, y H es el operador Hamiltoniano real del sistema. Cuando ψ es la función real del sistema, E es la energía real del sistema, pero cuando la función es una función aproximada o de prueba, la energía también lo será. Se puede demostrar que el valor de la energía de prueba siempre sera mayor a la energía real del sistema $E_p \geq E_0$, donde E_p es la energía de prueba y E_0 la real [90, 91].

En este sentido la energía depende paramétricamente de la función de onda $E(\psi)$, por lo tanto se puede buscar, en el caso de que no conocer la función real del sistema, cual es la función que produce el valor mas próximo E_0 , lo que se consigue cuando se minimiza la ecuación 3.21, es decir, conseguir la mejor función de manera que la energía sea mínima.

De acuerdo a Slater [88] la función de prueba que se corresponde con la aproximación de Hartree, es el producto de las funciones asociadas a cada electrón (ecuación 3.22), esto como consecuencia de desacoplar el potencial de repulsión electrón-electrón, a través de (3.18).

$$\psi_{(q(1),q(2),q(3),\dots,q(n))} = s_1(q(1)) \cdot s_2(q(2)) \cdot s_3(q(3)) \cdot \dots \cdot s_n(q(n)) \quad (3.22)$$

Donde ψ es la función de onda aproximada, y $s_{n(q(n))}$ es la función asociada al electrón n . Al utilizar la función de onda 3.22 para determinar la energía a partir de la ecuación 3.21, donde el operador Hamiltoniano en el caso del átomo polieletrónico, es el representado por la ecuación 3.16, se obtiene la siguiente expresión:

$$E = \sum_{i=1}^n H_i + \sum_{j>1} \sum_{i=1}^n J_{ij} \quad (3.23)$$

Siendo H_i la representación de la integral que dependen de un electrón, la cual describe el movimiento de un electrón alrededor del núcleo bajo la acción del potencial de atracción núcleo-electrón. El término J_{ij} es la integral de dos electrones o mejor conocida como integral de Coulomb y representa el potencial de repulsión electrón-electrón, producto de la interacción de la distribución de carga asociada a cada electrón.

$$H_i \equiv \int s_{i(i)}^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} \right) s_{i(i)} \cdot dv_i \quad (3.24)$$

$$J_{ij} \equiv \int \int \frac{e^2 |s_{i(i)}|^2 |s_{j(j)}|^2}{r_{ij}} \cdot dv_i dv_j$$

Una aspecto importante a considerar es que la integral J_{ij} se diferencia del potencial de Hartree (ecuación 3.18), en que mide la interacción de dos distribuciones de carga, mientras que el potencial de Hartree mide la interacción de un electrón con la distribución de carga de otro.

Siendo la ecuación 3.23 la energía electrónica del sistema, la cual depende de las funciones $s_{i(i)}$, cuando se minimiza de acuerdo al principio variacional [86], la energía se hace mínima cuando cada una de las funciones asociadas a cada electrón, satisfacen la ecuación 3.25. En consecuencia las funciones deben ser auto-funciones de un operador Hamiltoniano que tiene un potencial de repulsión electrón-electrón, expresado por J_{ij} :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{Ze}{r} + \sum_{j \neq i}^n \int \int \frac{e^2 |s_{i(i)}|^2 |s_{j(j)}|^2}{r_{ij}} . dv_i dv_j \right] s_{i(i)} = \epsilon_i s_{i(i)} \quad (3.25)$$

La energía total del sistema polieletrónico quedaría expresada en términos del potencial J_{ij} , similar a la descrita por la ecuación 3.20:

$$E = \sum_i^n \epsilon_i - \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n J_{ij} \quad (3.26)$$

Si se compara la ecuación 3.25 con la ecuación 3.19, se puede notar que la diferencia se encuentra en el potencial de repulsión electrón-electrón. Slater mostraría que los resultados que se obtiene, en el estudio de átomos polieletrónicos, en relación a uno u otro potencial son equivalentes [87].

Una segunda consideración sería implementada, en específico una modificación a la función de onda descrita por Slater, donde sería considerado el principio de exclusión de Pauli, aspecto que no quedaba expreso en una función producto de funciones electrónicas (3.22).

3.6. El principio de Exclusión y el método de Hartree-Fock

El método **SCF** de Hartree permitía conseguir una solución aproximada a la energía de los átomos polieletrónicos, a través de la ecuación 3.26. Sin embargo la función de onda (3.22) tenía ciertos inconvenientes. Si visualizamos el átomo de Helio, donde un electrón se encuentre el orbital uno **s** (**1S₍₁₎**) y el segundo en el orbital dos **s** (**2S₍₂₎**) y determinamos

la densidad electrónica del sistema; esta debería ser la misma que cuando tengamos el electrón dos en el orbital uno $\mathbf{s}$ ($1\mathbf{s}_{(2)}$) y el electrón uno se encuentre en el orbital dos $\mathbf{s}$ ($2\mathbf{s}_{(1)}$). Pues el sistema realmente no ha cambiado, lo que ha cambiado es la posición relativa de los electrones. En consecuencia la función de onda del átomo de Helio, debe mantener la densidad electrónica constante, sea que se tenga los electrones descritos por [$1\mathbf{s}_{(1)}$ y $2\mathbf{s}_{(2)}$] o [$1\mathbf{s}_{(2)}$ y $2\mathbf{s}_{(1)}$]. Tal hecho sería desarrollado por Wolfgang Paulí y se conocería como el *principio de exclusión de pauli*. Matemáticamente el principio establece que la función de onda debe ser antisimétrica, frente a un cambio en las coordenadas de los electrones del sistema. De esta manera se mantiene constante la densidad del sistema, como realmente ocurre [92].

La función de onda (3.22) no cumple con el principio de exclusión de pauli, es decir, no es antisimétrica frente a un cambio en la coordenadas. En 1930 de manera independiente Fock y Slater toman en cuenta la antisimetría de la función de onda [84], a través de una función expresada a como un determinante, conocida como determinante de Slater [92]:

$$\Phi_{SD} = \begin{vmatrix} \phi_{(1)}(1) & \phi_{(2)}(1) & \dots & \phi_{(N)}(1) \\ \phi_{(1)}(2) & \phi_{(2)}(2) & \dots & \phi_{(N)}(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_{(1)}(N) & \phi_{(2)}(N) & \dots & \phi_{(N)}(N) \end{vmatrix} \quad (3.27)$$

Una función representada a través de (3.27) cumple el requerimiento de antisimetría, y en términos del principio variacional, es una mejor función de prueba. En un determinante de Slater las funciones $\phi_{(N)}$ son spin-orbitales [92, 83], y son las funciones donde se acomodan los electrones del sistema. Con la nueva función de prueba (3.27) se determina la energía a partir de la ecuación 3.21, obteniéndose:

$$E = \sum_{i=1}^n H_i + \sum_{j>1} \sum_{i=1}^n (J_{ij} - K_{ij}) \quad (3.28)$$

Se puede notar que la energía presenta un termino que no aparece en la expresión energética 3.23, la cual fue obtenida a partir de la función de onda producto (3.22). El termino (K_{ij}) se conoce como integral de intercambio y esta asociada a la propiedad antisimétrica de la función de onda. No se conoce un equivalente clásico para este expresión energética y lo que da cuenta es de la indistinguibilidad de los electrones; la integral de intercambio presenta la misma estructura que la integral de coulomb pero presenta un cambio en relación a las variables que contiene:

$$K_{ij} \equiv \int \int \frac{e^2 |\phi_{i(i)}| |\phi_{i(j)}| |\phi_{j(j)}| |\phi_{j(i)}|}{r_{ij}} . dv_i dv_j \quad (3.29)$$

Como se puede apreciar cada función ϕ_N tiene asociado las coordenadas de dos electrones distintos, esto como consecuencia de la indistinguibilidad de los electrones (principio de exclusión de Pauli), es decir los electrones no tienen por que encontrarse fijos en un orbital particular. Blinder explica [86] que la integral de intercambio se puede entender como una medida de la diferencia energética entre diferentes estados electrónicos, por ejemplo entre estados triplete y singlete.

El paso siguiente es minimizar la energía de prueba (3.28), a través del método variacional, dado que esta depende paramétricamente de las funciones ϕ_N , con lo que se consigue el mejor set de funciones que hacen que la energía sea estacionaria. Una vez realizado este proceso, la energía es mínima cuando las funciones ϕ_N satisfacen la ecuación de Fock:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{Z.e^2}{r} + \sum_{j>1} \sum_{i=1}^n (J_{ij} - K_{ij}) \right] \phi_{i(1)} = \epsilon_i \phi_{i(1)} \quad (3.30)$$

En la ecuación de Fock esta presente la energía cinética asociada a un electrón, el potencial de atracción núcleo-electrón y el potencial de repulsión electrón-electrón se encuentra representado por las integrales de coulomb e intercambio. Si comparamos esta ecuación con la ecuación 3.25 vemos que la diferencia se encuentra en la inclusión de K_{ij} , esto como consecuencia de considerar una función de onda descrita por un determinante de Slater.

Al resolver la ecuación 3.30 para cada electrón en el sistema se obtiene los valores de energía correspondientes, y al igual que en el caso de Hartree, esta ecuación debe resolverse por un proceso **SCF**, es decir obtener primero los valores de J_{ij} y K_{ij} a partir de unas funciones conocidas iniciales e ir mejorado los valores de las integrales a través de las nuevas funciones que se obtienen de la resolución de la ecuación 3.30, hasta conseguir la convergencia. La energía electrónica total vendría dado por:

$$E_{HF} = \sum_i^n \epsilon_i - \sum_{j>1} \sum_{i=1}^n (J_{ij} - K_{ij}) \quad (3.31)$$

Siendo E_{HF} la energía electrónica total obtenida a partir del método de Hartree-Fock. Al comparar con la ecuación 3.26 vemos que la estructura es la misma solo que se incluye la integral de intercambio K_{ij} .

La obtención de E_{HF} para átomos polielectrónicos, se puede resolver numéricamente, sin embargo es laborioso y poco práctico. En el caso de sistemas moleculares las ecuaciones se vuelven mas complicadas, debido a la introducción del potencial núcleo-electrón de cada uno de los núcleos presentes. Este hecho sería descrito por J.C Roothaan [93] al desarrollar un proceso que modificaba la lógica de resolución del problema, de una ecuación integro-diferenciales de la forma (3.30) a la resolución de un sistema de ecuaciones algebraicas.

3.7. Ecuación de Roothaan, LCAO y Bases

Para comenzar el desarrollo de Roothaan, se empieza reescribiendo la ecuación de fock en forma de una ecuación de operadores definiendo:

$$F_{(i)} = h_{(i)} + \sum_{j>1} \sum_{i=1}^n (J_{ij} - K_{ij}) \quad (3.32)$$

Donde $F_{(i)}$ es el operador de fock para el i -ésimo electrón y $h_{(i)}$ es el operador que incluye las expresiones de la energía cinética de un electrón y el potencial de atracción núcleo-electrón. De esta manera se puede reescribir la ecuación 3.30 como:

$$F_{(1)}\phi_{i(1)} = \epsilon_i\phi_{i(1)} \quad (3.33)$$

La aproximación de **Roothaan** consiste en expandir las funciones ϕ_i en términos de una base, de manera que las mismas dependen de la base empleada. En este sentido lo ideal es poseer una base completa, que para este caso debiera ser infinita, sin embargo la expansión se hace en términos de una base finita. Se puede demostrar que mientras se tenga una base mas grade mejora la representación de las funciones ϕ_i y con ello los resultados que se obtienen [59].

En el caso de un sistema molecular las funciones ϕ_i representan los orbitales Moleculares y las bases que se emplean para representarlos, están usualmente constituidos por orbitales atómicos. De esta manera surge el concepto de combinación lineal de orbitales atómicos o LCAO (por sus siglas en ingles). Si se expande ϕ_i en términos de una LCAO, se tiene:

$$\phi_i = \sum_{s=1}^b C_{si}\chi_s \quad (3.34)$$

Las funciones χ_s son los elementos de la base empleada, que en el caso más general se tiene una cantidad (b) de funciones base, lo cual queda descrito en la sumatoria. En principio los coeficientes C_{si} son desconocidos, y es esto lo que se trata de buscar para poder definir las funciones ϕ_i . En la práctica se definen inicialmente las funciones con un conjunto de coeficientes de prueba, los cuales serán mejorados a través del proceso **SCF**. La base para encontrar los coeficientes consiste en evaluar la función (3.33) en la ecuación de fock (3.34) obteniéndose la expresión:

$$\sum_s^b C_{si} F \chi_s = \epsilon_i \sum_s^b C_{si} \chi_s \quad (3.35)$$

Que es la ecuación de fock, pero en términos de la base, ahora el proceso que sigue es multiplicar la ecuación 3.35 por cada elemento de la base e integrar en todo el espacio, para generar un conjunto de ecuaciones simultaneas de la forma:

$$\sum_s^b C_{si} \int \chi_r F \chi_s \cdot dv = \epsilon_i \sum_s^b C_{si} \int \chi_r \chi_s \cdot dv \quad r = 1, 2, \dots, b \quad (3.36)$$

Se obtendrán tantas ecuaciones como elementos de la base existan, en el caso más general se obtendrán b ecuaciones, lo que permite conseguir los coeficientes (C_{si}) para definir la función ϕ_i . La ecuación 3.36 se expresa en termino de dos nuevas cantidades F_{rs} y S_{rs} conocidas como la integral de Fock y la integral de solapamiento, que se corresponden con:

$$\begin{aligned} F_{rs} &\equiv \int \chi_r F \chi_s \cdot dv \\ S_{rs} &\equiv \int \chi_r \chi_s \cdot dv \end{aligned} \quad (3.37)$$

Una vez definidas las cantidades (3.37) y reareglando la ecuación 3.36 se obtienen las b ecuaciones del sistema de ecuaciones:

$$\sum_s^b C_{si}(F_{rs} - \epsilon_i S_{rs}) = 0 \quad r = 1, 2, \dots, b \quad (3.38)$$

Desarrollando las el conjunto de ecuaciones 3.38 obtenemos las b ecuaciones simultaneas:

$$\begin{aligned} C_{1i}(F_{11} - \epsilon_i S_{11}) + C_{2i}(F_{12} - \epsilon_i S_{12}) + \dots + C_{bi}(F_{1b} - \epsilon_i S_{1b}) &= 0 \\ C_{1i}(F_{21} - \epsilon_i S_{21}) + C_{2i}(F_{22} - \epsilon_i S_{22}) + \dots + C_{bi}(F_{2b} - \epsilon_i S_{2b}) &= 0 \\ \vdots & \\ C_{1i}(F_{b1} - \epsilon_i S_{b1}) + C_{2i}(F_{b2} - \epsilon_i S_{b2}) + \dots + C_{bi}(F_{bb} - \epsilon_i S_{bb}) &= 0 \end{aligned} \quad (3.39)$$

El conjunto de ecuaciones representadas en 3.39 se conocen como ecuaciones seculares, las cuales para una solución no trivial ($C_{rs} \neq 0$), se debe resolver el determinante:

$$\begin{vmatrix} F_{11} - \epsilon_i S_{11} & F_{12} - \epsilon_i S_{12} & \dots & F_{1b} - \epsilon_i S_{1b} \\ F_{21} - \epsilon_i S_{21} & F_{22} - \epsilon_i S_{22} & \dots & F_{2b} - \epsilon_i S_{2b} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ F_{b1} - \epsilon_i S_{b1} & F_{b2} - \epsilon_i S_{b2} & \dots & F_{bb} - \epsilon_i S_{bb} \end{vmatrix} = 0 \quad (3.40)$$

el cual produce una una solución de b raíces de ϵ_i . A partir de cada raíz se determinan los coeficientes asociados a los OM ϕ_i , donde el numero de Orbitales Moleculares depende del tamaño de la base. Ya que para generar el sistema de ecuaciones hay que multiplicar la ecuación 3.35 por cada elemento de la base, lo que producen un sistema de ecuaciones de b ecuaciones con b incógnitas (C_{si}). Por ejemplo para una base de cuatro funciones, se generan cuatro ecuaciones simultaneas que producen cuatro valores de ϵ_i , a partir de los cuales se obtienen cuatro Orbitales Moleculares.

Para determinar la energía del sistema, se llenan los OM que se obtienen por la resolución de las ecuaciones seculares con los electrones del sistema, y se calcula a partir de la expresión E_{HF} . Sin embargo hay que cambiar el límite superior de la sumatoria, pues para un sistema de b orbitales moleculares solo $b/2$ se encuentran llenos, por lo tanto se obtiene:

$$E_{HF} = \sum_i^{N/2} \epsilon_i - \sum_{j>1} \sum_{i=1}^{N/2} (J_{ij} - K_{ij}) \quad (3.41)$$

Un aspecto importante a resaltar es que la integral de Fock 3.37 depende de las funciones ϕ_i , por medio de las integrales de coulomb y de intercambio (3.24, 3.29). En consecuencia se determina un primer operador a partir de una función de prueba, y se resuelve el determinante 3.40 para conseguir un nuevo conjunto de funciones y volver a determinar el operador de Fock. Este proceso se repitiendo hasta alcanzar la convergencia en la determinación de la energía E_{HF} , es decir, se sigue un proceso **SCF** en la obtención de la energía del sistema.

Hasta este punto se ha presentado la aproximación de Hartree-Fock en términos del desarrollo de Roothaan. El cual depende fundamentalmente de la expansión que se realice para representar los Orbitales Moleculares ϕ_i . En este sentido la base es determinante en los resultados que se obtengan. A continuación presentamos un discusión sobre las bases que han sido desarrolladas en el estudio de sistemas moleculares y atómicos.

3.8. Funciones Base y Orbitales atómicos

La bases son las funciones empleadas para representar los orbitales de sistemas polielectrónicos (moléculas y átomos). En general la representación del orbital molecular o atómico, depende de la “naturaleza” de la función que se usa como base y del número de estas. Así por ejemplo un número pequeño de funciones base, produce resultados menos precisos que un número mayor de funciones [58].

Las únicas funciones que se han determinado a partir de la resolución de la ecuación de Schrödinger, son los Orbitales Hidrogenoides [84]. Estas funciones han sido utilizadas para la construcción de las *bases* que se emplean en la descripción de funciones de onda de sistemas polielectrónicos. En este sentido la determinación de los orbitales atómicos y moleculares tienen como origen orbitales hidrogenoides. Por ejemplo Zener [94] utiliza funciones Hidrogenoides modificando paramétricamente la Parte Radial de la función, para obtener las funciones de onda de los átomos de Be, B, C, N, O, F y Ne. El trabajo de Zener muestra que los puntos nodales de estas funciones no son importantes en la descripción de la densidad electrónica para estos átomos.

En 1930 Slater introduce un tipo de función similar a los orbitales hidrogenoides pero sin puntos nodales [95], esto como consecuencia de los resultados de Zener [94] en el estudio de los elementos del segundo periodo de la tabla periódica y de Hartree en el estudio SCF del Rubidio [96]. Las funciones de Slater conservan los armónicos esféricos de los orbitales Hidrogenoides, sin embargo, al no considerar los puntos nodales, la parte radial no depende del numero cuántico (l), como si ocurre en las funciones Hidrogenoides (ecuaciones 3.43-3.45).

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) \cdot Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (3.42) \quad \chi_{\zeta nlm}(r, \theta, \phi) = R_{n\zeta}(r) \cdot Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (3.44)$$

$$R_{nl}(r) = r^l e^{-\frac{Zr}{na}} \sum_{j=0}^{n-l-1} b_j r^j \quad (3.43) \quad R_{n\zeta}(r) = r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (3.45)$$

(a) Orbital Hidrogenoide

(b) Orbital Tipo Slater

Debido a que las funciones tipo Slater no dependen del número cuántico l , la función radial de todos los orbitales a partir de $n = 2$ es la misma, diferenciándose una de otra por el número cuántico n , el parámetro ζ y el número de electrones del sistema (figura 3.3). En consecuencia todas las funciones Radiales de Slater (para $n \geq 2$) solo presenta un nodo en el Origen.

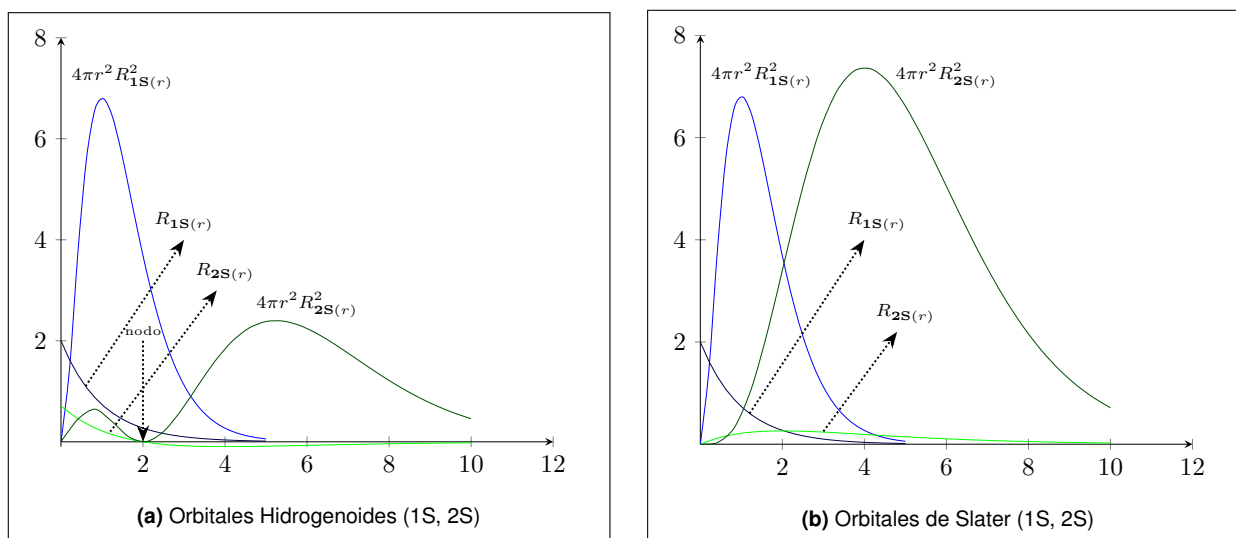


Figura 3.3: Función Radial ($R(r)$) y de Distribución Radial ($4\pi r^2 R^2(r)$) para orbitales Hidrogenoides y Tipo Slater

El parámetro ζ en la función radial de Slater fue ajustado empíricamente y esta asociado al potencial de atracción efectivo (Z_{ef}) que siente un electrón. Dicho potencial representa el efecto de escudo o pantalla que ejercen los demás electrones sobre la carga nuclear, cuando ocurre la interacción de un electrón con el núcleo [97]. De esta manera dependiendo del orbital en el que se encuentre un electrón y del número de electrones en el sistema el valor de (Z_{ef}) cambia.

Los Orbitales Tipo Slater son conocidos como funciones STO por sus siglas en ingles y han sido empleados como *bases* en la representación de sistemas polieletrónicos (átomos y moléculas). Las funciones STO no representan bien el comportamiento electrónico en las capas internas del átomo, esto como consecuencia de suprimir los nodos de estas, sin embargo estas funciones representa bien las interacciones núcleo-electrón a distancias en el orden de los enlaces covalentes. Es por ello que son empleadas en sistemas moleculares [97].

La descripción del comportamiento electrónico puede ser mejorado aumentando el número de funciones STO, en este sentido para dar una mejor descripción de un orbital **2S** se pueden construir una combinación lineal de funciones STO. De esta manera comienza

un sistema de clasificación de funciones base, dependiendo del número de funciones STO utilizada para describir orbitales atómicos. En general existen tres formas de describir los orbitales atómicos a partir de funciones STO; utilizar una sola base para describir cada orbital atómico (base mínima), utilizar mas de una función para representar los orbitales atómicos o utilizar un numero de funciones distintas para describir los orbitales de valencia de los orbitales las capas interiores del átomo (sistema de valencia dividida). Daremos una descripción breve del sistema de clasificación, pero para una descripción mas completa revisar [82].

Para describir el sistema utilizaremos como ejemplo el átomo de Nitrógeno, el cual presenta 5 orbitales atómicos ($1S2S2p_x2p_y2p_z$), aunque es importante entender que el número de funciones bases cambia dependiendo de la posición en la tabla periódica en la que se encuentre el átomo a describir, específicamente el periodo. En consecuencia la descripción a realizar sobre el átomo de nitrógeno es la misma para todos los átomos del segundo periodo (Li-Ne).

- **Base Mínima:** Una base mínima solo utiliza una función base por cada orbital presente en el átomo, para el nitrógeno tendremos 5 funciones base STO, una para el orbital 1S y 4 asociadas a cada orbital de valencia. Esta descripción es utilizada usualmente la teoría de orbital molecular, desarrollada por Mulliken y Hund (revisar [97], y en el estudio de sistemas orgánicos desarrollado por Hückel (revisar [83])).
- **Doble zeta (DZ), Triple zeta (TZ) y otras(QZ):** En este sistema de representación se toma una combinación lineal de funciones STO. En el caso (DZ) se utilizan dos funciones para representar cada orbital presente en el átomo, así se tienen 10 funciones STO para el átomo de nitrógeno, 2 funciones STO por cada orbital. Cuando se consideran 3 funciones STO se habla de una base (TZ), observándose 15 funciones para el nitrógeno. Al emplear 4 funciones STO se tiene una base (QZ), obteniéndose 20 funciones para el nitrógeno.

- **Sistema de valencia dividida:** Una base de valencia dividida utiliza dos o más funciones STO para cada orbital de valencia, pero solo una STO para los orbitales internos (core). De esta manera se puede tener una base de valencia dividida doble-zeta (VDZ), obteniéndose una función STO por cada orbital nuclear y dos por cada orbital de valencia. Por ejemplo en el caso del nitrógeno se tendrían 9 funciones base o STO, una para el orbital 1S y dos para cada orbital de valencia. También se puede tener una base de valencia dividida triple-zeta (VTZ), es decir una para cada orbital nuclear y tres por cada orbital de valencia, obteniéndose en este caso 13 funciones base para el átomo de nitrógeno.

Como se puede apreciar el número de funciones base se incrementa, al considerar combinaciones lineales STO para describir orbitales atómicos. Esta consideración aunque mejora la precisión de los resultados, implica un mayor esfuerzo de computo. A este respecto se ha estimado que el número de operaciones matemáticas a resolver, depende del número de funciones base, escalando en $(b^4/8)$ [82, 84], siendo (b) el número de bases. Las operaciones matemáticas a las que nos referimos, son las que consumen más tiempo y tiene que ver con la resolución de las integrales de Fock (F_{rs}) las cuales incluyen las integrales de coulomb (J_{ij}) e intercambio (K_{ij}).

Atendiendo a este hecho, en la caracterización SCF del átomo de nitrógeno, se puede observar el siguiente número de operaciones matemáticas:

Tabla 3.1: Operaciones Matemáticas a Resolver en la Caracterización SCF del Átomo de Nitrógeno

Sistema de Representación	Nro. de STO	$b^4/8$
Base mínima	5	78
Doble Zeta	10	1250
Triple Zeta	15	6328
VDZ	9	820
VTZ	13	3570

Como se puede apreciar en la tabla 3.1 el número de operaciones matemáticas aumenta al incrementarse el tamaño de la base. Sin embargo las bases de valencia dividida disminuyen considerablemente el número de operaciones a resolver. En este sentido sacrificar la caracterización de los orbitales de las capas interiores, debido al uso de un número menor de funciones STO, disminuye el costo de computo. Las bases de valencia dividida se enfocan en caracterizar de mejor manera los orbitales de valencia, pues en ellos ocurren los cambios más importantes asociados a los procesos de transformación de la materia.

El número de operaciones matemáticas a resolver, determinan la inversión instrumental a realizar en este tipo de investigación. Es decir, en la investigación teórica de sistemas atómicos y moleculares, el tipo de instrumento utilizado está asociado a sistemas computacionales que puedan llevar a cabo el número de operaciones matemáticas definidas por el sistema de estudio, la base y el método. En un sistema relativamente sencillo como la aspirina $C_9H_8O_4$ utilizando una base VDZ, implica resolver 39 millones de operaciones matemáticas [82]. En consecuencia la inversión en sistemas computacionales, para resolver un número de operaciones que oscila de 20.000 a 3×10^9 cálculos, depende del tipo de sistema que se quiera estudiar.

El número de operaciones a resolver está vinculado estrechamente con el tiempo de cálculo, y una manera de optimizar los tiempos de cálculos es a través del uso de funciones tipo gaussiano en vez de funciones tipo Slater. Las funciones gaussianas disminuyen los tiempos de computo debido a que las operaciones matemáticas a resolver se simplifican considerablemente [58, 84, 82]. Estas funciones desde un punto de vista matemático, pueden representar el comportamiento de los STO, dependiendo del número de funciones que se consideren. En este sentido una función tipo Slater puede ser escrita como una combinación lineal de funciones gaussianas, la figura 3.4 muestra el grado de representación de un orbital 1S tipo Slater, a partir de diferentes combinaciones de funciones gaussianas.

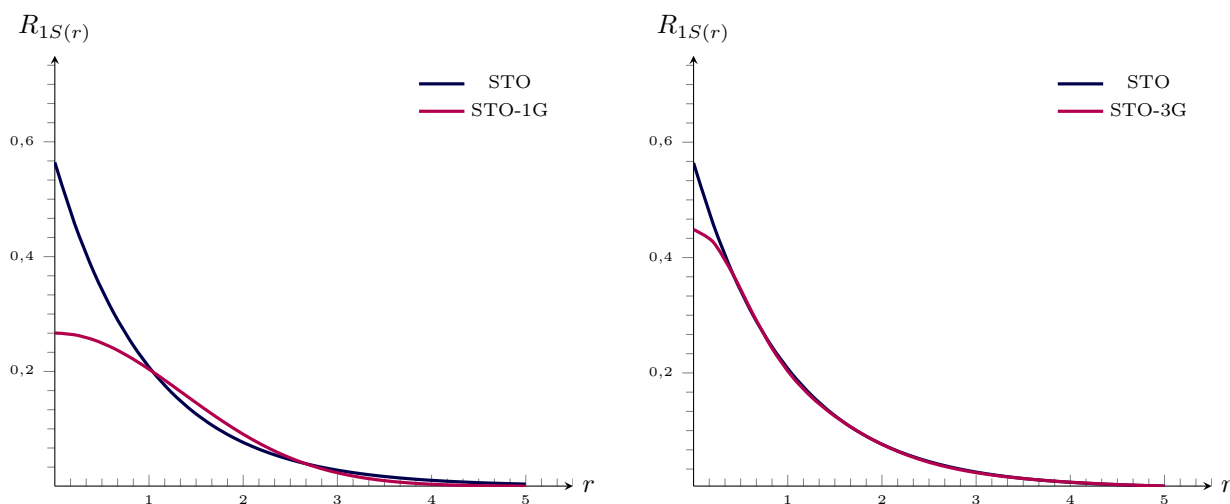


Figura 3.4: Representación de STO(1S) a partir de una función gaussiana (STO-1G) y de una combinación lineal de tres gaussianas (STO-3G)

Al emplear combinaciones lineales de funciones gaussianas para representar orbitales tipo slater, se sigue el mismo criterio de clasificación de bases utilizado, lo único que cada STO es representado a través de funciones gaussianas. Estas funciones tienen una dependencia cuadrática con respecto a la variable radial (ecuación 3.46), lo que hace que la representación del comportamiento electrónico no se ajuste a la realidad. Sin embargo, al considerar una combinación lineal de estas, el comportamiento mejora como lo muestra la figura 3.4.

$$\chi_{\zeta l_x l_y l_z}(x, y, z) = x^{l_x} \cdot y^{l_y} \cdot z^{l_z} \cdot e^{-\zeta r^2} \quad (3.46)$$

John Pople introduce un sistema de identificación para indicar el uso de funciones gaussianas sobre los STO, el cual especifica el número de funciones gaussianas a utilizar para representar los STO [83]. Las funciones empleadas por Pople son de valencia dividida y pueden ser DZ o TZ.

La nomenclatura de Pople tiene la estructura **k-nmlG**, donde **k** es el número de funciones gaussianas utilizadas para representar los STO nucleares (core), **nml** significa

que es una base VTZ, y en el caso de ser una VDZ, se tendrá solo **nm**. De esta manera una base VTZ, emplea 3 funciones STO para representar los orbitales de valencia, y una VDZ emplea dos. En el sistema pople cada STO es representado por un número distinto de orbitales gaussianos, que viene especificado por el valor que tomen n, m y l.

La función mas simple es la STO-3G, la cual especifica que cada orbital STO utilizado para representar orbitales, esta conformado por tres funciones gaussianas, esta es una representación de base mínima. La base 3-21G, es una VDZ del tipo pople, donde se han empleado 3 funciones gaussianas para representar los STO del core, 3 funciones gaussianas para representar una de las funcione STO de los orbitales de valencia y 1 función gaussiana para representar la otra función STO empleada para representar los orbitales de valencia.

El diagrama presentado en la figura 3.5 describe el sistema de representación utilizado por pople para la base 6-311G. Observándose una base VTZ, donde se han empleado 6 funciones gaussianas para representar las los orbitales nucleares y se han empleado tres tipos de funciones para representar los orbitales de valencia. Una función esta constituida por 3 funciones gaussianas y las dos restantes por una.

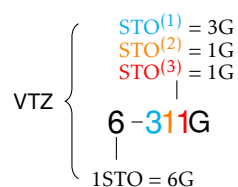


Figura 3.5: Sistema de representación Pople para la base VTZ = 6 – 311G

Si empleáramos una base 6-311G para caracterizar el átomo de nitrógeno, se obtendrían 13 funciones base, done 1 esta constituida por 6 gaussianas (orbital 1S), 4 por tres gaussianas (orbtales 2S, $2p_x$, $2p_y$ y $2p_z$), 4 por una gaussiana ($2S'$, $2p'_x$, $2p'_y$ y $2p'_z$) y 4 por una gaussiana ($2S''$, $2p''_x$, $2p''_y$ y $2p''_z$), para un total de 13 ($1 + 4 + 4 + 4 = 13$).

Como se ha presentado, la representación de la base se puede hacer a través de funciones tipo Slater, las cuales a su vez pueden expresadas en términos de funciones gaussianas. Un aspecto importante a recordar, es que los STO modifican los Orbitales Hidrogenoides, introduciendo los potenciales efectivos, producto del efecto pantalla, esto permite ajustar las funciones de onda de los elementos de la tabla periódica.

Ahora bien, en los sistemas moleculares existen interacciones importantes que deben ser ajustadas mediante la inclusión de un número determinado de funciones, que den cuenta del entorno químico presente en el sistema. Así por ejemplo se tienen interacciones del tipo Van-der Waals, interacciones por puente de Hidrógeno, interacciones estéricas asociadas a pares de electrones libres entre otras. Cuando se quieren considerar estos efectos en la descripción de un sistema molecular, estas funciones se añaden a través de la base y se conocen como funciones de **polarización y difusión**, lo que produce un aumento en el número de funciones base.

- **Funciones de polarización:** Este tipo de funciones aumentan el momento angular de los orbitales del átomo, de esta manera modifica la forma de los orbitales atómicos. Estos cambios ayudan a describir los enlaces moleculares, así como interacciones de largo alcance. Por ejemplo se puede polarizar el orbital 1S del átomo de hidrógeno por inclusión de orbitales **p**. De la misma manera se puede polarizar los orbitales **p** de los elementos del segundo y tercer periodo de la tabla periódica, por inclusión de orbitales **d**. Las funciones **d** se pueden representar de dos maneras, a través de los cinco orbitales **d** ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} , d_{xz} , d_{yz} , d_{xy}) o por orbitales **d** que incluyen cierta contribución **s**. Estos orbitales se pueden pensar como orbitales híbridos sd^5 , para un total de 6 funciones de polarización. Cuando se consideran elementos a partir del tercer periodo, los efectos de polarización se incluyen por adición de orbitales **f**.

Al considerar las funciones de polarización y el sistema de nomenclatura de Pople, se especifica su inclusión por la notación **k-nlmG(nD,p)** o por **k-nlmG****. En el primer caso

nD indica el número de funciones d adicionadas de 1 a 6, esto para elementos del segundo y tercer periodo de la tabla periódica. Y **p** significa inclusión de funciones de polarización en los átomos del primer periodo, es decir H y He.

Al seguir con el análisis del átomo de Nitrógeno, si se utiliza la base 6-311G(5D) o 6-311G*, en ambos casos lo que se indica es la inclusión de cinco funciones de polarización. Por ello al considerar 5 funciones base adicionales, se tendría un total de 18 funciones base, a diferencia de la 13 que se obtenían con 6-311G.

- **Funciones de difusión:** Las funciones de difusión son versiones de orbitales **s** y **p** de mayor tamaño. Estas funciones incrementan el espacio ocupado por los orbitales tradicionales **s** y **p**, y son importantes para describir sistemas donde los electrones se encuentran relativamente alejados del núcleo: moléculas con pares de electrones libres, aniones y compuestos con una carga negativa significativa, sistemas en estados electrónicos excitados, sistemas con bajos potenciales de ionización, entre otros.

Al considerar las funciones de difusión y el sistema de nomenclatura de pople, se especifica su inclusión por la notación **k-nlm+G** en el caso de los elementos del segundo y tercer periodo de la tabla periódica. En este sentido por cada orbital de valencia presente se añadirá una función difusa, así por ejemplo para el átomo de nitrógeno se tienen 4 funciones adicionales una **s** y 3 **p**. Cuando se consideren los átomos de Hidrógeno y Oxígeno la notación empleada es **k-nlm++G**.

Nuevamente al considerar el átomo de nitrógeno, representado por la base 6-311+G*, se utilizaran 22 funciones base. Donde se han añadido 4 funciones difusas, a las 18 presentes en la base 6-311G. En la investigación que se ha llevado a cabo se ha empleado la base 6-311+G* para representar los átomos de nitrógeno y oxígeno. Mas adelante explicaremos en que nos hemos fundamentado para seleccionar esta base.

Para una descripción mas detallada de las diferentes formas en la que se pueden describir el número de funciones base, por consideración de funciones de polarización y difusión, revisar [59].

Se puede evidenciar que la discusión que hemos presentado sobre las funciones base, a estado asociado fundamentalmente a los elementos del primer hasta el tercer periodo de la tabla periódica. De la misma manera se ha presentado como el número de funciones base se incrementa al considerar ciertos aspectos del sistema químico que se este estudiando. En este sentido y considerando el incremento del número de operaciones matemáticas de acuerdo al número de funciones base, los elementos del cuarto periodo en adelante son tratados usualmente de manera distinta.

Los elementos del 4 periodo y en mayor medida los metales de transición, presentan un número considerable de electrones y en general de orbitales. Una aproximación diferente se ha utilizado para representar los orbitales de estos elementos. En general el tratamiento es similar a las bases de valencia dividida, donde se separan los orbitales nucleares y los orbitales de valencia. Sin embargo la diferencia radica en que los orbitales nucleares no son escritos explícitamente, sino que son modelados a través de un potencial nuclear efectivo (ECP's por sus siglas en ingles). El potencial es incluido en la ecuación de Schrödinger de manera que los electrones de valencia interaccionan con el.

En esta aproximación la función de onda se puede escribir como un producto de funciones una del core y una de valencia ($\Phi = \psi^{core} \cdot \psi^{val}$), donde ψ^{val} es una función de onda asociada a los electrones de valencia. Al evaluar Φ en la ecuación de Schrödinger, esta se puede separar en dos ecuaciones una para el core y una para los electrones de valencia. En este punto se establece la consideración de que los electrones de valencia se encuentran interactuando con el *potencial nuclear efectivo*. Una descripción detallada de la filosofía de la determinación de los pseudo-potenciales se puede encontrar en [98, 99, 100].

En general un ECP puede entenderse como una función de energía potencial que se añade al Hamiltoniano electrónico para remplazar el comportamiento explícito de los electrones nucleares. Y es esta aproximación la frecuentemente utilizada en el tratamiento de los metales de transición [101].

Al revisar la literaturas se puede observar la cantidad de funciones base y pseudopotenciales que se pueden implementar en el estudio teórico de un sistema químico. Por ejemplo el sitio web “Basis Set Exchange” (<https://bse.pnl.gov/bse/portal>) es un portal donde se encuentran registrado una gran variedad de funciones base que pueden ser empleadas. La selección de los mismos depende en gran medida del sistema químico considerado. Para ello se puede conseguir en la literatura una variedad de estudios de prueba o “Benchmarks” que nos ayudan a guiar y orientar la elección de una o un conjunto de funciones base. A partir de esta información y de las similitudes y/o diferencias entre nuestro sistema y aquellos, se establece la selección por un proceso de inferencia.

Hasta este punto hemos presentado las ideas más importantes que subyacen en el proceso de caracterización de un sistema atómico o molecular, por medios de la química cuántica. En general al revisar las secciones anteriores y la presente, se puede ver que el desarrollo está sujeto a una variedad de aproximaciones (Born-Oppenheimer, Hartree, Hartree-Fock, Slater, Roothaan) las cuales nos permiten resolver el problema asociado a muchos cuerpos, a través de una caracterización inicial de la función de onda del sistema, la cual se va mejorando por un proceso **SCF**.

En la siguiente sección mostraremos un método mecano-cuántico que se fundamenta en la obtención de la energía de un sistema atómico o molecular, a partir de la densidad electrónica del sistema, conocido como Teoría del Funcional de la Densidad (DFT por sus siglas en inglés).

3.9. Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

La DFT es un método mecánico cuántico usado en física y química para investigar la estructura electrónica de sistemas multielectrónicos, en particular moléculas y sistemas moleculares en fase condensada. Los métodos tradicionales de investigación de estructura electrónica, Hartree-Fock y sus descendientes (métodos semi-empíricos y de correlación), están basados en la función de onda para obtener la energía del sistema. El objetivo fundamental de la teoría del funcional de la densidad, es remplazar la función de onda por la densidad electrónica, para determinar la energía del sistema.

En 1964 Pierre Hohenberg y Walter Kohn, en un primer desarrollo (primer teorema), precisaron que para moléculas con un estado fundamental no degenerado, la función de onda, la energía molecular del estado fundamental y todas la demás propiedades electrónicas, están determinadas por la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental $\rho_{(x,y,z)}$ [84, 85].

Para determinar la energía electrónica de un sistema, Hohenberg y Kohn plantearon a partir de principios fundamentales de la mecánica cuántica, que la energía molecular puede ser expresada como un funcional de la densidad, mediante:

$$E[\rho_0] = T[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0] + V_{ne}[\rho_0] \quad (3.47)$$

Donde ρ_0 es la densidad del estado fundamental, $E[\rho_0]$ es el funcional de la energía y $T[\rho_0]$, $V_{ee}[\rho_0]$ y $V_{ne}[\rho_0]$ representan los funcionales de energía cinética electrónica, el potencial de repulsión electrón-electrón y el potencial de atracción núcleo-electrón, respectivamente.

Se puede demostrar que en la ecuación 3.47 lo único que se conoce es $V_{ne}[\rho_0]$ (revisar [84, 85]) y viene dado por la expresión:

$$V_{ne}[\rho_0] = \int \rho_0(r) \cdot v(r) dr \quad v(r) = \sum_i \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \quad (3.48)$$

Donde $v(r)$ es el potencial de atracción núcleo electrón. Sin embargo $T[\rho_0]$ y $V_{ee}[\rho_0]$ no se conocen. En este sentido para determinar la energía del sistema es necesario conocer los funcionales de energía cinética y el de repulsión electrón-electrón.

El segundo teorema de Hohenberg y Kohn establece que si no se conoce la densidad real del sistema, se puede aproximar a una densidad de prueba ρ_p tal que $E[\rho_p] \geq E[\rho_0]$. En este sentido la densidad de prueba debe cumplir con $\rho_p > 0$ y $\int \rho_p \cdot dv = N$. Es decir, el segundo teorema es la aplicación del teorema variacional a la teoría del funcional de la densidad.

El primer teorema y el segundo teorema son la bases fundamentales de la DFT, pero en la práctica la ecuación 3.47 no puede ser resuelta, ya que no se conocen $T[\rho_0]$ y $V_{ee}[\rho_0]$. El segundo teorema plantea que a partir de una densidad de prueba se puede estimar la energía del sistema, sin embargo no dice nada de cómo determinarla.

Los investigadores Kohn y Sham idearon un método que les permitía determinar la densidad de un sistema. El cual consiste en un sistema de referencia ficticio de N electrones no interactuantes, donde todos experimentan por igual un potencial v_s , tal que la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental del sistema ficticio $\rho_s(r)$, sea igual a la densidad electrónica del estado fundamental exacta $\rho_0(r)$. En el sistema de Kohn-Sham se puede expresar la energía del mismo, como una ecuación de auto-valor [84, 85]:

$$\sum_i^n \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_s(r_i) \right) \theta_i^{KS} = \sum_i^n \epsilon_i \theta_i^{KS} \quad (3.49)$$

Kohn-Shan al considerar que los electrones no actúan entre si, la función de onda se puede escribir como un determinante de Slater. Donde la ecuación 3.49 representa la ecuación para cada uno de los elementos del determinante, es decir funciones que depende solamente de las coordenadas de un electrón. La ecuación de Kohn-Shan permite determinar una función de onda del sistema con la cual se puede determinar la densidad.

El paso siguiente para poder determinar la energía a través de la densidad consiste definir expresiones que permitan trabajar con $T[\rho]$ y $V_{ee}[\rho]$, de esta manera Kohn-Shan definen:

$$\Delta T[\rho] = T[\rho] - T^{KS}[\rho] \quad (3.50)$$

Donde $\Delta T[\rho]$ representa la diferencia entre el funcional de la energía cinética media del sistema real y el funcional de energía cinética media de Kohn-Shan, el cual se puede determinar a partir de:

$$T^{KS} = -\frac{1}{2} \sum_i^n \int \theta_{i(i)}^{KS} \nabla^2 \theta_i^{KS} . d\tau \quad (3.51)$$

De la misma manera funcional de repulsión electrón-electrón se puede expresar a través de una diferencia, obteniéndose:

$$\Delta V_{ee}[\rho] = V_{ee}[\rho] - V_{ee}^{KS}[\rho] \quad (3.52)$$

Donde $\Delta V_{ee}[\rho]$ es la diferencia entre el funcional de repulsión electrón-electrón real y el potencial de repulsión electrón-electrón de Kohn-Shan entre dos cargas. El cual se

determina a partir de potencial de repulsión electrónico que se obtuvo en la aproximación de Hartree-Fock:

$$V_{ee}^{KS} = \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \int \int \frac{(\theta_{i(i)}^{KS})^2 \cdot (\theta_{j(j)}^{KS})^2}{r_{ij}} \cdot dr_i dr_j \quad (3.53)$$

Al haber introducido las expresiones $\Delta T[\rho]$ y $\Delta V_{ee}[\rho]$ se puede reescribir la ecuación 3.47 en términos de las nuevas cantidades y de la densidad de prueba para obtener:

$$E[\rho] = T^{KS}[\rho] + V_{ee}^{KS}[\rho] + V_{ne}[\rho] + \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho] \quad (3.54)$$

Ahora definiendo el termino $E_{ci}[\rho]$ como el funcional de correlación e intercambio, el cual considera la energía de correlación cinética, la energía de intercambio y la energía de correlación coulombica, a través de $\Delta T[\rho]$ y $\Delta V_{ee}[\rho]$, la ecuación se puede reescribir para obtener:

$$E[\rho] = T^{KS}[\rho] + V_{ee}^{KS}[\rho] + V_{ne}[\rho] + E_{ci}[\rho] \quad (3.55)$$

En la ecuación 3.55 todos los términos se conocen menos el $E_{ci}[\rho]$, a pesar de ello la misma se puede expresar a partir de las cantidades conocidas:

$$\begin{aligned} E[\rho] = & -\frac{1}{2} \sum_i^n \int \theta_{i(i)}^{KS} \nabla^2 \theta_{i(i)}^{KS} \cdot d\tau + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \int \int \frac{(\theta_{i(i)}^{KS})^2 \cdot (\theta_{j(j)}^{KS})^2}{r_{ij}} \cdot dr_i dr_j \\ & - \sum_{i=1}^N \int \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} |\theta_i^{KS}|^2 \cdot dr_i + E_{ci}[\rho] \end{aligned} \quad (3.56)$$

Se puede ver que la 3.56 depende paramétricamente de las funciones de Kohn-Shan θ^{KS} , entonces por el mismo proceso empleado en el método de Hartree-Fock, se puede buscar cual es el conjunto de funciones para la cual la energía se hace mínima, utilizando un cálculo variacional, obteniéndose:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + \left[\int \frac{\rho(j)}{r_{ij}} dr_j + V_{ci(i)} - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \right] \right) \theta_{i(i)}^{KS} = \epsilon_i^{KS} \theta_{i(i)}^{KS} \quad (3.57)$$

Al comparar la ecuación 3.57 con la ecuación 3.49 se puede apreciar quien es $v_s(r_i)$ y de acuerdo a la aproximación de Kohn-Sham, el mismo nos debe permitir obtener la densidad real del sistema, en este sentido $v_s(r_i)$ queda expresado por:

$$v_s(r_i) = \int \frac{\rho(j)}{r_{ij}} dr_j + V_{ci(i)} - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \quad (3.58)$$

Donde el primer termino es el potencial de repulsión electrón-electrón , el segundo termino representa el potencial de correlación e intercambio y el tercero es el potencial atracción núcleo-electrón. Al igual que vimos en el método Hartree-Fock, la ecuación 3.57 debe ser resuelta iterativamente ya que $v_s(r_i)$ depende de la densidad, la cual es determinada a partir funciones de prueba (θ^{KS}). El aspecto importante de (3.57) es el potencial de correlación e intercambio, pues este termino no se conoce y debe ser determinado, aspecto que caracteriza a todos los métodos DFT que existen. Es decir cada método DFT tiene una manera distinta de determinar V_{ci} .

En general debido a que el $v_s(r_i)$ se determina a partir de la densidad y no de las funciones de onda, como ocurría en los métodos ab-initio, los tiempos de calculo son considerablemente menores. Se tiene por ejemplo que el tiempo necesario para obtener información de la energía de la molécula de octano (C_8H_{18}) utilizando el método ab-initio mas simple, Hartree-Fock (HF), es de unos 90 min. Mientras que con el método DFT

(BLYP) el tiempo es de unos 45 minutos [83]. Aunque existen otros factores que afectan los tiempos de calculo, este es una diferencia importante entre los métodos ab-initio y DFT.

Los resultados obtenidos por lo métodos DFT varían de método a método, dependen del sistema de estudio y fundamentalmente de la aproximación utilizada. En consecuencia es importante revisar la información que se tiene en relación al estudio de sistemas químicos por medio de métodos DFT, con el fin de conseguir que métodos se podrán ajustar mejor al sistema que se dese estudiar. Existe en la literatura una gran cantidad de Tests o Bechmakrs donde se evalúan los métodos para ver la precisión de los mismos. Por ejemplo Burk y Lucas [102] muestran como son los errores en la determinación de longitud del enlace y la energía de disociación del átomo de N_2 , donde comparan el método de HF frente a algunos métodos DFT (tabla 3.2). En la misma se puede aprecia que las mayores diferencias se presentan en la D_e , sin embargo en relación a la distancia, en los métodos DFT se ven mejores resultados.

Tabla 3.2: Determinación de D_e y R_0 para N_2
 $\Delta = \text{calc} - \text{exp}$

	HF	LDA	PBE	BLYP	PBE0	B3LYP	Expt
D_e	-110	40,4	16,2	13,0	-1,73	1,06	227,0
R_0	-3,2	-0,33	0,41	0,40	-0,93	0,80	109,8

En la siguiente sección queremos mostrar como a partir de la consideración del costo computacional, y de los altos grados de precisión que se puede obtener con la DFT, hemos considerado cinco métodos para nuestro estudio.

3.10. DFT y el sistema $Ir_4N_2O_2$

En las secciones anteriores tratamos de presentar a groso modo, la teoría que subyace en los métodos de la química cuántica. De esta manera creemos se pueden

enunciar dos aspectos en relación a la elección de un método para modelar un sistema molecular o atómico, el costo computacional y la precisión. Ya hemos explicado que dado la estructura de las ecuaciones de la DFT, los costos computacionales son inferiores a los métodos ab-initio. Sin embargo al considerar mejores representaciones de las funciones de onda, se obtienen resultados más próximos a la solución real de la ecuación de Schrödinger (figura 3.1), este es el caso de los métodos correlacionados.

El punto importante a considerar, es que existe suficiente data teórica para poder orientar en la selección de un método. Sobre todo cuando se quieren analizar sistemas que no han sido estudiados experimentalmente. La investigación que hemos llevado a cabo, cremos entra en esos sistemas. Pues no hemos conseguido registros experimentales del sistema $\text{Ir}_4\text{N}_2\text{O}_2$ que nos sirvan como patrones de referencia para la selección de nuestro método de cálculo. A pesar de ello si existe información teórica y experimental sobre las unidades separadas, es decir Ir_4 y N_2O_2 . Comenzaremos mostrando la información que hemos conseguido respecto al modelado del sistema N_2O_2 .

Ivanic y col. [103] muestran los diferentes niveles de teoría que han sido empleados en la caracterización del cis-ONNO. Por ejemplo la distancia N-N reportada experimentalmente oscila entre 2,24 Å y 2,33 Å, observándose una determinación a nivel ab-initio RHF/[4s2p] de 1,78 Å, mientras que con CASSCF(18,14)/6-311(2d) se obtiene una longitud de 3,06 Å. En el caso DFT se obtiene una distancia N-N de 1,991 Å para B3LYP/6-311g+(d) y de 2,121 Å para PLAP1/6-311g+(d).

Por otro lado Jursic y Zdravkovski [104] muestran como métodos en conjunto de bases de valencia dividida, que incluyen difusión y polarización, ayudan mejorar los parámetros termodinámicos que se obtiene para el cis-ONNO. De esta manera la energía de disociación del cis-ONNO medida experimentalmente oscila entre 2,8 kcal/mol y 3,8 kcal/mol [103], el valor reportado para UMP2/6-311+(d,p) es de 5,98 kcal/mol mientras que para BLYP/6-311+g(d,p) es de 7,29 kcal/mol.

Ivanic y col. [103] utilizan el método MRMP2 (18,14)/CBS(nZ) (multireference second-order perturbation theory) determinando así una longitud N-N de 2,311 Å, N-O de 1,158 Å, un $\angle$ NNO de 95,2° y una energía de disociación de 3,46 kcal/mol, siendo esta la que mejor representa los valores experimentales observados en el cis-ONNO hasta la fecha¹.

Estos resultados muestran cierta dificultad por parte de los métodos para poder caracterizar el sistema molecular cis-ONNO. El problema subyace en la naturaleza del tipo de interacción presente en el dimero, el monómero posee una configuración electrónica que contiene un electrón desapareado en un orbital (π_{NO}^*) el cual se acopla con el electrón desapareado de otro monómero para formar el dimero. Formándose un orbital (σ_{NN}) y uno (σ_{NN}^*) por interacción de los orbitales ($2p_y$) de los átomos de nitrógeno.

De acuerdo a González [105] la dificultad para representar el sistema molecular surge del movimiento electrónico existente en el sistema. Lo que se evidencia a través de las poblaciones orbitales de 1,6 en (σ_{NN}) y 0,4 en (σ_{NN}^*). Este hecho pone de manifiesto la importancia de considerar por lo menos dos configuraciones de la función de onda, una Hartree-Fock y una para la doble excitación ($\sigma_{NN})^2 \rightarrow (\sigma_{NN}^*)^2$, lo que permitiría una mejor representación. De este análisis se observa que la función de onda presenta un carácter multireferencial, lo que dificulta su descripción desde métodos DFT o HF, es por ello que las teorías post-HF son los más adecuados para caracterizar el dimero de NO, como lo muestran González e Ivanic.

En general dada la interacción débil de los átomos de Nitrógeno en el cis-ONNO, los métodos ab-initio superan en precisión a los métodos DFT, sin embargo cuando se utilizan funciones base difusas y polarizadas en conjunto de métodos DFT, se obtienen resultados aceptables [106]. Por otro lado de acuerdo Truhlar y col.[107] al analizar el comportamiento de un conjunto de funcionales frente a una variedad de sistemas químicos, donde se evalúan parámetros termodinámicos, interacciones de largo alcance, reactividad entre otras, los resultados que se obtienen se encuentran en el orden de clusters acoplados

¹ Datos Experimentales: $r_{[N-N]}=(2,24 - 2,33)$ Å; $r_{[N-O]}=(1,15 - 1,16)$ Å; $\angle$ NNO=(95 - 100)°; $D_e=(2,8 - 3,8)$ kcal/mol [103].

simples, dobles y triples (CCSD(T) por sus siglas en ingles). En el mismo trabajo se destacan los funcionales M06 y M062X, observándose que con el primero se obtienen buenos resultados, para sistemas compuestos por elementos de los grupos principales y metales de transición, mientras que con M062X se obtienen buenos resultados con los elementos de los grupos principales.

En el caso del Ir_4 Chen y col. comparan métodos DFT frente a CCSD(T) y CASSF en diferentes clusters de $\text{Ir}_{n=2-8}$ [109]. Observan como al ir aumentando el tamaño del cluster, los resultados DFT se aproximaban a los Resultados ab-initio. Tsyshevsky y col. [110], estudian el tetraedro de Iridio a nivel DFT, observando que a nivel estructural el funcional B3LYP y PBE1PBE son los que cometen menos errores.

De la literatura consultada un aspecto a entender, es que realmente no existe el funcional para un caso en particular. En este sentido al existir tantos factores que están involucrados en la caracterización teórica de un sistema molecular como el nuestro, $\text{Ir}_4\text{N}_2\text{O}_2$, creemos conveniente utilizar un método de investigación donde los procesos de validación, se ejecuten a través de diferentes aproximaciones de cálculo. De esta manera la idea será observar como un conjunto de métodos evaluá la especie $\text{Ir}_4\text{N}_2\text{O}_2$ y en la medida en que haya menos discrepancias, tendremos mas confianza en el resultado observado. Es por ello que hemos decidido trabaja con 5 funcionales en la presente investigación, **B3LYP**, **PBE1PBE**, **M06**, **M062X** y **MPW1K**. Hemos seleccionado la base 6-311+g* atendiendo al los resultados teóricos que hemos conseguido respecto al cis-ONNO, para representar lo átomos de Nitrógeno y Oxígeno, y al pseudopotencial SDD [111, 112, 113] para el el átomo de Iridio.

3.11. Método de trabajo

En el estudio del $\text{Ir}_4\text{N}_2\text{O}_2$, nos hemos planteado buscar un posible mecanismo de descomposición de NO hacia N_2 y O_2 , a través de un ciclo-ONNO asistido por Ir_4 . De esta manera debemos buscar cuales son los cambios estructurales por los que podría transitar el $\text{Ir}_4\text{N}_2\text{O}_2$ para generar los productos esperados. De manera que lo que queremos buscar son aquellos arreglos espaciales del $\text{Ir}_4\text{N}_2\text{O}$ que permiten la transformación buscada. Es decir necesitamos conocer la superficie de energía potencial (PES por sus siglas en ingles) del $\text{Ir}_4\text{N}_2\text{O}_2$.

Para poder llevar acabo tal proceso, vamos a emplear los métodos de cálculo descritos en la sección anterior. Con los cuales se realizaran cálculos de Optimización de Geometría, lo que nos permite conseguir las configuraciones de equilibrio y de transición en la (PES) del $\text{Ir}_4\text{N}_2\text{O}_2$. Para poder diferenciar entre un mínimo y un estado de transición, se realizaran los cálculos de las constantes de fuerza o frecuencias vibracionales para cada estructura que se halla determinado. Un resultado donde todas las frecuencias sean positivas se corresponde a una una estructura de equilibrio y resultados donde exista una frecuencia negativa se corresponde a un estado de transición.

A partir de los resultados de optimización y frecuencia, se buscaran posibles rutas de reacción para la descomposición de $\text{Ir}_4\text{N}_2\text{O}_2$ hacia Ir_4 , N_2 y O_2 . La búsqueda de tal ruta se obtiene a partir de cálculos de la coordenada de reacción intrínseca (IRC por sus siglas en ingles) [63].

Finalmente en caso de conseguir un mecanismos de reacción, se evaluarán los cambios estructurales observados, a partir de la modificación en las estructuras de lewis de las especies presentes en el mecanismo. Esto se puede lograr a partir del cálculo **NBO** [129, 133, 132], el cual representa las estructuras de Lewis para las estructuras de equilibrio.

El cálculo **NBO** permite evaluar procesos de deslocalización electrónica, así como caracteriza la distribución espacial y energética de los electrones presentes en el sistema molecular (orbitales moleculares). Este hecho es importante para poder analizar el mecanismo, a la luz de las ideas de Harcourt [52] y Hoffmann [76].

Atendiendo al proceso que hemos definido, nuestro punto de partida para estudiar la superficie de energía potencial, consiste en evaluar un conjunto de arreglos espaciales de $\text{Ir}_4\text{N}_2\text{O}_2$, tomando como referencia los resultados de diferentes investigaciones. Por ejemplo Zhao y col.[114] estudian el proceso de dimerización de NO en benceno observándose la conformación del mismo a través de interacciones π (figura 3.6).

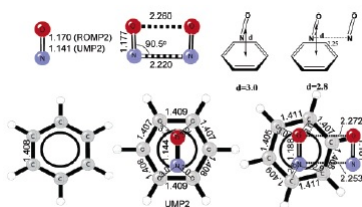
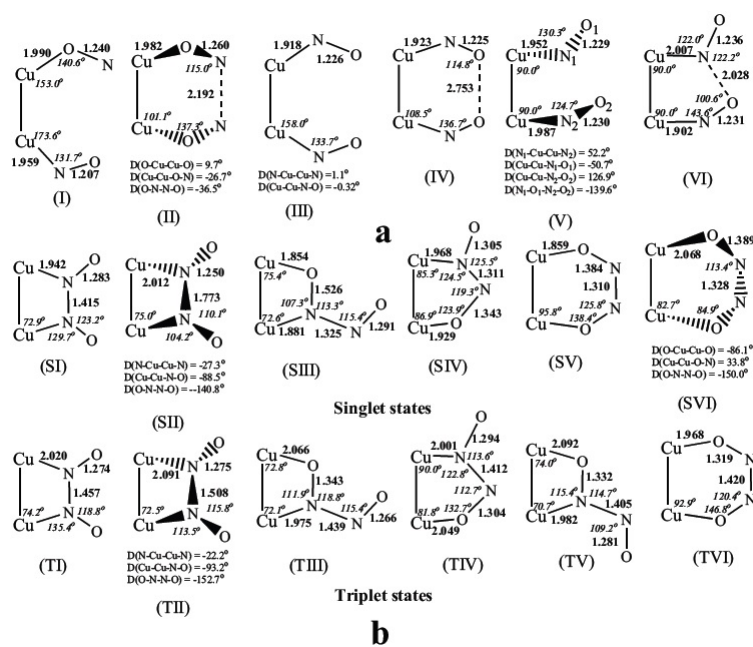
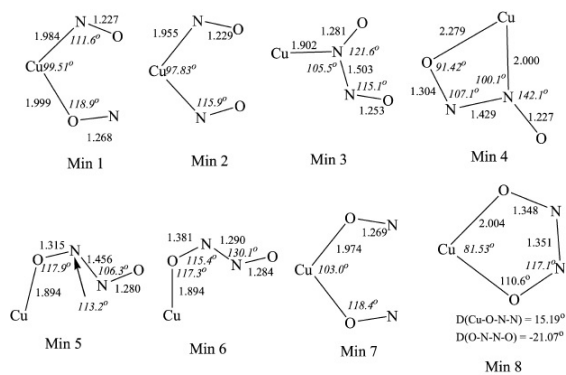


Figura 3.6: N_2O_2 -Benceno

Yueming y col. [115] han estudiado la PES del $\text{Cu}_2\text{N}_2\text{O}_2$ considerando diferentes configuraciones en puente, donde estudian arreglos cíclicos de NO sobre el enlace Cu-Cu (figura 3.7).

De la misma manera Sun y col. [116] han estudiado una ruta de descomposición de NO a través de Cu para la formación de CuO y N_2O , evaluando un variado número de configuraciones de N_2O_2 sobre el átomo de Cu (figura 3.8).

Figura 3.7: $\text{Cu}_2\text{N}_2\text{O}_2$ Figura 3.8: CuN_2O_2

El conjunto de estructuras que se han presentado nos sirven de referencia para construir diferentes arreglos espaciales de $\text{Ir}_4\text{N}_2\text{O}_2$, los cuales serán posibles estructuras de equilibrio o de transición, en la PES del $\text{Ir}_4\text{N}_2\text{O}_2$.

Finalmente todos los cálculos se han llevado a cabo en el Laboratorio de Química, Física y Catálisis Computacional del centro de Química del IVIC, el cual suministro los equipos y paquetes necesarios para completar la investigación.

Para poder realizar los cálculos se ha utilizado un cluster de 56 procesadores Intel (conocido como amadeus), ejecutando cada cálculo de manera paralelizada (2 procesadores) utilizando 2GB de memoria. Se ha empleado el paquete computacional Gaussian en sus versiones G03 y G09 [117]. La investigación estuvo a cargo del Dr. Anibal Sierralta (IVIC) y Supervisada por el Prof. Julio Osuna (UCV)

Capítulo 4

Resultados

A continuación presentamos los resultados que hemos obtenido en el estudio de la superficie de energía potencial de la especie $\text{Ir}_4\text{N}_2\text{O}_2$. En este estudio se emplearon los funcionales B3LYP, PBE1PBE, MPW1K, MO62X y MO6, utilizando la base 6-311+g* para los átomos de nitrógeno y oxígeno y el pseudopotencial SDD para los átomos de iridio.

Comenzamos presentando el comportamiento de los métodos de cálculo en diferentes sistemas químicos. En un primer paso se muestra la caracterización de N_2 , $\text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$, $\text{O}_2(^1\Delta)$ y NO. Posteriormente se muestra la caracterización del mecanismo de Hillier [29] para valorar las diferencias obtenidas entre nuestros métodos de cálculo y el empleado por Hillier. Seguidamente se presentan los cálculos teóricos que hemos realizado sobre el tetraédro de Iridio (Ir_4), para analizar el comportamiento de los funcionales en comparación a datos experimentales y teóricos. Luego se muestra el estudio que se ha realizado de diferentes arreglos geométricos de la especie $\text{Ir}_4\text{N}_2\text{O}_2$ y como a partir de estos resultados se determina un posible mecanismos de formación de nitrógeno y oxígeno. Finalmente se mostrara el estudio **NBO** de las especies involucradas en el mecanismo de descomposición concertado de NO en su interacción con Ir_4 .

Todos los resultados energéticos se encuentran reportados en el Anexo I. A partir de estos valores se ha podido realizar el estudio de los cambios energéticos de los diferentes procesos estudiados. De la misma manera se ha especificado el tipo de valor energético utilizado, sea la energía electrónica, la entalpía o la energía del punto cero.

4.1. Estudio de N₂, O₂ y NO

Se determinará a partir de los métodos de cálculo anteriormente mencionados, la distancia, la frecuencia vibracional y la energía de enlace de las moléculas N₂, O₂(³Σ_g⁻), O₂(¹Δ) y NO. La energía de enlace o de disociación será determinada considerando la reacción, $AB \rightarrow A + B$ a 298 K, de manera que el ΔH_{reacc}^{298} viene dado por:

$$\Delta H_{reacc}^{298} = \sum H_{prod}^{298} - \sum H_{reacc}^{298} \quad (4.1)$$

Se determinará para cada especie el valor de la entalpía y a partir de los mismos se resolverá la ecuación (4.1). La tabla 4.1 muestra los resultados obtenidos en la caracterización de las moléculas de nitrógeno, oxígeno y óxido de nitrógeno:

Tabla 4.1: Distancia, Frecuencia y Energía de Enlace de N₂, O₂(³Σ_g⁻), O₂(¹Δ) y NO

	Distancia (Å)	Frecuencia cm ⁻¹	ΔH_{reacc}^{298} (kcal/mol)
N ₂			
Exp^a	1,098	2359	225,93
B3LYP	1,096	2445	222,20
PBE1PBE	1,094	2483	218,01
MPW1K	1,085	2569	204,88
M062X	1,090	2515	218,64
M06	1,095	2461	214,67

Tabla 4.1: Distancia, Frecuencia y Energía de Enlace de N_2 , $O_2(^3\Sigma_g^-)$, $O_2(^1\Delta)$ y NO

	Distancia (Å)	Frecuencia cm^{-1}	ΔH^{298}_{reacc} (kcal/mol)
$O_2(^3\Sigma_g^-)$			
Exp^a	1,207	1580	119,10
B3LYP	1,206	1633	118,19
PBE1PBE	1,193	1715	118,51
MPW1K	1,178	1816	103,23
M062X	1,189	1773	115,41
M06	1,196	1696	114,22
$O_2(^1\Delta)$			
Exp^b	1,216	1484	
B3LYP	1,205	1622	
PBE1PBE	1,193	1704	
MPW1K	1,177	1809	
M062X	1,187	1770	
M06	1,192	1700	
NO			
Exp^a	1,151	1904	150,70
B3LYP	1,148	1980	149,32
PBE1PBE	1,142	2040	147,43
MPW1K	1,131	2127	132,28
M062X	1,138	2091	145,09
M06	1,143	2027	143,47
^a [74], ^b [118]			

Al analizar la tabla 4.1 en términos del Error Relativo Porcentual (ERP), para cada sistema molecular y cada método empleado, frente al valor experimental; se tiene una idea del grado de error cometido en los sistemas moleculares considerados.

Se observa para el N_2 que ERP promedio para la distancia N-N es de 0,54% , para la frecuencia vibracional de 6% y para la energía de enlace de 4,54%. Considerando cada categoría de análisis, longitud, frecuencia y energía de enlace, el funcional B3LYP es el que presenta menor error y MPW1K mayor.

En el estudio del $O_2(^3\Sigma_g^-)$ se observa un ERP promedio en la distancia O-O de 1,22%, en la frecuencia de 9% y en la energía de enlace de 4,36%. Al considerar el $O_2(^1\Delta)$ solo se analizan dos categorías, la longitud de enlace y la frecuencia, observándose un ERP promedio de 2% en la longitud de enlace y de 4% en la frecuencia. En ambos casos se observa que el funcional B3LYP presenta menores errores y MPW1K mayores.

Al evaluar el comportamiento de los funcionales en el estudio del NO, se observa un ERP promedio de 0,90% en la distancia N-O, de 8% en la frecuencia y de 4,77% en la energía de enlace. Se puede apreciar que el funcional B3LYP es el que presenta los mejores resultados y MPW1K el que presenta las mayores desviaciones en relación al valor experimental.

La caracterización de N_2 , $O_2(^3\Sigma_g^-)$, $O_2(^1\Delta)$ y NO, a través de los funcionales B3LYP, PBE1PBE, MPW1K, M062X y M06, muestra que en la frecuencia vibracional es donde el ERP es mayor, obteniéndose resultados por encima del valor experimental. En la determinación de la longitud de enlace es donde se producen los menores valores de ERP, obteniéndose el menor valor en la molécula de N_2 y el mayor en la de $O_2(^1\Delta)$. Al analizar la energía de enlace, se observa un ERP alrededor de 4%, obteniéndose en todos los casos estudiados un valor de energía por debajo del valor experimental. Finalmente se pudo apreciar que el funcional B3LYP es el que presenta los menores errores y MPW1K los mayores.

El estudio que hemos realizado nos permitirá realizar comparaciones entre el $Ir_4N_2O_2$ frente al N_2 , el $O_2(^1\Delta)$ y el NO en sus estados libres, de manera de poder evaluar el efecto que produce el Ir_4 sobre las interacciones N-N, O-O y N-O.

4.2. Mecanismo de Descomposición Concertado de N_2O_2

El mecanismo de descomposición concertado de N_2O_2 propuesto por Hillier [29], muestra que el mismo depende de tres especies, el cis-ONNO, el ciclo-ONNO y la especie OONN (4a en la figura 2.8). De la misma manera se observan tres estados de transición por donde la especie N_2O_2 se mueve para poder formar N_2 y $O_2(^1\Delta)$. Para analizar este mecanismo con los métodos de cálculo de la presente investigación, se ha realizado cálculos de optimización de geometría para cada mínimo de N_2O_2 , cálculos **TS** para cada máximo y cálculos de la Coordenada Intrínseca de Reacción (IRC por sus siglas en ingles) para el estudio del mecanismo de reacción. Cada tipo de cálculo realizado se ha hecho de acuerdo a los protocolos establecidos por el paquete Gaussian [59].

• Mínimos de N_2O_2

Tabla 4.2: Distancias Interatómicas y Ángulos de Enlace de los mínimos de N_2O_2

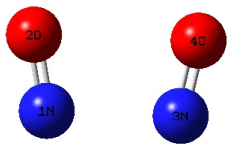
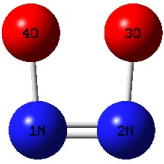
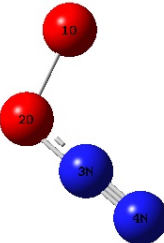
Estructura	Método	Parámetros Geométricos: Longitud (Å) y Ángulos			
		N-N	N-O	$\angle ONN$	ΔH_{reacc}^{298}
	B3LYP	1,989	1,149	101,42°	-4,1
	PBE1PBE	1,927	1,145	102,31°	-4,4
	MPW1K	1,827	1,137	104,44°	-14,4
	M062X	1,842	1,145	104,26°	-8,5
	M06	1,972	1,144	100,63°	3,2
	Hillier [29]	2,170	1,157	97,10°	1,4
	Exp [103]	2,24 - 2,33	1,15 - 1,16	(95 - 100)°	2,8 - 3,8

Tabla 4.2: Distancias Interatómicas y Ángulos de Enlace de los mínimos de N_2O_2

Estructura	Método	Parámetros Geométricos: Longitud (Å) y Ángulos			
		N-N	N-O	N-O	$\angle ONN$
	B3LYP	1,250	1,386	1,456	94,26°
	PBE1PBE	1,248	1,367	1,425	93,71°
	MPW1K	1,235	1,351	1,401	93,52°
	M062X	1,242	1,368	1,422	93,77°
	M06	1,252	1,369	1,421	93,55°
	Hillier [29]	1,259	1,391	1,467	85,71°
		N-N	O-O	N-O	$\angle OON$
	B3LYP	1,117	1,535	1,227	106,58°
	PBE1PBE	1,113	1,498	1,219	106,86°
	MPW1K	1,099	1,515	1,205	106,53°
	M062X	1,104	1,516	1,223	105,82°
	M06	1,114	1,551	1,209	105,55°
	Hillier [29]	1,121	1,548	1,232	101,4°

Al analizar los resultados que hemos obtenido para cis-ONNO, reflejados en tabla 4.2, podemos apreciar que en términos geométricos B3LYP produce mejores resultados al comparar frente al valor experimental. En relación a la energía de disociación del cis-ONNO para formar 2 moléculas de NO, hemos considerado la ecuación 4.1, observando que M06 se ajusta a los valores experimentales, mientras que los demás métodos establecen que la reacción de disociación de cis-ONNO es un proceso exotérmico.

Al observar los resultados de Hillier, hay que considerar que todos los cálculos de optimización de geometría que realiza los hace a nivel ab-initio, empleando el método correlacionado de clusters acoplados de Brueckner con excitaciones dobles y triples ¹

¹<http://www-theor.ch.cam.ac.uk/software/cadpac/chap3/node11.html>

BD(T) por sus siglas en ingles, y las bases aug-cc-pVTZ y cc-pVTZ. En este sentido de acuerdo a los resultados de Ivanic [103], Jursic [104] y González [105], donde el modelado del sistema cis-ONNO mejora al considerar métodos de correlación electrónica, el método BD(T) empleado por Hillier, corrobora desde el punto de vista geométrico, lo expuesto por Ivanic, Jursic y González. De esta manera sus resultados geométricos concuerdan en mayor grado con los resultados experimentales.

En términos energéticos Hillier estima un proceso endotérmico para la disociación del cis-ONNO, con un valor 1,4 kcal/mol, encontrándose unas 0,84 kcal/mol por debajo del menor valor experimental reportado. De esta manera un hecho interesante a resaltar, es el valor obtenido con el método M06, el cual se encuentra dentro de los valores experimentales reportados, estimando 3,2 kcal/mol para el proceso. Este resultado se corresponde con los estudios de Truhlar y col. [107, 108] donde observan que el funcional M06 destaca en el estudio de interacciones de largo alcance tipo Van der Waals.

A pesar de las diferencias estructurales y en la energía de disociación del cis-ONNO, en comparación a datos experimentales y a los resultados de Hillier, todos los métodos caracterizan el cis-ONNO, como un mínimo en la superficie de energía potencial del N_2O_2 .

Para las estructuras ciclo-ONNO y OONN no existen datos experimentales solo teóricos, de esta manera estableceremos todas las comparaciones frente al método BD(T) empleado por Hillier.

Cuando se analizó el ciclo-ONNO se observa un ERP promedio en la distancia, N-N de 1,08%, N-O de 1,64% y O-O de 2,86%, observándose que el funcional MPW1K presenta los mayores errores y M06 los menores con respecto a la distancia N-N y N-O, mientras que B3LYP presenta el menor error en la distancia O-O. En el caso del ángulo $\angle ONN$ se observa un ERP promedio de 7,14% siendo el funcional B3LYP el que presenta la mayor desviación con un ERP de 7,72%, mientras que MPW1K presenta el menor con un ERP de 6,87%.

En el estudio del OONN se observa un ERP promedio para la distancia, N-N 1,05%, O-O de 1,68%, N-O de 1,238% y en el $\angle$ ONN de 4,80%. Observándose en general que el funcional M06 produce los menores errores y MPW1K los mayores.

Se puede apreciar en términos geométricos que los métodos de cálculo que hemos empleado en la caracterización de las estructuras cis-ONNO y OONN, se corresponden con los resultados obtenidos por Hillier empleando el método BD(T)/aug-cc-pVTZ. De igual modo todos los funcionales identifican al cis-ONNO y al OONN como mínimos en la superficie de energía potencial del N_2O_2 .

• Máximos de N_2O_2

A continuación presentamos los resultados de la caracterización de las estructuras que se corresponden con estados de transición en el mecanismo de Hillier. A partir de los cuales se establecerán comparaciones frente a los resultados que Hillier obtiene, al emplear el método B3LYP/cc-pVTZ.

Tabla 4.3: Distancias Interatómicas y Ángulos de Enlace de los Máximos de N_2O_2

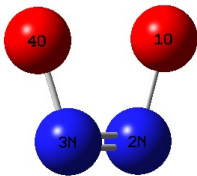
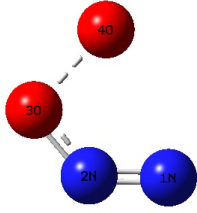
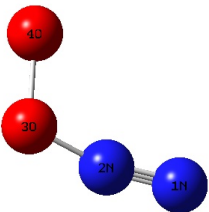
Estructura	Método	Parámetros Geométricos: Longitud (Å) y Ángulos			
		N-N	N-O	$\angle$ ONN	$\angle$ ONNO
	B3LYP	1,242	1,307	103,40°	17,8°
	PBE1PBE	1,243	1,292	102,78°	18,5°
	MPW1K	1,241	1,279	101,87°	19,7°
	M062X	1,257	1,291	101,32°	20,6°
	M06	1,235	1,297	103,16°	17,1°
	Hillier [29]	1,244	1,301	103,37°	18,7°
Frecuencia imaginaria (cm⁻¹)					
B3LYP(-1014); PBE1PBE(-1120); MPW1K(-1361); M062X(-1378); M06(-1035); Hillier(-1089)					

Tabla 4.3: Distancias Interatómicas y Ángulos de Enlace de los mínimos de N₂O₂

Estructura	Método	Parámetros Geométricos: Longitud (Å) y Ángulos			
EST-2		N-N	N-O	O-O	∠NNO
	B3LYP	1,150	1,240	1,561	131,40°
	PBE1PBE	1,148	1,229	1,522	130,75°
	MPW1K	1,139	1,224	1,505	127,99°
	M062X	1,144	1,242	1,523	126,96°
	M06	1,152	1,231	1,537	129,01°
	Hillier [29]	1,153	1,262	1,491	126,43°

Angulo ∠OONB3LYP(98,09°); PBE1PBE(98,64°); MPW1K(97,48°); M062X(96,64°); M06(97,77°); **Hillier(99,46°)****Angulo ∠OONN**B3LYP(0,0°); PBE1PBE(0,0°); MPW1K(0,0°); M062X(0,0°); M06(0,0°); **Hillier(17,0°)****Frecuencia imaginaria (cm⁻¹)**B3LYP(-514); PBE1PBE(-558); MPW1K(-628); M062X(-660); M06(-523); **Hillier(-632)**

EST-3		N-N	N-O	O-O	∠NNO
	B3LYP	1,119	1,331	1,406	163,17°
	PBE1PBE	1,117	1,328	1,369	161,02°
	MPW1K	1,098	1,367	1,348	162,93°
	M062X	1,101	1,376	1,377	167,64°
	M06	1,118	1,340	1,361	159,75°
	Hillier [29]	1,114	1,339	1,398	165,94°

Angulo ∠OONB3LYP(110,14°); PBE1PBE(110,72°); MPW1K(109,95°); M062X(108,64°); M06(110,65°); **Hillier(108,76°)****Angulo ∠OONN**B3LYP(50,63°); PBE1PBE(55,59°); MPW1K(42,76°); M062X(0,68°); M06(56,02°); **Hillier(27,6°)****Frecuencia imaginaria (cm⁻¹)**B3LYP(-739); PBE1PBE(-755); MPW1K(-998); M062X(-978); M06(-786); **Hillier(-757)**

La tabla (4.3) nos presenta tres máximos en la superficie de energía potencial del N_2O_2 . Los mismos están asociados a estados de transición en el proceso de descomposición concertado de NO. Podemos apreciar en el caso del **EST-1**, que las diferencias geométricas frente a los resultados de Hillier son relativamente pequeñas, observándose las mayores diferencias en el funcional MPW1K. Al determinar el ERP promedio, se tiene para el enlace N-N un valor de 0,45%, para el enlace N-O un valor de 0,78%, para el ángulo $\angle\text{ONN}$ de 0,85% y para el ángulo $\angle\text{ONNO}$ de 6%. Al considerar la frecuencia vibracional imaginaria, lo que caracteriza a un estado de transición, se observa que el grado del error de cada método con respecto al valor obtenido por Hillier, es considerablemente mayor al observado en los parámetros geométricos. De esta manera en su conjunto los 6 métodos presentados concuerdan en que la estructura EST-1 es un estado de transición, observándose pequeñas diferencias en la caracterización geométrica y mayores en la frecuencia imaginaria.

En el estudio del **EST-2**, se observan pequeñas diferencias con respecto al método empleado por Hillier, en cuanto a las longitudes de enlace y el ángulos $\angle\text{NNO}$. En general se obtiene un ERP promedio para estos parámetros alrededor del 2%, siendo la longitud N-N la que presenta el menor valor (0,56%). El hecho mas importante a considerar es el resultado que se obtiene para el ángulo $\angle\text{OONN}$, donde todos los métodos utilizados reportan un valor de $0,0^\circ$ mientras que con el método empleado por Hillier se observa un valor de $17,0^\circ$. En consecuencia se han identificado, por métodos distintos, dos estados de transición uno con un ángulo $\angle\text{OONN}$ de $0,0^\circ$ y otro con $17,0^\circ$, este aspecto será importante al considerar el análisis de mecanismo de reacción a través de los cálculos IRC.

Al evaluar la estructura **EST-3** se observa un comportamiento similar al descrito para la especie **EST-2**, donde la mayor diferencia se presenta en el ángulo $\angle\text{OONN}$, sin embargo como veremos en la siguiente sección, esta diferencia no afecta el mecanismo de descomposición de NO. De esta manera se observa un ERP promedio para el enlace N-N

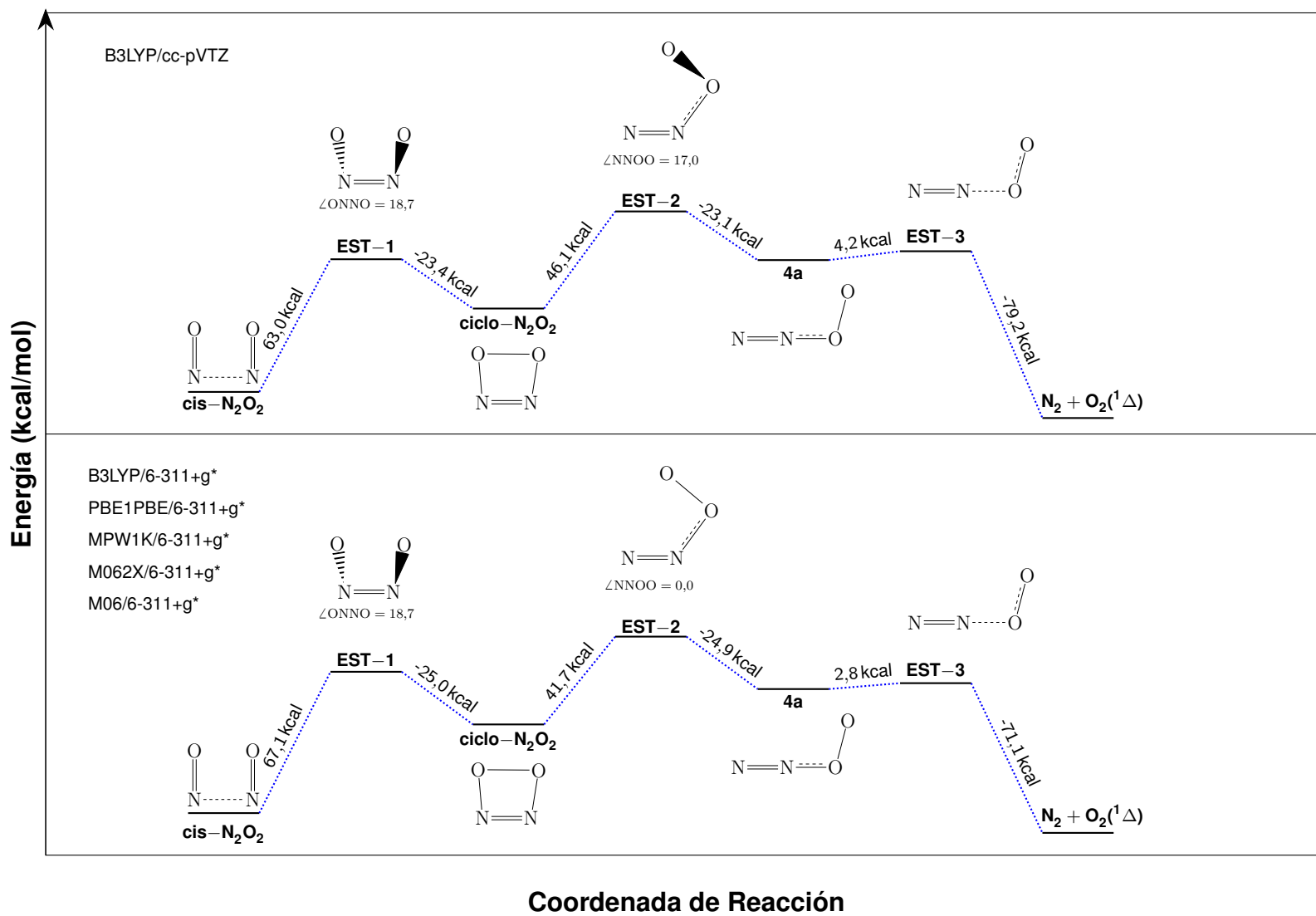
de 0,76%, N-O de 1,27%, O-O de 2,08% y para el ángulo $\angle$ OON de 1,20%. En relación a la frecuencia vibracional se observa un ERP promedio de 14%.

De los resultados que hemos obtenido podemos apreciar que en las estructuras **EST-2** y **EST-3**, el parámetro con el cual se encuentran las mayores diferencias entre el método B3LYP/cc-pVTZ y nuestros métodos de cálculo, es el ángulo diedro $\angle$ OONN. Un aspecto importante a considerar es que Jursic [106] ya había observado como en el estudio del cis-ONNO, los resultados geométricos presentaban modificaciones considerables dependiendo del tipo de base usada al utilizar métodos DFT. Observando que con las bases que incluyen difusión se obtienen mejores resultados en relación a los valores experimentales. De esta manera a pesar de analizar una estructura de N_2O_2 distinta al cis-ONNO, la base que hemos considerado en nuestros métodos de cálculo (6-311+g*) contiene funciones de polarización y difusión, mientras que la base cc-pVTZ solo contiene funciones de polarización, este hecho pudo ser la causa de la diferencia observada en cuanto al ángulo diedro $\angle$ OONN.

- **Mecanismo de descomposición de N_2O_2**

A continuación presentamos el mecanismo de descomposición concertada de NO propuesto por Hillier [29], el cual constituye a partir de la comparación energética de diferentes mínimos de N_2O_2 , en conjunto con un análisis geométrico de los estados de transición que obtiene. Sin embargo no evaluó los pasos de reacción a través de cálculos de IRC, por ello metodológicamente el proceso carece de validación teórica. De igual manera presentamos el mecanismo que hemos obtenido al estudiar las estructuras consideradas por Hillier en el mecanismo de descomposición de NO, realizando cálculos IRC en cada paso de reacción. Todo ello a través de los cinco funcionales, considerados en el presente estudio, y la base 6-311+g*.

Figura 4.1: Perfil de Energía $\text{N}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2(^1\Delta)$



La figura 4.1 muestra una sección de la superficie de energía potencial (PES por sus siglas en ingles) del N_2O_2 , en el proceso de formación de N_2 y $O_2(^1\Delta)$, obtenido por métodos de calculo distintos. El que se corresponde con el método B3LYP/cc-pVTZ, es el propuesto por Hillier y el que se corresponde con los otros cinco funcionales y la base 6-311+g*, es el que hemos obtenido. El proceso representa el mecanismo de descomposición de NO, el cual transcurre por cada una de las especies representadas. Los números sobre las líneas conexión, las cuales describen la trayectoria del proceso, son los cambios energéticos observados en el paso de una estructura a otra.

El termino energético considerado por Hillier para el estudio termodinámico del mecanismo, es la energía del punto cero (E_{zpe} sección 3.3) de cada especie, de esta manera los valores energéticos representados en la figura 4.1 miden el ΔE_{zpe} . Para poder establecer comparaciones entre nuestros métodos de calculo y el de Hillier, hemos utilizamos la energía del punto cero de cada especie en la determinación de los valores termodinámicos del mecanismo. De la misma manera hemos determinado el cambio energético de cada paso de la reacción, promediando sobre los valores obtenidos por cada funcional que hemos utilizado.

Al comparar los dos mecanismos con respectos al ΔE_{zpe} , podemos apreciar que la mayor diferencia se presenta en el paso de EST-3 a 4a (OONN), con una diferencia de 8,1 kcal/mol. Mientras que en los pasos de reacción anteriores las diferencias son de 2 a 5 kcal/mol.

Al analizar la PES en términos estructurales, observamos que la mayor diferencia se presente en en la especie EST-2. En este sentido ya habíamos observado que Hillier, a través del método B3LYP/cc-pVTZ, identifica un angulo diedro $\angle OONN$ de 17° , mientras que a través de nuestro cinco métodos de calculo obtenemos 0° . Esta diferencia debiera observarse en el desarrollo del mecanismo, ya que en la superficie de energía potencial son dos estructuras distintas, o sea dos máximos distintos. De acuerdo a esto realizamos

cálculos IRC de la especie EST-2 con el método B3LYP/cc-pVTZ, y encontramos que tal estructura conecta con el ciclo-ONNO y con $N_2 + O_2(^1\Delta)$. A partir de este resultado nos planteamos analizar EST-2 utilizando el método de clusters acoplados con excitaciones simples y dobles, CCS(D) por sus siglas en ingles, utilizando la base cc-pVTZ y 6-311+g*. Realizamos cálculos **TS** y frecuencia, de acuerdo a los protocolos del paquete gaussian [59], los cuales nos permiten determinar máximos en la superficie de energía potencial, para las dos estructuras de EST-2. En el caso en que EST-2 presenta un ángulo diedro $\angle OONN$ de 17° , no se logra la convergencia a nivel SCF con las bases empleadas. Cuando el ángulo diedro es de 0° , obtenemos con ambas bases un máximo, observando para cc-pVTZ una frecuencia imaginaria de (-745 cm^{-1}) y para 6-311+g* de (-699 cm^{-1}) . De acuerdo a los resultados que obtenemos del calculo CCS(D) concluimos que EST-2 debe poseer un angulo diedro de $\angle OONN$ de 0° y no de 17° .

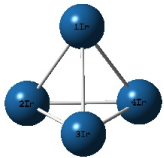
Finalmente en el estudio del mecanismos de descomposición concertado de NO, Hillier plantea que la formación del ciclo-ONNO es el paso que necesita mas energía con un ΔE_{zpe} de 63,0 kcal/mol. De nuestros resultados se observa el mismo comportamiento, obteniendo un ΔE_{zpe} de 67,1 kcal/mol para la formación del ciclo-ONNO. De ello concluye que tal paso es el paso determinante de la reacción y que debiera ser catalizado, sin embargo no dice nada al respecto en cuanto al por que de la barrera energética o a que pudiera estar asociado la dificultad de formar el ciclo-ONNO.

4.3. Tetraédro de Iridio (Ir_4)

A continuación presentamos el estudio del tetraedro de Iridio (Ir_4), a través de nuestros métodos de cálculo y como estos se comportan frente a valores experimentales y teóricos. En especifico se analizaran los parámetros geométricos de la especie y como estos han sido caracterizados, desde el punto de vista teórico. En este sentido dado la naturaleza de la reacción que estamos estudiando, la descomposición concertada de NO

en su interacción con Ir_4 , los cálculos que hemos llevado a cabo han sido realizados en estado de singlete.

Tabla 4.4: Caracterización Estructural de Ir_4

Estructura	Método	Distancia Ir-Ir (Å)	Referencia
	Experimental	2,69 – 2,77	[119]
	ab-initio (HF)	2,78	[120]
	DFT	2,48 – 2,55	[109, 110, 121, 122]
	B3LYP/SDD	2,52	
	PBE1PBE/SDD	2,49	
	MPW1K/SDD	2,48	
	M062X/SDD	2,47	
	M06/SDD	2,53	

La tabla 4.4 nos muestra la caracterización geométrica del tetraedro de Iridio a nivel experimental, ab-initio (HF), DFT y los resultados que hemos obtenido con los funcionales seleccionados para la presente investigación en conjunto con el pseudopotencial SDD. Se puede apreciar que los resultados a nivel de la teoría del funcional de la densidad, se encuentran por debajo de los valores experimentales. En el caso de la determinación a nivel Hartree-Fock los resultados concuerdan en mejor medida con los resultados experimentales. Los resultados que hemos obtenido con los funcionales B3LYP, PBE1PBE, MPW1K, M062X y M06, presentan el mismo comportamiento que otros investigadores han observado empleando diferentes funcionales y pseudopotenciales. En este sentido reproducimos lo que ya ha sido observado a través de otros métodos DFT.

La caracterización del tetraedro de Iridio (Ir_4) nos permitirá estimar cambios estructurales que se puedan presentar, cuando se analice el sistema $\text{Ir}_4\text{N}_2\text{O}_2$. En este sentido trataremos de analizar los cambios en función de las interacciones que pudiesen estar presentes, como por ejemplo procesos de retrodonación, población orbital u otros. A continuación presentamos el estudio de diferentes isómeros geométricos de $\text{Ir}_4\text{N}_2\text{O}_2$.

4.4. Isómeros de $\text{Ir}_4\text{N}_2\text{O}_2$

A continuación se muestra un conjunto de isómeros de la especie $\text{Ir}_4\text{N}_2\text{O}_2$, constituidos a partir de la interacción de dos moléculas de NO con el tetraédro de Iridio (Ir_4), los cuales han sido organizados en dos grupos, 1-C y 2-P. Los grupos responden a como se coordinan las moléculas de NO en el Ir_4 , en el grupo 1-C una o dos moléculas de NO interaccionan con un átomo de Iridio, en el grupo 2-P cada molécula de NO se coordina en átomos diferentes de Iridio (figura 4.2).

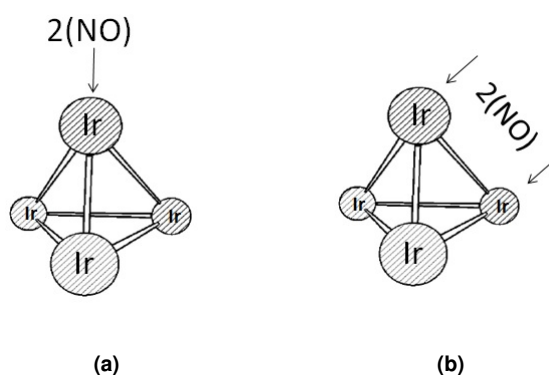


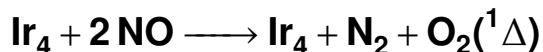
Figura 4.2: Interacción de $2(\text{NO})$ con Ir_4 , (a) 1-C y (b) 2-P

En el modo de coordinación 1-C existen diferentes posibilidades, se tienen sistemas donde la coordinación se da por un átomo de nitrógeno ($\text{Ir}_4\text{-N}$), por dos ($\text{N-Ir}_4\text{-N}$), por un átomo de oxígeno y uno de nitrógeno ($\text{O-Ir}_4\text{-N}$) o por dos átomos de oxígeno ($\text{O-Ir}_4\text{-O}$). También se observan interacciones del tipo perpendicular, donde un átomo de Iridio interacciona perpendicularmente al plano de la especie $\text{cis-N}_2\text{O}_2$. Cada una de estas estructuras ha sido identificada con una letra acompañada de un número. Las especies de la forma $\text{Ir}_4\text{-N}$ o $\text{N-Ir}_4\text{-N}$ se corresponde con a(n), la interacción $\text{O-Ir}_4\text{-N}$ con c(n) y en el caso $\text{O-Ir}_4\text{-O}$ con b(n). Las estructuras donde existe la interacción perpendicular se usa el identificador d(n). Las especies que se corresponden con la coordinación 2-P, han sido identificadas como p(n).

Los resultados se presentan mostrando los parámetros geométricos de las estructuras obtenidas de acuerdo al tipo de interacción, 1-C o 2-P. Se evaluará en primera instancia las similitudes y/o diferencias que existen entre los métodos en la descripción geométrica de cada estructura (referirse al apéndice I para los cálculos estadísticos). Posteriormente se analizarán las estabildades relativas de todas las especies (referirse al apéndice II para los valores absolutos de energía), se observará la estabilidad de dichas especies en relación a dos moléculas de NO y el cluster libre de Ir₄, y se determinará la energía de desorción para la reacción:



Finalmente se presentará un posible camino de reacción para la descomposición de dos moléculas de NO en su interacción con Ir₄:



4.5. Mínimos de Ir₄N₂O₂.

El número de estructuras que corresponde a mínimos en la superficie de energía potencial depende del método empleado, observándose 24 con B3LYP, 23 con PBE1PBE, 21 con MPW1K, 19 con M062X y 22 con M06. De las estructuras identificadas, cinco funcionales concuerdan en 18, cuatro en 21 y tres en 22. Es decir, en la observación de la superficie de la energía de potencial del sistema Ir₄N₂O₂, a través de los funcionales, 18 estructuras son identificadas como mínimos por cinco funcionales, 21 por cuatro y 22 por tres. Este resultado nos habla de nuestro método de validación, donde a mayor número de funcionales que concuerden, mayor grado de confianza tenemos sobre el objeto que estamos observando; los mínimos en este caso. Presentamos a continuación las estructuras obtenidas, comenzando con las **a(n)** y **b(n)**:

• Estructuras 1-C

Tabla 4.5: Distancias Interatómicas y Ángulos de enlaces para las especies de $\text{Ir}_4\text{N}_2\text{O}_2$ del tipo a(n) y b(n)

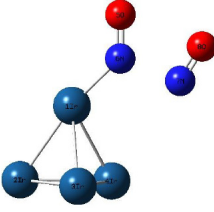
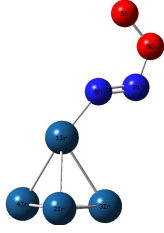
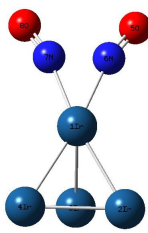
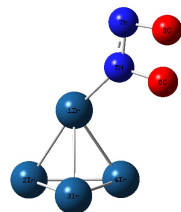
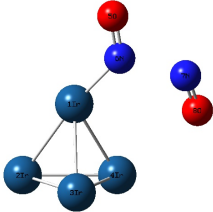
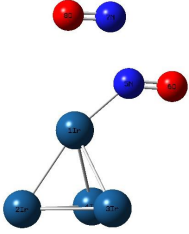
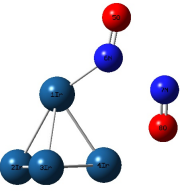
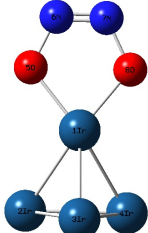
Estructura	Metodología	Parámetros Geométricos: Longitud (Å) y Ángulos				
a1		N-N	N-O	N-Ir	∠IrNN	∠ONIr
	B3LYP	1,85	1,20(1,14)	1,93	119°	133°
	PBE1PBE	1,76	1,20(1,15)	1,91	117°	134°
	MPW1K	1,68	1,18(1,14)	1,90	116°	134°
	M062X	1,72	1,19(1,15)	1,91	114°	136°
	M06	1,80	1,19(1,14)	1,93	117°	135°
a2		N-N	N-O	N-Ir	∠IrNN	∠NNO
	B3LYP	1,25	1,32(2,50)	1,83	137°	116°
	PBE1PBE	1,26	1,30(2,50)	1,81	135°	116°
	MPW1K	1,25	1,26(2,40)	1,80	133°	116°
	M062X	1,26	1,27(2,40)	1,82	129°	116°
	M06	1,25	1,30(2,50)	1,82	133°	116°
a3		N-N	N-O	N-Ir	∠NIrN	∠NNO
	B3LYP	1,52	1,19	2,05	68°	123°
	PBE1PBE	1,47	1,19	2,02	69°	123°
	MPW1K	1,45	1,18	2,02	69°	122°
	M062X	1,78	1,14	1,90	112°	106°
	M06	1,52	1,18	2,05	68°	121°
a4		N-N	N-O	N-Ir	∠IrNN	∠ONIr
	B3LYP	1,28	1,40	1,97	140°	126°
	PBE1PBE	1,27	1,40	1,95	140°	126°
	MPW1K	1,25	1,36	1,96	140°	126°
	M062X	1,26	1,38	2,00	143°	123°
	M06	1,28	1,40	1,98	142°	124°

Tabla 4.5: Distancias Interatómicas y Ángulos de enlaces para las especies de $\text{Ir}_4\text{N}_2\text{O}_2$ del tipo a(n) y b(n)

Estructura	Metodología	Parámetros Geométricos: Longitud (Å) y Ángulos				
a5 		N-N	N-O	N-Ir	$\angle\text{IrNN}$	$\angle\text{ONIr}$
	B3LYP	1,85	1,20(1,15)	1,92	122°	130°
	PBE1PBE	1,75	1,20(1,15)	1,90	121°	131°
	MPW1K	1,63	1,19(1,14)	1,90	122°	130°
	M062X	1,68	1,19(1,15)	1,90	121°	132°
	M06	1,80	1,19(1,15)	1,92	120°	131°
a6 		N-N	N-O	N-Ir	$\angle\text{IrNN}$	$\angle\text{ONIr}$
	B3LYP	1,86	1,18(1,15)	1,93	114°	136°
	PBE1PBE	1,75	1,18(1,16)	1,92	114°	136°
	MPW1K	1,64	1,18(1,15)	1,91	115°	135°
	M062X	1,68	1,18(1,16)	1,92	115°	135°
	M06	1,80	1,18(1,15)	1,94	114°	135°
a7 		N-N	N-O	N-Ir	Ir-O	$\angle\text{ONIr}$
	B3LYP	1,86	1,19(1,17)	1,94	2,24	135°
	M06	1,80	1,19(1,16)	1,93	2,40	135°
b1 		N-N	N-O	O-Ir	$\angle\text{OIrO}$	$\angle\text{ONN}$
	B3LYP	1,22	1,39	1,97	76°	116°
	PBE1PBE	1,22	1,37	1,95	76°	116°
	MPW1K	1,21	1,35	1,94	76°	116°
	M062X	1,22	1,37	1,96	76°	116°
	M06	1,22	1,36	1,97	76°	116°

Los resultados presentados en la (tabla 4.5) muestran distintos aspectos en cuanto a las estructuras obtenidas. Podemos ver que 5 funcionales concuerdan en la identificación de siete estructuras (**a1**, **a2**, **a3**, **a4**, **a5**, **a6**, **b1**), correspondientes a mínimos en la superficie de energía potencial del $\text{Ir}_4\text{N}_2\text{O}_2$.

En relación las estructuras antes mencionadas y determinando las variaciones que se presentan entre los métodos en la descripción de cada sistema molecular, se tiene que en promedio la variabilidad en la determinación de la longitud del enlace N-N, es de 0,05 Å, observándose la mayor discrepancia en la especie **a3**. Para el enlace N-O se ve una variabilidad promedio de 0,01 Å siendo **a2** la estructura que muestra mayor variación. En el enlace N-Ir se observa una variabilidad de 0,02 Å donde **a3** nuevamente presenta las mayores diferencias. En general todos los métodos en términos estructurales concuerdan entre si, siendo la estructura **b1** la que presenta menores discrepancias y **a3** mayores.

A continuación mostramos los resultados obtenidos para estructuras identificadas como **c(n)** y **d(n)**:

Tabla 4.6: Distancias Interatómicas y Ángulos de enlaces para las especies de $\text{Ir}_4\text{N}_2\text{O}_2$ del tipo c(n) y d(n)

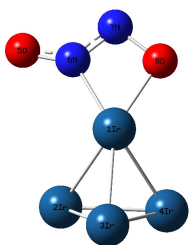
Estructura	Metodología	Parámetros Geométricos: Longitud (Å) y Ángulos				
		N-N	N-O	N-Ir	O-Ir	$\angle \text{N-Ir-Ir}$
c1 	B3LYP	1,28	1,40(1,23)	2,05	2,02	99°
	PBE1PBE	1,27	1,38(1,23)	2,02	2,00	95°
	MPW1K	1,25	1,37(1,23)	1,98	2,02	87°
	M062X	1,24	1,30(1,36)	1,96	2,15	69°
	M06	1,27	1,38(1,22)	1,93	2,03	95°

Tabla 4.6: Distancias Interatómicas y Ángulos de enlaces para las especies de $\text{Ir}_4\text{N}_2\text{O}_2$ del tipo c(n) y d(n)

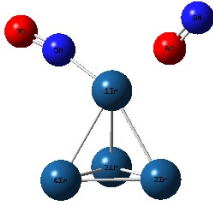
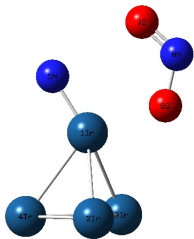
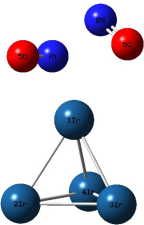
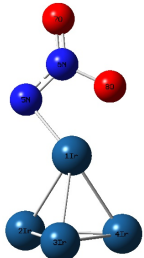
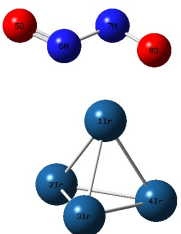
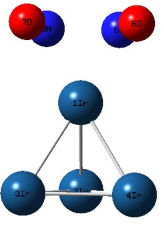
Estructura	Metodología	Parámetros Geométricos: Longitud (Å) y Ángulos				
c2 		Ir-N	Ir-O	N-O	N-O	∠NlrO
	B3LYP	1,78	2,05	1,17	1,16	114°
	PBE1PBE	1,77	2,02	1,16	1,15	115°
	MPW1K	1,76	2,06	1,16	1,14	110°
	M06	1,78	2,06	1,16	1,15	119°
c3 		Ir-N	N-O	Ir-O	∠NlrO	∠ONlrN
	B3LYP	1,66	1,31(1,20)	2,21	104°	0,0°
	PBE1PBE	1,64	1,30(1,20)	2,10	104°	0,0°
	MPW1K	1,65	1,23	2,21	123°	91°
c4 		N-N	N-O	N-Ir	O-Ir	∠OlrO
	B3LYP	1,58	1,30(1,20)	2,13	2,09	74°
	PBE1PBE	1,50	1,31(1,20)	2,08	2,06	74°
	MPW1K	1,46	1,29(1,18)	2,05	2,06	74°
	M062X	1,52	1,29(1,18)	2,07	2,09	71°
	M06	1,62	1,27(1,18)	2,11	2,11	73°
c5 		N-N	N-O	N-Ir	O-Ir	∠NlrO
	B3LYP	1,30	1,37(1,20)	1,97	2,08	65°
	PBE1PBE	1,30	1,35(1,19)	1,95	2,08	65°
	MPW1K	1,28	1,32(1,19)	1,94	2,08	64°
	M062X	1,30	1,33(1,19)	1,94	2,12	64°
	M06	1,30	1,34(1,19)	1,95	2,09	64°

Tabla 4.6: Distancias Interatómicas y Ángulos de enlaces para las especies de $\text{Ir}_4\text{N}_2\text{O}_2$ del tipo c(n) y d(n)

Estructura	Metodología	Parámetros Geométricos: Longitud (Å) y Ángulos				
d1		N-N	N-O	N-Ir	O-Ir	∠NNO
	B3LYP	1,47	1,29(1,20)	2,08	2,07	105°
	PBE1PBE	1,45	1,28(1,19)	2,05	2,05	105°
	MPW1K	1,41	1,27(1,18)	2,09	2,03	106°
	M062X	1,47	1,29(1,18)	2,60	2,04	107°
	M06	1,56	1,25(1,18)	2,05	2,14	105°
d2		N-N	N-O	N-Ir	O-Ir	∠NNO
	B3LYP	1,66	1,24	2,21	2,21	110°
	PBE1PBE	1,54	1,25	2,16	2,16	111°
	MPW1K	1,45	1,24	2,15	2,16	112°
	M062X	1,51	1,24	2,18	2,23	111°
	M06	1,64	1,23	2,19	2,23	110°

Los resultados presentados en la (tabla 4.6) muestran distintos aspectos en cuanto a las estructuras obtenidas. Podemos ver que 5 funcionales concuerdan en la identificación de cinco estructuras (**c1**, **c4**, **c5**, **d1**, **d2**) correspondientes a mínimos en la superficie de energía potencial de la especie $\text{Ir}_4\text{N}_2\text{O}_2$. En relación a estas estructuras y determinando las variaciones que se presentan entre los métodos en la descripción de cada sistema molecular, la longitud del enlace N-N presenta una variación promedio de 0,042 Å observándose la mayor variación en **c4**. Para el enlace N-O la variabilidad promedio es de 0,017 Å, presentándose las mayores diferencias en **c1**. En el enlace N-Ir existe una variación promedio de 0,063 Å, siendo **d1** la que muestra mayor dispersión y la distancia O-Ir presenta una variación promedio de 0,032 Å observándose en **c1** las mayores diferencias. En general las menores desviaciones se encuentran en las estructuras **c5** y **d2** y las mayores en **c1** y **d1**.

Tabla 4.7: Distancias Interatómicas y Ángulos de enlaces para las especies de $\text{Ir}_4\text{N}_2\text{O}_2$ del tipo c(n) y d(n)

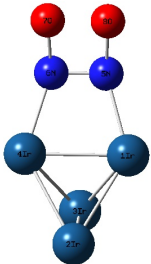
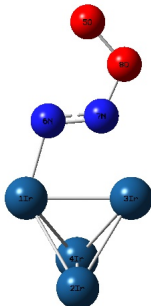
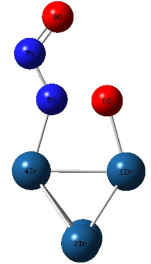
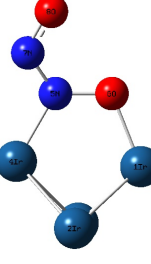
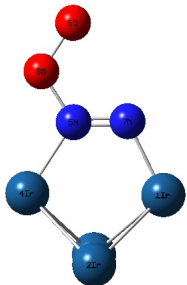
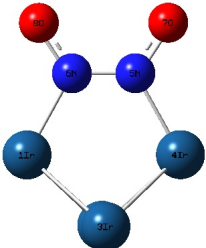
Estructura	Metodología	Parámetros Geométricos: Longitud (Å) y Ángulos				
p4 		N-N	N-O	N-Ir	Ir-Ir	∠ONIr
	B3LYP	1,33	1,44	2,08	2,49	137°
	PBE1PBE	1,32	1,41	2,05	2,46	139°
	MPW1K	1,30	1,38	2,08	2,45	137°
	M06	1,32	1,41	2,09	2,49	135°
∠ONN: B3LYP(93°), PBE1PBE(92°), MPW1K(92°), M06(92°)						
p5 		N-N	N-O	N-Ir	O-O	Ir-Ir
	B3LYP	1,29	1,34	1,90(2,08)	1,34	2,40
	PBE1PBE	1,29	1,31	1,88(2,05)	1,32	2,47
	MPW1K	1,26	1,28	1,89(2,05)	1,33	2,47
	M062X	1,27	1,28	1,89(2,14)	1,35	2,47
	M06	1,28	1,33	1,86(2,07)	1,32	2,50
∠OON: B3LYP(115°), PBE1PBE(115°), MPW1K(114°), M062X(114°), M062(115°)						
p6 		N-N	N-O	N(O)-Ir	Ir-Ir	∠NNOIr
	B3LYP	1,34	1,45(1,21)	1,96(1,93)	2,59	180°
	PBE1PBE	1,33	1,41(1,21)	1,92(1,92)	2,48	180°
p7 		N-N	N-O	N(O)-Ir	Ir-Ir	∠NNOIr
	B3LYP	1,32	1,40(1,22)	1,94(1,94)	3,08	153°
	PBE1PBE	1,31	1,37(1,22)	1,91(1,93)	3,03	155°
	MPW1K	1,29	1,35(1,21)	1,91(1,91)	3,04	151°
	M062X	1,33	1,37(1,21)	1,93(1,93)	3,05	133°
	M062	1,33	1,36(1,21)	1,94(1,94)	3,04	145°

Tabla 4.7: Distancias Interatómicas y Ángulos de enlaces para las especies de $\text{Ir}_4\text{N}_2\text{O}_2$ del tipo c(n) y d(n)

Estructura	Metodología	Parámetros Geométricos: Longitud (Å) y Ángulos				
p8 		N-N	N-O	N-Ir	O-O	Ir-Ir
	B3LYP	1,25	1,39	1,96	1,34	3,15
	PBE1PBE	1,25	1,35	1,94	1,33	3,11
	MPW1K	1,23	1,31	1,93	1,35	3,13
	M062X	1,24	1,32	1,94	1,37	3,15
	M062	1,25	1,36	1,96	1,33	3,13
$\angle \text{ONIr}$: B3LYP(115°), PBE1PBE(115°), MPW1K(112°), M062X(112°), M062(114°)						
p9 		N-N	N-O	N-Ir	O-O	Ir-Ir
	B3LYP	1,32	1,26	1,94	2,70	3,20
	PBE1PBE	1,31	1,25	1,92	2,69	3,17
	MPW1K	1,27	1,24	1,91	2,69	3,18
	M062X	1,28	1,25	1,92	2,70	3,19
	M062	1,32	1,24	1,94	2,68	3,20
$\angle \text{ONIr}$: B3LYP(118°), PBE1PBE(117°), MPW1K(115°), M062X(115°), M062(118°)						

Los resultados presentados en la (tabla 4.7) muestran distintos aspectos en cuanto a las estructuras obtenidas. Podemos ver que 5 funcionales concuerdan en la identificación de seis estructuras (**p2**, **p3**, **p5**, **p7**, **p8**, **p9**) correspondientes a mínimos en la superficie de energía potencial de la especie $\text{Ir}_4\text{N}_2\text{O}_2$. Se observan dos tipos de interacciones en relación a la longitud del enlace Ir-Ir. Para las moléculas **p2**, **p3**, **p5** se tiene en promedio una longitud de 2,46 Å, que comparado con el tetraedro(Ir_4) libre, el cual presenta una longitud promedio de 2,50 Å, no se observan cambios significativos, entendiéndose esto como una interacción débil entre la especie N_2O_2 con dicho enlace. En los sistemas **p7**, **p8**, **p9** se observa en promedio una longitud Ir-Ir de 3,12 Å, siendo apreciable en comparación al tetraedro libre. Se habla entonces de una interacción fuerte entre la especie N_2O_2 y el enlace Ir-Ir.

Observando las variaciones que se presentan por tipo de enlace tenemos una variación promedio del enlace N-N de 0,031 Å observándose las mayores variaciones en **p3**. En el enlace N-O se presenta una variabilidad promedio de 0,016 Å donde la mayor variación se observa en **p8** y **p5**. Para el enlace N-Ir se observa una variación promedio de 0,015 Å siendo las especies **p3** y **p2** la que presentan mayor variación. El enlace O-O presente en las especies **p5**, **p8** presenta variaciones de 0,012 Å y 0,015 Å; finalmente el enlace Ir-Ir presenta una variación promedio de 0,023 Å observándose la mayor variación en **p5**. En general los funcionales concuerdan estructuralmente con las seis estructuras, observándose el mayor grado de correlación o acuerdo en la estructura **p9** y el menor en **p5**.

Desde la mirada de nuestro método validación, donde a mayor número de funcionales que concuerden en el objeto observado (mínimos), mayor grado de confianza tendremos en el mismo; tenemos que 18 estructuras de la especie $\text{Ir}_4\text{N}_2\text{O}_2$, 12 en configuración 1-C y 6 en 2-P se han validado como mínimos en la superficie de energía potencial del $\text{Ir}_4\text{N}_2\text{O}_2$. Vemos en general que las variaciones entre métodos, en la caracterización geométrica (longitudes de enlace) de las especies no supera los 0,08 Å, observándose excepciones como el caso del enlace N-N en la especie **a3** que presenta una variación de 0,119 Å. Los ángulos de enlaces no fueron considerados para el análisis estadístico dado la variedad de ángulos presentes entre estructuras, más se puede observar que las variaciones no son considerables, estadísticamente hablando.

Hasta este punto hemos caracterizado un número de mínimos en la superficie de energía potencial donde se han validado 18, nos corresponde ahora “mapear” como cada funcional posiciona los mínimos que observa, es decir, ver como cada funcional ubica las estructuras obtenidas en términos energéticos, con la idea de poder comparar como es vislumbrada la superficie.

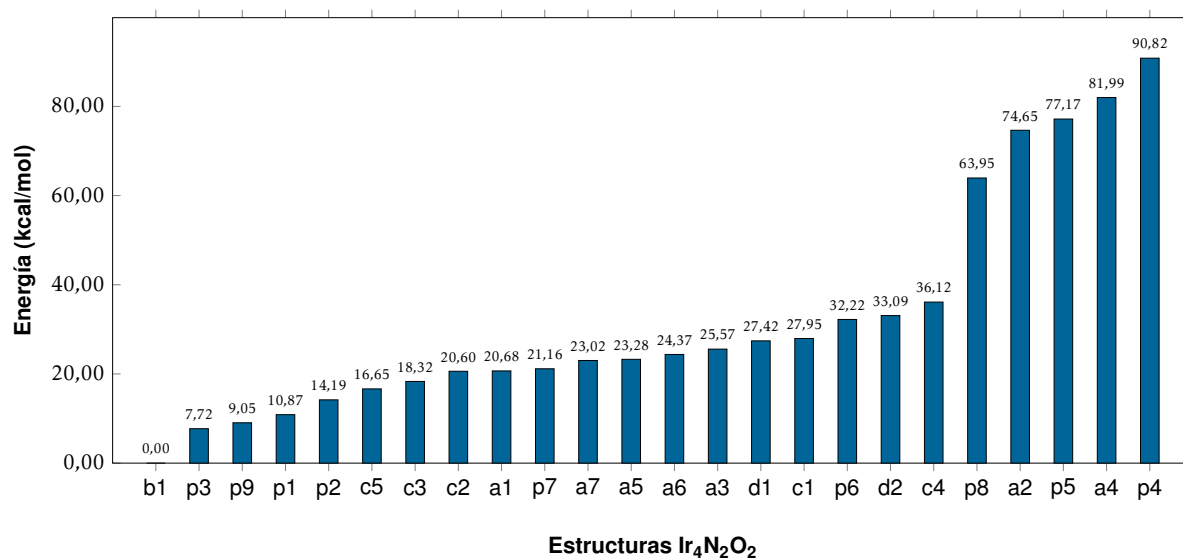
4.6. Energías Relativas de $\text{Ir}_4\text{N}_2\text{O}_2$

Los valores energéticos han sido determinados a partir de la energía del punto cero de cada especie (E_{zpe}) en kcal/mol.

• B3LYP

El funcional identifica 24 estructuras (mínimos), siendo la más estable la especie **b1**, ver figura 4.3.

Figura 4.3: Energías relativas de las especies Moleculares de $\text{Ir}_4\text{N}_2\text{O}_2$



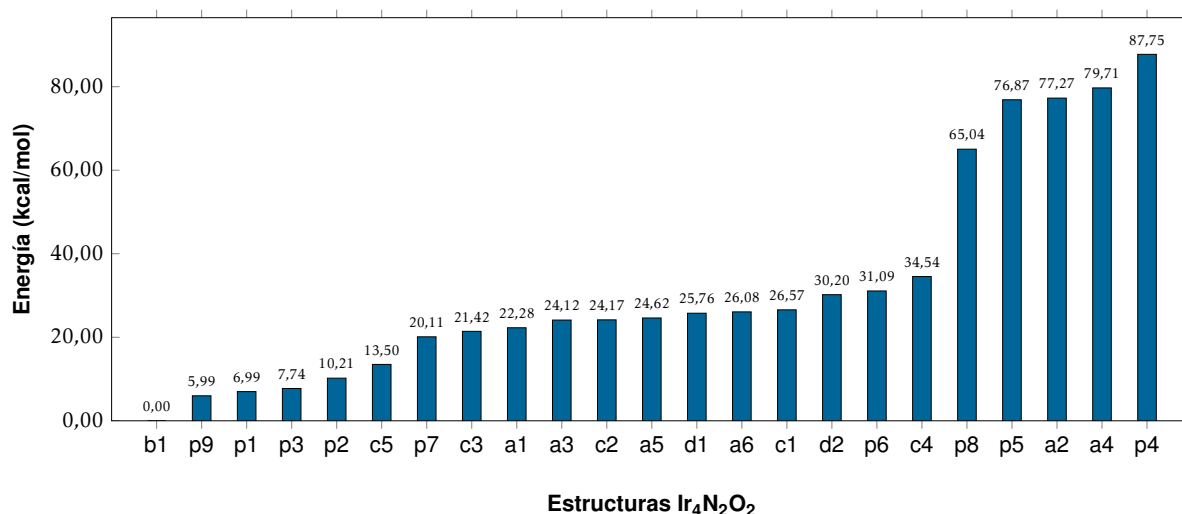
En la figura 4.3 se puede apreciar un crecimiento energético promedio de unas 2 kcal/mol por estructura en el rango de especies de p3 a c4, es decir, se va incrementando la energía del sistema $\text{Ir}_4\text{N}_2\text{O}_2$ unas 2 kcal/mol a medida que cambia su configuración. Sin embargo al entrar en las ultimas 5 estructuras el cambio energético entre estas y las anteriores se incrementa drásticamente. Se produce un salto energético de 27,83 kcal/mol entre c4 y p8, que es alrededor de 24 kcal/mol mayor al cambio que se venia observando entre especies sucesivas, luego de p8 a p4 el cambio energético se encuentra entre 3 y 9 kcal/mol.

Posterior al salto energético de 27,83 kcal/mol se observa que las estructuras presentan una configuración donde los oxígenos se encuentran enfrentados en un arreglo cis o formando un enlace O-O. Se puede apreciar que la interacción Oxígeno-Oxígeno produce un incremento en la energía del sistema. En los estudios de Hillier y col. [29] se presenta el mismo comportamiento al enfrentar los oxígenos del N_2O_2 libre, esto ocurre cuando los átomos de nitrógeno se encuentran enlazados conformando una estructura tipo ciclo buteno, y en la especie OONN, en donde se tiene el enlace N-N pero solo un enlace N-O. Por otro lado en el estudio de los estados triplete y singlete de N_2O_2 de J. K. Park y H. Sun [62] se observan las mismas tendencias indistintamente de la multiplicidad del sistema.

• PBE1PBE

El funcional identifica 23 estructuras (mínimos), siendo la más estable la especie **b1**, ver figura 4.4.

Figura 4.4: Energías relativas de las especies Moleculares de $Ir_4N_2O_2$



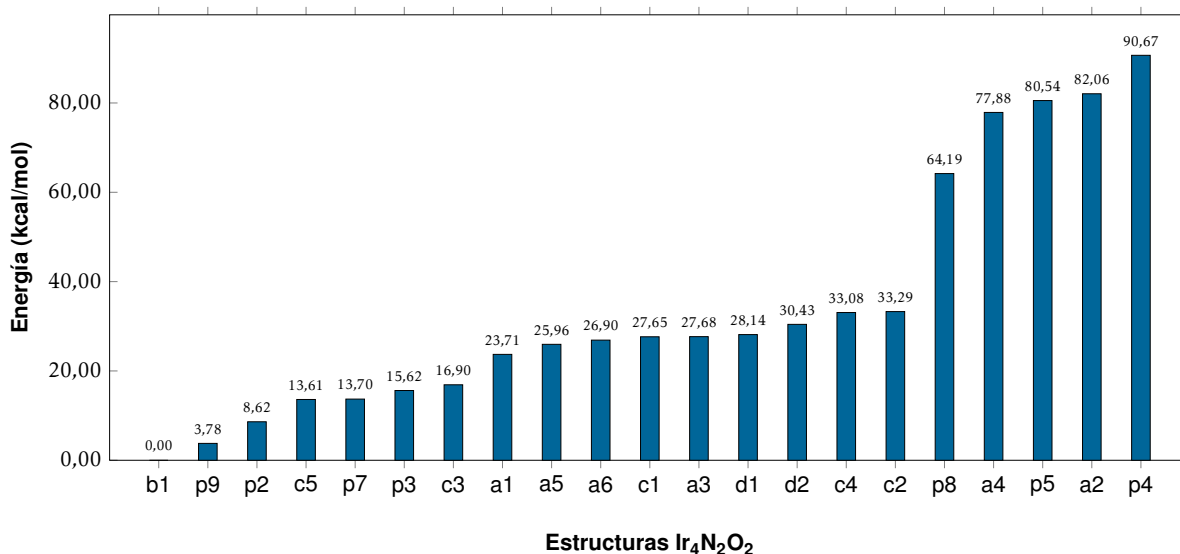
Tanto para el funcional PBE1PBE como para B3LYP la estructura **b1** es la más estable. La especie **a7** no existe cuando se utiliza el funcional PBE1PBE, pues al realizar el cálculo de optimización de geometría en la estructura **a7**, esta se mueve hacia la estructura **a5**, alcanzando la convergencia en dicho punto.

En general el comportamiento de PBE1PBE en el posicionamiento energético de las estructuras es similar al observado en B3LYP, ver figura 4.3. Sin embargo se puede ver que las posiciones relativas cambian, por ejemplo para B3LYP la segunda estructura más estable es **p3** mientras que para PBE1PBE es **p9**.

• MPW1K

Cuando se usa el funcional MPW1K se obtienen 21 estructuras (mínimos), siendo la más estable la especie **b1**, ver figura 4.5.

Figura 4.5: Energías relativas de las especies Moleculares de $\text{Ir}_4\text{N}_2\text{O}_2$



Para MPW1K al igual que B3LYP y PBE1PBE se obtiene que la estructura **b1** como la más estable. Las especies **a7**, **p1** y **p6** no existen en la superficie de energía potencial del N_2O_2 , observándose en **a7** el mismo comportamiento en términos de la optimización que en PBE1PBE.

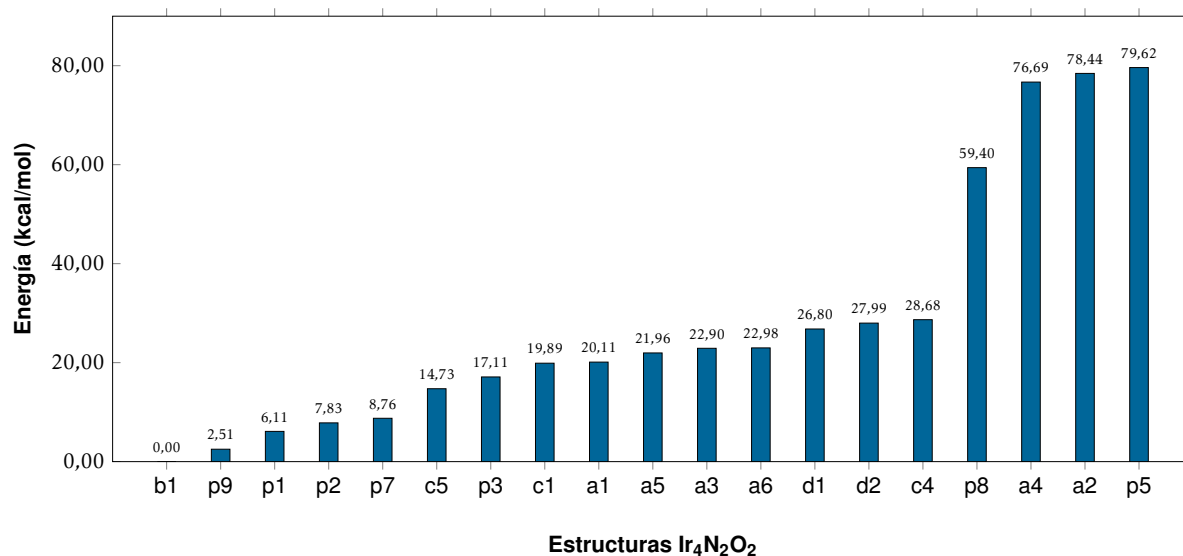
La estructura **p1** se presenta como un máximo observándose una frecuencia imaginaria de $-20,45\text{cm}^{-1}$ y al optimizar la estructura **p6** dicha especie se mueve hacia **p7** alcanzando el mínimo en dicho punto. Las posiciones relativas de las configuraciones

cambia en relación a B3LYP y PBE1PBE, sin embargo al igual que para PBE1PE la especie **p9** es la segunda geometría más estable.

• M062X

Con el funcional M062X se obtienen 19 estructuras (mínimos), siendo la más estable la especie **b1**, ver figura 4.6.

Figura 4.6: Energías relativas de las especies Moleculares de $\text{Ir}_4\text{N}_2\text{O}_2$



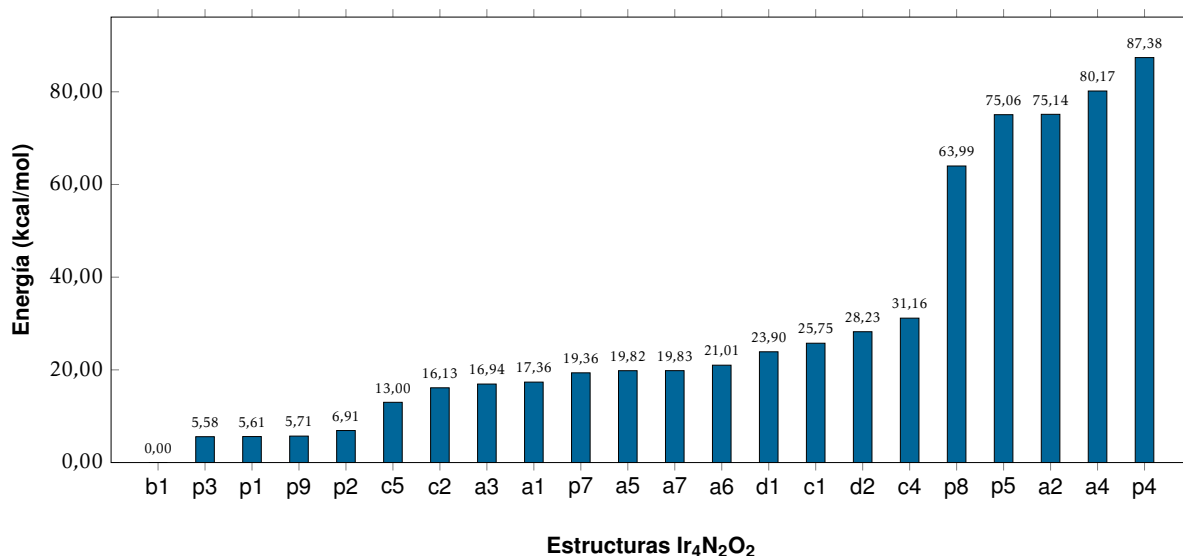
Para el funcional M062X al igual que con los funcionales anteriores la estructura **b1** es la más estable. No se obtuvieron las especies **a7**, **c2**, **c3**, **p4**, **p6**, donde las estructuras **a7** y **p6** presentan el mismo comportamiento en relación al proceso de optimización que el observado en MPW1K. Para las especies **c2** y **c3** nunca se alcanzó la convergencia en el proceso de optimización de geometría y finalmente al realizar el estudio de optimización sobre **p4** la estructura mueve hacia **a2**, alcanzando la convergencia en dicha estructura.

De manera similar a lo visto en los demás funcionales el posicionamiento energético es diferente a lo reportado por los demás funcionales, sin embargo **p9** es la segunda estructura más estable como reportan los funcionales PBE1PBE y MPW1K.

- **M06**

Con el funcional M06 se obtuvieron 22 estructuras (mínimos), siendo la más estable la especie **b1**, ver figura 4.7.

Figura 4.7: Energías relativas de las especies Moleculares de $\text{Ir}_4\text{N}_2\text{O}_2$



Se puede observar que M06 muestra el mismo comportamiento que los demás funcionales, un cambio energético de alrededor de 2-4 kcal/mol, por configuración molecular, hasta llegar a la especie **c4** donde se produce un salto energético hacia **p8** de 25-28 kcal/mol.

La especie **b1** es la más estable y la forma en que posiciona las estructuras en términos energéticos es distinto a los otros funcionales. Por otro lado no se obtuvieron las especies **c3** y **p6** como mínimos, observándose fluctuaciones en los pasos de optimización de manera que **c3** no converge. En la especie **p6** el sistema se mueve a **p7** alcanzando la convergencia en este punto.

En general, para la superficie de energía potencial de la especie $\text{Ir}_4\text{N}_2\text{O}_2$ cada funcional esta describiendo una topología que es muy parecida. La estructura más estable es **b1**, el cambio energético entre especies donde no existe interacción oxígeno-oxígeno

o enlace O-O, es de unas 3-5 kcal/mol y se produce un salto en el cambio energético de 25-28 kcal/mol cuando dichas interacciones se presentan. Una imagen de la superficie podría lucir como la siguiente:

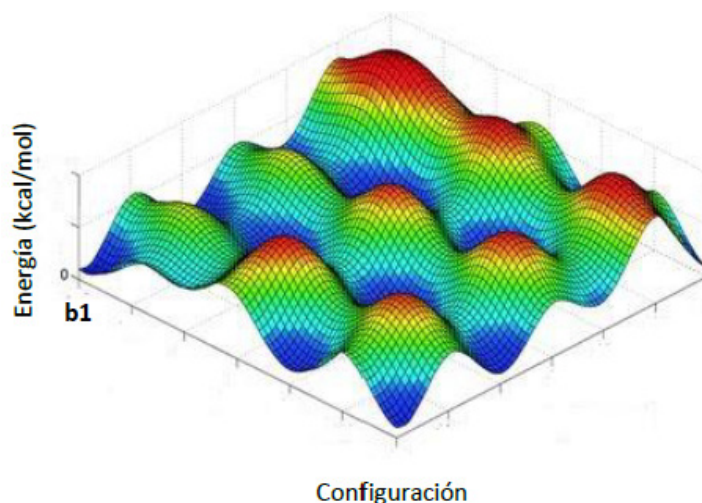


Figura 4.8: Superficie de Energía Potencial

En esta imagen los valles se corresponde a los mínimos que han podido ser identificados por los funcionales, pero donde la posición relativa a **b1** y el numero de ellos varia con respecto a cada funcional. Las crestas se corresponden a estados de transición que son los posibles puntos de interconexion entre valles.

4.7. Energías de adsorción para la reacción $\text{Ir}_4 + 2 \text{NO}$

Las energías de adsorción serán calculadas en relación a la energía del punto cero de las especies E_{zpe} y vienen dadas por la expresión (4.2):

$$\Delta E_{\text{ads}} = E_{\text{estr}} - (2E_{\text{NO}} + E_{\text{Ir}_4}) \quad (4.2)$$

Teniendo que E_{ads} es la energía de adsorción y E_{estr} es la energía de la estructura considerada. Se evaluará para cada funcional las 18 estructuras de N_2O_2 que fueron validadas y se estudiará los cambios energéticos de la reacción en términos de los valores obtenidos, y así observar cuales estructuras están favorecidas y cuales no.

Tabla 4.8: ΔE_{ads} kcal/mol para la reacción $\text{Ir}_4 + 2\text{NO}$, presentadas por funcional y ordenadas de forma creciente.

B3LYP		PBE1PBE		MPW1K		M062X		M06	
N_2O_2	ΔE_{ads}	N_2O_2	ΔE_{ads}	N_2O_2	ΔE_{ads}	N_2O_2	ΔE_{ads}	N_2O_2	ΔE_{ads}
b1	-59,64	b1	-66,09	b1	-52,09	b1	-49,33	b1	-64,06
p3	-51,92	p9	-60,10	p9	-48,32	p9	-46,82	p3	-58,48
p9	-50,60	p3	-58,35	p2	-43,47	p2	-41,51	p9	-58,35
p2	-45,45	p2	-55,88	c5	-38,49	p7	-40,57	p2	-57,15
c5	-42,99	c5	-52,59	p7	-38,39	c5	-34,60	c5	-51,06
a1	-38,97	p7	-45,98	p3	-36,48	p3	-32,23	a3	-47,12
p7	-38,48	a1	-43,81	a1	-28,38	c1	-29,44	a1	-46,70
a5	-36,36	a3	-41,97	a5	-26,13	a1	-29,22	p7	-44,70
a6	-35,27	a5	-41,47	a6	-25,19	a5	-27,37	a5	-44,24
a3	-34,07	d1	-40,33	c1	-24,44	a3	-26,44	a6	-43,05
d1	-32,22	a6	-40,01	a3	-24,42	a6	-26,36	d1	-40,16
c1	-31,69	c1	-39,52	d1	-23,95	d1	-22,54	c1	-38,31
d2	-26,56	d2	-35,89	d2	-21,66	d2	-21,34	d2	-35,83
c4	-23,53	c4	-31,55	c4	-19,02	c4	-20,65	c4	-32,90
p8	4,30	p8	-1,05	p8	12,09	p8	10,06	p8	-0,07
a2	15,01	p5	10,78	a4	25,78	a4	27,36	p5	11,00
p5	17,52	a2	11,18	p5	28,45	a2	29,10	a2	11,08
a4	22,34	a4	13,62	a2	29,97	p5	30,29	a4	16,11

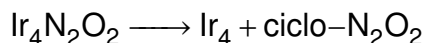
En una primera mirada a los resultados obtenidos, se identifican 14 o 15 estructuras de N_2O_2 termodinámicamente favorecidas, donde la discrepancia se presenta en **p8**. La especie mas estable en relación a $2(NO)$ y el cluster de Ir_4 , es **b1**, aspecto que se corresponde con los valores ya obtenidos en la porción de la superficie de energía potencial estudiada.

Un aspecto interesante de la estructura **b1** es que el arreglo de las dos moléculas de NO en ella, ya ha sido observada en diferentes centros como cobre, fósforo y superficies. Por ejemplo Snis y Panas [123] caracterizan la formación de MgN_2O_2 , en un arreglo geométrico tipo **b1**, explicando que tal arreglo es una de las formas en la que se pueden adsorber dos moléculas de NO al interaccionar con el soporte MgO. Yueming Sun y col. [116] estudian la interconversión de NO hacia N_2O asistida por el átomo de cobre. Obtienen una estructura tipo **b1** sobre el átomo de cobre, siendo esta la segunda especie más estable y es el mínimo que antecede a la formación de $CuO + N_2O$. En el trabajo de Zhao y col. [114] se estudia el proceso de dimerización del NO sobre benceno y la fosfina PH_3 , observándose sobre la fosfina el arreglo tipo **b1**, para su posterior transformación hacia $PH_3O + N_2O$. Sobre un modelo superficial de plata David A. King y col. [124] obtienen una estructura tipo **b1** sobre una superficie de plata, la cual se descompone en $Ag_{spcie}O + N_2O$ para la posterior formación de N_2 y Oxígeno adsorbido.

En este sentido la especie $Ir_4N_2O_2$ en la forma de **b1**, podría ser considerada para un proceso de formación de N_2O , sin embargo para los fines de este trabajo nos interesa la potencialidad que tiene el tetraedro de iridio para la formación de especies con un configuración tipo ciclobuteno, pues como ya había reportado R. Bardo [57] y posteriormente afirmado por Hillier y col. [29], el ciclo de NO es la especie que conlleva a la formación de N_2 y O_2 .

A continuación mostraremos las energías de desorción del ciclo-ONNO a partir de las especies **b1**, **p9**, **d1**, **a4**, y **p7** ya que estas especies presentan la estructura tipo “ciclobuteno” del dimero de NO, y todos los funcionales las identifican como mínimos en la

superficie de energía potencial, con la idea de poder ver como son los cambios energéticos asociados a la reacción:



Esto nos permite evaluar la formación y posterior liberación del ciclo- N_2O_2 desde los cambios termodinámicos observados, partiendo de la interacción de dos moléculas de NO con el cluster de Ir tetraédrico seguido de la desorción del ciclo- N_2O_2 , en las diferentes especies donde se observa su formación.

4.8. Energías de Desorción de la especie N_2O_2 del tetraédro de Ir

Las energías de desorción serán determinadas en relación a la energía del punto cero de las especies (E_{zpe}) y viene dada por la expresión (4.3):

$$\Delta E_{\text{des}} = (E_{\text{N}_2\text{O}_2} + E_{\text{Ir}_4}) - E_{\text{Ir}_4\text{N}_2\text{O}_2} \quad (4.3)$$

Tabla 4.9: ΔE_{des} kcal/mol para la reacción $\text{Ir}_4\text{N}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{Ir}_4 + \text{cis-N}_2\text{O}_2$

Estructura	B3LYP	PBE1PBE	MPW1K	M062X	M06
b1	109,78	111,07	104,81	100,47	108,52
p9	100,73	105,08	101,04	97,96	102,81
p7	88,62	90,97	91,11	91,70	89,16
d2	76,69	80,88	74,38	72,48	80,29
a4	27,79	31,37	26,94	23,78	28,36

Se puede observar de la tabla 4.9 que todos los procesos de desorción son procesos endotérmicos, donde la especie **b1** presenta la mayor energía de desorción y **a4** la menor.

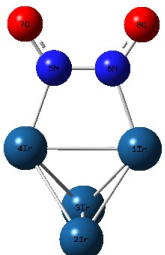
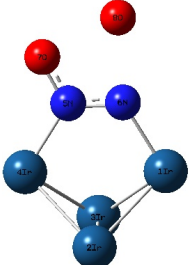
En general la formación del ciclo-ONNO por descomposición de alguna de las especies presentadas en la tabla 4.9, desde un punto de vista termodinámico es poco probable. Sin embargo es posible buscar un proceso de transformación a partir de una de las estructuras que presentan un arreglo ciclo-ONNO sobre el Ir_4 que permita la formación de N_2 y O_2 .

De las 5 especies consideradas (b1, p9, p7, d2, a4), **p9** es la única con la que se ha podido establecer proceso como el que hemos descrito. De esta manera se ha conseguido un mecanismo de descomposición, el cual involucra las especies **p9**, **p3** y **p8**, con los respectivos estados de transición. Estas especies permiten describir un proceso de reacción que parte de **p3** y finaliza con la formación de Ir_4 y liberación de $\text{O}_2(^1\Delta) + \text{N}_2$.

4.9. Descomposición de 2(NO) en su interacción con Ir_4

En el trabajo de Hillier y col.[29] se plantea un posible mecanismo de descomposición de NO hacia N_2 y $\text{O}_2(^1\Delta)$ en un proceso concertado. En dicho proceso se observa que el paso determinante de la reacción es la formación del 1,2-diazo-3,4-dioxocyclobutano-1-eno (ciclo-ONNO), con una energía de activación de 63,0 kcal/mol. El paso siguiente es la ruptura de un enlace nitrógeno-oxígeno para la formación de un enlace oxígeno-oxígeno y la formación de la especie OONN, con una energía de activación de 46,1 kcal/mol, la cual finalmente se descompone en N_2 y $\text{O}_2(^1\Delta)$. En el presente trabajo hemos encontrado que la formación del dimero de NO, en la forma de **p9** no es el paso determinante de la reacción, sino la ruptura del enlace N-O para la posterior formación de la estructura **p8** la cual libera $\text{O}_2(^1\Delta)$. A continuación mostramos cuales son los estados de transición que se han obtenido y nos permiten trazar un camino de reacción para la descomposición de 2(NO) en su interacción con el tetraédro de Ir:

Tabla 4.10: : Estados de Transición de $\text{Ir}_4\text{N}_2\text{O}_2$

Estructura	Metodología	Parámetros Geométricos: Longitud (Å) y Ángulos				
EST1 		N-N	N-O	N-Ir	Ir-Ir	∠NOIr
	B3LYP	1,36	1,24	1,96	2,64	127°
	PBE1PBE	1,33	1,24	1,94	2,61	126°
	MPW1K	1,30	1,23	1,95	2,54	126°
	M062X	1,33	1,24	1,96	2,52	126°
	M06	1,35	1,23	1,97	2,61	126°
Frecuencia imaginaria: B3LYP(-318), PBE1PBE(-293), MPW1K(-214), M062X(-259), M06(-238)						
EST2 		N-N	N-O	O-O	N-Ir	Ir-Ir
	B3LYP	1,27	2,04(1,26)	2,00	1,94	3,26(2,52)
	PBE1PBE	1,26	2,10(1,24)	2,07	1,92	3,21(2,49)
	MPW1K	1,24	2,28(1,23)	2,23	1,92	3,18(2,49)
	M062X	1,24	2,35(1,25)	2,30	1,93	3,18(2,48)
	M06	1,26	2,23(1,24)	2,19	1,95	3,21(2,53)
∠ONIr: B3LYP(121°), PBE1PBE(119°), MPW1K(114°), M062X(113°), M06(116°)						
Frecuencia imaginaria: B3LYP(-1253), PBE1PBE(-1282), MPW1K(-920), M062X(-922), M06(-970)						

En la tabla 4.10 tenemos la caracterización de las especies EST1 y EST2, observándose pequeñas variaciones entre funcionales en términos estructurales y mayores en la determinación de la frecuencia imaginaria. EST1 es el estado de transición para la conversión de **p3** a **p9**, y EST2 es el estado de transición para la conversión de **p9** a **p8**.

El movimiento asociado a la frecuencia imaginaria observada en EST1, es uno donde el plano molecular de la especie N_2O_2 entra y sale del plano del papel, observándose como la longitud del enlace N-N crece y decrece. En el caso de EST2 el movimiento asociado a la frecuencia imaginaria, es uno donde el átomo de oxígeno se mueve entre el oxígeno próximo y el nitrógeno donde inicialmente se encajaba, emulándose la migración de este.

Enfocándonos en el promedio de los parámetros geométricos, producto de las diferencias observadas por método, se puede comparar el cambio estructural que se presenta en la especie $\text{Ir}_4\text{N}_2\text{O}_2$ al pasar de **p3** a **p9** y de **p9** a **p8**, enmarcadas en los estados de transición respectivos.

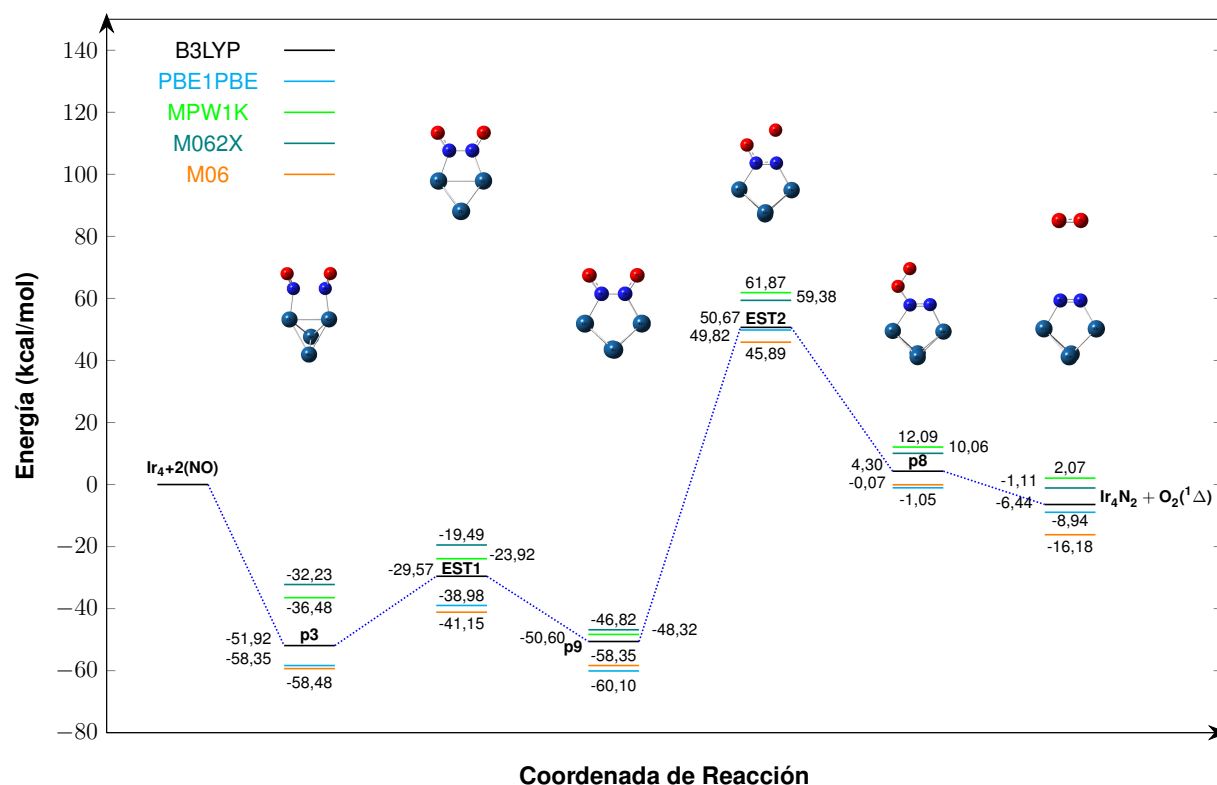
La especie EST1 presenta una longitud de enlace, N-N de 1,33 Å, N-O de 1,24 Å y N-Ir de 1,96 Å. En comparación con **p3** (tabla 4.7), podemos ver como el enlace N-N ha disminuido en 0,55 Å acercándose a los 1,30 Å observados en **p9**. La distancia N-O pasa de 1,17 Å en **p3** a 1,24 Å en EST1 encontrándose a 0,01 Å de la distancia observada en **p9**, mientras la distancia N-Ir permanece invariable. En el enlace Ir-Ir se observa una longitud promedio de 2,58 Å en EST1 observándose un incremento de 0,12 Å en comparación con **p3** y encontrándose a 0,61 Å de la distancia que se observa en **p9**. Finalmente el $\angle\text{NOIr}$ presenta un valor de 126°, observándose una contracción de 11° en comparación con **p3**. De estos resultados se puede apreciar que en el paso de **p3** a **p9** a través de EST1, los cambios más significativos son la aproximación de los átomos de nitrógeno y el alargamiento del enlace Ir-Ir, aspecto que mas adelante discutiremos.

De igual manera se pueden analizar los cambios estructurales que se presentan en el paso de **p8** a **p9** a través de EST2. Se puede ver como el enlace N-N se acorta en 0,05 Å, se rompe un enlace N-O observándose una distancia que se encuentra alrededor de los 2,20 Å y se produce un acercamiento de los átomos de oxígeno pasando de 2,69 Å en **p9** a 2,12 Å en EST2. En relación a los parámetros N-Ir, Ir-Ir, $\angle\text{NOIr}$ estos permanecen prácticamente invariables en el paso de **p9** a EST2. Podemos ver que los cambios mas significativos están asociados a las modificaciones observadas en los enlaces, N-N, N-O y O-O, aspecto que mas adelante discutiremos.

El análisis estructural nos ha permitido valorar cuales son los cambios geométricos que se presentan a lo largo de la reacción, un estudio energético nos permitirá evaluar cuales cambios estructurales son los más energéticos y así tratar de racionalizar el por que de dichas barreras. A continuación mostramos el perfil de energía que se obtiene, por

funcional, en el proceso de descomposición del 2(NO) en su interacción con el tetraédrico de Ir:

Figura 4.9: Perfil de Energía para la reacción: $\text{Ir}_4(\text{Tetraedrico}) + 2(\text{NO})$



El perfil de energía que se ha presentado, muestra como es el curso de la reacción de Ir_4 con 2(NO). Las especies presentes son **p3**, **p9**, **p8** y los respectivos estados de transición, cada uno con sus valores energéticos relativos al Ir_4 y 2(NO). Se han identificado las posiciones relativas de cada una de las estructuras, por método e identificado con colores.

Se ha trazado una línea de conexión azul entre las estructuras solo para el funcional B3LYP, para guiar en la lectura del gráfico y mostrar cuáles son los pasos seguidos a lo largo de la coordenada de reacción, y en la misma línea de ideas se han mostrado las configuraciones estructurales de cada especie.

En la figura 4.9 podemos ver que el paso más energético de la reacción es el paso de **p9** a **p8** y el menos energético de **p3** a **p9**. Es decir, la ruptura del enlace N-O es el paso lento de la reacción mientras que la formación del enlace N-N y ruptura del enlace Ir-Ir, no es determinante desde el punto de vista termodinámico de la reacción. También podemos ver la formación de la especie Ir_4N_2 y $\text{O}_2(^1\Delta)$ por ruptura del enlace N-O en **p8**, observándose un cambio energético relativamente pequeño en comparación a los anteriores y estabilizando el sistema en relación a **p8**. Definiendo ΔE_1 para la energía de activación en el cambio de **p3** a **p9**, ΔE_2 como la energía de activación para el paso de **p9** a **p8** y ΔE_3 para el cambio energético observado en la descomposición de **p8** hacia Ir_4N_2 y $\text{O}_2(^1\Delta)$, tenemos los siguientes valores:

Tabla 4.11: Cambios energéticos (kcal/mol) para la reacción $\text{Ir}_4(\text{Tetraédrico}) + 2(\text{NO})$ (ΔE_1 , ΔE_2 , ΔE_3)

	Pasos de Reacción	B3LYP	PBE1PBE	MPW1K	M062X	M06
ΔE_1	p3 $\longrightarrow$ EST₁	22,35	19,37	12,56	12,75	17,33
ΔE_2	p9 $\longrightarrow$ EST₂	101,27	109,92	110,19	106,20	104,24
ΔE_3	p8 $\longrightarrow$ Ir₄N₂ + O₂(¹Δ)	-10,74	-7,89	-10,02	-11,17	-16,11

La tabla 4.11 nos presenta los valores energéticos asociados a los diferentes pasos de reacción, en promedio se observa que ΔE_1 presenta un valor de 16,87kcal/mol, ΔE_2 de 106,36kcal/mol y ΔE_3 de -11,18kcal/mol. Si comparamos el valor reportado por Hillier y col.[29] de 63,0kcal/mol para el proceso de formación del ciclo-ONNO, frente al valor que hemos obtenido de acuerdo a ΔE_1 , vemos una disminución 46,07 kcal/mol.

De igual manera comparando la energía de disociación promedio para la molécula de **NO** libre, que se obtiene a partir de los datos de la tabla 4.1 (143,52 kcal/mol), con la ruptura del enlace N-O observado en el paso de **p9** a **p8**, tenemos que la energía se ha disminuido en unas 46,07kcal/mol. Y comprando frente al valor experimental (150kcal/mol) [74] la energía a disminuido 46,64 kcal/mol. Este resultado se entiende como una disminución en

la fuerza del enlace N-O, aspecto que se corrobora comparando la longitud de enlace N-O y la frecuencia N-O observada en **p9**, con el **NO** en su estado libre (tabla 4.1). En **p9** tenemos una distancia N-O promedio de 1,25 Å (tabla 4.7) mientras que en el **NO** de 1,140 Å. En relación al valor experimental se observa un valor de 1,18 Å [74]. Al considerar frecuencia vibracional de **NO** en su estado libre, tenemos en promedio un valor de 2053 cm⁻¹ y la determinada experimentalmente es de 1904 cm⁻¹ [74]. Para **p9** tenemos una frecuencia del enlace N-O antisimétrica de 1352 cm⁻¹ y simétrica de 1370 cm⁻¹.

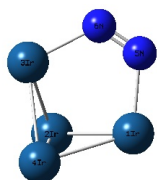
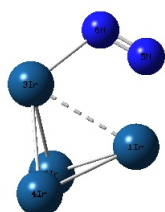
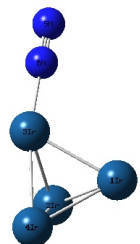
A pesar de la disminución de la fuerza del enlace N-O observada en **p9**, la cantidad de energía necesaria para formar **p8** es alta, si consideramos que los cálculos que hemos llevado a cabo se realizaron a una temperatura de 298 K y una atmósfera de presión. En este sentido si comparamos el mecanismo de descomposición concertado de NO que hemos obtenido (figura 4.1), en el paso del ciclo-ONNO hacia la especie OONN, frente al paso de **p9** a **p8**; la energía necesaria para romper un enlace N-O y formar uno O-O se ha incrementado en el sistema Ir₄N₂O₂ en 60,26 kcal/mol. Pesamos que el incremento energético pudiera estar asociado al hecho de que la estructura **p9**, es una donde se ha formado el dianión hyponitrito (sección 2.8), en la cual los átomos de oxígeno poseen cargas negativas, produciendo interacciones estéricas importantes. Este comportamiento no ocurre en la especie ciclo-ONNO, ya que en la misma esta constituido un enlace O-O. Este análisis será discutido en detalle cuando consideremos los cálculos **NBO** de la especie **p9**.

Al observar la figura 4.9, se puede apreciar que el paso final de la reacción es la formación de la especie Ir₄N₂ y O₂(¹Δ). En el desarrollo de la reacción el paso siguiente es la liberación de N₂ para reconstituir Ir₄ en su estado libre, lo que concluye el proceso catalítico. A continuación presentamos la caracterización de la especie Ir₄N₂ y el proceso de liberación de N₂, como el paso final de la reacción de descomposición concertada de NO en su interacción con el tetraedro de iridio.

4.10. Especie Ir_4N_2 y formación de $\text{Ir}_4 + \text{N}_2$

El proceso de liberación de N_2 pasa por un rearrreglo de la estructura Ir_4N_2 que se observa en la figura 4.9, que definiremos como $\text{Ir}_4\text{N}_2(1)$. Lo que se observa es que se rompe un enlace Ir-N y se forma un enlace Ir-Ir, constituyendo la especie que definiremos como $\text{Ir}_4\text{N}_2(2)$. Esto ocurre a través del estado de transición EST. Presentamos a continuación las características geométricas de todas las especies presentes en el proceso.

Tabla 4.12: Longitudes de enlace y Angulo de enlace para las especies de Ir_4N_2

Estructura	Metodología	Longitud de enlace (Å)			Angulo	Frecuencia
$\text{Ir}_4\text{N}_2(1)$ 		N-N	Ir-N	Ir-Ir	$\angle \text{NlrIr}$	N-N (cm^{-1})
	B3LYP	1,192	1,953	3,098	$60,84^\circ$	1648
	PBE1PBE	1,191	1,927	3,045	$61,25^\circ$	1685
	MPW1K	1,180	1,921	3,033	$61,16^\circ$	1766
	M062X	1,186	1,929	3,042	$61,23^\circ$	1731
	M06	1,183	1,957	3,078	$61,04^\circ$	1712
EST 		N-N	Ir-N	Ir-Ir	$\angle \text{NlrIr}$	Imag. (cm^{-1})
	B3LYP	1,165	2,035	2,696	$70,19^\circ$	-389
	PBE1PBE	1,168	2,011	2,649	$66,32^\circ$	-408
	MPW1K	1,157	2,014	2,649	$65,55^\circ$	-532
	M062X	1,157	2,044	2,652	$65,63^\circ$	-679
	M06	1,159	2,042	2,695	$70,13^\circ$	-362
$\text{Ir}_4\text{N}_2(2)$ 		N-N	Ir-N	Ir-Ir	$\angle \text{NlrIr}$	N-N (cm^{-1})
	B3LYP	1,116	1,965	2,539	$109,82^\circ$	2224
	PBE1PBE	1,113	1,938	2,506	$108,58^\circ$	2270
	MPW1K	1,099	1,949	2,494	$107,39^\circ$	2385
	M062X	1,102	2,000	2,486	$109,82^\circ$	2362
	M06	1,113	1,972	2,547	$108,80^\circ$	2252

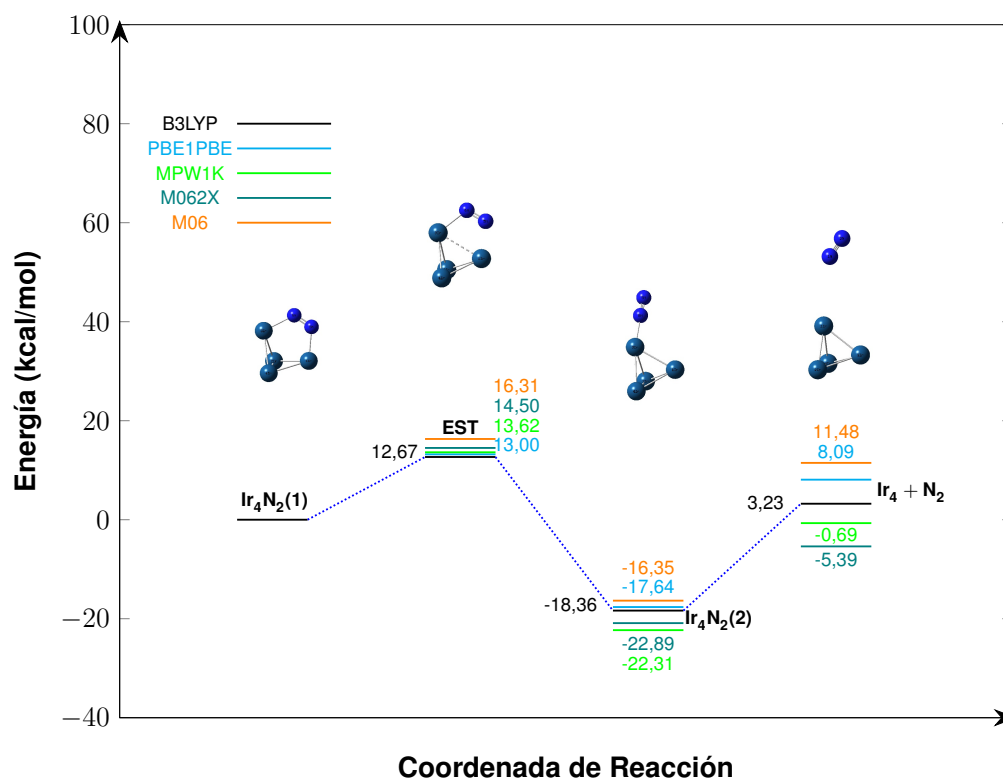
La tabla 4.12 nos presenta la estructura de las especies involucradas en el proceso de descomposición del Ir_4N_2 para formar $\text{Ir}_4 + \text{N}_2$. Se muestra los parámetros geométricos mas importantes en el proceso de reacción. Así como la frecuencia vibracional N-N y la frecuencia imaginaria presente en la especie EST. Se observa para el $\text{Ir}_4\text{N}_2(1)$, el EST y el $\text{Ir}_4\text{N}_2(2)$ una distancia promedio N-N de 1,186 ; 1,161 y 1,109 Å respectivamente. Con ello se observa una disminución de enlace N-N de 0,077 Å y al comparar la distancia promedio N-N del $\text{Ir}_4\text{N}_2(2)$ con la del N_2 libre (1,098 Å, tabla 4.1), podemos observar que el sistema se encuentra a una distancia de 0,011 Å para constituir N_2 . De igual manera si observamos la frecuencia vibracional N-N, presentadas para el $\text{Ir}_4\text{N}_2(1)$ y el $\text{Ir}_4\text{N}_2(2)$, observamos como la misma se incrementa tendiendo hacia la del N_2 (tabla 4.1).

Al analizar la distancia promedio Ir-N para el $\text{Ir}_4\text{N}_2(1)$, el EST y el $\text{Ir}_4\text{N}_2(2)$, se tiene un valor de 1,937 ; 2,029 y 1,965 Å respectivamente. De ello se observa que la distancia se incrementa y luego vuelve a un valor muy cercano al inicial. Esto se puede entender al visualizar el movimiento vibracional de la especie EST, asociado a la ruptura de un enlace N-Ir y disminución del enlace N-N e Ir-Ir. Al analizar la distancia Ir-Ir de los átomos coordinados a átomos de nitrógeno en cada especie, observamos un valor promedio de 3,059 ; 2,668 y 2,514 Å, para $\text{Ir}_4\text{N}_2(1)$, EST y $\text{Ir}_4\text{N}_2(2)$ respectivamente. En este sentido se observa la formación del enlace Ir-Ir, cuando se compara frente la distancia promedio observada en el tetraedro libre de iridio (2,50 Å, tabla 4.4). Finalmente al observar el ángulo $\angle \text{NlrIr}$ para cada especie, se observa un incremento al pasar de $\text{Ir}_4\text{N}_2(1)$ a $\text{Ir}_4\text{N}_2(2)$ en el orden de los 50°, produciéndose así la ruptura de un enlace Ir-N.

Los cambios estructurales que hemos discutido nos muestran que procesos geométricos están ocurriendo en la reacción de descomposición de $\text{Ir}_4\text{N}_2(1)$ para formar $\text{Ir}_4(\text{tetraédrico})$ y N_2 . La figura 4.10 es una sección de la superficie de energía potencial del Ir_4N_2 que describe los cambios energéticos y estructurales de la reacción de descomposición. Los valores representan la energía E_{zpe} de cada especie respecto al $\text{Ir}_4\text{N}_2(1)$, los cuales han sido determinados a partir de los métodos de cálculos empleados en la

presente investigación. Cada método ha sido identificado a través de un color, de modo que cada valor representado, se corresponde con un método de cálculo.

Figura 4.10: Perfil de Energía para la reacción: $\text{Ir}_4\text{N}_2 \longrightarrow \text{Ir}_4 + \text{N}_2$



En la figura 4.10 el curso de la reacción se puede seguir con la línea de conexión azul, la cual está asociada a los cambios energéticos que se obtienen con el funcional B3LYP. En la reacción se identifican tres cambios energéticos, uno de $\text{Ir}_4\text{N}_2(1)$ a EST, otro de EST a $\text{Ir}_4\text{N}_2(2)$ y el último de $\text{Ir}_4\text{N}_2(2)$ a $\text{Ir}_4 + \text{N}_2$. Si identificamos cada cambio energético como ΔE_1 , ΔE_2 y ΔE_3 respectivamente, en promedio tenemos para ΔE_1 un valor de 14,03 kcal/mol, para ΔE_2 de -33,13 kcal/mol y para ΔE_3 de 22,45 kcal/mol. El valor que se obtiene en el proceso de liberación de N_2 , es el más energético y es una medida del proceso de desorción de nitrógeno molecular del tetraedro de iridio Ir_4 . Otros investigadores a nivel experimental y teórico [125, 126, 127, 128], han reportado valores similares en el estudio de la adsorción molecular de N_2 sobre superficies metálicas y clusters de metales de transición (Au, Ag, Cu, W). Observándose valores en el rango de

las 4,6 a 70,0 kcal/mol, los cuales varían debido al tipo de adsorción presente, fisisorción o quimisorción.

El proceso de formación de N_2 es el paso final de la reacción de descomposición catalítica de NO en su interacción con Ir_4 (tetraédrico), observándose que el paso mas energético de la reacción es el cambio de la estructura **p9** para formar **p8** (figura 4.9). Formar **p8** pasa por romper un enlace N-O y constituir un enlace O-O, en un sistema donde existen fuertes interacciones estéricas que dificultan el proceso. A continuación vamos a mostrar como a partir de las hibridaciones atómicas de las especies involucradas en la reacción, se pueden explicar algunos de los resultados que hemos visto en el mecanismo. Así por ejemplo en la estructura **p9** existen pares de electrones sobre los átomos de oxígeno que debe estar produciendo fuertes repulsiones. De la misma manera mostraremos como es fundamental conocer la distribución electrónica en los átomos de nitrógeno de cada unidad de NO, en el cis-ONNO y en la estructura **p3**, pues creemos que este es el factor determinante en el proceso de formación de ciclo-ONNO. Finalmente es importante entender ciertos procesos de deslocalización electrónica, ya que permite explicar algunos aspectos geométricos de las especies que participan en el mecanismo de descomposición catalítica de NO.

Una manera de poder estudiar las hibridaciones de los átomos en un sistema molecular es realizando cálculos del tipo **NBO** [129, 130, 131, 132, 133]. A través del mismo se consigue la información necesaria para describir el sistema en términos de las estructuras de lewis, las hibridaciones, las poblaciones orbitales y los procesos de deslocalización electrónica asociada al sistema. En este trabajo hemos realizado cálculos **NBO** a nivel B3LYP/6-311g*/SDD, para las estructuras cis-ONNO, ciclo-ONNO, Ir_4 (tetraédrico), **p3**, **p9** y **p8**. A partir de los resultados obtenidos hemos racionalizado el mecanismo de descomposición de 2(NO) en su interacción con el tetraédro de Ir.

4.11. Estudio NBO a nivel B3LYP/6-311+g* del sistema cis-ONNO

Para el sistema cis-ONNO se obtiene una estructura de lewis, que comprende 5 enlaces, 6 pares de electrones libres y 4 pares de electrones nucleares (core), para un conteo de 30 electrones, lo que se corresponde con una contribución de 15 electrones por cada monómero de NO. Mostramos las especificaciones correspondiente de los enlaces, de los pares de electrones libres y el tipo de orbital que los describe.

Tabla 4.13: Enlaces, Hibridación y Población Orbital para el cis-ONNO

Enlace	Tipo de Interacción Orbital	Población (e)
π_{NO}	$\text{N}_{\text{s}(0,00\%)\text{p}(99,43\%)} - \text{O}_{\text{s}(0,00\%)\text{p}(99,80\%)}$	1,999
σ_{NO}	$\text{N}_{\text{s}(27,36\%)\text{p}(72,39\%)} - \text{O}_{\text{s}(33,35\%)\text{p}(66,50\%)}$	1,998
σ_{NN}	$\text{N}_{\text{s}(2,42\%)\text{p}(97,50\%)} - \text{N}_{\text{s}(2,42\%)\text{p}(97,50\%)}$	1,984

La tabla 4.13 muestra los enlaces presentes en el cis-ONNO, el tipo de orbital híbrido usado por cada átomo para su formación y la población electrónica de los mismos. Cada átomo de nitrógeno forma tres enlaces; dos enlaces con un átomo de oxígeno (σ_{NO} y π_{NO}) y uno con el otro átomo de nitrógeno (σ_{NN}). Los orbitales de enlace están constituidos por la combinación de orbitales híbridos de nitrógeno y oxígeno, los cuales se forman a partir de orbitales **s** y **p**. En la tabla se presenta la contribución porcentual de cada orbital atómico al híbrido, así tenemos que el enlace σ_{NO} , esta constituido por la combinación de un orbital híbrido de nitrógeno y uno de oxígeno. El orbital híbrido de nitrógeno presenta una contribución **s** de 27,36% y **p** de 72,39%. En el caso del oxígeno se observa que el orbital híbrido tiene una contribución **s** de 33,35% y **p** de 66,50%. El enlace σ_{NN} se origina por la combinación de orbitales híbridos de nitrógeno, los cuales tiene una contribución **s** de 2,42% y **p** de 97,50%. En este sentido el orbital híbrido de cada átomo de nitrógeno es fundamentalmente **p**. En el caso del enlace π_{NO} , se observa que ambos átomos utilizan orbitales **p** para su formación.

Finalmente en relación a la población orbital podemos ver que cada uno esta ocupado aproximadamente por dos electrones.

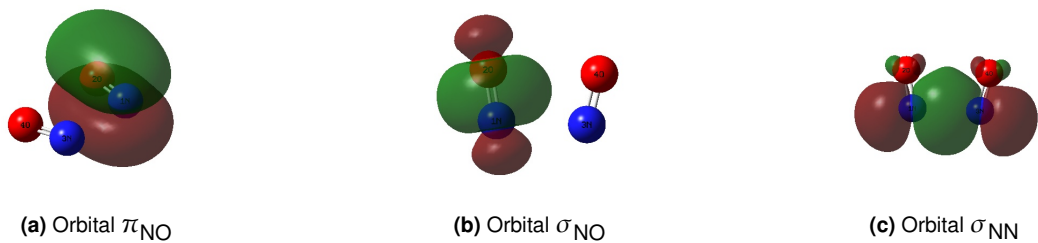


Figura 4.11: Enlaces del cis-ONNO

La figura 4.11 nos muestra las características geométricas y espaciales de los orbitales de enlace del cis-ONNO. En (a) se observa el orbital π producto de las interacciones de orbitales p de los átomos de nitrógeno y oxígeno, en (b) se tiene el orbital σ_{NO} que se forma a partir de orbitales híbridos de nitrógeno y oxígeno como lo describe la tabla 4.13 y finalmente (c) es un orbital σ por interacción de un orbital p de cada átomo de nitrógeno. Solo se muestran los enlaces que se establecen entre un átomo de nitrógeno y de oxígeno, pero al considerar el otro par nitrógeno-oxígeno, obtendríamos 2 enlaces más (σ y π) para completar los 5 enlaces presentes en el cis-ONNO.

De manera similar describimos los pares de electrones libres presentes en el cis-ONNO:

Tabla 4.14: Pares (e), Tipo de Orbital (e) y Población Orbital para el cis-ONNO

Pares (e)	Tipo de Interacción Orbital	Población (e)
N ₁	s(72,28%)p(27,70%)	1,998
O ₁	s(67,32%)p(32,66%)	1,993
O ₁	s(0,02%) p(99,89%)	1,737
N ₂	s(72,28%)p(27,70%)	1,998
O ₂	s(67,32%)p(32,66%)	1,993
O ₂	s(0,02%) p(99,89%)	1,737

La tabla 4.14 presenta el numero de pares de electrones libres en el sistema cis-ONNO, por átomo, tipo de orbital que los contiene y la población orbital. Podemos apreciar que los átomos de nitrógeno acomodan al par electrónico en un orbital fundamentalmente **s**, correspondiéndose con las descripciones realizadas por Harcourt [52], mientras que los átomos de oxígeno tienen un par electrónico en un orbital **p** y otro en un orbital que presenta un carácter **s** importante. A continuación se muestra los orbitales asociados a los pares de electrones libres en el sistema.

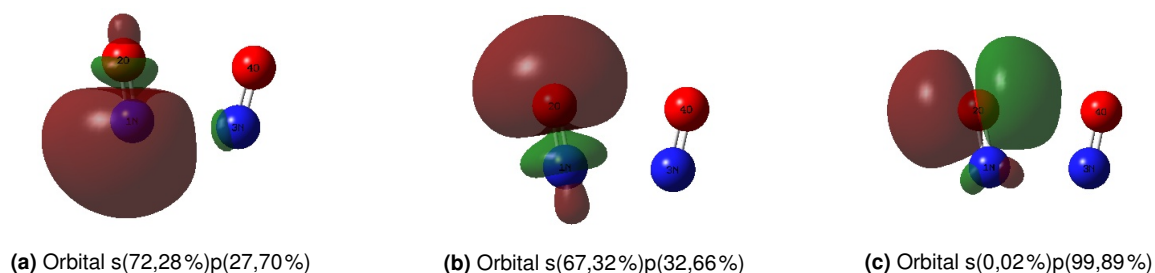


Figura 4.12: Par de electrones y su descripción Orbital (a) Nitrógeno, (b) Oxígeno, (c) Oxígeno

Se puede apreciar de la figura 4.12 la distribución espacial de los orbitales, que por simplicidad solo se han mostrado los del $N_{(1)}$ y $O_{(1)}$. Podemos ver en el caso del par electrónico de los átomos de nitrógeno un orbital con una distribución esférica con cierta contribución **p**. En el caso del oxígeno se tiene un par en un orbital con un grado esférico importante y una contribución lobular apreciable (b), mientras que el segundo par electrónico se encuentra en un orbital **p** (c).

En términos de la población orbital podemos ver lo distintivo de la ocupación del orbital **s(0,02%)p(99,89%)** de cada átomo de oxígeno (tabla 4.14). Este orbital presenta una ocupación de 1,737 (e), siendo el orbital menos poblado del conjunto de orbitales que contiene los pares libres del sistema cis-ONNO. Una manera de racionalizar este resultado es desde la deslocalización electrónica, la cual se puede medir a través de la Teoría de perturbaciones de segundo orden [129, 133].

El cálculo de perturbaciones de segundo orden permite explicar como es el movimiento electrónico en el sistema y hacia donde (relación Dador-Aceptor), a través de la expresión que mide la deslocalización:

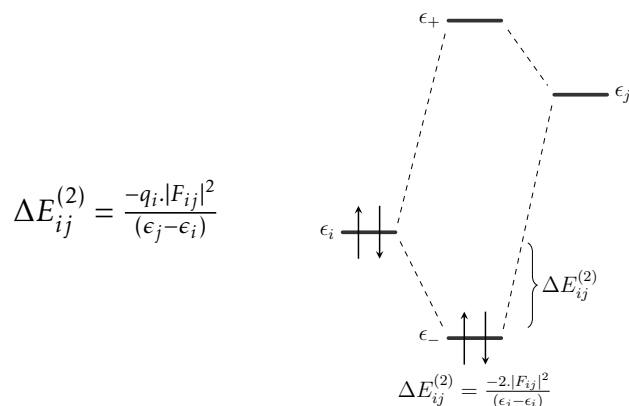


Figura 4.13: Medida de la deslocalización electrónica (izq) y Diagrama energético de la deslocalización (der)

Donde q_i es la ocupación del orbital que dona electrones, $|F_{ij}|^2$ es una medida del solapamiento entre los orbitales dador-aceptor y $(\epsilon_j - \epsilon_i)$ es la diferencia energética entre los orbitales aceptor-dador. Se puede apreciar que la deslocalización se mide a través de un Δ , siendo este una medida de estabilización, de manera que a mayor Delta mayor estabilización. Una diferencia pequeña en el denominador y valor grande en el numerador favorecerán la deslocalización.

Al analizar el sistema molecular cis-ONNO en términos del movimiento electrónico del par electrónico (PE) s(0,02%)p(99,89%), que denominamos PE(2); de cada átomo de oxígeno, se obtienen los siguientes resultados:

Tabla 4.15: Medida de deslocalización electrónica en el cis-ONNO

Dador	Aceptor	q_i	$\epsilon_j - \epsilon_i$ (kcal/mol)	F_{ij} (kcal/mol)	$ \Delta E^{(2)} $ (kcal/mol)
PE(2)(O)	σ_{NN}^*	1,737	150,60	82,20	77,92

De la tabla 4.15 se observa un proceso de deslocalización de cada PE(2) de los átomos de oxígeno, hacia el orbital σ_{NN}^* . El valor de estabilización por deslocalización

$\Delta E_{ij}^{(2)}$ observado es de 77,92 kcal/mol, que es considerablemente mayor al que se obtiene por ejemplo en el benceno(20,47 kcal/mol). El factor relevante para este resultado es la medida del solapamiento orbital, con un valor de 82,20 kcal/mol, casi el doble del valor que se obtiene para el benceno(42,67 kcal/mol). En consecuencia la interacción del orbital que contiene el PE(2) de los átomos de oxígeno, con el orbital σ_{NN}^* es importante.

Al revisar la naturaleza del orbital s(0,02%)p(99,89%) que contiene el PE(2), el mismo es identificado como un orbital p_y^2 . El cual al interactuar con el orbital σ_{NN}^* (fig-4.14) produce una ocupación de **0,507 (e)** en dicho orbital. Tal población contribuye a debilitar el enlace N-N del cis-ONNO, hecho que ya había sido descrito en 1976 por Skancke y col. [43] al realizar cálculos ab-initio y mecánica molecular en el sistema cis-ONNO.

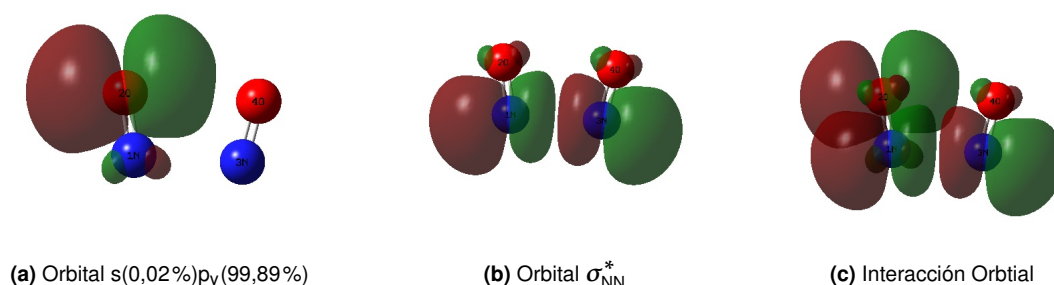


Figura 4.14: Par de electrones Libres PE(2) y su Interacción Orbital con σ_{NN}^*

Se ha descrito la especie cis-N₂O₂ en términos de los orbitales de los átomos de nitrógeno y oxígeno acompañado del movimiento electrónico presente en el sistema. Se pudo apreciar la característica geométrica del orbital que contiene el par de electrones libre de cada átomo de nitrógeno, observándose un orbital con una característica esférica (alta contribución **s**) similar a lo obtenido por Harcourt [49]. Por otro lado se ha mostrado la interacción orbital que se establece entre el PE(2) de cada átomo de oxígeno y el orbital σ_{NN}^* , lo que produce un debilitamiento del enlace N-N. A partir de esta información se puede describir el cis-ONNO en términos de la estructura de lewis siguiente:

²Revisar el capítulo 4 de [129] para una descripción de la caracterización de orbitales híbridos.

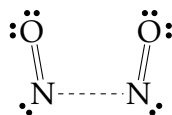


Figura 4.15: Estructura de Lewis cis-ONNO

En la estructura se pueden observar los cinco enlaces y los seis pares de electrones libres que se obtienen a través del cálculo NBO. A continuación presentamos el estudio del ciclo-ONNO.

4.12. Estudio NBO a nivel B3LYP/6-311+g* del sistema ciclo-ONNO

Para el sistema ciclo-ONNO se obtiene una estructura de lewis que comprende 5 enlaces, 6 pares de electrones libres y 4 pares de electrones nucleares (core), para un conteo de 30 electrones, lo que se corresponde con una contribución de 15 electrones por cada monómero de NO. El número de enlaces y pares de electrones libres es el mismo que el observado en el cis-ONNO, sin embargo la distribución y tipo de orbital es diferente. A continuación mostramos las especificaciones de los enlaces y el tipo de orbital que los describe.

Tabla 4.16: Enlaces, Hibridación y Población Orbital para el ciclo-ONNO

Enlace	Tipo de Interacción Orbital	Población (e)
σ_{NN}	N(1) _{s(30,30%)p(69,48%)} — N(2) _{s(30,30%)p(69,48%)}	1,994
π_{NN}	N(1) _{s(0,00%)p(99,63%)} — N(2) _{s(0,00%)p(99,63%)}	1,998
σ_{NO}	N _{s(14,24%)p(85,39%)} — O _{s(19,09%)p(80,73%)}	1,989
σ_{OO}	O _{s(8,79%)p(90,99%)} — O _{s(8,79%)p(90,99%)}	1,994

La tabla 4.16 muestra el tipo de enlace presente en la estructura ciclo-ONNO, observándose 1 enlace σ_{NN} , 1 enlace σ_{OO} , dos enlaces σ_{NO} que la tabla solo muestra

uno por simplicidad y un enlace π_{NN} , para un total de 5 enlaces. Al comparar frente al cis-ONNO (tabla 4.13) y analizando el cambio del cis-ONNO hacia el ciclo-ONNO, se observa la ruptura de dos enlaces π_{NO} en el cis-ONNO y la formación de los enlaces π_{NN} y σ_{OO} en el ciclo-ONNO (fig-4.16).

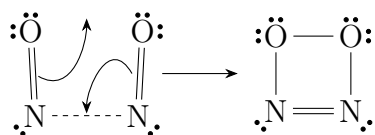


Figura 4.16: : Movimiento electrónico en el cis-ONNO para la formación del ciclo-ONNO

Los átomos los oxígenos se encuentran enlazados a través de una interacción σ de los orbitales híbridos s(8,79%)p(90,99%), mientras que los átomos de nitrógeno interaccionan con los orbitales híbridos s(30,30%)p(69,48%), s(0,00%)p(99,63%) para formar los enlaces σ_{NN} y π_{NN} respectivamente. Al analizar la naturaleza de los orbitales que constituyen el orbital híbrido de Nitrógeno s(0,00%)p(99,63%), el mismo se identifica como un orbital p_x . En este sentido y en términos del planteamiento de Hoffmann (sección 2.6), el enlace pi que se establece entre los átomos de nitrógeno, es consecuencia de haber poblado el orbital $1b_1$ del cis-ONNO.

Respecto a las poblaciones todos presentan una ocupación aproximadamente igual a dos, lo que da cuenta del movimiento electrónico en el sistema. La figura 4.17 nos presenta la descripción geométrica y espacial de cada orbital, observándose por ejemplo un incremento en la densidad electrónica internuclear N-N debido a la presencia del enlace π_{NN} , en comparación al cis-ONNO (fig-4.11) .

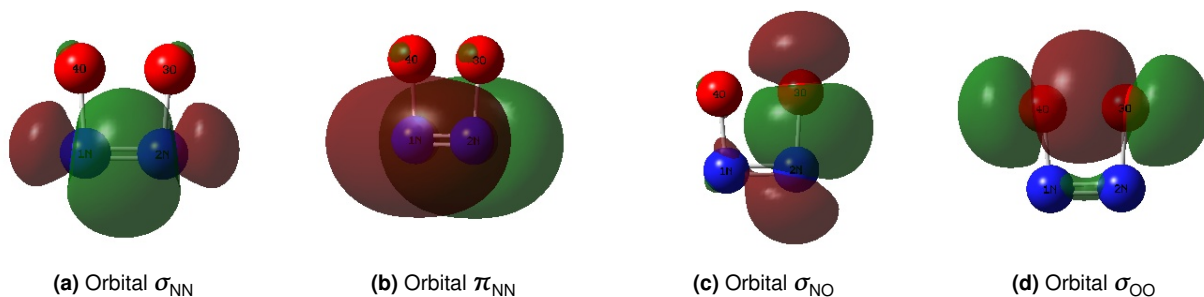


Figura 4.17: Orbitales de Enlace para el ciclo-ONNO.

En relación a los pares de electrones libres del ciclo-ONNO, al igual que en el cis-ONNO se tienen seis pares, sin embargo cambian en forma y distribución espacial. La tabla 4.17 muestra las características de los orbitales que contienen los pares de electrones:

Tabla 4.17: : Pares (e), Tipo de Orbital (e) y Población Orbital para el ciclo-ONNO

Pares (e)	Tipo de Interacción Orbital	Población (e)
N₁	s(56,61%)p(43,32%)	1,974
N₂	s(56,61%)p(43,32%)	1,974
O₁	s(72,27%)p(27,71%)	1,996
O₁	s(0,00%)p(99,94%)	1,850
O₂	s(72,27%)p(27,71%)	1,996
O₂	s(0,00%)p(99,94%)	1,850

Se puede apreciar que el orbital que contiene el par electrónico de los átomos de nitrógeno, ha disminuido la contribución **s** y ha crecido la contribución **p**, en comparación al cis-ONNO. En relación a los orbitales que contienen los pares electrónicos de cada átomo de oxígeno, se tiene un incremento en la contribución **s** y una disminución en la contribución **p** en el orbital híbrido que contiene el primer par electrónico(**s(72,27%)p(27,71%)**), mientras que el segundo par PE(2) se sigue encontrando un orbital **p**.

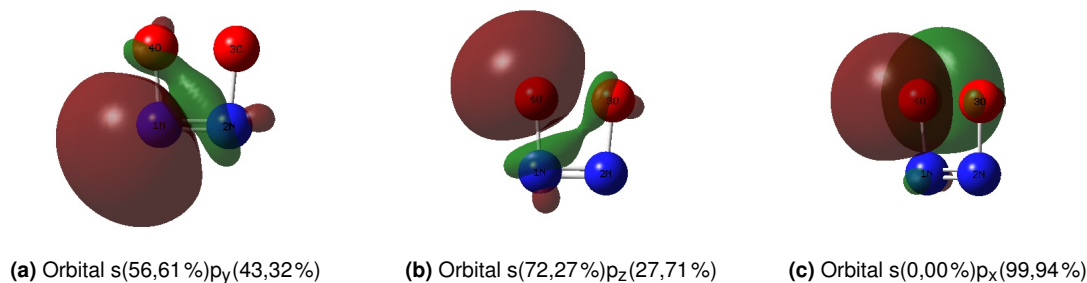


Figura 4.18: Par de electrones y su descripción Orbital (a) Nitrógeno, (b) Oxígeno, (c) Oxígeno

La figura 4.18 es una representación espacial de los orbitales que contiene los pares de electrones libres en el sistema ciclo-ONNO, que por simplicidad solo se mostraran los del $N_{(1)}$ y $O_{(1)}$. Al comparar con la figura 4.12 se pueden apreciar las diferencias con respecto al cis-ONNO. Los cambios más significativos se presentan en los pares electrónicos de los átomos de oxígeno, donde se observa un incremento esférico importante en uno de sus pares (orbital (b)) y la dirección del orbital **p** que contiene al PE(2), cambia de **y** a **x** (orbital (c)). Al observar el par electrónico de cada átomo de nitrógeno la contribución **s** al orbital ha disminuido y la **p** aumentado. Sin embargo el orbital sigue presentado una distribución espacial esférica importante.

Al observar las poblaciones orbitales se aprecia que el PE(2) del oxígeno es el que presenta la menor población (tabla 4.16), similar a lo observado en el cis-ONNO, sin embargo la población es mayor a la observada en aquel sistema. En este sentido el grado de movimiento del PE(2) ha disminuido, lo que se puede entender al analizar la deslocalización electrónica presente el sistema ciclo-ONNO (tabla 4.18).

Tabla 4.18: Medida de deslocalización electrónica en el ciclo-ONNO

Dador	Aceptor	q_i	$\epsilon_j - \epsilon_i$ (kcal/mol)	F_{ij} (kcal/mol)	$ \Delta E^{(2)} $ (kcal/mol)
PE(2)(O)	π_{NN}^*	1,850	194,53	48,95	22,78

El primer aspecto a considerar al analizar la tabla 4.18, es que el orbital que contiene el PE(2) ($s_{(0,00\%)}p_{x(99,94\%)}$) de cada átomo de oxígeno, se deslocaliza hacia el orbital π_{NN}^* , mientras que en el cis-ONNO el proceso de deslocalización se daba hacia el orbital σ_{NN}^* (tabla 4.15). En segundo lugar el $\Delta E_{ij}^{(2)}$ del proceso de deslocalización presente en el ciclo-ONNO, tiene un valor de 22,78 kcal/mol, siendo este valor 55,14 kcal/mol menor al observado en el cis-ONNO. Cuando se analiza el resultado que se obtiene para el delta de deslocalización, se observa una disminución de 33,25 kcal/mol en el solapamiento orbital ($|F_{ij}|^2$) y un aumento de 43,93 kcal/mol en la separación energética ($\epsilon_j - \epsilon_i$), cuando se compara frente al cis-ONNO (tabla 4.15).

Estos resultados nos permiten entender que al disminuir el solapamiento orbital $|F_{ij}|^2$ y aumentar la separación energética $\epsilon_j - \epsilon_i$, el $\Delta E_{ij}^{(2)}$ de deslocalización disminuye (fig-4.13).

Un aspecto importante a considerar si se toma en cuenta los resultados de Harcourt [52], el análisis de Hoffmann [76] y el estudio de la descomposición de NO de Hillier [29] en conjunto con los resultados que hemos presentado, se puede entender por que la dificultad de la formación del 1,2-diazo-3,4-dioxocyclobutano-1-eno (ciclo-ONNO) y su carácter meta-estable. Pues si lo que produce el alargamiento del enlace N-N en el cis-ONNO, es el carácter *s* del orbital que contiene el par electrónico libre de los átomos de nitrógeno, hemos visto que dicho aspecto no cambia del cis-ONNO al ciclo-ONNO, por lo que la repulsión coulombica observada por Harcourt debe estar presente en mayor grado en el ciclo. Sin embargo al formarse un enlace π_{NN} por interacción de los orbitales p_x , se ha poblado el OM $1b_1$ del cis-ONNO propuesto por Hoffmann, estableciéndose una interacción atractiva entre los átomos de nitrógeno. De esta manera debe estar presente una competencia atractiva-repulsiva que produce una especie de carácter meta-estable (1,2-diazo-3,4-dioxocyclobutano-1-eno).

Del carácter repulsivo se puede entender por que Hillier obtiene una energía de activación de 63,0 kcal/mol para la formación del 1,2-diazo-3,4-dioxocyclobutano-1-eno, es decir, la barrera energética debe estar asociada a la energía de repulsión presente, debido a la interacción coulombica del par de electrones libre de cada átomo de nitrógeno.

Consideramos que el análisis propuesto presenta la base del problema para la formación del 1,2-diazo-3,4-dioxocyclobutano-1-eno, donde existen dos factores a considerar, la población del OM $1b_1$ y la disminución de la repulsión electrónica debido a los pares de electrones libres presentes en cada átomo de nitrógeno. Estas premisas serán nuestro objeto de observación en el estudio de la descomposición de $2(NO)$ en su interacción con el tetraédro de Iridio.

Mostramos a continuación el estudio NBO de las especies, **Ir₄**(tetraédrico), **p3**, **p9** y **p8** que nos permitirá racionalizar el mecanismo ya mencionado, desde el análisis de las estructuras lewis de cada especie.

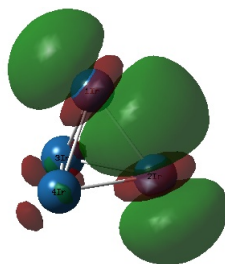
4.13. Estudio NBO a nivel B3LYP/SDD del sistema **Ir₄**(Tetraédro)

En el tetraédro de Iridio se obtiene una estructura de lewis que comprende 6 enlaces, 12 pares de electrones libres y 136 pares de electrones nucleares (core), para un conteo de 308 electrones, lo que se corresponde con una contribución de 77 electrones por cada átomo de Iridio. La tabla 4.19 describe el tipo de enlace que se observa en el tetraedro y el tipo de orbital híbrido empleado por cada átomo de iridio. En este sentido se observa que el orbital híbrido se compone de una combinación de orbitales **s** (32,23%) y **d**(67,02%) con una pequeña contribución **p**(0,74%). En cuanto a la población electrónica se tiene un valor aproximadamente igual a dos, lo que da cuenta de cierto movimiento electrónico en el sistema.

Tabla 4.19: Enlaces, Par (e) y Población Orbital para el Tetraédro de Iridio

Enlace	Tipo de Interacción Orbital	Población (e)
$\sigma_{\text{Ir-Ir}}$	Ir(1) _{s(32,23%)p(0,74%)d(67,02%)}	1,921
	Ir(2) _{s(32,23%)p(0,74%)d(67,02%)}	

La tabla 4.19 muestra solo un enlace, pues todos presentan las mismas características. Se puede observar que el orbital híbrido empleado para formar enlaces presenta una mayor contribución **d** que **s**. Al analizar la naturaleza de la contribución **d** al híbrido, se identifica que los orbitales utilizados para el enlace son el **d_{xz}** y el **d_{yz}**. La figura 4.19 muestra distribución espacial y geométrica de los enlaces $\sigma_{\text{Ir-Ir}}$, donde se puede apreciar diferencias significativas frente a los enlaces tradicionales σ , por interacciones de orbitales **s** y/o **p**.

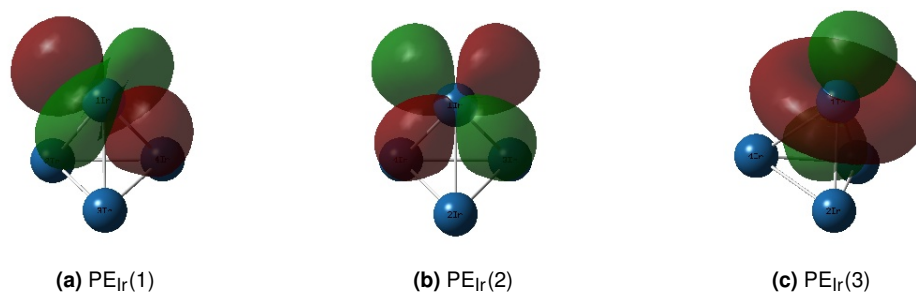
Figura 4.19: Enlace $\sigma_{Ir_1-Ir_2}$

En el caso de los pares (e) libres, la tabla 4.20 muestra el tipo y población orbital que los contiene. Se puede observar que los orbitales los 3 orbitales son fundamentalmente **d**, sin embargo el tercero presenta una pequeña contribución **s**.

Tabla 4.20: Par electrónico y Población Orbital para el Tetraédro de Iridio

Par(e) Ir ₁	Tipo de Orbital	Población (e)
Par(1)	s(0,00%)d(99,99%)	1,996
Par(2)	s(0,00%)d(99,99%)	1,996
Par(3)	s(1,98%)d(99,99%)	1,992

Si identificamos cada par electrónico como PE_{Ir}(1), PE_{Ir}(2) y PE_{Ir}(3), la figura 4.20 nos muestra la distribución espacial y geométrica de cada par:

Figura 4.20: Par de electrones y su descripción espacial, del Ir₄(tetraédrico)

Al observar los orbitales que contiene los pares de electrones libres, presentes en cada átomo de iridio del Ir₄, podemos apreciar las semejanzas que existen con los orbitales hidrogenoides tradicionales d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$ y el d_{z^2} , sin embargo se observan ciertas

diferencias espaciales. Tales diferencias surgen del entorno químico en el que se encuentra cada átomo de iridio, lo que produce cambios espaciales en los orbitales.

Hasta este punto se han descrito las estructuras de lewis de las especies cis-ONNO, ciclo-ONNO y el Ir_4 (tetraédrico) es sus estados libres; a continuación presentamos el estudio **NBO** del sistema compuesto $\text{Ir}_4\text{N}_2\text{O}_2$ en la forma de **p3**, **p9** y **p8**. Presentaremos las diferencias y similitudes entre los sistemas compuestos y libres, y a partir de estas veremos que aspectos están implicados en el proceso de descomposición de NO en su interacción con Ir_4 .

4.14. Estudio NBO a nivel B3LYP/6-311+g*/SDD del sistema (p3)

El isómero de $\text{Ir}_4\text{N}_2\text{O}_2$ **p3**, es la segunda estructura más estable que identifica el funcional B3LYP después de **b1**. La misma presenta un arreglo de dos moléculas de NO que se encuentran interaccionando con dos átomos del cluster tetraédrico de iridio. La distancia promedio Ir-N observada, en relación a los cinco funcionales, es de 1,98 Å (sección 4.5), distancia considerablemente mayor a los (1,771 Å) observados por Miyamoto y col. [80] cuando solo se tiene una molécula de NO adsorbida sobre el cluster. Que al revisar los resultados presentados por Miyamoto y col. (sección 2.9) el proceso de adsorción y retrodonación en el sistema Ir_4NO es importante. Observándose por ejemplo que la frecuencia vibracional de NO en el Ir_4 , es de 1516 cm^{-1} en la interacción más fuerte, unos 400 cm^{-1} por debajo del valor observado experimentalmente para el NO libre (1904 cm^{-1}).

La distancia promedio N-N en **p3** es de (1,878 Å) mientras que en el cis-ONNO libre es de 1,911 Å. Las longitudes $\text{Ir}_1\text{-Ir}_3$ e $\text{Ir}_4\text{-Ir}_3$, cambian de 2,521 Å en el cluster libre a 2,581 Å en **p3**. Observándose un cambio de 0,06 Å, que se encuentra en el orden de la variación observada en la distancia Ir-Ir reportada experimentalmente, la cual varía de acuerdo al soporte químico utilizado para generar Ir_4 [119].

Las frecuencias simétrica (1700 cm^{-1}) y antisimétrica (1593 cm^{-1}) N-O observadas en **p3** han disminuido en comparación a la simétrica (1951 cm^{-1}) y antisimétrica (1776 cm^{-1}) del cis-ONNO. Todos los aspectos que hemos presentado serán factores importantes a considerar en la descripción del sistema, en función del cálculo NBO.

El número de electrones en el sistema (**p3**) comprende 338 electrones distribuidos en 11 enlaces, 18 pares de electrones libres y 280 electrones nucleares (core). Este resultado es el mismo cuando se considera el cis-ONNO y el tetraédro de iridio en sus estados libres. Observándose 5 enlaces, 6 pares de electrones libres y 8 electrones nucleares para el cis-ONNO, y 6 enlaces, 12 pares de electrones libres y 272 electrones nucleares para el Ir_4 . Al caracterizar los enlaces en **p3**, se observa que cada átomo de iridio establece tres enlaces, uno con cada átomo de iridio presente en el $\text{Ir}_4\text{N}_2\text{O}_2$, por otro lado se observa que la unidad cis-ONNO presenta 5 enlaces, igual a lo que se observa cuando se encuentra en su estado libre. La tabla 4.21 presenta las características orbitales de los enlaces y la población orbital de cada enlace:

Tabla 4.21: Enlaces, Hibridación y Población Orbital presentes en **p3**

Enlace	Tipo de Interacción Orbital	Población (e)
σ_{IrIr}	$\text{Ir}(1)_{\text{s}(35,71\%)\text{d}(63,11\%)} - \text{Ir}(2)_{\text{s}(31,65\%)\text{d}(67,58\%)}$	1,890
σ_{NN}	$\text{N}(1)_{\text{s}(1,46\%)\text{p}(98,51\%)} - \text{N}(2)_{\text{s}(1,46\%)\text{p}(98,51\%)}$	1,860
σ_{NO}	$\text{N}_{\text{s}(24,06\%)\text{p}(75,68\%)} - \text{O}_{\text{s}(24,03\%)\text{p}(75,82\%)}$	1.996
π_{NO}	$\text{N}_{\text{s}(4,14\%)\text{p}(95,52\%)} - \text{O}_{\text{s}(8,18\%)\text{p}(91,66\%)}$	1,994

Se ha mostrado solo un enlace σ_{IrIr} de los seis presentes, los restantes presenta las mismas características. De igual manera solo se ha mostrado un enlace σ_{NO} y un enlace π_{NO} que al contabilizar los dos restantes daría un total de cinco enlaces en la unidad cis-ONNO. En conjunto se observan los 11 enlaces que el cálculo NBO describe.

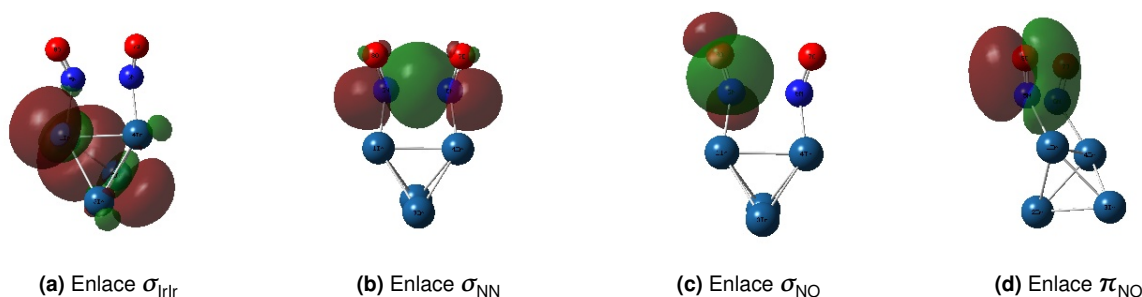


Figura 4.21: Orbitales de Enlace presentes la especie **p3**

Como podemos ver de la tabla 4.21 el cambio mas importante **p3**, al comparar frente a las unidades de Ir_4 y cis-ONNO en sus estados libres, es la población orbital de los enlaces σ_{IrIr} y σ_{NN} , los cuales han disminuido. Esto da cuenta que en **p3** existe una mayor movilidad electrónica por parte de estos enlaces, lo que da idea de que existen interacciones entre el Ir_4 y el cis-ONNO. La figura 4.21 muestra como es la distribución espacial de los enlaces que se han presentado en la tabla 4.21. Que al comprar con las unidades de Ir_4 y cis-ONNO en sus estados libres no se observan cambios importantes (fiuras 4.11 y 4.19). Estos resultados que se observan en **p3** muestra que no existe un enlace Ir-N de naturaleza covalente en **p3**, por lo que otro tipo de interacción debe estar presente.

Vamos a mostrar que la interacción Ir_4 -cis-ONNO se presenta a través del los pares de electrones de cada átomo de nitrógeno cuando interacción con orbitales de anti-enlace presentes en el Ir_4 . De esta manera se tiene que los pares de electrones libres se distribuyen en 3 por cada átomo de iridio, 2 por cada átomo de oxígeno y 1 por cada átomo de nitrógeno, para un total de 18 pares.

La tabla 4.22 muestra las características orbitales que contienen los pares de electrones libres presente en **p3**; se puede apreciar que los orbitales asociados a los átomos de iridio (PE_{Ir}) son fundamentalmente **d** y sus características son similares a las observadas en el Ir_4 libre. Un aspecto importante a observar es que la población orbital es aproximadamente dos (e) en todos los orbitales, menos en $\text{PE}_{\text{Ir}}(3)$, el cual presenta una población de 1,622 (e).

Cabe señalar que esta disminución en la población, solo esta presente en los átomos de iridio que se encuentran interaccionando con las moléculas de NO.

Tabla 4.22: Par electrónico y Población Orbital presentes en **p3**

Par(e) Ir ₁	Tipo de Orbital	Población (e)
PE_{Ir}(1)	s(1,08%)d(98,91 %)	1,990
PE_{Ir}(2)	s(0,31 %)d(99,67 %)	1,946
PE_{Ir}(3)	s(0,15%)d(99,79 %)	1,622
PE_O(1)	s(68,07 %)p(31,91 %)	1,984
PE_O(2)	s(0,02%)p(99,88 %)	1,680
PE_N(1)	s(71,87%)p(28,10 %)	1,797

Al observar los pares libres uno y dos (**PE_O(1)**, **PE_O(2)**) presentes en cada átomo de oxígeno, podemos apreciar un comportamiento similar al observado en el cis-ONNO, con una población orbital de aproximadamente dos (e) en un par y una disminución importante en el segundo. Finalmente el hecho mas importante que se puede observar en **p3**, si se compara con el cis-ONNO libre, es el orbital presente en cada átomo nitrógeno que contiene el par electrónico respectivo (**PE_N(1)**). En una primera mirada al resultado, se puede apreciar que se mantiene una contribución **s** importante (71,87%) en el orbital, sin embargo se presenta una disminución considerable en la población electrónica. Pasando de 1,998(e) en el sistema libre (tabla 4.14 a 1,797(e) en **p3**, lo que da cuenta de un movimiento electrónico en el sistema molecular **p3**, que no estaba presente en el cis-ONNO.

Para tener una idea de las poblaciones orbitales que se observan en **PE_{Ir}(3)**, **PE_O(2)** y en **PE_N(1)**, presentamos el estudio de perturbaciones de segundo orden, que se obtiene a partir del cálculo **NBO**:

Tabla 4.23: Medidas de deslocalización electrónica de PE libres en **p3**

Dador	Aceptor	q_i	$\epsilon_j - \epsilon_i$ (kcal/mol)	F_{ij} (kcal/mol)	$ \Delta E^{(2)} $ (kcal/mol)
PE_{Ir}(3)	π_{NO}^*	1,622	194,53	38,91	12,62
PE_O(2)	σ_{NN}^*	1,680	112,95	78,44	91,51
PE_N(1)	σ_{IrIr}^*	1,797	464,36	143,07	79,21

Empezaremos describiendo el par electrónico **PE_N(1)**, el cual se deslocaliza hacia un orbital σ_{IrIr}^* , con un $|\Delta E^{(2)}|$ de deslocalización de 79,21 kcal/mol. Lo que nos hace entender que el par electrónico se encuentra sujeto a una estabilización importante, dado el proceso de deslocalización. Este resultado se puede entender al observar los valores de $\Delta\epsilon_{ij}$ y de F_{ij} , donde a pesar de que la diferencia energética orbital es considerablemente grande, en relación a otros valores que ya se han presentado (tablas 4.15 y 4.18), el grado de solapamiento orbital también es considerablemente grande, con un valor de 143,07 kcal/mol, muy superior al que se observa por ejemplo en el benceno (42,67 kcal/mol).

Al analizar los resultado que se ha presentado para el **PE_N(1)** se puede plantear que el proceso de deslocalización produce una interacción enlazante entre el cis-ONNO y el tetraedro de Iridio, lo que permite la conformación de la estructura **p**. Este tipo de interacción, similar a interacciones de Van der Waals, ya ha sido reportada por Weinhold y col. [132] en el estudio de interacciones intermoleculares observadas en el agua, en la especie $\text{OC}\cdots\text{HF}$ y en el $\text{NO}\cdots\text{HF}$, así como las interacciones observadas en el $\text{CO}\cdots\text{NO}^+$ descritas por Weinhold y Landis [129]. De esta manera la interacción entre el cis-ONNO y el Ir_4 es de carácter enlazante, entendida como una interacción intermolecular producto de la deslocalización electrónica.

La figura 4.22 muestra la interacción orbital entre los pares de electrones de un átomo de nitrógeno con el orbital de anti-enlace $\text{Ir}_{(1)}-\text{Ir}_{(3)}$, interacción que tambien se encuentra presente entre la otra unidad molecular de NO y el orbital de anti-enlace $\text{Ir}_{(4)}-\text{Ir}_{(3)}$. En la figura podemos apreciar como una porción del orbital del **PE_N(1)** solapa con una región del orbital σ_{IrIr}^* , siendo este proceso el que se mide a través de F_{ij} , y del cual se obtiene un valor de 143,07 kcal/mol(4.23).

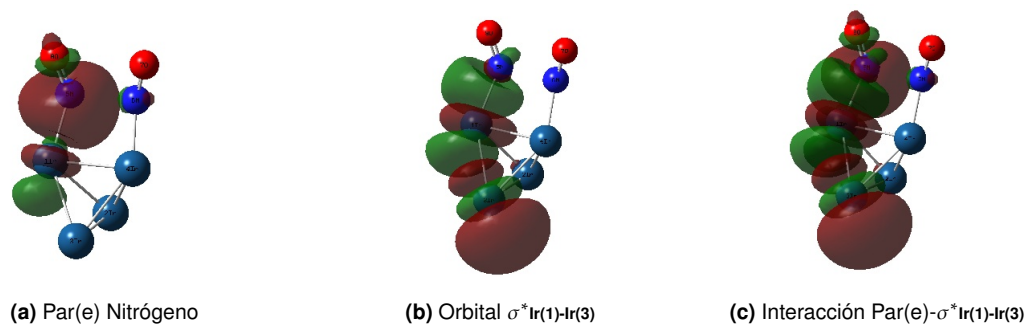


Figura 4.22: Par(e), Orbital de antienlace Ir(1)-Ir(3) y su interacción

Cuando se analiza de la tabla 4.23 el segundo par electrónico que posee cada átomo de oxígeno (**PE_O(2)**), podemos apreciar que estos se deslocalizan hacia el orbital σ^*_{NN} ; proceso ya observado en el cis-ONNO. El aspecto importante a considerar en este punto, es el valor del $|\Delta E^{(2)}|$ cuando se compara el cis-ONNO con **p3**. De esta manera para el cis-ONNO se tiene un valor de 77,92 kcal/mol (tabla 4.15), mientras que en **p3** se observa un valor de 91,51 kcal/mol. Al estudiar el valor $\Delta\epsilon_{ij}$ para este proceso, se observa que la diferencia energética orbital es más pequeña en **p3** (tabla 4.23) que en el cis-ONNO (tabla 4.15). Cuando se visualiza F_{ij} , el cambio observado del cis-ONNO a **p3** es de 3,76 kcal/mol, es decir, prácticamente el solapamiento orbital ha permanecido constante. En este sentido el factor a considerar en el proceso de deslocalización, es el $\Delta\epsilon_{ij}$ entre el orbital que contiene el **PE_O(2)** y el orbital σ^*_{NN} . Que la haber disminuido del cis-ONNO a **p3** produce el incremento observado en $|\Delta E^{(2)}|$.

Al estudiar el tercer par electrónico (**PE_{Ir}(3)**), presente en cada átomo de iridio que interacciona con las unidades moleculares de NO, la tabla 4.23 nos indica que este par electrónico se esta deslocalizando hacia el orbital π^*_{NO} . Este proceso se entiende como un proceso de retrodonación, y ya había sido observado por Miyamoto y col. [80] al estudiar el sistema Ir_4NO , presenta un $|\Delta E^{(2)}|$ 12,62 kcal/mol, que es considerablemente bajo en comparación a los valores que se han presentado en los casos anteriores. Este hecho se puede entender al observar los valores $\Delta\epsilon_{ij}$ (194,53 kcal/mol) y F_{ij} (38,91 kcal/mol, los cuales no favorecen el proceso de deslocalización. A pesar de este resultado existen otros procesos de deslocalización hacia el enlace π^*_{NO} que son importantes considerar para poder entender algunos de los hechos que hemos presentado como las frecuencias vibracionales NO presentes en el **p3**.

Se pueden explicar ciertos aspectos estructurales asociados a **p3**, a partir de los procesos de deslocalización que hemos descrito. Así por ejemplo el incremento en los enlaces Ir₁-Ir₃ e Ir₄-Ir₃ se puede explicar por el proceso de deslocalización del par electrónico **PE_N(1)**, el cual deslocaliza hacia el orbital σ_{IrIr}^* . De igual manera la disminución en el enlace N-N presente en la unidad cis-ONNO, se puede explicar a través de dicho proceso de deslocalización, ya que al disminuir la población orbital, los pares de electrones interaccionan en menor medida, favoreciendo el enlace N-N. Esto en concordancia con el análisis de Harcourt [52] donde se establece que la distancia N-N en el cis-ONNO, esta controlada por la interacción de los pares de electrones libres de cada átomo de nitrógeno. Este hecho ocurre a pesar del proceso de deslocalización del **PE_O(2)** hacia el orbital σ_{NN}^* presente el sistema **p3**.

Se señaló anteriormente que la frecuencia vibracional NO en **p3**, ha disminuido considerablemente en comparación al cis-ONNO. Observándose en **p3** un valor de 1700 cm⁻¹ para la frecuencia simétrica y un valor de 1593 cm⁻¹ para la antisimétrica. Mientras que en el cis-ONNO, se observan valores de 1951 cm⁻¹ y 1776 cm⁻¹ respectivamente. Pudimos apreciar el proceso de retrodonación que existe entre el Ir₄ y la unidad cis-ONNO, al producirse la deslocalización de **PE_{Ir}(3)** hacia el orbital π_{NO}^* , sin embargo la interacción es débil, con un $|\Delta E^{(2)}|$ de 12,62 kcal/mol. A pesar de este valor, el orbital π_{NO}^* presenta una población de **0,505 (e)**, la cual se deslocaliza hacia el orbital σ_{NO}^* , como lo muestra la siguiente tabla:

Tabla 4.24: Medidas de deslocalización electrónica de PE libres en **p3**

Dador	Aceptor	q_i	$\epsilon_j - \epsilon_i$ (kcal/mol)	F_{ij} (kcal/mol)	$ \Delta E^{(2)} $ (kcal/mol)
π_{NO}^*	σ_{NO}^*	0,505	213,35	173,82	71,51

Se puede observar que la deslocalización que se produce del orbital π_{NO}^* hacia σ_{NO}^* presenta un $|\Delta E^{(2)}|$ de 71,51 kcal/mol, lo que hace el proceso considerablemente estable, si comparamos con los valores que ya hemos presentado. Se puede apreciar que el solapamiento orbital es importante ($F_{ij}=173,82$ kcal/mol), lo que nos dice que el arreglo orbital favorece el proceso de deslocalización, a pesar del valor que se presenta en $\Delta\epsilon_{ij}$. La figura 4.23 muestra los orbitales de antienlace presentes en el N-O, para la especie **p3**, donde se observa que dada la angularidad en el sistema O-N-Ir el solapamiento orbital esta favorecido.

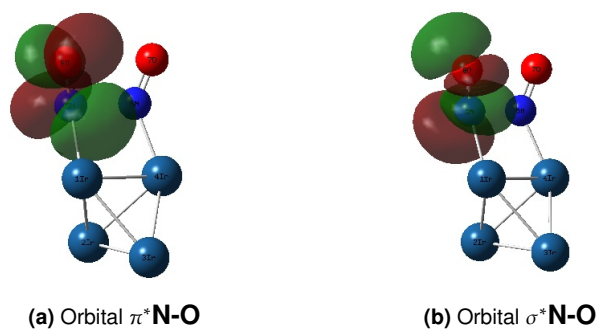


Figura 4.23: Orbital de antienlace N-O

Este proceso en conjunto al proceso de retrodonación, producen el poblamiento orbital de σ_{NO}^* , debilitando el enlace N-O, lo que genera la disminución en la frecuencia simétrica y anti-simétrica de NO observada en **p3**.

Hemos descrito la configuración **p3** en términos de los resultados del cálculo NBO realizado. Observándose diferentes aspectos en relación a poblaciones de orbitales de enlace y anti-enlace, así como diferentes procesos de deslocalización que en comparación a la unidades libres, no estaban presentes. Por ejemplo la deslocalización de cada par electrónico nitrogenoide de la unidad cis-ONNO hacia la unidad de Ir_4 y la deslocalización interna en la unidad cis-ONNO entre los orbitales π_{NO}^* , y σ_{NO}^* . Estos aspectos nos permiten explicar algunas características geométricas y espectroscópicas (frecuencias) que han sido observadas en **p3**. Resaltamos la disminución de la población electrónica orbital, observada en la unidad cis-ONNO del par electrónico de cada átomo de nitrógeno, como un hecho relevante en el proceso de formación de la especie **p9**.

4.15. Estudio NBO a nivel B3LYP/6-311+g*/SDD del sistema (p9)

El isómero $\text{Ir}_4\text{N}_2\text{O}_2$ (**p9**) es la tercera estructura mas estable que el funcional B3LYP identifica, ubicándose a 1,33 kcal/mol de **p3**. La estructura presenta la interacción entre dos molécula de NO a través de los átomos de nitrógeno, con una distancia N-N de 1,32 Å para B3LYP y una distancia promedio de 1,30 Å, en relación a los cinco funcionales. Se puede apreciar una disminución de 0,68 Å en la distancia N-N, al comparar este resultado con la distancia N-N observada en **p3** (2,00 Å) para B3LYP y una disminución de 0,58 Å en relación a la distancia promedio (1,878 Å) cuando

se consideran todos los funcionales. Otro aspecto a considerar es la ruptura del enlace $\text{Ir}_{(1)}\text{-Ir}_{(4)}$ en **p9**, observándose una distancia promedio de 3,19 Å, en relación a los 5 funcionales, pasando de una configuración tetraédrica a una “*Butterfly*”. La distancia Ir-N promedio que se obtiene es de 1,93 Å, produciéndose una disminución de 0,05 Å en relación a la distancia que se obtiene en **p3**. La distancia promedio N-O es de 1,25 Å observándose un incremento en comparación a los 1,17 Å que se obtienen en **p3**, hecho que se puede entender como una disminución de la fuerza del enlace. Lo que se corrobora con la frecuencia simétrica y antisimétrica presentes en **p9**, con valores de 1370 cm^{-1} y 1351 cm^{-1} respectivamente. Mientras que para **p3** se tienen valores de 1700 cm^{-1} para la vibración simétrica y de 1593 cm^{-1} para la antisimétrica. Estos elementos que hemos descritos trataran de ser analizados en relación a la distribución electrónica que se obtiene a través del calculo **NBO**.

El número de electrones en el sistema **p9** comprende 338 electrones distribuidos en 11 enlaces, 18 pares de electrones libres y 280 electrones nucleares (core). Los enlaces se distribuyen de la siguiente manera, en el tetraédro de Iridio se obtienen 5 enlaces metal-metal, 2 enlaces metal-nitrógeno, un doble enlace N-N y dos enlaces N-O. En relación a los pares de electrones libres se tiene, 3 pares por cada átomo de Iridio, y 3 pares por cada átomo de oxígeno.

La tabla 4.25 presenta la descripción orbital de los enlaces que cada átomo de nitrógeno forma en la especie **p9** y son importantes para describir ciertos cambios observados en el paso de **p3** a **p9**. Se puede observar que el enlace σ_{IrN} esta constituido por la interacción de un orbital híbrido de nitrógeno, compuesto por un 30,78% **s** y un 69,20% **p**, y un orbital híbrido de Iridio conformado por la mezcla de los orbitales **s**(23,83%) y **d** (75,94%). Al analizar el orbital σ_{NN} vemos que cada átomo de nitrógeno emplea un orbital híbrido s(34,54%)p(65,36%) y en el caso del enlace π_{NN} cada átomo de nitrógeno utiliza un orbital **p**. Si analizamos estos resultados y considerando el orbital híbrido tradicional **sp²**, donde la contribución del orbital **s** es de 33,33% y la **p** de 66,67%, al comparar con los orbitales híbridos que ha utilizado cada átomo de nitrógeno, se puede observar que estos orbitales son prácticamente **sp²**.

De acuerdo a los resultados que se han presentado, se puede entender por que la distancia N-N ha disminuido, todo ello a la luz de los resultados de Harcourt [52] y Hoffmann [76]. Por un lado cada átomo de nitrógeno presenta una hibridación **sp²**, de manera que de acuerdo a los resultados

de Harcourt este hecho produce una disminución en el enlace N-N. Seguido a esto se ha formando un enlace π_{NN} que en correspondencia con los resultados de Hoffmann, esto tiene que ver con la población del orbital $1b_1$ del cis-ONNO, lo que se logra cuando se produce el cambio de **p3** a **p9**.

Tabla 4.25: Enlaces e Hibridación para los enlaces que conforma cada átomo de nitrógeno

Enlace	Tipo de Interacción Orbital	
σ_{IrN}	$Ir_s(23,83\%)d(75,94\%)$	$- N_s(30,78\%)p(69,20\%)$
σ_{NN}	$N(1)_s(34,54\%)p(65,36\%)$	$- N(2)_s(34,54\%)p(65,36\%)$
π_{NN}	$N(1)_s(0,00\%)p(99,90\%)$	$- N(2)_s(0,00\%)p(99,90\%)$
σ_{NO}	$N_s(34,89\%)p(64,97\%)$	$- O_s(23,22\%)p(76,64\%)$

La figura 4.24 presenta la distribución espacial de los orbitales de enlace descritos para el átomo de nitrógeno. Cuando se observa los enlaces σ_{NN} , π_{NN} , σ_{NO} y los comparamos los enlaces observados en el ciclo-ONNO (figura 4.17) podemos ver las similitudes, sin embargo el enlace O-O presente en el ciclo no se encuentra en **p9**, en vez de ello se observa el enlace σ_{IrN} .

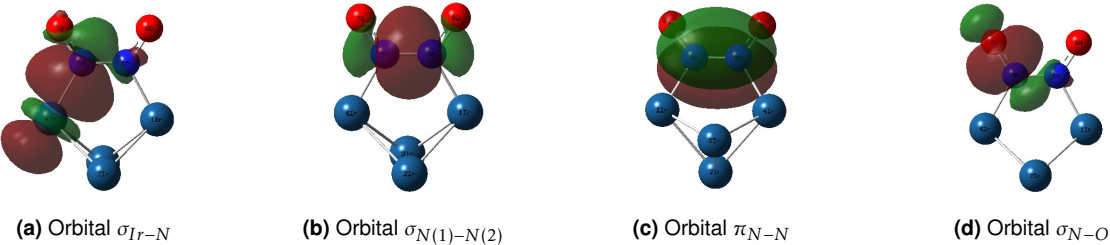


Figura 4.24: : Orbitales de enlace Ir-N, N-N, y N-O

Al no estar presente el enlace O-O se ve la angularidad característica de un arreglo espacial tipo sp^2 , aspecto que no se observa en el ciclo-ONNO. Lo cual se corrobora al ver que los ángulos $\angle OIrN$ y $\angle ONN$ presentan en promedio valores de 117° y 124° respectivamente.

Si analizamos los pares de electrones libres presentes en **p9**, observamos que cada átomo de oxígeno tiene 3, mientras que cada átomo de Iridio mantiene mismo número de pares electrónicos que se observo en el Ir_4 libre y en **p3**, tres por cada átomo. Al evaluar los procesos de deslocali-

zación en los que se pueden encontrar involucrados estos pares, vemos que solo los átomos de oxígeno deslocalizan carga, y específicamente hacia orbitales de anti-enlace N-N, mientras que los pares electrónicos presentes en los átomos de Iridio no se encuentran involucrados en ningún proceso de deslocalización importante.

En general las características espaciales de los pares de electrones libres presentes en cada átomo de iridio es similar a la observada en el Ir_4 , en el caso de los átomos de oxígeno se observa un comportamiento similar al que se observa en el cis-ONNO (figura 4.12, sin embargo debido a que los átomos de oxígeno han ganado un par electrónico, el número ha aumentado en comparación a lo que se observa en el cis-ONNO, como lo muestra la figura 4.25:

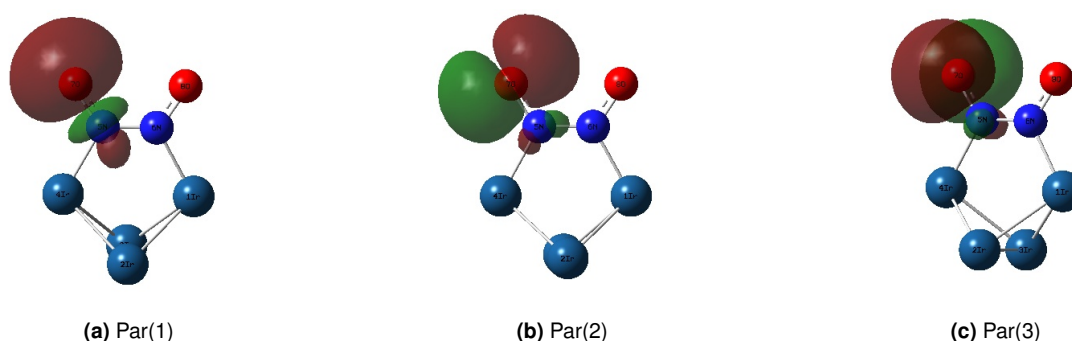


Figura 4.25: Pares de Electrones de Oxígeno presentes en **p9** y su descripción orbital

De estos resultados se puede apreciar que los átomos de nitrógeno pierden un par de electrones y los átomos de oxígeno ganan un par electrónico, en comparación a **p3**. Esto se puede entender como un proceso de reacomodo electrónico, donde cada enlace π_{NO} observado en **p3** se desplaza hacia los átomos de oxígeno correspondientes, dejando un orbital **p** libre en cada átomo de nitrógeno. En el caso de la formación del enlace Ir-N, se plantea una ruptura homolítica del enlace $\text{Ir}_{(1)}\text{-Ir}_{(4)}$, dejando un electrón libre en cada átomo de Iridio que puede ser compartido con un átomo de nitrógeno. Cada átomo de nitrógeno puede compartir un electrón del par que inicialmente se encontraba libre en **p3**, permitiendo la formación de los enlaces covalentes Ir-N. El segundo electrón de cada átomo de nitrógeno posteriormente se utiliza para formar un segundo enlace N-N, poblando los recién formados orbitales **p** vacíos para formar un enlace π_{NN} (figura 4.26).

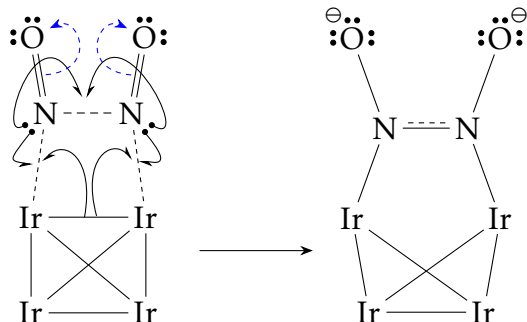


Figura 4.26: Movimiento electrónico en **p3** para la formación de **p9**

La figura 4.26 es una propuesta de un posible camino de transformación de **p3** a **p9**, fundamentada en los resultados que se han obtenido a partir de los cálculos **NBO**. De esta manera se puede notar la pérdida del par $PE_N(1)$ presente **p3**, lo que produce que la barrera energética por la repulsión de dichos pares, ya no está presente. Esta puede ser la razón por la cual la energía de activación del paso de **p3** a **p9** sea unas 40 kcal/mol menos a las 60 kcal/mol observadas en el proceso de formación del ciclo-ONNO en su estado libre. Finalmente ahora se entenderá porque la disminución en la frecuencia vibracional N-O observada en **p9** al compararse frente a **p3**, pues al haberse roto un enlace N-O, el enlace se debilita, produciendo un descenso en la frecuencia vibracional.

La próxima especie a analizar (**p8**) es la última en el mecanismo de descomposición de $2(NO)$ en su interacción con el cluster de Ir₄ tetraédrico, previo a la liberación de $O_2(^1\Delta)$. En dicha especie se observa la migración de un átomo de oxígeno por ruptura de un enlace N-O, conformándose un enlace O-O. Los resultados del cálculo **NBO** nos permitirán observar los cambios electrónicos de acuerdo a las estructuras de Lewis, así como caracterizar los orbitales y pares de electrones libres en el sistema.

4.16. Estudio NBO a nivel B3LYP/6-311+g*/SDD del sistema (**p8**)

El número de electrones en el sistema **p8** comprende 338 electrones distribuidos en 11 enlaces, 18 pares de electrones libres y 280 electrones nucleares (core). Los enlaces se distribuyen de la siguiente manera, en el tetraédrico de Iridio se obtienen 5 enlaces metal-metal, 2 enlaces

metal-nitrógeno, un doble enlace N-N, un enlace N-O y un enlace O-O. En relación a los pares de electrones libres se tiene, 3 pares por cada átomo de Iridio, 3 pares para un átomo de oxígeno, 2 pares para el segundo átomo de oxígeno y un par en un átomo de nitrógeno.

La tabla 4.26 es una descripción de los enlaces de nitrógeno y oxígeno presentes en **p8**. Se puede observar que el enlace $\sigma_{N(1)N(2)}$ esta formado por la interacción del orbital híbrido de N(1) s(40,79%)p(59,11%) y el híbrido del N(2) s(29,80%)p(70,06%). Cuando comparamos este enlace con el enlace σ_{NN} que se observa en **p9** (tabla 4.25), se puede apreciar el cambio en la hibridación de los átomos de nitrógeno, en este sentido en el paso de **p9** a **p8** el enlace ya no esta constituido por orbitales tipo sp^2 en . El segundo enlace presente entre los átomos de nitrógeno es un enlace π , enlace que ya estaba presente en **p9**, sin embargo al comparar la distancia N-N en **p9** (1,30 Å) con **p8** (1,24 Å), se observa una contracción de 0,06 Å, fortaleciéndose de esta manera el enlace. Este resultado se corrobora al comparar la frecuencia vibracional N-N promedio presente en **p9** (1136 cm⁻¹) con la observada en **p8** (1416 cm⁻¹).

Tabla 4.26: Enlaces, Hibridación y Población Orbital

Enlace	Tipo de Interacción Orbital	Población (e)
$\sigma_{N(1)N(2)}$	N(1) s(40,79%)p(59,11%)— N(2) s(29,80%)p(70,06%)	1,995
$\pi_{N(1)N(2)}$	N(1) s(0,00%)p _x (99,86%)— N(2) s(0,00%)p _x (99,76%)	1,966
σ_{IrN}	Ir s(27,51%)d(72,27%) — N s(31,58%)p(68,40%)	1,954
$\sigma_{NO(1)}$	N s(27,80%)p(72,05%) — O s(17,19%)p(82,69%)	1,982
σ_{OO}	O(1) s(21,82%)p(78,06%)— O(2) s(10,20%)p(89,55%)	1,987

Cuando se caracteriza el enlace σ_{IrN} , se puede observar que el orbital híbrido empleado por el átomo de Ir presenta una contribución **d** importante. Mientras que el átomo de nitrógeno utiliza un orbital híbrido con características sp^2 . En el enlace σ_{NO} se observa la interacción de orbitales híbridos con un alto carácter *p* y al analizar el enlace σ_{OO} este se conforma por a la interacción de los orbitales híbridos s(21,82%)p(78,06%)-s(10,20%)p(89,55%) de los átomos O(1) y O(2) respectivamente, siendo la formación de este enlace el cambio más importante que se observa en la transformación de **p9** a **p8**.

Al observar la distribución espacial de los enlaces que establecen los átomos de nitrógeno y oxígeno (figura 4.27) podemos apreciar que el comportamiento es similar al observado en **p9** (figura 4.24, con la presencia de un nuevo orbital (enlace σ_{OO}), aunque el enlace $\sigma_{\text{N}_{(1)}\text{N}_{(2)}}$ presenta una contribución esférica mayor a la observada en **p9**.

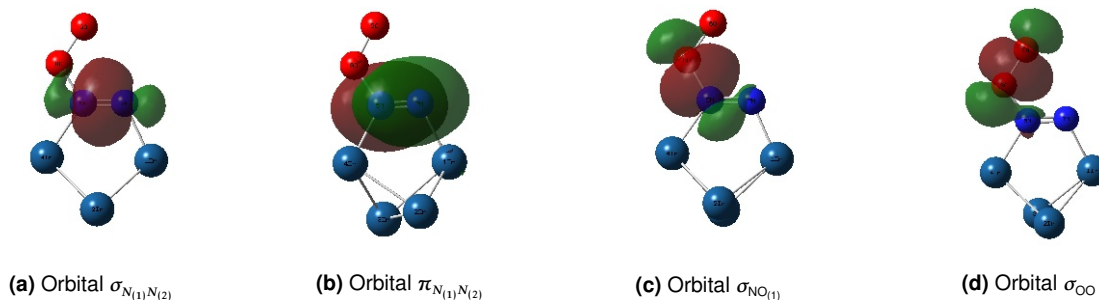


Figura 4.27: : Orbitales de enlace N-N y N-O presentes en **p9**

Al considerar los pares de electrones libres presentes en **p8**, existen dos aspectos distintivos al comparar frente **p9**, la ganancia de un par de electrones por parte de un átomo de nitrógeno y la pérdida de un par electrónico en un átomo de oxígeno. En relación a los átomos de Iridio se sigue manteniendo 3 pares de electrones por cada átomo. En el caso del átomo de nitrógeno, tenemos que el par electrónico se encuentra contenido en un orbital híbrido **s**(62,08%)-**p**(37,87%), con una población electrónica de 1,885 (e). Observándose diferentes procesos de deslocalización, lo que explica por que la población no es exactamente igual a dos. En relación los átomos de oxígeno, el oxígeno enlazado al átomo de nitrógeno presenta dos pares de electrones y el otro átomo de oxígeno presenta los tres mimos pares observados en **p9**.

La figura 4.28, muestra la distribución espacial del par electrónico presente en el nitrógeno, y los pares presentes en el átomo de oxígeno enlazado al nitrógeno, donde se describe el tipo de orbital que los contiene. Al observar los pares presentes en el átomo de oxígeno, y comparar frente la distribución que existe en **p9** (4.25), se pueden apreciar las diferencias en cuanto a la distribución. Lo que se debe a un reacomodo espacial dado el enlace O-O.

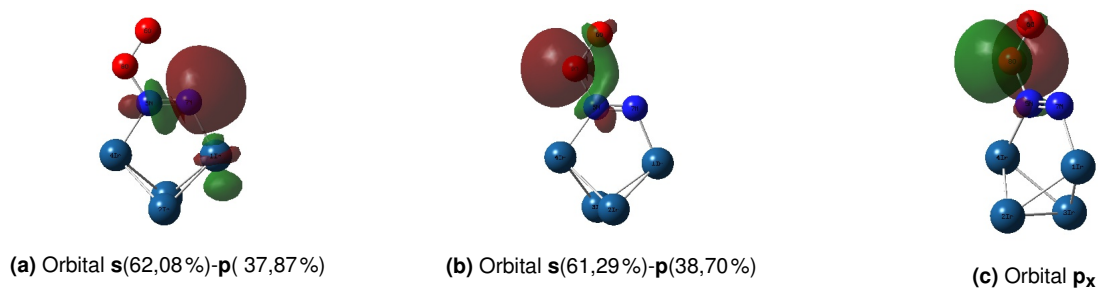


Figura 4.28: Pares de electrones libres en Nitrógeno y Oxígeno (**p8**)

De estos resultados tenemos que un átomo de nitrógeno gana un par electrónico en comparación con **p9**, que se puede explicar en base a la ruptura del enlace N-O. Un átomo de oxígeno ha perdido un par electrónico en comparación a **p9**, que se interpreta como un ataque del par al átomo de oxígeno adyacente para conformar el enlace O-O (figura 4.29).

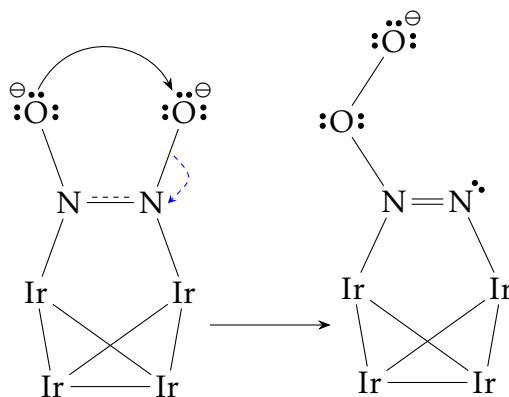


Figura 4.29: : Movimiento electrónico en **p9** para la formación de **p8**

La figura 4.29 es una propuesta al proceso de transformación de **p9** a **p8**, el cual se ha construido a partir de los resultados que hemos obtenido del cálculo **NBO**. Como se puede ver planteamos el ataque de un par de electrones libres, presente en un átomo de oxígeno, al otro átomo de oxígeno, lo que produce la ruptura de un enlace N-O. En este sentido dado que en **p9** existen cargas netas sobre cada átomo de oxígeno, la repulsión electrónica O-O debe ser importante, y por ello la energía de activación de 106,36 kcal/mol que se observa en el proceso (sección 4.9). De esta manera las cargas presentes en cada átomo de oxígeno deben controlar el proceso de migración, dada la repulsión que deben estar ejerciendo.

Un aspecto importante a considerar a la luz de los trabajo de Moser [75] (sección 2.8), es que la Pentametildietilentriamina (PMDT) favorece la interacción O-O en el $\text{Rh}(\text{NO})_2\text{Cl}$, debido a que se produce un efecto “Sandwich” en las unidades moleculares de NO, produciendo el acercamiento de los átomos de oxígeno, lo que favorece la migración. Un proceso similar pudiera ser implementado en el sistema **p9**, a manera de favorecer la migración de oxígeno para constituir **p8**.

Hemos presentado el estudio **NBO** de las especies **p3**, **p9** y **p8**, lo que nos ha permitido racionalizar el mecanismo de descomposición de $\text{Ir}_4\text{N}_2\text{O}_2$ hacia N_2 y O_2 . Observándose en **p3** la deslocalización electrónica del par electrónico presente en cada átomo de nitrógeno, lo que favorece el enlace N-N. En **p9** pudimos ver la formación de un enlace π_{NN} , como consecuencia de un movimiento íter-electrónico en el sistema, que se favorece dada la deslocalización de los pares electrónicos de cada átomo de nitrógeno. Finalmente en **p8** se pudo apreciar como debe ocurrir la migración de oxígeno y por que este es el paso más energético en la reacción.

A continuación resumimos los hechos que consideramos más importantes de la investigación.

Capítulo 5

Conclusiones

La investigación que ha sido expuesta en las secciones anteriores, partiendo desde el estudio de descomposición homogénea de NO propuesta por Hillier [29] y finalizando con el estudio **NBO** de las especies cis-ONNO, ciclo-ONNO, **p3**, **p9** y **p8**, se tiene que:

- El paso de la especie ciclo-ONNO hacia la especie **4a** en el mecanismo de descomposición concertado de 2(NO), se da a través de un estado de transición donde el ángulo diedro $\angle\text{OONN}$ es de $0,0^\circ$.
- En el estudio de 24 arreglos espaciales de $\text{Ir}_4\text{N}_2\text{O}_2$, se han validado 18 isómeros geométricos a partir de los funcionales B3LYP, PBE1PBE, MPW1K, M06, M062X.
- De los 18 isómeros geométricos validados de $\text{Ir}_4\text{N}_2\text{O}_2$ todos los funcionales concuerdan en que la especie **b₁** es la más estable.
- Las especies **p3**, **p9** y **p8** están vinculadas en el mecanismo de descomposición concertado de $\text{Ir}_4\text{N}_2\text{O}_2$, para formar N_2 y $\text{O}_2^1\Delta$.

- En el mecanismo de descomposición concertado de $\text{Ir}_4\text{N}_2\text{O}_2$ el paso de **p3** a **p9** es el menos energético con un valor promedio de 16,87 kcal/mol, mientras que el paso de **p9** a **p8** es el más energético con un valor promedio de 106,36 kcal/mol.
- El Ir_4 cataliza el proceso de descomposición de NO en fase gas, disminuyendo la energía de enlace N-O en 46,07 kcal/mol.
- El carácter meta-estable de la especie ciclo-ONNO se debe a que los orbitales que contienen los pares de electrones libres de cada átomo de nitrógeno, presentan una alta contribución **s**, manteniendo la misma simetría esférica observada en el cis-ONNO.
- La estabilidad observada en **p3** está asociado al proceso de deslocalización electrónica que se establece entre los pares electrónicos de cada átomo de nitrógeno y orbitales de anti-enlace presentes en el Ir_4 .
- La formación de **p9** se debe a la estabilización por deslocalización de los pares de electrones libres asociado a cada átomo de nitrógeno presente en **p3** y por la población del orbital **1b₁** del cis-ONNO.
- La formación de **p8** depende de la interacción estérica asociada a los átomos de oxígeno en **p9**.

Anexo I

En este apéndice se encuentran registrados los valores energéticos para todas las especies estudiadas, reportados en Hartree. Todos estos valores fueron convertidos a kcal/mol utilizando la equivalencia 1 Hartree = 627,51 kcal/mol. Algunos términos serán empleados en el registro, E_e = energía electrónica, H = Entalpía, E_{zpe} = energía del punto cero, $2S + 1$ = multiplicidad. En el caso de no hacer indicación alguna sobre la multiplicidad, se entenderá que el sistema estudiado se encuentra en estado singlete.

Tabla A.1: Energías absolutas en Hartree de especies atómicas y diatómicas de N y O.

Especie(2S+1)	$E_e + H$				
	B3LYP	PBE1PBE	MPW1K	M062X	M06
N(4)	-54,598	-54,538	-54,588	-54,582	-54,570
O(3)	-75,088	-75,009	-75,066	-75,059	-75,051
N ₂ (1)	-109,551	-109,423	-109,500	-109,513	-109,482
O ₂ (3)	-150,363	-150,207	-150,297	-150,301	-150,284
NO(2)	-129,924	-129,782	-129,865	-129,872	-129,849
Especie(2S+1)	$E_e + E_{zpe}$				
	B3LYP	PBE1PBE	MPW1K	M062X	M06
N ₂ (1)	-109,554	-109,427	-109,502	-109,516	-109,485
O ₂ (1)	-150,305	-150,146	-150,232	-150,245	-150,228
NO(2)	-129,927	-129,786	-129,868	-129,875	-129,876

Tabla A.2: Energías absolutas en Hartree de los isómeros de N_2O_2

N_2O_2	$E_e + H$				
	B3LYP	PBE1PBE	MPW1K	M062X	M06
cis-ONNO	-259,841	-259,557	-259,706	-259,731	-259,704
	$E_e + E_{zpe}$				
	B3LYP	PBE1PBE	MPW1K	M062X	M06
cis-ONNO	-259,846	-259,562	-259,711	-259,736	-259,709
ciclo-ONNO	-259,774	-259,499	-259,652	-259,670	-259,635
4a	-259,751	-259,468	-259,621	-259,642	-259,614
EST-1	-259,742	-259,461	-259,605	-259,624	-259,598
EST-2	-259,716	-259,430	-259,578	-259,598	-259,576
EST-3	-259,749	-259,465	-259,613	-259,637	-259,608

Tabla A.3: Energías absolutas en Hartree de los isómeros de $Ir_4N_2O_2$

$Ir_4N_2O_2$	$E_e + E_{zpe}$				
	B3LYP	PBE1PBE	MPW1K	M062X	M06
a1	-677,317	-676,853	-676,983	-676,517	-677,025
a2	-677,231	-676,766	-676,890	-676,424	-676,933
a3	-677,310	-676,850	-676,977	-676,513	-677,025
a4	-677,220	-676,762	-676,897	-676,427	-676,925
a5	-677,313	-676,850	-676,979	-676,514	-677,021
a6	-677,312	-676,847	-676,978	-676,512	-677,019
a7	-677,314	—	—	—	-677,021
b1	-677,350	-676,889	-677,021	-676,549	-677,052
c1	-677,306	-676,847	-676,977	-676,517	-677,011
c2	-677,318	-676,850	-676,968	—	-677,027
c3	-677,321	-676,855	-676,994	—	—
c4	-677,293	-676,834	-676,968	-676,503	-677,003

Tabla A.3: Energías absolutas en Hartree de los isómeros de $\text{Ir}_4\text{N}_2\text{O}_2$

$\text{Ir}_4\text{N}_2\text{O}_2$	$E_e + E_{zpe}$				
	B3LYP	PBE1PBE	MPW1K	M062X	M06
c5	-677,324	-676,867	-676,999	-676,526	-677,032
d1	-677,307	-676,848	-676,976	-676,506	-677,014
d2	-677,298	-676,841	-676,972	-676,504	-677,007
p1	-677,333	-676,878	—	-676,539	-677,044
p2	-677,328	-676,873	-677,007	-676,537	-677,041
p3	-677,338	-676,877	-676,996	-676,522	-677,044
p4	-677,206	-676,749	-676,876	—	-676,913
p5	-677,227	-676,766	-676,892	-676,422	-676,933
p6	-677,299	-676,839	—	—	—
p7	-677,317	-676,857	-676,999	-676,535	-677,022
p8	-677,248	-676,785	-676,918	-676,454	-676,950
p9	-677,336	-676,879	-677,015	-676,545	-677,043
EST1	-677,302	-676,846	-676,976	-676,501	-677,016
EST2	-677,176	-676,704	-676,839	-676,376	-676,877

Tabla A.4: Energías absolutas en Hartree de los isómeros de Ir_4N_2

Ir_4N_2	$E_e + E_{zpe}$				
	B3LYP	PBE1PBE	MPW1K	M062X	M06
$\text{Ir}_4\text{N}_2(1)$	-526,960	-526,652	-526,703	-526,227	-526,748
$\text{Ir}_4\text{N}_2(2)$	-526,990	-526,680	-526,738	-526,260	-526,774
EST	-526,940	-526,631	-526,681	-526,204	-526,722

Referencias

- [1] Theodore, L. Brown. *Química la Ciencia Central*. 7.^a ed. Prentice Hall, 1998, pág. 664.
- [2] Karl B. Schnelle, Jr. Charles A. Brown. *Air pollution control technology handbook*. CRC PRESS, 2002.
- [3] Kenneth Wark, Cecil F. Warner. *Contaminación del Aire, Origen y Control*. Limusa, 2010, págs. 26, 45, 473.
- [4] Kampa, Marilena y Castanas, Elias. "Human health effects of air pollution." *Environ. Pollut.* (2008), Vol. 151, págs. 362-7.
- [5] Zander, R y col. "Secular increase of the total vertical column abundance of carbon monoxide above central Europe since 1950". *J. Geophys. Res.* (1989), Vol. 94, pág. 11021.
- [6] ISAKSEN, IVAR S. A. y HOV, ØYSTEIN. "Calculation of trends in the tropospheric concentration of O₃, OH, CO, CH₄ and NO_x". *Tellus B* (1987), Vol. 39B, págs. 271-285.
- [7] Saltzman, B. "Colorimetric Microdetermination of Nitrogen Dioxide in Atmosphere". *Anal. Chem.* (1954), Vol. 26, págs. 1949-1955.
- [8] François Garin. "Mechanism of NO_x decomposition". *Appl. Catal. A Gen.* (2001), Vol. 222, págs. 183-219.

- [9] Kinga Skalska., Jacek S. Miller y Stanislaw Ledakowicz. "Trends in NO(x) abatement: a review." *Sci. Total Environ.* (2010), Vol. 408, págs. 3976-3989.
- [10] M. A. Gómez-García, V. Pitchon y A. Kiennemann. "Pollution by nitrogen oxides: an approach to NO(x) abatement by using sorbing catalytic materials." *Environ. Int.* (2005), Vol. 31, págs. 445-467.
- [11] Zel'dovich Y. "The oxidation of nitrogen in combustion and explosions". *Acta Physicochimica USSR* (1946), Vol. 21, págs. 577-628.
- [12] Eugene L. Keating. *Applied Combustion*. 2.^a ed. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2007, págs. 185, 608.
- [13] Michael A. Liberman. *Introduction to Physics and Chemistry of Combustion*. Springer, 2008, pág. 63.
- [14] Kathleen C. Taylor. "Nitric Oxide Catalysis in Automotive Exhaust Systems". *Catal. Rev.* (1993), Vol. 35,4, págs. 457-481.
- [15] *Nitrogen Oxides (NOx)*, EPA-456/F-99-006R. EPA, 1999, pág. 8.
- [16] V.I. Pârvulescu, P. Grange y B. Delmon. "Catalytic removal of NO". *Catal. Today* (1998), Vol. 46, págs. 233-316.
- [17] Sounak Roy, M.S. Hegde y Giridhar Madras. "Catalysis for NOx abatement". *Appl. Energy* (2009), Vol. 86, págs. 2283-2297.
- [18] Ren Jang Wu y Chuin Tih Yeh. "Activation energy for thermal decomposition of nitric oxide". *Int. J. Chem. Kinet.* (1996), Vol. 28, págs. 89-94.
- [19] Anthony R. Butler y Rosslyn Nicholson. *Life, Death and Nitric Oxide*. Royal Society of Chemistry, 2003, pág. 40.
- [20] Leopold Gmelin. *Hand-book Of Chemistry*. Vol. 18. Cavendish Society, 1850, pág. 377.
- [21] Karl Jellinek. "Über Zersetzungsgeschwindigkeit von Stickoxyd und Abhängigkeit derselben von der Temperatur". *Zeitschrift für Anorg. Chemie* (mar. de 1906), Vol. 49,

págs. 229-276.

- [22] Saul Dushman. "A THEORY OF CHEMICAL REACTIVITY. CALCULATION OF RATES OF REACTIONS AND EQUILIBRIUM CONSTANTS." *J. Am. Chem. Soc.* (1921), Vol. 43, págs. 397-433.
- [23] Henry Wise y Maurice F. Frech. "Kinetics of Decomposition of Nitric Oxide at Elevated Temperatures. I. Rate Measurements in a Quartz Vessel". *J. Chem. Phys.* (1952), Vol. 20,1, pág. 22.
- [24] Henry Wise y Maurice F. Frech. "Kinetics of Decomposition of Nitric Oxide at Elevated Temperatures. II. The Effect of Reaction Products and the Mechanism of Decomposition". *J. Chem. Phys.* (1952), Vol. 20,11, pág. 1724.
- [25] Ya. B. Zel'dovich y Yu. P. Raizer. *Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena*. Vol. 1. Academic Press, New York y London, 1966, págs. 374-378.
- [26] H. S. Glick, J. J. Klein y W. Squire. "Single-Pulse Shock Tube Studies of the Kinetics of the Reaction $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}$ between 2000-3000 K". *J. Chem. Phys.* (1957), Vol. 27, pág. 850.
- [27] Frederick Kaufman y John R. Kelso. "Thermal Decomposition of Nitric Oxide". *J. Chem. Phys.* (1955), Vol. 23, pág. 1702.
- [28] Henry Wise y Maurice F. Frech. "Comments on the Kinetics of Thermal Decomposition of Nitric Oxide". *J. Chem. Phys.* (1953), Vol. 21, pág. 752.
- [29] Mark A. Vincent, Ian H. Hillier y Liam Salsi. "The potential energy surfaces of N_2O_2 species: implications for selective catalytic reduction". *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2000), Vol. 2, págs. 707-714.
- [30] A. Lee Smith, William E. Keller y Herrick L. Johnston. "The Infrared and Raman Spectra of Condensed Nitric Oxide". *J. Chem. Phys.* (1951), Vol. 19, pág. 189.
- [31] L. D'Or, A. DE Lattre y P. Tarte. "Spectroscopic Evidence of the Dimerization of NO in the Gaseous State". *J. Chem. Phys.* (1951), Vol. 19, pág. 1064.

- [32] William J. Dulmage, Edward A. Meyers y William N. Lipscomb. "On the crystal and molecular structure of N_2O_2 ". *Acta Crystallogr.* (1953), Vol. 6, págs. 760-764.
- [33] W. N. Lipscomb y col. "Comments on the structure of 1,2-dichloroethane and N_2O_2 ". *Acta Crystallogr.* (1961), Vol. 14, págs. 1100-1101.
- [34] Carl E. Dinerman y George E. Ewing. "Infrared Spectrum, Structure, and Heat of Formation of Gaseous $(\text{NO})_2$ ". *J. Chem. Phys.* (1970), Vol. 53, pág. 626.
- [35] William N. Lipscomb. "Structure of $(\text{NO})_2$ in the Molecular Crystal". *J. Chem. Phys.* (1971), Vol. 54, pág. 3659.
- [36] Carl E. Dinerman y George E. Ewing. "Comment on 'Structure of $(\text{NO})_2$ in the Molecular Crystal'". *J. Chem. Phys.* (1971), Vol. 54, pág. 3660.
- [37] Colin M. Western y col. "Molecular beam electric resonance spectroscopy of the nitric oxide dimer". *Mol. Phys.* (1981), Vol. 44, págs. 145-160.
- [38] Stephen G. Kukolich. "The structure of the nitric oxide dimer". *J. Am. Chem. Soc.* (1982), Vol. 104,17, págs. 4715-4716.
- [39] A.R.W. McKellar, J.K.G. Watson y B.J. Howard. "The NO dimer: ^{15}N isotopic infrared spectra, line-widths, and force field". *Mol. Phys.* (1995), Vol. 86, págs. 273-286.
- [40] Stephen G. Kukolich. "Microwave spectrum of the $^{15}\text{N}^{16}\text{O}-^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ dimer". *Mol. Phys.* (1996), Vol. 89, págs. 1659-1660.
- [41] William A. Guillory y Charles E. Hunter. "Infrared Spectrum of Matrix-Isolated $(\text{NO})_2$ ". *J. Chem. Phys.* (1969), Vol. 50, pág. 3516.
- [42] J. E. Williams y J. N. Murrell. "Structure and stability of the nitric oxide dimer". *J. Am. Chem. Soc.* (1971), Vol. 93, págs. 7149-7152.
- [43] Steen Skaarup, Per N. Skancke y James E. Boggs. "Structure and force fields of the isomers of dinitrogen dioxide". *J. Am. Chem. Soc.* (1976), Vol. 98, págs. 6106-6109.
- [44] James P. Ritchie. "Comments on the cis, trans, and cyclic dimers of nitric oxide". *J. Phys. Chem.* (1983), Vol. 87, págs. 2466-2468.

- [45] Yirong Mo y Qianer Zhang. "Why N_2O_2 is cis while $(\text{CHO})_2$ is trans: MO and VB studies". *Int. J. Quantum Chem.* (1995), Vol. 56, págs. 19-26.
- [46] Franck Fuster y col. "A theoretical study of the bonding in NO, $(\text{NO})_2$, $(\text{NO})_2^-$ and $(\text{NO})_2^{2-}$ using a topological analysis of the electron localization function". *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2004), Vol. 6, págs. 3228-3234.
- [47] A. D. Becke y K. E. Edgecombe. "A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems". *J. Chem. Phys.* (1990), Vol. 92, pág. 5397.
- [48] Linus. Pauling. "The Nature of the Chemical Bond. II. THE ONE-ELECTRON BOND AND THE THREE-ELECTRON BOND". *J. Am. Chem. Soc.* (1931), Vol. 53, págs. 3225-3237.
- [49] Richard D. Harcourt. "The Pauling 3-electron bond: A recommendation for the use of the Linnett structure". *J. Chem. Educ.* (1985), Vol. 62, pág. 99.
- [50] J. W. Linnett. "A Modification of the Lewis-Langmuir Octet Rule". *J. Am. Chem. Soc.* (1961), Vol. 83, págs. 2643-2653.
- [51] R.D. Harcourt. "Pauling 3-Electron Bonds and Increased Valence Theory for N_2O_4 ". *Qualitative Valence-Bond Descriptions of Electron-Rich Molecules: Pauling 3-Electron Bonds and Increased-Valence Theory*. Vol. 30. Lecture Notes in Chemistry. Springer Berlin Heidelberg, 1982, págs. 125-128.
- [52] Richard D. Harcourt. "The origin of the long N-N bond in N_2O_2 : an ab initio valence bond study". *J. Mol. Struct. THEOCHEM* (1990), Vol. 206, págs. 253-264.
- [53] Bruce W. McClelland, Grete Gundersen y Kenneth Hedberg. "Reinvestigation of the Structure of Dinitrogen Tetroxide, N_2O_4 , by Gaseous Electron Diffraction". *The Journal of Chemical Physics* (1972), Vol. 56, págs. 4541-4545.
- [54] Kunio Kohata, Tsutomu Fukuyama y Kozo Kuchitsu. "Molecular structure of hydrazine as studied by gas electron diffraction". *The Journal of Physical Chemistry* (1982), Vol. 86, págs. 602-606.

- [55] Kolbjoern Hagen, Vladimir Bondybey y Kenneth Hedberg. "Conformational analysis. 5. Molecular structure, composition, trans-gauche energy and entropy differences, and potential hindering internal rotation of gaseous formaldazine as determined by electron diffraction". *Journal of the American Chemical Society* (1977), Vol. 99, págs. 1365-1368.
- [56] T. Vladimiroff. "Ab initio molecular orbital studies of cyclic nitric oxide dimer". *J. Am. Chem. Soc.* (1972), Vol. 94, págs. 8250-8251.
- [57] Richard D. Bardo. "A theoretical prediction of the structure and energy of the metastable symmetric cis-nitric oxide dimer". *J. Phys. Chem.* (1982), Vol. 86, pág. 4658.
- [58] Frank Jensen. *Introduction to Computational Chemistry*. 2.^a ed. John Wiley & Sons, 2007.
- [59] James B. Foresman. *Exploring Chemistry With Electronic Structure Methods*. 2.^a ed. 1996.
- [60] H. H. Michels y J. A. Montgomery. "The electronic structure and stability of asymmetric dinitrogen dioxide (α -N₂O₂)". *J. Chem. Phys.* (1988), Vol. 88, pág. 7248.
- [61] Kiet A Nguyen y col. "Structures, Bonding, and Energetics of N₂O₂ Isomers". *J. Phys. Chem.* (1994), Vol. 98, págs. 10072-10078.
- [62] Jong Keun Park y Hosung Sun. "Theoretical Determination of Geometrical Structures of the Nitric Oxide Dimer, (NO)₂". *Bull. Korean Chem. Soc* (1999), Vol. 20, págs. 1399-1408.
- [63] Kenichi Fukui. "The path of chemical reactions - the IRC approach". *Acc. Chem. Res.* (1981), Vol. 14,12, págs. 363-368.
- [64] Giulia de Petris, Fulvio Cacace y Anna Troiani. "Discovery of two high-energy N₂O₂ isomers." *Chem. Commun. (Camb)*. (2004), Vol. 30, pág. 326.
- [65] Thomas Edward Green y Cyril Norman Hinshelwood. "CCXXIV. The catalytic decomposition of nitric oxide at the surface of platinum". *J. Chem. Soc.* (1926), Vol. 129, pág. 1709.

- [66] P. W. Bachman y G. B. Taylor. "Decomposition of Nitric Oxide by Platinum at Elevated Temperatures and its Retardation by Oxygen". *J. Phys. Chem.* (1928), Vol. 33,3, págs. 447-455.
- [67] J.W. Hightower y D.A. Van Leirsburg. "Current Status of the Catalytic Decomposition of NO". *The Catalytic Chemistry of Nitrogen Oxides*. Ed. por Klimisch, Richard L. y Larson, John G. Springer US, 1975, págs. 63-93.
- [68] Michael Faraday. "Experimental Researches in Electricity. Sixth Series". *Philos. Trans. R. Soc. London* (ene. de 1834), Vol. 124, págs. 55-76.
- [69] Irving Langmuir. "The mechanism of the catalytic action of platinum in the reactions $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ and $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ ". *Trans. Faraday Soc.* (1922), Vol. 17, págs. 621-654.
- [70] Iwamoto, Masakazu y Hamada, Hideaki. "Removal of nitrogen monoxide from exhaust gases through novel catalytic processes". *Catal. Today* (1991), Vol. 10, págs. 57-71.
- [71] BrodÉn, G. y col. "Synchrotron radiation study of chemisorptive bonding of CO on transition metals-Polarization effect on Ir(100)". *Surf. Sci.* (1976), Vol. 59, págs. 593-611.
- [72] George Blyholder. "Molecular orbital view of chemisorbed carbon monoxide". *J. Phys. Chem. A* (1964), Vol. 68, págs. 2772-2777.
- [73] Lester Andrews y Angelo Citra. "Infrared Spectra and Density Functional Theory Calculations on Transition Metal Nitrosyls. Vibrational Frequencies of Unsaturated Transition Metal Nitrosyls". *Chem. Rev.* (2002), Vol. 102, págs. 885-912.
- [74] *Handbook of Chemistry and Physics*. 84.^a ed. 2003-2004.
- [75] W.R. Moser. "Fundamental Approaches to the Decomposition of Nitric Oxide: The Transition Metal Dinitrosyl Model". *The Catalytic Chemistry of Nitrogen Oxides*. Ed. por Klimisch, Richard L. y Larson, John G. Springer US, 1975, págs. 33-44.

- [76] Ward, Thomas R, Hoffmann, Roald y Shelef, Mordecai. "Coupling nitrosyls as the first step in the reduction of NO on metal surfaces: the special role of rhodium". *Surf. Sci.* (1993), Vol. 289, págs. 85-99.
- [77] Roald Hoffmann y Robert B. Woodward. "Conservation of orbital symmetry". *Accounts of Chemical Research* (1968), Vol. 1, págs. 17-22.
- [78] Ramprasad, R. y col. "Cu-Dinitrosyl Species in Zeolites: A Density Functional Molecular Cluster Study". *J. Phys. Chem. B* (1997), Vol. 101, págs. 6903-6913.
- [79] Duarte, Hélio A. y Salahub, Dennis R. "NO/Ni, NO/Ni₂, and (NO)₂/Ni₂ Interactions. A Density Functional Study". *J. Phys. Chem. B* (1997), Vol. 101, págs. 7464-7471.
- [80] Miyamoto, Akira y col. "Comparative Investigation on the Adsorption Properties of Precious Metal Clusters toward NO: A Density Functional Study". *J. Phys. Chem. B* (2000), Vol. 104, págs. 5110-5117.
- [81] Donald B. Boyd y Kenny B. Lipkowitz. "Molecular mechanics: The method and its underlying philosophy". *J. Chem. Educ.* (1982), Vol. 59, pág. 269.
- [82] Errol G. Lewars. *Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*. 2.^a ed. Springer, 2010.
- [83] Fernando Cortes Grabriel Cuevas. *Introducción a la Química Computacional*. Fondo de cultura económica, 2003.
- [84] Ira Levine. *Química Cuántica*. Wiley, 1999.
- [85] Max C. Holthausen Wolfram Koch. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. 2.^a ed. Wiley, 2001.
- [86] S. M. Blinder. "Basic Concepts of Self-Consistent-Field Theory". *American Journal of Physics* (1965), Vol. 33, págs. 431-443.
- [87] J. C. Slater. "The Self Consistent Field and the Structure of Atoms". *Phys. Rev.* (1928), Vol. 32, págs. 339-348.
- [88] J. C. Slater. "Note on hartree's method [5]". *Phys. Rev.* (1930), Vol. 35, págs. 210-211.

- [89] Linus Pauling y Jr E. Bright Wilson. *Introduction to Quantum Mechanics, with applications to Chemistry*. Dover, 1935, pág. 250.
- [90] John C. Schug. *Introductory Quantum Chemistry*. Holt, Rinehart y Winston, INC., 1972, págs. 150-154.
- [91] Frank J. Bockhoff. *Elements of Quantum Theory*. 2.^a ed. Addison-Wesley, 1976, págs. 247-251.
- [92] Adrew R. Leach. *Molecular Modeling. Principles and Aplications*. 2.^a ed. Prentice Hall, 2001.
- [93] C. C J Roothaan. "New developments in molecular orbital theory". *Rev. Mod. Phys.* (1951), Vol. 23, págs. 69-89.
- [94] Clarence Zener. "Analytic Atomic Wave Functions". *Phys. Rev.* (1930), Vol. 36, págs. 51-56.
- [95] J. C. Slater. "Atomic Shielding Constants". *Phys. Rev.* (1930), Vol. 36, págs. 57-64.
- [96] D. R. Hartree. "The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part II. Some Results and Discussion". *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* (1928), Vol. 24, págs. 111-132.
- [97] Purcel & Kotz. *Inorganic Chemistry*. W.B.Saunders Company, 1977.
- [98] M Krauss y W J Stevens. "Effective Potentials in Molecular Quantum Chemistry". *Annual Review of Physical Chemistry* (1984), Vol. 35, págs. 357-385.
- [99] Gernot Frenking y col. "Pseudopotential Calculations of Transition Metal Compounds: Scope and Limitations". *Rev. Comput. Chem.* Reviews in Computational Chemistry (1996), Vol. 8, ed. por Kenny B. Lipkowitz y Donald B. Boyd, pág. 63.
- [100] Thomas R Cundari y col. *Reviews in Computational Chemistry, II*. Vol. 3. 11. 1997, págs. 1-527.
- [101] Xuefei Xu y Donald G. Truhlar. "Performance of effective core potentials for density functional calculations on 3d transition metals". *J. Chem. Theory Comput.* (2012),

- Vol. 8, págs. 80-90.
- [102] Kieron Burke y Lucas O. Wagner. "DFT in a nutshell". *Int. J. Quantum Chem.* (2013), Vol. 113,2, págs. 96-101.
- [103] Joseph Ivanic, Michael W Schmidt y Brian Luke. "High-level theoretical study of the NO dimer and tetramer: has the tetramer been observed?" *J. Chem. Phys.* (2012), Vol. 137,21, pág. 214316.
- [104] Branko S. Jursic y Zoran Zdravkovski. "Theoretical investigation of cis- and trans-nitric oxide dimers with ab initio and density functional Gaussian-type orbital approach". *Int. J. Quantum Chem.* (1995), Vol. 54,3, págs. 161-166.
- [105] Remedios González-Luque, Manuela Merchán y Björn O. Roos. "A theoretical determination of the dissociation energy of the nitric oxide dimer". *Theor. Chim. Acta* (1994), Vol. 88,6, págs. 425-435.
- [106] Branko S Jursic. "Theoretical investigation of cis-nitric oxide dimer with hybrid density functional theory methods". *Chem. Phys. Lett.* (1995), Vol. 236, págs. 206-210.
- [107] Yan Zhao y Donald G Truhlar. "Density functionals with broad applicability in chemistry." *Acc. Chem. Res.* (2008), Vol. 41,2, págs. 157-67.
- [108] Yan Zhao y Donald G. Truhlar. "The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other function". *Theor. Chem. Acc.* (2007), Vol. 120, págs. 215-241.
- [109] Mingyang Chen y David A Dixon. "Low-lying electronic states of Ir(n) clusters with n = 2-8 predicted at the DFT, CASSCF, and CCSD(T) levels." *J. Phys. Chem. A* (2013), Vol. 117,17, págs. 3676-88.
- [110] Roman V Tsyshevsky y col. "Theoretical study of ethene hydrogenation reaction on Ir₄ tetrahedral cluster". *Int. J. Quantum Chem.* (2011), Vol. 111,11, págs. 2663-2670.

- [111] M. Dolg y col. "Energy-adjusted abinitio pseudopotentials for the first row transition elements". *The Journal of Chemical Physics* (1987), Vol. 86,2, págs. 866-872.
- [112] D. Andrae y col. "Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the second and third row transition elements". *Theoretica chimica acta* (1990), Vol. 77,2, págs. 123-141.
- [113] D. Andrae y col. "Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the second and third row transition elements: Molecular test for M₂ (M=Ag, Au) and MH (M=Ru, Os)". *Theoretica chimica acta* (1991), Vol. 78,4, págs. 247-266.
- [114] Yi-Lei Zhao y col. "Theoretical evidence for enhanced NO dimerization in aromatic hosts: implications for the role of the electrophile (NO)₂ in nitric oxide chemistry." *J. Am. Chem. Soc.* (2005), Vol. 127,22, págs. 7964-5.
- [115] Anian Cao Sun*, Yueming. "Theoretical Study on the Decomposition of NO via Dimer in the Presence of Cu". *J. Chinese Chem. Soc.* (2003), Vol. 50, págs. 713-716.
- [116] Yuan Zhang y col. "Copper assisted interconversion of NO to N₂O: a quantum chemical study". *J. Mol. Struct. THEOCHEM* (2003), Vol. 623,1-3, págs. 245-251.
- [117] M. J. Frisch y col. *Gaussian09 Revision D.01*. Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [118] K. P. Huber y G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure*. Vol. IV, Constants for Diatomic Molecules. Van Nostrand Reinhold, New York, 1979.
- [119] B. C. Gates. "Supported Metal Clusters: Synthesis, Structure, and Catalysis". *Chemical Reviews* (1995), Vol. 95, págs. 511-522.
- [120] Jian-Nan Feng, Xu-Ri Huang y Ze-Sheng Li. "A theoretical study on the clusters Ir_n with n = 4, 6, 8, 10". *Chemical Physics Letters* (1997), Vol. 276, págs. 334-338.
- [121] Bussai, Chuenchit y col. "The cluster Ir₄ and its interaction with a hydrogen impurity. A density functional study." *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2005), Vol. 7, págs. 2656-2663.
- [122] Ping, Guo y col. "The relativistic density functional investigations on geometries, electronic and magnetic properties of Ir_n (n=1-13) clusters". *Chinese Phys. B* (2010),

- Vol. 19, pág. 083601.
- [123] Anders Snis e Itai Panas. "N₂O₂, N₂O₂⁻ and N₂O₂²⁻: structures, energetics and N-N bonding". *Chem. Phys.* (1997), Vol. 221, págs. 1-10.
- [124] Liu Zhi-Pan, Jenkins Stephen J y King David A. "Why is silver catalytically active for NO reduction? A unique pathway via an inverted (NO)₂ dimer." *J. Am. Chem. Soc.* (2004), Vol. 126, págs. 7336-7340.
- [125] C.N.R. Rao y G. Ranga Rao. "Nature of nitrogen adsorbed on transition metal surfaces as revealed by electron spectroscopy and cognate techniques". *Surf. Sci. Rep.* (1991), Vol. 13, págs. 223-263.
- [126] Xunlei Ding y col. "Theoretical study of molecular nitrogen adsorption on Au clusters". *J. Mol. Struct. THEOCHEM* (2005), Vol. 755, págs. 9-17.
- [127] Xiurong Zhang y col. "Theoretical study of molecular nitrogen adsorption on Wn clusters". *J. Mol. Struct. THEOCHEM* (2008), Vol. 867, págs. 17-21.
- [128] Shuang Zhao y col. "Density functional study of molecular nitrogen adsorption on gold-copper and gold-silver binary clusters". *J. Mol. Model.* (2014), Vol. 20, págs. 24-30.
- [129] Frank Weinhold. *Discovering Chemistry with Natural Bond Orbitals*. Wiley, 2012.
- [130] Eric D. Glendening, Clark R. Landis y Frank Weinhold. "Natural bond orbital methods". *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* (2012), Vol. 2, págs. 1-42.
- [131] Frank Weinhold. "Natural bond orbital analysis: A critical overview of relationships to alternative bonding perspectives". *J. Comput. Chem.* (2012), Vol. 33, págs. 2363-2379.
- [132] Alan E Reed, Larry A Curtiss y Frank Weinhold. "Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint". *Chem. Rev.* (1988), Vol. 88, págs. 899-926.

- [133] Frank Weinhold. "Chemical Bonding as a Superposition Phenomenon". *J. Chem. Educ.* (1999), Vol. 76, pág. 1141.