



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

Estudio Teórico de las Propiedades
Electrónicas y Estructurales de Sistemas
Metal Ligante: FeO_2 y Fe_2O_2 .

Tesis

que para obtener el título de:

QUIMICO

presenta:

Alfonso Tlatoani García Sosa



México, D. F.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

27/18/18

1999

9
2ej



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

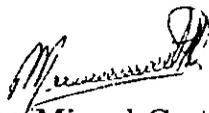
Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado Asignado:

Presidente	Prof. Francisco Miguel Castro Martínez
Vocal	Prof. Carlos Amador Bedolla
Secretario	Prof. Fernando Colmenares Landín
1er. Suplente	Prof. Gustavo Tavizón Alvarado
2do. Suplente	Prof. Torvald Germund Axel Höjer Franzen

Departamento de Física y Química Teórica, División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, UNAM.



Dr. Francisco Miguel Castro Martínez



Alfonso Tlatoani García Sosa

A mi madre y a mi hermana, por todo el amor

Alguien me habló todos los días de mi vida
Al oído, despacio, lentamente.
Me dijo: ¡vive, vive, vive!
Era la muerte.

Jaime Sabines

If there is anything as inevitable as death itself, such is life.

Índice General

1	Introducción	4
1.1	General	4
1.2	Objetivos	8
2	Antecedentes	10
2.1	Estudios Teóricos	10
2.2	Estudios Experimentales	13
3	Método Computacional	16
3.1	Teoría de Estructura Electrónica	16
3.1.1	Teoría de Hartree-Fock	18
3.1.2	Teoría de Funcionales de la Densidad	23
3.2	Procedimiento	29
3.2.1	Conjunto de Bases	29
3.2.2	Detalles	31
3.2.3	Análisis Vibracional	32
4	Resultados y Discusión	36
4.1	O ₂	36
4.2	FeO ₂	39
4.2.1	Discusión	81
4.3	Fe ₂ O ₂	84
4.3.1	Discusión	105
5	Conclusiones	107

Capítulo 1

Introducción

1.1 General

El hierro es uno de los metales más importantes de la química, ya que está involucrado en una gran diversidad de procesos industriales y biológicos, así como en ciencias de materiales. En particular, las reacciones entre hierro y oxígeno son de gran importancia fundamental y práctica. Éstas se presentan en la oxidación de metales, adsorción en superficies y en sistemas biológicos de transporte y activación de dioxígeno, entre otros.

En este trabajo se presenta un estudio teórico sobre la interacción hierro-oxígeno en los sistemas FeO_2 y Fe_2O_2 que pueda proporcionar información acerca de aspectos estructurales y electrónicos, la cual, a su vez, permita comprender la naturaleza del enlace químico en estos sistemas, además del interés *per se* y básico en el entendimiento de estas especies.

Se emplean métodos de la química computacional, en particular aquellos que se basan en la Teoría de Funcionales de la Densidad, ya que estas técnicas permiten la realización de cálculos del tipo “todos los electrones” en sistemas metal-ligante.

Los cálculos serán pues, de los denominados “a primeros principios” o *ab initio*, que son los necesarios para una descripción exacta de los sistemas mencionados.

Estos sistemas sencillos pueden ser utilizados como modelos, y efectuar así, un análisis de los sistemas que los presentan. Algunos ejemplos son los trabajos realizados sobre las reacciones de átomos de hierro obtenidos por rayo láser sobre una superficie del metal en una atmósfera que contiene oxígeno y argón [1], reacciones de fotooxidación del pentacarbonil hierro [2],

y como modelos de otros sistemas más complejos, tales como las reacciones de oxidación de metales y minerales, procesos de corrosión y activación biológica de dioxígeno [3, 4].

Los estudios sobre pequeños agregados o cúmulos de átomos de hierro con moléculas de interés biológico como O_2 , N_2 , CO , NO y NH_3 han adquirido un papel muy relevante por formar parte de reacciones bioquímicas importantes tales como el transporte y activación de dioxígeno, envenenamiento por gases tóxicos, fijación de nitrógeno y procesos de memoria en el cerebro, entre muchas otras. El estudio de estos sistemas es de enorme interés por los beneficios que conlleva el poder entender y manipular estos procesos trascendentales.

Los sistemas considerados en el presente trabajo pueden tomarse como modelos para estudiar la interacción entre hierro y oxígeno que ocurre en el sistema circulatorio de muchos organismos, al coordinarse la molécula de dioxígeno a un átomo de hierro en el sitio activo de las enzimas hemoglobina y mioglobina presentes en glóbulos rojos y tejidos, respectivamente, y que son responsables del transporte de oxígeno a nivel celular.

En la protoporfirina IX, sitio activo de la hemoglobina, está presente un átomo de hierro coordinado en un plano a cuatro nitrógenos imidazólicos de una estructura macrocíclica de un ligante conjugado tetracoordinado. El ambiente de coordinación del hierro se completa por la coordinación en posición axial de un átomo de azufre de un residuo distal del aminoácido histidina, mismo que forma parte de la proteína que conforma la globina y que provee de un ambiente hidrofóbico englobando el sitio activo hidrofílico. Cuando está presente la molécula de dioxígeno, ésta se coordina completando la esfera octaédrica sobre el metal. La geometría del compuesto formado no está completamente determinada porque los estudios cristalográficos sobre la enzima en solución son difíciles de realizar, además de involucrar incertidumbres grandes en los parámetros estructurales registrados experimentalmente. Existe aún controversia sobre el modo de coordinación, así como de la naturaleza electrónica de este enlace. Parece ser que es crítica la geometría en donde el hierro está coordinado por un sólo oxígeno, al tiempo que existe un ángulo $FeOO$ obtuso, esto es, en simetría C_s . Los valores determinados experimentalmente para la hemoglobina enlazada a dioxígeno tienen un rango de entre 115° y 153° para este ángulo $FeOO$. Además de los factores de coordinación sobre el átomo central, están involucrados los movimientos que tiene la cadena protéica sobre los cuatro centros activos de la enzima, los cuales están sincronizados en un mecanismo colaborativo para la unión y liberación de cuatro moléculas de dioxígeno, el cual fue descrito por Perutz [5]. En adición a estos factores, existe una dependencia del pH y de factores

de disolución del O₂ en la sangre.

El método computacional escogido es el que se considera adecuado para este estudio, ya que provee un nivel de teoría profundo a la vez de ser relativamente económico en el empleo de recursos de cómputo.

La Teoría de Funcionales de la Densidad (TFD o DFT por sus siglas en inglés), se basa en la proposición de teoremas que muestran que la energía de un sistema se puede conocer a través de un funcional de la función para la densidad electrónica, $\rho(\vec{r})$, la cual es una función considerablemente más sencilla que la función de onda, $\psi(x_1, s_1, x_2, s_2, \dots, x_n, s_n)$. Esta teoría propone que existe, además, un método variacional para encontrar a $\rho(\vec{r})$.

Los sistemas a estudiar son de alta correlación electrónica, esto es, que además de contener muchos electrones, en ellos ocurren interacciones electrónicas complejas y difíciles de describir, lo que dificulta enormemente su estudio mediante técnicas *ab initio* convencionales del tipo Hartree-Fock. El método de cálculo empleado hace uso de TFD para describir las interacciones de intercambio y correlación electrónica. Esto permite realizar cálculos sobre estos sistemas al no haber un escalonamiento alto en el tiempo de cálculo y que podría significar aumentos prohibitivos del mismo. El tipo de métodos a emplear ha probado ser el más adecuado para la descripción de sistemas en los que participan metales de transición. En general, los métodos basados en TFD tienen una amplia y creciente gama de aplicaciones en química, ya que permiten estudiar con precisión (0.2 eV o 4 kcal/mol [6]) sistemas difíciles de calcular con métodos tradicionales. Un ejemplo de este tipo de sistemas son los compuestos formados por metales de transición, y cúmulos de ellos, con ligantes diversos. En el presente trabajo, se efectuaron este tipo de cálculos sobre sistemas que poseen 41, 42, 43, 67, 68 y 69 electrones.

Se ha reportado [7] que la molécula de O₂ libre presenta un orden de enlace de 2.0, una distancia internuclear de 1.20741 Å, una entalpía de disociación de 118 kcal/mol (494 kJ/mol) y una frecuencia de vibración de 1,590 cm⁻¹. La descripción de esta molécula que da la teoría de orbitales moleculares es consistente con los resultados mencionados, al proponer que la molécula tiene 10 electrones en orbitales moleculares de enlace y 6 en orbitales moleculares de anti-unión, produciendo un orden de enlace de 2 entre los átomos de oxígeno, y explicando el paramagnetismo observado para ella.

En la interacción del O₂ con hierro, se puede anticipar la participación de enlaces direccionales causados por orbitales 3d del Fe, y orbitales moleculares π_{u_x} , π_{u_y} , $\pi_{g_x}^*$ y $\pi_{g_y}^*$ del dióxígeno. Estos son los principales orbitales involucrados en la formación de enlaces, ya que tanto los orbitales atómicos

s y moleculares σ de los oxígenos como los orbitales internos (de periodos con $n < 3$) del hierro no interaccionan tanto entre ellos y permanecen con características más del orden atómico.

Los orbitales atómicos d, se consideran localizados al tener regiones angulares y radiales definidas para las que es alta su densidad de probabilidad electrónica. Este comportamiento se presenta en distancias del orden de 3 Å . Los orbitales atómicos de tipo s no tienen dependencia angular, (son esféricamente simétricos), y tienen la particular característica de poseer una densidad de probabilidad no nula en el núcleo del átomo, además de estar deslocalizados.

En los metales de transición ocurre un acercamiento entre las energías de los orbitales nd y $n+1s$. El juego entre las distintas ocupaciones electrónicas en orbitales $4s$ o $3d$ en el hierro conduce a diferentes tipos de enlace que se pueden identificar tanto por las distancias internucleares que proveen, como por los ángulos formados, órdenes de enlace, frecuencias de vibración, análisis poblacional (ocupación electrónica por átomo por orbital), entre otras propiedades físicas y químicas.

Existe en estos sistemas un delicado balance entre magnetismo y enlace químico, y entre la penetrabilidad y deslocalización de los orbitales s y la localización de orbitales d y de los orbitales moleculares $\pi_{u_{xy}}$ y $\pi_{g_{xy}}^*$ del O_2 .

En el bulto de hierro, la distancia interatómica Fe-Fe es de 2.48 Å . El dímero de Fe_2 presenta una distancia internuclear de 2.20 Å . Esta distancia concuerda con la idea del enlace metálico (hibridación que incluye orbitales s deslocalizados) e involucra la participación de orbitales $3d$ localizados con mayor probabilidad de densidad electrónica en la región de los 3 Å , y $4s$, más penetrantes, con mayores posibilidades de participación en enlaces a distancias menores y mayores a ésta.

Es notable apreciar que la teoría de funcionales de la densidad permite alcanzar predicciones sobre propiedades químicas directamente mensurables, tales como el potencial de ionización, y la afinidad electrónica al tomar en cuenta las ecuaciones de Fukui y los conceptos desarrollados por Pearson sobre la relación entre su teoría de ácidos y bases blandos y duros y el potencial químico.

1.2 Objetivos

Se realizaron cálculos que incluyen efectos de la energía de correlación para la descripción de sistemas de Fe con O₂ y se compararon estos resultados con los obtenidos utilizando otros niveles de teoría en sistemas relacionados.

El comportamiento o carácter del sistema se inferirá (haciendo uso de ciertas consideraciones, hipótesis y modelos) a partir de la naturaleza electrónica y de los parámetros estructurales calculados. En general, se pueden generar discusiones y alcanzar conclusiones válidas acerca de :

- El modo de coordinación metal-ligante, M-L.

Un criterio de energía total determinará los sitios preferentes para la unión o captura del ligante por el metal. El cálculo producirá resultados acerca de la distancia de unión metal-ligante, así como los cambios en la estructura electrónica en cada uno de ellos por efecto de este proceso.

- Transferencias de carga.

Estas transferencias involucran donación ligante-metal y retrodonación metal-ligante. Este tipo de discusión se efectúa a través del análisis de población de Mulliken, el cual proporciona las poblaciones electrónicas, del tipo s, p, o d, para cada uno de los átomos en el sistema M π -L. La intensidad de la transferencia de carga se puede relacionar directamente con la intensidad de la unión M-L y con el debilitamiento del enlace intraligante que se observa en corrimientos negativos de las frecuencias de vibración del ligante.

- Análisis vibracional harmónico.

Este análisis permite caracterizar modos, frecuencias e intensidades de vibración que son comparables con las determinaciones experimentales y producen información acerca del enlace químico y de varios de los posibles mecanismos de reacción de las especies.

- Análisis de Orbitales Moleculares.

Se consideraron en particular, los orbitales moleculares de frontera (de los orbitales moleculares ocupados de mayor energía y los desocupados de menor energía, denominados HOMO y LUMO, respectivamente);

el cual generará información acerca de la naturaleza de los enlaces químicos y reactividad de las especies en estudio.

Capítulo 2

Antecedentes

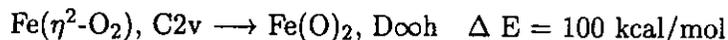
2.1 Estudios Teóricos

Los sistemas FeO_2 , FeO_2^- y Fe_2O_2 se han estudiado desde el punto de vista teórico empleando diferentes métodos. La asignación de estados basales (aquellos estados con menor energía total para cada molécula) y la determinación de estructuras de equilibrio (mínimos en la superficie de energía, proceso que recibe el nombre de optimización de geometría) correctas depende fuertemente del nivel de teoría y conjunto de bases empleados.

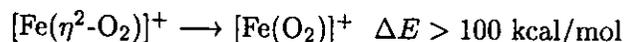
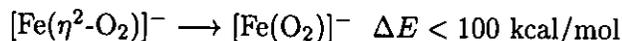
Las figuras 4.2 y 4.15 en las páginas 40 y 85, muestran las posibles estructuras para las series de compuestos FeO_2 y Fe_2O_2 , respectivamente. En ambas figuras se incluye la nomenclatura en uso. Se utilizaron las reglas de nomenclatura para complejos metálicos, donde las especies entre paréntesis son ligantes del átomo metálico central, el prefijo η con superíndice indica el número de centros del ligante unidos al átomo metálico central. Esto es, η^1 se refiere a un átomo del ligante unido al metal, mientras que dos átomos del ligante L unidos al átomo central recibirían la nomenclatura de $\eta^2\text{-L}$. Otra regla es nombrar a los ligantes que funcionan como puentes entre dos átomos metálicos con el prefijo μ .

Para las moléculas FeO_2 se han realizado cálculos a nivel semiempírico, dentro de la aproximación MINDO (Moderate Intermediate Neglect of Differential Overlap) modificado [8] donde se reporta un estado basal OFeO , ($\angle\text{OFeO} = 180^\circ$), simetría $D_{\infty h}$, 3A . Asimismo, se reporta que el isómero más estable para el anión FeO_2^- es el $[\text{Fe}(\text{O})_2]^-$, 6A , con simetría C_{2v} . También reportan una energía de activación (diferencia de energías totales) de 100 kcal/mol para la disociación del enlace O-O a partir de la especie con

estructura $\text{Fe}(\eta^2\text{-O}_2)$, C_{2v} para formar la variedad $\text{Fe}(\text{O})_2$, $\text{D}_{\infty h}$. Esto es, para la reacción:



Dado el valor tan elevado de energía para esta reacción, además de los valores en el mismo orden de magnitud para las reacciones siguientes,



los autores concluyen que los átomos de hierro aislados no catalizan la disociación de la molécula de dióxígeno, y sugieren que la adsorción disociativa sobre superficies de hierro debe ocurrir en lugares donde el O_2 interactúe con varios átomos de hierro.

Estos autores afirman que un aumento en la carga negativa en el complejo disminuye esta energía y lo contrario ocurre para el caso del aumento en la carga positiva.

Por otro lado, se han obtenido resultados empleando el nivel de teoría Hartree Fock usando orbitales tipo Slater STO-3G* [9], los cuales indican que el isómero $\text{Fe}(\text{O})_2$, ${}^7\text{A}$, con simetría C_{2v} es el más estable. Cabe mencionar que tomaron en consideración pocos estados electrónicos.

Lyne et al. [2] publicaron estudios empleando un programa con el método LCAO-HFS de Baerends *et al*, con corrección local de Vosko para la energía de correlación, y correcciones no locales de Becke para la energía de intercambio y de Perdew para la energía de correlación, en varios estados electrónicos singuletes y tripletes de FeO_2 . Sus resultados indicaron que las formas de dióxidos insertados o dioxo ${}^3\text{B}$ eran estados más profundos que las formas peroxo (Fe-O_2^-).

Estudios recientes por Bauschlicher, Chertihin y colegas [1](usando TFD con el funcional B3LYP y el conjunto de primitivas de Wachters contraídas [8s 4p 3d] para el átomo de Fe y el conjunto de bases 6-311+G(2df) para los átomos de oxígeno) sobre varios productos FeO_2 tripletes y quintupletes dieron como resultado un estado basal ${}^3\text{B}$, OFeO , con simetría C_{2v} .

Solà et al, publicaron un artículo [10] sobre un estudio a primeros principios con bases TZV* y MIDI* en los sistemas FeO_2 y FeO_2^- . Al nivel de teoría llamado Hartree-Fock irrestringido, encontraron como estado más estable al dióxido insertado lineal, ${}^3\text{B}_1$ con simetría $\text{D}_{\infty h}$ (notación C_{2v} de subgrupo). Al incluir energía de correlación por medio de métodos MP2 (perturbación de Møller/Plesset de segundo orden) y CCSD(T) (interacción

Método	Estado basal
MINDO [8]	Fe(η^1 -O ₂), D ∞ h, M=3
HF/STO-3G* [9]	Fe(O) ₂ , C2v, M=7
DFT-STO [2]	Fe(O) ₂ , C2v o D ∞ h, M=3
DFT-B3LYP [1]	Fe(O) ₂ , C2v, M=3
MP2,CCSD(T)[10]	Fe(O) ₂ , C2v, M=1

Tabla 2.1: Comparación entre los diferentes estados basales para la serie de compuestos FeO₂ reportados en la literatura.

de configuraciones con excitaciones sencillas, dobles y triples) obtuvieron el estado ¹A, dióxido insertado con simetría C2v, como el de menor energía. Para la serie FeO₂⁻, el estado ⁶A_{2g} del dióxido lineal insertado (en notación de subgrupo D_{4h}) es el basal de acuerdo con los tres niveles de teoría que emplearon.

A manera de resumen, se presenta la tabla 2.1 con los estados basales obtenidos por los métodos mencionados.

Un estudio ab initio reciente indicó que para la serie de compuestos FeC₂ y FeC₂⁻ los estados electrónicos ⁷A₂ y ⁶B₂, con simetría C2v son los respectivos estados basales [11].

Para los sistemas Fe₂N₂ se ha observado [12] (también ver [13]) que el estado basal es la especie con estructura lineal y multiplicidad 7, mientras que una especie con estructura tetraédrica distorsionada se encuentra a 4.0 y 14.3 kcal/mol, a niveles de teoría local y con aproximación de gradiente generalizado (GGA) respectivamente, por encima de este estado.

El enlace N-N está moderadamente alterado en el estado basal, pero fuertemente activado en el modo tetraédrico. Este enlace disminuye de un valor de 2.6 Å en el estado basal a uno de 1.5 Å en la especie tetraédrica, debilitamiento que se evidencia en la disminución de la frecuencia de vibración de 2,148 a 1,496 cm⁻¹ y en el aumento en las distancias de enlace de equilibrio de 1.14 y 1.24 Å para la misma comparación. Compárense estos valores con el orden de enlace de 3.0, frecuencia de vibración de 2,359 cm⁻¹ y distancia internuclear de 1.095 Å para la molécula de N₂ libre.

Al nivel GGA de teoría la energía de unión en el Fe₂N₂ es de 15 kcal/mol a comparación de las 9 kcal/mol en el enlace FeN₂. En el estado basal la retrodonación π es de 0.31 electrones, en tanto que la transferencia de carga total del Fe₂ al N₂ es de tan sólo 0.005 unidades. El contraste es evidente al considerar la situación en el modo tetraédrico donde la transferencia de carga total del fragmento Fe₂ al N₂ es de 0.45 electrones, produciendo así una

especie N-N más activada.

2.2 Estudios Experimentales

Desde el punto de vista experimental, se han hecho posibles los estudios sobre las reacciones entre átomos de hierro con O_2 y O_2^- .

Estudios realizados por espectroscopía de aislamiento en matriz indicaron que la estructura con dióxígeno unido lateralmente a un átomo de hierro (C_{2v}) era la especie más estable para la serie FeO_2 [14].

El estudio DFT mencionado líneas arriba de Chertihin y Bauschlicher fue complementado por el estudio de espectroscopía en el infrarrojo en matriz de los productos de la reacción entre átomos de hierro vaporizados por láser y oxígeno molecular en argón [1]. Las absorciones definidas en el infrarrojo a frecuencias de 1204.5 y 945.8 cm^{-1} fueron asignadas al estado $FeOO\ ^3A_1$, ∞v . Aquella a 797.1 cm^{-1} correspondería al estado $OFeO$ insertado $C_{2v}\ ^3B_1$, mientras que la que se presenta a 956.0 cm^{-1} , fue relacionada con el estado $Fe(O_2)$ (coordinación lateral o η^2) 5A_1 .

Finalmente, un estudio reciente por espectroscopía de fotoelectrón [15] sugirió que el FeO_2 y FeO_2^- poseen estructuras similares y que existe un pequeño cambio de ángulo entre ambos. Además, las intensidades fuertes parecen demostrar que los estados aniónico y neutro difieren en tan sólo un espín orbital. Mediante el mencionado estudio se encuentra un valor (experimental) de 2.349 eV para la afinidad electrónica.

La espectroscopía de fotoelectrón, o PES por sus siglas en inglés, consiste en la medición de las energías cinéticas de fotoelectrones emitidos al incidir un haz de luz monocromática sobre una muestra gaseosa de un compuesto. Si la luz posee la energía suficiente, botará a un electrón dado de la molécula (presumiblemente del HOMO). La energía cinética del fotoelectrón será igual a la diferencia entre la energía del fotón incidente ($h\nu$) y la energía necesaria para arrancar al electrón de la molécula, es decir, su potencial de ionización.

El estudio citado concluye que, dado que tanto Fe como O_2 tienen valores bajos de afinidad electrónica, el valor tan alto para el compuesto no puede deberse a estructuras con modos de coordinación lateral $Fe(O_2)$, o terminal $FeOO$ lineal o angular.

Estos resultados sugieren la posibilidad de un estado $Fe(O)_2$, de dióxido insertado, como una especie estable y responsable del valor de afinidad electrónica alto.

A pesar de su relevancia, ninguno de los estudios mencionados reporta información concluyente sobre las estructuras electrónica y geométrica de los estados basales de las series de compuestos FeO_2 y FeO_2^- . De la misma manera, existen muy pocos estudios sobre sistemas Fe_nO_2 , con n mayor a 1.

Existen enzimas encargadas de la activación de dioxígeno en los sistemas biológicos. Éstas pueden contener el conocido cofactor Fe-porfirina que se presenta en los grupos hemo de enzimas tales como la hemoglobina o el citocromo P450.

Existen cálculos sobre sistemas Fe-porfirinas de diferente tipo. Para una revisión de los resultados de 1983 a 1994 se puede consultar el artículo de Bytheway y Hall [16]. Recientemente se publicó un artículo [17] sobre cálculos DFT para estados de espín de energía profunda en sistemas de hierro(II)porfina.

Incluso existe una publicación sobre estudios con funcionales de la densidad de complejos hierro-porfirina [4].

Al incluir un ambiente de ligantes sobre el átomo de hierro central tal como lo es la porfirina (estructura con cuatro átomos de nitrógeno donadores de pares electrónicos, en un anillo conjugado), es posible estabilizar el ambiente $\text{FeP}(\eta^1\text{-O}_2)$, Cs, donde P es el ligante porfirina. Los autores de este trabajo utilizan DFT en el formalismo de Kohn y Sham, con funcionales locales para la densidad-espín con correcciones por gradiente. Incluyen explícitamente en el cálculo sólo a los electrones de valencia, y su interacción con los electrones internos, o corazas iónicas se describe a través de un pseudopotencial *ab initio*. La optimización de geometría la realizaron usando dinámica molecular, calculando después la energía por el método DFT.

Cabe mencionar que el estudio en esta tesis comprende explícitamente a todos los electrones, orbitales ocupados y virtuales, además de realizar la optimización de geometría por un método más preciso (DFT). Se realizaron intentos por convergir este tipo de sistemas con la metodología computacional empleada, pero resultaron extremadamente caros en tiempo de máquina. Al desarrollarse programas de cómputo que realizan operaciones corriendo en "paralelo" en varios procesadores a la vez, la misma metodología exigente puede ser implementada en el cálculo de estos sistemas.

Resultados recientes [3] indican que existen otros centros de catálisis que no involucran esta especie, tales como el que contiene dos átomos de hierro en la enzima metano-monooxigenasa (MMO). Se ha propuesto que la especie intermedia clave en la oxidación consista de un grupo $\text{Fe}_2^{\text{IV}}\text{O}_2$ en forma de diamante como parte central en las enzimas MMO y otras del tipo no-hemo con grupos dihierro como la ribonucleótido reductasa y desaturasa de ácidos

grasos. En estos trabajos se presenta que este centro tiene un enlace corto de cada átomo de hierro con un sólo oxígeno con distancia de 1.77 Å y una distancia Fe-Fe de 2.46 Å, obtenidos por medio de análisis de estructura fina de absorción de rayos X extendida y de Mössbauer.

Estos estudios caracterizan una especie con dos puentes de oxígeno entre ambos hierros altos en estado de oxidación, $\text{Fe}_2^{IV}(\mu\text{-O})_2$. La distancia corta de 2.7 Å en el enlace Fe-Fe no se observa en otras proteínas dihierro, sin embargo, en las proteínas Fe-S la distancia de 2.7 Å entre Fe-Fe es común. Estas distancias son consistentes con una estructura con dos puentes monoatómicos entre los átomos de hierro, en forma de diamante. Hay antecedentes de tales centros $\text{M}_2(\mu\text{-O})_2$ (M=metal) en forma de diamante en compuestos sintéticos, así como en el complejo liberador de O_2 en el fotosistema II, donde las distancias metal-metal varían entre los 2.5 Å y los 2.9 Å. Este hallazgo abre toda una nueva perspectiva y propone nuevas teorías en el estudio de la activación del dioxígeno en sistemas biológicos.

En el presente estudio teórico de la serie de compuestos Fe_2O_2 , se consideró especies rombo centrosimétricas como ésta.

Capítulo 3

Método Computacional

3.1 Teoría de Estructura Electrónica

El cálculo, a primeros principios, de los estados electrónicos de sistemas metal-ligante que involucran metales de transición es un problema de frontera en la química cuántica computacional. Por ejemplo, es difícil efectuarlo mediante técnicas del tipo Hartree-Fock más interacción de configuraciones (HF+CI), ya que a este nivel de teoría el cálculo requeriría de un tiempo computacional, en la mayoría de las ocasiones, prohibitivo.

En esta investigación se emplean técnicas que hacen uso de la TFD cuyos resultados son de calidad comparable, y en algunos casos mejores, que los obtenidos mediante la teoría de Hartree-Fock.

Por otra parte, los cálculos TFD requieren de un esfuerzo computacional mucho menor que el requerido por los cálculos HF+CI. Las técnicas TFD son, pues, las más apropiadas para el estudio de este tipo de sistemas.

En particular, la realización de este trabajo requiere del mejor nivel de teoría y de los más eficaces algoritmos numéricos disponibles dentro de las técnicas de funcionales de la densidad.

Entre los factores relevantes que hacen que DFT sea interesante para su aplicación al estudio de sistemas moleculares y problemas químicos están que

- La teoría incluye correlación dinámica, y por ello se puede esperar que produzca resultados de gran precisión.
- El método se aplica tanto a sistemas covalentes, iónicos o metálicos.
- Implementado en programas como DGauss o deMon, el método escala

en N^3 (donde N es el número de funciones de bases), y por ello se pueden tratar sistemas grandes.

Cualquier problema de estructura electrónica de la materia está cubierto por la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo. En algunos casos, sin embargo, se puede utilizar una ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, la cual no toma en cuenta las interacciones dependientes del tiempo en ciertos casos de átomos y moléculas. Para un sistema atómico o molecular aislado de n electrones en la aproximación de Born-Oppenheimer no-relativista, ésta está dada por

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (3.1)$$

donde E es la energía electrónica, $\psi(\vec{x}_1, s_1, \vec{x}_2, s_2, \dots, \vec{x}_n, s_n)$ es la función de onda y \hat{H} es el operador hamiltoniano.

Dado que se utiliza la aproximación de Born-Oppenheimer (consideración de que los núcleos son miles de veces más pesados que los electrones y por ello se espera que se muevan muy lentamente en comparación con los electrones), el operador hamiltoniano no contiene términos de energía cinética nuclear. De manera similar, no se incluyen interacciones entre todos los momentos magnéticos debido a los movimientos de núcleos y electrones. Además, no se toma en cuenta el hecho de que una partícula en movimiento experimenta un cambio en su masa debido a efectos relativistas, debido a que estos efectos tienen mayor trascendencia en átomos más pesados (cuyos electrones tienen velocidades más elevadas). El operador hamiltoniano molecular es, pues

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{\mu=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_{\mu}}{r_{\mu i}} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.2)$$

donde los índices i y j corren hasta n electrones, y el índice μ corre hasta los N núcleos.

La energía de repulsión nuclear V_{nn} es

$$V_{nn} = \sum_{\mu=1}^{N-1} \sum_{\nu=\mu+1}^N \frac{Z_{\mu} Z_{\nu}}{r_{\mu\nu}} \quad (3.3)$$

3.1.1 Teoría de Hartree-Fock

En el método de Hartree-Fock, la función de onda es un producto antisimétrico de funciones de orbitales-espín monoeléctricas. Una manera de garantizar este producto antisimétrico es usar un determinante de Slater. Para el caso molecular, el que nos ocupa, la función de onda de prueba (ψ) está formada por orbitales-espín moleculares (ϕ_i), los cuales están formados a su vez, por combinaciones lineales de orbitales atómicos centrados en los núcleos (χ_j). Esto es,

$$\phi_i = \sum_j c_{ji} \chi_j \quad (3.4)$$

Algunas moléculas en sus estados basales pueden ser representadas por funciones de onda monodeterminantales con electrones de espines apareados ocupando orbitales moleculares idénticos. En este caso, estaremos hablando de un sistema de capa cerrada. El determinante de Slater para tal sistema es

$$\begin{aligned} \psi_{HF} &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{x}_1) & \phi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \phi_n(\mathbf{x}_1) \\ \phi_1(\mathbf{x}_2) & \phi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \phi_n(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{x}_n) & \phi_2(\mathbf{x}_n) & \cdots & \phi_n(\mathbf{x}_n) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \det [\phi_1 \phi_2 \cdots \phi_n] \end{aligned} \quad (3.5)$$

donde \mathbf{x}_i es lo mismo que \vec{x}_i, s_i .

Ecuaciones de Hartree-Fock

Método del Campo Auto-Consistente de OM de CLOA

Al tener escrito un operador hamiltoniano y construida una función de onda de prueba para un sistema, procedemos ahora a emplear el método de variación lineal. Esencialmente, este método se basa en minimizar el valor esperado para la energía (la cual se escribe en la ecuación 3.6), al variar parámetros específicos. Esto gracias a que $\overline{E} = \langle E \rangle$ es mayor o igual a la energía del sistema.

$$\overline{E} = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \quad (3.6)$$

Para el caso restringido de una función de onda monodeterminantal de capa cerrada, el método variacional conduce a

$$\hat{F}\phi_i = \epsilon_i\phi_i \quad (3.7)$$

Estas ecuaciones se conocen como ecuaciones de Hartree-Fock, y el operador \hat{F} se le llama operador de Fock. La fórmula de \hat{F} es

$$\hat{F}(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{\mu} \frac{Z_{\mu}}{r_{\mu 1}} + \sum_{j=1}^n (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \quad (3.8)$$

donde los símbolos \hat{J}_j y \hat{K}_j representan operadores relacionados con los operadores $\frac{1}{r_{ij}}$ en el hamiltoniano \hat{H} .

\hat{J}_j se llama el operador coulombico pues lleva a términos de energía correspondientes a repulsiones entre nubes electrónicas estáticas. Este operador se escribe explícitamente como

$$\hat{J}_j = \int \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(2) d\tau(2) \quad (3.9)$$

\hat{K}_j lleva en última instancia a la producción de integrales de intercambio, de ahí que se le conozca como operador de intercambio. Se le puede escribir explícitamente junto con la función sobre la que opera, de la forma

$$\hat{K}_j\phi_i(1) = \int \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(2) d\tau(2) \phi_j(1) \quad (3.10)$$

Nótese el intercambio de índice que ocurre en la ecuación 3.10. Se puede notar que la expresión (usando notación de bra-ket)

$$\langle \phi_i | \hat{F} | \phi_i \rangle = \epsilon_i \quad (3.11)$$

lleva a integrales como

$$\begin{aligned} \langle \phi_i | \hat{J}_j | \phi_i \rangle &= \langle \phi_i(1) \phi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_i(1) \phi_j(2) \rangle \\ &= J_{ij} \end{aligned} \quad (3.12)$$

$$\begin{aligned} \langle \phi_i | \hat{K}_j | \phi_i \rangle &= \langle \phi_i(1) \phi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_i(2) \phi_j(1) \rangle \\ &= K_{ij} \end{aligned} \quad (3.13)$$

las que formalmente son los mismos que los términos coulombico y de intercambio para el átomo de helio. Nótese que si los espines asociados con los

orbitales-espín ϕ_i y ϕ_j difieren, K_{ij} debe ser cero. Esto se debe a que las integraciones sobre las coordenadas espaciales y de espín del electrón 1 en la ecuación 3.13 lleva a la integración sobre dos funciones de espín diferentes (y ortogonales).

De la ecuación 3.7 parecería que los orbitales moleculares (OM) ϕ son eigenfunciones del operador de Fock, y que este operador es el mismo operador hamiltoniano. La diferencia importante entre \hat{F} y \hat{H} es que el operador de Fock es en sí una función de los orbitales moleculares ϕ . Ya que el índice de sumatoria j en la ecuación 3.8 incluye al índice i , se necesita conocer a los operadores \hat{J}_i y \hat{K}_i para escribir \hat{F} ; sin embargo, \hat{J}_i y \hat{K}_i involucran a ϕ_i , y esta última es una eigenfunción de \hat{F} . Entonces se requiere conocer a \hat{F} para encontrar los ϕ_i , y se requieren los ϕ_i para conocer \hat{F} .

Para resolver esta intrincación, se emplea un método de iteración en el que primero se hace una estimación inicial de los orbitales moleculares, digamos los OM ϕ . Estos orbitales moleculares se utilizan para construir un operador \hat{F} , el cual en turno, se utiliza para resolver y encontrar los nuevos orbitales moleculares ϕ' . Estos a su vez se utilizan para escribir un nuevo operador de Fock, el cual ahora se usa para encontrar nuevos orbitales moleculares, quienes son empleados para armar un nuevo operador de Fock, y pasos subsecuentes, hasta que no se observe un cambio significativo (especificado) en dos pasos sucesivos del proceso. En este punto, los ϕ' producidos por \hat{F} , son los mismos que los ϕ' que producen los campos colómbicos y de intercambio en \hat{F} . Se dice que las soluciones son entonces autoconsistentes, y se conoce a todo el procedimiento como el método de campo autoconsistente (SCF por sus siglas en inglés).

El significado físico de un eigenvalor ϵ_i se entiende mejor al desarrollar la integral

$$\epsilon_i = \langle \phi_i | \hat{F} | \phi_i \rangle \quad (3.14)$$

con el operador \hat{F} dado por la ec. 3.8, con lo que obtenemos

$$\epsilon_i = \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla_1^2 | \phi_i \rangle - \sum_{\mu} \langle \phi_i | \frac{Z_{\mu}}{r_{\mu 1}} | \phi_i \rangle + \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (3.15)$$

Se pueden juntar los primeros dos términos de la ecuación anterior, los que sólo dependen de la naturaleza de ϕ_i , en un sólo valor esperado de la parte monoeléctronica del hamiltoniano, al que se le representa como H_{ij} . Así obtendremos la siguiente expresión.

$$\epsilon_i = H_{ij} + \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (3.16)$$

La cantidad H_{ij} es la energía cinética más energía de atracción electrón-núcleo promedio para el electrón en ϕ_i .

La suma de las integrales coulombicas y de intercambio en la ec. 3.16 contiene toda la energía de interacción electrónica. Ya que el índice j corre sobre todos los orbitales ocupados, para un valor dado de j , por ejemplo $j = k \neq i$, obtendremos una energía de interacción de $2J_{ik} - K_{ik}$. Esto significa que un electrón en ϕ_i experimenta una interacción con los dos electrones en ϕ_k de

$$2\langle\phi_i(1)\phi_k(2)\left|\frac{1}{r_{12}}\right|\phi_i(1)\phi_k(2)\rangle - \langle\phi_i(1)\phi_k(2)\left|\frac{1}{r_{12}}\right|\phi_k(1)\phi_i(2)\rangle \quad (3.17)$$

El primer término de la ecuación anterior es la repulsión clásica entre un electrón con una nube orbital de carga $|\phi_i|^2$ y dos electrones con nube de carga $|\phi_k|^2$. El segundo término es el de intercambio electrónico que se debe a la naturaleza antisimétrica de la función de onda. Se incluye en la ecuación anterior sólo una vez puesto que el electrón en ϕ_i sólo concuerda en espín con uno de los electrones en el orbital ϕ_k . La ecuación 3.16 se puede aplicar gracias a que hemos restringido nuestra discusión a sistemas de capa cerrada. La sumatoria sobre $2J_{ik} - K_{ik}$ incluye el caso en que $j = i$. En esta situación tendremos una interacción $2J_{ii} - K_{ii}$. Si observamos las ecuaciones 3.12 y 3.13, veremos que $J_{ii} = K_{ii}$, y la energía de interacción queda de J_{ii} . Esta corresponde a la repulsión entre el electrón en ϕ_i (el que estamos calculando) y el otro electrón en ϕ_i . Dado que los electrones deben tener espín contrario, no existe energía de intercambio para esta interacción.

La cantidad ϵ_i se le conoce como energía orbital, o energía monoeléctronica, y se le interpreta como la energía de un electrón en ϕ_i , resultado de su energía cinética, su energía de atracción con los núcleos, y sus energías de repulsión y de intercambio debido a todos los otros electrones en sus nubes de carga $|\phi_j|^2$.

Es importante notar que la suma de las energías orbitales no equivale a la energía total electrónica. Esto es sencillamente porque cada energía orbital para cada electrón contiene las contribuciones de energía cinética, de energía de atracción del electrón con los núcleos, y de energía de interacción entre el electrón en cuestión con todos los otros electrones. Así, la suma de todas las energías orbitales incluye dos veces los términos de interacción

electrónica para cada electrón. La energía electrónica total para el sistema simplemente es la suma de las energías orbitales menos una vez la suma de las interacciones electrónicas (ya que fueron contadas dos veces). Esto es

$$E_{elec} = \sum_{i=1}^n \left[2\epsilon_i - \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \right] \quad (3.18)$$

Al comparar la ec. 3.18 con la ec. 3.16, es evidente que podremos escribir la energía electrónica total como sigue

$$E_{elec} = \sum_{i=1}^n \left[2H_{ii} + \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \right] \quad (3.19)$$

o bien

$$E_{elec} = \sum_{i=1}^n (\epsilon_i + H_{ii}) \quad (3.20)$$

Para obtener la energía total del sistema, le agregaremos a la expresión anterior la correspondiente a la energía de repulsión internuclear para los N núcleos

$$E_{tot} = E_{elec} + V_{nn} \quad (3.21)$$

$$V_{nn} = \sum_{\mu=1}^{N-1} \sum_{\nu=\mu+1}^N \frac{Z_{\mu} Z_{\nu}}{r_{\mu\nu}} \quad (3.22)$$

Energía de Correlación

La energía Hartree-Fock no es tan profunda como la energía verdadera del sistema. La razón matemática para ello es la de que el requerimiento impuesto a la función de onda ψ que sea un sólo determinante es una restricción. Se puede introducir mayor flexibilidad matemática al permitir que ψ contenga varios determinantes. Tal flexibilidad adicional conduce a una mayor disminución de la energía total.

Existe una razón física correspondiente para que la energía HF sea tan alta. Ésta tiene que ver con la independencia de los electrones en una función de onda monodeterminantal. Considérese una función de onda de cuatro electrones (en notación abreviada para determinantes de Slater)

$$\psi = |\phi_1(1)\bar{\phi}_1(2)\phi_2(3)\bar{\phi}_2(4)| \quad (3.23)$$

Los números representan las coordenadas de un electrón, es decir, $\phi_1(1)$ significa $\phi_1(x_1, y_1, z_1)\alpha(1)$ o $\phi_1(r_1, \theta_1, \phi_1)\alpha(1)$. Esto equivale a decir que si escogemos valores para las coordenadas r , θ y ϕ para cada uno de los cuatro electrones y los insertamos en la ecuación 3.23 podremos evaluar cada función y obtener así un determinante de números que pueden ser evaluados para dar un valor numérico para ψ y ψ^2 . El último número (multiplicado por dv) puede tomarse como la probabilidad de encontrar a un electrón en el elemento de volumen alrededor de r_1 , θ_1 , ϕ_1 , a otro electrón simultáneamente en dv_2 en r_2 , θ_2 , ϕ_2 , y sucesivamente. El punto importante es notar que el efecto sobre ψ^2 de una elección particular de r_1 , θ_1 , ϕ_1 no depende de las elecciones de r , θ , ϕ para los otros electrones puesto que la forma de la función de onda es el producto de funciones de coordenadas independientes. Físicamente, esto corresponde a decir que la probabilidad de encontrar a un electrón en dvi_1 en un instante dado, no se ve influenciada por la presencia o ausencia de otro electrón en algún elemento de volumen dv_2 en el mismo instante. Esto es consistente con el hecho de que el operador de Fock trata a cada electrón como si se estuviera moviendo en un campo de potencial (promediado en el tiempo) debido a los otros electrones.

Como los electrones se repelen entre sí, existe una tendencia a que éstos se eviten. Esto es, los electrones están *correlacionados*. La energía HF es mayor que la verdadera energía del sistema debido a que la función de onda HF es incapaz, formalmente, de describir un movimiento correlacionado. La diferencia entre la energía HF y la energía "exacta" (para un hamiltoniano simplificado no-relativista) para un sistema, se le conoce como la *energía de correlación*.

3.1.2 Teoría de Funcionales de la Densidad

Basados en el trabajo de Hohenberg y Kohn [18], podemos escribir la energía total de un sistema como un funcional de la densidad de carga. De hecho, DFT utiliza esta definición de la energía como su punto de partida; los refinamientos que le siguen conciernen al mejoramiento de la descripción de este funcional. Para una fuente de información sobre DFT, se puede consultar el libro de Parr y Yang en la referencia [19]. Esta teoría está en total contraste con la teoría de estructura electrónica convencional (tal como la teoría de Hartree-Fock [20]), la cual empieza a partir del operador

Hamiltoniano exacto y busca obtener una expresión para la energía usando aproximaciones adecuadas a la función de onda.

En DFT, la energía se puede expresar de la forma:

$$E = E_k[\rho] + E_c[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (3.24)$$

donde E_k , E_c y E_{xc} representan las contribuciones cinéticas, coulómicas y de intercambio-correlación, respectivamente, a la energía; y ρ representa la densidad de carga. Es un teorema fundamental de DFT que la energía se puede expresar como un funcional de ρ . Los primeros dos términos tienen análogos en la teoría clásica, pero el último término, E_{xc} , surge de efectos puramente mecánico cuánticos. En la práctica, la densidad se representa por una expansión de orbitales moleculares, ϕ_i :

$$\rho(r) = 2 \sum_i^{occ} \phi_i^*(r) \phi_i(r) \quad (3.25)$$

donde la multiplicación por 2 asume que los orbitales están cada uno doblemente ocupados. Estos orbitales moleculares se expanden por su parte en combinaciones lineales de orbitales centrados en átomos, χ_μ :

$$\phi_i(r) = \sum_\mu C_{\mu i} \chi_\mu(r) \quad (3.26)$$

Los coeficientes $C_{\mu i}$ producen orbitales moleculares como combinaciones lineales de orbitales atómicos, y se les conoce como coeficientes LCAO (por las siglas en inglés del procedimiento), o simplemente como coeficientes MO (u OM por las siglas de Orbitales Moleculares). Los orbitales atómicos χ_μ pueden ser cualquier base razonable, incluyendo funciones gaussianas, funciones de Slater u ondas planas. Las funciones gaussianas se discuten más adelante.

Se requiere que los orbitales sean ortonormales

$$\int \phi_i \phi_j d\tau = \delta_{ij} \quad (3.27)$$

lo cual impone la siguiente restricción sobre los coeficientes MO

$$C^\dagger S C = 1 \quad (3.28)$$

donde S es la matriz de solapamiento atómico con elementos

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_\mu \chi_\nu d\tau \quad (3.29)$$

Dada la expansión mencionada, las energías cinética y coulombica se pueden escribir de la manera usual. La energía cinética es

$$E_k = -\frac{1}{2} \sum_{\mu\nu i} C_{\mu i} C_{\nu i} \int \chi_{\mu}(r) \nabla^2 \chi_{\nu}(r) d\tau \quad (3.30)$$

La energía coulombica puede dividirse en contribuciones de atracción electrón-nuclear,

$$E_c(1e) = \sum_{i,A} \int \frac{\phi_i(r) Z_A \phi_i(r)}{r - R_A} \quad (3.31)$$

repulsiones electrón-electrón,

$$E_c(2e) = 2 \sum_{ij} \int \int \phi_i(r_1) \phi_i(r_1) \left(\frac{1}{r_1 - r_2} \right) \phi_j(r_2) \phi_j(r_2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (3.32)$$

y repulsiones núcleo-núcleo :

$$E_{nuc} = \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{R_A - R_B} \quad (3.33)$$

El subíndice A corre sobre todos los átomos en la molécula, y los subíndices i, j corren sobre todos los orbitales moleculares ocupados.

La energía de intercambio-correlación total se representa en términos de la densidad multiplicada por algún operador, ϵ_{xc} , el cual es un funcional de la densidad de carga:

$$E_{xc} = \int \rho \epsilon_{xc}[\rho] d\tau \quad (3.34)$$

El funcional se puede separar típicamente en contribuciones de intercambio y de correlación. Si sólo se retiene la contribución de intercambio, entonces la teoría se reduce al método de Hartree-Fock-Slater [21]. La aproximación de densidad local (LDA) asume que ϵ_{xc} es un funcional únicamente de la densidad de carga uniforme en un punto dado en el espacio, $\rho(r)$. Han aparecido varias formas en la literatura, aunque la más empleada es la que publicaron Vosko, Wilk y Nusair [22] (VWN). También es posible tomar en cuenta las inhomogeneidades en la densidad al formular un funcional que dependa de la densidad y del gradiente de la densidad en un punto del espacio, $\epsilon_{xc} = \epsilon_{xc}[\rho, |\nabla\rho|]$. Estos funcionales se conocen como funcionales no-locales o corregidos por el gradiente (como el de gradiente generalizado o GGA), y existen un número de estos en la literatura.

Usando las definiciones mencionadas, podemos reescribir la expresión para la energía 3.24 como:

$$E = 2 \sum_i^{occ} h_{ii} + 2 \sum_i^{occ} (ii|jj) + 2 \sum_i^{occ} (i|\epsilon_{xc}|i) + E_{nuc} \quad (3.35)$$

En la ecuación 3.35, hemos empleado las siguientes convenciones:

- combinado los términos de atracción electrón-núcleo y de energía cinética en el operador h ;
- expresado todas las cantidades en la base de OM, por ejemplo,

$$h_{ii} = \sum_{\mu\nu} C_{\mu i} h_{\mu\nu} C_{\nu i} \quad (3.36)$$

- usado la notación abreviada i para representar el orbital ϕ_i ;
- usado notación de braket para abreviar las expresiones de las integrales multi-centradas.

Esta expresión está puesta para un sistema de capa cerrada, es decir, cada orbital está doblemente ocupado, pero la extensión a sistemas de capa abierta es directa.

Poblaciones de Mulliken

Dado que las densidades electrónicas y los órdenes de enlace calculados son útiles para relacionar teoría con propiedades moleculares observables como distancias de enlace y acoplamientos de resonancia de espín electrónica, se han propuesto diferentes métodos para relacionar la distribución electrónica a propiedades observables. Entre ellos, el método de Mulliken es de la mayor importancia.

Considérese un orbital molecular real y normalizado, ϕ_i , compuesto de dos orbitales atómicos normalizados, χ_j y χ_k :

$$\phi_i = c_{ji}\chi_j + c_{ki}\chi_k \quad (3.37)$$

Tomamos el cuadrado de este orbital molecular para obtener información acerca de la distribución electrónica :

$$\phi_i^2 = c_{ji}^2\chi_j^2 + c_{ki}^2\chi_k^2 + 2c_{ji}c_{ki}\chi_j\chi_k \quad (3.38)$$

Si integramos la ecuación 3.38 sobre las coordenadas electrónicas, dado que ϕ_i , χ_j y χ_k están normalizados, obtendremos :

$$1 = c_{ji}^2 + c_{ki}^2 + 2c_{ji}c_{ki}S_{jk} \quad (3.39)$$

donde S_{jk} es la integral de traslape entre χ_j y χ_k .

Mulliken sugirió que un electrón en el orbital molecular ϕ_i contribuiría con c_{ji}^2 a la *población electrónica neta de orbital atómico* de χ_j , c_{ki}^2 a la del orbital χ_k , y $2 c_{ji}c_{ki}$ a la población de traslape entre los orbitales χ_j y χ_k . Si el orbital molecular contuviera dos electrones, estas poblaciones se incrementarían al doble.

Simbolizamos como q_j^i a la población electrónica neta de orbital atómico de χ_j debido a un electrón en el orbital molecular ϕ_i , y p_{jk}^i a la población de traslape entre χ_j y χ_k debido al mismo electrón. El ejemplo anterior nos lleva a las siguientes definiciones generales.

$$q_j^i = c_{ji}^2 \quad (3.40)$$

$$p_{jk}^i = 2c_{ji}c_{ki}S_{jk} \quad (3.41)$$

Podemos sumar ahora todas las contribuciones debidas a los electrones presentes en el sistema modelo, obteniendo una q_j que es la población de orbital atómico neta de Mulliken para cada orbital atómico χ_j . Análogamente, obtendremos a p_{jk} , la población de traslape de Mulliken para cada par distinto de orbitales atómicos χ_j y χ_k .

$$q_j = \sum_i^{OMs} n_i c_{ji}^2 \equiv \sum_i^{OMs} n_i q_j^i \quad (3.42)$$

$$p_{jk} = 2 \sum_i^{OMs} n_i c_{ji}c_{ki}S_{jk} \equiv \sum_i^{OMs} n_i p_{jk}^i \quad (3.43)$$

Nótese que la suma de poblaciones de orbital atómico netas y poblaciones de traslape debe ser igual al número total de electrones en el sistema.

Las poblaciones de Mulliken son indicadores útiles en la localización de carga electrónica en la molécula y de su naturaleza de enlace o de antienlace.

Polarización de espín

Ocurre cuando un electrón σ de un enlace vecino a un átomo con población electrónica π , se polariza hacia el núcleo en posición α proporcionándole

densidad de espín (la cual no habría tenido si no existiera esta polarización).
El electrón polarizado es de espín contrario a aquél en el sistema π .

3.2 Procedimiento

3.2.1 Conjunto de Bases

En búsqueda de métodos eficientes y precisos para resolver las ecuaciones de funcionales de la densidad moleculares, resulta que los orbitales gaussianos son atractivos por las mismas razones por lo que lo son en teoría de Hartree-Fock. Permiten implementaciones altamente eficientes computacionalmente y precisas del procedimiento de campo autoconsistente (SCF) y cálculos de derivadas analíticas. La cantidad de experiencia amasada en el uso de conjuntos de bases de tipo gaussianos en teoría de Hartree-Fock puede entonces ser transferida a cálculos DFT, especialmente en la construcción de conjuntos de bases, la evaluación de integrales de dos electrones, el cálculo de derivadas analíticas, y la determinación de propiedades moleculares.

El átomo de oxígeno es un elemento de los llamados representativos o del grupo "p", con configuración electrónica de $1s^2 2s^2 2p^4$. Se presenta en la naturaleza de muchas formas tales como la molécula diatómica, la cual es paramagnética.

El hierro es un elemento de la primera serie de transición y tiene una configuración electrónica de $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ en su estado basal. Para describir este átomo es necesario considerar 26 electrones. Se emplean conjuntos de bases en DGauss para representar los orbitales moleculares de la ecuación 3 de la sección de Introducción. Una base adecuada de orbitales tipo gaussianos para hacer un cálculo *ab initio* o de funcionales de la densidad por combinación lineal de orbitales tipo gaussianos (LCGTO-DF), tendría que contener funciones 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d y 4s al menos. Una base que contuviera sólo el mismo número de funciones gaussianas primitivas que estos orbitales se le llama una base mínima, ya que sólo utiliza los orbitales ocupados.

En el presente estudio se utilizó la base DZVP2, llamada "doble-zeta-valencia más polarización". Las bases doble-zeta (doble- ζ) reciben el nombre por usar dos exponentes para cada gaussiana primitiva, es decir, cada gaussiana contraída es la combinación lineal de dos gaussianas con diferente exponente cada una. Así, esta base contiene más del doble de funciones que los orbitales del átomo. Esto proporciona mayor libertad variacional para cálculos moleculares. Para este tipo de cálculos, es necesario además,

incluir funciones de mayor momento angular que en el átomo aislado. Para el hierro, esta función de "polarización" es la 4d.

Las bases atómicas en DGauss están diseñadas para proveer de una base DZ para la región de valencia, la cual es muy importante en la formación de enlaces, mientras que usa solamente una función para representar a los orbitales de core, menos reactivos químicamente. Este tipo de bases se llaman de doble-zeta-valencia (DZV).

Los exponentes para las bases de ajuste fueron diseñados para minimizar la repulsión electrónica.

Para el hierro la base es (63321/5211/41). Esto indica el siguiente esquema de contracción. Se emplean 5 bases de tipo s, 4 de tipo p y dos de tipo d. Esta base utiliza 6 funciones gaussianas de doble exponente (es decir doce funciones gaussianas primitivas en realidad) contraídas para formar el orbital 5s. El orbital 4s es formado por la contracción de 3 gaussianas primitivas, lo mismo que el orbital 3s. El orbital 2s, en cambio, está formado por 2 gaussianas, mientras que el orbital 1s está representado por sólo una gaussiana. Se emplean 5 gaussianas para el orbital 5p, 2 para el orbital 4p, una para el orbital 3p, y otra para el orbital 2p. 4 gaussianas forman el orbital 3d, mientras que una sólo forma el orbital 4d.

Para el oxígeno la base es (721/51/1); indicando un esquema de contracción donde 7 gaussianas primitivas forman el orbital 3s, 2 gaussianas forman el orbital 2s, y una sólo forma el orbital 1s. Además, 5 gaussianas forman el orbital 3p mientras que una sola forma el orbital 2p. La función de polarización 3d para el oxígeno, es una sola función gaussiana.

La base auxiliar empleada fue la llamada A1, que es una base optimizada para ajustar y es del tipo (10/5/5). Este tipo de bases son de calidad triple-zeta y no están contraídas.

La forma general de una función gaussiana de tipo s centrada en el átomo A es

$$\chi_{\mu}(r) = e^{-\zeta(r-r_A)^2} \quad (3.44)$$

Los casos de las funciones de tipo p o d se obtendrían agregando los factores apropiados de \vec{x} , \vec{y} y \vec{z} a la expresión 3.44. Estas simples funciones gaussianas no tienen el mismo comportamiento que las funciones hidrogénicas en el núcleo ni a distancias asintóticas. Para lograr un comportamiento parecido a éstas, se generan funciones de bases al combinar varias gaussianas en una sola :

$$\chi_{\mu}(r) = \sum_i d_i e^{-\zeta_i(r-r_A)^2} \quad (3.45)$$

A estas nuevas expresiones se les conoce como gaussianas contraídas, y la sumatoria en 3.45 corre desde 1 a 10 exponentes, típicamente, donde d_i son los coeficientes de contracción.

Las funciones gaussianas utilizadas están centradas en los núcleos.

3.2.2 Detalles

Para el sistema FeO_2 y el sistema Fe_2O_2 se efectuó un proceso de optimización de geometría completa para la asignación de la estructura de equilibrio, que es aquella con menor energía total. Los modos de coordinación considerados, es decir las estructuras de prueba (alimentadas al cálculo) se presentan respectivamente en las páginas 40 y 85, en las figuras 4.2 y 4.15.

Se calcularon los parámetros estructurales tales como distancias y ángulos de unión para las estructuras de equilibrio, esto es, geometrías optimizadas correspondientes a mínimos de energía. Asimismo, se determinaron valores para las energías totales, además de realizar un análisis de propiedades electrónicas: vibracionales y de orbitales moleculares, añadiendo el estudio de las transferencias y poblaciones electrónicas.

Este proceso se efectuará empleando en una primera etapa las ecuaciones de la TFD formuladas por Kohn y Sham [23], con la aproximación local de la densidad de espín (LSDA), tal como la propusieron Vosko, Wilk y Nussair [22]. Se ha encontrado que este nivel de teoría predice estructuras geométricas que difieren en tan sólo 0.05\AA de los resultados experimentales, requiriendo un tiempo de cómputo extraordinariamente bajo. Se anticipa un papel muy importante de los efectos de la polarización del espín (esto es, de las configuraciones 3d4s) en el tipo de geometrías preferidas por los estados basales de estos sistemas: lo que hace necesario incluir explícitamente a los electrones 3d del metal, además de los electrones 4s y de core del mismo. También se incluyen los electrones 2p y de core del oxígeno. Al requerirse mayor exactitud de cálculo para una predicción aún más certera de la energía total para la asignación de los estados basales de las especies que pueden estar separadas por diferencias muy pequeñas de energía (fracciones de electrónVolt), se empleará en una segunda etapa la aproximación no-local de TFD la cual provee la descripción más exacta de las interacciones de intercambio-correlación en sistemas de metales de transición. Para ello se utilizan los funcionales no-locales, de corrección de gradiente de la densidad, tanto para el intercambio como para la correlación, desarrollados por Perdew y Wang [24, 25] y Perdew [26].

A pesar de que existen resultados que muestran que aún existe una discrepancia apreciable (sobreestimación por 10 kcal/mol) [6] entre la energía de unión calculada con estos funcionales y la reportada experimentalmente en algunos sistemas, en los que conciernen al trabajo de esta tesis, la exactitud y precisión alcanzados son notables.

Se empleó el programa DGauss 3.0.1 [27], que hace uso de TFD para el tratamiento de los efectos de intercambio y correlación electrónica, y en los que se recurre a una aproximación de la función de onda mediante una combinación lineal de orbitales atómicos tipo gaussianos (LCGTO por sus siglas en inglés).

Se utilizarán bases orbitales de calidad "doble-zeta-valencia+polarización" DZVP2 que contienen funciones de polarización p y funciones difusas d además de bases auxiliares A1 (tipo gaussianas) para la descripción de la densidad electrónica y del potencial de intercambio-correlación, E_{xc} . Los límites de convergencia para la energía total serán de $\Delta E = 1 \times 10^{-7}$ ua y de 1×10^{-5} ua para la densidad electrónica (criterio llamado "tight"). Los cálculos se realizarán en las supercomputadoras Silicon Graphics Origin 2000/32 y Cray YMP 4/464 en DGSCA. Los resultados obtenidos para las estructuras electrónica y geométrica se visualizarán en las estaciones de trabajo SGI Indy y Power Indigo² del laboratorio del Dr. Miguel Castro de la Facultad de Química, haciendo uso del programa UniChem 4.0.

3.2.3 Análisis Vibracional

Las segundas derivadas son extremadamente útiles en la teoría de estructura electrónica. Éstas se utilizan para facilitar la optimización de geometría, calcular espectros vibracionales, así como para caracterizar puntos estacionarios sobre la superficie de energía potencial.

En esencia, la primera derivada de la energía potencial con respecto a la distancia localiza máximos y mínimos en la superficie de energía potencial en los puntos en donde esta derivada se vuelve cero.

El análisis vibracional está basado en el modelo del oscilador armónico. En este sencillo modelo de la vibración de una molécula diatómica, se considera al enlace entre los dos núcleos como un resorte que cumple con la ley de Hooke:

$$\text{fuerza de restauración} = f = -kx \quad (3.46)$$

La constante k recibe el nombre de *constante de fuerza*, y la coordenada de vibración x es la diferencia entre la distancia de resorte con respecto a la distancia que tiene en equilibrio, esto es, $r - r_e$.

La energía potencial es entonces

$$dV = -f dx = +kx dx \quad (3.47)$$

$$V = \left(\frac{1}{2}\right) kx^2 \quad (3.48)$$

El tratamiento mecánico-cuántico del oscilador armónico nos dice que la molécula sólo puede poseer niveles de energía discretos, caracterizados por el número cuántico ν :

$$E_\nu = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \equiv \left(\nu + \frac{1}{2}\right) h\omega \quad (3.49)$$

donde μ es la masa reducida del sistema y la frecuencia armónica de vibración, ω , es :

$$\omega = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3.50)$$

El número ν puede tomar valores de 0, 1, 2, 3, En el estado vibracional más profundo, ($\nu = 0$), la molécula todavía tiene la energía de punto cero, $E_0 = \left(\frac{1}{2}\right)h\omega$. Esto, a diferencia de los niveles de energía rotacionales cuya energía de punto cero es cero. De acuerdo con el modelo del oscilador armónico, una molécula diatómica tiene niveles de energía vibracionales empezando desde $\left(\frac{1}{2}\right)h\omega$ en el punto más profundo de un pozo de potencial, con espaciamiento entre niveles de $h\omega$. El espectro vibracional (o infrarrojo) de moléculas diatómicas usualmente resulta de la excitación del nivel de energía con $\nu = 0$ al de $\nu = 1$. Esto nos da el valor de $\Delta E = h\omega$ a partir del cual podremos calcular la constante de fuerza del enlace químico¹.

Una molécula diatómica es un caso sencillo puesto que sólo posee una vibración. Las moléculas poliatómicas sufren vibraciones mucho más complejas. Sin embargo, todos estos movimientos pueden resolverse a una superposición de un número limitado de movimientos fundamentales llamados *modos normales de vibración*. Eventualmente, un punto de gran importancia

¹ Para efectos del presente trabajo de tesis, las frecuencias de vibración producidas por los cálculos realizados reciben el símbolo de ν , que corresponde al símbolo de ω descrito en esta sección.

es que cada modo de vibración normal forma la base para una representación irreducible del grupo puntual de una molécula.

El programa DGauss considera una función general W de parámetros variacionales (x, y, \dots) y de parámetros perturbacionales (a, b, \dots) . Los parámetros variacionales minimizan la energía para un conjunto dado de parámetros perturbacionales. Los parámetros perturbacionales incluyen desplazamientos geométricos y campos eléctricos o magnéticos. Se empieza por desarrollar esta función en una serie de Taylor, hasta el segundo orden. En la siguiente notación, los superíndices denotan los parámetros utilizados en la diferenciación.

$$W(a, x) = W^0 + \sum_a W^a a + \frac{1}{2} \sum_{ab} W^{ab} ab + \frac{1}{2} \sum_{xy} W^{xy} xy + \sum_{ax} W^{ax} ax + \dots \quad (3.51)$$

Evaluamos esta función a un valor optimizado variacionalmente de $x = x_0$. Esto nos permite identificar a la energía, $E(a) = W(a, x_0)$. Siguiendo la derivación de Komornicki y Fitzgerald [28], obtenemos expresiones para la segunda derivada de la energía con respecto a dos parámetros perturbacionales:

$$\frac{\delta^2 E}{\delta a \delta b} = W_0^{ab} + \sum_x W_0^{ax} \left(\frac{\delta x_0}{\delta \beta} \right) \quad (3.52)$$

donde el subíndice 0 se refiere a la evaluación en $x = x_0$. Las derivadas de los parámetros perturbacionales se definen a partir de:

$$\sum_y W^{xy} \left(\frac{\delta y_0}{\delta \beta} \right) = -W^{ax} \quad (3.53)$$

Las principales contribuciones a W^{ab} son las segundas derivadas de las integrales de repulsión coulombicas de uno y dos centros. Además, existen contribuciones de las derivadas de los coeficientes de ajuste, las derivadas del funcional de intercambio-correlación, así como de las derivadas del operador de Fock. La construcción detallada de W^{ab} se muestra en la ecuación 95 de la referencia [28].

El número de parámetros perturbacionales es $3N$ dado que cada átomo puede ser desplazado en cada dirección de los ejes cartesianos. El número de parámetros variacionales será mucho mayor, específicamente será el número de orbitales ocupados por el número de orbitales desocupados, produciendo un orden de 1000 o más para W^{xy} en la ecuación 3.53. La solución de

3.53 entonces debe ser alcanzada por itaeración, dado que la matriz W^{xy} es demasiado grande para ser construida y almacenada.

Si ambos parámetros perturbacionales a y b son desplazamientos nucleares, entonces la matriz de segundas derivadas Cartesianas (llamada la matriz de constantes de fuerza) produce información que es útil para la evaluación del espectro vibracional. Las raíces cuadradas de los eigenvalores de la matriz de constantes de fuerza -divididas entre la masa reducida- son las frecuencias de vibración.

Si uno de los parámetros perturbacionales es un campo eléctrico externo, entonces el resultado es una matriz de tensores polares atómicos que se puede utilizar para calcular las intensidades de absorción en el infrarrojo. Finalmente, si ambos parámetros perturbacionales son campos eléctricos externos, el resultado es una matriz de 3×3 que contiene el tensor de polarizabilidad.

Capítulo 4

Resultados y Discusión

Los resultados obtenidos a través de la aproximación local a la densidad espín (LSDA empleando el funcional de VWN), y con corrección para el gradiente de la densidad o de gradiente generalizado (NLSDA o GGA empleando el funcional de B88/P86), obtenidos con el programa DGauss para cada estructura considerada, se presentan a continuación. Se utilizaron bases orbitales de calidad DZVP2 con bases auxiliares A1. La malla utilizada para los efectos de intercambio-correlación en la etapa de SCF y para el cálculo de los gradientes fue fina (194 puntos angulares (grado de ajuste=23) y la resolución de 40 puntos mesh para la capa radial por átomo). Se realizaron optimizaciones completas de geometría, primero al nivel de teoría LSDA-VWN, hasta satisfacer un criterio de convergencia estricto de 1×10^{-7} unidades atómicas en la energía (criterio llamado "tight"). Posteriormente, se reoptimizaron las geometrías al nivel NLSDA o GGA-B88/P86, hasta cumplir el criterio "tight" nuevamente.

4.1 O₂

Al nivel local de teoría, la energía electrónica para el O₂ resultó de -149.3145 hartrees, el valor de la distancia fue de 1.2275 Å y una frecuencia de 1,590.57 cm⁻¹ (estiramiento simétrico) de intensidad nula. (La geometría inicial fue la reportada en la literatura [7]).

El cálculo a nivel Becke88/Perdew86 arrojó una distancia interatómica de 1.2431 Å, una energía de -150.3911 hartrees (-4,090.6 eV), una frecuencia de vibración a 1,520.1 cm⁻¹ de intensidad nula y los orbitales moleculares visualizados en la figura 4.1. Es imprescindible notar que los orbitales $\pi_{g_x}^*$ y $\pi_{g_y}^*$ (orbitales moleculares degenerados) están a -4.7916 unidades atómicas

de energía. Es plausible entonces, sugerir la posibilidad de interacción con los orbitales 3d del metal que poseen la simetría necesaria y energías en la región comprendida entre los -10 y -4 hartrees, comúnmente.

Por otro lado, la intensidad de la vibración O-O es nula porque no existe posibilidad de que esta frecuencia se observe, ya que es una transición prohibida puesto que no cumple con un cambio en el momento dipolar, porque este último es siempre cero (no existe distribución no-uniforme de carga por que los dos átomos son iguales).

Al comparar estos valores con los reportados en la literatura (Re O-O de 1.20741 Å y frecuencia de vibración a 1,590 cm^{-1} [7]) podemos observar que el cálculo arrojó una distancia internuclear ligeramente menor y una frecuencia de vibración también ligeramente menor, al nivel no-local de teoría. Para el nivel local, la distancia fue ligeramente mayor ($\Delta R=0.02 \text{ cm}^{-1}$), y la frecuencia fue la misma que la reportada experimentalmente.

La figura 4.1 muestra los orbitales moleculares para la molécula de dióxígeno.

Tomemos como eje internuclear al eje z, y así podremos describir que el orbital molecular (OM) $\pi_{g_x}^*$ proviene de la resta de un orbital atómico p_x (perpendicular al eje internuclear) por cada oxígeno. De manera análoga, el OM $\pi_{g_y}^*$ provienen de la resta de orbitales p_y también perpendiculares al eje z (mientras que los orbitales moleculares $\pi_{u_{x,y}}$ provienen de la suma de orbitales p_x o p_y). Es claro que estos OM *ungerade* (o *gerade*) son degenerados en energía, además de poseer una simetría idónea y necesaria para la interacción con orbitales d de un átomo metálico. Ver figura 4.1.

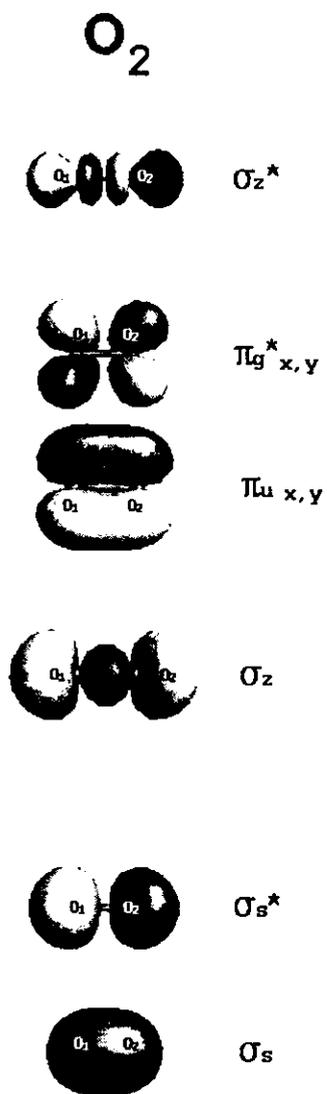


Figura 4.1: Orbitales Moleculares para la molécula de O_2 al nivel NLSDA-B88/P86.

4.2 FeO₂

Las diferentes posibilidades de coordinación para la serie de compuestos con fórmula FeO₂ y la nomenclatura apropiada para ellas se presenta en la figura 4.2.

Habría que hacer mención que el enlace Fe-O en la oxihemoglobina presenta la estructura Fe(η^1 -O₂), Cs, de esta serie de compuestos.

La tabla 4.1 presenta los valores de energía total (en unidades atómicas y sin corrección para la energía de punto cero), correspondientes a la serie FeO₂ para ambos niveles de teoría, remarcando los estados de energía más profunda para cada geometría. Estos resultados son el producto de optimizaciones de geometría completas sobre las estructuras de inicio, y corresponden al criterio de convergencia de "tight", ΔE de 1×10^{-7} ua.

Las especies en negritas son las de mayor interés pues tienen la energía más profunda, y por ello son presumiblemente las especies más estables de cada geometría o modo de coordinación.

Cada geometría tiene una etiqueta con número romano y letra subíndice en orden ascendente de energía. La especie en negritas tiene el subíndice a, pues corresponde al estado con energía más profunda para esa geometría (que tiene su número romano específico). Los pies de página en la tabla 4.1 indican que una estructura inicial dada puede convergir, mediante el proceso de optimización, hacia otra estructura o geometría. Por ejemplo, en el nivel local de teoría, el estado Fe(O)₂, D ∞ h, M=5 (especie IIb), resultó "doblarse" a la estructura Fe(O)₂, C2v, M=5 (especie Ib).

Se observa en la tabla 4.1 que los diferentes estados de multiplicidad para una geometría dada tienen valores de energía cercanos entre sí. Esto, con la excepción del estado IIa que está muy cercano en energía al estado basal. Ia; incluso más cercano que multiplicidades diferentes de la estructura del estado basal.

Como se presenta posteriormente, la especie IIa tiene peculiaridades tales como dos frecuencias de vibración negativas (además del hecho de poseer cuatro modos vibracionales para una estructura lineal de tres átomos). Los valores obtenidos con el funcional no-local siguen la misma tendencia general que aquellos obtenidos con el funcional local. Se presenta una sola excepción entre los estados IIIb y IIIc, donde el nivel no-local de teoría predice que el segundo de estos estados es el basal, mientras que mediante el nivel local de teoría se obtuvo un resultado que indica lo contrario.

En la tabla 4.2 se presentan los parámetros estructurales (distancias y ángulos de enlace) para las especies remarcadas en los niveles de teoría empleados, es decir, para las especies de menor energía de cada geometría.

Geometrías Posibles para la serie FeO_2

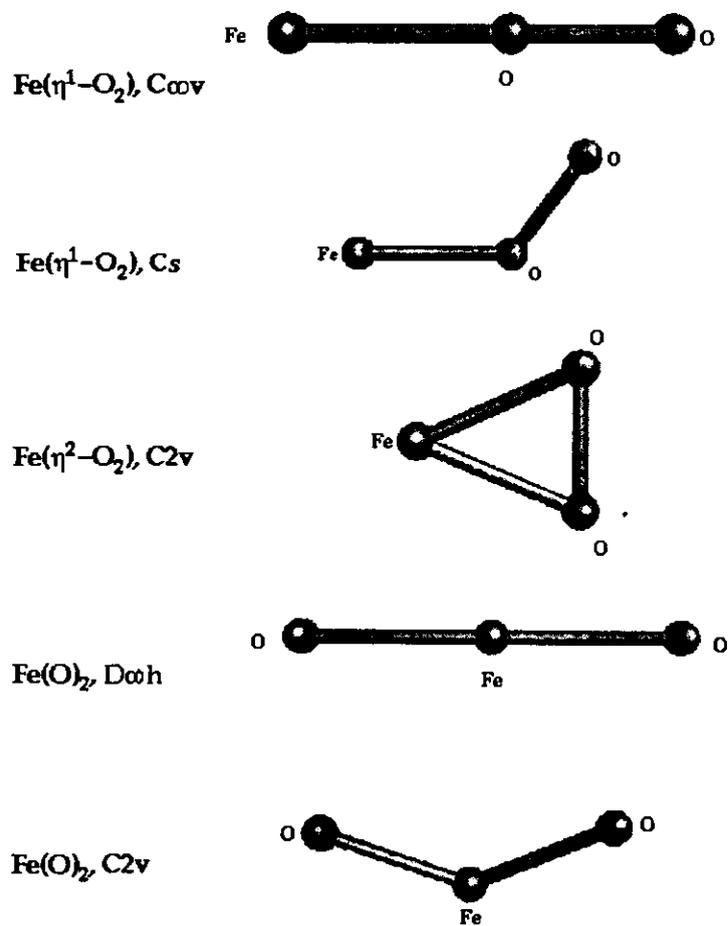


Figura 4.2: Geometrías alimentadas al cálculo.

	Especie	LSDA-VWN	GGA-B88/P86
Vc	Fe(η^1 -O ₂), C ∞ v, M=5	^a	-
Vb	Fe(η^1 -O ₂), C ∞ v, M=3	^b	-
Va	Fe(η^1-O₂), C∞v, M=7	-1410.3679916	-
IVd	Fe(η^1 -O ₂), Cs, M=1	^c	-
IVc	Fe(η^1 -O ₂), Cs, M=5	^a	-
IVb	Fe(η^1 -O ₂), Cs, M=7	^d	-
IVa	Fe(η^1-O₂), Cs, M=3	-1410.3887257	-1414.10103 ^e
IIIId	Fe(η^2 -O ₂), C2v, M=1	-	-1414.1004376
IIIc	Fe(η^2 -O ₂), C2v, M=7	-1410.387938	-1414.120667
IIIb	Fe(η^2 -O ₂), C2v, M=5	-1410.409137	-1414.111817
IIIa	Fe(η^2-O₂), C2v, M=3	-1410.421307	-1414.12067
Id	Fe(O) ₂ , C2v, M=7	-1410.4216	-1414.1332452
IIb	Fe(O) ₂ , D ∞ h, M=5	^f	-1414.1473
Ic	Fe(O) ₂ , C2v, M=1	-1410.486588	-1414.1796192
Ib	Fe(O) ₂ , C2v, M=5	-1410.494848	-1414.19545797
IIa	Fe(O)₂, D∞h, M=3	-1410.496983 ^g	-1414.200569 ^h
Ia	Fe(O)₂, C2v, M=3	-1410.50465	-1414.206416

Tabla 4.1: Energías Totales calculadas para los compuestos de la serie FeO₂, y sus etiquetas.

^avéase Fe(η^2 -O₂), C2v, M=5, IIIb

^bvéase Fe(η^1 -O₂), Cs, M=3, IVa

^cvéase Fe(η^2 -O₂), C2v, M=1, IIIId

^avéase la especie IIIb

^dvéase Fe(η^2 -O₂), C2v, M=7, IIIc

^ecriterio de convergencia "medium"; para el criterio "tight", ver Fe(η^2 -O₂), C2v, M=3, IVa

^fvéase Fe(O)₂, C2v, M=5, Ib

^g2 frecuencias de vibración negativas

^h2 frecuencias de vibración negativas

	Especie	N.T.	Re Fe-O (Å)	Re O-O (Å)	∠OFeO
	O ₂ , M=3	L		1.23	
		NL		1.24	
Va	Fe(η ¹ -O ₂), C _{∞v} , M=7	L	1.8045	1.2786	179.97
IVa	Fe(η ¹ -O ₂), C _s , M=3	L	1.673	1.293	126.69
		NL	1.77	1.33	116.06
IIIa	Fe(η ² -O ₂), C _{2v} , M=3	L	1.74	1.4038	47.45
					∠FeOO 66.28
		NL	1.78	1.45	47.95
					∠FeOO 66.03
IIa	Fe(O) ₂ , D _{∞h} , M=3	L ^a	1.60		180
		NL ^b	1.62		180
Ia	Fe(O) ₂ , C _{2v} , M=3	L	1.57	2.89	133.61
		NL	1.60	2.98	138.14

Tabla 4.2: Parámetros Estructurales calculados para los isómeros FeO₂ en ambos niveles de teoría.

^a2 frecuencias de vibración negativas

^b2 frecuencias de vibración negativas

La columna llamada N.T. se refiere al Nivel de Teoría. L corresponde al nivel local de teoría, NL al nivel no-local. El nivel local de teoría es la aproximación local a la densidad espín, por medio del funcional VWN. El nivel no-local de teoría es la aproximación de gradiente generalizado (GGA), usando el funcional de Becke88 para la energía de intercambio, y el funcional de Perdew86 para la energía de correlación.

De la tabla de parámetros estructurales, se observa que para todas las geometrías los valores de distancias de equilibrio producidos con el funcional no-local son mayores que los obtenidos con el funcional local. Asimismo, los valores para los ángulos OFeO también aumentan con el empleo del funcional B88/P86 a comparación de los valores con el funcional de VWN. Esto se ha observado en numerosas ocasiones, y tiene origen en la sobreestimación implícita que hace el funcional VWN de la unión entre átomos (o visto de otra forma, de su subestimación de la repulsión internuclear).

Otra observación es que, dado que las especies están en orden descendente de energía, se puede notar que entre más profunda en energía es la especie, posee mayor distancia entre oxígenos y menor distancia Fe-O. Esto es importante, puesto que sugiere que a mayor activación del enlace O-O, y

a mayor formación de enlace Fe-O, disminuye la energía total del sistema. A tal punto llega esta relación, que el estado basal, el estado de energía más profunda, tiene una distancia de equilibrio entre oxígenos de 2.98 Å al nivel no local de teoría; esto representa una diferencia de 1.45 Å con respecto a la distancia internuclear de los oxígenos en la molécula libre, apreciándose una activación notable de la molécula de O₂ en el estado basal. Esto se ve reforzado por los valores de los órdenes de enlace, presentados en la tabla 4.3.

La figura 4.3 muestra los estados de menor energía para las especies Fe(O)₂, C_{2v}; Fe(O)₂, D_{∞h}; Fe(η²-O₂), C_{2v}; Fe(η¹-O₂), C_s y Fe(η¹-O₂), C_{∞v} en sus estructuras optimizadas, (etiquetados Ia, IIa, IIIa, IVa y Va), comparando valores relativos de energía y parámetros estructurales. Estos resultados se obtuvieron en el nivel de teoría de la aproximación local a la densidad de espín, utilizando el funcional de VWN.

Asimismo, en la figura 4.4 se presentan los resultados obtenidos para la misma serie de especies con el funcional de Becke88 para el cálculo de la energía de intercambio y el de Perdew86 para considerar la energía de correlación. Esto es, el nivel de teoría es una aproximación no-local, ya que contiene correcciones del gradiente a la densidad electrónica.

La tabla 4.3 presenta los valores para los órdenes de enlace de Mayer para las especies de interés.

Como se había visto en los parámetros estructurales, a mayor formación de enlace Fe-O, corresponde una menor fuerza de enlace O-O y la especie es más profunda en energía. Así, el estado basal, Ia, posee el mayor orden de enlace Fe-O de la serie, el menor orden de enlace O-O y la energía total más profunda para toda la serie FeO₂. El estado IIIa presenta, en cambio, una menor activación del O₂, pues la diferencia de orden de enlace entre oxígenos al estar atrapados al átomo de hierro y en la molécula libre es de una unidad (aunque aún está presente la molecularidad O-O).

Las magnitudes de los vectores momentos dipolares en unidades de Debyes se presentan en la tabla 4.4. El vector de momento tiene su origen en el centro de carga y su dirección apunta en el sentido de la carga negativa hacia la carga positiva.

La tabla 4.5 concierne a las transferencias de carga en unidades atómicas netas. Se les conoce también con el nombre de cargas de Mulliken.

Geometrías y Energías para FeO₂ a nivel LSDA VWN

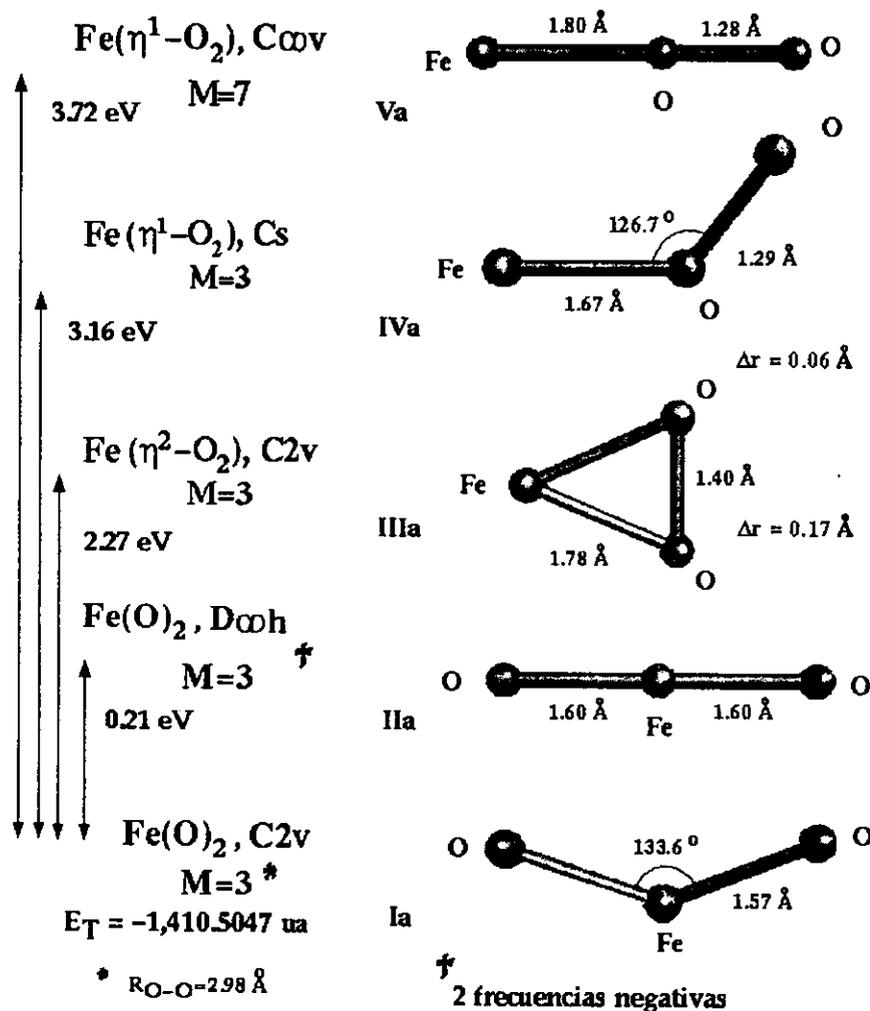
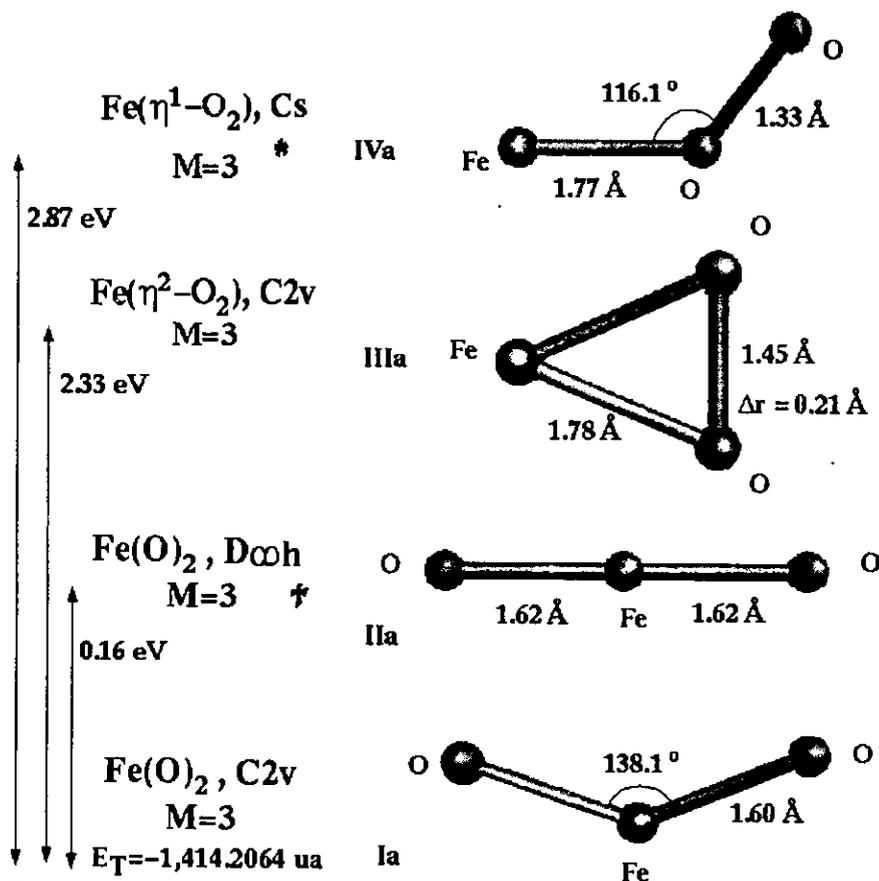


Figura 4.3: Parámetros Estructurales y Energías Relativas calculadas para los estados de menor energía para Fe(O)₂, C_{2v}; Fe(O)₂, D ∞ h; Fe(η^2 -O₂), C_{2v}; Fe(η^1 -O₂), Cs y Fe(η^1 -O₂), C ∞ v, al nivel LSDA-VWN.

Geometrías y Energías B88/P86 para FeO₂ a nivel NLSDA o GGA



* Optimización de geometría con criterio de convergencia "medium" y cálculo "single point" con criterio de convergencia "tight".

† 2 frecuencias negativas

Figura 4.4: Parámetros Estructurales y Energías Relativas calculadas para los compuestos FeO₂ al nivel NLSDA-B88/P86 de teoría.

	Especie	N.T.	Fe-O	O-O
	O_2 , M=3	L		1.47426
		NL		1.4675
Va	$Fe(\eta^1-O_2)$, $C_{\infty v}$, M=7	L	0.58289	0.941986
IVa	$Fe(\eta^1-O_2)$, Cs, M=3	L	0.593869	0.444422
IIIa	$Fe(\eta^2-O_2)$, C_{2v} , M=3	L	0.638964	0.47674
		NL	0.5847	0.463177
IIa	$Fe(O)_2$, $D_{\infty h}$, M=3	L	0.71619	-0.511739
		NL	0.89432	0.2257
Ia	$Fe(O)_2$, C_{2v} , M=3	L	1.05229	0.192618
		NL	0.99302	0.1933

Tabla 4.3: Órdenes de Enlace de Mayer calculados para la serie de compuestos FeO_2 .

	Especie	LSDA-VWN	GGA-B88/P86
Va	$Fe(\eta^1-O_2)$, $C_{\infty v}$, M=7	2.281	-
IVa	$Fe(\eta^1-O_2)$, Cs, M=3	3.557	
IIIa	$Fe(\eta^2-O_2)$, C_{2v} , M=3	4.924	5.453
IIa	$Fe(O)_2$, $D_{\infty h}$, M=3	0.000	0.000
Ia	$Fe(O)_2$, C_{2v} , M=3	2.191	2.099

Tabla 4.4: Momentos Dipolares calculados para las especies FeO_2 , en ambos niveles de teoría.

Es notable observar que a mayor transferencia de carga entre los átomos de oxígeno y hierro, mayor es la energía total del sistema. En el estado basal, es mayor la transferencia de carga del Fe hacia el O que en las otras estructuras.

En la tabla 4.6 se exponen los valores de las frecuencias armónicas de vibración y sus intensidades, obtenidas al realizar el cálculo de las segundas derivadas analíticas de la energía con respecto a la distancia. Se ilustran más adelante, en sus respectivas secciones, estos modos normales e intensidades para las especies que fueron estudiadas.

Se incluyen figuras de los orbitales moleculares para las diferentes especies en las siguientes secciones individuales. Una inspección visual de los gráficos ayuda a la descripción de la forma que adquiere la densidad electrónica. Una vez realizado el análisis poblacional (ocupación electrónica de cada orbital, o global de cada tipo de orbital atómico), se tienen más

	Especie	N.T.	Fe	O1	O2
Va	$\text{Fe}(\eta^1\text{-O}_2)$, $\text{C}_{\infty\text{v}}$, $\text{M}=7$	L	0.374	-0.250	-0.124
IVa	$\text{Fe}(\eta^1\text{-O}_2)$, Cs, $\text{M}=3$	L	0.337	-0.162	-0.176
IIIa	$\text{Fe}(\eta^2\text{-O}_2)$, $\text{C}_{2\text{v}}$, $\text{M}=3$	L	0.536	-0.268	-0.268
		NL	0.611	-0.305	-0.305
IIa	$\text{Fe}(\text{O})_2$, $\text{D}_{\infty\text{h}}$, $\text{M}=3$	L ^a	0.818	-0.409	-0.409
		NL ^b	0.877	-0.439	-0.439
Ia	$\text{Fe}(\text{O})_2$, $\text{C}_{2\text{v}}$, $\text{M}=3$	L	0.756	-0.378	-0.378
		NL	0.831	-0.416	-0.416

Tabla 4.5: Transferencias de Carga en los isómeros FeO_2 , en ambos niveles de teoría.

^a2 frecuencias de vibración negativas

^b2 frecuencias de vibración negativas

elementos para poder entender la naturaleza del enlace químico presente.

	Especie	N.T.	Frecuencia (cm ⁻¹)	Intensidad (km/mol)
	O ₂ M=3	LSDA	1590.57	0.0
		GGA	1520.1	0.0
Va	Fe(η^1 -O ₂), C ∞ v M=7	LSDA	1337.46	138.05
			434.96	5.37
			162.88	2.4
IVa	Fe(η^1 -O ₂), Cs M=3	LSDA	1267.28	279.61
			607.26	7.13
			159.42	3.25
		GGA	-22.8	2.41
			565.8	3.87
			113.4	288.6
IIIa	Fe(η^2 -O ₂), C2v M=3	LSDA	1026.82	61.83
			767.64	10.03
			527.13	34.11
		GGA	915.46	52.93
			615.75	13.43
			479.43	33
IIa	Fe(O) ₂ , D ∞ h M=3	LSDA	1078.27	217.43
			920.54	0.00
			-196.93	28.95
			-196.93	28.95
		GGA	1024.28	182.42
			874.87	0.00
			-165.6	29.86
			-165.6	29.86
Ia	Fe(O) ₂ , C2v M=3	LSDA	1087.1	178.65
			970.74	29.2
			225.8	17.2
		GGA	1043.6	23.7
			918.4	23.7
			201.2	20.7

Tabla 4.6: Frecuencias vibracionales e intensidades calculadas bajo la aproximación armónica, para los estados de menor energía de cada modo de coordinación en la serie FeO₂. Se presentan los valores al nivel local y no-local de teoría en el criterio "tight" de convergencia y usando una malla fina para la integración numérica.

Estado basal

Fe(O)₂, C2v, M=3 Ia

En el estado basal Fe(O)₂, C2v, M=3, la entidad de molécula de dioxígeno se ha perdido considerablemente. En efecto, la distancia de equilibrio entre los núcleos de oxígeno de 2.89 Å con el funcional de VWN y de 2.98 Å con el de B88/P86, indican que no existe enlace químico entre ellos, es decir, se ha roto la molecularidad, y no existe formalmente la molécula de dioxígeno, ya que esta distancia es demasiado grande para un enlace entre los oxígenos. Aún la presencia de un enlace sencillo es improbable.

Compárese este valor tan alto para la distancia internuclear con el valor de 1.235 Å (promedio de los dos niveles de teoría) para el O₂ libre. Se obtuvo un orden de enlace entre los núcleos de oxígeno de 0.193 en ambos niveles de teoría empleados. Este valor indica que el enlace O-O en el estado basal de la serie FeO₂ es despreciable.

El valor para el orden de enlace está muy lejano del valor de 1.47 obtenido en el cálculo de O₂ libre, además de ser el menor valor de orden de enlace entre oxígenos para toda la serie FeO₂.

Entre el átomo de hierro y cada oxígeno, los resultados indican un orden de enlace de 0.993, que es el mayor orden para esta unión de entre todos los enlaces Fe-O de los isómeros calculados de la serie. La distancia Fe-O, de 1.57Å (VWN) y 1.60Å (B88/P86), es la menor para todas las especies neutras estudiadas. Es en el estado basal donde existe el mayor enlace entre hierro y oxígeno, y el menor entre los oxígenos.

La tabla 4.7 contiene los valores para los momentos magnéticos por átomo (o espines por átomo) para esta especie.

	Funcional	Fe	O1	O2
Fe(O) ₂ , C2v, M=3	VWN	1.856	0.072	0.072
	B88/P86	1.993	0.003	0.004

Tabla 4.7: Momentos Magnéticos calculados para el estado basal de los isómeros FeO₂.

La suma de los momentos magnéticos da el número total de espín de la molécula, en este caso, de 2 (multiplicidad triplete), lo que corresponde a dos electrones desapareados sobre el átomo de hierro. La molécula de O₂ es paramagnética, conteniendo dos electrones desapareados, uno en cada

uno de los orbitales moleculares degenerados $\pi_{g_{x,y}}^*$. En la formación del compuesto estado basal de la serie FeO_2 , estos electrones (uno por cada oxígeno) se han apareado con dos electrones d del átomo de hierro, conduciendo a un número de espín total de 2 para la especie. (Recordemos que el átomo de hierro en su estado basal tiene una multiplicidad de 5). Esto es afirmado por el hecho (observable en la tabla 4.7) de que la molécula del estado basal tiene dos electrones desapareados sobre el átomo de hierro.

Los resultados producidos del análisis vibracional sobre el estado basal, se pueden observar en la figura 4.5.

El Fe(O)_2 , C_{2v} , $M=3$ posee tres modos vibracionales que corresponden a movimientos de tijera (201.2 cm^{-1}), y de respiraciones simétrica (918.4 cm^{-1}) y asimétrica ($1,043.6 \text{ cm}^{-1}$). Estos modos normales de vibración son los correspondientes al grupo puntual C_{2v} , tal como lo presentan otras moléculas con esta simetría como la molécula de H_2O .

La ilustración 4.5 muestra que no hay una frecuencia identificable con vibraciones entre oxígenos. Una vibración de este tipo aportaría evidencia a favor de enlace entre los mismos, pero la ausencia de esta vibración conduce a reforzar la idea de que ya no existe enlace entre ellos. Además de esto, la frecuencia a 201.2 cm^{-1} (modo de tijera), mueve la estructura a una posición que podría conducir a la especie $\text{Fe}(\eta^2\text{-O}_2)$, C_{2v} , la cual está a mayor energía.

El estado basal es apenas 0.21 eV (al nivel local de teoría) o 0.16 eV (al nivel no-local) más profunda en energía que la especie lineal Fe(O)_2 , $M=3$, con $\angle\text{OFeO}$ de 180, esto es, con simetría $D_{\infty h}$, etiquetada **IIa**. Esta última resultó tener 2 frecuencias de vibración imaginarias en ambos niveles de teoría empleados, lo cual podría indicar un estado de transición de segundo orden. Esta consideración está reforzada por la presencia de modos de vibración de la especie Fe(O)_2 , $D_{\infty h}$, $M=3$, **IIa** que conducirían a la estructura angular del estado basal, Fe(O)_2 , C_{2v} , $M=3$, **Ia**. Además, la especie lineal Fe(O)_2 , $D_{\infty h}$, $M=5$, **Ib**, efectivamente optimizó a una estructura angular Fe(O)_2 , C_{2v} , $M=5$, **Ib**, en el nivel local de teoría.

Existe en el estado basal la mayor transferencia de carga del átomo de hierro hacia cada átomo de oxígeno para la serie de estos compuestos.

Existen muchas contribuciones diferentes al enlace Fe-O en este compuesto. Estas son del tipo d-p, ds-p, sp-p, entre otras, aunque predomina la forma dsp-p.

En las tablas 4.8¹ y 4.9 se muestran las ocupaciones electrónicas parciales

¹abreviaciones: s, 2s para el O o 4s para el Fe; x, 2p_x para el O o 3p_x para el Fe; y, p_y; z, p_z; xy, 3d_{xy}; xz, 3d_{xz}; yz, 3d_{yz}; x², 3d_{x²-y²}; y², 3d_{y²-z²}; z², 3d_{z²}

**Modos, frecuencias e intensidades de vibración para el estado basal
Fe(O)₂, C_{2v}, M=3**

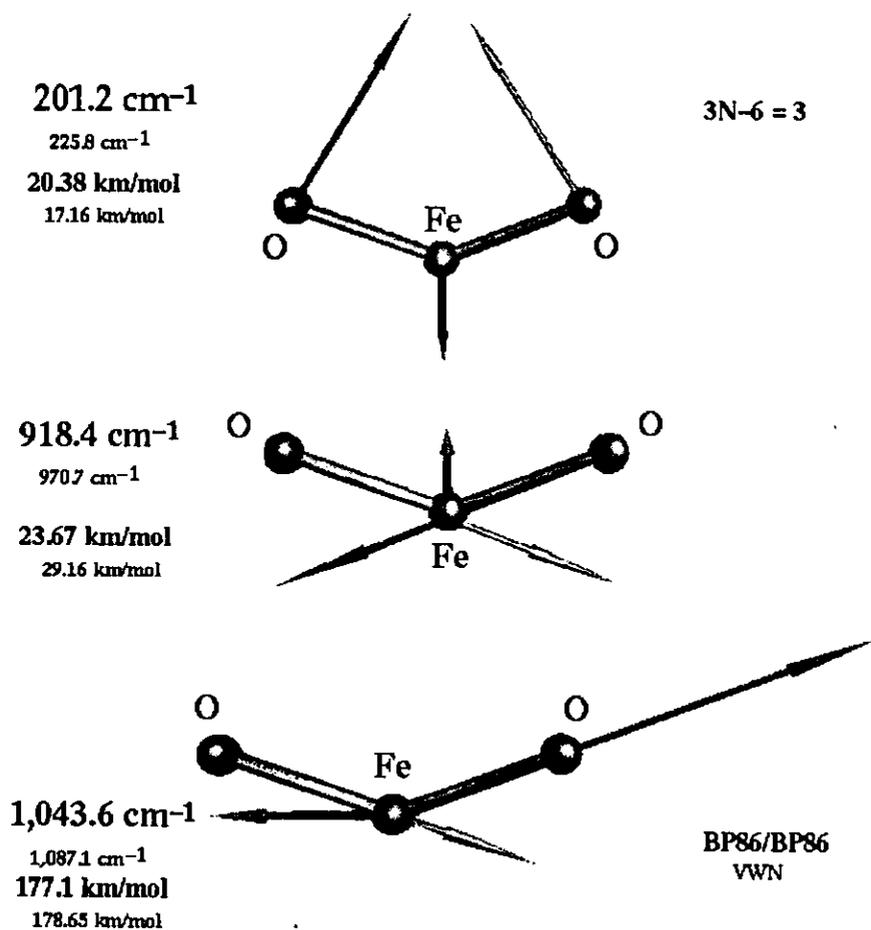


Figura 4.5: Modos, Frecuencias e Intensidades de Vibración para el estado basal, Ia, en ambos niveles de teoría.

Orb.	Ocup.	E (eV)	Fe	O1	O2
26	0	0.7880	92z	1.3z	1.4z
25	0	-1.6714	70s+20y+10 \sum d	3x+4y	1x+6y
24	0	-5.2072	39xy+14xz+3x	19x+9y	25x+3y
23	0	-5.8779	43.3xz	28z	28z
22	1	-7.0445	27s+15y ² +7.6x ² +1.8xy	4.2x+16y	1x+19y
21	1	-7.8341	50yz+5z	22z	22z
20	1	-7.8877	16y ² +42z ² +5s	22z	22z
19	1	-8.5552		12x+36y	3.2x+45y
18	1	-9.5246	50yz	25z	25z
17	1	-9.5921	26y ² +15z ²	15x+15y	15x+15y
16	1	-10.8778	56xz	22x	22x
15	1	-11.2129	50xz	25x	25x
14	1	-11.9849	33.5z ²	12.7z+84y	84x+12.7y
13	1	-23.5506		50s	50s

Tabla 4.8: Poblaciones Electrónicas de Mulliken de los Orbitales Moleculares de espín mayoritario, α , calculadas para el estado basal, **Ia**, al nivel NLSDA-GGA.

por orbital por átomo por orbital molecular de espín dado, para el estado basal (esto es, contribuciones de tipo s, p o d). La tabla 4.8 presenta los valores para los orbitales moleculares de espín mayoritario o α , en porcentajes, para el estado basal $\text{Fe}(\text{O})_2$, $\text{C}2\text{v}$, $M=3$. Además, la tabla contiene los eigenvalores para la energía de los orbitales moleculares de este espín. Se remarcan los orbitales ocupado de energía más alta (HOMO por las siglas de Highest Occupied Molecular Orbital) y desocupado de energía más profunda (LUMO por Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Los valores corresponden al cálculo realizado al nivel No-Local de teoría.

La tabla correspondiente a los orbitales de espín minoritario o β es la 4.9. Enfatizados están los orbitales moleculares de frontera, los cuales, sin embargo, no son los verdaderos HOMO y LUMO.

Para el estado basal tanto el orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO), como el desocupado de menor energía (LUMO) son de espín mayoritario (α).

El HOMO es de naturaleza enlazante, no así el LUMO, puesto que el primero acumula una gran densidad de carga en el espacio entre los átomos Fe y O. En cambio, el LUMO carece de tal densidad y posee un fuerte

Orbitales Moleculares de Frontera para $\text{Fe}(\text{O})_2$, C_{2v} , $M=3$

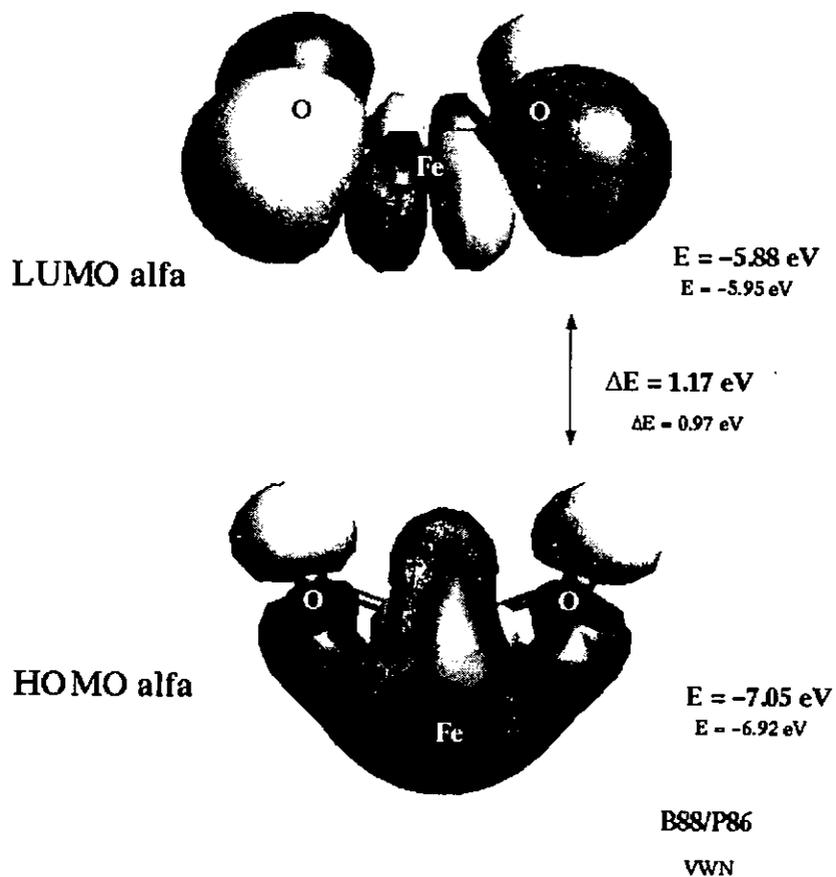


Figura 4.6: Orbitales Moleculares de Frontera para el estado basal, **Ia**. Se puede observar la configuración 4s3d del átomo de hierro en el orbital HOMO

Orb.	Ocup.	E (eV)	Fe	O1	O2
24	0	-4.5963	$50xy+3.2x+18\sum(x^2+y^2)$	$15z+6.5y$	$20z+2y$
23	0	-5.1998	$57xz+1yz$	$21z$	$21z$
22	0	-5.4147	$91yz+1.5xz+1.1z$	$3.3z$	$35z$
21	0	-5.6013	$27s+19y^2+14x^2+7.2z^2$	$10y+5x$	$4.6x+13y$
20	1	-7.2602	$50z^2+27y^2+2.3s+1.4y$	$5x+4y$	
19	1	-8.2933	$2.2x$	$37y+11.2x$	$2.8x+45y$
18	1	-9.0340	$7.4yz+4.4z$	$44z$	$44z$
17	1	-9.3440	$16y^2+6z^2$	$13.5x+6.4y$	$6.4x+13.5y$
16	1	-10.3472	$42xz$	$29z$	$29z$

Tabla 4.9: Poblaciones Electrónicas de Mulliken de los Orbitales Moleculares de espín minoritario, β , calculadas para el estado basal Ia, a nivel NLSDA-GGA.

carácter nodal entre estos átomos, por lo que se le considera de antienlace.

El HOMO contiene alrededor de 27% de densidad electrónica en el orbital 4s del hierro, 15% en el orbital $3d_{y^2}$, 7.6% en el orbital $3d_{x^2}$, 5% en el orbital $3d_{z^2}$, 5% en el orbital $3p_y$ y 1.8% en el orbital $3d_{xy}$ del mismo átomo. El resto del electrón participa 20% en cada oxígeno repartidos en los orbitales $2p_x$ y $2p_y$ (ver tabla de poblaciones de Mulliken). Este orbital molecular tiene muchas contribuciones de los orbitales atómicos del hierro, y la gran participación del orbital 4s del hierro permite que forme un orbital molecular al traslapar con los orbitales 2p del oxígeno. Esto es, el carácter del orbital molecular de enlace, al tener participación del orbital s, permite que el enlace sea menos direccional, es decir, tiene menores restricciones simétricas para formarse.

La diferencia de energía con el orbital LUMO es de 0.043 hartrees o 1.17 eV a este nivel (B88/P86) de teoría. Este valor es relativamente grande, mientras que la diferencia de energía entre el orbital HOMO α y HOMO β es pequeña, de tan sólo 0.22 eV.

El orbital LUMO contiene 43.3% del electrón en el orbital $3d_{xz}$ del hierro, y 28% en el orbital p_x por cada oxígeno.

La figura 4.6 muestra estos orbitales moleculares.

En la tabla 4.10 están puestos los valores de carga total calculados en el análisis de Mulliken. Estos valores presentan la diferencia de carga neta para cada átomo, así como la distribución de carga por orbitales de tipo s, p o d para cada uno de ellos.

Átomo	Funcional	Total	Neta	s	p	d
Fe	VWN	25.244	0.756	6.514	12.4	6.329
	B88/P86	25.169	0.831	6.512	12.379	6.278
O	VWN	8.378	-0.378	3.876	4.45	0.053
	B88/P86	8.416	-0.416	3.903	4.472	0.04
O	VWN	8.378	-0.378	3.876	4.45	0.053
	B88/P86	8.416	-0.416	3.903	4.472	0.04

Tabla 4.10: Análisis de carga total de Mulliken para el estado basal de los isómeros FeO₂, en ambos niveles de teoría utilizados.

En la tabla 4.10 se evidencia la gran transferencia de carga presente en el estado basal (la cual es la mayor transferencia de carga de todas las especies de la serie). Al nivel no-local de teoría, el átomo de hierro en la molécula tiene una carga neta positiva de casi un electrón, de + 0.831, mientras que cada oxígeno posee una carga de -0.416 (carga que le fue cedida por el átomo de hierro). Por estos valores se observa que es mayor la retrodonación de los orbitales d del hierro hacia los orbitales p de los oxígenos, que la donación σ de los orbitales s de los oxígenos al átomo de hierro.

Si tomamos los valores no-locales de la tabla 4.10, podemos escribir una configuración electrónica para el átomo de hierro de [Ar] 4s^{0.512} 4p^{0.379} 3d^{6.278}. Podemos comparar esta configuración con la del átomo de hierro aislado en su estado basal, [Ar] 4s² 3d⁶, y con la configuración del átomo de hierro aislado en estado de excitación, [Ar] 4s¹ 3d⁷. Se observa entonces una importante participación de los orbitales 4s 4p y 3d al enlace. Esta configuración 4sp3d es la que permite que el átomo de hierro forme el enlace químico en la molécula, puesto que los orbitales 4p le confieren polarización a este átomo que le permite formar orbitales moleculares de unión con los átomos de oxígeno.

Afinidad Electrónica y Potencial de Ionización para el FeO_2 , Especies cargadas con relación al estado basal Ia

Dado que tanto el HOMO como el LUMO son de espín mayoritario (α), se podría esperar que el estado basal para la especie monoaniónica, $[\text{Fe}(\text{O})_2]^-$, tuviera una mayor multiplicidad (al aumentar el número de electrones con espín α) que la especie neutra. Es decir, el orbital desocupado de energía más profunda, y por ende el más propuesto a aceptar un electrón, es de espín mayoritario, por lo que una especie monoaniónica tendría un electrón más con espín mayoritario. Esto conduciría a una especie con mayor multiplicidad ($M_{\text{neutro}}+1$) o mayor número de espín total, que la especie neutra. La especie monocatiónica $[\text{Fe}(\text{O})_2]^+$ sin embargo, tendría una alta posibilidad de provenir del orbital HOMO de la especie neutra, es decir, la sustracción de un electrón del orbital molecular ocupado de más alta energía. Como este orbital molecular HOMO es de espín mayoritario, la remoción de un electrón de él conduciría a una disminución en el número de electrones con espín mayoritario, y con ello, una reducción de uno en la multiplicidad o número total de espín. Sin embargo, todas estas hipótesis serían válidas para un experimento en que no ocurriese relajación electrónica.

Existen dos formas de calcular las diferencias de energía entre dos especies. Una de ellas es la forma vertical, llamada así porque no se permite relajación estructural del sistema afectado, solamente se determina el valor para la energía en una corrida de convergencia de SCF en las nuevas condiciones electrónicas del sistema. Esto es, sólo ocurre la relajación electrónica. La otra forma se le llama horizontal (o adiabática) pues incluye la relajación total del sistema después del cambio efectuado, permitiendo un relajamiento de la estructura electrónica y geométrica del sistema.

Así, en nuestro caso, un cálculo vertical de la energía corresponde a un cálculo "single point" o de un solo punto, ya que la geometría del sistema (las coordenadas de los núcleos) no se permite que varíe. Un cálculo horizontal es, a su vez, aquél que permite la reoptimización de la geometría (al mismo tiempo que ocurre un reordenamiento de los orbitales) del sistema. El cálculo horizontal es más exigente que el cálculo vertical. Al tiempo que las diferencias de energía entre las especies obtenidas por ambos métodos (ΔSCF) producen mejores valores para propiedades como energía de ionización o afinidad electrónica que una simple consideración del tipo de Koopman's en donde la energía de ionización equivale al negativo de la energía del orbital del electrón a remover.

El único caso donde se cumplió lo previsto, es decir, que el anión tuviera multiplicidad de 4, fue en el cálculo vertical en el nivel local de teoría. Para

Especie	LSDA-VWN	GGA-B88/P86
$[\text{Fe}(\text{O})_2]^-$, C2v, M=4, punto fijo ^a	-1410.58535886	-1414.2840145
$[\text{Fe}(\text{O})_2]^-$, C2v, M=2, punto fijo ^b	-1410.506507	-1414.294897
$[\text{Fe}(\text{O})_2]^-$, C2v, M=4	-1410.586296	-1414.288851
$[\text{Fe}(\text{O})_2]^-$, C2v, M=2	-1410.6004	-1414.2971889
$\text{Fe}(\text{O})_2$, C2v, M=3 (Ia)	-1410.50465	-1414.206416

Tabla 4.11: Energías Totales calculadas para las especies $[\text{FeO}_2]^-$, en ambos niveles de teoría y determinaciones.

^aestado basal en el nivel no-local de teoría

^bestado basal en el nivel local de teoría

el cálculo vertical en el nivel no-local y para ambos niveles de teoría en el cálculo horizontal, los estados basales fueron de multiplicidad 2, lo cual es sorprendente pues en el caso del anión, se esperaría que fuera de multiplicidad 4. Sin embargo, la reoptimización de la estructura electrónica en todos los cálculos, (relajación electrónica, reordenamiento de orbitales), hace que los resultados sean válidos. Tal vez el cálculo vertical al nivel local de teoría sea la situación de cálculo donde menos ocurra una relajación electrónica, por lo que el ordenamiento de los orbitales no se va tan afectado como en otras determinaciones; los orbitales moleculares permanecen más o menos en su estructura electrónica inicial y por ello reproduce este tipo de cálculo las conjeturas formuladas.

Afinidad Electrónica

Se calcularon diferentes multiplicidades para especies $[\text{Fe}(\text{O})_2]^-$, generadas a partir de la estructura del estado basal.

La tabla 4.11 muestra los valores de energía total para las especies iónicas consideradas, en ambos niveles de teoría, y en determinaciones verticales y horizontales.

La afinidad electrónica es la diferencia de energía entre la especie mono-aniónica más estable y el estado basal de la especie neutra.

En primera instancia, se presentan las afinidades electrónicas en ambos niveles de teoría, en la determinación horizontal (o adiabática) en la tabla 4.12, la cual tiene unidades de eV. Es decir, incluyen relajación de los sistemas alimentados al realizarse cálculos de optimización de geometría.

Los valores obtenidos en las valoraciones verticales se presentan en la tabla 4.13, en unidades de electrónVolt. Aquí sólo se permite la relajación

	VWN	B88/P86
Afinidad Electrónica (A)	2.60	2.47

Tabla 4.12: Afinidades Electrónicas calculadas sobre el estado basal, **Ia** en las determinaciones horizontales, y en ambos niveles de teoría empleados.

	VWN	B88/P86	Experimental [15]
Afinidad Electrónica (A)	2.1953	2.41	2.349

Tabla 4.13: Afinidades Electrónicas calculadas sobre el estado basal, **Ia** en las determinaciones verticales, en ambos niveles de teoría.

electrónica del sistema al efectuarse una corrida de un sólo punto (single point SCF) para calcular la energía sin cambiar la geometría.

La tabla 4.13 contiene el valor reportado para la afinidad electrónica experimental para este compuesto.

Potencial de Ionización

Para calcular el potencial de ionización, se corrieron cálculos sobre diferentes especies $[\text{Fe}(\text{O})_2]^+$ generadas a partir de la remoción de un electrón de la estructura del estado basal. La tabla 4.14 muestra los valores de energía total para estas especies.

El potencial de ionización es entonces, la energía del estado catiónico menos la energía del estado basal de la especie neutra.

La determinación horizontal produjo los valores vertidos en la tabla 4.15.

Los valores verticales son los que se presentan en la tabla 4.16.

Especie	LSDA-VWN	GGA-B88/P86
$[\text{Fe}(\text{O})_2]^+$, C2v, M=4 single point	-1410.090505	-1413.793525
$[\text{Fe}(\text{O})_2]^+$, C2v, M=2 single point	-1410.115497	-1414.8140994
$[\text{Fe}(\text{O})_2]^+$, C2v, M=4	^a	^b
$[\text{Fe}(\text{O})_2]^+$, C2v, M=2	-1410.1187	-1413.817812
$\text{Fe}(\text{O})_2$, C2v, M=3 (Ia)	-1410.50465	-1414.206416

Tabla 4.14: Energías Totales calculadas para las especies $[\text{FeO}_2]^+$.

^ano convergió

^bno convergió

	VWN	B88/P86
Potencial de Ionización (I)	10.5	10.57

Tabla 4.15: Potenciales de Ionización calculados sobre el estado basal, **Ia** en las determinaciones horizontales, y en ambos niveles de teoría empleados.

	VWN	B88/P86
Potencial de Ionización (I)	10.63	10.67

Tabla 4.16: Potenciales de Ionización calculados sobre el estado basal, **Ia** en las determinaciones verticales.

Comparación de especies

Se presentan en la tabla 4.17 los parámetros estructurales para las especies cargadas de menor energía y la neutra al nivel local de teoría, en las determinaciones horizontales. Las determinaciones verticales, se recordará que no presentan cambio en la posición de los núcleos, y por ello poseen los mismos parámetros estructurales que la especie neutra.

Al nivel no-local de teoría, los resultados fueron los de la tabla 4.18.

En ambos niveles de teoría empleados, la sustracción de un electrón del estado neutro para formar la especie catiónica conduce a un acortamiento de la distancia Fe-O así como de la distancia O-O y una disminución en el ángulo OFeO. De manera converso, se observan aumentos en las distancias Fe-O y O-O, además de un aumento en el \angle OFeO, al formar la especie aniónica agregando un electrón al estado basal. La tabla 4.19 muestra los valores de estas relajaciones estructurales.

A pesar de que existen pequeñas variaciones en los parámetros estructurales, las especies cargadas conservan la misma geometría y simetría, C_{2v} , que el estado neutro. Las relajaciones estructurales produjeron, para la especie catiónica, cambios de 1.91% (VWN), 2.5% (B88/P86) en la dis-

Especie	Re Fe-O (Å)	\angle OFeO	Re O-O (Å)
$[\text{Fe}(\text{O})_2, C_{2v}]^+, M=2$	1.54	124.43	2.73
$[\text{Fe}(\text{O})_2, C_{2v}]^-, M=2$	1.606	142.94	3.05
$\text{Fe}(\text{O})_2, C_{2v}, M=3$ (Ia)	1.57	133.61	2.89

Tabla 4.17: Parámetros Estructurales calculados para las especies iónicas relacionadas con el estado basal, **Ia**, al nivel LSDA-VWN de teoría.

Especie	Re Fe-O (Å)	∠OFeO	Re O-O (Å)
[Fe(O) ₂ , C2v] ⁺ , M=2	1.56	126.55	2.79
[Fe(O) ₂ , C2v] ⁻ , M=2	1.63	145.72	3.12
Fe(O) ₂ , C2v, M=3 (Ia)	1.60	138.14	2.98

Tabla 4.18: Parámetros Estructurales calculados para las especies iónicas relacionadas con el estado basal, Ia, al nivel NLSDA-B88/P86 de teoría.

Especie	Funcional	ΔRe Fe-O (Å)	Δ∠OFeO	ΔRe O-O (Å)
[Fe(O) ₂ , C2v] ⁺ , M=2	VWN	-0.03	18.51	-0.16
	B88/P86	-0.04	19.17	-0.19
[Fe(O) ₂ , C2v] ⁻ , M=2	VWN	0.036	9.33	0.16
	B88/P86	0.03	7.58	0.15

Tabla 4.19: Relaxaciones Estructurales de las especies iónicas con respecto al estado basal, Ia.

tancia Fe-O, y de 5.54% (VWN), 6.38% (B88/P86) en la distancia O-O. Para la especie aniónica, estas relajaciones estructurales fueron de 2.29% (VWN), 1.88% (B88/P86) para la distancia O-O, y de 5.54% (VWN), 5.03% (B88/P86) para la distancia Fe-O.

Los órdenes de enlace para las especies producidas por el cálculo horizontal fueron los mostradas en la tabla 4.20.

La sustracción de un electrón del estado basal condujo a un mayor orden de enlace para la unión Fe-O (de 1.022655 en el basal -promedio de ambos niveles de teoría- a 1.052425-promedio de los dos niveles de teoría en el catión-), y un aumento del orden de la unión O-O (de 0.192959 promedio a

Especie	Funcional	Fe-O	O-O
[Fe(O) ₂ , C2v] ⁺ , M=2	VWN	1.0777	0.2444
	B88/P86	1.0271	0.2414
[Fe(O) ₂ , C2v] ⁻ , M=2	VWN	0.9591	0.1141
	B88/P86	0.9111	0.1024
Fe(O) ₂ , C2v, M=3 (Ia)	VWN	1.0523	0.1926
	B88/P86	0.9930	0.1933

Tabla 4.20: Órdenes de Enlace de Mayer calculados para las especies iónicas en las determinaciones horizontales.

	Funcional	Fe	O1	O2
[Fe(O) ₂] ⁺ , C _{2v} , M=2	VWN	1.001	0.000	0.000
	B88/P86	1.139	-0.070	-0.069
[Fe(O) ₂] ⁻ , C _{2v} , M=2	VWN	1.084	-0.042	-0.042
	B88/P86	1.180	-0.090	-0.090
Fe(O) ₂ , C _{2v} , M=3(Ia)	VWN	1.856	0.072	0.072
	B88/P86	1.993	0.003	0.004

Tabla 4.21: Momentos Magnéticos calculados para las especies iónicas y el estado basal Ia.

0.2428975 promedio).

La adición de un electrón, por el otro lado, condujo a una disminución en el orden de enlace de Fe-O (de 1.022655 promedio a 0.9351375 promedio); así como una disminución en el orden de enlace del O-O (al pasar de 0.192959 promedio en el basal a 0.108269 promedio en el anión).

Tanto los parámetros geométricos como los órdenes de enlace están en acuerdo, pues indican un aumento en los enlaces Fe-O y O-O al sustraer un electrón, así como una disminución en los mismos enlaces al agregar un electrón.

Los momentos magnéticos para estas mismas especies se presentan en la tabla 4.21.

De la tabla 4.21 se observa que mientras en el estado basal de la especie neutra existe un momento magnético de dos correspondiente a dos electrones desapareados sobre el átomo de hierro, la especie catiónica posee un momento magnético de uno, correspondiente a la remoción de uno de los electrones desapareados sobre el átomo de hierro. Por otro lado, aunque la especie aniónica posea también un momento magnético correspondiente a un sólo electrón desapareado sobre el hierro, esto ocurre por la adición (y apareamiento) de un electrón de espín contrario a los electrones originales del hierro.

El relajamiento electrónico y geométrico del sistema en el cálculo horizontal, así como el relajamiento electrónico en el cálculo vertical permiten que ocurra un reordenamiento de los orbitales moleculares que permite que la especie monoaniónica sea un doblete.

Para comprender mejor los tipos de enlaces formados en estas especies relacionadas, se presentan tablas de poblaciones electrónicas de Mulliken.

La primera de las siguientes tablas, la 4.22, corresponde a los orbitales moleculares de espín mayoritario del [Fe(O)₂, C_{2v}]⁻, M=2, con el funcional B88/P86, en el cálculo que incluye relajación del sistema después de aceptar

Orb.	Ocup.	E (eV)	Fe	O1	O2
24	0	1.8455	$46xy+2x^2+2y^2+2x$	$12x+12y$	$18y$
23	0	1.5931	$53xz$	$23z$	$23z$
<i>22</i>	1		$35s+3y+8x^2+10y^2+10z^2+2xy$	$8x+70y$	$4x+10y$
<i>21</i>	1	0.4945	$71yz+3z+14xz$	$12z$	$12z$
<i>20</i>	1	-0.5592	$44z^2+31y^2+2y+1xy$	$2x+8y$	$5x+5y$
<i>19</i>	1	-1.4000	$2x+2xy$	$21x+27y$	$9x+40y$
<i>18</i>	1	-1.9540	$26.5yz+4z$	$35z$	$35z$
<i>17</i>	1	-2.1553	$17y^2+7z^2+1xy+1s$	$11x+24y$	$24x+15y$
<i>16</i>	1	-3.1473	$46xz$	$26z$	$26z$
<i>15</i>	1	-3.5711	$43xy+2x^2+2y^2+1x$	$16x+10y$	$22x+4y$
<i>14</i>	1	-4.4151	$30x^2+6y^2+4.5z^2+2.5xy$	$20x+5y$	$13.5x+12y$
<i>13</i>	1	-16.1701	$3.9x+1.5xy$	$46.3s$	$46.3s$

Tabla 4.22: Poblaciones Electrónicas de Mulliken de los orbitales moleculares de espín α calculadas para la especie $[\text{FeO}_2]^-$, C_{2v} , $M=2$, al nivel NLSDA-B88/P86, en la determinación horizontal.

un electrón adicional al estado basal $\text{Fe}(\text{O})_2$, C_{2v} , $M=3$. Se aplican las mismas unidades y abreviaciones que en las tablas anteriores de poblaciones electrónicas.

La tabla 4.23 es la que corresponde a los orbitales moleculares de espín minoritario o β , con los valores de ocupación fraccionarios expresados como porcentajes.

En estas tablas el número de los orbitales HOMO y LUMO verdaderos están en negritas, mientras que el número de los orbitales de frontera que no son los verdaderos HOMO y LUMO (es decir, que son menos altos o menos profundos, respectivamente que los orbitales de frontera del espín contrario), están en itálicas.

Como los orbitales HOMO α y HOMO β del estado basal están muy cercanos en energía, el anión fue resultado de la adición de un electrón al HOMO β .

Orb.	Ocup.	E (eV)	Fe	O1	O2
24	0	2.3028	$54xy+2.4x+2x^2+2y^2$	$10x+10y$	$15x+4.5y$
23	0	2.1376	$64+1yz$	$17.4z$	$17.5z$
22	0	1.5901	$2s+2y+53.4y^2+34z^2+2.6xy$	$3y$	$2.6y$
21	1	0.6414	$35.5s+28z^2+9x^2+1.5y+1y^2+1xy$	$7.5x+4y$	$4.4x+7y$
20	1	-0.1733	$83yz+2z+1.6xz$	$7z$	$7z$
19	1	-1.4196	$1.5x+2xy$	$20x+28.4y$	$8x+40y$
18	1	-1.9761	$5y^2+4y+1x^2+1s$	$10.5x+33.4y$	$22x+22y$
17	1	-2.0022	$15yz+4.3z$	$40z$	$40z$
16	1	-2.9213	$35.5xz+1yz$	$32z$	$32z$
15	1	-3.3263	$35xy+1.4x^2+1.4y^2$	$19x+11y+0.5s$	$26x+4y+0.5s$
14	1	-4.1510	$26.5x^2+3.5y^2+5z^2+2xy$	$2.5s+24x+5y$	$2.5s+17x+12y$
13	1	-16.2846	$4x+1xy$	$46s+0.5x^2$	$47s+0.5x^2$
12	1	-16.9160	$5s+4x^2$	$45s+1x+0.5x^2$	$45s+1x+0.5x^2$

Tabla 4.23: Poblaciones Electrónicas de Mulliken de los orbitales moleculares de espín β calculadas para la especie $[\text{FeO}_2]^-$, C_{2v} , $M=2$, al nivel NLSDA-B88/P86, en la determinación horizontal.

Fe(O)₂, D_{∞h}, M=3
IIa

Como se comentó en la sección anterior, la diferencia de energía total entre este estado (lineal) y el estado basal (que es angular) es muy pequeña, pero permite diferenciarlos. Sin embargo, el cálculo (tanto a nivel LSDA como a nivel NLSDA o GGA) indica la presencia de frecuencias de vibración negativas. Esto es, no corresponde a un mínimo verdadero de energía. Estos modos de vibración se ilustran en la figura 4.7. Cabe hacer notar que los modos con frecuencias imaginarias moverían la estructura lineal a la estructura angular del estado basal.

La misma presencia de cuatro modos de vibración indican que esta estructura no es lineal. Una estructura lineal de tres átomos posee sólo tres modos vibracionales cumpliendo con la regla de $3N-6=3$, con $N=3$. Una estructura no lineal de tres átomos posee un modo de vibración más (un grado de libertad más); esto es, cumple con $3N-5=4$, con $N=3$. Este es otro criterio para considerar esta molécula como un estado de transición.

La tabla 4.24 contiene los valores para los momentos magnéticos por átomo (o espines por átomo) para esta especie.

Modos, frecuencias e intensidades de vibración para el $\text{Fe}(\text{O})_2$, $D_{\infty h}$, $M=3$

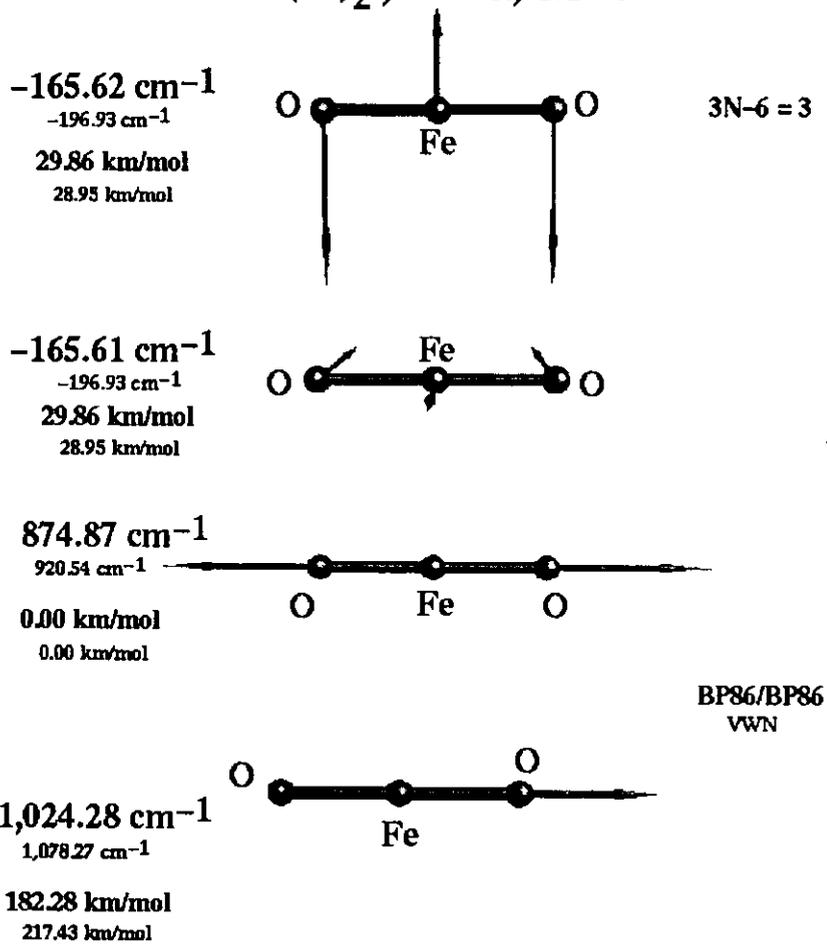


Figura 4.7: Resultados del Análisis Vibracional del $\text{Fe}(\text{O})_2$, $D_{\infty h}$, $M=3$, IIa.

	Funcional	Fe	O1	O2
Fe(O)₂, D_{∞h}, M=3	VWN	2.124	-0.062	-0.062
	B88/P86	2.225	-0.112	-0.112

Tabla 4.24: Momentos Magnéticos calculados para la especie Fe(O)₂, D_{∞h}, M=3, **IIa**.

De nuevo, como en el estado basal, se presenta la concentración del espín en el átomo de hierro central.

Los orbitales moleculares de frontera guardan mucha relación con los del estado basal (ver sección anterior) y se presentan en el gráfico 4.8.

De manera análoga al caso del estado basal, tanto el HOMO como el LUMO son de espín α , siendo el primero enlazante (involucrando un orbital d del hierro con orbitales p de los oxígenos), y el segundo de antienlace.

**Orbitales Moleculares de Frontera
para
Fe(O)₂, D_{∞h}, M=3**

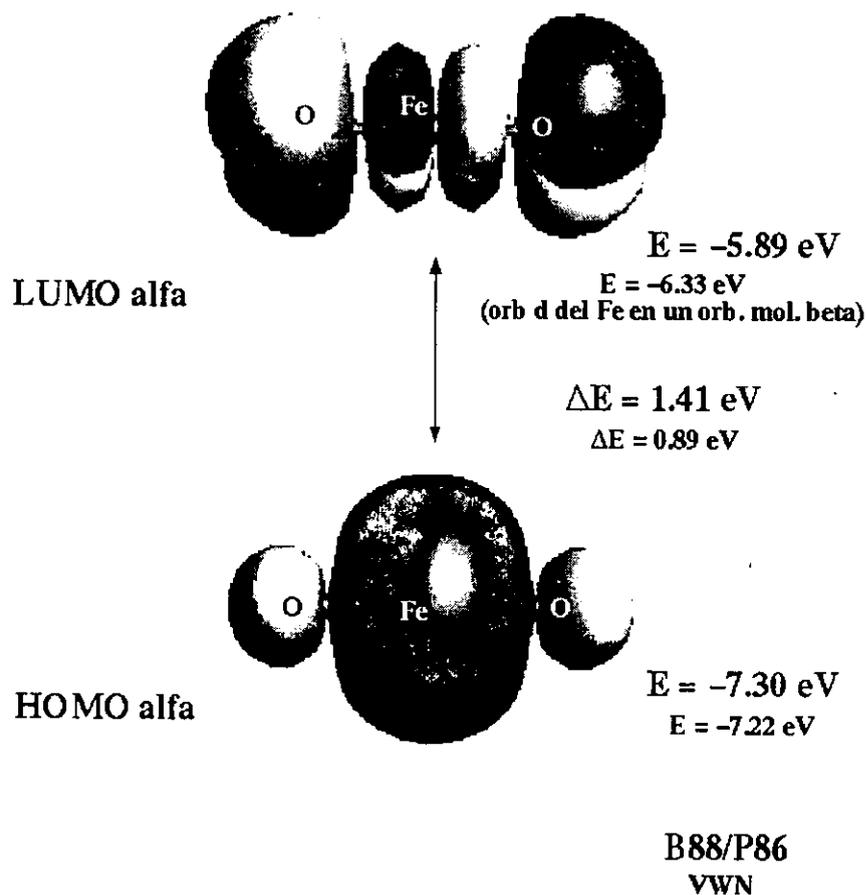


Figura 4.8: Orbitales Moleculares de Frontera para la especie Fe(O)₂, D_{∞h}, M=3, **IIa**.

Fe(η^2 -O₂), C_{2v}, M=3
IIIa

Este estado es el siguiente con menor energía total, localizado a 2.27 eV (LSDA-VWN) y 2.33 eV (NLSDA-B88/P86) arriba del estado basal. Esta alta diferencia de energía corresponde a 52.35 kcal/mol (LSDA-VWN) o a 53.73 kcal/mol (NLSDA-B88/P86), y algunos autores la llaman energía de disociación. En esta estructura, la molécula de dióxígeno no ha perdido la molecularidad, lo cual se puede observar tanto en las vibraciones armónicas calculadas 4.9, así como en los orbitales moleculares de frontera 4.10. En efecto, el análisis vibracional indica que este estado está en un mínimo verdadero de energía, ya que no hay frecuencias imaginarias. En particular, la frecuencia a 915.4 cm⁻¹ se puede atribuir a la molécula de oxígeno.

Los valores encuadrados en la figura 4.9 representan el modo de vibración relacionable con el modo de vibración de la molécula de O₂ libre. Se presenta la diferencia o corrimiento en la frecuencia y en la distancia entre oxígenos, con lo que se puede notar que existe una activación apreciable (aumento de la distancia internuclear y disminución de la frecuencia de vibración) de la molécula de O₂ atrapada por el átomo de hierro.

La frecuencia de vibración de los oxígenos coordinados en esta molécula es 563.75 cm⁻¹ (VWN), 604.6 cm⁻¹ (B88/P86) menor, y la distancia entre ellos 0.20 Å (VWN), 0.21 Å (B88/P86) mayor, que las obtenidas en el cálculo no-local del O₂.

Esta activación se observa también en los órdenes de enlace, que indican valores de 0.5847 (VWN), 0.638954 (B88/P86) para la unión Fe-O, y de 0.463177 (VWN), 0.47674 (B88/P86) para el O-O. El enlace intraoxígenos está debilitado en casi una unidad con respecto a la molécula de O₂ libre.

En la tabla 4.25 se encuentran los valores para los momentos magnéticos por átomo (o espines por átomo) para esta especie.

	Funcional	Fe	O1	O2
Fe(η^2-O₂), C_{2v}, M=3	VWN	1.788	0.106	0.106
	B88/P86	1.899	0.051	0.051

Tabla 4.25: Momentos Magnéticos calculados para la especie Fe(η^2 -O₂), C_{2v}, M=3, IIIa.

Similarmente a lo que ocurre en el estado basal, la disminución del número de electrones desapareados (cuatro en el átomo de hierro y dos en

Fe(η^2 -O₂), C_{2v}, M = 3

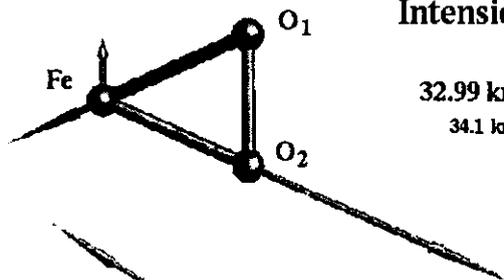
Modo de Vibración

Frecuencia

Intensidad

475.43 cm⁻¹

517.1 cm⁻¹

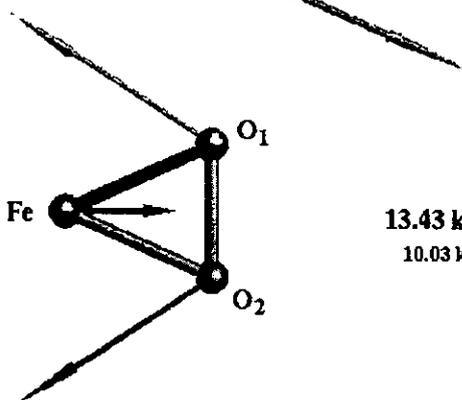


32.99 km/mol

34.1 km/mol

615.75 cm⁻¹

676.64 cm⁻¹



13.43 km/mol

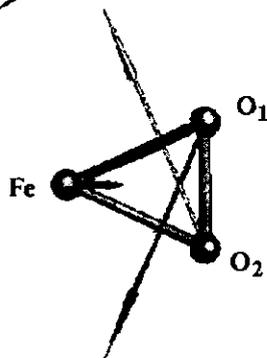
10.03 km/mol

915.46 cm⁻¹

1026.82 cm⁻¹

$\Delta v = 604.5$ cm⁻¹

$\Delta v = 493.2$ cm⁻¹



52.93 km/mol

61.8 km/mol

$\Delta r = 0.21$ Å

BP/86, BP86

VWN

Figura 4.9: Resultados del Análisis Vibracional de la especie Fe(η^2 -O₂), C_{2v}, M=3, IIIa.

Orb.	E (eV)	Fe	O
25	-0.0605	1.5x 5xz	46x+1x ²
24	-3.4422	15x+46xz	1x+18.5z
23	-3.8271	64.5s+28z-1x ² -2y ² +6z ²	3z
22	-4.62145	30.3xy	35y
21	-5.601	12s+6x ² +66y ² +11.5z ²	2z
20	-5.8226	3y+83yz	7y
19	-6.0001	1.4s+1z+57x ² +1y ² +31z ²	3x+1z
18	-6.4821	70.3xy	14.8y
17	-7.6991	42.5xz	1s+1z+26.4z
16	-9.85165	1.5y+16yz	41y
15	-10.40653	5s+0.4z+1.4x ² +10z ²	0.5s+41z
14	-10.8321	2s+1z+4x ² +3.4z ²	5s+40x
13	-19.6563	1x+2.6xz	46s+2x+0.4z+0.5z ²

Tabla 4.26: Población Electrónica de Mulliken para los Orbitales Moleculares de espín α de la especie $\text{Fe}(\eta^2\text{-O}_2)$, C_{2v} , $M=3$, **IIIa**.

la molécula de O_2) ocurre por el apareamiento de los electrones del O_2 con dos electrones desapareados del hierro, formando enlaces químicos Fe-O.

Tanto el orbital molecular HOMO como el orbital molecular LUMO son de carácter antienlazante, hecho que se puede observar en la figura 4.10.

Los orbitales moleculares de frontera HOMO y LUMO son los mismos en ambos niveles de teoría empleados, y tienen espín α .

El orbital HOMO contiene 30.3% del electrón en el orbital d_{xy} del hierro, además de 34.8% en un orbital p_y de un oxígeno y 34.8% en el orbital p_y del otro oxígeno.

El orbital LUMO, posee 64.5% de electrón en el orbital 4s, 27.8% en el orbital $4p_z$, 5.6% en el orbital d_{z^2} . El resto de la ocupación electrónica está 2.6% en el orbital p_z de cada oxígeno.

La porción electrónica en los átomos de oxígeno forma parte de distribución de carga π . La forma de esta distribución es la de un orbital molecular π de la molécula de dióxígeno.

La ocupación electrónica de los orbitales moleculares con espín α proporcionada por el análisis de Mulliken se presenta en la tabla 4.26. Dada la simetría del sistema, son equivalentes en toda proporción los átomos de oxígeno, por lo que sólo se expresa en la tabla la ocupación para cualquiera de ellos.

**Orbitales Moleculares de Frontera
para el estado
 $\text{Fe}(\eta^2\text{-O}_2)$, C_{2v} , $M=3$**

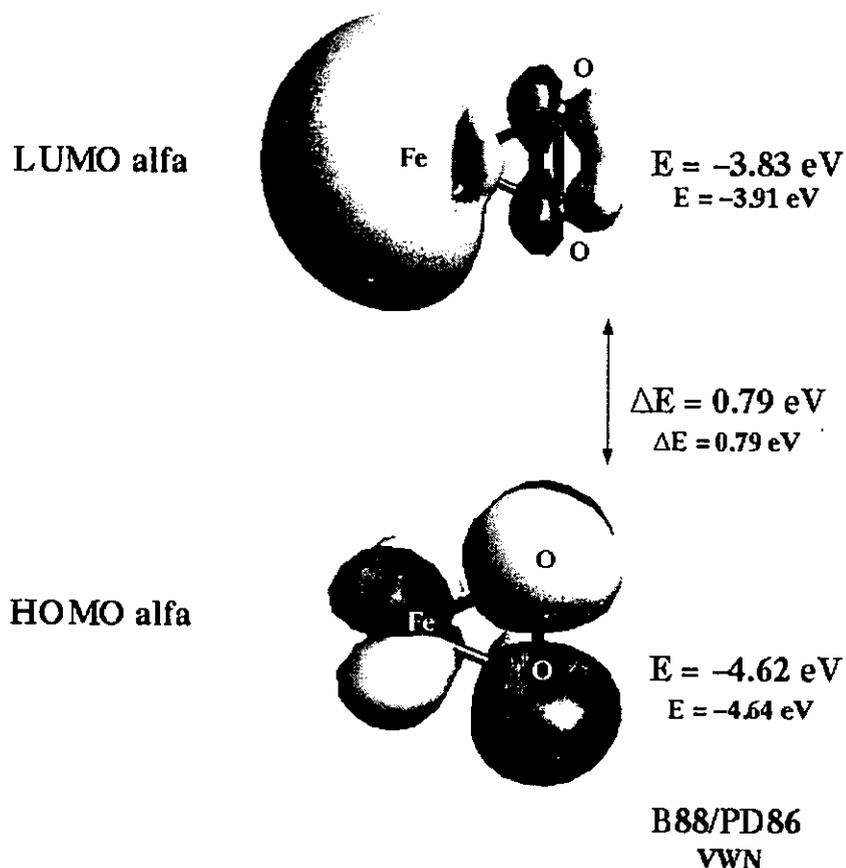


Figura 4.10: Orbitales Moleculares de Frontera para la especie $\text{Fe}(\eta^2\text{-O}_2)$, C_{2v} , $M=3$, IIIa. Nótese los fragmentos de orbitales moleculares entre oxígenos en ambos orbitales moleculares HOMO y LUMO (π_g^* en el primero, y π_u en el segundo). Obsérvese la configuración $3d4sp$ para el hierro en el LUMO.

Átomo	Funcional	Total	Neta	s	p	d
Fe	VWN	25.389	0.611	6.472	12.135	6.782
	B88/P86	25.464	0.536	6.503	12.142	6.819
O	VWN	8.305	-0.305	3.898	4.355	0.05
	B88/P86	8.268	-0.305	3.863	4.337	0.07

Tabla 4.27: Análisis de carga total de Mulliken para el estado **IIIa**, en ambos niveles de teoría utilizados.

La tabla 4.27 muestra el análisis de carga total de Mulliken para este estado.

La tabla 4.27 muestra que es menor la transferencia de carga Fe→O en este estado (+ 0.611 en el hierro, -0.305 en cada oxígeno, al nivel no-local de teoría), que la que existe en el estado basal (+ 0.831 en el hierro, -0.416 en cada oxígeno, al nivel no-local de teoría).

De la misma tabla 4.27, se tomaron los valores no-locales para escribir la configuración electrónica del átomo de hierro en el estado **IIIa**. Fe : [Ar] 4s^{0.472} 4p^{0.135} 3d^{6.782}

Se puede notar que esta configuración para el átomo de hierro contiene menor participación de los orbitales 4p que la que existe en la configuración del átomo de hierro en el estado basal. Esta característica le infiere una menor transferencia de carga Fe→O, una menor formación de enlace Fe-O, una menor activación O-O, y una energía menos profunda que la presente en el estado basal.

Fe(η^1 -O₂), Cs, M=3
IVa

Al nivel local de teoría, el estado con M=3 resultó el único estable para este modo de coordinación. Sin embargo, al pasar a un nivel de teoría más exigente y refinado como lo es el empleo del funcional de B88/P86, sólo conservó esta geometría hasta un criterio de convergencia de "medium" (criterio de ΔE (CVENER) = 5.0×10^{-7} ua para la energía total y de $\Delta\rho$ (CVDENS) = 5.0×10^{-5} ua para la densidad). A esta geometría optimizada a nivel "medium" se le efectuó en cálculo "single point" a un nivel de criterio de "tight" de ($\Delta E = 1.0 \times 10^{-7}$ ua, $\Delta\rho = 1.0 \times 10^{-5}$ ua). Este cálculo indicó la presencia de una frecuencia vibracional negativa. Cuando la optimización de geometría pasó a un criterio de "tight" la estructura Cs cayó al estado triangular Fe(η^2 -O₂), C_{2v}, M=3, el cual es más profundo en energía, y donde el hierro coordina a ambos átomos de oxígeno. Cabe notar que para que ocurra la convergencia de SCF, es necesario cumplir con los criterios de convergencia de tanto la densidad (CVDENS) como de la energía (CVENER). De nueva cuenta, el empleo de un funcional con correcciones al gradiente de la densidad permite tener una descripción más adecuada de los mínimos locales y de los estados de transición para este tipo de sistemas.

Esta especie fue muy difícil de convergir ya que se posaba en posiciones metaestables sobre la hipersuperficie de potencial del FeO₂. Esta geometría es crítica por el papel que posee en la coordinación de la molécula de dioxígeno al átomo de hierro en el centro activo de la hemoglobina, el centro de protoporfirina de la enzima responsable del transporte de oxígeno en muchos sistemas biológicos, y parte vital en la labor de los glóbulos rojos en el sistema circulatorio de ciertos organismos.

La ilustración 4.11 muestra los modos, frecuencias e intensidades de vibración para esta especie en las diferentes condiciones de cálculo.

Se presenta un escenario de activación del enlace O-O parecido al que hay en la especie Fe(η^2 -O₂), C_{2v}, M=3, pero de menor magnitud. La frecuencia de vibración de los oxígenos coordinados en esta molécula es 406.6 cm^{-1} (VWN) menor, y la distancia entre ellos 0.09 \AA (VWN) mayor, que las obtenidas en el cálculo local del O₂. Al nivel local de teoría, la frecuencia a $1,267.3 \text{ cm}^{-1}$ está 252.7 cm^{-1} menor que la frecuencia O-O en la molécula de O₂ libre, mientras que la distancia internuclear es 0.06 \AA mayor en IVa que en la molécula de dioxígeno libre .

El orden de enlace O-O en el estado IVa es mayor al que existe en los estados de menor energía, mientras que el orden de enlace Fe-O es menor

Modos, frecuencias e intensidades de vibración para el $\text{Fe}(\eta^1\text{-O}_2)$, Cs, M=3

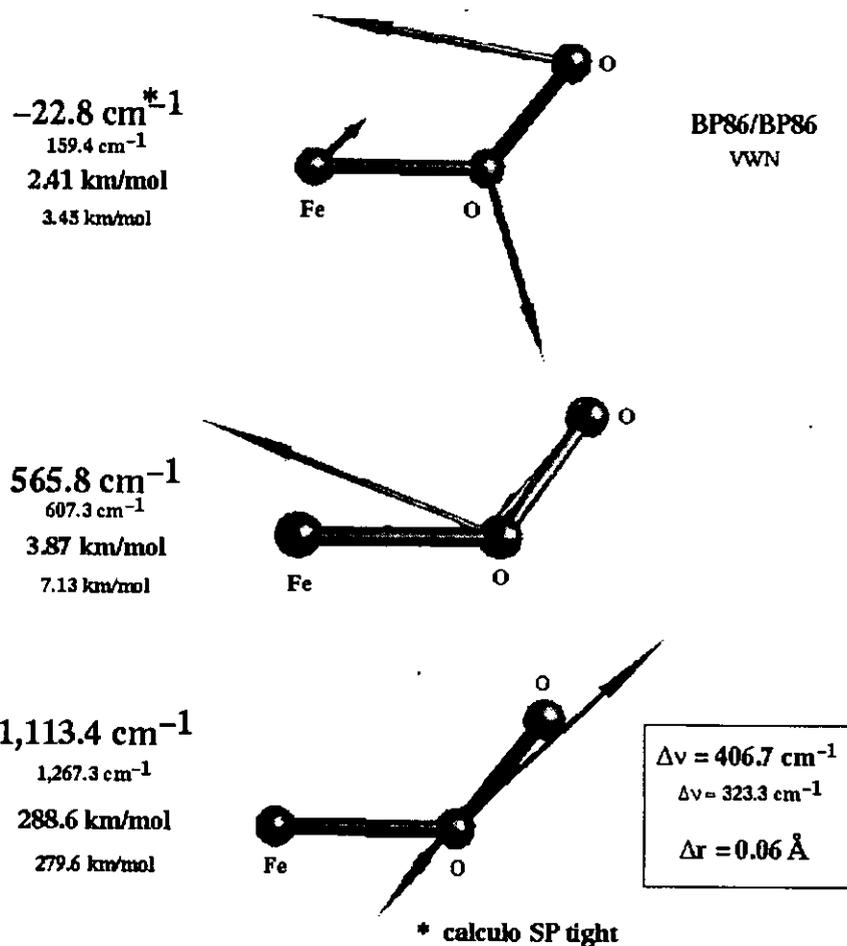


Figura 4.11: Resultados del Análisis Vibracional de la especie $\text{Fe}(\eta^1\text{-O}_2)$, Cs, M=3, IVa.

	Funcional	Fe	O1	O2
$\underline{\text{Fe}(\eta^1\text{-O}_2)}, \text{Cs}, \text{M}=3$	VWN	2.644	-0.219	0.425

Tabla 4.28: Momentos Magnéticos calculados para la especie $\text{Fe}(\eta^1\text{-O}_2)$, Cs, M=3. **IVa**.

que en esos estados.

Estos resultados están en acuerdo con las distancias interatómicas, al haber una mayor distancia Fe-O, y una menor distancia O-O, en el estado **IVa** que en estados de energía más profunda.

La tabla 4.28 contiene los valores para los momentos magnéticos por átomo (o espines por átomo) para esta especie.

Estos momentos magnéticos corresponden a la diferencia total entre espines \uparrow y \downarrow . En este estado, el átomo de hierro tiene un valor correspondiente a casi tres electrones desapareados de espín α , mientras que el oxígeno coordinado a él tiene un momento magnético en sentido inverso al del átomo de hierro: mientras que el oxígeno unido al primer oxígeno contiene un momento magnético en el mismo sentido que el otro oxígeno, pero de mayor magnitud. La presencia de un mayor número de espín sobre el átomo de hierro que el que existe en los compuestos de menor energía, parece indicar que en el estado **IVa** hay menos participación de los electrones desapareados sobre el hierro para aparearse con los electrones de la molécula de dioxígeno, y formar enlaces Fe-O.

La figura 4.12 muestra los orbitales moleculares HOMO y LUMO para esta especie.

En el $\text{Fe}(\eta^1\text{-O}_2)$, Cs, el HOMO de espín minoritario (β) es un orbital enlazante en el que participan un orbital 3d del hierro con los orbitales $\pi_{g_{xy}}^*$ del O_2 . El LUMO es de espín mayoritario (α) además de ser no-enlazante, y al igual que el orbital HOMO, involucra un orbital 3d del metal y un orbital $\pi_{g_{xy}}^*$ del O_2 . Estos orbitales moleculares de frontera tienen una diferencia de energía de 0.32 eV (al nivel local) y 1.17 eV (al nivel no-local de teoría) entre ellos. La diferencia de energía entre los orbitales HOMO y LUMO para el oxígeno es de 2.04 eV al nivel local, y de 2.33 eV al nivel no-local de teoría.

La tabla 4.29 contiene los valores de carga total proporcionado por el análisis de carga de Mulliken. Los valores para el cálculo no-local se recordará que son producto de una corrida “single point” a nivel de criterio “tight”, sobre la estructura cuya geometría fue optimizada hasta el nivel de criterio “medium”,

**Orbitales Moleculares de Frontera
para
Fe(η^1 -O₂), Cs, M=3, VWN**

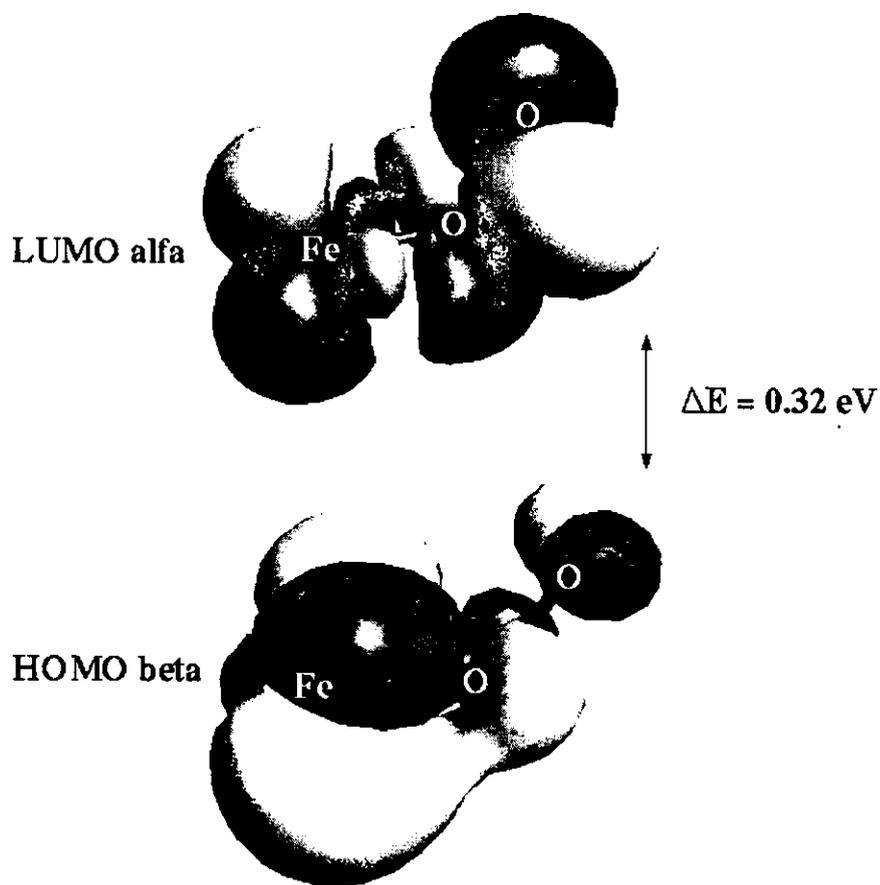


Figura 4.12: Orbitales Moleculares de Frontera para la especie Fe(η^1 -O₂), Cs, M=3, IVa. Nótense los fragmentos de orbitales moleculares de antiunión entre oxígenos mientras que el orbital molecular HOMO es en sí de unión. Este orbital molecular muestra la forma de la transferencia d \rightarrow π_g^* .

Átomo	Funcional	Total	Neta	s	p	d
Fe	VWN	25.663	0.337	6.777	12.155	6.731
	B88/P86	25.543	0.457	6.74	12.171	6.632
O	VWN	8.162	-0.162	3.789	4.279	0.09
	B88/P86	8.231	-0.231	3.843	4.32	0.07
O	VWN	8.176	-0.176	3.876	4.248	0.124
	B88/P86	8.226	-0.226	3.912	4.275	0.04

Tabla 4.29: Análisis de carga total de Mulliken para el estado IVa, en ambos niveles de teoría utilizados.

En este estado, la transferencia total de carga es menor que en el estado de menor energía IIIa y aún menor a la que existe en el estado Ia. Además de esto, tiene menor participación de los orbitales 4p del Fe que la que está presente en el estado basal. La configuración para el átomo de hierro en este estado es $[\text{Ar}] 4s^{0.74} 4p^{0.171} 3d^{6.632}$.

$\text{Fe}(\eta^1\text{-O}_2)$, $\text{C}_{\infty v}$, $M=7$
Va

La única especie que se pudo caracterizar para esta geometría fue aquella con número total de espín de 6, o multiplicidad de 7, al nivel local de teoría. Al pasar esta estructura al nivel no-local, no fue posible convergir un estado para la misma.

Los modos de vibración para este estado, con los valores de frecuencias e intensidades correspondientes se ilustran en la figura 4.13.

A pesar de que este estado es de energía muy alta, el análisis vibracional indica que es un mínimo verdadero de energía, ya que no se obtuvieron frecuencias negativas.

En la figura 4.14 se exponen los orbitales moleculares de frontera para esta especie.

Ya que el eigenvalor para el orbital molecular LUMO es más profundo que el orbital molecular HOMO, se puede prever que es posible que exista un estado quintuplete (al mover un electrón en un orbital molecular de espín α a uno con espín β). Estos orbitales contienen una contribución 3d significativa en el átomo de hierro y de los orbitales 2p de los oxígenos. Tanto el HOMO como el LUMO son enlazantes en la región entre Fe-O y antienlazantes entre la región O-O.

Este posible estado quintuplete bien podría estar situado a una energía más profunda que la del septuplete descrito aquí, pero hasta el momento de escribir, no se había podido encontrar dicho estado quintuplete.

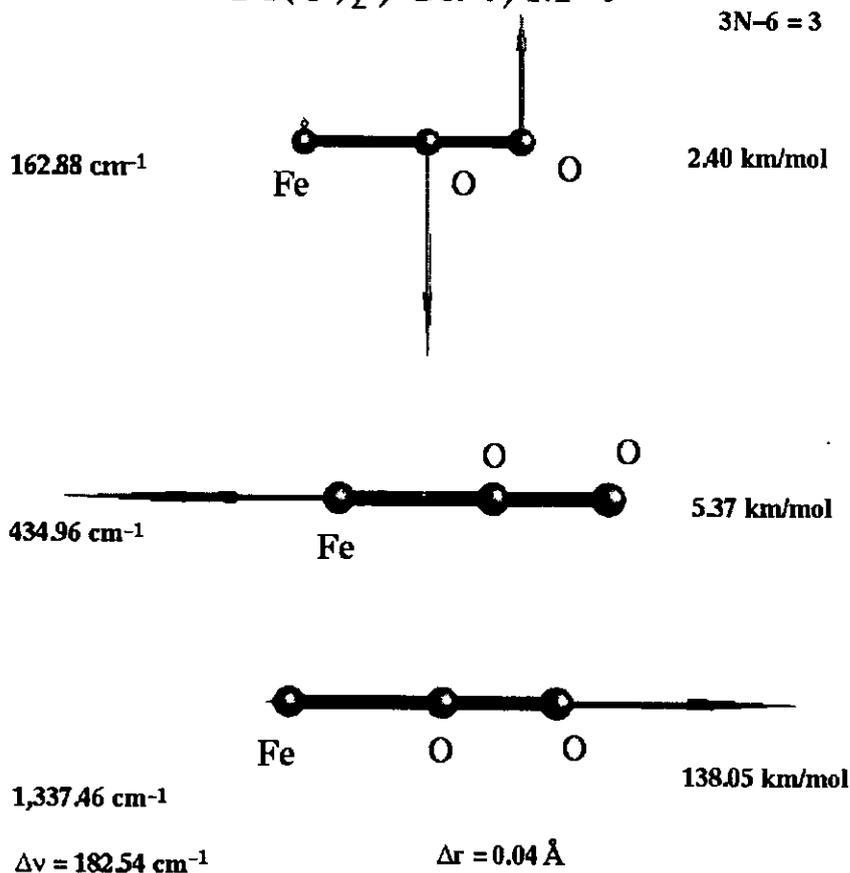
Los valores para los momentos magnéticos por átomo (o espines por átomo) para esta especie se encuentran en la tabla 4.30.

	Funcional	Fe	O1	O2
$\text{Fe}(\eta^1\text{-O}_2)$, $\text{C}_{\infty v}$, $M=7$	VWN	4.600	0.595	0.805

Tabla 4.30: Momentos Magnéticos calculados para la especie $\text{Fe}(\eta^1\text{-O}_2)$, $\text{C}_{\infty v}$, $M=7$, Va.

La tabla 4.30 muestra que existe poco enlace químico Fe-O en esta especie, lo que era de esperarse del número de espín total tan alto que posee ($N_s=6$). El átomo de hierro posee un valor de momento magnético que corresponde a casi los cinco electrones desapareados del átomo de Fe basal (configuración $3d^6 4s^2$). Asimismo, los átomos de oxígeno poseen casi un valor de momento magnético que corresponde a un electrón desapareado cada uno (equivalente a la multiplicidad de tres en la molécula de O_2 libre).

**Modos, frecuencias e intensidades
de vibración para el
 $\text{Fe}(\text{O})_2$, $C_{\infty v}$, $M=7$**



LSDA-VWN

Figura 4.13: Resultados del Análisis Vibracional de la especie $\text{Fe}(\eta^1\text{-O}_2)$, $C_{\infty v}$, $M=7$, Va.

Orbitales Moleculares de Frontera
para
 $\text{Fe}(\eta^1\text{-O}_2)$, $C_{\infty v}$, $M=7$

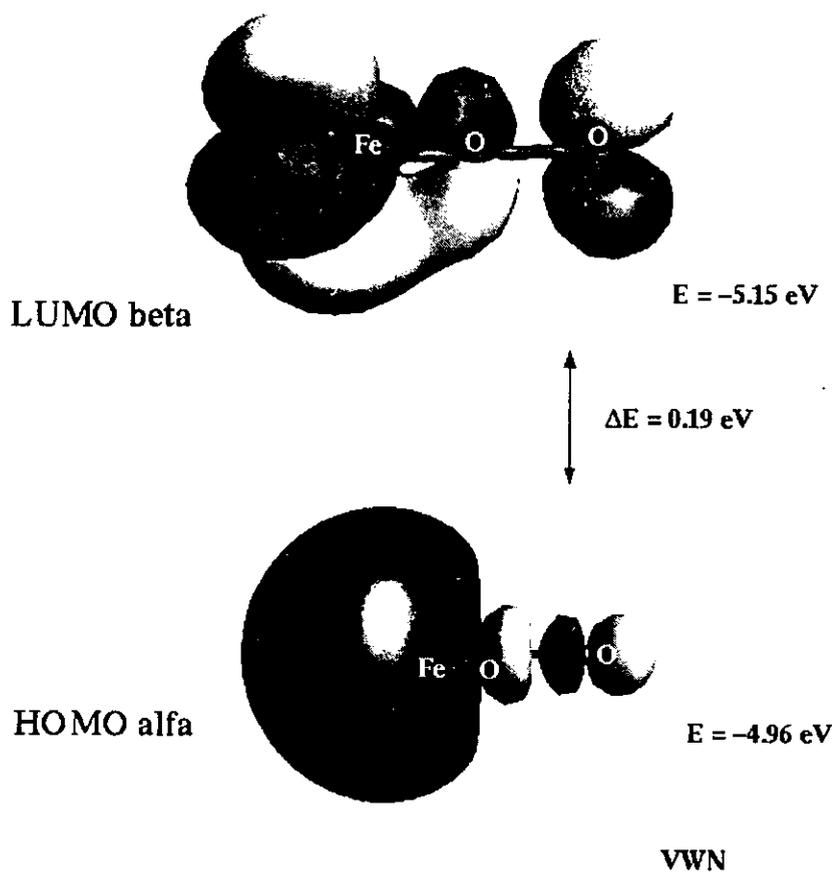


Figura 4.14: Orbitales Moleculares de Frontera para la especie $\text{Fe}(\eta^1\text{-O}_2)$, $C_{\infty v}$, $M=7$, V_{a} .

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Átomo	Funcional	Total	Neta	s	p	d
Fe	VWN	25.626	0.374	7.02	12.293	6.31
O	VWN	8.250	-0.250	3.773	4.401	0.08
O	VWN	8.123	-0.123	3.867	4.201	0.06

Tabla 4.31: Análisis de carga total de Mulliken para el estado Va, en ambos niveles de teoría utilizados.

En la tabla 4.31 se encuentran los valores para las cargas totales resultado del análisis de población de Mulliken para este estado.

Los valores locales de la tabla 4.31 indican una configuración electrónica para el átomo de hierro de $[\text{Ar}] 4s^{1.02} 4p^{0.293} 3d^{6.314}$. En ella, se observa que el átomo de hierro no tiene una configuración electrónica que favorezca la formación de enlaces químicos.

4.2.1 Discusión

Se pudo identificar al $\text{Fe}(\text{O})_2$, C_{2v} , $M=3$ (**Ia**) como el estado basal y separarlo del estado $\text{Fe}(\text{O})_2$, $\text{D}_{\infty h}$, $M=3$ (**IIa**) por diferencias muy pequeñas de energía, y por la presencia de frecuencias de vibración negativas en la especie lineal.

La especie η^1 , C_{2v} , $M=5$ (**IVb**) pudo caracterizarse como un estado de transición al identificarse una frecuencia negativa en el análisis vibracional a nivel no local de teoría en el criterio "medium" de optimización de geometría, y que ésta optimizara a la especie η^2 , C_{2v} , $M=5$ (**IIIb**), de menor energía, en el criterio más estricto de "tight".

Los sistemas de alta multiplicidad, como el FeO_2 lineal, $M=7$, lo son porque no existe mucho enlace presente y queda todavía bastante de la naturaleza atómica, al haber poco apareamiento entre electrones del Fe y del O_2 . El átomo de hierro con tres electrones desapareados, y el O_2 con otros dos electrones desapareados suman para la multiplicidad de $M=7$.

En **IVa** ocurre un debilitamiento del enlace O-O, por retrodonación de carga de los orbitales d del metal a aquellos de antienlace del ligante (O_2), es decir una interacción $d\pi-\pi_{g_{2y}}^*$. La evidencia para ello es una mayor distancia O-O en la especie **IVa** que en la molécula de dióxígeno libre, $R_e^{\text{O}-\text{O}}=1.29\text{\AA}$, $\Delta R_e^{\text{IVa}}=0.09\text{\AA}$. Esto además de una menor frecuencia de vibración O-O, $\nu^{\text{IVa}}=1,267.3\text{ cm}^{-1}$, $\Delta\nu^{\text{IVa}}=323\text{ cm}^{-1}$ y menor orden de enlace.

Una especie $\text{Fe}(\eta^1-\text{O}_2)$ se presenta en un ambiente porfirínico (en el grupo hemo, por ejemplo), en parte por la restricción de los sitios de coordinación del metal central a formar las especies oxo (más estables que las peroxo o superoxo) como las del estado basal, ya que sólo existe un sitio de coordinación libre sobre la esfera octaédrica del metal Fe.

De manera similar que en **IVa**, en **IIIa** ocurre un mayor debilitamiento del enlace oxígeno-oxígeno ($\Delta R=0.21\text{\AA}$, $\Delta\nu=663.6\text{ cm}^{-1}$), por los mismos mecanismos que en la especie **IVa**.

En el estado basal, $\text{Fe}(\text{O})_2$, $M=3$, (**Ia**), los orbitales moleculares de frontera no incluyen la participación de orbitales de mayor energía π^* (porque no los hay). En la hemoglobina y sistemas relacionados con el transporte reversible de dióxígeno, se requiere precisamente de factores que permitan la formación de la especie $\text{Fe}-\text{O}_2$, pero al mismo tiempo, hagan factible su fácil transformación (para liberar el O_2), lo cual es consistente con el resultado al notar una especie **IVa** en equilibrio metaestable.

Uno de los papeles estructurales fundamentales del grupo hemo, probablemente sea el imposibilitar la formación de especies como **Ia** que son de mayor estabilidad, y en las que no existe la especie O_2 como tal, y donde

Fe(O) ₂ , C2v	Re Fe-O, (Å)	ángulo OFeO
HF [9],M=7	1.93	40.0
DFT-B3LYP [1], M=3	1.58	141.5
MP2,CCSD(T)[10], M=1	1.52	162.3
B88/P86, M=3, Ia	1.60	138.1

Tabla 4.32: Comparación de los Parámetros Estructurales calculados para el estado basal **Ia**, y los reportados en la literatura.

se imposibilita su coordinación y descoordinación, lo cual puede ocurrir más fácilmente en especies como **IVa**.

Otro papel fundamental de este ambiente es proveer la naturaleza electrónica precisa al enlace Fe-O mediante los cuatro nitrógenos de la estructura conjugada del anillo porfirínico, que crean el ambiente estereoelectrónico adecuado para permitir que sea estable una especie Fe(η^1 -O₂), Cs. Además, provee la sincronía precisa y vital en las reacciones de transferencia de dióxigeno entre los sitios con oferta y aquellos con demanda en los sistemas en los que participa.

La forma (simetría) de los orbitales atómicos d del Fe sólo permite interacciones con los orbitales moleculares de antienlace del dióxigeno, debilitando el enlace en este ligante; en el estado basal Fe(O)₂, estos orbitales d forman enlaces fuertes con orbitales atómicos (no con orbitales moleculares) de los oxígenos, dando lugar a una especie más estable que las restantes en la serie. En el estado basal la transferencia de carga del Fe hacia los átomos de O ocurre en orbitales de unión (enlazantes), a diferencia de las transferencias de carga del Fe hacia el O₂, que sólo puede ocurrir en orbitales de antiunión (como es el caso en las especies **III**, **IV** y **V**).

La especie **Ia** puede ser el estado final en una serie de pasos conducentes a la oxidación de un átomo de Fe, suficientemente excitado, por la molécula de O₂, llegando a un estado final en el que el átomo metálico termina por disociar a ésta, formando una especie más estable.

Esto fue reafirmado al realizar los cálculos sobre los sistemas Fe₂O₂.

En la tabla 4.32 se presentan los parámetros estructurales para los estados basales obtenidos con diferentes métodos que guardan relación con el asignado en el presente estudio.

El estudio realizado por técnicas Hartree-Fock [9], además de no considerar los efectos importantes sobre este sistema de la correlación electrónica, tiene una distancia Fe-O bastante grande (casi 2 Å), lo que, junto al hecho de que se trata de una molécula con multiplicidad de 7, se puede pensar que

Fe(O) ₂ , C _{2v}	Frecuencia de vibración (cm ⁻¹)
DFT-B3LYP [1], M=3	958.3, 891.3 y 194.3
MP2,CCSD(T)[10], M=1	1182.8, 1176.7 y 173.5
B88/P86, M=3, Ia	1043.6, 918.4 y 201.2

Tabla 4.33: Comparación entre las frecuencias de vibración armónicas calculadas para el estado basal **Ia**, y las reportadas en la literatura.

en ella existe poco enlace químico todavía. El estado obtenido en el estudio de este tesis tiene una distancia Fe-O ligeramente mayor que los trabajos hechos por medio de DFT con el funcional híbrido B3LYP y con el programa Gaussian94 [1]; y por medio de cálculos de interacción de configuraciones [10]. Asimismo, el ángulo obtenido por nuestro estudio es ligeramente menor que los de aquéllos, como lo indica la tabla 4.32.

Ahora, se comparan los valores para las frecuencias de vibración entre los estudios que las incluyen y el propio, en la tabla 4.33.

Se puede apreciar en la tabla 4.33 que los cálculos realizados produjeron valores cercanos a los reportados en los trabajos hechos por medio de DFT, con el funcional híbrido B3LYP y el programa Gaussian94 [1], y por medio de interacción de configuraciones [10].

La energía de activación del enlace O-O se puede considerar como la diferencia de energía entre la especie con dióxígeno molecular formal y la especie con oxígenos disociados. Esta diferencia de energía también recibe el nombre de energía de disociación del O₂, y para este estudio en particular, resultaron valores de 2.33 eV (53.79 kcal/mol) para los compuestos FeO₂ (energía del estado **IIIa** menos la energía del estado basal, al nivel no-local de teoría), y de 4.27 eV (98.40 kcal/mol) para los compuestos Fe₂O₂ (energía del estado **2a** menos la energía del estado basal, al nivel no-local de teoría).

El valor para la disociación del O₂ en la serie FeO₂ es la mitad del reportado previamente con el cálculo MINDO [8], lo cual tiende a favorecer la teoría de que un átomo de hierro excitado es capaz de disociar al dióxígeno, aunque no contradice las propuestas del trabajo mencionado.

Es importante apreciar la relación que guardan el valor calculado para la afinidad electrónica del Fe(O)₂, con el experimental. El primero tiene un valor de 2.41 eV mientras que el segundo resultó de 2.349 eV [15]. Esta diferencia es de 0.02 eV, lo cual representa un error del 0.5%, el cual es notable y valida los métodos empleados, además de apoyar la incursión hacia sistemas con mayor número de metales de transición y moléculas.

4.3 Fe₂O₂

Procedemos ahora a estudiar la interacción de un cúmulo de dos átomos de hierro con la molécula O₂. Este sistema está implicado en procesos tales como metaloenzimas (en el transporte de dioxígeno, por ejemplo, al ser un intermediario en la formación de especies como la hematina, donde dos grupos hemo se unen por un puente Fe-O-O-Fe, y que conduce a especies hemo que unen irreversiblemente a un átomo de oxígeno cada una). Además, este sistema puede estudiarse para dar luz acerca de procesos de oxidación de superficies, o corrosión de estructuras que contienen hierro (la corrosión de tuberías para fluidos, o el desgaste de materiales de construcción, son ejemplos de éstos).

Las estructuras de prueba utilizadas son aquellas que se muestran en la figura 4.15, y son diferentes modos de coordinación posibles en la serie de compuestos con fórmula Fe₂O₂.

Todos los sistemas anteriores se estudiaron en diferentes estados cuánticos (multiplicidades) y niveles de teoría.

Estas estructuras fueron calculadas con el programa DGauss para optimizar completamente su geometría hasta niveles estrictos de convergencia, (hasta el criterio "tight" de $\Delta E = 1 \times 10^{-7}$ ua para la energía total y $\Delta \rho = 1 \times 10^{-5}$ ua para la densidad). Los cálculos fueron del tipo *all electrons* a los niveles de teoría LSDA por medio del empleo del funcional VWN y GGA (NLSDA) por medio del empleo del funcional de Becke86 para los efectos del intercambio electrónico y el funcional de Becke88 para los efectos de la correlación electrónica. Las bases orbitales utilizadas fueron de calidad DZVP2 con funciones auxiliares A1 de calidad TZV. Específicamente, las bases utilizadas fueron la (63321/5211/41) para el hierro, la (721/51/1) para el oxígeno, y la base (10/5/5) auxiliar.

Algunos modos de coordinación resultaron más estables que otros, mientras que hubo casos en los que no se pudo encontrar convergencia (es decir cuando el cálculo diverge u oscila).

A continuación se efectúa sobre los estados de menor energía total para cada modo de coordinación, un análisis de sus propiedades estructurales y electrónicas.

Las energías totales (en unidades atómicas) y geometrías computadas para las diferentes especies en la serie de compuestos con fórmula general Fe₂O₂, se presentan en las siguientes tablas 4.34 y 4.35, y se ilustran los estados más importantes en la figura 4.16.

Geometrías Posibles para la serie Fe_2O_2

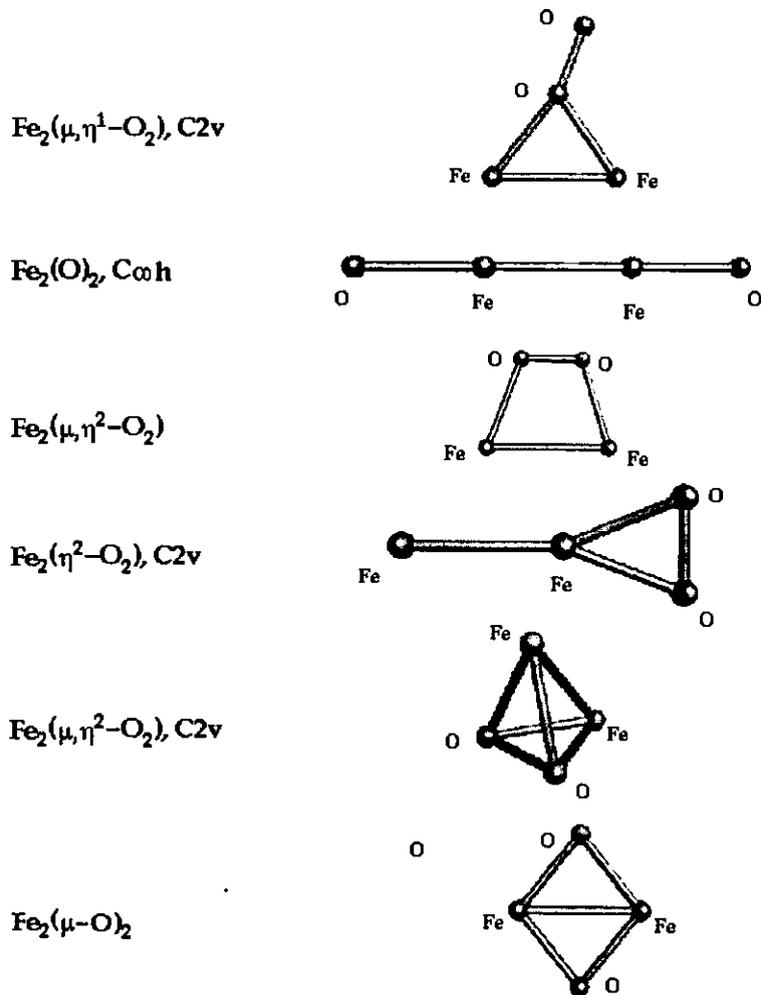


Figura 4.15: Modos de coordinación alimentados al cálculo.

	Especie	LSDA-VWN	GGA-B88/P86
6	$\text{Fe}_2(\mu, \eta^1\text{-O}_2)$, M=1	split	
5	$\text{Fe}_2(\text{O})_2$, $\text{C}_{\infty\text{h}}$, M=3		
4	$\text{Fe}_2(\mu, \eta^2\text{-O}_2)$, M=1	split	
3b	$\text{Fe}_2(\eta^2\text{-O}_2)$, M=5 ^a	-2671.512912	
3a	$\text{Fe}_2(\eta^2\text{-O}_2)$, M=7	-2671.5214	
2b	$\text{Fe}_2(\mu, \eta^2\text{-O}_2)$, $\text{C}_{2\text{v}}$, M=1	-2671.5038998	-
1e	$\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2$, M=1	-2671.50389975	
2a	$\text{Fe}_2(\mu, \eta^2\text{-O}_2)$, $\text{C}_{2\text{v}}$, M=5	-2671.51548824	-2677.8374
1d	$\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2$, M=5	-2671.63517265	-2677.979618
1c	$\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2$, M=3	-2671.63517264	-2677.9861993
1b	$\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2$, M=9	-2671.646361	
1a	$\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2$, M=7	-2671.66855349	-2677.99428

^a2 frecuencias de vibración negativas

Tabla 4.34: Energías Totales calculadas para la serie de isómeros Fe_2O_2 , en ambos niveles de teoría.

Para las estructuras etiquetadas 4, 5 y 6 no fue posible encontrar una convergencia hacia un estado estable, hasta el momento de escribir. Es notable, sin embargo, el caso de la estructura cuasicuadrada $\text{Fe}_2(\mu, \eta^2\text{-O}_2)$. Esta especie corresponde a un acercamiento de la molécula de O_2 con su eje internuclear paralelo al eje internuclear de un dímero de Fe_2 , a diferencia de las especies rómbica $\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2)$, y tetraédrica $\text{Fe}_2(\mu, \eta^2\text{-O}_2)$, $\text{C}_{2\text{v}}$, que corresponden a un acercamiento $\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2$ con ambos ejes internucleares encontrados o perpendiculares. El acercamiento en el cuasicuadrado condujo a un rompimiento del enlace O-O para dar un cuadrado con cada átomo de hierro unido en casi ángulos rectos a un átomo de oxígeno y a otro átomo de hierro. No obstante, a partir de ese punto, la estructura ya no fue posible convergírla hacia un estado estable por medio del cálculo. Esto está en contraste con el escenario que presentaron la estructura rómbica, y tetraédrica puesto que la primera no sólo resultó una molécula de gran estabilidad, sino que fue aquella de menor energía total, es decir el estado basal, para esta serie de compuestos. La estructura tetraédrica resultó estable para la multiplicidad de 5, pero las multiplicidades triplete y septuplete convergen hacia estructuras en donde persiste el enlace Fe-Fe, no así el enlace O-O, ni la estructura de tetraedro.

De nueva cuenta, así como el estado basal para la serie FeO_2 fue una

Especie	N.T.	Fe-O	O-O	Fe-Fe	$\angle\text{OFeO}$	$\angle\text{FeOFe}$	$\angle\text{FeFeO}$
$\text{Fe}_2(\eta^2\text{-O}_2)$ M=7		1.7318				($\angle\text{FeOO}=61.89$)	118.90
	LSDA	1.8898	1.3605	2.0291	43.86	($\angle\text{FeOO}=74.25$)	162.76
$\text{Fe}_2(\mu,\eta^2\text{-O}_2)$ M=5	LSDA	1.845	2.217	1.4735	47.05	67.2	50.1 62.7
	LSDA	1.76	2.74	2.21	102.1	77.9	51.1
$\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2$ M=7	LSDA	1.76	2.74	2.21	102.1	77.9	51.1
	GGA	1.795	2.79	2.26	102	77.95	51

Tabla 4.35: Parámetros Estructurales calculados para la serie de compuestos Fe_2O_2 , en ambos niveles de teoría empleados.

Especie	Funcional	Fe-O	O-O	Fe-Fe
$\text{Fe}_2(\eta^2\text{-O}_2)$, M=7	VWN	0.6608, 0.5003	0.5338	1.9183
	VWN	1.4369	0.2741	0.3294
$\text{Fe}_2(\mu,\eta^2\text{-O}_2)$, M=5	B88/P86	1.1222	0.2256	0.3574
	VWN	0.5726	1.0505	0.4838
$\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2$, M=7	B88/P86	0.5434	0.0068	0.4666

Tabla 4.36: Órdenes de Enlace de Mayer calculados para la serie de moléculas Fe_2O_2 .

especie donde la molecularidad del O_2 se ha perdido, para la serie de isómeros Fe_2O_2 , el estado basal **1a** contiene a los fragmentos en lugar del O_2 .

En la tabla 4.35, los valores para las distancias internucleares están en Ångstroms.

La tabla de parámetros estructurales para la serie Fe_2O_2 muestra que el estado basal **1a** posee una distancia Fe-O corta, mientras que el estado **3a** posee un valor más pequeño para esta distancia en el átomo de hierro que enlaza a ambos oxígenos. El estado basal es el que presenta la mayor distancia Fe-Fe de toda la serie.

Los órdenes de enlace de Mayer se presentan en la tabla 4.36.

Geometrías y Energías Totales para las especies Fe_2O_2

GGA-B88/P86
(LSDA-VWN)

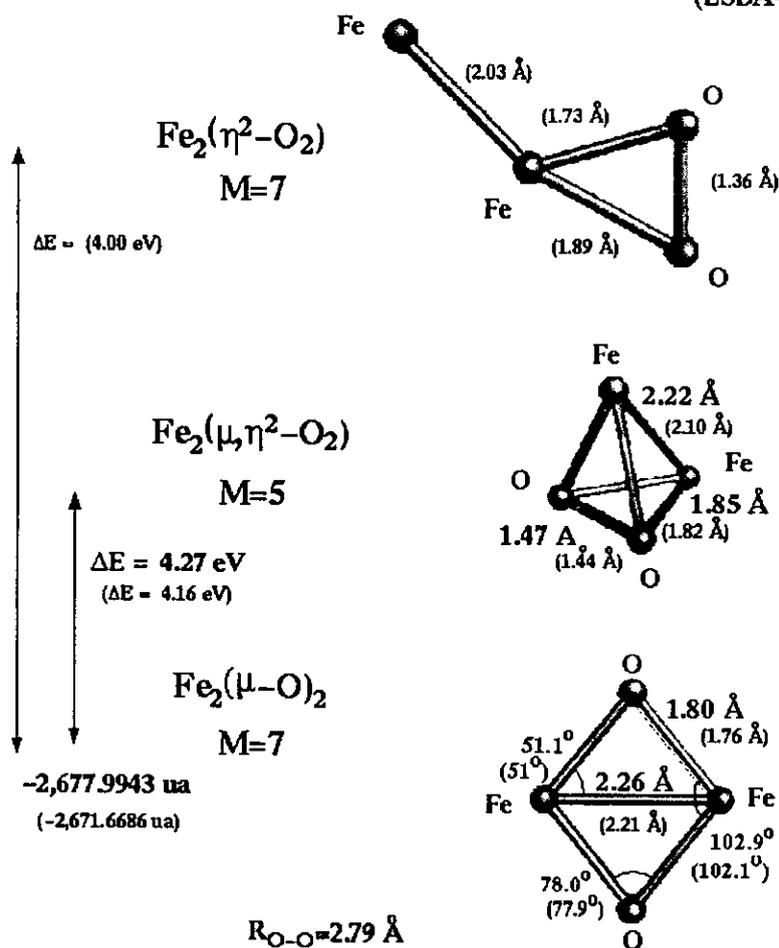
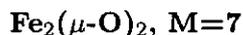


Figura 4.16: Parámetros Estructurales y Energías Relativas para la serie de isómeros Fe_2O_2 en ambos niveles de teoría.

Estado basal



1a

El estado basal del Fe_2O_2 es de alta multiplicidad, $M=7$, y tiene una estructura rómbica en ambos niveles de teoría empleados. Al igual que el estado basal de la serie FeO_2 , este estado no contiene a la entidad de molécula de dióxigeno, puesto que la distancia entre átomos de oxígeno es de 2.74 Å (VWN), 2.79 Å (B88/P86) la cual es excesiva para un enlace O-O. Esto, además de tener un orden de enlace despreciable de 0.007 entre los oxígenos. Sin embargo, persiste el enlace entre los átomos de hierro, con distancias de 2.21 Å a nivel local y 2.26 Å al nivel no-local. Esta unión presenta un orden de enlace de 0.48 (LSDA-VWN), 0.47 (GGA-B88/P86), lo cual representa un enlace no muy fuerte entre los átomos de Fe. Los valores reportados para la distancia entre átomos de hierro en el bulto es de 2.48 Å. Por otro lado, la distancia de equilibrio en el dímero de hierro resultó de 1.85 Å al nivel local con DGauss, o de 2.00 Å al nivel no-local con el programa deMon[29].

Los momentos magnéticos por átomo son los que contiene la tabla 4.37.

	Funcional	Fe1	Fe2	O1	O2
$\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2$, $M=7$	VWN	2.795	2.795	0.205	0.205
	B88/P86	2.868	2.868	0.132	0.132

Tabla 4.37: Momentos Magnéticos calculados para el estado basal, $\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2$, $M=7$, (1a).

De la tabla 4.37 se observa que los momentos magnéticos indican casi tres electrones desapareados sobre cada átomo de hierro y un valor muy pequeño sobre los átomos de oxígeno. Cabe recordar que cada hierro atómico libre posee cuatro electrones desapareados, mientras que cada oxígeno sólo posee uno desapareado. En esta especie, se han apareado cerca de un electrón por átomo de hierro con un electrón por cada oxígeno, resultando tres electrones desapareados sobre cada Fe, lo que da lugar a la multiplicidad de 7 para la molécula.

El análisis vibracional del estado basal indica que este estado está en un mínimo verdadero de energía, y condujo a seis modos vibracionales de los cuales sólo el de menor frecuencia (a 193.36 cm^{-1}) involucra movimiento ("bending" o doblamiento) de los átomos fuera del plano de la molécula.

Orb.	Ocup.	E (eV)	Fe	O
40	0	-2.1133	$29s+3x+1y-1y^2-2z^2+6xy$	$3x+5y$
39	0	-3.4388	$38s+4x+7y+1y^2-3z^2+1xy$	$1x+0.5y$
38	0	-3.6849	$2.4x+1y+11x^2+11y^2+2xy$	$15x+8y$
37	1	-5.0027	$16.5xz+9yz$	$24z$
36	1	-5.4444	$13s+1.5x+3y+18xy$	$3x+5y$
35	1	-5.6127	$15x^2+15y^2$	$4x+8y$
34	1	-5.9692	$17yz+3z+9.5xz$	$20z$
33	1	-6.1421	$0.4s+0.4y+3x^2+9.4y^2+26.5z^2+10xy$	
32	1	-6.1902	$6s+1.5x^2+4y^2+25.5z^2+3xy$	$6x+3y$
31	1	-6.2466	$32yz+18xz+0.4z$	
30	1	-6.8720	$32xz+18yz$	
29	1	-7.2288	$1s+6x^2+8z^2+25xy$	$7x+4y$
28	1	-8.8542	$16xz+9yz$	$25.4z$
27	1	-9.0034	$2z+15yz+8xz$	$25z$
26	1	-9.0546	$1x+0.6y+7.5x^2+7.6y^2+1xy$	$11x+20.5y$
25	1	-9.4703	$1x+10x^2+10y^2+2xy$	$2s+16x+9y+10x^2+10y^2+2xy$
24	1	-9.865	$2.2s+0.6y+4.4y^2+1z^2+18xy$	$13.4x+7.4y$
23	1	-10.038	$4s+4x^2+1z^2+12xy$	$10.5x+19y$

Tabla 4.38: Poblaciones Electrónicas de Mulliken de los Orbitales Moleculares de espín α para el estado basal, **1a**.

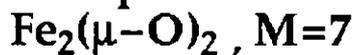
Cabe hacer mención de que este movimiento acerca a la estructura a la de la especie tetraédrica, $\text{Fe}_2(\mu, \eta^2\text{-O}_2)$. Los demás modos vibracionales son estiramientos simétricos y asimétricos. La figura 4.17 ilustra estos modos, incluyendo el valor de las frecuencias a las que se presentan y la intensidad de éstos excepto en los casos en que es nula.

Los orbitales moleculares de frontera HOMO-LUMO del $\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2$, $M=7$, son ambos de carácter no enlazante, formados por orbitales tipo 3d de cada metal, y con una diferencia de energía de 1.05 eV entre ellos. El orbital HOMO es de espín β mientras que el LUMO es de espín α .

En la tabla 4.38 se muestra el análisis poblacional de Mulliken para los orbitales moleculares de espín α , para el estado basal, **1a**. Dada la simetría del sistema, la ocupación electrónica es la misma para los pares de átomos; es decir, cada hierro posee la misma estructura electrónica que el otro, así como cada oxígeno es equivalente al otro.

El orbital LUMO está compuesto por 11% de la densidad de carga en el orbital $3d_{x^2}$, 11% en el orbital $3d_{y^2}$, 2.4% en el orbital $4p_x$, 2% en el orbital

Modos, frecuencias e intensidades de vibración para el estado basal



$4N-6 = 6$

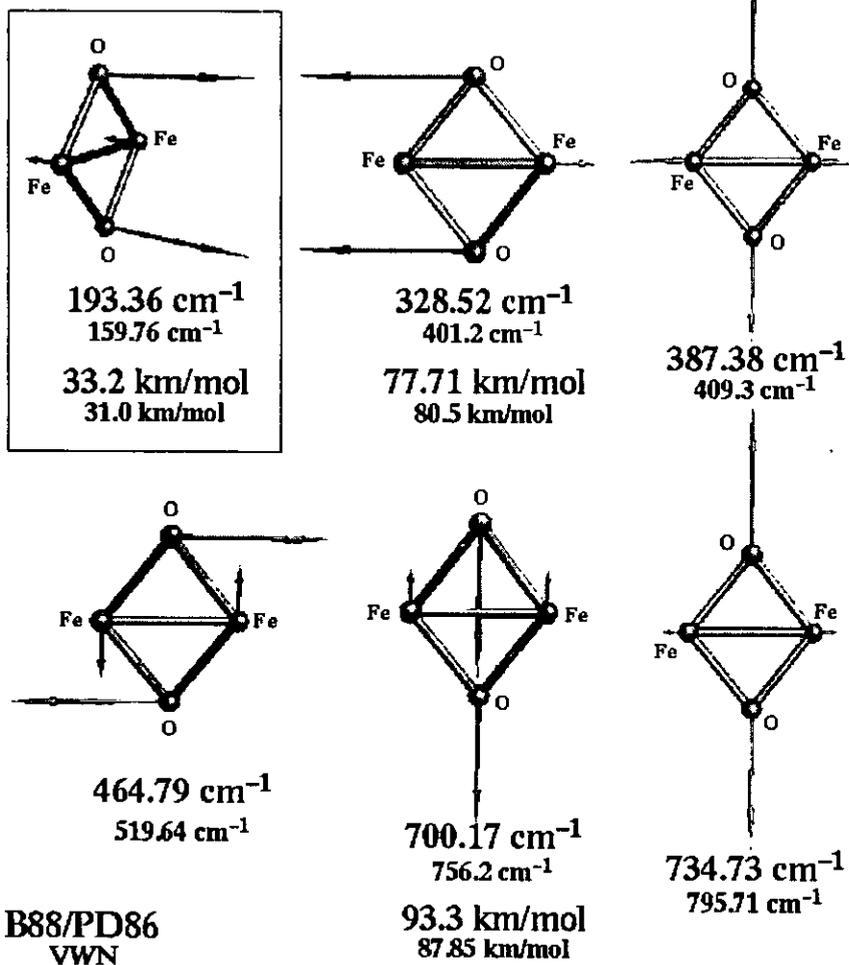


Figura 4.17: Resultados del Análisis Vibracional del estado basal, 1a, $\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2, M=7$.

Orb.	Ocup.	E (eV)	Fe	O
36	0	-2.7861	$1z+17xz+32yz$	
35	0	-3.2493	$1z+15xy+26yz$	8z
34	0	-3.4488	$2x+1y+19x^2+19y^2+3xy$	$2x+3.5y$
33	0	-3.5777	$32xz+18yz$	
32	0	-3.6294	$14s+1x+2y+1y^2+1.5z^2+26xy$	$2x+3y$
31	1	-4.7487	$2s+4x^2+8y^2+31z^2+4.5xy$	
30	1	-5.1376	$6s+3^2+5y^2+32z^2+1xy$	$2x+1y$
29	1	-5.5623	$1s+3x^2+2y^2+1z^2+36xy$	$5x+2.5y$
28	1	-7.5404	$7xz+4yz$	39z
27	1	-7.8709	$4z+3xz+6yz$	37z
26	1	-8.3533	$1.5x+1y+3x^2+3y^2+1xy$	$14x+26y$
25	1	-8.7713	$6x^2+6y^2+1xy$	$2s+23x+13y$
24	1	-9.3158	$2s+0.5x+1y+1x^2+3y^2+1z^2+8.5xz$	$2s+20x+11y$
23	1	-9.3166	$7xy+4s+3x^2+1z^2$	$13x+23y$

Tabla 4.39: Poblaciones Electrónicas de Mulliken de los Orbitales Moleculares de espín β para el estado basal, 1a.

$3d_{xy}$ y 1% en el orbital $4p_y$; todos ellos orbitales atómicos del hierro. El orbital molecular se complementa al participar cada átomo de oxígeno al tener 15% de la densidad de carga sobre el orbital $2p_x$ y 8% sobre el orbital $2p_y$ cada uno.

La tabla correspondiente a los orbitales moleculares de espín β es la 4.39.

El orbital molecular HOMO posee 2% de densidad de carga en el orbital $4s$, 4% de densidad en el orbital $3d_{x^2}$, 8% en el orbital $3d_{y^2}$, 31% en el orbital $3d_{z^2}$ y 4.5% en el orbital $3d_{xy}$. No existe densidad de carga sobre los oxígenos en este orbital molecular, como se observa en la figura 4.18.

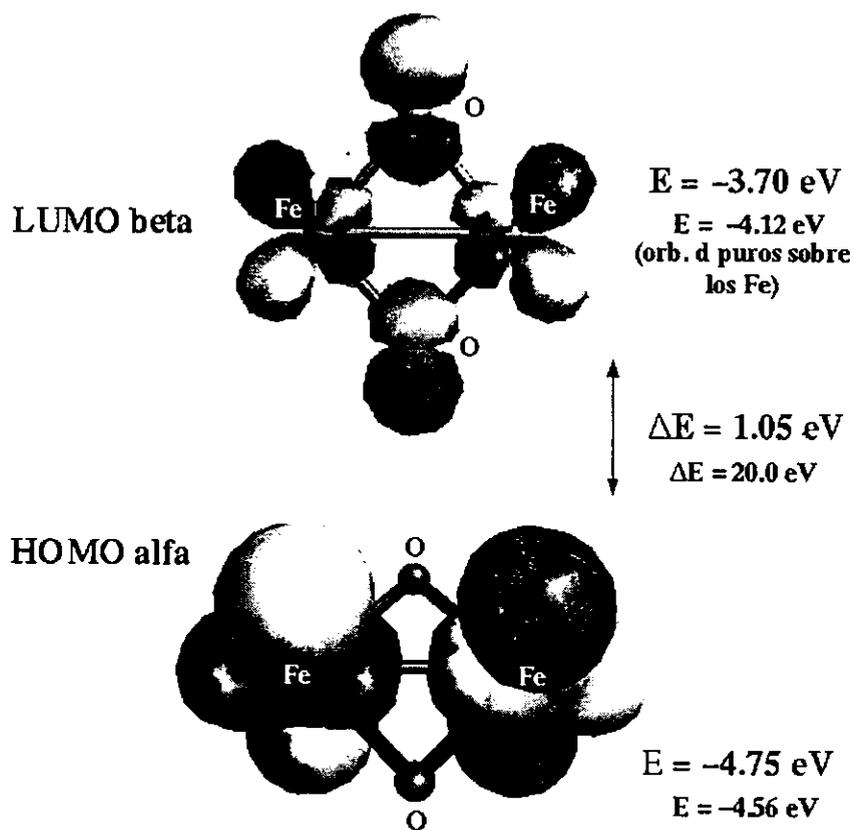
La ilustración 4.18 muestra los orbitales moleculares de frontera para este que es el estado basal.

La mayor transferencia de carga $Fe \rightarrow O$ en la serie Fe_2O_2 se presenta en esta especie, con 0.678 en cada átomo metálico y -0.678 en cada átomo de oxígeno, al nivel no-local de teoría. La distancia Fe-Fe en este compuesto es similar a la que existe en el cúmulo.

La tabla 4.40 contiene los valores para las transferencias de carga totales arrojadas por el análisis de carga de Mulliken para el estado basal, 1a.

De los valores no-locales de la tabla 4.40 se puede escribir una configuración electrónica para el átomo de hierro, la cual es $[Ar] 4s^{0.519} 4p^{0.308}$

**Orbitales Moleculares de Frontera
para el estado basal
 $\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2, M=7$**



**B88/PD86
VWN**

Figura 4.18: Orbitales Moleculares de Frontera para el estado basal, $\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2, M=7$.

Átomo	Funcional	Total	Neta	s	p	d
Fe	VWN	25.367	0.633	6.522	12.318	6.493
	B88/P86	25.322	0.678	6.519	12.308	6.493
O	VWN	8.633	-0.633	3.874	4.714	0.04
	B88/P86	8.678	-0.678	3.907	4.742	0.03

Tabla 4.40: Análisis de carga total de Mulliken para el estado basal **1a**, en ambos niveles de teoría utilizados.

$3d^{6.493}$. En ella se observa la gran participación de los orbitales 4p del hierro para establecer una configuración del tipo 4sp3d al átomo de hierro que le permite formar enlaces Fe-O fuertes.

Como se vio en la sección del FeO_2 , la formación de enlace fuertes Fe-O, produce un debilitamiento del enlace O-O y a una menor energía total para la molécula. De manera análoga, en el estado basal de la serie Fe_2O_2 , este escenario es el que se presenta nuevamente.

Especies cargadas con relación al estado basal 1a

De manera similar a las propiedades calculadas con relación al estado basal de la serie FeO_2 , se realizaron estas mismas para la serie Fe_2O_2 en las determinaciones verticales y horizontales.

Afinidad Electrónica

Se realizaron cálculos sobre las diferentes multiplicidades para una especie $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2]^-$. Los resultados se presentan en la siguiente tabla 4.41, que contiene valores en unidades atómicas.

Especie	LSDA-VWN	GGA-B88/P86
$\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2^-$, M=8, single point	-2671.7122	-
$\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2^-$, M=6, single point	no converge	-2378.0371
$\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2^-$, M=6	no converge	-2678.0387
$[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2]^-$, M=8	-2671.7130	-2678.0389
$\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2$, M=7, (1a)	-2671.6686	-2677.9943

Tabla 4.41: Energías Totales calculadas para las especies $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2]^-$ y el estado basal, en ambos niveles de teoría y determinaciones.

La diferencia en energía entre el estado basal, $\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2$, M=7, y la especie de energía más profunda de los compuestos $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2]^{-1}$, es la afinidad electrónica para esta molécula.

De la misma forma que se obtuvieron valores para determinaciones verticales y horizontales en la serie FeO_2 , aquí se realizó el mismo tipo de estudio. La tabla 4.42 presenta valores para la afinidad electrónica, en la determinación vertical de cálculo, y en unidades de electrónVolt.

	VWN	B88/P86
Afinidad Electrónica (A)	1.19	1.16

Tabla 4.42: Afinidad Electrónica calculada sobre el estado basal, 1a, en la determinación vertical y a ambos niveles de teoría.

La determinación horizontal produjo los valores de la tabla 4.43.

	VWN	B88/P86
Afinidad Electrónica (A)	1.21	1.10

Tabla 4.43: Afinidad Electrónica calculada sobre el estado basal, **1a**, en la determinación horizontal y a ambos niveles de teoría.

Potencial de Ionización

Se realizaron cálculos sobre las diferentes estados cuánticos para una especie $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2]^+$. Los resultados se presentan en la tabla 4.44, cuyos valores están en unidades atómicas.

Especie	LSDA-VWN	GGA-B88/P86
$\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2^+$, M=8	-2671.3715	
$\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2^+$, M=8, single point	-2671.2575	-2677.6854
$[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2]^+$, M=6, single point	-2671.3557	-2677.6882
$\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2$, M=7, (1a)	-2671.6686	-2677.9943

Tabla 4.44: Energías Totales calculadas para las especies $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2]^+$ y el estado basal, en ambos niveles de teoría y determinaciones.

La diferencia en energía entre la especie de energía más profunda de los compuestos $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2]^+$, y el estado basal, $\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2$, M=7, es el potencial de ionización para esta molécula.

Esta propiedad está en la tabla 4.45, con valores en unidades de electrónVolt.

	VWN	B88/P86
Potencial de Ionización (I)	8.51	8.33

Tabla 4.45: Potencial de Ionización calculado sobre el estado basal, **1a**, en la determinación vertical y a ambos niveles de teoría.

Para la determinación horizontal, se obtuvieron los resultados de la tabla 4.46.

	VWN	B88/P86
Potencial de Ionización (I)	8.08	

Tabla 4.46: Potencial de Ionización calculado sobre el estado basal, 1a, en la determinación horizontal y al nivel local de teoría.



2a

Esta especie tiene geometría tetraédrica, y en ella persiste la molecularidad del O_2 . En este aspecto, guarda cierta relación con estructuras de la serie FeO_2 donde esto también ocurre (la especie $\text{Fe}(\eta^2\text{-O}_2)$, C_{2v} , por ejemplo).

En las ilustraciones de los modos vibracionales, figura 4.19, el modo que está encuadrado y a 576.3 cm^{-1} corresponde a un movimiento que pudiera llevar a esta especie a la estructura rómbica del estado basal. Aquel modo encuadrado a 862.26 cm^{-1} corresponde a una vibración entre los oxígenos (moleculares), y muestra una activación del enlace interoxígenos, ya que tiene una diferencia de 657.84 cm^{-1} en la frecuencia y una distancia de 2.2117 \AA , es decir, 0.02 \AA menos que la especie molecular libre. El orden de enlace entre los oxígenos es de 0.2256, mucho menor al valor de 1.47 para el O_2 no-coordinado.

En la tabla 4.47 están los momentos magnéticos por átomo para esta especie.

	Funcional	Fe1	Fe2	O1	O2
$\text{Fe}_2(\mu, \eta^2\text{-O}_2), M=5$	VWN	0.330	3.459	0.106	0.105
	B88/P86	0.519	3.287	0.097	0.097

Tabla 4.47: Momentos Magnéticos calculados para la especie $\text{Fe}_2(\mu, \eta^2\text{-O}_2)$, $M=5$, 2a.

De la tabla 4.47 se puede observar que uno de los átomos de hierro es el que participa más en el apareamiento de electrones con los oxígenos, puesto que el Fe1 tiene un valor reducido de momento magnético (menor a la unidad), mientras que el otro, Fe2, casi mantiene desapareados a sus cuatro electrones libres. Este apareamiento conduce a la multiplicidad intermedia, $M=5$, para esta especie, a comparación de la multiplicidad alta, $M=7$, del estado basal. Sin embargo, el enlace formado en esta especie no le confiere

**Modos, frecuencias e intensidades
de vibración para el
 $\text{Fe}_2(\mu,\eta^2\text{-O}_2)$, $M=5$**

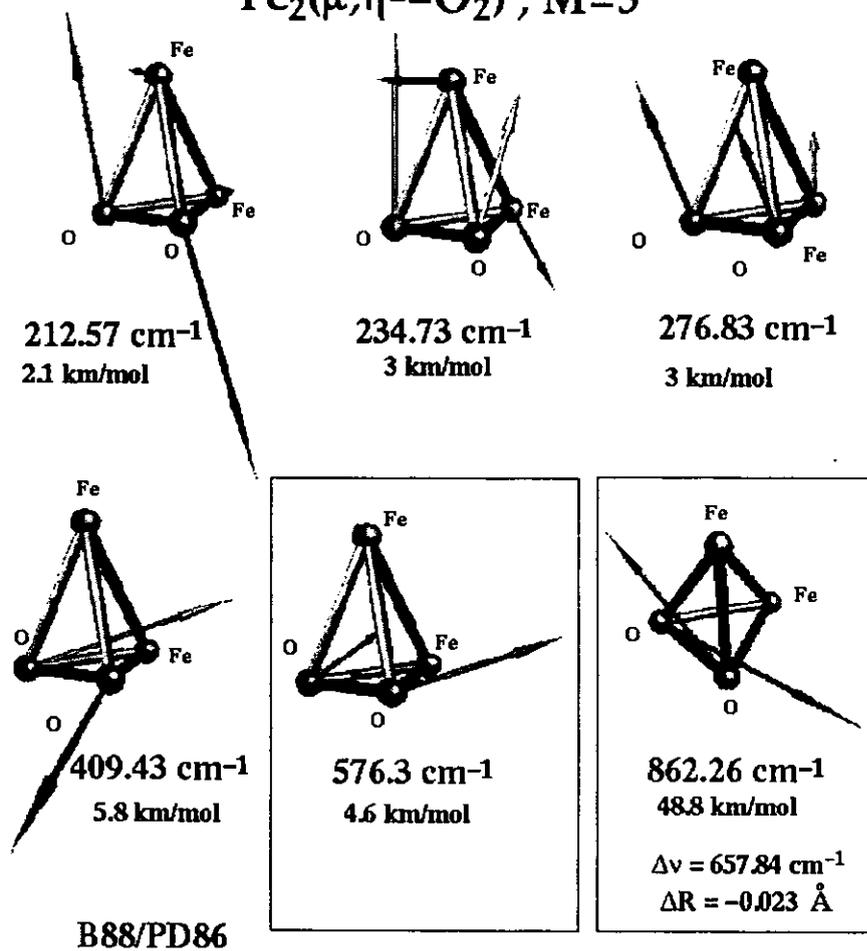


Figura 4.19: Resultados del Análisis Vibracional de la especie $\text{Fe}_2(\mu,\eta^2\text{-O}_2)$, $M=5$, 2a.

tanta estabilidad como aquélla del estado basal, pues en el estado basal, al no poseer la molecularidad del O₂, tiene transferencias de carga dsp^{Fe}→p^O, en lugar de transferencias de carga dsp^{Fe}→π_g^{*O₂} como las que ocurren en esta especie tetraédrica.

La tabla 4.48 contiene los valores para las transferencias de carga totales arrojadas por el análisis de carga de Mulliken para el estado tetraédrico **2a**.

Átomo	Funcional	Total	Neta	s	p	d
Fe1	VWN	25.669	0.331	6.595	12.227	6.848
	B88/P86	25.622	0.378	6.638	12.22	6.765
O1	VWN	8.316	-0.316	3.884	4.372	0.06
	B88/P86	8.343	-0.343	3.916	4.383	0.03
Fe2	VWN	25.669	0.301	6.763	12.23	6.706
	B88/P86	25.694	0.306	6.822	12.212	6.66
O2	VWN	8.316	-0.316	3.884	4.371	0.06
	B88/P86	8.341	-0.341	3.916	4.381	0.04

Tabla 4.48: Análisis de carga total de Mulliken para el estado **2a**, en ambos niveles de teoría utilizados.

De los valores no-locales de la tabla 4.48 se puede escribir una configuración electrónica para el primer átomo de hierro como [Ar] 4s^{0.638} 4p^{0.22} 3d^{6.765}. El segundo átomo de hierro tiene la configuración [Ar] 4s^{0.822} 4p^{0.212} 3d^{6.66}. En estas configuraciones se puede observar la menor participación de los orbitales 4p del hierro que en la configuración electrónica del hierro en el estado basal **1a**. El efecto que tiene esta configuración es que ocurre una menor transferencia de carga de hierro hacia el oxígeno, y por ello hay una menor activación del enlace O-O (puesto que la transferencia de carga Fe→O ocurre de los orbitales d del hierro hacia orbitales moleculares de anti-unión del O₂).

Los orbitales moleculares están visualizados en la figura 4.20.

La figura 4.20 muestra que tanto el orbital molecular HOMO como el LUMO poseen las características del enlace para esta especie, en que poseen configuraciones 4sp3d para el hierro, y orbitales moleculares de unión entre oxígenos (a pesar de que los orbitales HOMO y LUMO sean de antiunión para toda la molécula).

Orbitales Moleculares de Frontera para $\text{Fe}_2(\mu,\eta^2\text{-O}_2)$, $M=5$

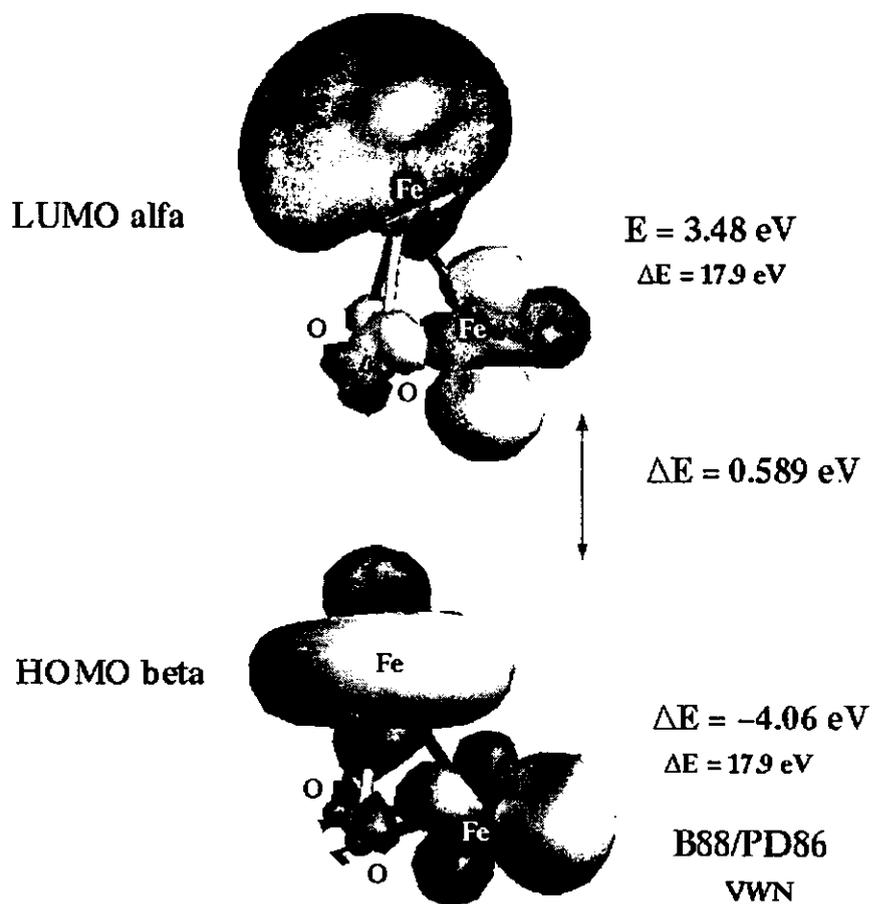


Figura 4.20: Orbitales Moleculares de Frontera para la especie $\text{Fe}_2(\mu,\eta^2\text{-O}_2)$, $M=5$, 2a. Nótese que aunque los orbitales HOMO y LUMO sean globalmente de antiunión, existe un fragmento de orbital molecular de unión entre los átomos de oxígeno.

$\text{Fe}_2(\eta^2\text{-O}_2)$, M=7
3a

Este estado fue estable al nivel local de teoría. Hasta el momento, no se pudo convergir esta estructura al nivel no-local, ya que el cálculo presenta problemas de convergencia.

La tabla 4.49 contiene los momentos magnéticos por átomo para esta especie.

	Funcional	Fe1	Fe2	O1	O2
$\text{Fe}_2(\eta^2\text{-O}_2)$, M=7	VWN	3.422	2.206	0.231	0.141

Tabla 4.49: Momentos Magnéticos calculados para la especie 3a, al nivel local de teoría.

La tabla 4.50 contiene los valores para las transferencias de carga totales arrojadas por el análisis de carga de Mulliken para el estado 3a.

De los valores no-locales de la tabla 4.50 se puede escribir una configuración electrónica para el primer átomo de hierro como $[\text{Ar}] 4s^{1.315} 4p^{0.069} 3d^{6.523}$. El segundo átomo de hierro tiene la configuración $[\text{Ar}] 4s^{0.622} 4p^{0.412} 3d^{6.66}$. En la configuración electrónica del primer hierro se puede observar aún menor participación de los orbitales 4p del hierro que en la configuración electrónica del hierro en estados de menor energía como el estado basal 1a y la especie tetraédrica 2a.

De las tablas de momentos magnéticos y de transferencias de carga, se puede observar que el segundo átomo de hierro (el que está coordinado a los dos átomos de oxígeno) tiene una mayor contribución de sus orbitales 4p, lo que da cuenta de que esté enlazado con uniones Fe-O. Esto, a diferencia del primer átomo de hierro, que al no estar coordinado, tiene menor participación de sus orbitales 4p así como un momento magnético que indica poco cambio a partir de su configuración basal para el átomo.

Átomo	Funcional	Total	Neta	s	p	d
Fe1	VWN	25.907	0.093	7.315	12.069	6.523
O1	VWN	8.160	-0.160	3.852	4.231	0.07
Fe2	VWN	25.687	0.313	6.622	12.412	6.66
O2	VWN	8.245	-0.245	3.871	4.312	0.06

Tabla 4.50: Análisis de carga total de Mulliken para el estado 3a, al nivel local de teoría.

Los orbitales moleculares de frontera para esta especie se pueden visualizar en la figura 4.21.

Los orbitales moleculares de frontera para esta especie **3a** son de espín β y muestran fragmentos en donde se puede identificar tanto a los orbitales moleculares entre Fe-Fe y entre O-O. Ambos involucran a los átomos de hierro con participación de sus orbitales d, así como a orbitales p de los oxígenos (los cuales forman los orbitales moleculares π del O₂).

El análisis vibracional indica que esta especie es un mínimo verdadero de energía, a diferencia del estado quintuplete para esta geometría, para el cual se encontraron dos frecuencias imaginarias en ambos niveles de teoría.

El modo de vibración a 1105.65 cm⁻¹ (encuadrado en la figura 4.22) está relacionado con el modo de vibración entre oxígenos, e indica que existe la molécula de O₂ dentro de la molécula mayor **3a**. Al tener esta última un valor de frecuencia de 1590.57 cm⁻¹, la diferencia de frecuencias es de 484.92 cm⁻¹, lo que indica una activación apreciable del enlace O-O, aunque no tan fuerte como la que existe en la especie tetraédrica de energía más profunda **2a** ($\Delta\nu^{2a} = 657.84$ cm⁻¹).

Esta especie presenta un orden de enlace Fe-Fe de 1.9 (tabla 4.36), que es el mayor orden de enlace para esta unión de toda la serie Fe₂O₂. Esto se debe a que sólo uno de los hierros participa en el enlace con los átomos de oxígeno. El orden de enlace entre oxígenos es de 0.53, lo que está en concordancia con un enlace O-O debilitado o activado.

Se confirma de nueva cuenta la relación directa entre transferencia de carga Fe→O, formación de enlace Fe-O, activación de enlace O-O, y profundización de energía total, que existe para las moléculas de la serie FeO₂ y Fe₂O₂.

Orbitales Moleculares de Frontera para la especie 3a

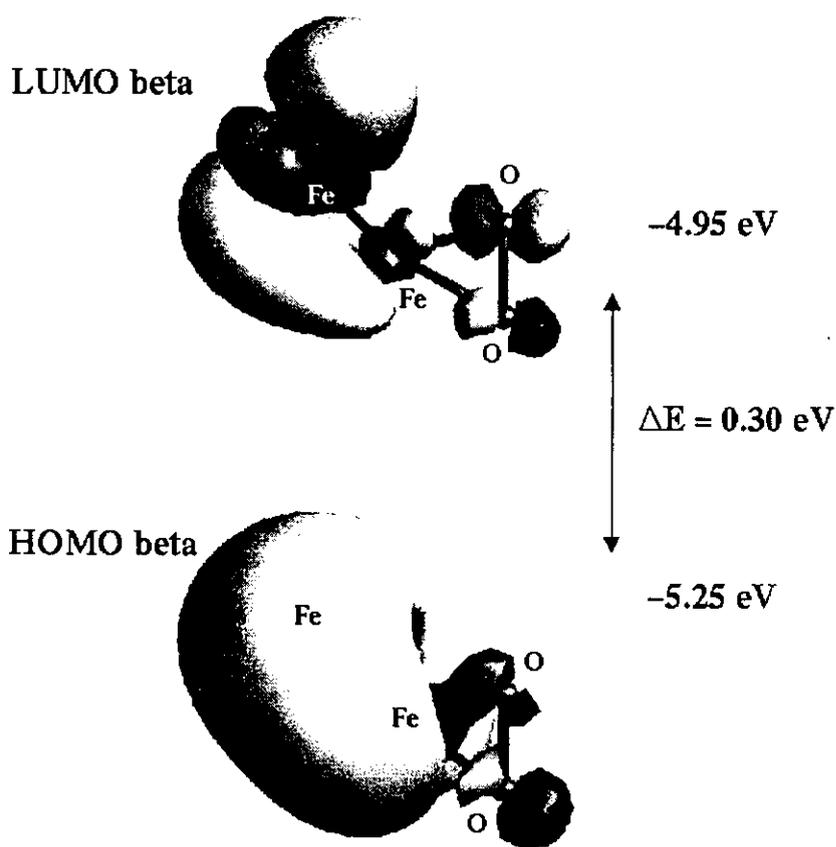


Figura 4.21: Orbitales Moleculares de Frontera para la especie 3a, al nivel local de teoría.

Modos, Frecuencias e Intensidades de Vibración para la especie 3a

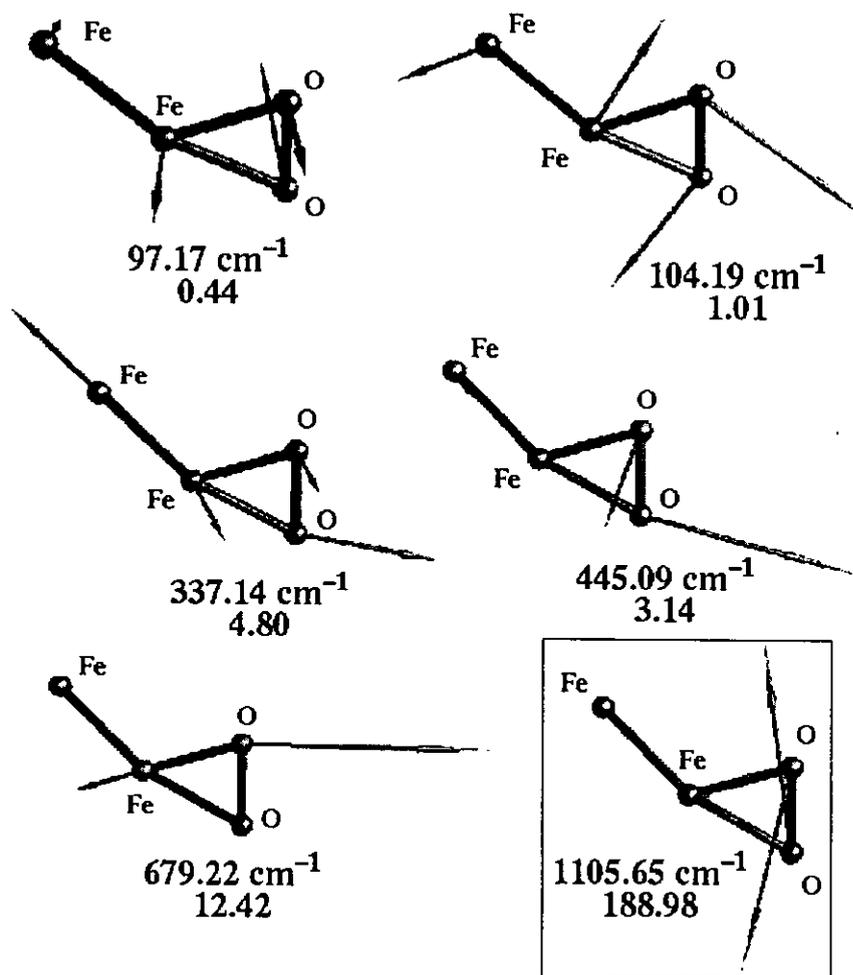


Figura 4.22: Resultados del Análisis Vibracional de la especie 3a, al nivel local de teoría.

4.3.1 Discusión

La especie **Ia** puede ser el estado final en una serie de pasos conducentes a la oxidación de un átomo de Fe, suficientemente excitado, por la molécula de O₂, llegando a un estado final en el que el átomo metálico termina por disociar a ésta, formando una especie más estable.

Esto fue reafirmado al realizar los cálculos sobre los sistemas Fe₂O₂, donde al acercar la molécula de O₂ a un dímero de Fe con ambos ejes internucleares paralelos (estructura **4**), resulta de menor energía una estructura en donde la molécula de dioxígeno se disocia en dos átomos de O enlazados a un átomo de Fe cada uno (es decir, la molécula de dioxígeno está disociada). Desafortunadamente, no se pudo encontrar una variedad estable para esta especie.

Al acercar la molécula de O₂ al dímero metálico con los ejes internucleares perpendiculares (o encontrados), resultó convergir una estructura de equilibrio con arreglo tetraédrico, el Fe₂(μ,η²-O₂), M=5, (especie etiquetada **2a** y que guarda cierta semejanza a la especie **IIIa** de la serie FeO₂).

No obstante, se encontró que el estado basal es la especie Fe₂(μ-O)₂, M=7, (**1a**), la que presenta un escenario en el que de nueva cuenta se ha roto la molecularidad del dioxígeno y que puede considerarse como el estado final de la aproximación transversal del O₂ al Fe₂ con los ejes internucleares encontrados (hecho que puede visualizarse al tomar en cuenta los modos de vibración de esta especie y la tetraédrica y asignar movimientos posiblemente responsables de la transición entre estas especies).

La energía de activación del enlace oxígeno-oxígeno se puede considerar como la diferencia de energía entre la especie con dioxígeno molecular formal y la especie con oxígenos disociados. Esta diferencia de energía también recibe el nombre de energía de disociación del O₂, y para este estudio en particular, resultaron valores de 2.33 eV (53.79 kcal/mol) para los compuestos FeO₂ (energía del estado **IIIa** menos la energía del estado basal, al nivel no-local de teoría), y de 4.27 eV (98.40 kcal/mol) para los compuestos Fe₂O₂ (energía del estado **2a** menos la energía del estado basal, al nivel no-local de teoría).

El valor para la disociación del O₂ en la serie FeO₂ es la mitad del reportado previamente con el cálculo MINDO [8], lo cual tiende a favorecer la teoría de que un átomo de hierro excitado es capaz de disociar al dioxígeno. El resultado obtenido de cerca de 100 kcal/mol en la serie Fe₂O₂, parece descartar la hipótesis (hecha en [8]) de que se requieren varios átomos de hierro para disociar a la molécula de O₂, ya que resultó casi dos veces mayor el valor para la energía de disociación del O₂ en la serie Fe₂O₂ que en la

serie FeO_2 . Esto es, es necesario complementar el estudio realizado tomando en cuenta mayor número de átomos de hierro, pero los resultados obtenidos aquí indican que un sólo átomo de hierro (con energía suficiente) puede efectivamente disociar a la molécula de dioxígeno.

Capítulo 5

Conclusiones

Se ha visto que los métodos empleados son adecuados en nivel de refinamiento teórico y en utilización de recursos de cómputo para estudiar este tipo de sistemas, además de guardar una buena relación con los valores experimentales.

De los resultados de parámetros estructurales, se evidencia un alargamiento de las distancias obtenidas por medio del funcional de VWN con el de B88/P86, un incremento en los valores para los ángulos en donde el hierro está en el vértice central, además de una profundización en la energía total.

El nivel local de teoría DFT, es decir, el empleo del funcional de VWN, sobreestima la fuerza de atracción o de enlace (subestima la fuerza de repulsión entre núcleos), produciendo distancias de enlace menores (y frecuencias de vibración mayores) que las esperadas o que los valores experimentales. El empleo de un funcional no local, tal como el de Becke88 para la energía de intercambio y el de Perdew86 para la energía de correlación, corrige este efecto, notándose una mejora en los valores comparados con los experimentales al aumentar las distancias de equilibrio entre átomos "unidos".

Las especies $\text{Fe}(\text{O})_2$, C_{2v} , $M=3$, **1a**, y $\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2$, $M=7$, **1a**, son las especies con menor energía total (esto es, sin incluir la energía de punto cero) para cada serie de compuestos, con valores de -1,410.50465 u.a. y -2,671.6685 u.a., respectivamente. Esta característica hace que sean muy estables, y tal estabilidad proviene de que en ellas se ha disociado la molécula de dioxígeno.

De manera global, se puede asentar que a mayor activación del enlace O-O (disminución del orden de enlace O-O, disminución de la frecuencia de vibración del enlace O-O, aumento de la distancia internuclear entre O-O) por efecto de la coordinación al átomo de hierro, la energía total del sistema

se vuelva más profunda, además de aumentar el orden de enlace entre Fe-O, y disminuir la distancia internuclear Fe-O, y aumentar la transferencia de carga (no así el momento magnético).

Las vibraciones con intensidades nulas o cercanas a cero (vibraciones simétricas, por ejemplo), no son observables en la región infrarrojo del espectro electromagnético; este tipo de vibraciones sólo son identificables por espectroscopía de Raman que utiliza luz monocromática de frecuencia mayor al infrarrojo, y que detecta la luz 'regada'.

Está documentada (por ejemplo [29]) la sobreestimación que hace DFT (en mayor grado con el funcional de VWN que con un funcional no local) de propiedades tales como las energías de unión o las energías de disociación de enlace. Esto se debe a que estas propiedades hacen relación a estados de capa abierta y multipletes del átomo de hierro, cuya descripción no es tan buena como se desearía en el actual formalismo de DFT conforme a Kohn y Sham.

A diferencia de lo que ocurre en cúmulos Fe_n ($n > 4$) donde el enlace a nivel de Fermi es de carácter deslocalizado o de tipo s (metálico), en FeO_2 (así como en Fe_2 y Fe_3 [29]) el enlace es altamente localizado, de tipo d. Gracias a esto, las relajaciones estructurales al ionizar (positiva o negativamente) al estado basal del FeO_2 son mayores en FeO_2 , Fe_2 y Fe_3 que en Fe_4 y cúmulos más grandes.

A diferencia de la situación presente en los sistemas Fe_2N_2 , donde estados con energías mayores al basal poseen ambientes de activación del enlace N-N más importantes que estados de menor energía, para las especies Fe_2O_2 , los estados muestran una relación entre profundidad de energía y activación del enlace O-O. A tal grado se activa el enlace O-O que efectivamente se rompe y disocia a la molécula en el estado basal.

Al contar un orbital molecular con participación de los orbitales s del hierro, este átomo puede formar enlaces en los que se hace contrapeso a la direccionalidad de los orbitales d que también participan en el orbital molecular.

Son muy importantes las configuraciones $4sp^3d$ en los átomos de hierro conjugados para formar enlaces Fe-O, pues le confieren polarización al átomo de hierro que le permite formar estos enlaces con los átomos de oxígeno. También es claro que a mayor formación de enlace Fe-O, existe una mayor transferencia de carga $Fe \rightarrow O$, una mayor contribución de los orbitales 4s y 4p del hierro al enlace, una mayor activación del enlace O-O, además de una menor energía total para la molécula.

Implícito en las fallas en la descripción de los sistemas provistos por la LSDA, está la premisa de que la densidad electrónica se comporta en la forma

de un gas de electrones uniforme. La aproximación no-local provee cierto grado de corrección a la no-uniformidad real. No obstante, este concepto ayuda a estudiar sistemas que poseen un alto grado de deslocalización de electrones, tales como los que existen en cúmulos de metales.

Reacciones de oxidación de metales, superficies y cúmulos de éstos pueden ser estudiadas al llevar a cabo cálculos como los realizados, con un número más grande de átomos de hierro, Fe_nO_2 con n desde tres en adelante. También se pueden modelar sitios de interacción de metaloenzimas al considerar otras moléculas sustrato como N_2 , NO , NH_3 , entre otras.

Bibliografía

- [1] Andrews, L. , Chertihin, G.V., Ricca, A., y Bauschlicher, C. W., Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 467-470.
- [2] Lyne, Paul D., Mingos, D. Michael, Ziegler, T., y Downs, A.J., *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 4785-4796.
- [3] Que Jr, L., Shu, Nesheim, Kauffman, Munck y Lipscomb, *Science*, **275**, 515-518, 1997.
- [4] Rovira, C., Ballone, P., y Parrinello, M., *Chem. Phys. Lett.*, 1997, **271**, 247-250.
- [5] Huheey, J.E., Keiter, E.A., Keiter, R.L., *Inorganic Chemistry*, 1993, 4th ed., Harper Collins College Publishing, EUA.
- [6] Salahub, D.R., Castro, Fournier, R., Mlynarski, P., Papai, I., St-Amant, A., y Ushio, J., en *Density Functional Methods in Chemistry*, Labanowski, J., y Andzelm, J., Springer, Nueva York, 1991.
- [7] Harris y Bertolucci, *Symmetry and Spectroscopy*, Dover Publications, Nueva York, 1989.
- [8] Blyholder, G., Head, J., y Ruetz, F., *Inorg. Chem.*, 1982, **21**, 1539-1545.
- [9] Helmer, J.M.C., Plane, J., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1994, **90**, 395.
- [10] Solà, M., Duran, M., Cao, Z., *Chem. Phys. Lett.*, 1997, **274**, 411-421.
- [11] Cao, Z., *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 1996, **365**, 211.
- [12] Castro, M., y Zacarías, A., *Int. J. Quantum Chem.*, QC Symposium 30, 1996, 207-216.

- [13] Castro, M., Torrens, H., Zacarías, A., *Int. J. Quantum Chem.*, 1997, **61**, 467-473.
- [14] Chang, S., Blyholder, G., Fernández, J., *Inorg. Chem.*, 1981, **20**, 2813.
- [15] Fan, J., Wang, L.S., *J. Chem. Phys.*, 1995, **102**, 8714.
- [16] Bytheway, I., Hall, M.B., *Chemical Reviews*, 1994, **94**, 639-658.
- [17] Spiro, T.G., Kozłowski, P.M., Bérces, A., Zgierski, M.Z., *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**, 2603-2608.
- [18] Hohenberg, P., Kohn, W., *Phys. Rev. B*, 1964, **136**, 864.
- [19] Parr y Yang, *Density Functional Theory*, Oxford University Press.
- [20] Lowe, J.P., *Quantum Chemistry*, 2a ed, Academic Press, EUA, 1983.
- [21] Slater, J.C., *Phys. Rev.*, 1951, **81**, 385.
- [22] Vosko, S.H., Wilk, L., y Nusair, M., *Can. J. Phys.*, 1980, **58**, 1200.
- [23] Kohn, W., y Sham, L.J., *Phys. Rev.*, 1965, **140**, A1133.
- [24] Perdew, J.P., y Wang, Y., *Phys. Rev. B*, 1986, 8800.
- [25] Wang, Y., y Perdew, J.P., *Phys. Rev. B*, 1991, 8911; *Phys. Rev. B*, 1991, 8911; *Phys. Rev. B*, 1992, 13244.
- [26] Perdew, J.P., *Phys. Rev.*, 1986, 8822; *Phys. Rev. B*, 1991, 7406E.
- [27] Andzelm, J., *Ab Initio Methods in Quantum Chemistry*, Springer/Verlag, New York, 1991.
- [28] Komornicki A., Fitzgerald, G., *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 1398.
- [29] Castro, M., Salahub, D.R., *Physical Review B*, 1994, **49**, 11842-11852.

Agradecimientos

Quisiera agradecer al proyecto DGAPA (PAPIIT-IN101245) por el apoyo de una beca, a la Coordinación de Superación Académica por la participación en el Subprograma 127 "Formación Básica en la Investigación", a la DGSCA por los recursos de supercómputo, al Dr. Miguel Castro por su supervisión en el presente trabajo y a los miembros del jurado por su revisión de la tesis.