

22



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MEXICO

---

---

FACULTAD DE QUIMICA

PROPIEDADES ELECTRONICAS Y  
ESTRUCTURALES DEL SISTEMA  $Fe_{(n)}$ -NO.  
UN ESTUDIO TEORICO.

TESIS

Que para obtener el título de

Q U I M I C O

presenta:

EMILIANO MONROY RIOS



México, D. F.



EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUIMICA

2002

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

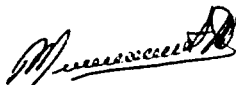
Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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:**

<b>Presidente</b>	<b>Prof. Francisco Miguel Castro Martínez</b>
<b>Vocal</b>	<b>Prof. Plinio Jesús Sosa Fernández</b>
<b>Secretario</b>	<b>Prof. Carlos Amador Bedolla</b>
<b>1er. Suplente</b>	<b>Prof. Fernando Colmenares Landín</b>
<b>2º. Suplente</b>	<b>Prof. Gustavo Tavizón Alvarado</b>

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



**Dr. Francisco Miguel Castro Martínez**



**Emiliano Monroy Ríos**

*En la vida todo es ir  
a lo que el tiempo deshace  
sabe el hombre donde nace  
y no donde va a morir*

J. A Corretjer

*Todo el mundo y todas las cosas son parte de la  
vida, pero, cuando se han sumado todos, todavía  
falta no sé qué para que sea vida. ¿Cuándo es  
vida?, me pregunto, ¿y por qué ahora no?*

Henry Miller.

*La vida es atroz y lo sabemos: Pero precisamente  
porque espero poco de la condición humana, los  
periodos de felicidad, los progresos parciales, los  
esfuerzos de reanudación y continuidad me  
parecen otros tantos prodigios, que casi  
compensan la inmensa acumulación de males,  
fracasos, incuria y error.*

Marguerite Yourcenar

*Los filósofos no han hecho sino interpretar el mundo de diferentes maneras, lo que importa es transformarlo.*

**Karl Marx**

**A Tita y Mario, por traerme y procurarme siempre.**

**A toda mi familia, de aquí y de allá. A Lupita. A Cristina, Adrián, Francisco, Amanda y Camilo, por el apoyo.**

**A aquellas mujeres que me enseñaron de muy diversas maneras a iluminar sencillamente la vida, muchas gracias.**

**A Helena, por los intensos instantes, y porque sin tu fuerza y apoyo no lo hubiera hecho nunca.**

**Al Rafita, eterno compañero de fatigas con todo el orgullo que proporciona su actividad.**

**A toda la banda por tantas y tantas horas de alegrías, desmadres y derroches: nik, camilo, edna, ana, carlos, piters, luciano, isidro, jumps, el toya, jules, paola, mónica, karen, axel, chango, chelo, ciria, alexis, daniela, el pollo, canas, gaby, blanch, itzel, irma, camay, mario, valdiri, toño, ruy...**

**A los compañeros de la Fac: poncho, andrés, estela, acely, carolina, irene, emilio, mariano, luz maría, liliana, paris, ana, sergio, mariana, norma, amador, mariano, luis, memo, victor, a todos los del CCQ que faltan...**

**A toda la raza de Copilco, barrio que jamás olvidaré.**

**A Martín Merino que con su gran impulso, me enseñó que no existe problema irresoluble.**

**A todos los fantasmas de la noche que, anónimamente, hicieron siempre de mis viajes nocturnos algo inolvidable.**

**A todas y todos los que luchan, cada quien desde su trinchera, por un mundo mejor. Por un mundo en el que quepan muchos mundos.**

**¡Viva Puerto Rico libre!**

# Contenido

<b>Capítulo 1.</b>	<b>Introducción</b>	<b>1</b>
	1.1 General	1
	1.2 Antecedentes	3
<b>Capítulo 2.</b>	<b>Metodología</b>	<b>6</b>
	2.1 Mecánica cuántica elemental	7
	2.1.1 Aproximación de Born-Oppenheimer	
	2.1.2 Principio variacional	
	2.1.3 Aproximación de Hartree-Fock	
	2.2 Teoría de funcionales de la densidad	14
	2.2.1 Teoremas de Hohenberg y Kohn	
	2.2.2 El método de Kohn - Sham	
	2.2.3 Las ecuaciones de Kohn - Sham	
	2.2.4 Aproximaciones de gradiente local y generalizado	
	2.3 Procedimiento computacional	20
	2.3.1 Generalidades	
	2.3.2 DGauss 3.0.1	
	2.3.3 deMon - KS	
	2.4 Cálculos demostrativos	23
	2.4.1 Fe y Fe <sub>2</sub>	
	2.4.2 N <sub>2</sub>	
	2.4.3 NO	
<b>Capítulo 3.</b>	<b>Fe<sub>(n)</sub>-N<sub>2</sub>. Resultados y discusión</b>	<b>32</b>
	3.1 Fe-N <sub>2</sub>	32
	3.2 Fe <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	37
	3.3 Fe <sub>2</sub> S <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	40
	3.4 Fe <sub>2</sub> S <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> -H y Fe <sub>2</sub> S <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	43
<b>Capítulo 4.</b>	<b>Fe<sub>n</sub>-NO. Resultados y discusión</b>	<b>49</b>
	4.1 Fe-NO	49
	4.2 Fe <sub>2</sub> -NO	57
	4.3 Fe <sub>2</sub> S <sub>2</sub> -NO	62
<b>Capítulo 5.</b>	<b>Conclusiones Generales</b>	<b>69</b>
<b>Referencias</b>		<b>72</b>

# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1 General

Un modelo se puede entender como la analogía o descripción que empleamos para *visualizar* algo que no podemos observar directamente. Dentro del contexto del presente estudio, se puede considerar como el conjunto de postulados, datos e inferencias presentados en la forma de una descripción matemática de alguna entidad o sistema. La importancia de utilizar modelos matemáticos, que nos permitan – dicho de alguna manera - desarrollar una descripción de la realidad, radica en que podemos diseñarlos tan sencillos o tan complicados como las necesidades y el nivel de conocimientos lo requieran. La realidad es indudablemente única, sin embargo podemos tener variadas descripciones que dependen de los diferentes modelos que se hagan de ella. Entonces, para un buen desarrollo cognoscitivo, debemos hacer la preguntas correctas e interpretar debidamente los resultados que obtengamos de los modelos.

De esta manera, bajo el enfoque de los modelos moleculares, podemos explorar la relación estructura–propiedades químicas del mundo que nos rodea. La determinación de los parámetros fisicoquímicos, estructurales y de la naturaleza electrónica, nos aportarán datos, comprobaciones, desaciertos y más preguntas acerca del comportamiento o carácter del sistema a estudiar.

Se han realizado grandes esfuerzos [1, 2, 3, 4] - experimentales y teóricos - para determinar la naturaleza del enlace, así como el mecanismo de activación que algunas moléculas como  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $NO_x$  y  $CO_x$  experimentan en presencia de metales de transición (MT). La comprensión de los mecanismos involucrados en este tipo de interacciones puede apoyar las investigaciones que se realizan en la actualidad en el área de fijación de  $N_2$  y  $CO_2$ , así como en el tratamiento de contaminantes atmosféricos, como los compuestos del tipo  $NO_x$  y  $SO_x$ . [5, 6].

Superficies, compuestos organometálicos y enzimas representan algunos de los sistemas catalíticos responsables de muchas reacciones químicas importantes que ocurren en procesos biológicos e industriales. A manera de ejemplo, la nitrogenasa contiene un cofactor llamado FeMoco con fragmentos cúbicos de  $Fe_4S_3$  y  $Fe_3MoS_3$  [7]; mientras que la hemoglobina contiene cuatro unidades del complejo hemo-Fe. Todavía no es totalmente claro cuál es el centro metálico preferido para la activación; además, el papel exacto de los ligantes unidos, o rodeando a los centros metálicos no es conocido.



Un estudio químico teórico del sistema completo enzima-molécula se encuentra aún fuera de los alcances tanto de la metodología como de las facilidades computacionales. De esta manera, surge la necesidad de utilizar un modelo, es decir, un sistema más pequeño, para su estudio. Una buena y aceptada aproximación (nuestro modelo) reduce el problema al estudio del sistema MT-L, el cual es más adecuado para realizar la búsqueda de las estructuras de más baja energía, estados de transición, energías de activación, etc.

Una limitación de esta aproximación radica en la elección de una estructura para el sitio activo, así como en la complicada naturaleza matemática de las interacciones de *intercambio-correlación* (XC) que se acentúan cuando se involucran MT. Por ejemplo, es aceptado que el esquema Hartree-Fock (HF) es un mal punto de partida para sistemas MT y su tratamiento requiere al menos una aproximación MP2, a este nivel, el operador no-local de XC escala como  $N^5$ . [8]

La teoría de funcionales de densidad (TFD) [9, 10] aplica satisfactoriamente para el XC de sistemas multielectrónicos para funcionales locales y, presumiblemente, para funcionales más precisos con corrección de gradiente, escalando a  $N^3$ . Así, los métodos computacionales *ab initio* desarrollados bajo los lineamientos de la TFD pueden ser empleados para dichos sistemas [11, 12]. Los principios de la TFD son convenientemente explicados haciendo referencia a la teoría convencional de funciones de onda de la mecánica cuántica, por esta razón, se incluye inicialmente una descripción general - a manera de repaso - de las ideas básicas de la mecánica cuántica por considerarse un tópico fundamental.

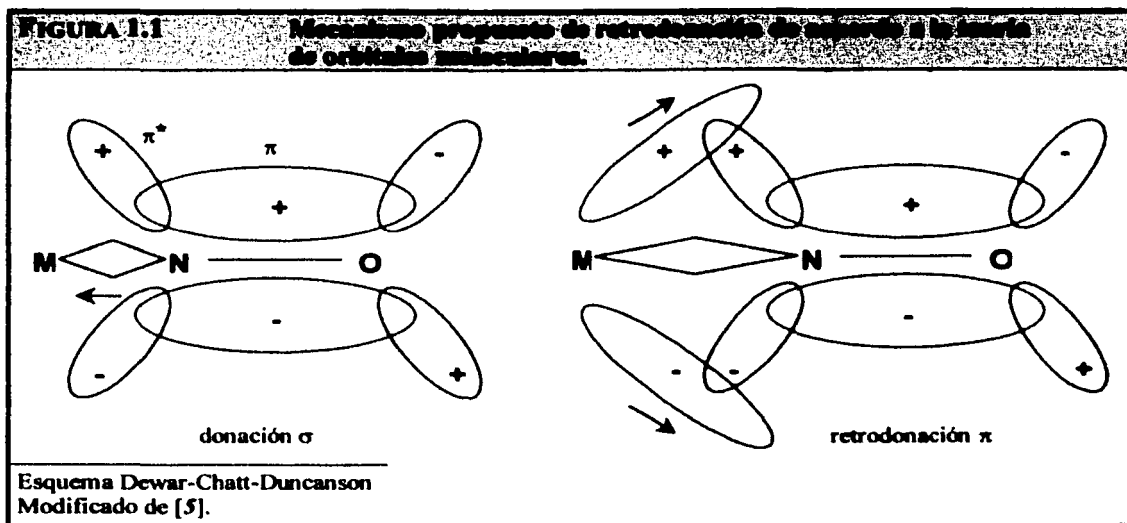
Se parte de la premisa, en la elección de los pequeños sistemas empleados para el presente trabajo de tesis, de que son lo suficientemente sencillos como para ser susceptibles de la aplicación satisfactoria de técnicas *ab initio* sofisticadas que permitan conocer sus propiedades moleculares, electrónicas y estructurales, con alta precisión química. Por otra parte y a pesar de esta sencillez, la hipótesis plantea que estos sistemas contienen información valiosa acerca de la interacción básica MT-L que produce una activación en las moléculas estudiadas.

El presente trabajo, al enfocarse al estudio de la interacción entre un MT y dos ligantes (aunque el objetivo principal es la molécula de NO), engloba conceptos en cuanto a orbitales moleculares, teoría del campo cristalino y relaciones entre propiedades estructurales y electrónicas se refieren. Se incluye un análisis general de las especies involucradas aisladas de manera demostrativa, con el objetivo principal de discutir sobre diversos conceptos elementales acerca del enlace metal-ligante (MT-L).

Diversos autores [1-4, 13-15] coinciden en que el modo de coordinación, el tipo de enlace, la estructura electrónica y la reactividad se encuentran relacionadas entre sí, sugiriendo que solamente con el entendimiento pleno de todos estos puntos se tendrá una caracterización completa del sistema MT-L. Consecuentemente, este trabajo pretende aportar información útil, tanto en lo concerniente a la investigación básica, como para resaltar la relación entre estructura y propiedades fisicoquímicas de estos sistemas.



En contraparte, la aproximación bajo el modelo de ORBITALES MOLECULARES [5] sugiere que el enlace del NO al centro metálico involucra una interacción *sinérgica* entre los orbitales del ligante y los orbitales metálicos que se puede esquematizar, de manera simple, como se muestra en la figura siguiente:



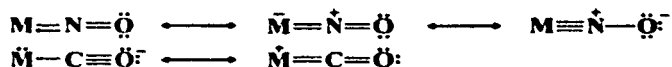
El enlace M-NO puede considerarse, entonces, cimentado en dos componentes:

- donación de densidad electrónica de un orbital tipo  $\sigma$  del NO al metal, y
- donación de densidad electrónica de los orbitales  $d$  ocupados del metal hacia los orbitales de antiunión ( $\pi^*_{x,y}$ ) del ligante.

A esta donación de densidad electrónica  $M \rightarrow NO$  se le ha llamado "retrodonación", un término que erróneamente implica que ocurre a consecuencia de la donación  $\sigma$  del nitrosilo al metal.

Diferentes autores [7, 13, 14, 15] coinciden en que el enlace del  $N_2$  y NO a un centro metálico, para el modo de coordinación lineal, el más común, se describe mediante el esquema mostrado anteriormente, denominado de Dewar-Chatt-Duncanson (DCD) [16].

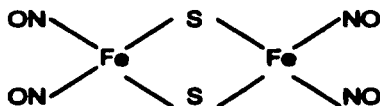
Este consiste en un sistema *sinérgico*  $\sigma$  de enlace y  $\pi$ -retrodonante. En la donación  $\sigma$  al metal participa predominantemente el átomo de nitrógeno directamente ligado al centro metálico, mientras que la retrodonación del metal es hacia un orbital  $\pi^*$ , el cual se encuentra deslocalizado en ambos átomos del ligante (ya sea N-N ó N-O). El esquema siguiente compara la interacción de un metal con NO y CO respectivamente.



La descripción del enlace mostrado en la página anterior, es análogo al propuesto para los carbonilos metálicos, con algunas marcadas diferencias. Al ser el NO más electronegativo que el CO, lo hace un mejor receptor de electrones y normalmente se le considera como un donador  $\sigma$  más débil, pero un mejor aceptor  $\pi$  que el CO. Otra diferencia importante radica en que en la unidad M-NO, el enlace M-N es generalmente fuerte, mientras que el enlace N-O es relativamente débil. Lo contrario ocurre en el caso de los carbonilos, y una manifestación química representante de este comportamiento, lo constituyen las reactividades de estos grupos: muchos nitrosilos metálicos pierden los átomos de oxígeno para formar nitruros metálicos mientras que el desplazamiento de CO intacto de los carbonilos es lo más común.

En lo que respecta a estudios teóricos, existen muchos trabajos realizados dentro de un contexto químico-cuántico sobre sistemas que contienen Fe y otros centros metálicos (Mo, Ru) en interacción con las moléculas de mayor interés biológico como lo son  $N_2$ , NO,  $O_2$  y CO. Por ejemplo, Xiao-Yuan y T. Spiro [17] reportan una coordinación angulada de las unidades Fe-CO en hemo-proteína por métodos semiempíricos utilizando datos espectroscópicos, mientras que los estados de transición en la disociación de NO y CO en superficies de Cu(100) y Cu(111), empleando métodos TFD, son abordados por sus propiedades en la conversión catalítica de descomposición de  $NO_x$  [2].

Más recientemente, Rovira y colaboradores [4] estudiaron la interacción de complejos Ferroporfirínicos empleando también métodos TFD y sus resultados concuerdan perfectamente con los reportados experimentalmente para el estado basal triplete de tetrafenil-hierro (FeTTP). Es importante mencionar el estudio a fondo de las propiedades electrónicas de ferredoxinas sintéticas y biológicas que contienen cúmulos de Fe-S [1], así como el marcado interés en los compuestos coloridos llamados sales de Roussin y en sus ésteres, empleados en la fabricación de embutidos, de naturaleza paramagnética del tipo:



Por otro lado, la especie dimetilada  $[Fe_2(NO)_4(SMe)_2]$  es un promotor tumoral natural en ratones. La importancia de estos estudios radica en el hecho de que el rol del NO en el cuerpo humano se centra alrededor de su interacción con unidades *hemo* en la hemoglobina (Hb) y en la mioglobina (Mb). Es sabido que a concentraciones de 10 ppm, cerca del 80% al 90% del NO es absorbido en la respiración normal, y debido a que este ligante se une a la Hb casi  $3 \times 10^5$  veces más fuertemente que el  $O_2$ , se estima que la capacidad de transporte de oxígeno de la Hb expuesta a 0.4 ppm de NO se reduce a un nivel menor que el letal (25%). Sin embargo, bajo condiciones fisiológicas, el NO de la HbNO es rápidamente oxidado a  $NO_2^-$  y  $NO_3^-$ , como parte esencial de un mecanismo fisiológico de autoprotección para la intoxicación por NO. No hay que olvidar que la interacción del NO con estas macromoléculas biológicas es a través de su unión con el centro metálico (en este caso Fe), es decir, un complejo que para efectos de su estudio se puede reducir a un sistema del tipo MT-L.

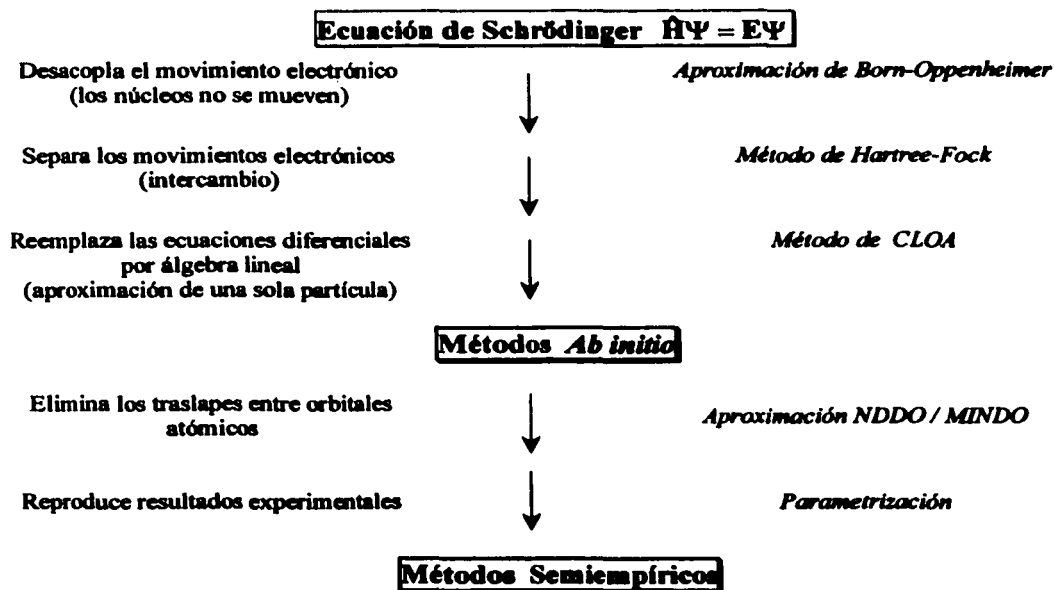
# Capítulo 2

## Metodología

Este capítulo tiene como objetivo principal describir de manera breve y concisa la teoría de funcionales de la densidad (TFD), retomando los elementos introducidos por algunos métodos de la mecánica cuántica *convencional*. Por otra parte, se presentan las herramientas básicas empleadas en el presente trabajo: los programas computacionales DGauss 3.0.1 y deMon-KS.

Primeramente, se esboza un panorama histórico muy general para poder situarnos conceptualmente en el marco adecuado de trabajo y así poder identificar la posición relativa del método empleado, en cuanto a nivel de teoría se refiere, con relación a ese cuadro general.

Es aceptado que la ecuación de Schrödinger puede escribirse fácilmente para átomos y moléculas reales, sin embargo, es hasta el momento imposible de resolver. A lo largo de la incipiente historia de la química cuántica, se ha intentado simplificar bajo muy diversas aproximaciones. El siguiente esquema, inspirado en el que puede encontrarse en [18], puede ayudar a identificar los diferentes modelos que bajo aquellas aproximaciones se han realizado.



## 2.1 Mecánica cuántica elemental

Es útil introducir la teoría de la mecánica cuántica en forma de un conjunto de postulados, cuya validez se justifica por el hecho de que empleándolos adecuadamente pueden deducir todo el cuerpo o estructura de esta teoría. Estos postulados, así como una discusión extensa pueden encontrarse en [19, 20, 21] o en cualquier libro de mecánica cuántica general.

Actualmente se acepta que cualquier problema relacionado con la estructura electrónica de la materia, se describe adecuadamente con la ecuación de onda de Schrödinger. Su solución, conocida como función de onda, no sólo se relaciona con la probabilidad de presencia de la partícula en una región dada del espacio, sino también caracteriza al estado cuántico de la partícula.

El estudio mecánico cuántico de un sistema molecular implica resolver la ecuación de Schrödinger asociada a tal sistema, sin embargo, las interacciones que se dan entre los elementos del sistema complican su solución. De lo anterior se desprende la necesidad de realizar constantes aproximaciones, que lejos de olvidarse de los formalismos de la mecánica cuántica, abren nuevos caminos de estudio y han contribuido en el desarrollo de los modernos algoritmos computacionales de aplicación cada vez más generalizada.

La teoría de orbitales moleculares, como una consecuencia de la química cuántica, conlleva a una descripción de la energía como función de la geometría, y ambas pueden compararse con los resultados experimentales.

### 2.1.1 Aproximación de Born-Oppenheimer

Para un sistema aislado atómico o molecular con  $S$  núcleos y  $N$  electrones - bajo una aproximación no relativista - la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo está dada por:

$$\hat{H}\Psi(r, R) = E\Psi(r, R) \quad 2.1$$

donde,  $\Psi = \Psi(q_1, q_2, \dots, q_n)$  es la función de onda,  $E$  es la energía total del sistema,  $r$  las coordenadas electrónicas en forma genérica y  $R$  las coordenadas nucleares. El operador hamiltoniano tiene la forma:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N v(r_i) + \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad 2.2$$

donde,

$$v(r_i) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}}$$

es el potencial "externo" (al sistema exclusivamente electrónico) actuando sobre el electrón  $i$ : el potencial debido a los núcleos de carga  $Z_\alpha$ . Las coordenadas  $q_i$  del electrón  $i$ , comprenden tanto las coordenadas espaciales ( $r_i$ ), como las coordenadas de espín ( $\sigma_i$ ).

La aproximación de Born-Oppenheimer [20] desacopla el movimiento electrónico del nuclear y propone que la función de onda sea separable en la forma  $\Psi(r, R) = \Psi_R(r) f(R)$ , donde  $\Psi_R(r)$  es una función que depende exclusivamente de los estados cuánticos electrónicos y de las coordenadas nucleares  $R$ . La dependencia posicional con respecto a  $R$  es de forma paramétrica, lo que significa que existen diferentes funciones de onda para diferentes conformaciones nucleares. De aquí en adelante en el texto, nos concentraremos en las propiedades de  $\Psi_R(r)$ . Por otro lado,  $f(R)$  describe los movimientos rotacionales y vibracionales de los núcleos inmersos en el potencial generado por los electrones. De acuerdo con lo expuesto anteriormente, se puede rescribir la ecuación 2.2 de manera compacta como:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}$$

donde

$$\hat{T} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2$$

es el operador de energía cinética electrónica,

$$\hat{V}_{ne} = \sum_{i=1}^N v(r_i)$$

es el operador de energía potencial debida a la atracción electrón-núcleo, y

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}}$$

es el operador de energía potencial debida a la repulsión electrón-electrón. La ecuación 2.1 debe resolverse bajo condiciones frontera apropiadas; además, la función  $\Psi$  requiere ser univaluada, continua y cuadrado integrable, además decaer a cero en el infinito.  $|\Psi^2|$  es una función de distribución de probabilidad, de manera que

$$|\Psi_{r^N, s^N}|^2 dr^N = \text{probabilidad de encontrar al sistema con coordenadas de posición entre } r^N \text{ y } r^N + dr^N \text{ y coordenadas de espín igual a } s^N$$

Existen muchas soluciones aceptables de 2.1 para un sistema dado, un conjunto de soluciones  $\Psi_k$  con *eigenvalores* de energía  $E_k$ . Las  $\Psi_k$  siempre se consideran ortogonales y normalizadas:

$$\int \Psi_k \Psi_l dq^N = \langle \Psi_k | \Psi_l \rangle = \delta_{kl}$$

El valor promedio o esperado [22] de alguna observable dinámica  $\hat{A}$ , está dado por fórmulas del tipo:

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{\int \Psi^* \hat{A} \Psi dq}{\int \Psi^* \Psi dq} = \frac{\langle \hat{A} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$

donde  $\hat{A}$  es el operador lineal hermitiano para la observable. Muchas determinaciones promediarán a  $\langle \hat{A} \rangle$ ; mediciones particulares dan *eigenvalores* particulares de  $A$ . Por ejemplo, si  $\Psi$  está normalizada, los valores esperados de las energías cinética y potencial están dados por las fórmulas

$$T[\Psi] = \langle \hat{T} \rangle = \int \Psi^* \hat{T} \Psi dq$$

$$V[\Psi] = \langle \hat{V} \rangle = \int \Psi^* \hat{V} \Psi dq$$

Los paréntesis cuadrados denotan que  $\Psi$  determina a  $T$  y  $V$ ; podemos decir que son *funcionales* de  $\Psi$ .

### 2.1.2 Principio variacional

Cuando un sistema se encuentra en el estado  $\Psi$ , el promedio resultante de varias determinaciones de la energía está dado por la fórmula

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad 2.3$$

Debido a que cada medición particular dará uno de los *eigenvalores* de  $\hat{H}$ , tenemos que  $E[\Psi] \geq E_0$ . La energía calculada a partir de una función de prueba  $\Psi$ , se encuentra por encima de la energía verdadera del estado basal  $E_0$ .

La minimización completa del funcional  $E[\Psi]$  con respecto a todas las funciones de onda permitidas de  $N$ -electrones, permite conocer el estado basal verdadero  $\Psi_0$  y la energía  $E[\Psi_0] = E_0$ . Es decir, podemos sustituir la ecuación de Schrödinger 2.1 con el principio variacional [8]:

$$\delta E[\Psi] = 0 \quad 2.4$$

Para redondear, diremos que para un sistema de  $N$  electrones y un potencial nuclear dado  $v(r)$ , la ecuación 2.1 define un procedimiento para ir de  $N$  y  $v(r)$  a la función de onda  $\Psi$  del estado basal, y a través de la ecuación 2.4 a la energía del estado basal  $E[N, v]$  y otras propiedades de interés.

En esta aseveración no se toman en cuenta las contribuciones de energía cinética o de repulsión electrón-electrón a  $\hat{H}$ , debido a que éstas son universales porque son determinadas por  $N$ ; es decir, se afirma que  $E$  es un funcional de  $N$  y  $v(r)$ .



### 2.1.3 Aproximación de Hartree-Fock

Supongamos que  $\Psi$  es aproximada como el producto antisimétrico de  $N$  orbitales de espín ortonormales  $\phi_i(x)$ , cada uno de los cuales es un producto de orbitales espaciales  $\varphi_j(r)$  y funciones de espín  $\sigma(s) = \alpha(s)$  ó  $\beta(s)$ , de la forma de un determinante de Slater.

$$\Psi_{\text{HF}} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(x_1) & \varphi_2(x_1) & \cdots & \varphi_N(x_1) \\ \varphi_1(x_2) & \varphi_2(x_2) & \cdots & \varphi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \varphi_1(x_N) & \varphi_2(x_N) & \cdots & \varphi_N(x_N) \end{vmatrix} = \frac{q}{\sqrt{N!}} |\varphi_1 \cdots \varphi_2 \cdots \varphi_N| \quad 2.5$$

Los orbitales moleculares  $\varphi_k$  están contruidos, a su vez, mediante combinaciones lineales de orbitales atómicos centrados en los núcleos ( $\chi_\mu$ ). Es decir,

$$\varphi_i = \sum_{\mu} c_{\mu} \chi_{\mu} \quad 2.6$$

La forma de estos orbitales es importante, debido a que las bases orbitales necesarias para realizar cálculos iterativos se construyen mediante combinaciones de éstos. Las bases orbitales pueden tener también correcciones de polarizabilidad y otros efectos. La forma de las bases, así como sus directas aplicaciones al presente trabajo se presentan más detalladamente en la sección §2.3 del presente trabajo.

La aproximación de Hartree-Fock [20] es el método mediante el cual se encuentran los orbitales ortonormales  $\Psi_i$  que minimizan 2.3 para esta forma de  $\Psi$ . La normalización de la integral  $\langle \Psi_{\text{HF}} | \Psi_{\text{HF}} \rangle$  es igual a 1 y el valor esperado de la energía está dado por la fórmula:

$$E_{\text{HF}} = \langle \Psi_{\text{HF}} | \hat{H} | \Psi_{\text{HF}} \rangle = \sum_{i=1}^N H_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad 2.7$$

donde,

$$H_i = \int \Psi_i^*(r) \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + v(r) \right) \Psi_i(r) dr \quad 2.8$$

$$J_{ij} = \iint \Psi_i(r_1) \Psi_i^*(r_1) \frac{1}{r_{12}} \Psi_j^*(r_2) \Psi_j(r_2) dr_1 dr_2 \quad 2.9$$

$$K_{ij} = \iint \Psi_i^*(r_1) \Psi_j(r_1) \frac{1}{r_{12}} \Psi_i(r_2) \Psi_j^*(r_2) dr_1 dr_2 \quad 2.10$$

Estas integrales son todas reales, y cumplen  $J_{ij} \geq K_{ij} \geq 0$ . Las  $J_{ij}$  son llamadas *integrales coulombicas* y las  $K_{ij}$  son llamadas *integrales de intercambio*.

La minimización de 2.7 sujeta a las condiciones de ortonormalización,

$$\int \phi_i^*(q) \phi_j(q) dq = \delta_{ij}$$

proporciona las ecuaciones diferenciales de Hartree-Fock [20], donde el operador  $\hat{F}$  recibe el nombre de *operador de Fock*:

$$\hat{F} \phi_i(q) = \sum_{j=1}^N \varepsilon_{ij} \phi_j(q) \quad 2.11$$

Multiplicando por  $\psi_i^*$  e integrando, se obtiene la fórmula para las "energías orbitales",

$$\varepsilon_i = \langle \phi_i | \hat{F} | \phi_i \rangle = H_i + \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad 2.12$$

Sumando para toda  $i$  y comparando con 2.7 se encuentra

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - V_{ee}$$

donde el símbolo  $V_{ee}$  representa la energía de repulsión electrónica total

$$V_{ee} = \int \Psi_{HF}^*(q^N) \left( \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \right) \Psi_{HF}(q^N) dq^N = \frac{1}{2} \sum_{i,j} (J_{ij} - K_{ij})$$

El significado físico del *eigenvalor*  $\varepsilon_i$  se comprende mejor al concentrar la discusión en sistemas de capa cerrada, método conocido como Hartree-Fock restringido (RHF) y desarrollar la integral 2.12:

$$\varepsilon_i = H_{ij} + \sum_{j=1}^N (2J_{ij} - K_{ij}) \quad 2.13$$

La cantidad  $H_{ij}$  representa la suma de la energía cinética más la energía de atracción electrón-núcleo promedio para el electrón en  $\phi_i$ . La suma de las integrales coulombicas y de intercambio en la ecuación 2.13 contiene toda la información de la energía de interacción electrónica. Para un valor determinado de  $j$ , por ejemplo  $j = 1 \neq k$  obtendremos una energía de interacción de  $2J_{1k} - K_{1k}$ . Esto significa que un electrón en  $\phi_1$  experimenta una interacción con los dos electrones en  $\phi_k$  de:

$$2 \left\langle \phi_1(1) \phi_k(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_1 \phi_k(2) \right\rangle - \left\langle \phi_1(1) \phi_k(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_k(1) \phi_1(2) \right\rangle$$

El primer término representa la repulsión clásica entre un electrón con una nube orbital de carga  $|\phi_1|^2$  y dos electrones con una nube de  $|\phi_k|^2$ ; el segundo término es el de intercambio electrónico que se debe a la naturaleza antisimétrica de la función de onda.

Al observar nuevamente las ecuaciones 2.9 y 2.10 notamos que  $J_{ii} = K_{ii}$ , así que debe haber un caso en que la energía de interacción es simplemente  $J_{ii}$ . Esto corresponde a la repulsión entre el electrón que estamos calculando y el otro electrón en  $\phi$ .

Dado que los electrones deben tener espín contrario (principio de exclusión), no existe energía de intercambio para esta interacción. La cantidad  $\epsilon_i$  se conoce como energía orbital o monoeléctrica, y se interpreta como la energía de un electrón en  $\phi$ , resultado de su energía cinética, su energía de interacción con los núcleos, y sus energías de repulsión e intercambio debida a los otros electrones en sus nubes de carga  $|\phi|^2$ .

Se debe hacer notar, que  $E_{HF}$  no es igual a la suma de las energías orbitales. Esto sucede porque simplemente cada energía orbital para cada electrón contiene las contribuciones de energía cinética, de atracción con los núcleos y de intercambio con todos los otros electrones, de modo que la interacción electrón-electrón se considera dos veces en la suma de todas las energías orbitales.

La energía electrónica total para el sistema es la suma de las energía orbitales menos una vez la suma de las interacciones electrónicas. Así,

$$E_{elec} = \sum_{i=1}^n \left[ 2\epsilon_i - \sum_{i=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \right] \quad 2.14$$

Al comparar con la ecuación 2.13, definimos la energía electrónica como:

$$E_{elec} = \sum_{i=1}^n (\epsilon_i + H_{ii}) \quad 2.15$$

Para obtener la energía total del sistema, solamente tendremos que considerar la expresión correspondiente a la energía de repulsión internuclear ( $V_{nn}$ ) para los N núcleos:

$$E_{total} = E_{elec} + V_{nn}$$

teniendo que,

$$V_{nn} = \sum_{\alpha=1}^{N-1} \sum_{\beta=\alpha+1}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{r_{\alpha\beta}}$$

La solución de la ecuación 2.11, debe proceder de manera iterativa, pues los orbitales  $\phi$  que resuelven el problema aparecen en el operador  $\hat{F}$ . Consecuentemente, el método de Hartree-Fock es un método no lineal de *campo autoconsistente* (SCF). La función de onda exacta para un sistema de varios electrones interactuantes no es un simple determinante o una simple combinación de ellos. Cuando existe el interés de tener mayor grado de precisión, hay varias extensiones a la descripción de un simple determinante llamados métodos de *interacción de configuraciones* (CI-SCF) que es una combinación lineal de muchos determinantes y de *perturbación* (MP2, MP3) empleando distintos órdenes de perturbación de varios cuerpos del tipo Möller-Plesset.

Existe una razón física adecuada para que la energía de Hartree-Fock ( $E_{HF}$ ) sea tan alta y se relaciona con la independencia de los electrones en una función de onda monodeterminantal.

Por ejemplo, para una función de onda de cuatro electrones (en notación abreviada) tenemos:

$$\psi = |\phi_1(1)\bar{\phi}_1(2)\phi_2(3)\bar{\phi}_2(4)| \quad 2.16$$

donde los números representan las coordenadas de un electrón,

$$\phi_1(1) = \phi_1(r_1, \theta_1, \phi_1)$$

Podemos evaluar la ecuación 2.16 para obtener un valor numérico de  $\psi$  y de  $\psi^2$ . Este último valor (multiplicado por  $dv$ ) encierra la posibilidad de encontrar a un electrón en un elemento de volumen alrededor de  $r_1$ ,  $\theta_1$  y  $\phi_1$ , a otro entre  $r_2$ ,  $\theta_2$  y  $\phi_2$ , y así sucesivamente.

El punto importante a notar aquí, es que el efecto sobre  $\psi^2$  de una elección particular de  $r_1$ ,  $\theta_1$  y  $\phi_1$  no depende de la elección de estas coordenadas para los otros electrones puesto que la forma e la función de onda es el producto de funciones de coordenadas independientes (determinante de Slater). Físicamente, esto corresponde a afirmar que la probabilidad de encontrar a un electrón en el elemento de volumen  $dv_1$  en un instante dado, no se ve influenciada por la presencia (o ausencia) de otro electrón en algún elemento  $dv_2$  en el mismo instante.

Esto se basa en 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) provocado por los otros electrones. Como los electrones se repelen entre sí, existe una tendencia general a que éstos se eviten. Se dice que los electrones están *correlacionados* y la  $E_{HF}$  es mayor a la verdadera energía del sistema debido a que la función de onda es *incapaz*, formalmente y por sí sola, de describir un movimiento correlacionado.

El cálculo del error en la energía, llamada *energía de correlación*, definida aquí como negativa,

$$E_{corr}^{HF} = E - E_{HF}$$

es un gran problema en la teoría de varios cuerpos. La energía de correlación tiende a permanecer constante para cambios atómicos y moleculares que conserven tanto el número como el tipo de enlaces químicos.

## 2.2 Teoría de funcionales de la densidad (TFD)

Aún después de aplicar la aproximación de Born-Oppenheimer, en la mayoría de los casos, la ecuación electrónica de Schrödinger resulta todavía muy complicada. Con el propósito de simplificar la expresión que se obtiene para la energía electrónica, se introducirá un nuevo concepto matemático para trabajar con una cantidad física más simple: la *densidad electrónica*  $[\rho]$ , que resulta ser fundamental en la teoría TFD ya que permite encontrar la solución de la ecuación de Schrödinger en forma relativamente directa y con poca pérdida de exactitud.

Para cualquier sistema electrónico, el número de electrones por unidad de volumen en un estado dado es la densidad electrónica para ese estado. Esta cantidad será de gran importancia durante la presentación de este trabajo y la designaremos como  $\rho$ . En términos de  $\Psi$  su fórmula es:

$$\rho(r_1) = N \int \dots \int |\Psi_{x_1, x_2, \dots, x_N}|^2 ds_1 dx_2 \dots dx_N$$

Esta es una función simple no-negativa de tres variables,  $x$ ,  $y$ , y  $z$ , integrando al número total de electrones,

$$\int \rho(r) dr = N \qquad 2.17$$

### 2.2.1 Teoremas de Hohenberg y Kohn

En las secciones anteriores hemos visto que para un sistema electrónico descrito por el hamiltoniano 2.2, tanto la energía como la función de onda del estado basal son determinadas por el funcional de la energía (ecuación 2.3). De esta manera, el número de electrones  $N$  y el potencial externo  $v(r)$  determinan todas las propiedades electrónicas del sistema.

El primer teorema de Hohenberg-Kohn [23] legitima la utilización de  $\rho(r)$  como variable básica, en sustitución de  $N$  y  $v(r)$ ; como  $\rho$  determina el número de electrones, entonces  $\rho(r)$  determina también la función de onda  $\Psi$  del estado basal.

Es importante hacer notar que estos teoremas son puramente existencialistas, ya que indican las propiedades de los funcionales de energía pero no la manera de encontrarlos. De cualquier manera, presentan una respuesta a la interrogante de encontrar una expresión para la energía en términos de la densidad electrónica. Una discusión más extensa sobre el tema puede encontrarse en [9, 20].

**TEOREMA I** Si  $\Psi_1$  es la función de onda del estado basal de un sistema con  $N$  electrones que se encuentran bajo la influencia del potencial externo  $V_1$ , y  $\Psi_2$  es la función de onda del estado base del sistema con potencial externo  $V_2$ , entonces las densidades correspondientes  $\rho_1$  y  $\rho_2$  son diferentes.

**TEOREMA II** La densidad electrónica del estado basal del sistema será aquella que minimice la energía.

**COROLARIO** Dado que la energía del estado base  $E_0$  es un funcional del potencial externo  $V$ , entonces también es un funcional de la densidad electrónica  $\rho$  del estado base, es decir  $E_0 = E_0[\rho]$ .

Estos teoremas dieron la pauta para poder escribir una expresión para la energía del estado basal en términos de la densidad electrónica del sistema en ese estado:

$$E[\rho] = \int \rho(r) v(r) dr + F[\rho] \quad 2.18$$

donde,

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad 2.19$$

Se debe notar que  $F[\rho]$  se define de manera independiente del potencial externo  $v(r)$ ; esto significa que  $F[\rho]$  es un *funcional universal* de  $\rho(r)$ .

## 2.2.2 El método de Kohn – Sham

Kohn y Sham [24] propusieron el introducir orbitales en el problema de manera tal, que la energía cinética pueda calcularse de manera simple y con un alto grado de precisión. Se intentará en esta sección expresar la energía total en términos de sus componentes para delimitar entonces la contribución de la energía de *intercambio-correlación*. De acuerdo con el TEOREMA II, la densidad exacta será aquella que minimiza al funcional de la energía, es decir, debe satisfacer la ecuación de Euler en cualquiera de sus formas

$$\frac{\partial E[\rho]}{\partial \rho} = 0 \quad 2.20$$

$$V(r) + \frac{\partial F[\rho]}{\partial \rho(r)} = 0$$

que, a su vez, debe cumplir con la condición dada en 2.17, por lo tanto, debe incluirse en 2.20 a través de un multiplicador de Lagrange ( $\mu$ ).

$$\mu = \frac{\partial E[\rho]}{\partial \rho} = V(r) + \frac{\partial F[\rho]}{\partial \rho} \quad 2.21$$

La ecuación de Euler-Lagrange 2.21, expresa matemáticamente la condición para encontrar la densidad exacta y es la ecuación básica de trabajo en la TFD. Ahora, suponiendo un sistema de  $N$  electrones interactuantes (es decir, el movimiento de una partícula afecta a las demás), la energía cinética está dada por,

$$T = -\frac{1}{2} \sum_i^N n_i \langle \Psi_i | \nabla^2 | \Psi_i \rangle \quad 2.22$$

donde  $\Psi_i$  y  $n_i$  son, respectivamente, el orbital  $i$ -ésimo y su número de ocupación, con  $0 \leq n_i \leq 1$ . De acuerdo a la teoría de Hohenberg-Kohn,  $T$  es un funcional de la densidad electrónica total:

$$\rho(r) = \sum_i^N n_i |\Psi_i(r)|^2 \quad 2.23$$

Kohn y Sham [24] mostraron que se pueden emplear fórmulas simplificadas,

$$T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \Psi_i | \nabla^2 | \Psi_i \rangle \quad 2.24$$

y

$$\rho(r) = \sum_i^N |\Psi_i(r)|^2 \quad 2.25$$

Las ecuaciones 2.24 y 2.25, son casos especiales de 2.22 y 2.23, haciendo  $n_i = 1$  para  $N$  orbitales y cero para los demás; esta representación de la energía cinética y de la densidad se mantiene verdadera para la función de onda en forma de determinante de Slater que describe exactamente  $N$  electrones *sin interacción*, recordar la ecuación 2.5 anterior. Como analogía a la definición del funcional universal  $F[\rho]$ , Kohn y Sham definieron un sistema de referencia no interactuante, con el hamiltoniano

$$\hat{H}_s = -\frac{1}{2} \left( \sum_i^N |\nabla_i^2| + \sum_i^N v_s(r_i) \right)$$

en donde no hay términos de repulsión interelectrónica y para el cual, la densidad electrónica del estado basal es exactamente  $\rho$ . La idea básica es hacer  $T_s[\rho]$  el único componente de la energía cinética. Para esto, reescribimos 2.19 como:

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad 2.26$$

donde

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho]$$

La cantidad definida  $E_{xc}[\rho]$  es la llamada *energía de correlación-intercambio*; contiene la diferencia entre  $T$  y  $T_s$ , presumiblemente muy pequeña, y la contribución no clásica de  $V_{ee}[\rho]$ . La cantidad  $J[\rho]$  es simplemente la repulsión clásica coulombica. De esta manera, combinando 2.18 y 2.26 la energía queda representada por:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int v(r) \rho \, dr \quad 2.27$$

La ecuación de Euler se convierte ahora en:

$$\mu = v_{\text{eff}}(r) + \frac{\partial T_s[\rho]}{\partial \rho(r)} \quad 2.28$$

donde el *potencial efectivo* KS se define como:

$$v_{\text{eff}}(r) = v(r) + \frac{\partial J[\rho]}{\partial \rho(r)} + v_{xc}(r) \quad 2.29$$

con el potencial de correlación - intercambio dado por

$$v_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(r)}$$

En resumen, podemos decir que el método de Kohn-Sham permite expresar la función de onda electrónica en forma simple, representándola tan sólo por un determinante de Slater compuesto por  $N$  orbitales y que, ahora, la densidad electrónica es la variable fundamental. No obstante, se debe notar que aún se desconoce la forma explícita del funcional de intercambio y correlación.

### 2.2.3 Las ecuaciones de Kohn - Sham

En esta sección se presentan las ecuaciones explícitas que nos permiten encontrar a los  $N$  orbitales mencionados. Para ello, primero retomamos la ecuación 2.27 para escribir la energía de Kohn-Sham en términos de orbitales y nos valemos del hecho de que la función de onda tiene la forma:

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \begin{vmatrix} \phi_1(r_1) & \phi_1(r_2) & \dots & \phi_1(r_N) \\ \phi_2(r_1) & \phi_2(r_2) & \dots & \phi_2(r_N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_N(r_1) & \phi_N(r_2) & \dots & \phi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad 2.30$$

donde el vector  $r_i$  denota la posición del electrón  $i$ -ésimo y el subíndice  $\mu$  el estado cuántico del espín-orbital  $\phi_\mu$ . Al expresar la función de onda como determinante de Slater, se acepta la posibilidad de que los  $N$  electrones puedan ocupar cualquiera de los  $N$  orbitales. Dada la energía en la forma 2.27 y la función de onda 2.30, procedemos a calcular el valor esperado de la energía dado como:

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$$

Esta expresión, en términos de orbitales electrónicos es:

$$E = \sum_i \int \psi_i^*(r) \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 \right] \psi_i(r) dr + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int v(r) \rho dr \quad 2.31$$

con la densidad  $\rho$  de la forma:

$$\rho(r) = \sum_i^N |\psi_i(r)|^2 \quad 2.32$$

En la ecuación 2.31, el primer término representa la energía  $T$ , del sistema de electrones no interactuantes dada por 2.24, mientras que los funcionales  $J$ ,  $E_{xc}$  y  $v$  dan lugar al potencial efectivo  $v_{eff}$  que aparece en 2.29. Las ecuaciones 2.31 y 2.32 determinan la energía del estado base en términos exclusivos de orbitales electrónicos.



Si tomamos en cuenta la restricción de ortonormalidad de los orbitales a través de multiplicadores de Lagrange  $\epsilon_{ij}$ , entonces se llega a la correspondiente ecuación de Euler-Lagrange para tales orbitales:

$$\frac{\partial \left[ E[\psi] + \sum_i \sum_j \epsilon_{ij} \int \psi_i^* \psi_j(r) dr \right]}{\partial \psi} = 0 \quad 2.33$$

La expresión 2.33 da el conjunto de condiciones necesarias y suficientes para encontrar los  $N$  orbitales que minimizan la energía del estado base de nuestro sistema. Se puede demostrar [9], que al llevar a cabo las derivadas funcionales con respecto a los orbitales  $\psi_i$ , la expresión se convierte en:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff} \right] \psi_i = \sum_j \epsilon_{ij} \psi_j$$

y mediante una transformación unitaria los orbitales se diagonalizan a la matriz  $\epsilon_{ij}$ . Como resultado final, se obtienen  $N$  ecuaciones tipo Schrödinger que deben satisfacer los  $N$  orbitales electrónicos:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff} \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad 2.34$$

Las ecuaciones de Kohn-Sham resultan ser demasiado complejas puesto que son ecuaciones integrales y diferenciales acopladas entre sí mismas. El potencial  $V_{eff}$  depende de la densidad electrónica, la cual, a su vez, depende de los orbitales electrónicos restantes. No obstante, las ecuaciones anteriores pueden resolverse como en el método de Hartree-Fock mediante un proceso iterativo (SCF). Para ello, se propone una base, conjunto de orbitales aproximados que se insertan en 2.34 con el objeto de establecer el potencial inicial  $V_{eff}$ .

Una vez resuelto el conjunto de  $N$  ecuaciones se obtiene un conjunto nuevo de orbitales mejorados que son reutilizados en 2.34 para encontrar otro conjunto mejor que el anterior, y así sucesivamente hasta que la diferencia entre un conjunto y otro sea menor a un cierto criterio ó, equivalentemente, hasta alcanzar autoconsistencia entre el campo  $v_{eff}$  y los orbitales obtenidos.

Finalmente, hay que hacer notar que la participación de todos los electrones en  $V_{eff}$  dan lugar a un campo promedio dentro del cual se mueve el electrón en consideración. Por ello, 2.34 puede verse como una ecuación de un solo electrón. Además, el potencial efectivo se encuentra actualmente indeterminado puesto que no se ha especificado la forma funcional del término de correlación-intercambio  $E_{xc}$ .

De hecho, llegar a conocer  $E_{xc}$  de manera exacta equivaldría exactamente a resolver el problema de N-cuerpos, sin embargo, existen diversas aproximaciones lo suficientemente aceptables que permiten aplicar el método descrito a problemas reales.

## 2.2.4 Aproximaciones de gradiente local y generalizado

Es posible derivar una expresión para el funcional de intercambio si se asume la separabilidad entre los términos de correlación e intercambio  $E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho]$ . En la llamada aproximación local (LSDA, *local spin density approximation*, por sus siglas en inglés), se considera una distribución constante de la densidad electrónica  $\rho_0$  dentro de un elemento de volumen.

Al hacerse este elemento infinitamente pequeño, prácticamente se tiene una densidad puntual y se aproxima a decir que  $\rho_0 = \rho(r)$  es decir, que la densidad pasa a ser función de la posición. Además, para esto, se ha considerado a los orbitales como ondas planas. La expresión que representa la aproximación local al término de intercambio es:

$$E_x = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{4/3} \int \rho^{4/3}(r) dv$$

con el siguiente potencial asociado:

$$V_x(r) = \frac{\partial E_x}{\partial \rho(r)} = -\left( \frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{1/3}$$

sustituyendo este potencial en las ecuaciones de Kohn y Sham 2.34 y con la ayuda de la expresión para el potencial efectivo 2.29 se tiene:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(r) + \int \frac{\rho(r')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} dv' + V_x(r) + V_c(r) \right] \psi_l = \epsilon_l \psi_l$$

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(r) + \int \frac{\rho(r')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} dv' - \left( \frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{1/3} + V_c(r) \right] \psi_l = \epsilon_l \psi_l$$

Un funcional más refinado requiere del reconocimiento de la no-homogeneidad de la densidad electrónica ( $\rho$ ), la cual es grande en átomos y moléculas, siendo ignorada a nivel LSDA. La *aproximación de gradiente generalizado* (GGA, por sus siglas en inglés) incorpora esta no-homogeneidad a las expresiones de funcionales de densidad electrónica.

Existen varias rutas y mecanismos propuestos con este propósito, en el presente trabajo se emplearán los funcionales con corrección de gradiente de Becke88 y Perdew86 [28, 29]. Los detalles matemáticos están fuera de los objetivos de la tesis elaborada y pueden encontrarse con gran detalle en [9].

## 2.3 Procedimiento computacional

La experiencia proveniente del empleo de bases tipo gaussianas en la teoría de Hartree-Fock puede ser transferida a los cálculos TFD, especialmente para la construcción de bases orbitales, la evaluación de integrales de dos electrones, el cálculo de derivadas analíticas y la determinación de propiedades moleculares. Este tipo de bases permiten una alta eficiencia computacional para implementaciones precisas de procedimientos que empleen SCF.

En la práctica [25], la densidad se representa como la expansión de los orbitales moleculares,  $\phi$ :

$$\rho(r) = 2 \sum_i^{oc} \phi_i(r) \phi_i(r)$$

El coeficiente "2" expresa que cada uno de los orbitales están doblemente ocupados. Estos orbitales moleculares son, a su vez, combinaciones lineales de orbitales atómicos centrados en el átomo,  $\chi_\mu$ :

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

La forma general de una función centrada en el átomo A del tipo  $s$  es:

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

Para el caso de funciones base de tipo  $p$  y  $d$ , es necesario agregar factores apropiados de  $x$ ,  $y$  y  $z$  a la expresión anterior. Sin embargo, estas funciones gaussianas *no* tienen el mismo comportamiento que las funciones de onda hidrogenoides. Para obtener funciones más apropiadas, generalmente se combinan varias gaussianas juntas de la forma:

$$\chi_\mu(r) = \sum_i d_i e^{(-\zeta_i(r-r_A)^2)} \quad 2.35$$

Típicamente, la suma va de 1 a 10 exponentes. Las funciones de la forma 2.35 se denominan gaussianas contraídas. Para realizar cálculos de este tipo, debemos referirnos al número de funciones contraídas utilizadas. En una base mínima, el número de funciones contraídas es igual al número de orbitales atómicos ocupados en el átomo neutro. Las bases doble-zeta (DZ), llamadas así por el exponente  $\zeta$ , contienen el doble de funciones que el átomo neutro, provocando así una mayor libertad variacional en los cálculos moleculares.

Este estudio se realizó a través de cálculos a primeros principios (*ab initio*) del tipo "todos los electrones" con el programa deMon-KS. Este programa emplea un método basado en TFD denominado *Combinación Lineal de Orbitales del Tipo Gaussiano* (LCGTO). Se emplearon los conjuntos de bases de calidad DZVP2 (63321/5211/41+) para el Fe y (721/51/1) para O y N, y bases auxiliares de orbitales tipo Gaussianos para describir el cambio de densidad y el potencial de XC.

Las geometrías se optimizaron por medio del algoritmo de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno [25] minimizando la norma del gradiente (con un criterio de  $10^{-5}$  u.a). Para la energía total se empleó un criterio de tolerancia de convergencia de  $10^{-7}$  u.a. y para la densidad electrónica de  $10^{-5}$  u.a. Estos criterios son necesarios para una correcta determinación de la estructura de más baja energía (estado basal) para una geometría dada del sistema, ya que se ha observado que en algunos casos existen varios modos de coordinación dentro de un pequeño rango de energías.

Por último, se realizó un análisis vibracional bajo la aproximación del oscilador armónico; esto arroja información importante acerca de la naturaleza y estabilidad (si se trata de un mínimo o de un estado de transición) de las geometrías optimizadas.

La visualización y el análisis de los orbitales moleculares permite describir la distribución de la densidad electrónica y mediante un análisis de población de Mulliken se tienen más elementos para describir la naturaleza del enlace, ya que se obtiene información de la población electrónica por orbital atómico por orbital molecular, es decir, con cuánto contribuye cada orbital atómico en la construcción de cada uno de los nuevos orbitales moleculares.

Los cálculos se realizaron en las supercomputadoras Origin 2000/32 y Cray YMP 4/464 ubicadas físicamente en DGSCA. Los resultados se visualizaron en la estación de trabajo Indigo<sup>2</sup> del laboratorio del Dr. Miguel Castro M. en el Departamento de Física y Química Teórica, de la Facultad de Química.

### 2.3.1 DGauss 3.0.1

El programa DGauss (Density-Gaussian) es un código basado en TFD que hace uso de orbitales de tipo gaussiano para la construcción de la función de onda. En su diseño se refleja la necesidad de aprovechar al máximo los conocimientos actuales de algoritmos vectoriales y paralelos para la evaluación de integrales y otros métodos numéricos (que se emplean en el cálculo de términos de intercambio y correlación) que requieren alto poder de cómputo.

El acceso al programa se logra a través de la aplicación UniChem [25], distribuida en dos partes fundamentales: la interfaz gráfica del usuario (GUI), encargada de construir, editar y modificar estructuras; y la parte encargada de los cálculos masivos ejecutada, en este caso, en la supercomputadora CRAY YMP4/464 situada en la Dirección General de Servicios de Cómputo Académico (DGSCA) de la UNAM. UniChem establece los parámetros de la comunicación entre los diferentes sistemas, así como provee un ambiente gráfico amigable, en forma de ventanas que simplifica el intercambio de información usuario-máquina. Se pueden realizar cálculos sobre propiedades electrónicas, estructurales y vibracionales de una amplia gama de sistemas.

### 2.3.2 deMon - KS

En años anteriores, Alain St-Amant y Dennis Salahub [26] desarrollaron las bases de lo que se convertiría posteriormente en el programa deMon-KS (density of Montreal). Es un código computacional [27] que utiliza el método de combinación lineal de orbitales tipo gaussianos bajo los lineamientos del método de Kohn-Sham (LCGTO-KS) y permite realizar tanto cálculos de punto fijo (SCF), como optimización de geometrías empleando la expresión analítica del gradiente de la energía.

Adicionalmente, puede emplearse en el estudio de propiedades de gran interés químico como:

- i) momento dipolar
- ii) poblaciones de Mulliken
- iii) frecuencias armónicas
- iv) potenciales de ionización
- v) afinidades electrónicas
- vi) potencial químico
- vii) reactividad química

Los cálculos utilizan los potenciales de intercambio-correlación (XC) a nivel local según Vosko-Wilk-Nusair (VWN); también se pueden hacer correcciones no locales empleando los potenciales de intercambio-correlación de Becke-Perdew [28].

Se utilizarán bases orbitales de calidad "doble-zeta-valencia+polarización" DZVP2, mencionadas anteriormente, 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.

## 2.4 Cálculos demostrativos

En los siguientes capítulos se presentan los resultados obtenidos mediante la aplicación de Mon-KS abarcando dos distintos niveles de teoría: a través de la aproximación local a la densidad (LSDA) empleando el funcional de VWN y con corrección de gradiente generalizado (GGA), empleando el funcional Becke88-Perdew86 [28, 29].

De esta manera, se presentan inicialmente los resultados para lo que se han llamado cálculos demostrativos de las moléculas aisladas ( $N_2$ , NO), así como una breve descripción tanto del átomo metálico como del dímero de Fe y algunos trabajos que se han publicado al respecto. Lejos de pretender ser un estudio detallado de estas moléculas (existen muchos trabajos reportados relacionados con estas especies), son simplemente como su nombre lo indica, cálculos y descripciones generales realizados previamente a manera de ensayo para introducirnos en la técnica computacional, así como para tener una base sólida y común de comparación.

Por otro lado, se exponen los resultados para los sistemas estudiados: las especies  $Fe-NO$  (conformaciones lineal y angular, estados de espín  $M=2$  y  $M=4$ ),  $Fe-N_2$  (multiplicidades  $M=1$ ,  $M=2$ ,  $M=3$  y comparación con publicaciones recientes),  $Fe_2-NO$  (conformaciones lineal, trapezoidal y tetraédrica, estados de espín  $M=2$  y  $M=4$ ),  $Fe_2-S_1-NO$  y  $Fe_2-S_1-N_2$  (discusión sobre la relación entre el tamaño del cúmulo y la *activación* de los enlaces N-N y N-O, y para el último caso, se analiza el efecto del acercamiento del hidrógeno a la matriz del ligante adsorbido). El estudio de estos sistemas es más detallado y la profundidad del análisis depende básicamente del tipo de resultados obtenidos con base en las estructuras y multiplicidades contempladas para los cálculos.

Para la nomenclatura se utilizaron las reglas para complejos metálicos, donde las especies ligantes del átomo central aparecen entre paréntesis y el prefijo  $\eta$  con superíndice indica el número de átomos del ligante unidos al átomo metálico central. De este modo,  $\eta^1$  se refiere a un centro del ligante unido al metal, mientras que dos átomos del ligante unidos al metal reciben el nombre de  $\eta^2$ . Por otra parte, los ligantes que actúan como puente entre dos átomos metálicos se anteceden por el símbolo  $\mu$ .

Al encontrar los estados de menor energía o estados basales (EB), se realiza un análisis de sus propiedades estructurales y electrónicas. Sin embargo, como se verá más adelante, la asignación de dichos estados en algunos casos se torna complicada debido a la similitud en energías totales que diversas estructuras presentan. En todo caso, el criterio a seguir para dicha asignación será el marcado por el nivel de teoría más refinado que se ha empleado en el presente trabajo, que corresponde al de gradiente generalizado (GGA). Por esta razón, el verdadero estado basal se eligió con base en este criterio de refinamiento matemático.

Un resumen de todas las especies estudiadas se encuentra en la tabla de la página siguiente, con sus respectivas etiquetas en el orden de presentación en el texto y manteniendo una nomenclatura adecuada. Se resaltan en negritas los estados de menor energía (cuando sea el caso).

La asignación de estados basales, aquéllos con menor energía total para cada molécula y la determinación de las estructuras de equilibrio (proceso de optimización de geometría), dependen en gran medida del nivel de teoría y del conjunto de bases empleado.

Ia	Fe( $\eta^1$ -N <sub>2</sub> ) C <sub>∞v</sub>	3	-1369.711	0.00	---	---
Ib	Fe( $\eta^1$ -N <sub>2</sub> ) C <sub>∞v</sub>	1	-1369.677	0.92	---	---
Ic	Fe( $\eta^1$ -N <sub>2</sub> ) C <sub>∞v</sub>	5	-1369.663	1.31	---	---
IIa	Fe <sub>2</sub> ( $\mu$ , $\eta^2$ -N <sub>2</sub> )	5	-2630.817	0.00	-2636.759	0.00
IIIa	Fe <sub>2</sub> -S <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	5	-3424.675	0.00	-3433.321	0.00
IVa	Fe <sub>2</sub> -S <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> -H	4	-3425.119	0.00	---	---
Va	Fe <sub>2</sub> -S <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub>	3	-3425.803	0.00	---	---
VIa	Fe( $\eta^1$ -NO) C <sub>∞v</sub>	2	-1390.077	0.00	-1393.569	0.00
VIb	Fe( $\eta^1$ -NO) C <sub>∞v</sub>	4	-1390.046	0.84	-1393.563	3.76
VIc	Fe( $\eta^2$ -NO) C <sub>2v</sub>	2	-1390.061	0.44	-1393.561	5.02
VId	Fe( $\eta^2$ -NO) C <sub>2v</sub>	4	-1390.051	0.71	---	---
VIIa	Fe <sub>2</sub> ( $\eta^1$ -NO) C <sub>∞h</sub>	2	-2651.151	0.00	-2657.219	0.00
VIIb	Fe <sub>2</sub> ( $\mu$ , $\eta^2$ -NO)	2	-2651.159	-0.22	-2657.199	0.54
VIIc	Fe <sub>2</sub> ( $\mu$ , $\eta^2$ -NO) C <sub>2v</sub>	2	-2651.151	0.00	-2657.193	0.71
VIIId	Fe <sub>2</sub> ( $\eta^1$ -NO) C <sub>∞h</sub>	4	-2651.136	0.41	-2657.182	1.01
VIIIa	Fe <sub>2</sub> -S <sub>2</sub> -NO	4	-3445.032	0.00	-3453.778	0.00

La transferencia de carga de los átomos metálicos de las diferentes matrices estudiadas (como Fe, Fe<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>-S<sub>2</sub>) a los ligantes (N<sub>2</sub>, NO) es la que determinará en gran medida el debilitamiento o activación de éstos. Esta transferencia se puede explicar con el mecanismo DCD mencionado anteriormente. Los electrones del metal son transferidos directamente a un orbital molecular de antienlace de los ligantes, debilitando la fuerza del enlace.

De acuerdo con las ideas básicas de electronegatividad, podemos decir que el momento dipolar ( $\mu$ ) de una molécula está determinado tanto por la geometría como por los átomos que la forman. El momento dipolar es el vector resultante de la suma de los momentos formados entre dos átomos diferentes (diferente electronegatividad). De esta manera, uno de ellos tendrá una carga parcial ( $\delta$ ) de igual magnitud pero de signo contrario que el segundo átomo. Entonces,  $\mu$  será definido como el producto de esta diferencia de carga por la distancia que los separa (en el caso de átomos, la distancia internuclear). En una molécula diatómica heteronuclear podemos conocer consecuentemente, la magnitud de  $\delta$  a partir de los valores del momento dipolo y la distancia de enlace. Para moléculas mayores, esto se torna más complicado (dependiendo de la simetría) pero sigue el mismo análisis.

$$\mu = q \cdot d$$

$$\mu = \int \rho(r) r dr$$

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

Se realizaron cálculos demostrativos de las especies NO y N<sub>2</sub>. Los resultados se presentan a continuación para cada una de las estructuras optimizadas en los diferentes niveles de teoría explicados anteriormente. Se comparan, además, con los valores experimentales reportados principalmente en [30]. Se observa una gran concordancia entre los dos grupos de valores, lo que demuestra la utilidad y confiabilidad de los resultados calculados mediante TFD.

La TABLA 2.2 resume algunos de los parámetros calculados en ambos niveles de teoría y se comparan con los reportados experimentalmente, además se incluye al oxígeno diatómico con fines de comparación.

TABLA 2.2		Parámetros estructurales y energías totales para las especies N <sub>2</sub> , NO y O <sub>2</sub> calculados en ambos niveles de teoría GGA y LSDA.									
		LSDA	GGA	LSDA	GGA	Exp.	LSDA	GGA	LSDA	GGA	Exp.
N <sub>2</sub>	1	-108.666	-109.539	1.118	1.137	1.094	0.024	0.043	2343	2250	2359
NO	2	-128.956	-129.919	1.172	1.186	1.151	0.021	0.035	1917	1804	1876
O <sub>2</sub> <sup>b</sup>	3	-149.314	-150.391	1.228	1.243	1.207	0.021	0.036	1590	1520	1590

- <sup>a</sup> Diferencia entre la distancia de enlace calculada y la experimental aceptada.  
<sup>b</sup> Tomado de la referencia [33]

Las desviaciones probablemente se deben a que el nivel local de teoría, es decir, el empleo del funcional de VWN sobreestima *per se* a la fuerza de atracción o de enlace (es decir, subestima la fuerza de repulsión entre núcleos), produciendo distancias de enlace menores (y frecuencias de vibración mayores) que las obtenidas experimentalmente, esto se ha observado en diferentes ocasiones [31, 32].

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 en buena medida este efecto. Sin embargo, hay que notar que para este tipo de moléculas, que denominaremos sencillas, desde el punto de vista estructural y electrónico (no son simples en sus ciclos biogeoquímicos), el funcional local arroja resultados más congruentes con los valores experimentales que el funcional no-local (GGA).



### 2.4.1 Fe y Fe<sub>2</sub>

El cálculo del átomo aislado proporciona la forma y la orientación de los orbitales atómicos. El estudio del dímero proporciona información acerca del más simple microferromagneto. En el bulto de hierro, la distancia interatómica experimental Fe-Fe es de 2.48 Å. Shim y Gingerich, citados en [34] mediante técnicas de TFD (LCGTO-LSD), reportan un estado basal  ${}^7\Delta_u$  con cerca de 50 estados apenas décimas de eV arriba en energía. El estado basal presenta una distancia internuclear de 2.01 Å, con una frecuencia fundamental de 402 cm<sup>-1</sup> y energía de enlace de 4.0 eV, con respecto a los átomos esféricos separados.

De cualquier manera, estos resultados concuerdan perfectamente con estudios realizados por absorción extendida de rayos-X de estructura fina, que indican que la distancia internuclear Fe-Fe en matriz de neón es de 2.01 Å. Esta distancia concuerda con la idea de enlace metálico que involucra la participación de orbitales 3*d* localizados con mayor probabilidad de densidad electrónica en la región de los 3 Å y orbitales 4*s*, más penetrantes, con mayores posibilidades de participación en enlaces a distancias mayores y menores.

Consecuentemente, un cálculo aceptable, con un tratamiento de la correlación electrónica adecuado, debe permitir un traslape más flexible de los orbitales tipo *d* del Fe, lo que se traduciría en una reducción del orden de enlace y una estabilización relativa de otros estados electrónicos. Esto se confirma al comparar los resultados obtenidos mediante cálculos *XC* con los realizados bajo el enfoque de TFD. La dificultad derivada del tratamiento de las funciones de correlación-intercambio en los sistemas que contienen Fe, radica en la naturaleza complicada de sus electrones de valencia 3*d*4*s*, que contienen a su vez, capas abiertas de tipo *d*, de corto alcance, y muy cercanas en energía, electrones 4*s* altamente deslocalizados, es decir, de mayor simetría.

Debemos tener en cuenta que en los metales de transición ocurre un acercamiento entre las energías de los orbitales *nd* y *n+1s*. De esta manera, la flexibilidad entre las distintas ocupaciones electrónicas en orbitales 4*s* ó 3*d* del hierro conduce a diferentes tipos de enlace que se identifican tanto por la distancia internuclear que proveen, como por los ángulos formados, orden de enlace y frecuencias vibracionales, entre otras propiedades fisicoquímicas.

No se realizó un estudio o análisis más a fondo de los resultados para estos sistemas, ya que existen numerosos trabajos reportados y se considera que queda fuera de los objetivos principales del presente trabajo. Esta información se considera demostrativa e introductoria, sirven a manera de confirmación o validación del nivel de teoría empleado, así como para tener una base común con fines de comparación.

## 2.4.2 N<sub>2</sub>

Esta es una molécula importante no sólo porque ocupa aproximadamente 78% de la atmósfera terrestre en forma de gas, sino porque está involucrado en diversos procesos metabólicos en la mayor parte de los organismos y dentro de los grandes ciclos biogeoquímicos del planeta. Su estudio, por sí mismo, abarca gran cantidad de textos, artículos y exposiciones desde una muy amplia gama de aproximaciones (biológicas, bioquímicas, fisicoquímicas, geológicas, oceanológicas, botánicas y ambientales). A continuación se presentan los resultados obtenidos bajo el enfoque que nos interesa: el estudio de la naturaleza del enlace químico M-L.

En la TABLA 2.2 se observa que la energía total es de  $-108.666$  ua. bajo la aproximación LSD mientras que a nivel no-local la energía total es de  $-109.539$  ua. La distancia de enlace es ligeramente menor a nivel local de teoría con una diferencia de  $0.019$  Å con respecto a la distancia experimental de  $1.094$  Å.

La intensidad de la vibración N-N es nula porque se trata de una transición prohibida, es decir, no cumple con un cambio en el momento dipolar ya que éste último es siempre cero. Por tratarse de una molécula diatómica no existe una distribución no uniforme de carga y no hay probabilidad de que esta frecuencia sea observada.

El desarrollo de sistemas químicos de N<sub>2</sub> que puedan convertir a la molécula en un compuesto nitrogenado bajo condiciones medias de reacción (fijación del nitrógeno), es un tema actual de enorme importancia dentro de la química. Tanto el proceso Haber-Bosch (para la reacción  $N_2 + H_2 \rightarrow NH_3$ ), como el Kellogg, desarrollado más recientemente, emplean condiciones extremas de presión y temperatura; mientras que desde el punto de vista biológico, la conversión se lleva a cabo mediante la enzima nitrogenasa a condiciones ambientales. Numerosos grupos de investigación [10, 13, 15] se han enfocado a la síntesis, caracterización y estudios de las propiedades catalíticas de compuestos con constituyentes semejantes a los que se encuentran en el sitio activo de las nitrogenasas. De esta manera, se ha estudiado la reactividad que presentan una gran variedad de compuestos dinitrogenados que contienen metales de transición.

Se ha encontrado que la mayor parte de los complejos que la molécula de dinitrógeno forma con metales, poseen una geometría lineal terminal, que es el caso estudiado aquí. Sin embargo, existen y se han reportado [5] muchos probables modos de coordinación y actualmente se conocen compuestos para casi todos los metales de transición, siendo en todos los casos más estable el modo terminal con una distancia N-N casi constante de al menos  $1.12$  Å.

### 2.4.3 NO

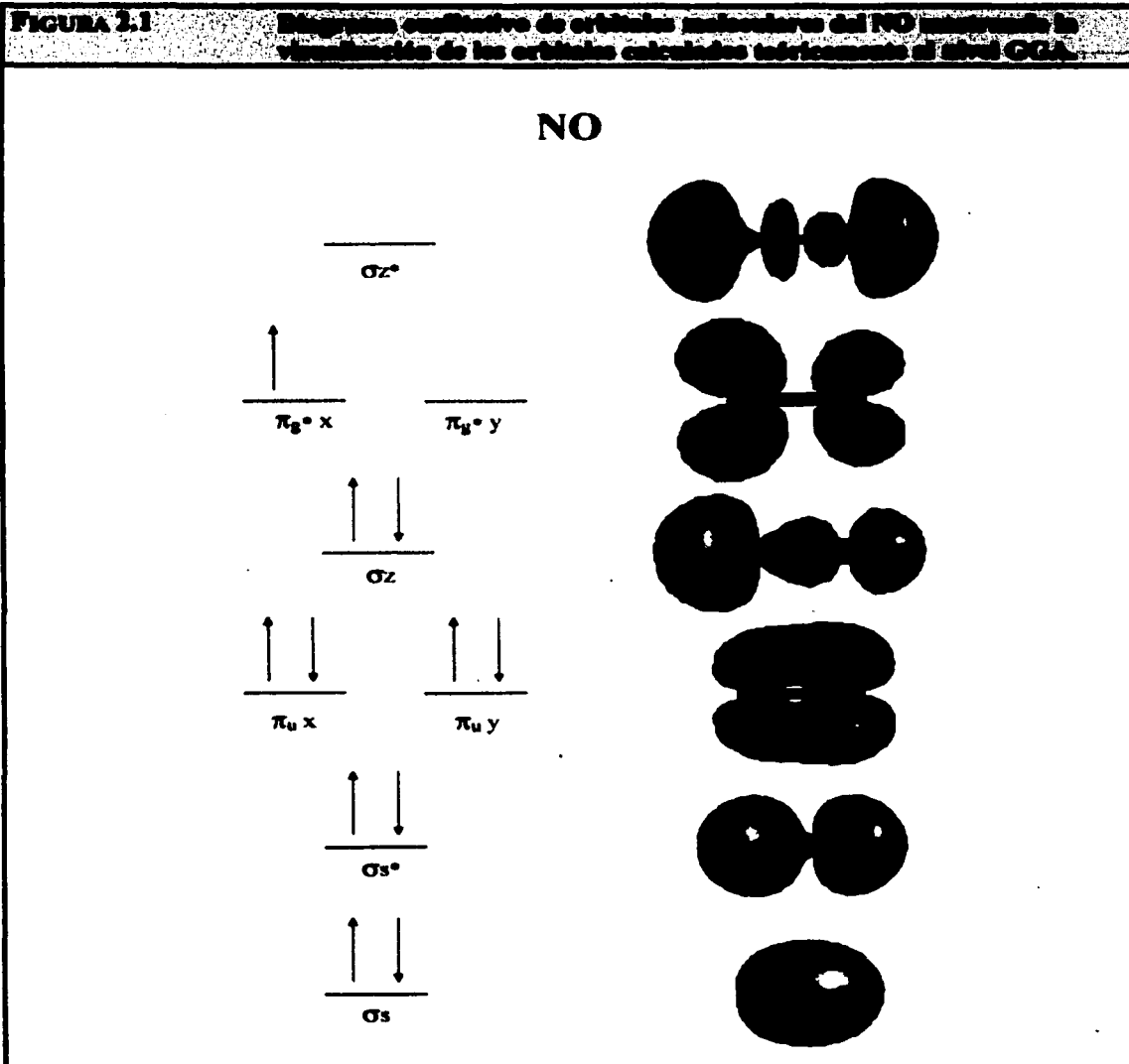
Se realizaron los cálculos a nivel de aproximación local de la densidad electrónica local (LSDA) y no-local (GGA) de teoría. Se observa que al nivel LSDA, los resultados son consistentes de manera considerable con los obtenidos experimentalmente y reportados en las fuentes consultadas. Para tener un panorama químico general de la especie NO, se muestran en la siguiente tabla algunas características y parámetros básicos de la nombrada molécula del año en 1991.

Configuración electrónica	$(\sigma_s)^2 (\sigma_s^*)^2 (\pi_{x,y})^4 (\sigma_z)^2 (\pi_{x,y}^*)^1$	energía de disociación	162 kcal/mol = 678.1 kJ/mol
15 electrones totales		frecuencia fundamental	1876.1 cm <sup>-1</sup>
11 electrones de valencia		entalpía de enlace	150.5 kcal/mol = 630 kJ/mol
multiplicidad	$M = (2S + 1) = 2$	energía libre	143.1 kcal/mol = 599 kJ/mol
estado basal	$2\Pi$	momento dipolar	0.158 debyes (D)
longitud de enlace	1.151 Å	afinidad electrónica	0.024 eV
orden de enlace	$2 \frac{1}{2}$	potencial de ionización	9.26 eV
Tomado de la referencia [30]			

Por ejemplo, la distancia de enlace reportada experimentalmente en el equilibrio es de 1.151 Å contra 1.172 Å obtenidos mediante el cálculo *ab initio* LSDA, mientras que a nivel no-local (GGA) fue de 1.186 Å. Los momentos dipolares se encuentran dentro del rango experimental. En lo que respecta al análisis vibracional, se encuentra una frecuencia fundamental de vibración (es decir, la frecuencia que presenta mayor intensidad en el infrarrojo) de 1917.3 cm<sup>-1</sup> a nivel LSDA y de 1804.2 cm<sup>-1</sup> a nivel no local, comparados con los 1876.1 cm<sup>-1</sup> determinados experimentalmente. Los valores y la diferencia entre los valores calculados y el experimental pueden observarse en la TABLA 2.2.

El orden de enlace, obtenido mediante la resta de los electrones que ocupan orbitales moleculares de enlace ( $\sigma_s$ ,  $\pi_{x,y}$  y  $\sigma_z$ ), de los electrones en orbitales de antiunión ( $\sigma_s^*$ ,  $\pi_{x,y}^*$ ) y dividiendo esta cantidad entre dos, resulta ser de 2.5 unidades. Para el N<sub>2</sub>, recordar que el orden de enlace es de 3.0 unidades y esto se refleja en una menor distancia de enlace en ésta especie. Se ha determinado [35], por medio de espectroscopía de resonancia de espín (ESR), que cerca de 60% de la densidad de espín se encuentra en el átomo de nitrógeno del NO. El orden de enlace también se ve reflejado en las frecuencias de vibración, por ejemplo, la frecuencia fundamental determinada experimentalmente del nitrógeno es de 2359 cm<sup>-1</sup>, mientras que para el NO es de 1876 cm<sup>-1</sup>, es decir, con un orden de enlace mayor, mayor fuerza de éste y mayor energía se necesita para el movimiento vibracional de *stretching*. La frecuencia fundamental se encuentra entonces recorrida hacia regiones de mayor energía, a mayores frecuencias ( $\nu$ ).

A partir de los resultados teóricos y profundizando el análisis, podemos construir un diagrama de orbitales moleculares (OM) para el NO, a partir de un modelo para una molécula diatómica heteronuclear e insertar los valores energéticos calculados correspondientes a cada orbital. Además, podemos “visualizar” estos orbitales mediante el uso de la aplicación DGauss 3.0.1 en la plataforma UniChem descritos anteriormente. La FIGURA 2.1 muestra la visualización de los orbitales y su correspondencia cualitativa en un diagrama de orbitales moleculares.



El análisis de los orbitales moleculares nos permite tener una idea – a partir de las energías orbitales – del tipo, orden y naturaleza del enlace que puede formar con otra especie, por ejemplo un metal de transición. La molécula de NO contiene en total 15 electrones, 11 considerados de valencia que ocupan sucesivamente los orbitales moleculares formados  $(\sigma_z)^2 (\sigma_z^*)^2 (\pi_{x,y})^4 (\sigma_z)^2 (\pi_{x,y}^*)^1$  y notamos que existe un electrón desapareado en un orbital degenerado de antienlace  $\pi_{x,y}^*$ . Como el oxígeno es más electronegativo que el nitrógeno (Pauling), los orbitales atómicos de éste se encuentran más profundos en energía.

**TABLA 2.4** Energías y números de ocupación para los orbitales de valencia del estado base de la molécula de NO.

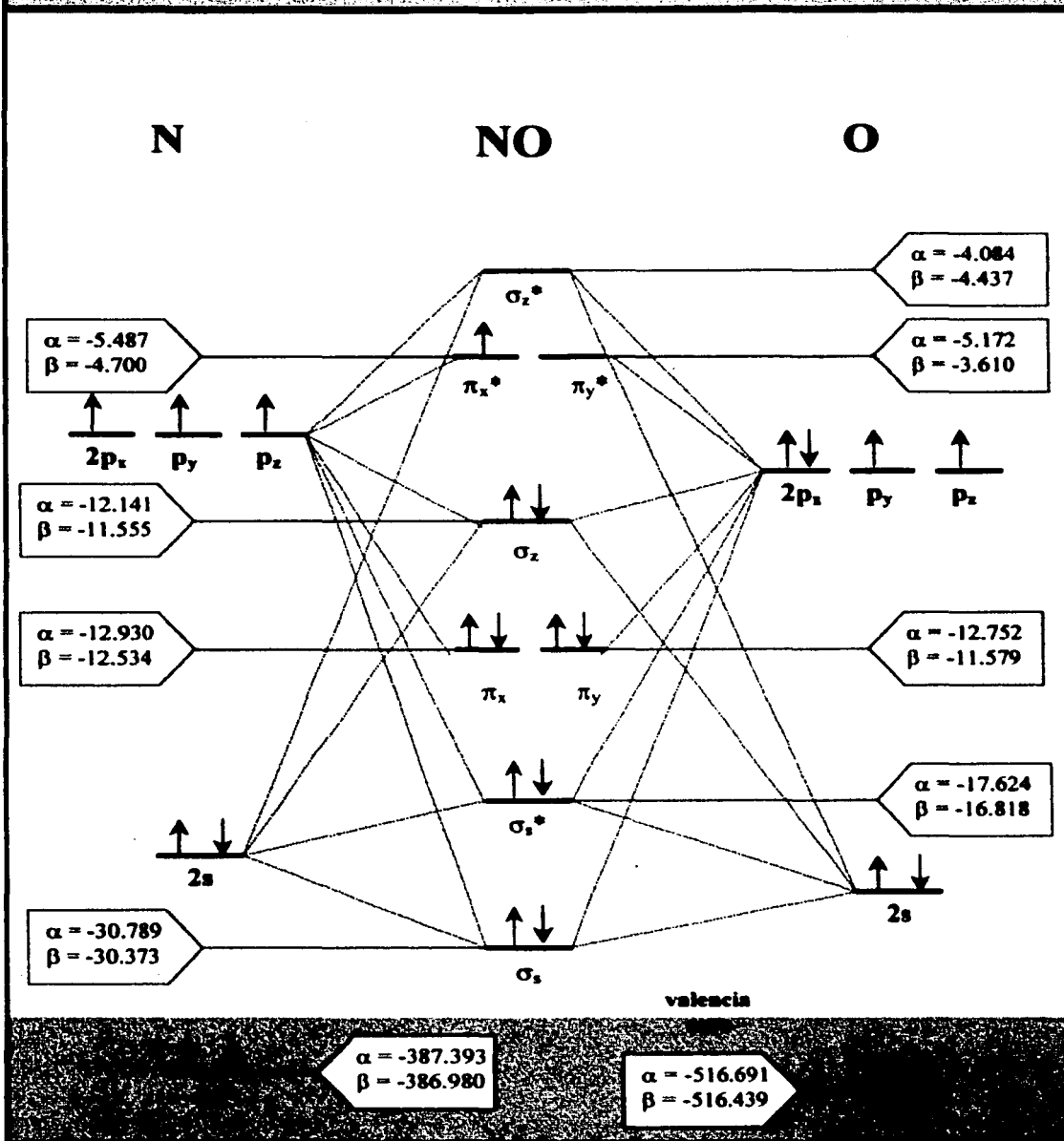
$\alpha$		s		p		d		s		p		d	
$\sigma_s$	-30.789	1	0.266		$p_z=0.118$		0.008	0.499		$p_z=0.089$			0.021
$\sigma_s^*$	-17.624	1	0.360		$p_z=0.015$		0.004	0.351		$p_z=0.270$			0.000
$\pi_x$	-12.390	1	0.000		$p_x=0.348+py=0.01$		$dx_z=0.010$	0.000		$p_x=0.587+py=0.030$			$dx_z=0.006$
$\pi_y$	-12.752	1	0.000		$py=0.348+px=0.01$		$dy_z=0.010$	0.000		$py=0.587+px=0.030$			$dy_z=0.006$
$\sigma_z$	-12.141	1	0.325		$p_z=0.381$		0.001	0.037		$p_z=0.265$			0.000
$\pi_x^*$	-5.487	1	0.000		$p_x=0.591+py=0.04$		$dx_z=0.002$	0.000		$p_x=0.334+py=0.025$			$dx_z=0.003$
$\pi_y^*$	-5.172	0	0.000		$py=0.591+px=0.04$		$dy_z=0.002$	0.000		$py=0.334+px=0.025$			$dy_z=0.003$
$\sigma_z^*$	4.084	0	0.028		$p_z=0.890$		0.012	-0.196		$p_z=0.258$			0.006
<b><math>\beta</math></b>													
$\sigma_s$	-30.373	1	0.254		$p_z=0.121$		0.008	0.499		$p_z=0.089$			0.021
$\sigma_s^*$	-16.818	1	0.328		$p_z=0.013$		0.004	0.351		$p_z=0.270$			0.000
$\pi_x$	-12.534	1	0.000		$p_x=0.308+py=0.02$		$dx_z=0.010$	0.000		$p_x=0.587+py=0.030$			$dx_z=0.006$
$\pi_y$	-11.579	1	0.000		$py=0.308+px=0.02$		$dy_z=0.010$	0.000		$py=0.587+px=0.030$			$dy_z=0.006$
$\sigma_z$	-11.555	1	0.364		$p_z=0.379$		0.001	0.037		$p_z=0.265$			0.000
$\pi_x^*$	-4.700	0	0.000		$py=0.626+px=0.04$		$dy_z=0.001$	0.000		$py=0.306+px=0.020$			$dy_z=0.004$
$\pi_y^*$	-3.610	0	0.000		$px=0.626+py=0.04$		$dx_z=0.001$	0.000		$px=0.306+py=0.020$			$dx_z=0.004$

Tomando al eje internuclear como el eje z, podemos describir los OM  $\pi_{x,y}^*$  como la resta de los orbitales atómicos  $p_x$  ó  $p_y$  (perpendiculares al eje internuclear) para cada uno de los átomos. Análogamente, los OM  $\pi_{u,g}$  provienen de la suma de ellos. Los orbitales *gerade*<sub>x,y</sub> y *ungerade*<sub>x,y</sub> son degenerados en energía y poseen tanto la simetría como la energía ideales para la interacción con los orbitales 3d de un centro metálico, por ejemplo un átomo o cúmulo de Fe. En el caso de NO, las energías de estos orbitales quedan comprendidas en la región de -12 a -4 eV, por ejemplo los orbitales  $\pi_{x,y}^*$  de las FIGURAS 2.1 y 2.2.

De esta manera, mediante un análisis detallado de Mulliken orbital por orbital, se presentan en la siguiente tabla los eigenvalores de las energías orbitales, así como el número de ocupación por átomo y por componente de momento angular, calculados para la molécula de NO. A partir de esta tabla se construyó el diagrama de orbitales moleculares mostrado en la siguiente página. Se utilizaron los datos obtenidos a nivel GGA, por considerarse más exigente de acuerdo con el mismo argumento utilizado antes en cuanto a la refinación del nivel no-local de teoría.

Figura 2.2

Diagrama de orbitales moleculares para el NO mostrando las energías orbitales calculadas teóricamente al nivel GGA (eV).



## Capítulo 3

### Fe<sub>n</sub>-N<sub>2</sub>. Resultados y discusión.

En este apartado se estudian las interacciones de la molécula de nitrógeno (N<sub>2</sub>) con los sistemas Fe, Fe<sub>2</sub> y Fe<sub>2</sub>-S<sub>2</sub> por medio de un método de funcionales de la densidad con una combinación lineal de orbitales tipo gaussianos (LCGTO-DF) tal como está implementado en el código de Mon-KS [27]. En las estructuras empleadas, se determinaron los modos de coordinación metal-N<sub>2</sub> de acuerdo a diversos artículos publicados con anterioridad [13, 14].

#### 3.1 Fe-N<sub>2</sub>

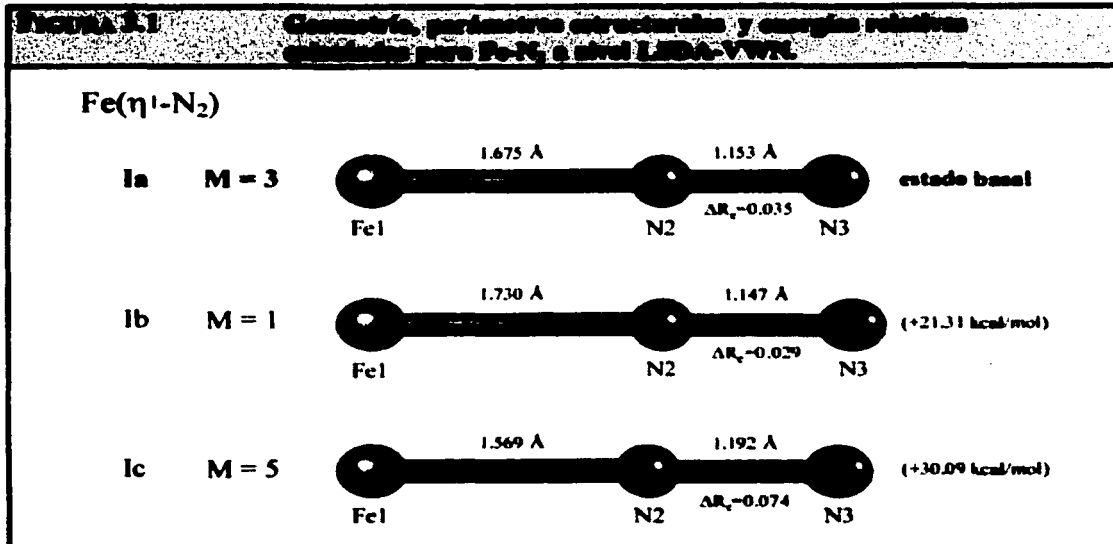
La optimización de geometría se realizó para el modo de coordinación lineal (simetría C<sub>∞v</sub>) para tres estados electrónicos de espín total *S*, o multiplicidad ( $M = 2S+1$ ). Por razones de tiempo y recursos, este cálculo se realizó únicamente bajo la aproximación local de la densidad, empleando el funcional de Vosko, Wilk y Nusair (LSDA-VWN).

La TABLA 3.1 muestra las energías totales en el equilibrio, en unidades atómicas y sin corrección para la energía de punto cero para las especies estudiadas, cada una cuenta con su etiqueta específica con número romano y una letra en orden ascendente de energía: la especie resaltada en negritas tiene la letra **a**, pues corresponde al estado de energía más profunda.

<b>1a</b>	<b>Fe(η<sup>1</sup>-N<sub>2</sub>) C<sub>∞v</sub></b>	<b>3</b>	<b>-1369.711</b>	<b>0.00</b>
1b	Fe(η <sup>1</sup> -N <sub>2</sub> ) C <sub>∞v</sub>	1	-1369.677	21.31
1c	Fe(η <sup>1</sup> -N <sub>2</sub> ) C <sub>∞v</sub>	5	-1369.663	30.09

Se encontró que el estado de menor energía corresponde al triplete ( $M=3$ ), aunque dos estados, uno de menor multiplicidad (singulete,  $M=1$ ) y otro de más alto espín, el quintuplete ( $M=5$ ) están relativamente cercanos en energía al estado basal. A pesar de que la diferencia de energía entre el estado basal y los excitados es insignificante, esta podría modificarse por efectos del solvente.

La FIGURA 3.1 muestra la geometría, energías relativas y algunos parámetros estructurales calculados para la estructura en los tres diferentes estados de espín considerados. Para mayor claridad, todos los átomos está numerados individualmente para diferenciar los dos átomos de nitrógeno.



Estos resultados concuerdan razonablemente con lo reportado por otros autores. Por ejemplo, mediante el uso de técnicas similares de TFD, Andrews *et. al.* [15] encontraron que el estado basal para el Fe-N<sub>2</sub> corresponde al triplete lineal. Zacarías y Castro [10, 11] reportan también como estado basal al triplete lineal, indicando que una estructura triangular (estado de transición), también triplete, se localiza apenas a 2.1 kcal/mol más alto en energía bajo un tratamiento de gradiente generalizado (nivel de teoría más refinado), mientras que bajo el esquema local (LSDA) esta especie está 0.3 kcal/mol por debajo de la estructura lineal. Estos resultados, sobre todo los más refinados en cuanto a nivel de teoría se refiere, concuerdan con lo observado para otros metales: la estructura lineal terminal es la preferida para este tipo de sistemas M-L.

La TABLA 3.2 muestra las distancia de enlace calculadas a nivel LSDA. Los valores de  $\Delta R_e$  se refieren a la diferencia entre la distancia de enlace calculada para los complejos de Fe y el valor calculado para la molécula libre (distancia de enlace del N<sub>2</sub> calculada a nivel LSDA).

**TABLA 3.2** Distancias de enlace  $R_e$  (Å) en el equilibrio para los complejos calculadas de Fe-N<sub>2</sub>. También se indica  $\Delta R_e$  para N<sub>2</sub>.

			LSDA	LSDA	LSDA
Ia	Fe( $\eta^1$ -N <sub>2</sub> ) C <sub>3v</sub>	3	1.675	1.153	0.035
Ib	Fe( $\eta^1$ -N <sub>2</sub> ) C <sub>3v</sub>	1	1.730	1.147	0.029
Ic	Fe( $\eta^1$ -N <sub>2</sub> ) C <sub>3v</sub>	5	1.569	1.192	0.074



Como se encuentra reportado tanto en la FIGURA 3.1 como en la TABLA 3.2 el ambiente que más perturba a la molécula de nitrógeno es el estado quintuplete lineal. Estos resultados también corresponden al valor experimental reportado para un estado molecularmente absorbido del N<sub>2</sub> en una superficie de Fe (111) citado por los mismos autores [14]. En esta especie quintuplete, se verifica la menor distancia Fe1-N2 y la menor distancia N2-N3.

En estos parámetros estructurales, observamos que mientras mayor es la interacción del átomo metálico con un nitrógeno del ligante, se incrementa de manera escasa la activación de la molécula de N<sub>2</sub>. Las distancias al equilibrio entre los nitrógenos no sufren cambios notables y la molecularidad se conserva pues ni siquiera se puede hablar de un debilitamiento de enlace de uno triple a uno doble, el cual se ha estimado en 1.24 Å [5]. De esta forma, las distancias calculadas concuerdan con la distancia promedio M-N<sub>2</sub> reportada para las estructuras lineales de diversos compuestos entre metales de transición y nitrógeno molecular, que es de 1.12 Å (ver la sección del N<sub>2</sub>).

En la TABLA 3.3 se presentan los valores de carga total calculados mediante un análisis de Mulliken, se muestra también la diferencia de carga neta para cada uno de los átomos. Podemos observar que para el estado basal existe una transferencia neta de carga (de 0.136 unidades) del átomo de hierro a los dos átomos de nitrógeno. Esto puede interpretarse como parte del mecanismo DCD descrito anteriormente. La mayor transferencia de carga se da en el estado quintuplete (0.31 unidades) y podemos relacionar a ésta con el grado de activación.

**TABLA 3.3** Análisis de carga total y neta de Mulliken para los estados quintuplete lineal de Fe-N<sub>2</sub>. El número de espines (s) correspondientes a cada estado.

				total	neta	total	neta	total	neta	LSDA
1a	Fe( $\eta^1$ -N <sub>2</sub> )	C <sub>2v</sub>	3	25.865	+0.136	7.058	-0.058	7.078	-0.078	3.545
1b	Fe( $\eta^1$ -N <sub>2</sub> )	C <sub>2v</sub>	1	25.835	+0.165	7.092	-0.092	7.075	-0.075	3.523
1c	Fe( $\eta^1$ -N <sub>2</sub> )	C <sub>2v</sub>	5	25.692	+0.308	7.214	-0.214	7.093	-0.093	0.976

Al realizar un análisis de Mulliken más detallado del estado basal, es decir, orbital por orbital y por componente de momento angular, y tratándose de una molécula lineal, podemos calcular la magnitud de la donación  $\sigma$  y de la retrodonación  $\pi$  para el estado basal. Estas determinaciones, así como los *eigenvalores* y números de ocupación para los electrones de valencia de la estructura estudiada se muestra en la TABLA 3.4 en la página siguiente. Como se trata de una molécula lineal, podemos hacer la asignación de orbitales sin problema (ver sección siguiente) y calcular el valor de la donación  $\sigma$  y retrodonación  $\pi$  según el esquema DCD planteado. Los orbitales resaltados en la tabla corresponden a aquellos responsables de este tipo de interacción sinérgica entre el centro metálico y el ligante. La representación gráfica de estos orbitales puede observarse en la FIGURA 3.2, con los valores correspondientes al espín mayoritario  $\alpha$ .

La molécula de nitrógeno al ser diamagnética ( $M=1$ ), contiene sus dos electrones de valencia en un orbital  $\sigma_z$  altamente enlazante. Cualquier transferencia de carga del metal, al alojarse en los orbitales  $\pi^*_{xy}$  (de antienlace), se verá reflejada en una disminución del orden de enlace y consecuentemente un aumento en la distancia del enlace.

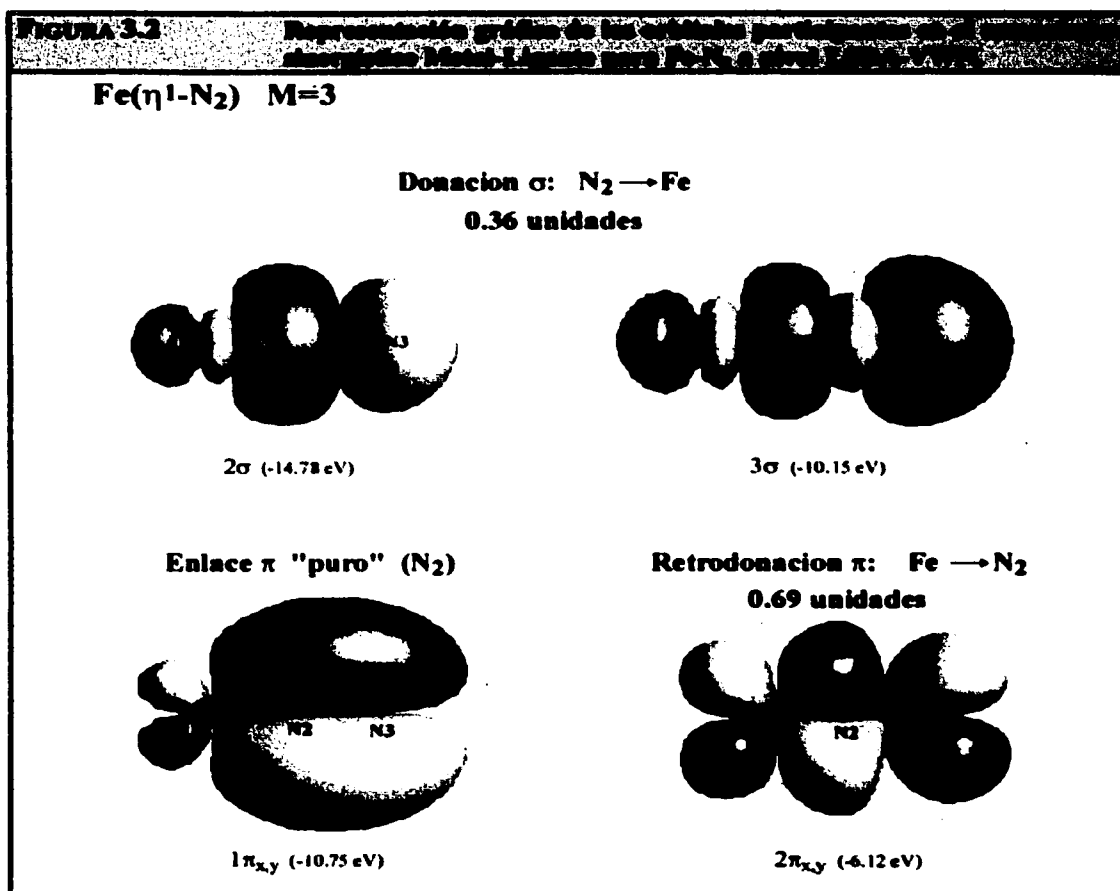
$\alpha$		<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>
1 $\sigma$	-26.538	1	---	---	0.40	0.07	0.01	0.42	0.09	0.01
2 $\sigma$	-14.829	1	0.04	0.01	0.07	0.37	0.28	---	0.22	0.01
1 $\pi$	-10.883	2	---	0.01	0.04	---	0.58	---	---	0.37
3 $\sigma$	-10.013	1	0.04	0.01	---	0.01	0.18	---	0.28	0.45
1 $\delta$	-7.149	2	---	---	0.99	---	---	0.01	---	---
2 $\pi$	-6.273	2	---	0.01	0.88	---	0.01	---	---	0.10
4 $\sigma$	-5.568	1	0.44	0.01	0.58	---	-0.02	---	---	-0.01
5 $\sigma$	-3.485	0	0.41	0.35	0.15	0.03	0.03	---	0.01	0.02
$\beta$										
1 $\sigma$	-26.659	1	---	---	---	0.41	0.06	---	0.43	0.12
2 $\sigma$	-14.834	1	0.04	0.01	0.06	0.38	0.27	---	0.21	0.01
1 $\pi$	-10.991	2	---	0.01	0.02	---	0.58	---	---	0.38
3 $\sigma$	-10.163	1	0.04	0.01	0.03	0.01	0.20	---	0.25	0.45
2 $\pi$	-4.908	2	---	---	0.76	---	0.03	---	---	0.20
4 $\sigma$	-4.591	1	0.56	---	0.45	---	-0.02	---	---	0.01
1 $\delta$	-4.577	0	---	---	1.00	---	---	---	---	---
<b>TOTAL</b>		<b>18</b>	<b>1.16</b>	<b>0.11</b>	<b>6.57</b>	<b>1.58</b>	<b>3.42</b>	<b>0.03</b>	<b>1.81</b>	<b>3.23</b>
Donación $\sigma = 0.36$ unidades										
Retrodonación $\pi = 0.69$ unidades										

Existen un total de 18 electrones de valencia en la molécula, 10 provenientes del ligante (5 por cada nitrógeno) y 8 del átomo de hierro ( $4s^2 3d^6$ ). La distribución electrónica calculada mediante el análisis de Mulliken nos permite establecer la configuración del átomo de hierro mostrada en esta estructura como  $4s^{1.16} 4p^{0.11} 3d^{6.57}$ , que se encuentra más cercana a la de la matriz metálica,  $3d^7 4s^1$  que a aquella encontrada para el estado basal del átomo aislado,  $3d^6 4s^2$ . Esto se ve reflejado claramente en el pequeño pero significativo relajamiento de la distancia de enlace N-N ( $\Delta R = 0.035 \text{ \AA}$ ). Para el estado quintuplete la relajación es máxima. Los órdenes de enlace de Mayer calculados indican que en el triplete lineal (estado basal) el orden de enlace N-N se ha reducido de 3.0 ( $N_2$  libre) a 2.46 mientras que en el estado quintuplete (estructura de máxima activación) el orden de enlace es de 2.39.

Es necesario aclarar que los valores de donación y retrodonación que satisfacen el mecanismo DCD, únicamente se pueden determinar para una molécula lineal, pues es a la que formalmente podemos asignar la existencia de verdaderos orbitales  $\sigma$ , además de que desaparece el concepto de orbitales  $\sigma_{grade}$  y  $\pi_{ungrade}$ . En este caso lineal, podemos asignar fácilmente los orbitales, como se observa en la TABLA 3.4.

La molécula de  $N_2$  realiza una "donación" de densidad electrónica a través de los enlaces  $2\sigma$  y  $3\sigma$  de 0.36 unidades (fracciones electrónicas). Por otra parte, el centro metálico neutro (rico o abundante en electrones  $3d$ ) no puede contener esta densidad, por lo que la expulsa de regreso a través de sus orbitales atómicos  $d$  traslapados al orbital  $\pi_{(NO)^*x,y}$  de antienlace de la molécula del  $N_2$ . Esta transferencia involucra a un orbital molecular de la especie MT-L formado entre el  $2\pi_{x,y}$  del  $N_2$  y el  $\pi_u$  del metal. El orbital  $1\pi_{x,y}$  sería el resultado de la interacción de, por ejemplo, el orbital  $3dx_2-y_2$  del átomo metálico con los lóbulos de igual signo (en la ecuación de onda) de los orbitales  $\pi_{(NO)x,y}$  de carácter enlazante, conservándose básicamente la naturaleza orbital del ligante.

El centro metálico contribuye con apenas 8% de la densidad electrónica a través de contribuciones tipo  $d$  y cerca de 2% de tipo  $p$  (ver TABLA 3.4). El resto (90%) proviene de la molécula de  $N_2$  repartida entre los dos nitrógenos, lo que representa la pureza del enlace con respecto al orbital del ligante libre.



### 3.2 Fe<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>

La interacción de la molécula de nitrógeno con el dímero de hierro presenta una amplia gama de posibilidades para los modos de coordinación. En este estudio se analizó únicamente la especie con geometría trapezoidal, Fe<sub>2</sub>(μ,η<sup>2</sup>-N<sub>2</sub>) con una simetría aproximada C<sub>2v</sub>. Esto corresponde a un acercamiento paralelo de los ejes moleculares del ligante y del dímero de Fe. Se eligió esta estructura porque hay antecedentes de que estas geometrías son las predominantes en la búsqueda de un estado basal [13], aunque los autores dejan claro que empleando niveles de teoría más refinados, el verdadero estado basal parece ser un septuplete lineal.

De cualquier manera, esta estructura será la base para el estudio de sistemas más complejos, en el caso del presente trabajo, con dos átomos de azufre, en un intento por entender la activación del nitrógeno molecular mediante sistemas que contienen átomos de Fe (complejos organometálicos y enzimas). Puede verse como un lento proceso de aproximación hasta la modelación completa del sitio activo donde los mecanismos de activación se han verificado. El objetivo sería a largo plazo obtener la caracterización del sitio que es responsable de la activación y/o fijación del N<sub>2</sub> y otras moléculas (NO, CO), para así conocer el papel exacto que juegan las interacciones metal-metal y metal-ligante dentro del cúmulo.

**TABLA 3.5** Energía total (eV) en el septuplete para la estructura calculada de Fe<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>.

IIa	Fe <sub>2</sub> (μ,η <sup>2</sup> -N <sub>2</sub> )	5	-2630.8171	-2636.7387
-----	---	---	------------	------------

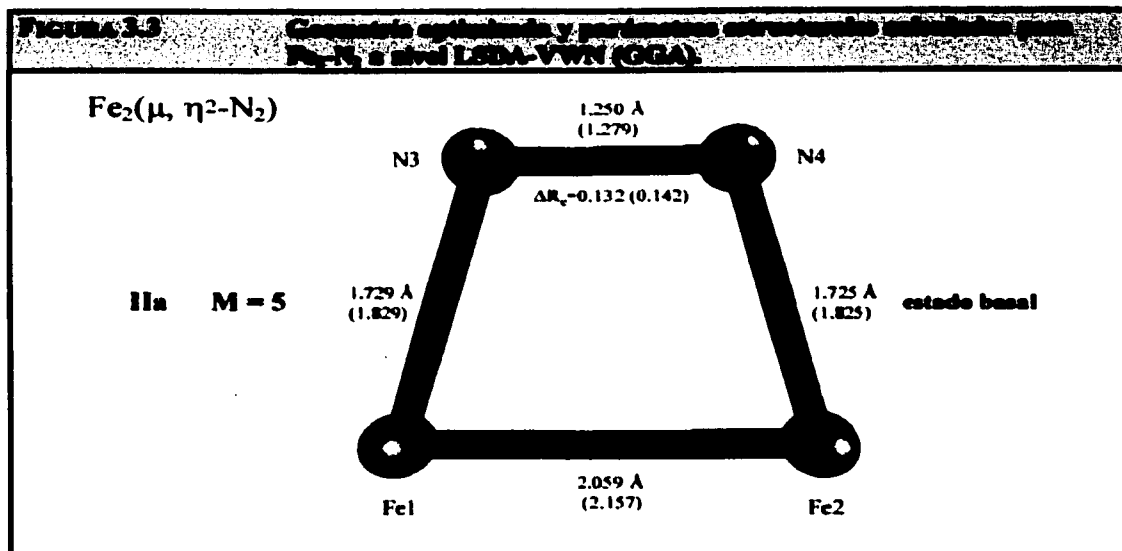
En general, el Fe<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> muestra preferencia por los estados de más alto espín (M=5 y M=7) comparado con el Fe-N<sub>2</sub> que encuentra una cuasi degeneración en diversos estados electrónicos de menor energía para M=1 y M=3, aunque respetando los resultados a nivel LSDA el triplete se considera como el estado basal.

La TABLA 3.6 muestra las distancias de enlace calculadas en ambos niveles de teoría (LSDA y GGA) e indica también el cambio en la distancia internuclear de la unidad N-N comparada con la distancia calculada al nivel correspondiente. La FIGURA 3.3 de la página siguiente muestra la geometría optimizada y los parámetros calculados para este sistema a nivel local de teoría, LSDA, mostrando los calculados a nivel no-local entre paréntesis (GGA).

**TABLA 3.6** Distancias de enlace R (Å) en el septuplete para la estructura calculada de Fe<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>. Distancias de enlace de Fe-Fe y Fe-N.

IIa	5	LSDA	GGA	LSDA	GGA	LSDA	GGA	LSDA	GGA
		2.059	2.157	1.729	1.829	1.250	1.279	0.132	0.142

Los valores entre paréntesis muestran la relativa estabilidad a nivel GGA, que es, en principio, una mejor aproximación que LSDA puesto que representa mayor refinamiento físico y matemático. Los dos niveles de teoría presentarán diferentes posiciones relativas de energía para algunos estados, lo que revela tanto la compleja naturaleza de las expresiones de los funcionales de *correlación-intercambio* (XC) en sistemas que contienen metales de transición, como la complicada superficie de energía potencial para el  $\text{Fe}_2\text{-N}_2$ .



A primera vista, puede notarse que el dímero de hierro modifica en mayor medida el ambiente químico de la molécula del ligante. Comparando con la especie  $\text{Fe}(\eta^1\text{-N}_2)$  ( $M=3$ ) estado basal de la serie, etiqueta Ia, vemos que el  $\Delta R$  registrado ahora es mucho mayor que en el primer caso ( $\Delta R = 0.035$  Å). Los dos átomos de nitrógeno en este modo trapezoidal de coordinación, están unidos equivalentemente a los dos centros de Fe.

En la TABLA 3.7 observamos que a nivel local los cálculos indican que hay una transferencia neta de carga de 0.386 unidades (electrones) de los átomos de hierro al ligante a nivel local (LSDA) y de 0.483 bajo la aproximación GGA.

**TABLA 3.7** Propiedades de  $M$  obtenidas para la serie de moléculas  $\text{Fe}_2\text{-N}_2$  en el momento de equilibrio  $M$  a nivel LSDA y GGA.

		LSDA	GGA	LSDA	GGA	LSDA	GGA	LSDA	GGA	LSDA	GGA
IIa	5	25.801	25.758	25.813	25.759	7.195	7.253	7.193	7.252	3.743	4.029
NETA		0.199	0.242	0.187	0.241	-0.195	-0.253	-0.193	-0.252		

Estrictamente hablando, no se puede hacer una asignación de orbitales en el caso de moléculas no lineales. Es decir, no existen formalmente enlaces  $\sigma$  entre el centro metálico y el ligante, sino orbitales moleculares hibridizados o combinaciones lineales de éstos. De esta manera, es imposible calcular la retrodonación como en el caso anterior. La asignación de estos orbitales sale de los objetivos del presente trabajo.

La retrodonación  $\pi$  reportada [13] para una estructura de  $\text{Fe}_2\text{-N}_2$  lineal terminal ( $M=7$ ) es ligeramente menor que en el caso del  $\text{Fe}(\eta^1\text{-N}_2)$ . Allí se presenta una donación  $\sigma$  de 0.325 unidades y la retrodonación  $\pi$  de 0.314 unidades. Para la especie  $\text{Fe}(\eta^1\text{-N}_2)$  (Im) la transferencia neta de carga  $\text{Fe}_2 \rightarrow \text{N}_2$  en esta estructura lineal es muy pequeña, de casi 0.09 unidades.

La principal diferencia entre estos dos sistemas se debe a que el átomo de hierro directamente enlazado al  $\text{N}_2$ , está también unido, a través de algunos electrones  $\pi$ , al otro átomo de hierro. Esta transferencia de carga metal-ligante, a pesar de su modesto valor, aporta suficiente densidad electrónica para su alta estabilidad.

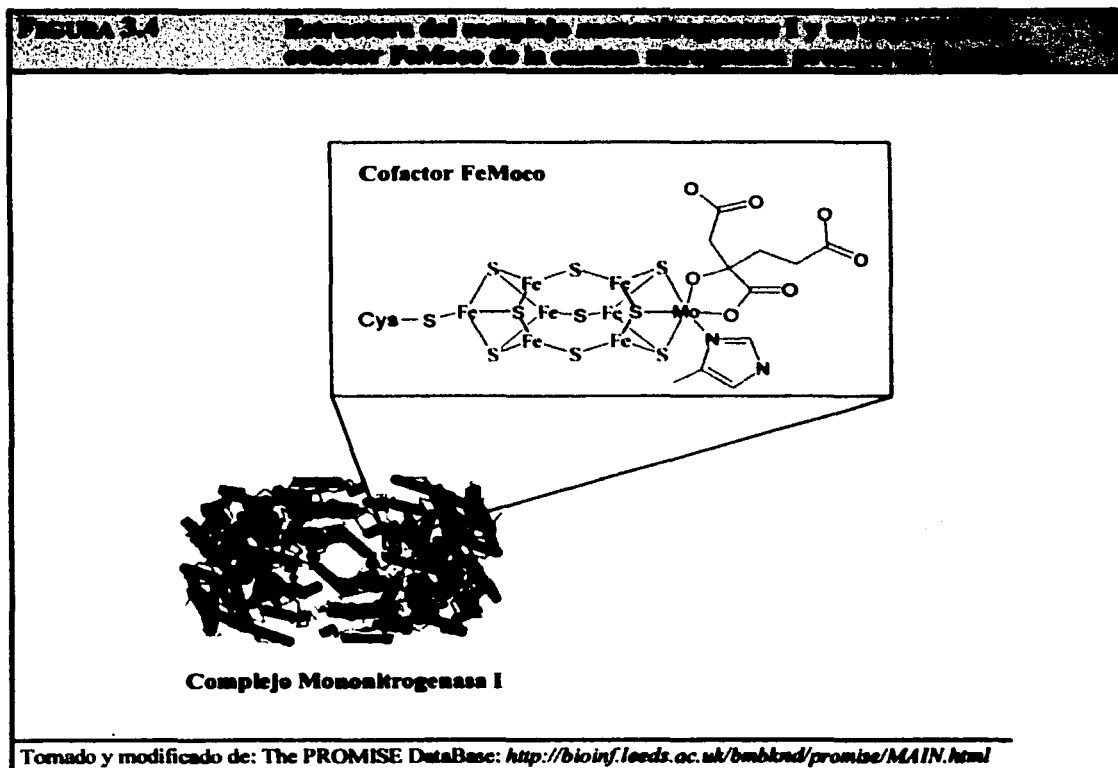
Como veremos más adelante, las determinaciones realizadas para cúmulos más grandes, por ejemplo  $\text{Fe}_2\text{-S}_2\text{-N}_2$ , indican que los átomos de azufre incrementan la activación del enlace experimentado por la molécula de  $\text{N}_2$ . Esto es muy importante debido a que unidades estructurales de este tipo constituyen los principales componentes de los sitios activos de diversas enzimas capaces de fijar el nitrógeno, es decir, convertir el nitrógeno molecular atmosférico en amoníaco, en una reducción realizada bajo condiciones ambientales.

Al realizar cálculos de este tipo, se pueden predecir tanto como las geometrías más estables (de menor energía), como los sitios preferidos de unión entre el ligante y el centro metálico en sistemas superiores, como lo es la enzima nitrogenasa presente en una gran variedad de bacterias bentónicas y terrestres. También podemos deducir los mecanismos que permiten la reducción del nitrógeno molecular a temperaturas y presiones ambientales. Esto podría conllevar al desarrollo de nuevos y poderosos catalizadores útiles en nuestros tiempos para una reacción tan importante para el ser humano desde el punto de vista biológico y tecnológico.

### 3.3 $\text{Fe}_2\text{S}_2\text{-N}_2$

En un intento por reproducir el ambiente químico de enzimas como la nitrogenasa o aquellos complejos organometálicos capaces de llevar a cabo la fijación del nitrógeno, se añadieron dos átomos de azufre al dímero de hierro para estudiar la interacción con la molécula de  $\text{N}_2$ .

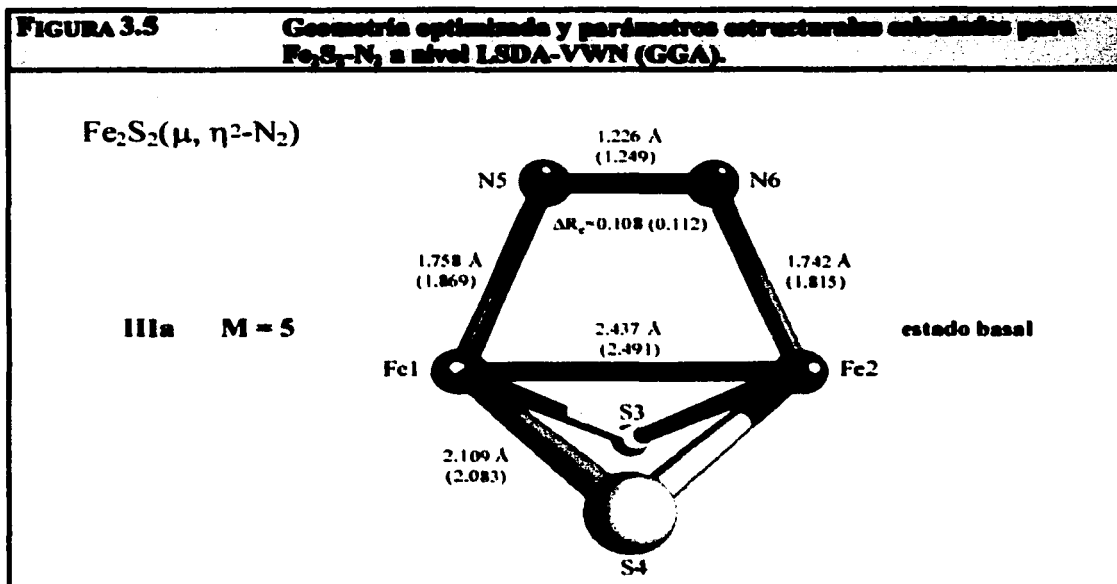
La FIGURA 3.4 muestra la estructura secundaria de una parte del complejo nitrogenasa, que es la enzima encargada de reducir y fijar el nitrógeno molecular del ambiente. Hay que recordar que el enlace N-N es muy estable y se necesita relativamente alta energía para romperlo. Los procesos Haber y Kellog aún necesitan condiciones extremas de trabajo, en cambio, en estos organismos, las llamadas bacterias fijadoras, el proceso se verifica bajo condiciones normales. En esto radica la verdadera importancia del estudio de estos sistemas por medio de todas las técnicas y ramas posibles. El sistema estudiado en el presente apartado es pues, una caricaturización o unidad básica del complejo encontrado en la estructura enzimática como se puede observar en la figura siguiente. Con el desarrollo de nuevos procesadores y aproximaciones, el cálculo del complejo enzima-ligante podrá ser realizado sin problemas en un futuro.



La estructura empleada inicial consiste en una especie de rombo (formado por dos átomos de hierro y dos átomos de azufre intercalados), unidos al ligante N<sub>2</sub> con el eje intermolecular paralelo al del eje Fe<sub>2</sub>. Es decir, se conserva hasta cierto punto la estructura trapezoidal de la estructura etiquetada como IIIa analizada anteriormente.

<b>TABLA 3.8</b>				
<b>Energías totales (ua) en el equilibrio para la estructura Fe<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> a nivel LSDA-VWN (GGA).</b>				
<b>IIIa</b>	<b>Fe<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-N<sub>2</sub></b>	<b>5</b>	<b>-3424.675</b>	<b>-3433.321</b>

En la FIGURA 3.5 se puede observar el modo de coordinación optimizado para la estructura Fe<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>, mostrando algunos parámetros estructurales calculados en ambos niveles de teoría (LSDA y GGA).



Esta estructura corresponde a un rombo distorsionado, que después del proceso de optimización de la geometría deja de estar un plano, pues los átomos de azufre se han desplazado presumiblemente por algún tipo de distorsión de Jahn-Teller, común en sistemas que contienen átomos de Fe [13].



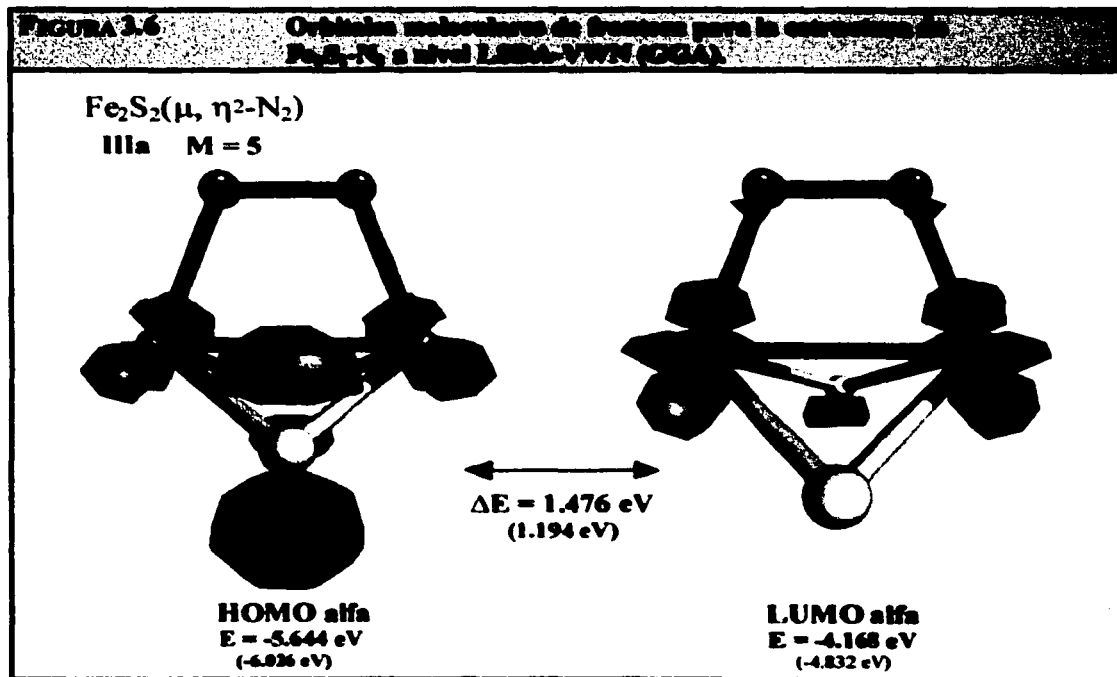
**TABLA 3.9** Distancias de enlace  $R_e$  ( $\text{\AA}$ ) en el quintuplete para la estructura colectada de  $\text{Fe}_2\text{S}_2(\mu, \eta^2\text{-N}_2)$ . El momento  $(\mu, \eta^2)$  también se indica.

		LSDA	GGA	LSDA	GGA	LSDA	GGA	LSDA	GGA
IIIa	5	2.437	2.491	1.758	1.869	1.226	1.249	0.108	0.112

En el estado quintuplete ( $M = 5$ ) estudiado, la molécula de  $\text{N}_2$  presenta un debilitamiento considerable de sus propiedades de enlace. En la TABLA 3.9 se observa que la distancia N-N es de 1.226 Å a nivel LSDA y 1.249 Å bajo la aproximación no local. En ambos casos este valor es superior considerablemente al calculado para la molécula libre ( $\Delta R_e$  0.108 y 0.112 respectivamente). Consecuentemente el orden de enlace debe ser mucho menor.

**TABLA 3.10** Poblaciones de Mulliken para la estructura colectada de  $\text{Fe}_2\text{S}_2(\mu, \eta^2\text{-N}_2)$ . El momento  $(\mu, \eta^2)$  también se indica.

		LSDA	GGA	LSDA	GGA	LSDA	GGA	LSDA	GGA	LSDA	GGA	LSDA	GGA
IIIa	5	25.912	25.713	25.923	25.727	16.018	16.173	16.013	16.151	7.078	7.133	7.079	7.121



### 3.4 $\text{Fe}_2\text{S}_2\text{-N}_2\text{-H}$ y $\text{Fe}_2\text{S}_2\text{-N}_2\text{-H}_2$

Se colocó un átomo de hidrógeno a la estructura anterior, con el objetivo de conocer el tipo de interacciones producidas entre este átomo y el nitrógeno al que se le aproxima. También como un intento de reproducir el esquema no totalmente conocido del "atrapamiento" del hidrógeno por el nitrógeno en la reducción catalítica o enzimática.

Para estas especies los cálculos se realizaron únicamente a nivel local (LSDA) debido a cuestiones de tiempo. La comparación final que se hará de todas las especies de esta serie se hará entonces, con base en los resultados obtenidos este nivel de teoría.

TABLA 3.11		Energía total (ea) en el equilibrio para la estructura calculada de $\text{Fe}_2\text{S}_2\text{-N}_2\text{-H}$ y $\text{Fe}_2\text{S}_2\text{-N}_2\text{-H}_2$ a nivel LSDA.		
IVa	$\text{Fe}_2\text{S}_2\text{-N}_2\text{-H}$	4	-3425.119	-278.37
Va	$\text{Fe}_2\text{S}_2\text{-N}_2\text{-H}_2$	3	-3425.803	-707.22

\* con respecto a la estructura sin hidrógeno.

Se observa que al añadir los átomos de hidrógeno las energías totales de los sistemas bajan considerablemente. La estructura con un hidrógeno está por debajo en la curva de potencial (más estable) que la correspondiente sin hidrógeno. Más aún, la que tiene dos hidrógenos se encuentra todavía más profunda en energía. El hidrógeno de alguna manera estabiliza al sistema. Las TABLAS 3.12 y 3.13 muestran las distancias de enlace calculadas para ambas estructuras, con sus respectivas etiquetas y mostrando el cambio en la distancia de enlace N-N ( $\Delta R_0$ ).

TABLA 3.12		Distancias de enlace $R_0$ (Å) en el equilibrio para la estructura calculada de $\text{Fe}_2\text{S}_2\text{-N}_2\text{-H}$ . También se indican $\Delta R_0$ para $R_0$ .				
IVa	4	LSDA 2.311	LSDA 1.802	LSDA 1.221	LSDA 2.411	LSDA 0.103

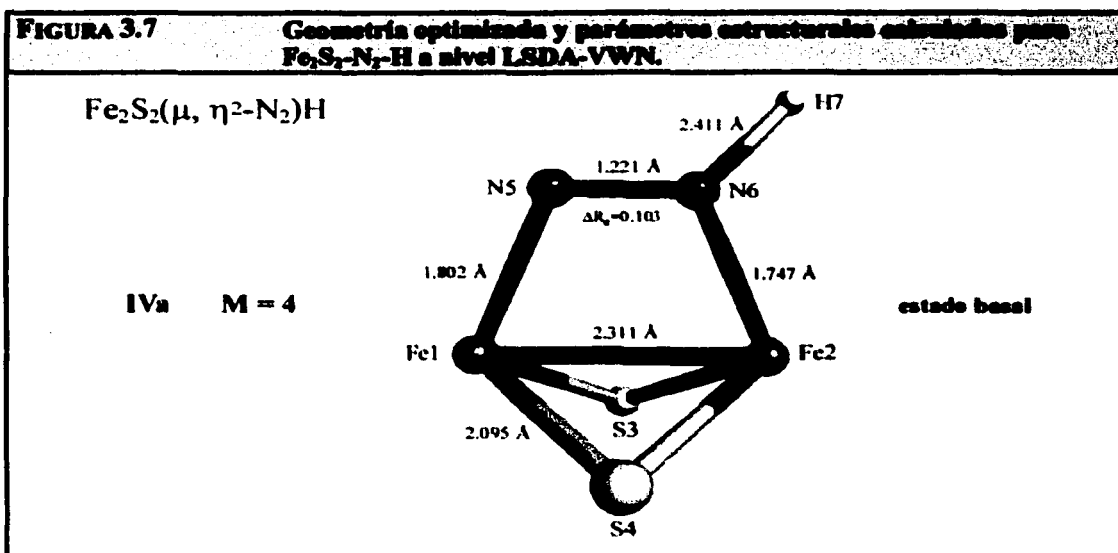
TABLA 3.13		Distancias de enlace $R_0$ (Å) en el equilibrio para la estructura calculada de $\text{Fe}_2\text{S}_2\text{-N}_2\text{-H}_2$ . También se indican $\Delta R_0$ para $R_0$ .				
Va	3	LSDA 2.117	LSDA 1.754	LSDA 1.342	LSDA 1.036	LSDA 0.224

H7 - H8 = 2.331

**IVa**      **Fe<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H**

Se espera un acoplamiento del par electrónico, uno proveniente del átomo de hidrógeno y otro, del nitrógeno de la matriz más cercano. Consecuentemente, la multiplicidad total del sistema se ve reducida de  $M = 5$  a  $M = 4$ .

Los Fe están más separados que en los otros cúmulos. Pero es una distancia menor que en su similar sin hidrógeno. La distancia Fe-Fe se observa considerablemente más relajada en esta estructura que en el bulto de hierro ( $\Delta R_{Fe_2} = 0.169$ ) y más aún que en el dímero reportado ( $\Delta R_{Fe_2} = 0.301$ ).



**TABLA 3.14**      **Populaciones de Mulliken para la estructura calculada de Fe<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H. El momento dipolo ( $\mu$ ) también se indica.**

		LSDA	LSDA	LSDA	LSDA	LSDA	LSDA	LSDA	LSDA
<b>IVa</b>	<b>4</b>	<b>25.915</b>	<b>25.932</b>	<b>16.020</b>	<b>16.000</b>	<b>7.067</b>	<b>7.064</b>	<b>1.001</b>	<b>1.332</b>

**TABLA 3.15**      **Populaciones de Mulliken para la estructura calculada de Fe<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>. El momento dipolo ( $\mu$ ) también se indica.**

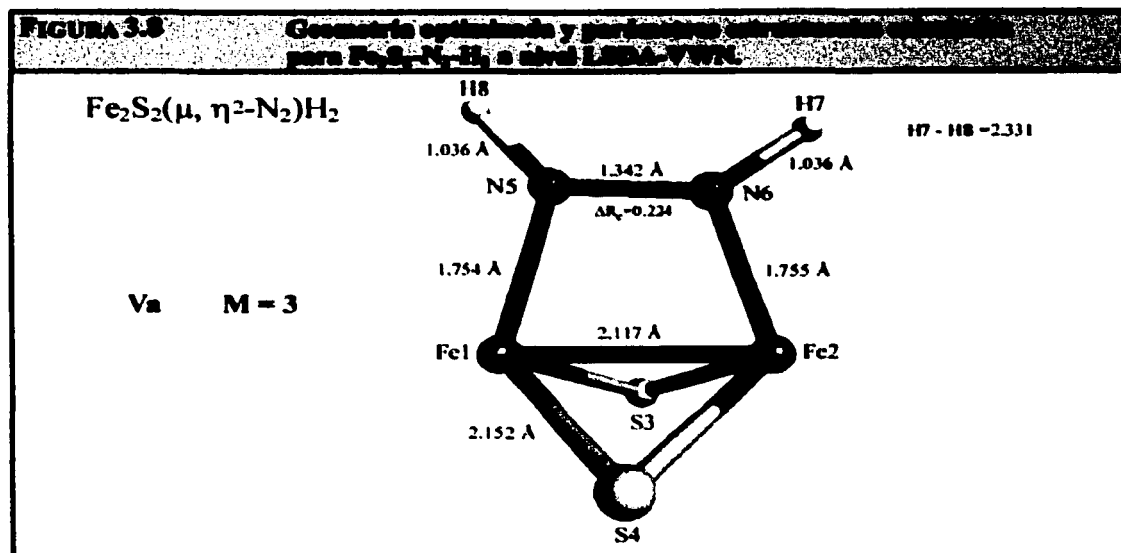
		LSDA	LSDA	LSDA	LSDA	LSDA	LSDA	LSDA	LSDA	LSDA
<b>Va</b>	<b>3</b>	<b>25.838</b>	<b>25.847</b>	<b>16.127</b>	<b>16.124</b>	<b>7.259</b>	<b>7.261</b>	<b>0.772</b>	<b>0.772</b>	<b>5.24</b>

Va



Con la adición de otro átomo de hidrógeno, se espera un cambio en la multiplicidad mediante la formación de un enlace N-H para cada hidrógeno aumentado. La multiplicidad entonces es de  $M = 3$ .

Se añadieron uno a uno, los átomos de hidrógeno. Cada uno aproximándose a un nitrógeno de la matriz. De esta manera, no se pretende tomar este par de átomos como una molécula de hidrógeno, sino más bien como átomos adsorbidos. Posteriormente se podría realizar el cálculo con el fin de analizar la interacción con la molécula de hidrógeno. El valor calculado de la distancia H-H es de 2.331 Å, muy lejos del valor aceptado para la distancia internuclear de la molécula de hidrógeno (0.74 Å), no se puede hablar formalmente de un enlace y así, la molecularidad del hidrógeno es nula.



En esta especie se observan las mayores desviaciones en cuanto a los parámetros de la molécula de  $\text{N}_2$  libre. El cambio en la distancia N-N ( $\Delta R_N$ ) es de 0.224 Å a nivel local de teoría. No se obtuvieron datos para el nivel GGA con los criterios de convergencia aceptables. En la siguiente sección se presenta una análisis de las ocupaciones orbitales y configuraciones electrónicas para los átomos de hierro y para el nitrógeno unido directamente al centro metálico.

## Discusión

La intención de este apartado es presentar, a manera de resumen, una recolección de parámetros que se han relacionado con el grado de activación del nitrógeno molecular. El análisis de cada estructura o serie de estructuras se presentó en los apartados anteriores y el propósito principal de conjuntar los efectos de cada matriz sobre la molécula del ligante en un solo lugar parece muy adecuado. Se presentan entonces los resultados obtenidos en una tabla que contiene las estructuras de menor energía (estados basales) para cada sistema.

La TABLA 3.16 muestra las especies estudiadas en este apartado, indicando la distancia del centro metálico de hierro al nitrógeno más cercano, las distancia de enlace N-N, los cambios en esta distancia con respecto al  $N_2$  libre y el orden de enlace (O. E. de Mayer) para los enlaces Fe-N y N-N. Los valores que se comparan son a nivel local, pues es en este nivel de teoría en los que se disponen datos de todas las especies, de esta manera será válida la comparación.

Espece	Descripción	$x$	Distancia Fe-N (Å)	Orden de enlace Fe-N	Distancia N-N (Å)	Orden de enlace N-N
Ia	$Fe(\eta^1-N_2)$ Cov	3	1.675	0.035	1.037	2.46
IIa	$Fe_2(\mu, \eta^1-N_2)$	5	1.729	0.132	0.558	2.50
IIIa	$Fe_2S_2-N_2$	5	1.758	0.108	1.162	1.652
IVa	$Fe_2S_2-N_2-H$	4	1.802	0.103	1.009	1.609
Va	$Fe_2S_2-N_2-H_2$	3	1.754	0.224	0.955	1.084

Se observa que la molécula de nitrógeno se ve más perturbada en cuanto a sus propiedades moleculares en la especie Va, que a la que se han añadido dos átomos de hidrógeno. En esta especie, el orden de enlace intramolecular del  $N_2$  resulta ser de 1.084, bastante lejano a 3.00 en la molécula libre. Para entender más este fenómeno procedemos a calcular, por ejemplo, las ocupaciones electrónicas totales para los átomos de hierro presentes. Esto lo hacemos mediante la utilización de la TABLA 3.17 que muestra las contribuciones electrónicas para el átomo metálico por componente de momento angular ( $s$ ,  $p$  y  $d$ ).

Espece	s	p	d	f	g	h
1a	7.137	12.052	6.673	---	---	---
2a	6.672	12.227	6.865	6.672	12.230	6.906
3a	6.588	12.597	6.730	6.589	12.602	6.729
4a	6.563	12.602	6.749	6.555	12.553	6.823
5a	6.593	12.546	6.699	6.592	12.554	6.700

El programa de Mon-KS empleado nos permite conocer las contribuciones (mediante un análisis poblacional de Mulliken) por átomo, por orbital, por componente angular y por espín. Esto lo utilizamos para construir la TABLA 3.4 que nos permitió calcular las magnitudes tanto de la donación  $\sigma$  hacia el metal, como la "retrodonación"  $\pi$  desde el metal. En este caso, se muestran solamente las contribuciones totales por momento angular para el sistema.

De esta manera, podemos escribir la configuración electrónica para los átomos de hierro presentes en la serie completa estudiada y analizada en los apartados anteriores, lo que se muestra en la tabla siguiente.

**TABLA 3.18** Comparación de las configuraciones electrónicas obtenidas para el átomo y átomos de Fe en la serie  $Fe_2(\mu, \eta^2-N_2)$ ,  $Fe_2S_2-N_2$  y  $Fe_2S_2-N_2-H_2$

Ia	$Fe(\eta^1-N_2)$ Coov	3	$4s^{1.16} 4p^{0.11} 3d^{6.57}$	---
IIa	$Fe_2(\mu, \eta^2-N_2)$	5	$4s^{0.67} 4p^{0.23} 3d^{6.87}$	$4s^{0.672} 4p^{0.22} 3d^{6.90}$
IIIa	$Fe_2S_2-N_2$	5	$4s^{0.59} 4p^{0.59} 3d^{6.73}$	$4s^{0.59} 4p^{0.60} 3d^{6.73}$
IVa	$Fe_2S_2-N_2-H$	4	$4s^{0.56} 4p^{0.60} 3d^{6.75}$	$4s^{0.55} 4p^{0.55} 3d^{6.82}$
Va	$Fe_2S_2-N_2-H_2$	3	$4s^{0.59} 4p^{0.55} 3d^{6.69}$	$4s^{0.59} 4p^{0.55} 3d^{6.70}$

De la misma forma se pueden calcular las configuraciones para el átomo de nitrógeno enlazado directamente al centro metálico, en el caso de la especie  $Fe_2(\mu, \eta^2-N_2)$  (IIIa) se presentan los valores también para N3. Ambos nitrógenos están unidos a un centro metálico diferente y presentan ocupaciones y configuraciones similares. La configuración electrónica para el átomo de nitrógeno en su estado basal es  $1s^2 2s^2 2p^3$ .

La contribución de orbitales tipo  $d$  del nitrógeno es pequeña como era de esperarse. Sin embargo existe y es indicador también de la transferencia de carga del centro metálico hacia el ligante que se plantea en el esquema DCD. Aquí, el nitrógeno emplea verdaderamente orbitales  $d$  para recibir la carga proveniente de esta retrodonación.

Ia	$Fe(\eta^1-N_2)$	N2	$3.541s + 3.433p + 0.084d$	$1s^2 2s^{1.54} 2p^{3.43} 3d^{0.08}$
IIa	$Fe_2(\mu, \eta^2-N_2)$	N3	$3.694s + 3.427p + 0.074d$	$1s^2 2s^{1.69} 2p^{3.43} 3d^{0.07}$
IIIa	$Fe_2S_2-N_2$	N5	$3.684s + 3.312p + 0.072d$	$1s^2 2s^{1.68} 2p^{3.31} 3d^{0.07}$
IVa	$Fe_2S_2-N_2-H$	N5	$3.697s + 3.302p + 0.067d$	$1s^2 2s^{1.70} 2p^{3.30} 3d^{0.07}$
Va	$Fe_2S_2-N_2-H_2$	N5	$3.509s + 3.764p + 0.076d$	$1s^2 2s^{1.51} 2p^{3.76} 3d^{0.08}$

Es evidente la alta participación de orbitales tipo  $p$  del nitrógeno en esta serie de estructuras. Para el estado basal, por ejemplo, el "exceso" de contribución de orbitales tipo  $p$  es de 0.43 unidades (electrones), con la correspondiente disminución en las contribuciones orbitales tipo  $s$ , más penetrantes y localizados.

La alta contribución  $p$  sería el resultado, según el modelo DCD, de la interacción sinérgica entre el centro metálico y la retribución de carga hacia el orbital molecular  $\pi^*$  de antiunión del ligante. Por esta razón, la configuración electrónica del segundo átomo de nitrógeno, es muy similar al primero, pues la contribución es molecular y no tanto atómica.

En cuanto al hierro, la observación más evidente es que al complicarse la estructura, es decir, al haber más componentes en la matriz (otro Fe, S ó H) la participación de los orbitales  $p$  de los átomos de Fe se vuelve más importante, mientras que las contribuciones tipo  $d$  a los orbitales moleculares generados tienen una tendencia decreciente de participación.

Para la estructura azufrada, tenemos que la mayor activación del enlace N-N se obtiene con la estructura que posee dos átomos de hidrógeno. Esta mayor contribución tipo  $p$  a los enlaces, puede deberse a los nuevos enlaces tipo  $s$  y  $p$  que forman los átomos de Fe con el azufre, empleando sus propios orbitales  $p$  que no participan en el enlace con alguno de los nitrógenos de la molécula.

La forma o simetría de los orbitales atómicos  $d$  del Fe sólo permite interacciones con los orbitales moleculares de antienlace del dinitrógeno, debilitando el enlace en este ligante; la contribución de orbitales tipo  $p$  del nitrógeno se incrementa al aumentar la activación del enlace N-N en esta serie de estructuras.

En estos cálculos se pretende demostrar cómo la molécula de  $N_2$  es absorbida por el cúmulo. En el caso con azufre (estructuras IIIa, IVa y Va) cobra particular importancia debido a que estos sistemas bien podrían ser una representación (son nuestros modelos) de aquellos presentes en diversos organismos fijadores de nitrógeno.

## Capítulo 4

### Fe<sub>n</sub>-NO. Resultados y discusión

En esta sección se estudia la interacción de la molécula de NO tanto con el átomo de hierro como con el dímero correspondiente. En el sistema Fe-NO se centra la atención del presente trabajo por la razón de que no se encontraron referencias anteriores directas del estudio de este tipo de sistemas.

#### 4.1 Fe-NO

Se inició el estudio de Fe-NO mediante la elección de las geometrías de entrada propuestas para el sistema. La optimización de geometría para las estructuras de partida se hizo para dos estados electrónicos de diferente espín total  $S$  o multiplicidad  $M = 2S + 1$ . De esta manera, se tienen cuatro estructuras, dos lineales con multiplicidades  $M = 2$  y  $M = 4$ , y dos angulares con  $M = 2$  y  $M = 4$ , respectivamente. En todos los casos, la distancia internuclear inicial N-O se fijó a partir de los resultados de cálculos realizados con la molécula libre (1.172 Å) y la distancia Fe-(NO) se fijó en 1.8 Å. La TABLA 4.1 muestra los valores de energía total, en unidades atómicas y sin corrección para la energía de punto cero, correspondientes a la serie Fe-NO para ambos niveles de teoría y resaltando la estructura de menor energía, es decir, el estado basal probable (EB). La determinación de este estado es un tanto difícil, ya que las energías encontradas mediante el cálculo de las diferentes estructuras son lo bastante cercanas entre sí para asignar fácilmente un verdadero basal. Debido a esto, se utilizaron los cálculos a nivel no-local de teoría (más refinada) para designar las posiciones relativas de energía entre los sistemas. Se muestra también la diferencia en energía (en kcal/mol) tomando como referencia al estado basal señalado como se mencionó anteriormente.

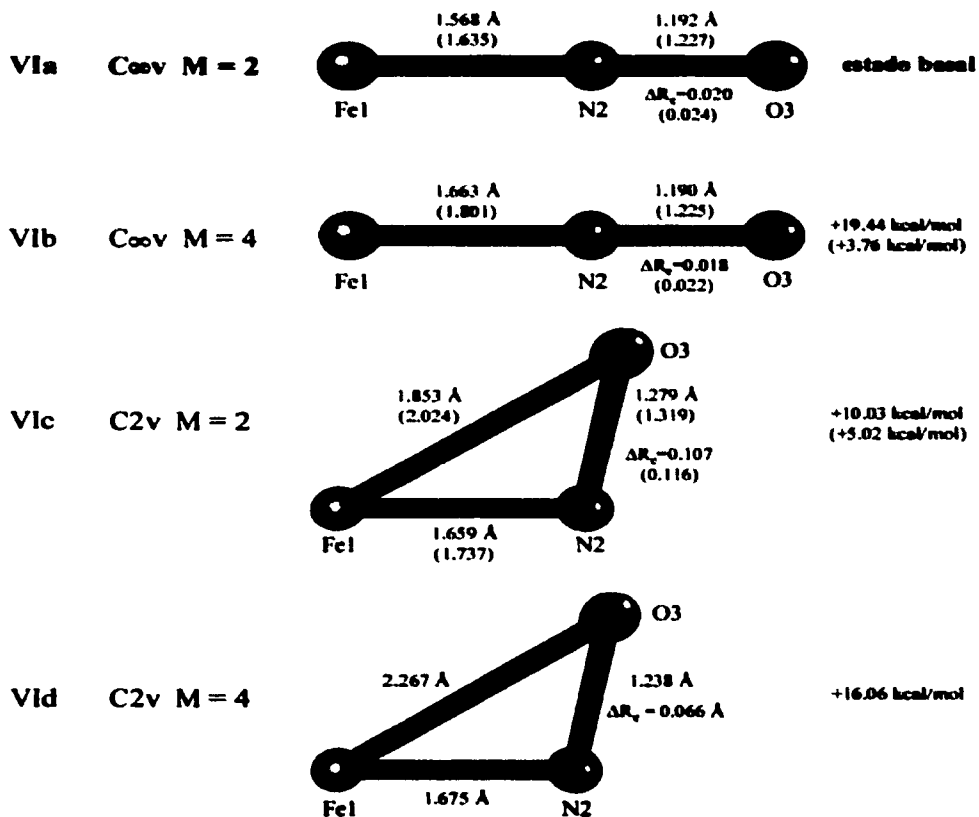
V1a	Fe( $\eta^1$ -NO) C <sub>∞v</sub>	2	-1390.077	-1393.569	0.00	0.00
V1b	Fe( $\eta^1$ -NO) C <sub>∞v</sub>	4	-1390.046	-1393.563	19.44	3.76
V1c	Fe( $\eta^2$ -NO) C <sub>2v</sub>	2	-1390.061	-1393.561	10.03	5.02
V1d	Fe( $\eta^2$ -NO) C <sub>2v</sub>	4	-1390.051	---	16.06	---

En general, los estados de bajo espín son energéticamente más favorables para el Fe-NO, ya que muestra preferencia por los estados  $M = 2$  que por aquellos  $M = 4$ , para los dos tipos de geometría empleados. Para la visualización se empleó la aplicación UniChem 3.0, con el propósito de seguir la evolución de las estructuras durante el procedimiento de optimización de geometrías. La FIGURA 4.1 muestra las geometrías optimizadas con los valores calculados a nivel local y entre paréntesis los valores a nivel GGA.



**TABLA 4.2**
**Distancias de enlace  $R_e$  (Å) en el equilibrio para las configuraciones de estado de Fe-NO. Resultados obtenidos con los métodos LSDA y GGA.**

			LSDA	GGA	LSDA	GGA	LSDA	GGA	LSDA	GGA
Via	Fe( $\eta^1$ -NO)	Coov 2	1.192	1.227	1.568	1.635	2.761	2.863	0.020	0.024
Vib	Fe( $\eta^1$ -NO)	Coov 4	1.190	1.225	1.663	1.801	2.853	3.026	0.018	0.022
Vic	Fe( $\eta^2$ -NO)	C2v 2	1.279	1.319	1.659	1.737	1.853	2.024	0.107	0.116
Vid	Fe( $\eta^2$ -NO)	C2v 4	1.238	---	1.675	---	2.267	---	0.066	---

**FIGURA 4.1**
**Geometría optimizada y perfectas estructuras calculadas para la serie de Fe-NO a nivel LSDA-VWN (GGA).**
**Fe( $\eta^1$ -NO) y Fe( $\eta^2$ -NO)**


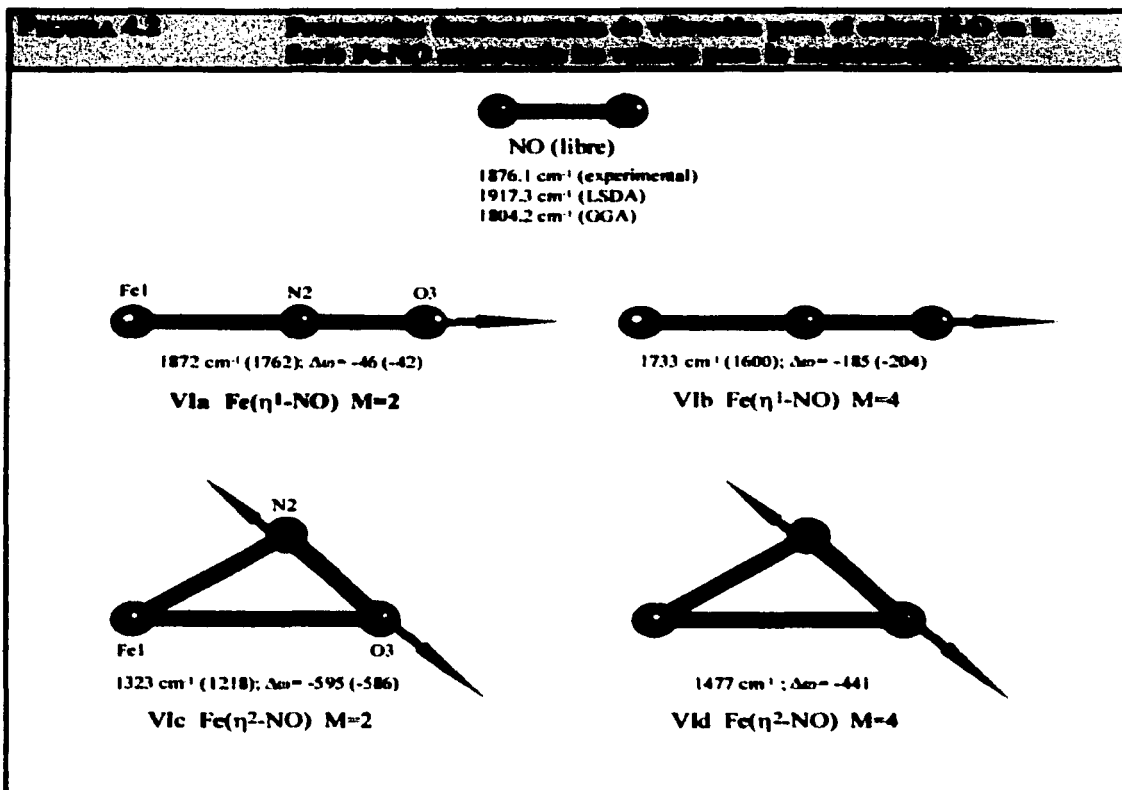
En la siguiente tabla se exponen los valores de las frecuencias fundamentales de vibración de intensidad apreciable y que expresan a las que se han asignado como las características de los átomos involucrados. Estas se obtienen al realizar el cálculo de las segundas derivadas analíticas de la energía con respecto a la distancia, función contenida también en el programa de Mon-KS.

**TABLA 4.3** Frecuencias vibracionales fundamentales  $\omega_i$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) para las derivadas analíticas de  $E_{\text{KS}}$ .

		LSDA	GGA	LSDA	GGA	LSDA	GGA	LSDA	GGA
Fe( $\eta^1$ -NO) C <sub>ov</sub>	2	1872	1762	736	707	---	---	-46	-42
Fe( $\eta^1$ -NO) C <sub>ov</sub>	4	1733	1600	597	628	---	---	-185	-204
Fe( $\eta^2$ -NO) C <sub>2v</sub>	2	1323	1218	781	773	399	---	-595	-586
Fe( $\eta^2$ -NO) C <sub>2v</sub>	4	1477	---	717	---	69	---	-441	---

Se identifica y se asigna la frecuencia de vibración que corresponde al enlace Fe-N por ser la más cercana a la reportada en [30] que es de  $720 \text{ cm}^{-1}$  para este enlace. La tabla muestra también la diferencia ( $\Delta\omega$ ) entre la frecuencia fundamental calculada de vibración correspondiente a la molécula libre y la frecuencia calculada de la molécula unida al centro metálico. Por ejemplo, a nivel local (LSDA), la frecuencia vibracional para la especie VIa,  $M = 2$ , estructura lineal, la frecuencia de vibración que corresponde al enlace N-O es de  $1872 \text{ cm}^{-1}$ . Este valor está muy cercano al valor experimental reportado para la molécula libre ( $1876 \text{ cm}^{-1}$ ), sin embargo,  $\Delta\omega$  se calcula utilizando el valor calculado para el NO ( $1918 \text{ cm}^{-1}$ ) a nivel LSDA.

La FIGURA 4.2 muestra los modos y frecuencias de vibración para las cuatro especies estudiadas en este apartado. Se observa que la mayor activación de la molécula se reflejará en una disminución de la frecuencia de vibración provocada por la debilitación del enlace N-O. Este parámetro junto con la distancia internuclear, nos proporciona un criterio cuantitativo para determinar el grado de activación de la molécula. Es decir, qué tanto se aleja la molécula estudiada del estado de equilibrio (reflejada en los parámetros mencionados) al unirse al centro metálico (átomo de hierro).



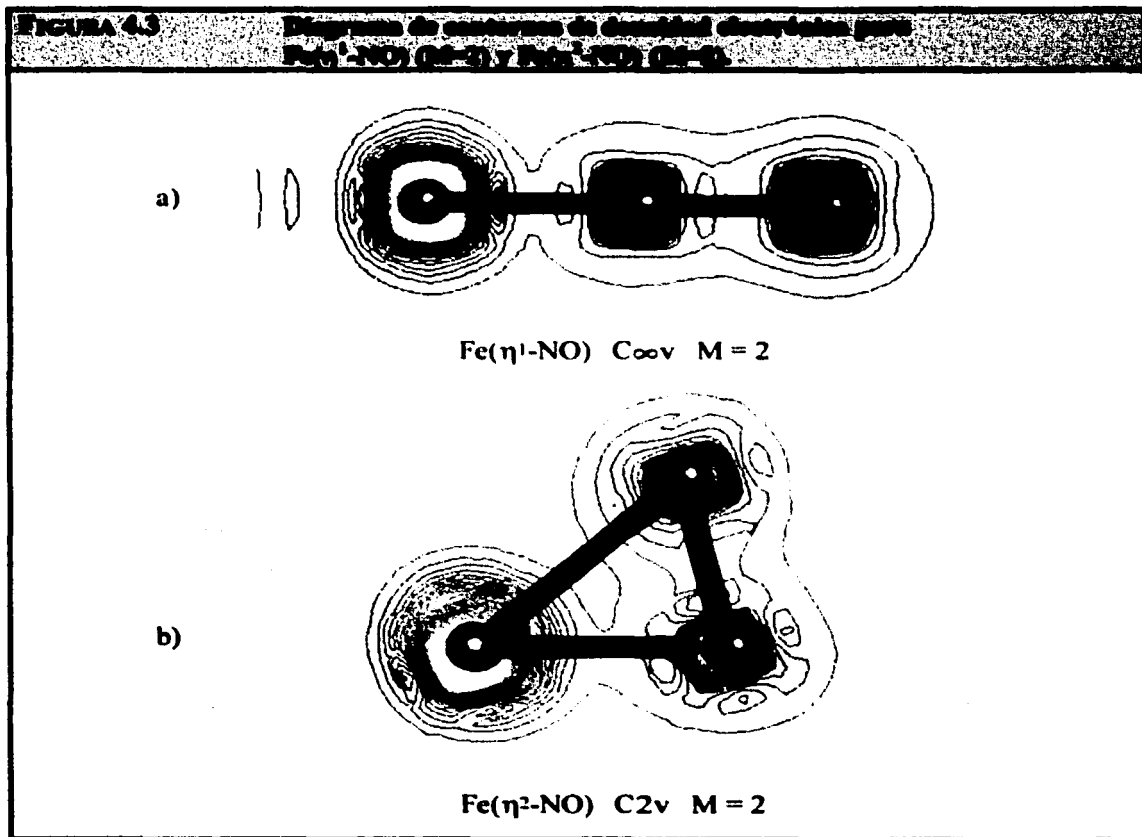
**TABLA 4.4** **Propiedades de los modos de estiramiento de Fe-NO. El momento dipolo (μ) está en unidades de e·a<sub>0</sub>.**

		LSDA	GGA	LSDA	GGA	LSDA	GGA	LSDA	GGA
Fe(η <sup>1</sup> -NO) C <sub>∞v</sub>	2	25.866	25.752	7.049	7.122	8.085	8.135	3.734	3.800
Fe(η <sup>1</sup> -NO) C <sub>∞v</sub>	4	25.804	25.703	7.163	7.233	8.047	8.074	0.934	0.396
Fe(η <sup>2</sup> -NO) C <sub>2v</sub>	2	25.673	25.592	7.134	7.162	8.207	8.253	3.674	4.001
Fe(η <sup>2</sup> -NO) C <sub>2v</sub>	4	25.732	---	7.122	---	8.155	---	---	---

### Via $\text{Fe}(\eta^1\text{-NO})$ $M = 2$ Estado Basal

Se determinó esta estructura como estado basal (EB) para el  $\text{Fe}(\eta^1\text{-NO})$ . El cuadruplete lineal (estado de transición) se encuentra 19.44 kcal/mol más alto en energía a nivel local y a tan sólo 3.76 kcal/mol a nivel GGA. La distancia de enlace al equilibrio ( $R_e$ ) del NO, con respecto al NO libre, aumenta en 0.020 Å para el nivel LSDA y 0.024 en GGA, respectivamente. En lo que respecta a la frecuencia vibracional ( $\omega_e$ ), se ve reducida en 46  $\text{cm}^{-1}$  a nivel local y 42  $\text{cm}^{-1}$  bajo la aproximación no-local. (ver TABLAS 4.1, 4.2, 4.3).

En el diagrama de contornos de densidad electrónica (ver FIGURA 4.3), se observa una acumulación de carga en la región comprendida entre el metal y el nitrógeno, lo que se interpreta como una consecuencia de la gran fuerza de enlace. De hecho, en esta geometría se alcanza el menor valor de distancia Fe-N (ver TABLA 4.2). Por otro lado, la transferencia de carga metal-ligante (retrodonación) es pequeña y debido a que los electrones transferidos ocuparían un orbital molecular  $\pi^*$  del NO, la perturbación es insignificante. En la geometría angular se observa el caso contrario.



En la TABLA 4.5 se pueden observar las contribuciones por átomo y momento angular de los eigenvalores y números de ocupación para esta estructura determinada como estado basal.

**TABLA 4.5**

$\alpha$		$s$	$p$	$d$	$s$	$p$	$d$	$s$	$p$	$d$
1 $\sigma$	-29.333	1	---	---	0.28	0.09	0.01	0.51	0.09	0.01
2 $\sigma$	-16.581	1	0.01	---	0.06	0.50	0.13	---	0.23	0.08
3 $\sigma$	-12.365	1	0.04	0.01	0.08	0.03	0.27	---	0.15	0.42
1 $\pi_x$	-11.532	1	---	---	0.05	---	0.48	---	---	0.47
1 $\pi_y$	-11.532	1	---	---	0.05	---	0.48	---	---	0.46
2 $\pi$ (d)	-6.418	1	---	---	0.67	---	0.07	0.01	---	0.25
2 $\pi$ (d)	-6.418	1	---	---	0.67	---	0.07	0.01	---	0.25
4 $\sigma$	-5.289	1	0.35	0.02	0.62	0.02	-0.02	0.01	---	0.01
3 $\pi_x$	-5.265	1	---	---	1.00	---	---	---	---	---
3 $\pi_y$	-5.265	1	---	---	1.00	---	---	---	---	---
5 $\sigma$	-3.337	0	0.46	0.38	0.07	0.04	0.05	---	-0.01	0.02
<b><math>\beta</math></b>										
1 $\sigma$	-29.519	1	---	---	---	0.28	0.09	0.01	0.51	0.09
2 $\sigma$	-16.770	1	0.01	---	0.05	0.49	0.12	---	0.24	0.08
3 $\sigma$	-12.460	1	0.04	0.01	0.07	0.03	0.29	---	0.14	0.42
1 $\pi_x$	-11.763	1	---	---	0.03	---	0.47	---	---	0.47
1 $\pi_y$	-11.763	1	---	---	0.03	---	0.47	---	---	0.48
2 $\pi_x$	-5.949	1	---	---	0.49	---	0.17	0.02	---	0.32
2 $\pi_y$	-5.949	1	---	---	0.49	---	0.17	0.02	---	0.33
4 $\sigma$	-4.676	1	0.47	---	0.54	---	-0.02	---	---	0.01
3 $\pi_x$	-3.909	1	---	---	1.00	---	---	---	---	---
3 $\pi_y$	-3.909	0	---	---	1.00	---	---	---	---	---

Donación  $\sigma = 0.38$  unidades  
Retrodonación  $\pi = 1.69$  unidades

Los valores de donación  $\sigma$  del ligante y de retrodonación  $p$  del metal a través de los orbitales  $d$  se calcularon de la manera siguiente. Comenzamos haciendo una comparación entre esta tabla y aquella correspondiente para el NO aislado (ver TABLA 2.4) e identificamos los orbitales con energía similar que deben provenir de la molécula aislada. Como sabemos las contribuciones por átomo y por momento angular, podemos discriminar entre las contribuciones exclusivas del NO al sistema completo, y de esta manera conocer también las contribuciones del átomo metálico, pudiendo establecer la configuración electrónica exacta. Se procede exactamente como lo realizado en el análisis del Fe-N<sub>2</sub>. La donación  $\sigma$  se verifica a través de los orbitales 2 $\sigma$  y 3 $\sigma$  con un valor de 0.38 unidades. La baja capacidad del átomo metálico neutro de contener esta densidad electrónica donada por el ligante, provoca que ésta sea expulsada por medio del traslape de un orbital 3 $d$  del Fe con los orbitales  $\pi^*_{xy}$  de antienlace de la molécula del NO, provocando el debilitamiento y el relajamiento del enlace N-O identificado aquí como una activación. En los cálculos aquí realizados esta retrodonación resulta de 1.69 unidades.

## **VIb Fe( $\eta^1$ -NO) M = 4 Estado de Transición**

Este es el estado siguiente con menor energía total, localizado a 19.44 kcal/mol (LSDA) y 3.76 kcal/mol (GGA) por encima del estado basal. Sin embargo, se determina su carácter de estado de transición (ET) porque los cálculos de análisis vibracional arrojan valores de frecuencias de vibración negativos. La presencia de esta frecuencia imaginaria indica que la estructura optimizada no corresponde a un verdadero mínimo en la curva de energía potencial.

El hecho mismo de obtener cuatro modos de vibración es un elemento importante en la determinación del carácter de estado de transición. Una estructura lineal de tres átomos posee solamente tres modos vibracionales cumpliendo la regla de  $3N-6=3$ . En contraparte, una estructura no-lineal posee un grado de libertad más, es decir, un modo de vibración más para  $3N-5=4$ . Se reporta una frecuencia imaginaria de  $-384 \text{ cm}^{-1}$  a nivel LSDA y de  $-318 \text{ cm}^{-1}$  a nivel GGA.

El enlace N-O experimenta una perturbación ligeramente mayor que en el caso del EB, como se puede ver reflejado en la distancia de enlace y las frecuencias de vibración. La elongación del enlace,  $\Delta R = 0.018 \text{ \AA}$  (0.022), y la disminución en la frecuencia de vibración fundamental,  $\Delta\omega = -185 \text{ cm}^{-1}$  (-204), son indicadores de esta moderada activación.

Por no tratarse de un mínimo se considera pertinente dejar el análisis de esta estructura y concentrarnos en las especies en equilibrio. De esta manera, se sigue adelante en la discusión.

## **VIc Fe( $\eta^2$ -NO) M = 2**

En esta estructura angular se observan las desviaciones mayores con respecto a los parámetros calculados de la molécula NO libre. Los resultados de las TABLAS 4.2 y 4.3 indican que la elongación del enlace N-O ( $\Delta R_e$ ) es de 0.107 Å a nivel local, mientras que para el nivel GGA es de 0.116 Å y la diferencia en la frecuencia vibracional para el estiramiento antisimétrico ( $\Delta\omega$ ), es de -595 y -586  $\text{cm}^{-1}$  a nivel local y no-local, respectivamente. Estas son las mayores desviaciones encontradas en esta serie.

La magnitud de los desplazamientos es bastante considerable e indica una gran activación de la molécula. Podría ser que la retrodonación sea mayor en este tipo de geometría comparada con la lineal, debido quizás a la orientación del ligante. La retrodonación requiere de orbitales receptores  $p\pi$  vacíos del ligante (en este caso de antiunión) para recibir la densidad electrónica de orbitales  $p\pi$  o  $dp\pi$  híbridos. Esta aproximación espacial parece favorecer más el fenómeno, lo que se traduce en una disminución del orden de enlace del NO. Las interacciones electrónicas son difíciles de analizar aquí debido a la geometría del sistema, la no linealidad de la molécula conduce a la imposibilidad de asignar a los orbitales moleculares formados las etiquetas de *gerade* o *ungerade*.

## **VId Fe( $\eta^2$ -NO) M = 4**

Para esta geometría no se obtuvieron resultados al nivel de teoría GGA, debido a que no se alcanzó la convergencia dentro de los criterios establecidos, así que se presentan los resultados a nivel LSDA únicamente. Esto se interpreta, dentro del contexto computacional, como una oscilación del cálculo debido a ocupaciones electrónicas fraccionales y al tamaño de malla empleada para el cálculo.

Hasta el máximo nivel de aproximación que se pudo hacer, esta especie no presenta frecuencias de vibración imaginarias, por lo que se le considera una estructura en equilibrio. Se observan cambios significativos en los parámetros de longitud de enlace y frecuencias vibracionales con respecto a la molécula libre, esto quiere decir que hay un nivel de perturbación significativo, sin alcanzar aquél máximo registrado con el respectivo estado doblete.

La distancia internuclear N-O es de 1.238 Å, es decir, una diferencia de 0.066 Å con respecto al valor calculado para la molécula libre. Se observa también que esta estructura presenta la mayor distancia Fe-N registradas para esta serie.

Para hacer la comparación que se desea, del efecto de la adición de otro átomo de hierro y la posterior adición de dos átomos de azufre a la matriz de unión del NO, se proseguirá en la discusión y posterior comparación de especies tomando únicamente los estados basales de cada serie.

## 4.2 Fe<sub>2</sub>-NO

En este apartado se estudia la interacción de la molécula de NO con la unidad dimérica de hierro. Existen muchos modos de coordinación posibles. En este caso, a diferencia del estudio del efecto sobre el nitrógeno molecular, se exploraron más estructuras por no tenerse referencia alguna acerca de las posiciones en la superficie de potencial. En la FIGURA 4.4 de la página siguiente se pueden apreciar las geometrías optimizadas para esta serie de compuestos, así como algunos de sus parámetros estructurales. Las estructuras VIIa y VIId poseen una geometría lineal, cambiando en su estado total de espín, para la primera  $M = 2$  y para la segunda  $M = 4$ . La estructura etiquetada como VIIb presenta una geometría trapezoidal, análoga a la descrita con anterioridad para la especie Fe<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> (estructura IIa) con los ejes internucleares de las dos unidades diméricas dispuestos paralelamente. Por último, la estructura VIIc posee una geometría tetraédrica, con la molécula de NO perpendicular al eje internuclear Fe-Fe.

**TABLA 4.6** Energías totales (en eV) en el equilibrio para las estructuras optimizadas de Fe<sub>2</sub>-NO.

VIIa	Fe <sub>2</sub> (η <sup>1</sup> -NO) C <sub>∞h</sub>	2	-2651.151	-2657.219	0.00	0.00
VIIb	Fe <sub>2</sub> (μ,η <sup>2</sup> -NO)	2	-2651.159	-2657.199	5.02	12.54
VIIc	Fe <sub>2</sub> (μ,η <sup>2</sup> -NO) C <sub>2v</sub>	2	-2651.151	-2657.193	0.00	16.30
VIIId	Fe <sub>2</sub> (η <sup>1</sup> -NO) C <sub>∞h</sub>	4	-2651.136	-2657.182	14.42	23.19

De la TABLA 4.6 se puede determinar que el estado basal corresponde a la estructura lineal terminal VIIa. La estructura VIIc, correspondiente a una geometría de marcados rasgos tetraédricos, posee una energía casi indistinguible a nivel local (LSDA) que la del estado basal, sin embargo, el cálculo realizado al nivel de teoría de gradiente generalizado (GGA) indica que el estado tetraédrico se encuentra 16.30 kcal/mol por encima. Como se ha venido realizando, en la determinación y asignación del estado basal y orden de las estructuras optimizadas, el criterio se basa en la utilización de los datos provenientes de los cálculos con el nivel de teoría más refinado, el nivel GGA.

**TABLA 4.7** Dimensiones de enlaces R<sub>i</sub> (Å) en el equilibrio para las estructuras optimizadas de Fe<sub>2</sub>-NO. También se indican ΔR<sub>i</sub> para NO.

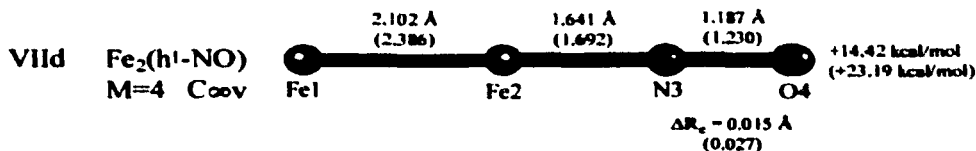
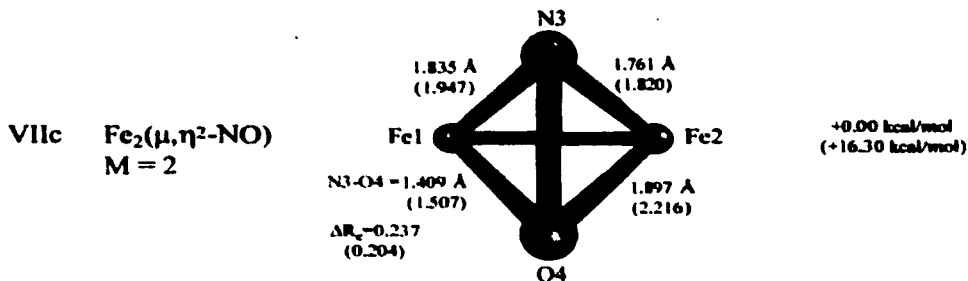
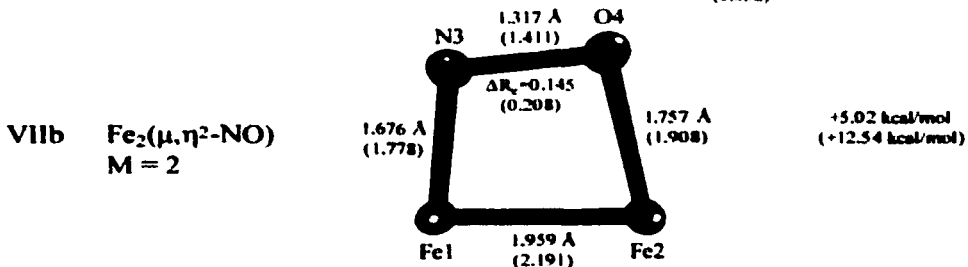
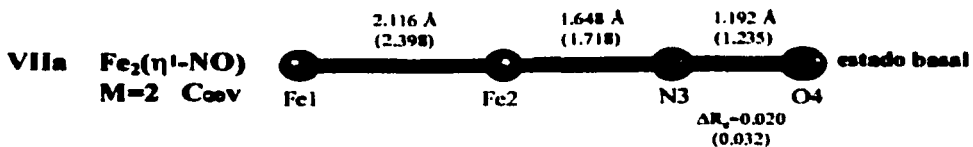
		LSDA	GGA	LSDA	GGA	LSDA	GGA	LSDA	GGA	LSDA	GGA
Fe <sub>2</sub> (η <sup>1</sup> -NO) C <sub>∞h</sub>	2	2.116	2.398	1.648	1.718	1.192	1.235	---	---	0.020	0.032
Fe <sub>2</sub> (μ,η <sup>2</sup> -NO)	2	1.959	2.191	2.343	2.527	1.317	1.411	1.757	1.908	0.145	0.208
Fe <sub>2</sub> (μ,η <sup>2</sup> -NO) C <sub>2v</sub>	2	2.228	2.407	1.761	1.820	1.409	1.507	1.897	2.216	0.237	0.304
Fe <sub>2</sub> (η <sup>1</sup> -NO) C <sub>∞h</sub>	4	2.102	2.386	1.641	1.692	1.187	1.230	---	---	0.015	0.027

corresponde a la distancia Fe1-N3



**FIGURA 4.4** Geometrías optimizadas y parámetros estructurales calculados para la serie  $\text{Fe}_2\text{-NO}$  a nivel LSDA-VWN (GGA).

$\text{Fe}_2\text{-NO}$



**TABLA 4.3** Resultados de Morfología para las series de complejos de  $\text{Fe}_2\text{-NO}$  en geometría octaédrica (a) construida en línea.

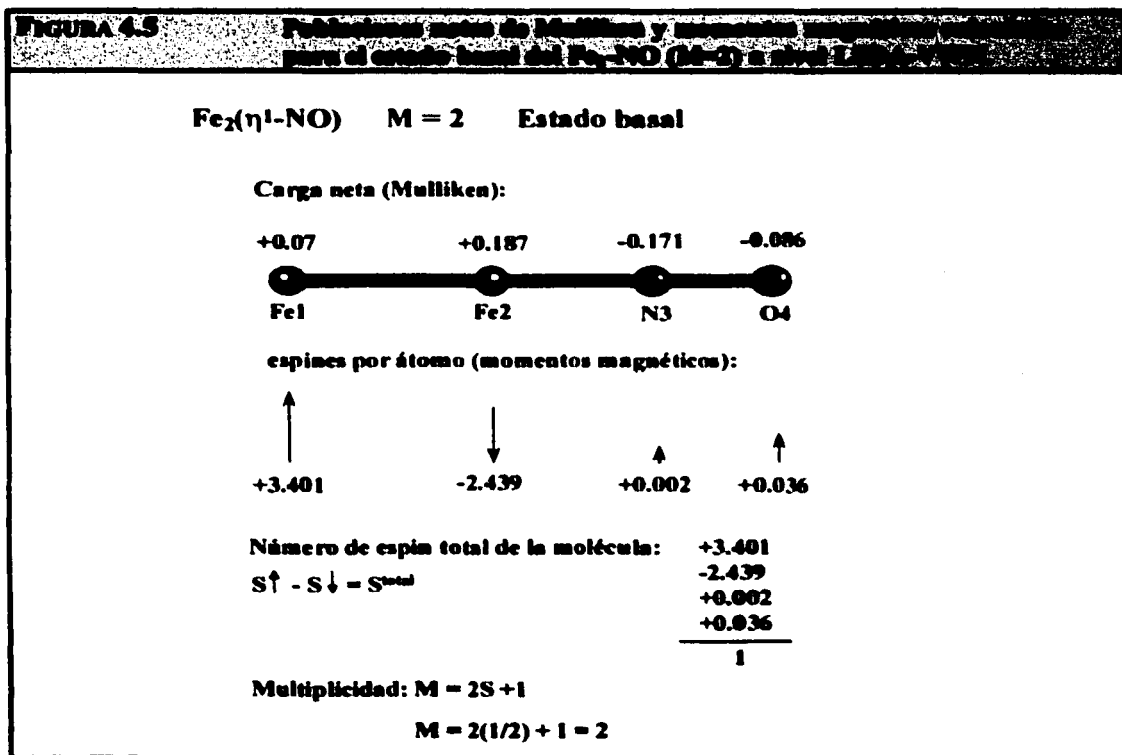
		LSDA	GGA	LSDA	GGA	LSDA	GGA	LSD	GGA	LSD	GGA
$\text{Fe}_2(\eta^1\text{-NO})$ C <sub>∞h</sub>	2	25.930	25.877	25.813	25.786	7.171	7.194	8.086	8.143	3.375	4.311
$\text{Fe}_2(\mu, \eta^2\text{-NO})$	2	25.695	25.597	25.693	25.627	7.287	7.347	8.324	8.429	2.118	2.731
$\text{Fe}_2(\mu, \eta^2\text{-NO})$ C <sub>2v</sub>	2	25.838	25.733	25.728	25.638	7.208	7.280	8.226	8.349	3.279	3.232
$\text{Fe}_2(\eta^1\text{-NO})$ C <sub>∞h</sub>	4	25.902	25.825	25.922	25.930	7.115	7.115	8.060	8.130	3.024	4.588

## VIIa $\text{Fe}_2(\eta^1\text{-NO})$ ( $M=2$ ) Lineal. Estado basal

El estado basal de  $\text{Fe}_2\text{NO}$  es de baja multiplicidad,  $M = 2$  y corresponde a una estructura lineal, con uno de los átomos (etiquetado Fe2) enlazado directamente al nitrógeno del NO en un enlace nitrosilo. Los resultados para esta serie reflejan lo observado anteriormente para el complejo con nitrógeno y en general para las estructuras de NO y  $\text{N}_2$  con metales de transición.

Las estructuras lineales son las de menor energía. Esto se ha verificado en el presente estudio y en los reportados para el Fe- $\text{N}_2$  citados anteriormente. Para el caso de la interacción del dímero de Fe con la molécula de dióxigeno ( $\text{O}_2$ ), García-Sosa [33] reporta un estado basal para la especie  $\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2)$  de geometría rómbica con los ejes internucleares O-O y Fe-Fe dispuestos perpendicularmente.

De los valores de la TABLA 4.8 podemos realizar un esquema que muestre las poblaciones netas de Mulliken y los valores para los momentos magnéticos por átomo (o espines por átomo) para esta especie.



Al sumar las contribuciones (momentos magnéticos) de cada átomo, podemos conocer el número de espín total de la molécula, en este caso, resulta ser la unidad. Esto es un espín entero, es decir, con valor de  $\frac{1}{2}$ . Al sustituir este valor en la expresión para la multiplicidad del sistema, obtenemos la multiplicidad,  $M = 2$ .

Debemos recordar que cada hierro atómico libre posee cuatro electrones desapareados (configuración  $3d^6 4s^2$ , multiplicidad = 5), mientras que la molécula de NO posee un electrón desapareado (en el orbital  $\pi^*_{x,y}$ ).

La contribución de los orbitales  $4p$  es evidentemente mayor (de al menos un orden de magnitud) en el átomo de Fe2 (el Fe directamente enlazado al ligante) que en el átomo Fe1, que al no estar coordinado, tiene menor participación de este tipo así como un momento magnético (+3.401) que indica poco cambio a partir de su configuración basal para el átomo libre (cuatro electrones desapareados).

En esta especie los átomos de Fe están acoplados antiferromagnéticamente, es decir, en el átomo de hierro terminal predomina el espín  $\alpha$  espín  $\alpha$  mientras en el átomo de hierro unido al ligante predominan los espines  $\beta$ . Como resultado, se ha apareado casi un electrón del átomo denominado Fe1 con el electrón de la molécula de NO.

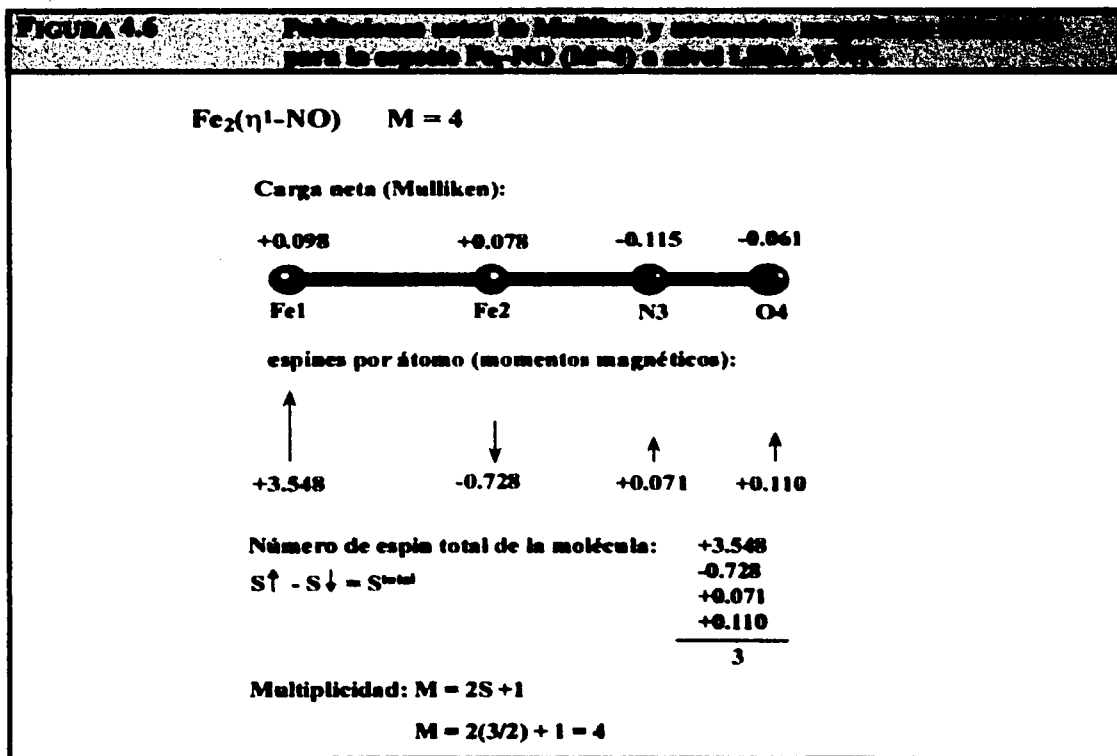
La presentación, así como una pequeña discusión acerca de las configuraciones electrónicas para los átomos de hierro se encuentra en la siguiente sección, donde se hace una comparación entre los estados basales de las especies estudiadas en el presente trabajo.

### VIII d $\text{Fe}_2(\eta^1\text{-NO})$ ( $M=4$ ) Lineal.

Se incluye una breve discusión de esta estructura con fines comparativos únicamente. A través del análisis de los momentos magnéticos (espines totales por átomo) de esta especie, se comparará con la especie asignada como estado basal, de baja multiplicidad. De esta forma, se presenta en la FIGURA 4.6 la información presentada para esta especie de multiplicidad intermedia..

Procediendo de manera similar, se encuentra que el momento magnético de la molécula es de tres unidades, es decir, tres electrones desapareados, contribuyendo con un valor de  $\frac{1}{2}$  cada uno para la determinación de la multiplicidad. A diferencia de la especie anterior considerada el estado basal, el átomo de hierro etiquetado como Fe2, es decir, el átomo enlazado al nitrógeno del ligante, tiene un espín predominantemente minoritario mucho menor.

Como se vio en la sección del Fe-NO, la formación de enlaces fuertes Fe-N y Fe-O, produce un debilitamiento del enlace N-O y una menor energía total para la molécula. De manera análoga, en el estado basal de la serie  $\text{Fe}_2\text{-NO}$ , este panorama es el que se presenta nuevamente.



### 4.3 Fe<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-NO

Se añadieron dos átomos de azufre a la estructura anterior procediendo de una manera similar que para el caso del nitrógeno molecular como ligante. Se verifica también el desplazamiento de los átomos de azufre debajo del plano, debido posiblemente también a distorsiones del tipo Jahn-Teller comunes en sistemas que contienen Fe.

**TABLA 4.9** Energía total (en) en el equilibrio para la estructura calculada de Fe<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-NO.

VIIIa	Fe <sub>2</sub> S <sub>2</sub> -NO	4	-3445.032	-3453.778
-------	------------------------------------	---	-----------	-----------

En la siguiente tabla se muestran los parámetros principales de este sistema, mientras que en la FIGURA 4.5 de la página siguiente puede observarse una visualización de la geometría optimizada.

**TABLA 4.10** Distancias de enlaces R<sub>i</sub> (Å) en el equilibrio para la estructura calculada de Fe<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-NO. También se indican AR<sub>i</sub> para NO.

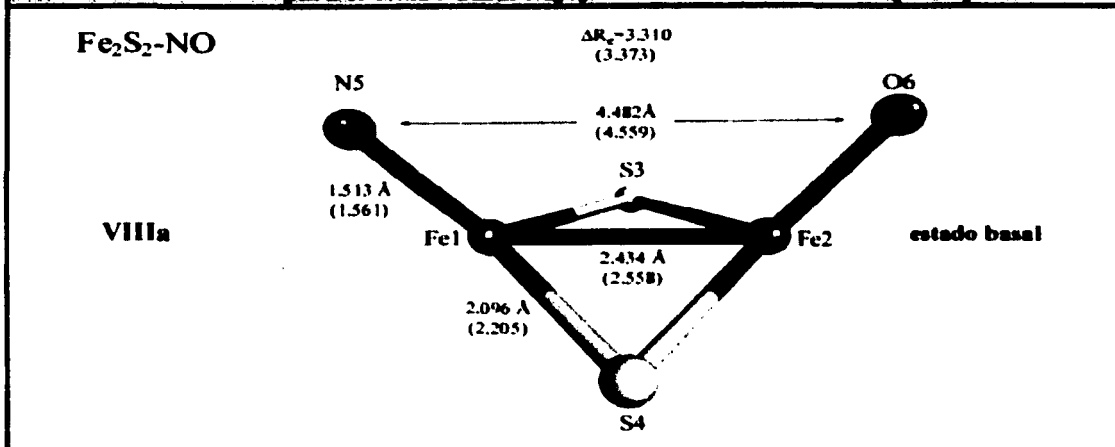
VIIIa		LSDA	GGA	LSDA	GGA	LSDA	GGA	LSDA	GGA	LSDA	GGA
4		2.434	2.558	1.513	1.561	4.482	4.559	2.096	2.205	3.310	3.373

Aquí se observa, en pleno contraste con el caso estudiado para N<sub>2</sub>, una pérdida considerable, se puede afirmar que total, de la molecularidad de la especie NO. La adición de dos átomos de azufre a la estructura trapezoidal provoca un estiramiento del "enlace" N-O de alrededor de 3.310 Å a nivel local y de 3.373 Å a nivel no local de teoría. La distancia al equilibrio N-O a nivel no local es de 4.559 Å, que es suficiente como para considerar la pérdida de molecularidad total. La distancia está lejos de la suma de los radios de Van der Waals para los átomos involucrados.

De esta manera, se puede hablar de una activación muy grande y, por lo menos cualitativamente, se puede afirmar la disociación total de la molécula de NO como se constata al observar la FIGURA 4.5 de la página siguiente. La distancia calculada entre los átomos N y O resulta ser de 4.482 Å a nivel LSDA y de 4.559 Å a nivel no local de teoría.

Esta distancia es mucho mayor que la suma de los radios de Van der Waals para ambos átomos. La molécula NO ha desaparecido en este sistema, que se describe mejor como la unidad Fe<sub>2</sub>S<sub>2</sub> con dos átomos absorbidos independientes de N y O. Esto significaría que esta estructura es algún tipo de intermediario en la ruptura o fijación catalítica del NO por el cúmulo hierroazufrado.

**FIGURA 4.7** Geometrías optimizadas y parámetros estructurales calculados para el estado basal  $\text{Fe}_2\text{S}_2\text{-NO}$  a nivel LSDA-VWN (GGA).



**TABLA 4.11** Poblaciones de Mulliken para la estructura optimizada de  $\text{Fe}_2\text{S}_2\text{-NO}$ : El momento dipolo ( $\mu$ ) también se indica.

		LSDA	GGA	LSDA	GGA	LSDA	GGA	LSDA	GGA	LSDA	GGA	LSDA	GGA
VIIIa	4	25.924	25.694	25.781	25.555	15.933	16.064	15.936	16.066	7.129	7.226	0.297	0.396

Podemos analizar también las contribuciones de espín por átomo, así como las poblaciones netas de Mulliken para esta especie. Para esto, se utiliza la información de la TABLA 4.11 para escribir las transferencias de carga totales, así como los momentos magnéticos por átomo.

**TABLA 4.12** Cargas netas de Mulliken y momentos magnéticos (espines / átomo) para la estructura optimizada de  $\text{Fe}_2\text{S}_2\text{-NO}$  a nivel LSDA.

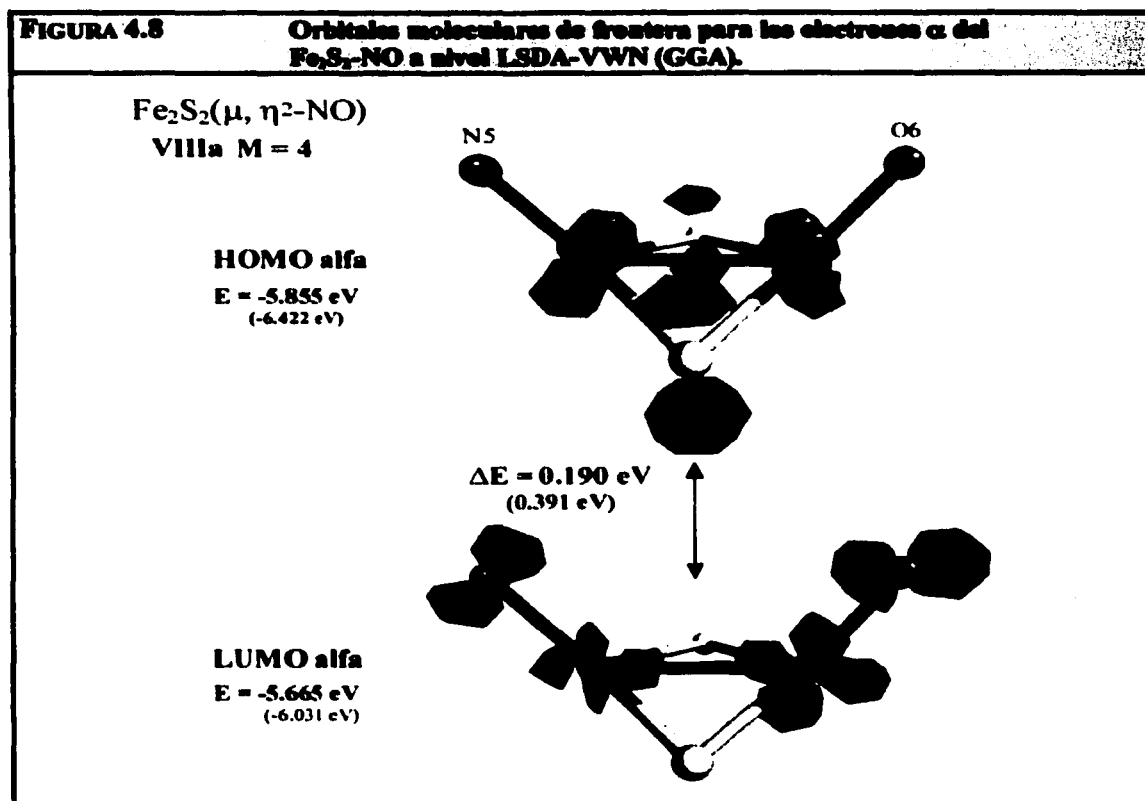
Carga neta	+0.076	+0.219	+0.067	+0.064	-0.129	-0.297
Momento magnético	+0.978	+1.421	+0.181	+0.192	-0.023	+0.231
Total	0.978 + 1.421 + 0.181 + 0.192 - 0.023 + 0.231 = 3.00					
Multiplicidad	2(3/2) + 1 = 4					

En esta estructura, los dos átomos de Fe se encuentran con momentos magnéticos pequeños, esto significa un apareamiento considerable en ambos átomos, cuyos valores están muy desviados del átomo libre ( $M = 5$ ) con cuatro electrones despareados ( $3d$ ). Al comparar con las estructuras anteriores, podemos ver que existe una mayor contribución de los orbitales  $4p$  hacia el enlace nitrosilo.

Los momentos magnéticos pequeños pueden indicar apareamientos similares entre los átomos de Fe y el ligante. Este marcado apareamiento electrónico se refleja en la multiplicidad intermedia presentada ( $M=4$ ). Cabe recordar que en esta estructura la molecularidad del NO se ha perdido completamente, por lo que el enlace formado en esta especie posee transferencias de carga  $\text{Fe}^{dsp} \rightarrow \text{N}^p$  y  $\text{Fe}^{dsp} \rightarrow \text{O}^p$ , en lugar de transferencias de carga del tipo  $\text{Fe}^{dsp} \rightarrow \text{NO}^{\pi^*}$ . Esto quiere decir, que la interacción en este sistema es básicamente la del dímero metálico, con "centros atómicos" de nitrógeno y oxígeno.

La presencia de los átomos de azufre, provoca el rompimiento de la molécula de NO, y a través del estudio sistemático de estos sistemas, se podrá entender y caracterizar el sitio activo de diversas enzimas, como la nitrogenasa. Es decir, revelar el verdadero papel y la importancia de estos cúmulos sulfuro-metálicos en los sistemas biológicos naturales.

Las FIGURAS 4.8 y 4.9 muestran los orbitales frontera visualizados a través de la aplicación DGauss 3.0.1 tanto para el espín mayoritario ( $\alpha$ ) como para el minoritario ( $\beta$ ), respectivamente.

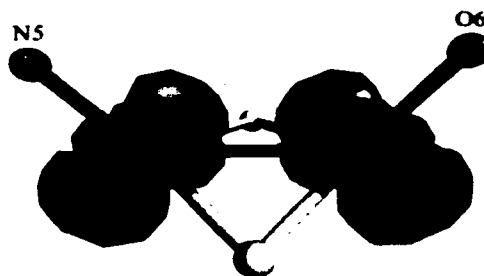


**FIGURA 4.9**Orbitales moleculares de estructura para los electrones  $\beta$  del  $\text{Fe}_2\text{S}_2\text{NO}$  a nivel LMO-VWN (GGA).

$\text{Fe}_2\text{S}_2(\mu, \eta^2\text{-NO})$   
VIIIa M = 4

**HOMO beta**

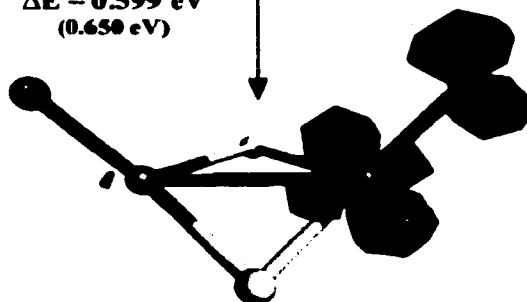
E = -6.340 eV  
(-6.396 eV)



$\Delta E = 0.599$  eV  
(0.650 eV)

**LUMO beta**

E = -5.741 eV  
(-5.746 eV)



Los orbitales HOMO y LUMO verdaderos, es decir, el par de menor energía, resultan ser para esta especie los de espín mayoritario ( $\alpha$ ). Como era de esperarse, no existen rastros de densidad electrónica entre el átomo de nitrógeno y el átomo de oxígeno. También se aprecia una distribución espacial del orbital molecular HOMO en los átomos de hierro con una configuración predominante del tipo  $4sp3d$ , lo que permite la formación de enlaces fuertes Fe-N y Fe-O.

En esta especie se observa la ruptura total de la molécula de NO, lo que indica que al menos para este pequeño sistema, el cúmulo formado de  $\text{Fe}_2\text{-S}_2$  realmente actúa como un convertidor catalítico de NO, para formar probablemente  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$ . Esto podría ser factible al pensar no únicamente en la unidad de este cúmulo, sino en una amplia red o malla, en donde los átomos activados de N y O se unirán con otros átomos de N y O respectivamente para formar las especies bimoleculares inocuas  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$ , termodinámicamente más estables y cuyos enlaces son esencialmente fuertes (distancias pequeñas, órdenes y energías de enlace altos).



## Discusión

Como se ha podido observar, las propiedades electrónicas y estructurales de los sistemas  $Fe_{(n)}S_{(x)}$  estudiados están estrechamente relacionadas con la activación que producen en el  $N_2$  y en el NO. La inclusión de un átomo o más al sistema (con los electrones o densidad electrónica propias) provoca un reordenamiento electrónico reflejado en la estructura total de la molécula, presentando una geometría de equilibrio característica, además de una profundización de la energía total.

En esta sección se pretende realizar una comparación directa entre las propiedades electrónicas y estructurales de las especies estudiadas del sistema  $Fe(n)$ -NO. La comparación se realizó a partir de los valores obtenidos al nivel local de teoría (LSDA).

En la TABLA 4.13 se puede observar la comparación de algunos parámetros estructurales considerados fundamentales para los estados basales de la serie estudiada. Se presentan los órdenes de enlace de Mayer calculados mediante la aplicación de Mon-KS.

TABLA 4.13							
Comparación de algunos parámetros estructurales							
VIIa	$Fe(\eta^1\text{-NO})$	Coord	2	1.568	0.020	0.498	-0.041
VIIa	$Fe_2(\mu^1\text{-NO})$		2	1.648	0.020	0.465	-0.024
VIIIa	$Fe_2S_2\text{-NO}$		4	1.513	3.310 <sup>a</sup>	2.593	0.059

<sup>a</sup> distancia entre los átomos N-O, aunque ya no se considera propiamente un enlace químico.

Las especies lineales VIIa y VIIIa, que poseen uno y dos átomos metálicos respectivamente perturban de manera muy similar al enlace de la molécula NO. El debilitamiento del enlace, reflejado en el aumento en la distancia internuclear N-O de 0.020 Å es muy pequeño pero no insignificante. La activación del enlace N-O será máxima en la especie VIIIa, que contiene dos átomos de azufre, en un intento de simular el sitio prostético de la enzima nitrogenasa.

En la especie azufrada, la distancia Fe-Fe es de 2.434 Å a nivel LSDA, que es la mayor reportada para toda la serie. Esto es explicable debido a que en esta especie, los dos centros metálicos participan en el enlace, cada uno con uno de los átomos del NO, lo que disminuye el orden de enlace Fe-Fe. Al tener mayor participación a través de los orbitales 4p para el enlace con el ligante y con los átomos de azufre, de hecho en esta especie se registra también la contribución tipo p máxima, se debilitan las interacciones tipo "d" metálicas frecuentes en sistemas extensos de este elemento.

La introducción de los átomos de azufre modifica el esquema observado para el caso de la molécula de NO, lo que no sucede tan explícitamente en el caso del N<sub>2</sub>, aunque también existe una activación o debilitamiento del enlace intermolecular considerable.

En las tablas siguientes se encuentran registrados algunos parámetros electrónicos importantes para su fácil ubicación y comparación.

**TABLA 4.14** Comparación de los parámetros de distribución total por momento angular para el Fe en la serie Fe<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-NO, con  $\lambda = 1, 2, 3, 4$  y  $\mu = 0, 1$

VIa	6.879	12.035	6.836	+0.134	---	---	---	---
VIIa	7.307	12.041	6.582	+0.070	6.789	12.453	6.573	+0.187
VIIIa	6.540	12.728	6.655	+0.076	6.543	12.690	6.557	+0.219

La mayor transferencia de carga del átomo de Fe hacia el N del ligante se registra en la especie VIIIa (Fe<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-NO) con un valor de +0.219 unidades en el átomo de hierro enlazado al oxígeno. A partir de estos valores podemos escribir las configuraciones electrónicas para cada uno de los átomos de hierro en las diferentes especies estudiadas que se presentan en la tabla siguiente.

**TABLA 4.15** Comparación de las configuraciones electrónicas calculadas para los átomos o centros de Fe en la serie Fe<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-NO, con  $\lambda = 1, 2, 3, 4$  y  $\mu = 0, 1$

VIa	Fe( $\eta^1$ -NO) C <sub>ov</sub>	2	4s <sup>0.88</sup> 4p <sup>0.04</sup> 3d <sup>6.84</sup>	---
VIIa	Fe <sub>2</sub> ( $\mu^1$ -NO)	2	4s <sup>1.31</sup> 4p <sup>0.04</sup> 3d <sup>6.58</sup>	4s <sup>0.79</sup> 4p <sup>0.45</sup> 3d <sup>6.57</sup>
VIIIa	Fe <sub>2</sub> S <sub>2</sub> -NO	4	4s <sup>0.54</sup> 4p <sup>0.73</sup> 3d <sup>6.66</sup>	4s <sup>0.54</sup> 4p <sup>0.68</sup> 3d <sup>6.56</sup>

Como en la sección anterior para el caso del N<sub>2</sub>, podemos ahora calcular la configuración electrónica del nitrógeno directamente enlazado al centro metálico, en cualquier otro caso se indica el número de etiqueta y puede referirse a las FIGURAS 4.1, 4.4 y 4.7.

VIa	Fe( $\eta^1$ -NO)	N2	3.736s + 3.310p + 0.074d	1s <sup>2</sup> 2s <sup>1.73</sup> 2p <sup>3.31</sup> 3d <sup>0.07</sup>
VIIa	Fe <sub>2</sub> ( $\mu^1$ -NO)	N3	3.643s + 3.425p + 0.102d	1s <sup>2</sup> 2s <sup>1.64</sup> 2p <sup>3.43</sup> 3d <sup>0.10</sup>
VIIIa	Fe <sub>2</sub> S <sub>2</sub> -NO	N5	3.871s + 3.206p + 0.046d	1s <sup>2</sup> 2s <sup>1.87</sup> 2p <sup>3.21</sup> 3d <sup>0.05</sup>

Existen algunas pequeñas diferencias entre esta serie y la serie con  $N_2$  descrita anteriormente. Por ejemplo, las contribuciones de orbitales tipo  $p$  del átomo de nitrógeno no es máxima en la especie azufrada, que es la que presenta una ruptura total de la molécula de NO. De cualquier forma, es evidente la participación de este tipo de orbital en la formación del fuerte enlace químico entre el hierro y este tipo de ligantes  $\pi$ -receptores. El nitrógeno presenta la mayor contribución tipo  $s$  en esta estructura, de carácter multidireccional.

Para el caso de un solo centro metálico, especie  $Fe(\eta^1-NO)_{cov}$ , etiqueta VIa, en el átomo de hierro la participación de los orbitales tipo  $p$  es despreciable. Pero su contribución aumenta considerablemente al avanzar en la serie, hasta llegar a ser máxima la participación en la especie  $Fe_2S_2-NO$  (VIIIa).

Podemos decir que a mayor participación de los orbitales tipo  $p$  del hierro en la molécula, a través de configuraciones  $4sp3d$  del hierro, capaces de formar enlaces Fe-N fuertes, mayor es la perturbación o activación del NO. Es a través de orbitales de este tipo como el hierro forma un enlace direccional (para las especies lineales) tipo  $\sigma$  con la molécula de NO, aceptando densidad electrónica para expulsarla después, por medio del mecanismo *sinergista* DCD planteado anteriormente, a través de sus orbitales  $d$  hacia el orbital de anti-unión del NO, debilitando y alargando el enlace.

De esta manera, se confirma la relación directa entre transferencia de carga  $Fe \rightarrow N$ , formación del enlace Fe-N, activación del enlace N-O y profundización de la energía total en este tipo de sistemas.

## Capítulo 5

### Conclusiones Generales

En el presente trabajo se estudiaron sistemáticamente las estructuras de  $\text{Fe-N}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{-N}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{S}_2\text{-N}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{S}_2\text{-N}_2\text{H}$ ,  $\text{Fe}_2\text{S}_2\text{-N}_2\text{H}_2$ ,  $\text{Fe-NO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{-NO}$  y  $\text{Fe}_2\text{S}_2\text{-NO}$  mediante el código computacional de Mon-KS, basado en la teoría de funcionales de la densidad. Se ha demostrado que esta teoría posee la solidez y flexibilidad necesarias para el estudio de sistemas que contienen metales de transición.

A partir de los resultados para la serie empleando al nitrógeno molecular como ligante, podemos mencionar algunas cuantas cosas. Primero, en el proceso de reducción o fijación del nitrógeno por medio de este tipo de sistemas, la molécula es inicialmente absorbida por el cúmulo metálico y las interacciones electrónicas provocan cambios estructurales que consecuentemente llevan a la ruptura de la molécula, vía una debilitación del enlace provocada por la retrodonación de densidad electrónica de los orbitales  $d$  del metal hacia un orbital de antienlace ( $\pi^*_{x,y}$ ) del  $\text{N}_2$ .

El estudio del efecto del hidrógeno (que se supone se encuentra en el medio) permite observar también los cambios electrónicos (reflejados en la geometría) que produce éste átomo. Es evidente también que las mayores elongaciones del enlace intramolecular N-N son mayores cuanto mayor es el cúmulo y las mayores encontradas en la modelación de la unidad metálica con los átomos de azufre. Podría haber un *atrapamiento* de átomos de hidrógeno, uno por uno, hasta que la carga electrónica sea demasiado grande en el átomo de nitrógeno, liberándose en forma de amoníaco o amonio dependiendo del pH del medio o solvente.

Asimismo, se verifica el modelo o mecanismo propuesto de retrodonación para estos sistemas metal-ligante. Para la estructura  $\text{Fe-N}_2$  la donación  $\sigma$  (del ligante hacia el metal) resultó ser de 0.36 unidades de carga (electrones) y la retrodonación  $\pi$  (del metal hacia el ligante) presentó un valor de 0.69 unidades.

El mecanismo se discute más a fondo para el caso con NO pues es el sistema objeto de estudio principal del presente trabajo. En el caso del  $\text{Fe-NO}$ , estos valores resultaron ser de 0.38 y 1.69 unidades respectivamente. Inmediatamente se observa que para el nivel de aproximación empleado, la interacción con la molécula NO es mucho más fuerte que con el nitrógeno molecular, forma un enlace más fuerte.

Por otra parte, se realizó el estudio de la interacción Fe-NO. Este sistema se puede representar como un ligante donador de tres electrones (analizando las contribuciones a la configuración total del enlace) que forma un enlace de coordinación con un centro metálico neutro o bastante cercano a la electroneutralidad. En estos sistemas se presenta un mecanismo *sinérgico* de transferencia de carga  $\text{NO} \rightarrow \text{Fe}$  y  $\text{Fe} \rightarrow \text{NO}$ . El flujo de electrones  $\text{N} \rightarrow \text{Fe}$  proveniente de un traslape  $\sigma_{\text{NO}} - \sigma_{\text{Fe}}$ , conduce a una inaceptable densidad electrónica sobre el centro metálico que es neutro.

El átomo de hierro trata de reducir su carga (principio de electronegatividad de Pauling) rechazando los electrones de regreso al ligante. Por su parte, es necesario que el ligante posea orbitales receptores apropiados. De esta manera, se registra un segundo traslape de coordinación de un orbital del Fe  $d\pi$  con los orbitales cuasi-vacíos  $\pi^*$  de antienlace del ligante NO.

Esta interacción se puede verificar mediante el análisis de las contribuciones de los orbitales a la configuración total del enlace. Los electrones de valencia del sistema completo se encuentran en orbitales con una considerable contribución del tipo  $d$  provenientes del átomo de Fe (ver TABLA 4.5). Al verse favorecido este mecanismo (ya sea por la orientación espacial del enlace o por la introducción de ligantes no  $\pi$ -receptores), se espera encontrar una disminución mayor del orden de enlace de la molécula. Esto se verifica con los resultados obtenidos para el Fe-NO angular ( $M = 2$ ), considerado el estado basal.

Para las estructuras lineales, con uno y dos átomos de Fe (etiquetas VIa y VIIa), las configuraciones electrónicas calculadas de  $4s^{0.88} 4p^{0.04} 3d^{6.84}$ , para la especie con un solo centro metálico,  $4s^{1.31} 4p^{0.04} 3d^{6.58}$  y  $4s^{0.79} 4p^{0.45} 3d^{6.57}$  para los átomos Fe1 y Fe2 de la interacción con el dímero (siendo Fe2 el átomo enlazado directamente al ligante) indican que los átomos de hierro están más cercanos en cuanto a estructura electrónica se refiere, a aquellos encontrados en la malla metálica ( $4s^1 3d^7$ ) que para los átomos libres en estado basal ( $4s^2 3d^6$ ).

En el caso de la estructura con azufre (VIIIa), el sistema  $\text{Fe}_2\text{S}_2\text{-NO}$  presentó una ruptura total de la molécula de monóxido de nitrógeno. Este es un resultado importante porque puede ser precursor para el desarrollo de nuevos y más completos estudios encaminados al desarrollo de nuevos catalizadores tanto para un proceso viable de fijación artificial del  $\text{N}_2$  como para la conversión catalítica de NO en gases inocuos como  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$ . En esta especie se registra la mayor participación de orbitales tipo  $p$  de los átomos de hierro, así como la mayor transferencia de carga Fe-N y la mayor distancia Fe-Fe. Las configuraciones electrónicas que presentan los átomos de Fe en esta especie, de  $4s^{0.34} 4p^{0.73} 3d^{6.66}$  y  $4s^{0.54} 4p^{0.68} 3d^{6.56}$  para el Fe1 y Fe2 respectivamente revelan esta contribución al enlace de los orbitales  $4p$ .

En cuanto a los métodos empleados, se observa que para las moléculas libres (NO, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>) los cálculos realizados bajo la aproximación local (LSDA) se apegan más a las determinaciones experimentales. Se presume que para las estructuras conteniendo el metal de transición, los resultados serán más precisos al utilizar la aproximación no-local (GGA); la falta de evidencias experimentales para los sistemas exactos restringe la comparación con otros estudios teóricos y permite especular únicamente a través de los valores conocidos para la malla metálica y el dímero, en este caso, de hierro.

El esquema DCD de retrodonación es de utilidad porque ha proporcionado la idea de transferencia de carga. Ya sea del ligante hacia el metal o del metal al ligante. Sin embargo, no puede decirse que este esquema describe completamente la interacción, es necesaria más información acerca de la estructura electrónica.

Las propiedades estructurales y electrónicas se encuentran íntimamente relacionadas. A través del estudio y comparación de las mismas será posible el establecimiento de un esquema general de enlace químico. Para este sistema, es evidente la relación entre disposición espacial, transferencia de carga, contribuciones de momento angular, momento magnético, número de espín y activación del ligante estudiado.

Estos resultados, permiten tener una visión más clara acerca de la naturaleza del enlace metal-ligante (MT-L) en este tipo de sistemas. Esto se debe entender como la validación -a través de la cuantificación- del mecanismo de retrodonación. Diversos ligantes adicionales adecuados afectan a la interacción sinérgica (ligantes sin posibilidades de ser  $\pi$ -aceptores), favoreciendo la retrodonación y debilitando el enlace N-O. De la misma manera actuarán los ligantes que se tendrán, cuando se amplíe el entorno de esta aproximación a sistemas complejos (enzimas y catalizadores).

# Referencias

- [1] Carney, M., Papaefthymiou, G., Spertalian, K., Frankel, R. & Holm, R. *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 6084 (1988).
- [2] van Daelen, M.A., Li, Y.S., Newsam, J.M. & van Santen, R.A. *Chem. Phys. Lett.* **226**, 100 (1994).
- [3] Meléndez-Mercado, S. Estudio teórico de la interacción entre el rutenio y el nitrógeno molecular. Tesis de Licenciatura, FQ, UNAM, 1997.
- [4] Rovira, C., Ballone, P. & Parrinello, M. *Chem. Phys. Lett.* **271**, 247 (1997)
- [5] Richter-Addo, G.B. & Legzdins, P. Metal Nitrosyls. Oxford University Press. USA, 1992.
- [6] Siegbahn, E.M. & Blomberg, M.R.A. *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 6908 (1993)
- [7] Liu, H., Filipponi, A., Gavini, N., Burguess, B., Hedman, B., Cicco, A., Natoli, R. & Hodgson, K. *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 2418 (1994)
- [8] Hinchliffe, A. Computational Quantum Chemistry. John Wiley & Sons Ltd. UK, 1988.
- [9] Parr, R. & Yang, W. Density-Functional Theory of atoms and molecules. Oxford University Press. USA, 1989.
- [10] Salahub, D.R. Density functional theory – Principles and applications to metal-ligand interactions en Metal-Ligand Interactions: From atoms, to clusters, to surfaces. NATO-ASI Series, Kluwer Academic Publishers, 1992.
- [11] Levy, M. en Theoretical and Computational Chemistry: Recent Developments and Applications of Modern DFT, editado por J. Seminario. Elsevier. USA, 1996.
- [12] Zerner, M.C. Electronic structure theory for transition metal systems: A survey en Metal-Ligand Interactions: From atoms, to clusters, to surfaces. NATO-ASI Series, Kluwer Academic Publishers, 1992.
- [13] Zacarías, A. & Castro, M. *Int. J. Quantum Chem.: Quantum Chemistry Symposium* **30**, 207 (1996).
- [14] Zacarías, A., Torrens, H. y Castro, M. *Int. J. Quantum Chem.* **61**, 467 (1997)
- [15] Chertihin, G.V., Andrews, L. & Neurock, M. *J. Phys. Chem.* **100**, 14609 (1996).
- [16] Chatt, J. & Duncanson, L.A. *J. Chem. Soc.*, 2339 (1953).
- [17] Li, X. & Spiro, T.G. *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 6024 (1988)
- [18] Hehre, W.J & Nelson, J.E. Introducing Molecular Modeling into the Undergraduate Chemistry Curriculum. Wavefunction, Inc. USA, 1997.

- [19] Hanna, M.W. Mecánica cuántica para químicos. Fondo Educativo Interamericano. México, 1985.
- [20] Lowe J.P. Quantum Chemistry. 2<sup>nd</sup> Ed. Academic Press. USA, 1993.
- [21] Levine, I.N. Quantum Chemistry. 4<sup>th</sup> Ed. Prentice Hall. USA, 1991.
- [21] Arfken, G. Mathematical methods for Physicist. 4<sup>th</sup> Ed. USA, 1995.
- [22] Hohenberg, P. & Kohn, W. *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964)
- [23] Kohn, W. & Sham, L.J. *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965)
- [24] CRAY. UniChem Chemistry Codes. APG-5505 3.0. Cray Research Inc. USA, 1995.
- [25] Salahub, D., Papai, I., St-Amant, A., Fournier, R., Mlynarski, P. & Ushio, J. Gaussian based Density Functional Methodology, Software, and Applications en Density functional description of metal-metal and metal-ligand bonds. Plenum Press, 1995.
- [26] BIOSYM TECHNOLOGIES. deMon User's Guide, Version 1.0 Beta. San Diego, USA (1992)
- [27] Perdew, J.P. *Phys. Rev.* **B33**, 8800 (1986).
- [28] Becke, A.D. *Phys. Rev.* **A38**, 3098 (1988).
- [29] Harris, D.C. & Bertolucci, M.D. Symmetry and Spectroscopy. An Introduction to vibrational and electronic spectroscopy. Dover Publications, N.Y., 1989.
- [30] Mitchell, S.A. & Hackett P.A. *J. Chem. Phys.* **93** (11), 7822 (1990)
- [31] García-Sosa, A. & Castro, M. *Int. J. Quantum Chem.* **80**, 307 (2000)
- [32] García-Sosa, Alfonso. Estudio teórico de las propiedades electrónicas y estructurales de sistemas metal ligante: FeO<sub>2</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Tesis de licenciatura. FQ, UNAM, 1999.
- [33] Salahub, D. Transition-metal atoms and Dimers, en Ab initio Methods in Quantum Chemistry-II. John Wiley & Sons, 1987.
- [34] Rudolf, H. & Mckoy, V.J. *J. Chem. Phys.* **91**, 2235 (1989)

### Agradecimientos

Al proyecto DGAPA (PAPIIT-IN101295) por la beca otorgada, a la DGSCA por los recursos de supercómputo, al Dr. Miguel Castro y a los miembros del jurado por la revisión del presente trabajo.