

Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo



Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

Área Académica de Química

Estudio teórico DFT de cúmulos de Pt_n ($n=3-13$) y su interacción con monóxido de dinitrógeno N_2O

Tesis

Que para obtener el grado de:
Maestro en Química
presenta:

Aldo Gabriel Maya Cruz

Director:
Dr. Julián Cruz Borbolla

Mineral de la Reforma, Hidalgo

Diciembre 2020



Mineral de la Reforma, Hgo., a 02 de diciembre de 2020

Número de control: ICBI-D/2473/2020
Asunto: Autorización de impresión de tesis.

M. EN C. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO
DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH

Por este conducto le comunico que el comité revisor asignado al Q. Aldo Gabriel Maya Cruz, alumno de la Maestría en Química con número de cuenta 271601, autoriza la impresión del proyecto de tesis titulado "Estudio teórico DFT de cúmulos de Pt_n ($n=3-13$) y su interacción con monóxido de dinitrógeno N_2O ", en virtud de que se han efectuado las revisiones y correcciones pertinentes.

A continuación, se registran las firmas de conformidad de los integrantes del comité revisor.

PRESIDENTE	Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez
SECRETARIO	Dra. Rosa Luz Camacho Mendoza
VOCAL	Dr. Julián Cruz Borbolla
SUPLENTE	Dr. José Manuel Vásquez Pérez

Sin otro particular reitero a Usted la seguridad de mi atenta consideración.

Atentamente
"Amor, Orden y Progreso"

Dr. Otilio Arturo Acevedo Sandoval
Director del ICBI



0AASLPMH



Ciudad del Conocimiento
Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5 Colonia Carboneras,
Mineral de la Reforma, Hidalgo, México. C.P. 42184
Teléfono: +52 (771) 71 720 00 ext. 2231 Fax 2109
direccion_icbi@uaeh.edu.mx

www.uaeh.edu.mx

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi gratitud a todos aquellos que me han apoyado y han hecho que el trabajo se realice con éxito, en especial a aquellos que me abrieron las puertas y compartieron sus conocimientos. Expreso mi más grande y sincero agradecimiento al Dr. Julián Cruz Borbolla, quien con conocimiento y enseñanza me permitió crecer como profesionista, además de dirigirme en este trabajo de tesis.

De igual manera, mi más grande agradecimiento a cada uno de los miembros comité tutorial, quienes me guiaron de manera incondicional, durante este proceso. A usted Dra. Rosa Luz Camacho Mendoza, muchas gracias por las revisiones y observaciones que me dio para que el producto fuera lo mejor posible. Doctores José Manuel Vazquez Pérez y José Guadalupe Alvarado Rodríguez, les agradezco infinitamente las aportaciones que cada uno de ustedes me proporciono, gracias por compartir conmigo sus conocimientos y experiencia en sus áreas para enriquecer ente trabajo. De igual manera, agradezco a todos los profesores con los que tome asignaturas durante la maestría, quienes con la enseñanza de sus valiosos conocimientos hicieron que creciera día a día. Sobre todo, gracias infinitas a todos los mencionados en este párrafo por su paciencia, dedicación y apoyo.

A mis padres Gabriel y Saara quienes con su amor, paciencia y esfuerzo me han permitido llegar a cumplir mis metas, gracias por inculcar en mí el ejemplo de esfuerzo y dedicación, de no temer las adversidades. A mis hermanas Xitlalic y Nayely por su cariño y apoyo incondicional, durante todo este proceso, por estar conmigo en todo momento gracias. A toda mi familia porque con su apoyo, consejos y palabras de aliento hicieron de mí una mejor persona y de una u otra forma me acompañan en todos mis sueños y metas.

A si mismo, en el camino encuentras personas que iluminan tu vida y gracias a su apoyo, sus consejos, su amor y su paciencia te ayudan a concluir tus metas, es por eso que quiero agradecerte Emma por estar conmigo en esta etapa.

Finalmente agradezco a CONACYT por la beca otorgada, con número de Becario_879038, para realizar mis estudios de maestría, además de haber presentado este trabajo en el 54° Congreso Mexicano de Química.

Contenido

AGRADECIMIENTOS	3
RESUMEN	7
Capítulo I. Antecedentes	8
1 .1 Contaminación del aire y sus efectos	8
1 .2 Óxidos de nitrógeno	10
1 .3 Cúmulos de platino.....	12
Objetivo general	16
Objetivos específicos	16
Capítulo II. Fundamentos matemáticos	17
2 .1 DFT	17
2 .2 Ecuaciones para determinar la reactividad química	21
a) Gap.....	21
b) Afinidad electrónica.....	22
c) Potencial de ionización	22
d) Potencial químico	22
e) Dureza.....	23
f) Blandura	23
g) Electronegatividad	23
2 .3 Ecuaciones para determinar la estabilidad en cúmulos	24
a) Energía de cohesión	24
b) Segunda diferencia de energía.	24
2 .4 Tipos de adsorción.....	25
Capítulo III. Resultados	26
3 .1 Estructura y reactividad de los cúmulos de Pt _n	27
Dímero de Pt ₂	27
c) Cúmulos de Pt _n (n=3-13)	32
3 .2 Estabilidad y reactividad de los cúmulos de Pt _n	38
3.2.1. Estabilidad.....	38
3.2.2. Reactividad.....	40
3 .3 Estructura, estabilidad y reactividad de óxidos de nitrógeno	45
3.3.1 Calibración de metodología y estudio estructural.....	45

3.3.2 Estructura, estabilidad y reactividad de los óxidos de nitrógeno	46
Capítulo IV. Interacción Cúmulos-Óxidos	50
4 .1 Interacción de Pt ₃ con N ₂ O.....	50
4 .2 Interacción de Pt ₃ con tres moléculas de N ₂ O.....	52
4 .3 Interacción de Pt ₉ con tres moléculas de N ₂ O.....	54
Conclusiones	57
Referencias	58

Índice de Figuras

Figura 1. Dinámicas moleculares Pt _n (n=3-8), obtenidas con demon2k.....	30
Figura 2. Dinámicas moleculares Pt _n (n=9-13), obtenidas con demon2k.....	31
Figura 3. Conformeros e isómeros configuracionales de Pt ₃ con multiplicidades y energías relativa, calculados con B3LYP/LANL2DZ.	33
Figura 4. Conformeros e isómeros configuracionales de Pt ₄ , con multiplicidades y energías relativas calculados con B3LYP/LANL2DZ.....	34
Figura 5. Isómeros configuracionales de Pt ₅ con multiplicidades y energías relativas calculados con B3LYP/LANL2DZ.....	35
Figura 6. Cúmulos de Pt _n (n=6-13) optimizados con B3LYP / LANL2DZ.....	37
Figura 7. Estabilidad de cúmulos de Pt _n	39
Figura 8. Isosuperficies de los orbitales moleculares HOMO, LUMO, de los cúmulos de Pt _n (n=3-13), con un isovalor de superficie de 0.05 eV.	40
Figura 9. MEP de cúmulos de Pt _n (n=3-13) en un rango de $-1.9 \cdot 10^{-2}$ a $2.5 \cdot 10^{-2}$...	42
Figura 10. Gráficas de a) energías (VEA y VIP) vs. el tamaño del cúmulo y b) dureza vs tamaño de cúmulo, ambas en eV.....	44
Figura 11. Óxidos de nitrógeno optimizados con B3LYP/6-311G**, orbitales moleculares y mapeo de potencial electrostático.....	48
Figura 12. Mecanismo de reacción para el cúmulo de Pt ₃ con N ₂ O, con distancias de enlace en Å, obtenido con B3LYP.....	52
Figura 13. Mecanismo de reacción para el cúmulo de Pt ₃ con tres moléculas de N ₂ O, con distancias de enlace en Å, obtenido con B3LYP.	54
Figura 14. Mecanismo de reacción para el cúmulo de Pt ₉ con cuatro moléculas de N ₂ O, con distancias de enlace en Å, obtenido con B3LYP.	56

Índice de tablas

Tabla 1. Calibración de la metodología utilizando el dímero de Pt.....	28
Tabla 2. Calibración de la metodología utilizando el monóxido de dinitrógeno.....	46

ABREVIATURAS

CFC: Clorofluorocarbonos.

COV: Compuestos orgánicos volátiles.

DFT: Teoría de funcionales de la densidad.

HOMO: Orbital molecular más alto en energía ocupado.

LUMO: Orbital molecular más bajo en energía desocupado.

d: longitud de enlace

ω : Frecuencia.

ΔE : energía de disociación.

BE: energía de enlace.

PES: Superficie de Energía Potencial

IRC: Coordenada de Reacción Intrínseca.

RESUMEN

En este trabajo se describe el estudio y reactividad de cúmulos de Pt_n (n=3–13) y su interacción con monóxido de dinitrógeno N₂O utilizando el funcional de intercambio y correlación B3LYP y la base 6-311++G** para los átomos de N y O y se empleó el potencial de core efectivo LANL2DZ para el átomo de platino con el software Gaussian 09.

La reactividad química de los cúmulos fue analizada en función de los orbitales moleculares de frontera, la dureza, la diferencia de energía LUMO–HOMO y el mapeo de potencial electrostático, los cuales permitieron seleccionar la estabilidad del cúmulo y los sitios adecuados para realizar la interacción con la molécula de N₂O.

La interacción Pt–N₂O se realizó en diferentes orientaciones originando dos posibles mecanismos de reacción que fueron identificados con la coordenada de reacción intrínseca concluyendo que estos mecanismos están en función del funcional y base empleada.

Capítulo I. Antecedentes

1.1 Contaminación del aire y sus efectos

La contaminación no es un tema reciente; de hecho, es tan antiguo que se puede asociar al desarrollo de la humanidad, y es un tópico de interés desde diversos puntos de vista como el social, el económico y el científico.

De manera general se puede definir la contaminación como la introducción de un factor externo dentro de un ambiente natural que causa inestabilidad, desorden, daño o malestar en un entorno dado, en el medio físico o en un ser vivo [1].

Al afectar las condiciones de vida y no tener una solución efectiva para erradicar el problema, la naturaleza del ser humano lo impulsa a la búsqueda constante de soluciones mediante el planteamiento de alternativas que permitan mejorar los ambientes contaminados, esto es, agua, suelo y aire. En este trabajo particularmente el enfoque está dirigido al aire; en este contexto se denomina contaminación del aire al fenómeno que ocurre cuando en este existe cualquier tipo de partículas o gases en concentraciones superiores a las permitidas [2].

Si se analiza detenidamente el concepto anterior, es factible distinguir términos particulares que requieren de un estudio más detallado. Así, resulta pertinente indicar la diferencia entre partículas y gases contaminantes del aire. Las primeras, denominadas partículas suspendidas (*PM* por sus siglas en inglés), consisten en una mezcla heterogénea de partículas sólidas y líquidas que se encuentran suspendidas en el aire [3] y son lo suficientemente pequeñas para permanecer en él, no tienen una composición química general y pueden ser muy complejas. Algunos ejemplos son el humo, el polvo, las fibras de asbesto y los pesticidas. Estas partículas se han caracterizado por tamaño, el cual se relaciona con su permanencia en la atmósfera, es decir, las partículas con diámetro mayor o igual a 10 μm , se depositan fuera de la

atmósfera en menos de un día, mientras que las que presentan un diámetro menor o igual a $1\ \mu\text{m}$ permanecen suspendidas en el aire durante semanas[2].

Por otra parte, los gases contaminantes del aire se pueden clasificar por su origen en naturales y antropogénicos [2]. Algunos ejemplos de contaminantes naturales son los volcanes, los cuales emiten dióxido de azufre (SO_2), las tormentas eléctricas que generan ozono (O_3) y óxidos de nitrógeno (NO_x); otra fuente natural de contaminación son los animales los cuales producen dióxido de carbono (CO_2).

En cuanto a la contaminación antropogénica, esta se genera a partir de las industrias que emiten CO_2 , NO_2 y SO_2 , los motores de combustión interna que producen monóxido de carbono (CO), NO_2 e hidrocarburos (HC) y la combustión de carbón, leña o basura que genera CO y SO_2 [2,4,5]. Sin embargo, la causa principal de la contaminación antropogénica es el uso masivo de combustibles fósiles como fuente de energía, además de la concentración de la población en áreas urbanas, la deforestación continua y acelerada de bosques y tierras, así como el uso masivo de vehículos.

Como resultado de estos y otros estudios se han identificado los contaminantes atmosféricos más comunes, también denominados como gases de efecto invernadero[2], de manera general; clorofluorocarbonos (CFC), óxidos de nitrógeno (N_xO_y), dióxido de azufre (SO_2), dióxido de carbono (CO_2) y los compuestos orgánicos volátiles (COV)[6].

Es conveniente enfatizar el hecho de que estos gases contribuyen directamente a la formación de ozono y partículas finas, conocidas como *esmog*, el cual afecta a nivel mundial, generando problemas de salud como enfermedades cardíacas y asma, asimismo pueden llegar a ser tóxicos y carcinógenos [2]. Por otro lado, las propiedades como volatilidad y estabilidad química de los gases de efecto invernadero provocan su acumulación en la atmósfera, donde su presencia es causante de la destrucción de la capa protectora de ozono [7]. Este compuesto puede ser perjudicial o benéfico para el ser humano, debido a que si se encuentra en la tropósfera se considera un contaminante, pero, en la estratósfera es esencial para la vida en la tierra puesto que absorbe la radiación UV biológicamente dañina [2].

En consecuencia, estos hechos dieron pauta a que desde hace varias décadas la medición de los contaminantes atmosféricos sea monitoreada a través de organismos oficiales en cada país mediante normas internacionales y nacionales. Particularmente en México la herramienta analítica desarrollada para informar sobre los niveles de contaminación de manera fácil y oportuna a la población como un indicador de las medidas precautorias ante una contingencia atmosférica, es el Índice Metropolitano de la Calidad del Aire (IMECA). El cálculo de este indicador implica transformar e integrar los datos de concentraciones de un grupo de contaminantes, conocidos como contaminantes criterio, en valores independientes de las unidades de los contaminantes considerados (valores adimensionales), mismos que, por construcción, indican los valores de las normas de calidad del aire para un contaminante determinado cuando el IMECA toma el valor de 100 puntos [8].

En la República Mexicana los valores de los contaminantes atmosféricos del tipo gas que se encuentran normados son: ozono, monóxido de carbono, dióxido de azufre y dióxido de nitrógeno. Éste último ha sido previamente identificado como el compuesto más importante en la disminución de ozono durante el siglo XXI [9]; en nuestro país de acuerdo a la NOM-021-SSA1-1993** el valor límite para esta sustancia es 0.21 ppm (= 395 mg/m³) en una hora.

Adicionalmente pueden formarse otros óxidos ácidos tales como monóxido de nitrógeno (NO) y dióxido de nitrógeno (NO₂) identificados como responsables de la lluvia ácida y el *esmog* fotoquímico [10].

1.2 Óxidos de nitrógeno

Dentro de los innumerables compuestos que han sido identificados desde el surgimiento de la química, se pueden distinguir los de tipo inorgánico; dentro de estos se encuentran los óxidos ácidos y particularmente aquellos formados por el nitrógeno y el oxígeno, los cuales se forman en el medio ambiente por la oxidación del nitrógeno

atmosférico durante los procesos de combustión de fuentes antropogénicas y naturales a temperaturas elevadas. Los óxidos de mayor interés debido a sus concentraciones atmosféricas son monóxido de dinitrógeno (N_2O), monóxido de nitrógeno (NO) y dióxido de nitrógeno (NO_2) [9,12].

Cada uno de estos compuestos ha sido caracterizado por sus propiedades particulares, por ejemplo; el N_2O es un gas incoloro con olor dulce y ligeramente tóxico y es el óxido de nitrógeno más frecuente en la atmósfera; proviene principalmente de reacciones de nitrificación y desnitrificación microbianas que tienen lugar en suelos y aguas [11]. Este gas ha sido identificado como uno de los responsables en la disminución del ozono en la tropósfera y la importancia de estudiarlo reside en que la cantidad del mismo se ha incrementado en los últimos años como consecuencia de las emisiones antropogénicas [9].

A diferencia de este óxido, el NO procede mayoritariamente de las emisiones de los automóviles; es un gas incoloro, no inflamable, inodoro y tóxico además de que al combinarse con oxígeno da origen al NO_2 el cual se caracteriza como un gas pardo-rojizo, no inflamable y tóxico, de olor asfixiante. La relevancia de estudiar a estos gases reside en que actualmente se han identificado como los contaminantes atmosféricos más abundantes en zonas urbanas [12].

Consecuentemente, la presencia en cantidades cada vez mayores de estos óxidos se traduce en un deterioro en el medio ambiente y en la calidad de vida de los humanos [13]. Algunas afectaciones en la salud que se han atribuido a la presencia de estos óxidos son: edemas pulmonares, ataque al sistema cardiovascular, hipoxia, entre otros.

Ante la evidencia de las problemáticas planteadas, diversas áreas de investigación se han enfocado en generar soluciones. En particular, en el campo de la catálisis donde se ha propuesto el uso de minerales eficientes, microporosos, capaces de hidratarse y deshidratarse reversiblemente como la zeolita [14], así como, rediseñar convertidores catalíticos mejorando la eficiencia de los mismos [15,16].

Sin embargo, en algunas ocasiones en la búsqueda de soluciones en la disminución o erradicación de los contaminantes estos se transforman en compuestos más tóxicos e

indeseables [17], por lo que a partir del surgimiento del modelado computacional, en conjunto con la Teoría de los Funcionales de la Densidad, los investigadores han optimizado recursos en el desarrollo de sistemas catalíticos, además de proponer mejoras en el diseño de catalizadores[10,18,19,20,21,22].

De estos trabajos se tienen conclusiones relevantes a considerar como punto de partida en cualquier investigación relacionada con la descomposición de los óxidos de nitrógeno, por ejemplo; en la descomposición de monóxido de dinitrógeno, así como la reducción del óxido de nitrógeno [10], el rendimiento del catalizador está en función del metal.

En el caso de los catalizadores de tres vías que incluyen metales como platino, paladio y rodio la reducción de los óxidos de nitrógeno [15,23] a N_2 ha sido eficiente [15]. En este contexto, Takahashi y colaboradores destacan el hecho de que el tamaño de partícula es un factor a considerar, por ejemplo, en el caso del platino se identificó que la conversión está en función del tamaño, es decir a menor tamaño de partícula mayor conversión del óxido [24]. Por otro lado, el platino además de ser un metal costoso, es uno de los materiales más importantes para catálisis, esta característica lo hace objeto de interés en la actualidad. Así mismo, durante las últimas décadas ha habido un interés considerable en comprender la estructura y propiedades de los cúmulos puesto que poseen propiedades específicas de composición y tamaño; también es de interés, la determinación de la forma de las partículas metálicas pequeñas ya que es una característica importante en el control de la actividad del catalizador, razones por las cuales el modelado computacional del estudio de cúmulos de platino es una alternativa viable [25].

1.3 Cúmulos de platino

El platino fue descubierto alrededor del año 1700; se caracteriza por ser un metal resistente a la oxidación y corrosión en el aire a temperatura ambiente, así como a temperaturas altas. También se ha identificado como un buen conductor de electricidad y catalizador [26], siendo esta última aplicación de gran interés en la investigación,

debido a que el platino presenta propiedades estructurales, electrónicas, magnéticas y área superficial [27], las cuales en conjunto lo hacen uno de los mejores agentes en catálisis, debido a que es efectivo en la remoción de contaminantes atmosféricos [28].

En la búsqueda de obtener mejores rendimientos, la relación existente entre el tamaño de partícula y el área superficial de un catalizador es fundamental. Desde un punto de vista teórico, el platino se estudia principalmente desde dos perspectivas: la primera es representarlo como una superficie y la segunda opción es modelarlo como cúmulos de átomos; esta última propuesta ha dado buenos resultados ya que se optimiza el tiempo computacional y los resultados que se obtienen son similares.

A lo largo de dos décadas se han realizado aportaciones importantes de estudios teóricos de cúmulos de platino, desde 2 hasta 55 átomos. Si bien es cierto que la mayoría de las investigaciones son consistentes en cuanto a las estructuras y propiedades de la mayoría de los cúmulos analizados hasta el momento, es conveniente indicar que en algunos trabajos difieren los investigadores al presentar los resultados con relación a la geometría y propiedades de los cúmulos. Estas discrepancias se han atribuido a factores como el funcional de intercambio y correlación, el potencial de *core* efectivo, la multiplicidad. En este contexto se presentan algunas de las observaciones a considerar en el modelado de cúmulos de platino.

- En 2004, Tian y colaboradores analizaron diferentes isómeros configuracionales del cúmulo de Pt₇ mediante el programa Gaussian 98 empleando el funcional de intercambio y correlación BPWN y la base orbital LANL2DZ con un pseudopotencial, concluyendo que el estado fundamental de Pt₇ es un quintuplete con geometría de pirámide tetragonal acoplada (CTP) [29].
- En 2007, Nie *et al.* emplearon el programa DMol³ con el funcional de intercambio y correlación PW91 y un pseudopotencial para los electrones 1s hasta 4f del núcleo con la finalidad de optimizar los cúmulos de Pt_n (n=2–15, 19, 23, 25, 32, 35 y 55), encontrando que, para estructuras de sub-nano escala, los cúmulos adoptan un patrón de crecimiento triangular y a partir de Pt₁₉ prefieren estructuras icosaédricas como las más estables [30].

- En 2009, Wang & Tian estudiaron los cúmulos de Pt_n ($n=15-24$) con el funcional PBE y una base relativista con un pseudopotencial, mediante el programa DMol y obtuvieron para los diferentes isómeros configuracionales cuatro tipos de modos estructurales: base dodecaedro romboidal doblada (DODB), triangular en capas (LT), base cuboctaedro (COB) y patrones cúbicos. Las estructuras DODB dominan en los cúmulos de Pt_n con $n = 15, 16, 19$ y 24 , mientras que para Pt_n con $n=17, 18$ y 20 se observa la geometría LT; finalmente los cúmulos Pt_n con $n=21$ y 23 tienden a tener una geometría cúbica. Adicionalmente, encontraron que los cúmulos de Pt_n con $n=15, 18$ y 24 son los más estables y los denominaron como números "mágicos" [31].
- En 2012, Heredia, Ferraresi-Curotto, y López realizaron un estudio de cúmulos de Pt_n ($n=2-12$) utilizando Gaussian 03, con un funcional híbrido B3PW91 y base orbital LANL2DZ considerando un pseudopotencial para describir los electrones del *core*, analizando diferentes isómeros configuracionales con distintas multiplicidades de *espín* y encontrando algunas geometrías obtenidas por otros autores a excepción de los cúmulos de Pt_7, Pt_{10}, Pt_{11} y Pt_{12} las cuales no habían sido reportadas anteriormente [32].
- En 2013, Sebetci analizó las diferentes conformaciones del cúmulo de Pt_8 mediante NWChem 6.0 utilizando el funcional BPW91 y el pseudopotencial de core efectivo LANL2DZ encontrando una configuración de triplete para el isómero configuracional más estable con geometría de pirámide tetragonal [33].
- En 2014, Hamad analizó diferentes conformaciones para cúmulos de Pt_n ($n=2-6, 8, 10, 13, 20$ y 39) utilizando el funcional de intercambio y correlación PBE, encontrando que para los cúmulos de Pt_3, Pt_4 y Pt_8 las conformaciones más estables son de triángulo, rombo y cubo, respectivamente [34].
- En 2017, Li y Odunlami realizaron un estudio de los cúmulos de Pt_n ($n= 6-10$) combinando diferentes funcionales y bases, considerando diferentes multiplicidades de *espín*, y encontraron una preferencia para los cúmulos de Pt_7 a Pt_{10} de estructuras compactas en 3D [35].

En concordancia con las aportaciones presentadas, es pertinente seleccionar la combinación de funcional-base y multiplicidad de *espín*, que reproduzca con mayor exactitud los datos experimentales, por lo que es recomendable realizar una calibración de metodología.

Hasta este punto, en el contexto del estado del arte presentado, aparentemente la investigación en esta área parecería agotada, sin embargo, actualmente las mayores fuentes antropogénicas productoras de óxidos de nitrógeno están vigentes en las diversas cadenas de producción e insumos y hasta que estas no desaparezcan en su totalidad los contaminantes como los óxidos de nitrógeno persistirán. Bajo esta premisa, el presente estudio es una propuesta viable para proponer alternativas para la remoción de este tipo de contaminantes atmosféricos.

Objetivo general

Realizar un estudio sistemático de la reactividad química de cúmulos pequeños de Pt_n ($n=3-13$) y su capacidad para disociar el monóxido de dinitrógeno N_2O , a fin de elucidar los mecanismos de reacción involucrados, aplicando la teoría de los funcionales de la densidad.

Objetivos específicos

Para cumplir con el objetivo general se plantearon los siguientes objetivos específicos:

- a) Proponer la metodología idónea mediante la combinación de funcional y base en la optimización de cúmulos pequeños de Pt_n ($n=3-13$) y monóxido de dinitrógeno.
- b) Analizar las propiedades estructurales y electrónicas de los cúmulos de Pt y el monóxido de dinitrógeno, correspondientes a las estructuras optimizadas de las especies en cuestión.
- c) Analizar la reactividad de los cúmulos y del monóxido de dinitrógeno, con la finalidad de proponer la interacción entre el cúmulo más reactivo y el monóxido de dinitrógeno.
- d) Estudiar la interacción que se obtenga del objetivo c), para analizar sus propiedades termoquímicas e identificar la disociación del monóxido de dinitrógeno, además de definir el tipo de interacción.

Capítulo II. Fundamentos matemáticos

2.1 DFT

La DFT es una teoría desarrollada para el cálculo de sistemas de muchos cuerpos [36], la cual permite calcular las interacciones electrónicas y por ende las interacciones entre las moléculas, además es una solución alternativa de la ecuación de Schrödinger.

Cronológicamente, para poder llegar a la DFT se consideró los siguiente:

El operador hamiltoniano (H) determina la energía del sistema a través de la ecuación de Schrödinger

$$H\Psi = E\Psi \quad \text{Ecuación 1}$$

Por otra parte el primer teorema de Hohenberg y Kohn (HK) establece que no existen dos potenciales externos distintos que generen la misma densidad electrónica (esquema 1), demostrando que la densidad electrónica, ρ , puede estimarse como una variable básica, por lo cual todas las propiedades del sistema se consideran funcionales únicos de la densidad [37], reescribiendo así el operador hamiltoniano H, de forma que las propiedades del sistema dependerán de la densidad electrónica, en vez de las posiciones de los núcleos.

$$\rho(r) \rightarrow v(r) \rightarrow H \rightarrow E \quad \text{esquema 1}$$

Es así que a partir del teorema HK, la energía es un funcional de la densidad a través de la relación

$$E = E[\rho] \quad \text{Ecuación 2}$$

La energía se reescribe de modo que ahora depende de la densidad y se convierte en un funcional. Además, demostraron también que existe una relación entre la densidad electrónica y el potencial externo, dando como resultado la siguiente ecuación:

$$E_{HK}[\rho] = F[\rho] + \int v(r)\rho(r)dr \quad \text{Ecuación 3}$$

donde $F[\rho]$ se define como:

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde:

$F[\rho]$ = funcional universal

$T[\rho]$ = energía cinética

V_{ee} = interacción electrón-electrón.

$v(r) \rho(r) = V_{ne}$ = interacción núcleo-electrón

Además, el segundo teorema de HK garantiza que la energía calculada ($E[\rho]$) a partir de una densidad electrónica siempre es igual o mayor a la energía exacta (E_0), la cual es conocida como el principio variacional [37]:

$$E_0 \leq E[\rho] \quad \text{Ecuación 5}$$

Basado en los teoremas de Hohenberg y Kohn, la DFT proporciona una base sólida para el desarrollo de estrategias computacionales que se emplean para obtener información sobre la energía, la estructura y las propiedades de átomos y moléculas a costos computacionales mucho más bajos [36], a pesar de ello aún existe un problema, no se conoce la forma exacta del funcional universal ($F[\rho]$).

Posteriormente Kohn y Sham reformularon el problema separando la energía en términos que sean posibles de calcular exactamente introduciendo los orbitales de Kohn-Sham $\phi(r)$ y definieron un nuevo término, llamado intercambio y correlación, que incluye todas las contribuciones que no se conocen y permite aproximar el valor real de la energía [36], aunque no se obtenga de forma exacta.

Así, la ecuación de energía queda de la siguiente manera:

$$E_{KS}[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{XC} + \int v(r)\rho(r)dr \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde:

$$T_s[\rho] = \sum_{i=1}^N \left(\psi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \psi_i \right) \quad \text{Ecuación 7}$$

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad \text{Ecuación 8}$$

$$\rho = \sum_{i=1}^N |\psi_i|^2 \quad \text{Ecuación 9}$$

$J[\rho]$ representa la energía de interacción clásica coulombica.

$T_s[\rho]$ es el funcional de energía cinética del sistema no interactuante.

La función de intercambio y correlación ($E_{xc}[\rho]$) se calcula mediante un modelo de gas uniforme de electrones y contiene la diferencia entre la energía cinética exacta y la energía cinética del sistema no interactuante (ΔT), y la diferencia entre la energía potencial exacta y la energía potencial clásica (ΔV_{ee}).

$$E_{XC}[\rho] = \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho] \quad \text{Ecuación 10}$$

Ahora se obtienen las ecuaciones de Kohn Sham aplicando el método de multiplicadores de Lagrange para minimizar la energía de Kohn-Sham sujeto a la restricción de un número constante de electrones:

$$\delta \left[T_s[\rho] + J[\rho] + E_{XC} + \int v(r)\rho(r)dr - \mu \left(\int \rho(r)dr - N \right) \right] = 0 \quad \text{Ecuación 11}$$

Donde μ es el multiplicador de Lagrange y N es el número total de electrones. Finalmente, introduciendo un potencial efectivo tomando la derivada funcional de la energía de Kohn-Sham respecto a la densidad, que incorpora los efectos de la interacción entre los electrones y también los de un posible potencial externo el cual simboliza el potencial atractivo de los núcleos sobre los electrones.

$$v_{eff}(r) = \frac{\delta}{\delta\rho} \int v(r)\rho(r)dr + \frac{\delta J}{\delta\rho} + \frac{\delta E_{XC}}{\delta\rho} \quad \text{Ecuación 12}$$

$$= v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc} \quad \text{Ecuación 13}$$

Donde:

v_{xc} es el potencial de intercambio y correlación.

La ecuación 11 queda:

$$\frac{\delta T_s}{\delta\rho} + V_{eff} = \mu \quad \text{Ecuación 14}$$

Que es la misma ecuación que se obtendría de un sistema de ecuaciones de Schrödinger de un solo electrón en un potencial efectivo v_{eff} :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff} \right] \psi_i = E_i \psi_i \quad \text{Ecuación 15}$$

a partir de esta ecuación se puede obtener distintos parámetros de reactividad para una molécula [36].

2.2 Ecuaciones para determinar la reactividad química

Como se mencionó previamente, a partir de la DFT se obtienen parámetros de reactividad como la electronegatividad, el potencial químico, la dureza, etc. Tales parámetros se obtienen a partir de las ecuaciones que se describen en párrafos posteriores [38,39,40] y son utilizadas tanto para los cúmulos como para los óxidos de nitrógeno a excepción de los casos en los que se especifique:

- Gap ($E_{LUMO} - E_{HOMO}$)
- Afinidad electrónica.
- Potencial de ionización.
- Potencial químico.
- Dureza.
- Blandura.
- Electronegatividad.

a) Gap

Es la diferencia de energía del orbital molecular LUMO menos el orbital molecular HOMO.

$$Gap = E_{LUMO} - E_{HOMO} \qquad \text{Ecuación 16}$$

Donde:

E_{HOMO} = Energía del orbital molecular más alto ocupado.

E_{LUMO} = Energía del orbital molecular más bajo desocupado.

Este valor indica la estabilidad del sistema, es decir, a mayor valor del *gap* ($E_{LUMO} - E_{HOMO}$) más estable será la molécula, y más difícil será reordenar su densidad electrónica bajo la presencia de un electrón externo.

b) Afinidad electrónica

Se define como la energía necesaria para recibir un electrón en estado gaseoso.

$$A = E^N - E^{N+1} \quad \text{Ecuación 17}$$

Donde:

E^{N+1} = Energía al ganar un electrón.

E^N = Energía del estado basal.

Es importante mencionar que para los cúmulos la afinidad electrónica se denominará VEA (*vertical electron affinity*), por sus siglas en inglés.

c) Potencial de ionización

Es la energía necesaria para que una molécula ceda su electrón más externo.

$$I = E^{N-1} - E^N \quad \text{Ecuación 18}$$

Donde:

E^{N-1} = Energía al perder un electrón.

E^N = Energía del estado basal.

Cabe señalar que en el caso de los cúmulos se le llamará VIP (*vertical ionization potential*), por sus siglas en inglés.

d) Potencial químico

Describe la variación de la energía respecto al número de electrones a un potencial externo constante.

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(r)} = -\frac{(I + A)}{2} \quad \text{Ecuación 19}$$

Donde:

I = Potencial de ionización.

A = Afinidad electrónica.

e) Dureza

Es la resistencia de una especie química a cambiar su configuración electrónica. Se define como la derivada parcial de segundo orden de la energía electrónica total (E) respecto al número total de electrones (N) en un potencial externo fijo.

$$\eta = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{v(r)} = \frac{I - A}{2} \quad \text{Ecuación 20}$$

Donde:

I = Potencial de Ionización.

A = Afinidad electrónica.

f) Blandura

Es el inverso de la dureza quedando de la siguiente forma:

$$S = 1/\eta \quad \text{Ecuación 21}$$

Donde:

η = Dureza.

g) Electronegatividad

Es el valor negativo de la derivada de la energía (E) respecto al número de electrones (N).

$$\chi = - \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(r)} = \frac{I + A}{2} \quad \text{Ecuación 22}$$

Donde:

I = Potencial de Ionización.

A = Afinidad electrónica.

2.3 Ecuaciones para determinar la estabilidad en cúmulos

La estabilidad de los cúmulos se analizó mediante las siguientes ecuaciones:

a) Energía de cohesión

La estabilidad relativa de los cúmulos se analizó mediante la energía de cohesión, E_{coh} , definida como:

$$E_{coh} = E_{atom} - \frac{E_{cúmulo}}{n} \quad \text{Ecuación 23}$$

Donde:

$E_{cúmulo}$ es la energía del cúmulo de Pt

n es el número de átomos en el cúmulo

E_{atom} es la energía del átomo de Pt aislado

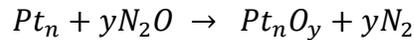
b) Segunda diferencia de energía.

La estabilidad de los cúmulos se puede determinar mediante el cálculo de la segunda diferencia de energía que se realiza de la siguiente manera [25]:

$$\Delta^2 E = [2E(Pt_n) - E(Pt_{n+1}) - E(Pt_{n-1})] \quad \text{Ecuación 24}$$

2.4 Tipos de adsorción

Se considera que la fisisorción es una forma de adsorción que se caracteriza porque la unión se da debido a fuerzas de interacción débiles, además de no presentar energía de activación. Lo contrario ocurre en la quimisorción en la cual se observa la formación de un enlace químico, y sí hay una energía de activación. Adicional a las características anteriores, una manera de diferenciar la fisisorción de la quimisorción es mediante la entalpía de adsorción, si la entalpía se encuentra entre 1.19 kcal/ y 9.56 kcal/mol se dice que es una fisisorción, por otro lado, si la entalpía está entre 9.56 kcal/mol y 191 kcal/mol se trata de una quimisorción. Con el fin de determinar el tipo de adsorción que ocurre entre los cúmulos de Pt y los óxidos de nitrógeno se calculó la energía de adsorción la cual se obtiene de la siguiente forma:



La energía de adsorción para dicha reacción se calcula de la siguiente forma:

$$E_{ads} = [E_{Pt_nO_y} + yE_{N_2}] - [E_{Pt_n} + yE_{N_2O}] \quad \text{Ecuación 25}$$

Donde:

$E_{Pt_nO_y}$: Energía total del complejo.

E_{Pt_n} : Energía del cúmulo aislado.

E_{N_2O} : Energía de la molécula de monóxido de dinitrógeno.

E_{N_2} : Energía de la molécula de nitrógeno.

Capítulo III. Resultados

Inicialmente, se realizó una calibración de la metodología calculando las propiedades estructurales y electrónicas del dímero de Pt, tales como, longitud de enlace (**d**), frecuencia vibracional (**ω**), energía de disociación (**ΔE**) y la energía de enlace (**BE**) a fin de encontrar la mejor combinación de funcional/base con el cual se obtuvieran resultados similares a los experimentales, usando el programa Gaussian 09 [41]. Los funcionales empleados fueron VWN [42], PBE [43], M06 [44], B3LYP [45], M06L [46], PW91 [47] y M11L [48], con los potenciales de *core* efectivo (ECP) LANL2DZ [49], LANL2MB [50] y el de Stuttgart RSC 1997 ECP (también conocido como Stuttgart/Dresden ECP – SDD) [51]. De igual modo, para los óxidos de nitrógeno se probaron los mismos funcionales, pero con funciones de base 6-31G, 6-311G y 6-311++G**.

Para explorar los isómeros configuracionales de los cúmulos de Pt_n (n=3-13) se llevaron a cabo Dinámicas Moleculares de Bohr Oppenheimer empleando el funcional local VWN y el potencial de *core* efectivo LANL2DZ con el software deMon2k [52]. Se realizaron simulaciones de 20,000 pasos a 2 fs, controlando la temperatura con el termostato de Nosé-Hoover a 1000 K.

Una vez obtenida la combinación de funcional/base que mejor describe al sistema, las posibles estructuras de los cúmulos de Pt_n (n=3-13) fueron totalmente optimizadas, sin restricción de la simetría, utilizando el programa Gaussian 09, examinando diferentes multiplicidades (1 hasta 11) que permitieron obtener los confórmeros de mínima energía.

Posteriormente se analizó la reactividad de los cúmulos de platino y los óxidos de nitrógeno con la finalidad de elucidar la interacción entre ambos, para ello se empleó el mapeo de potencial electrostático, el cual muestra la distribución de carga en el sistema y se utiliza para determinar cómo las moléculas interactúan entre sí, además se analizaron parámetros como: el potencial de ionización vertical (VIP), la afinidad electrónica vertical (VEA) y la dureza química (η).

Adicionalmente, se realizó el cálculo de las frecuencias de vibración armónica para garantizar que los reactivos, intermediarios y productos correspondieran a un mínimo real en la superficie de energía potencial (*PES*). Finalmente se realizó el cálculo de la coordenada de reacción intrínseca (*IRC*, por sus siglas en inglés) con el objetivo de garantizar que cada estado de transición conecte correctamente los reactivos y productos a través de uno o más estados de transición [53]. Todo lo anterior permitirá concluir si se llevan a cabo fisiorciones o quimisorciones.

3.1 Estructura y reactividad de los cúmulos de Pt_n

En este apartado se presenta inicialmente la calibración de metodología con el dímero de platino, posteriormente, el estudio conformacional para los cúmulos de platino de 3 átomos hasta 13, y en un último apartado se realiza el análisis de estabilidad y reactividad de los cúmulos.

Dímero de Pt_2

La calibración de la metodología se realizó con la optimización del dímero de Pt empleando diferentes funcionales desde locales hasta híbridos (VWN, PBE, M06, B3LYP, M06L, PW91 y M11), con los potenciales de *core* efectivo (ECP) LANL2DZ, LANL2MB y SDD. De los resultados de la optimización se puede observar (Tabla 1) que la combinación de la base LANL2DZ con los diferentes funcionales muestran la menor diferencia promedio (0.03 Å) en la distancia de enlace, respecto a LANL2MB y SDD en combinación con los diferentes funcionales los cuales mostraron una diferencia promedio de 0.1 Å. Además, las bases LANL2MB y SDD muestran la mayor diferencia en el valor de la frecuencia vibracional de 47 cm^{-1} en promedio, siendo la base LANL2DZ la que muestra los valores más cercanos al experimental. Por otra parte, la combinación VWN/LANL2DZ presentó el valor más lejano respecto al valor experimental de la energía de disociación, en contraste, la combinación B3LYP/LANL2DZ predice los mejores resultados respecto al valor experimental [54].

Los resultados obtenidos con la combinación B3LYP/LANL2DZ para el dímero son: distancia de enlace Pt–Pt de 2.38 Å, con una energía de disociación de 60.75 kcal/mol, frecuencia vibracional de 234.7 cm⁻¹ y energía de enlace igual a 30.37 kcal/mol; estos resultados concuerdan con los datos teóricos y experimentales de la literatura [55,56] que son **d**=2.34 Å, **ΔE**=72.41 kcal/mol, **ω**=259.4 cm⁻¹ y **BE**= 41.51 kcal/mol.

Cabe resaltar que la multiplicidad encontrada para el dímero es de un estado triplete con una diferencia energética de 22.17 kcal/mol respecto al estado singulete.

Tabla 1. Calibración de la metodología utilizando el dímero de Pt.

FUNCIONAL	BASE	d (Å)	ΔE (kcal/mol)	ω (cm⁻¹)	BE (kcal/mol)
B3LYP	LANL2DZ	2.38	60.75	234.7	30.37
M06		2.40	68.65	221.3	34.33
M06L		2.38	76.26	231.4	38.13
M11L		2.41	60.78	207.3	30.39
PBE		2.37	80.74	232.0	40.37
PW91		2.37	81.95	232.8	40.97
VWN		2.33	105.34	254.8	52.67
B3LYP		LANL2MB	2.44	45.45	213.6
M06	2.46		114.57	209.5	57.28
M06L	2.45		63.43	214.7	31.72
M11L	2.46		54.36	197.3	27.18
PBE	2.44		65.57	209.3	32.78
PW91	2.44		66.11	210.1	33.05
VWN	2.39		85.71	229.7	42.85
B3LYP	SDD		2.44	58.12	213.6
M06		2.46	65.15	209.5	32.57
M06L		2.45	70.53	214.7	35.26
M11L		2.46	59.00	197.3	29.50
PBE		2.44	78.64	209.3	39.32
PW91		2.44	79.21	210.1	39.60
VWN		2.39	100.76	229.7	50.38
Experimental		-	2.34	72.41	259.4

Seleccionada la metodología, se realizó la optimización de los cúmulos en cuestión. Así, primero se realizó la búsqueda estocástica de los posibles conformeros e isómeros configuracionales de Pt_n (n=3-13) mediante Dinámicas Moleculares de Bohr-

Oppenheimer a 1000 K con el programa deMon2K, (ver Figura 1 y 2), partiendo de una geometría lineal para cada cúmulo, con el fin de obtener diferentes conformaciones.

En una etapa posterior, a partir de las geometrías propuestas mediante las dinámicas moleculares se realizó una optimización de geometría con el funcional B3LYP y la base pseudopotencial ECP LANL2DZ, el cual permite reemplazar los 60 electrones de la capa más interna del átomo de platino por un potencial efectivo mientras que los 18 electrones de valencia restantes se incluyen implícitamente en el cálculo usando una base doble zeta.

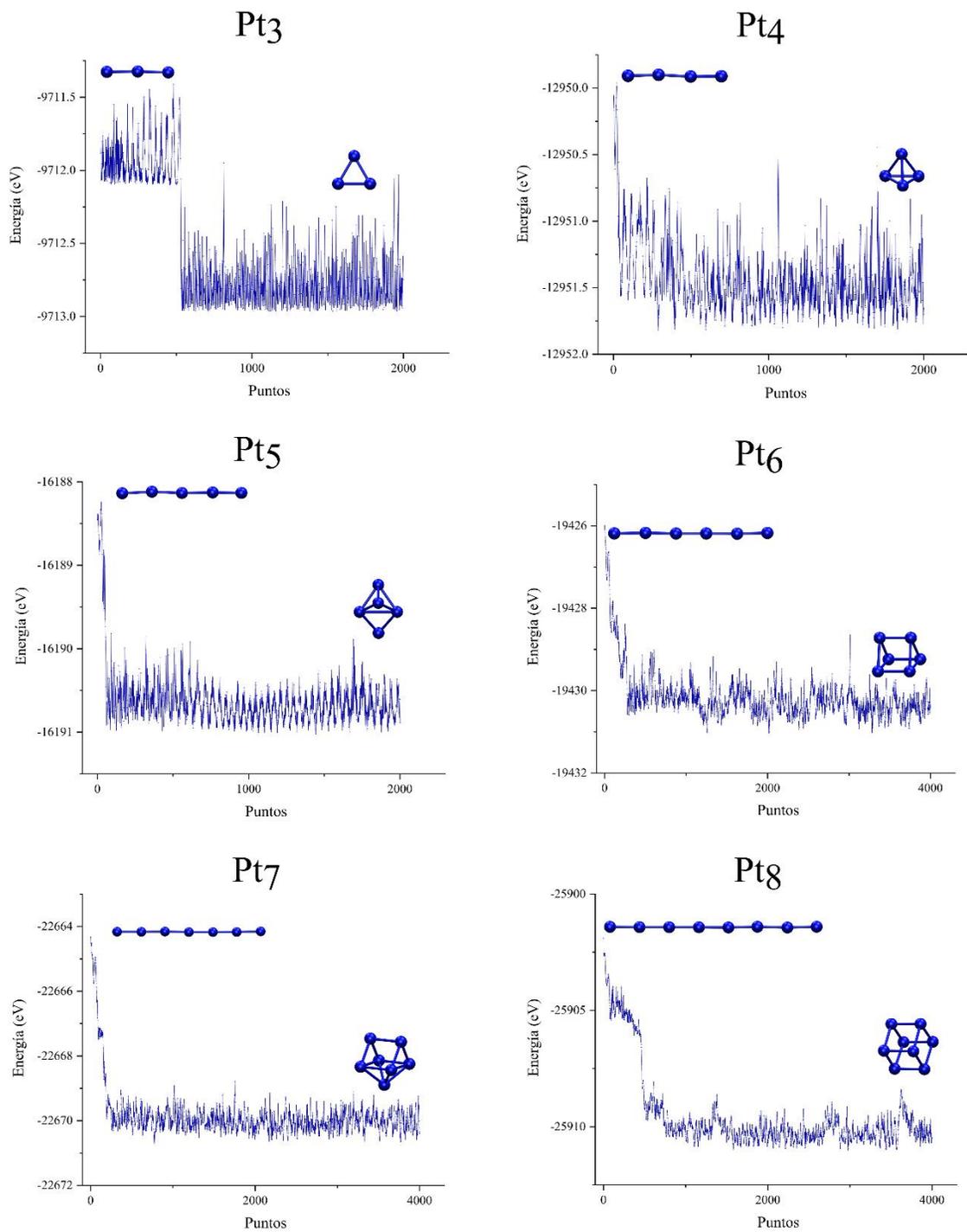


Figura 1. Dinámicas moleculares Pt_n ($n=3-8$), obtenidas con *demon2k*.

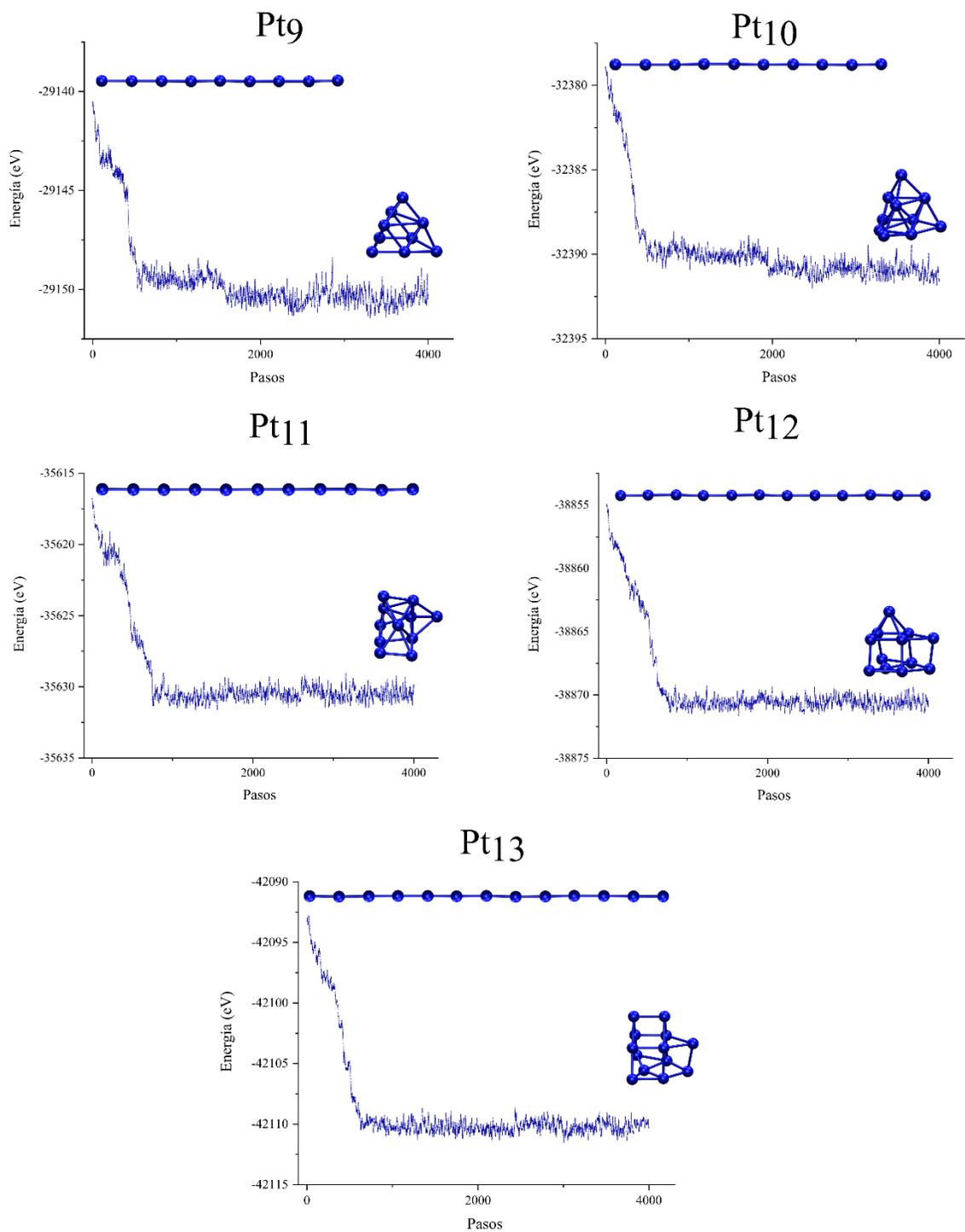


Figura 2. Dinámicas moleculares Pt_n ($n=9-13$), obtenidas con *demon2k*.

c) Cúmulos de Pt_n (n=3-13)

Se analizaron los posibles conformeros e isómeros configuracionales para el cúmulo de Pt₃ (Figura 3), considerando las multiplicidades; singulete y triplete. Para el estado singulete se localizaron dos estructuras, la primera es el estado basal con geometría de triángulo equilátero, distancias de enlace de 2.52 Å, la segunda geometría se localiza a 35.02 kcal/mol respecto al estado basal con geometría angular y distancias de enlace Pt–Pt de 2.42 Å. Por otro lado, para el estado triplete se encontraron dos geometrías, la primera fue un triángulo isósceles localizado a 11.79 kcal/mol respecto al estado basal y distancias de enlace de 2.48 Å y 2.63 Å, la segunda fue una geometría lineal con distancias de enlace de 2.42 Å y 2.38 Å, localizado a 34.42 kcal/mol con respecto al estado basal. Estos resultados son similares a los obtenidos por Heredia *et al.*, que reportan un triángulo equilátero como la geometría más estable para el cúmulo de Pt₃ con multiplicidad de singulete y distancias de enlace de 2.50 Å [57].

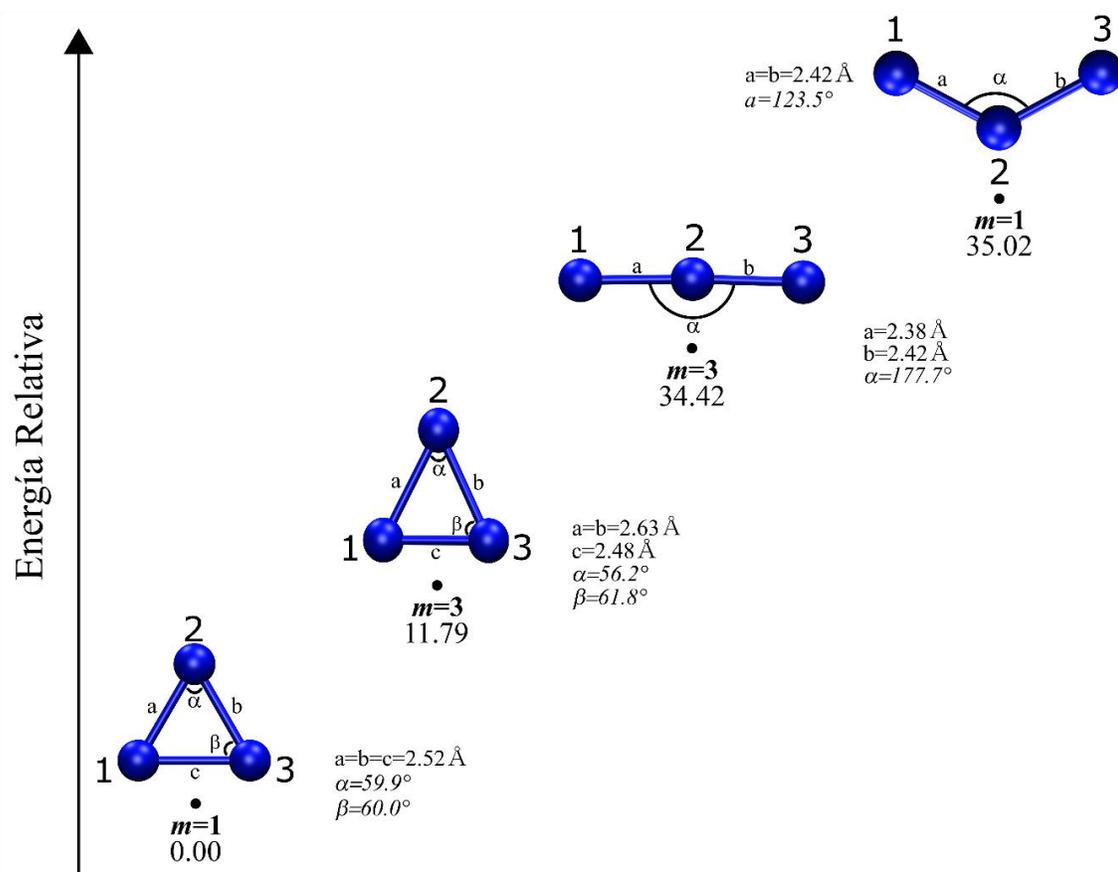


Figura 3. Conformeros e isómeros configuracionales de Pt₃ con multiplicidades y energías relativa, calculados con B3LYP/LANL2DZ.

Por otro lado, para el cúmulo de Pt₄ se encontraron cuatro estructuras de mínima energía dos conformeros y dos isómeros conformacionales como se muestran en la Figura 4. El estado basal fue un triplete con geometría de tetraedro distorsionado, con longitudes de enlace promedio de 2.63 Å. Los siguientes cúmulos se localizaron a 7.89, 10.86 y 16.84 kcal/mol, con multiplicidades de singulete, triplete y quintuplete, con geometrías de romboide doblado, romboide y triangular con un átomo apical, respectivamente. Cabe resaltar que el tetraedro obtenido es similar al que reportan otros autores [57,58], con longitudes de enlace de 2.61 Å y multiplicidad de triplete.

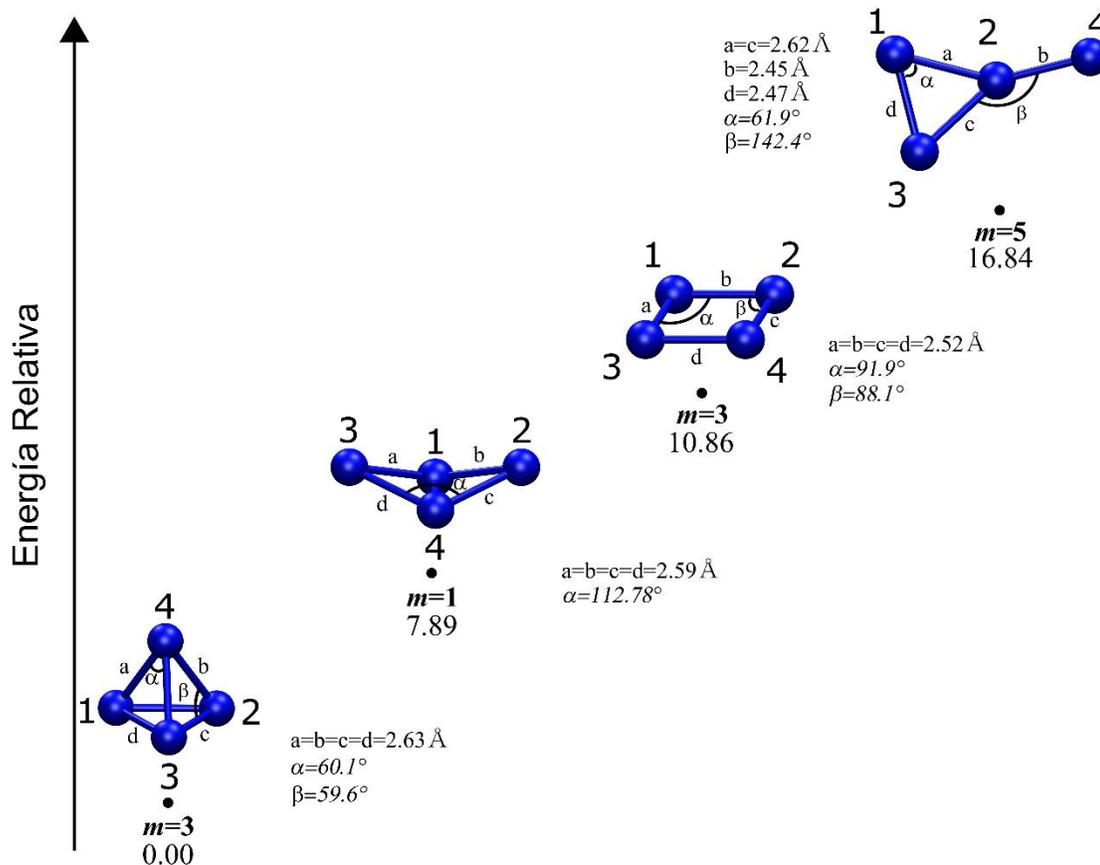


Figura 4. Conformeros e isómeros configuracionales de Pt₄, con multiplicidades y energías relativas calculados con B3LYP/LANL2DZ.

Por lo que se refiere al cúmulo de Pt₅ (Figura 5) se presentan 4 de las nueve configuraciones encontrados; el estado basal muestra una geometría de pirámide triangular con un átomo apical, longitudes de enlace de 2.6 a 3.0 Å, multiplicidad de quintuplete. Los siguientes tres isómeros configuracionales están a 2.90, 3.48 y 6.14 kcal/mol con respecto al estado basal, con multiplicidades de septuplete y quintuplete, sus geometrías son pirámide de base cuadrada, bipirámide de base triangular y romboide con un átomo apical, respectivamente. Las estructuras restantes están entre 7.16 y 13.74 kcal/mol. El estado basal quintuplete para el cúmulo de Pt₅ está en acuerdo con lo que se reporta en la literatura [57].

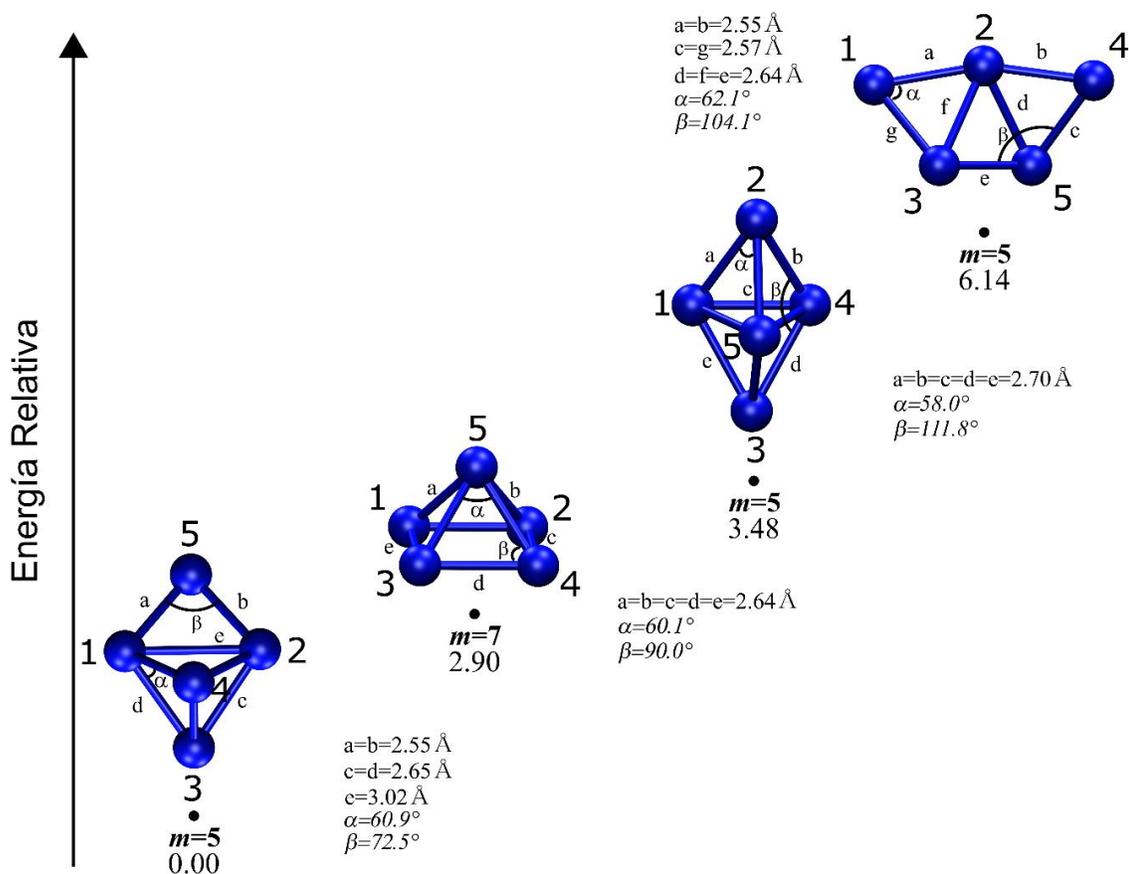
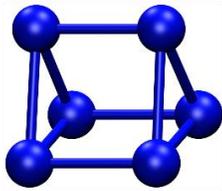


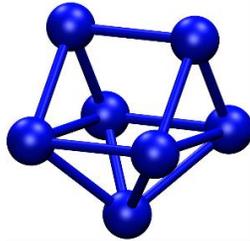
Figura 5. Isómeros configuracionales de Pt_5 con multiplicidades y energías relativas calculados con B3LYP/LANL2DZ.

En general, al aumentar el número de átomos en el cúmulo incrementa el número de conformeros e isómeros configuracionales. En la Figura 6 se presentan sólo los isómeros configuracionales más estables para los cúmulos de Pt_6 a Pt_{13} . El cúmulo de Pt_6 presenta geometría de prisma triangular, distancias de enlace 2.5 a 2.6 Å, con multiplicidad de sextuplete, esta geometría coincide con la reportada en otros estudios [59,60]. El cúmulo de Pt_7 presenta multiplicidad de nonete además de una geometría de pirámide de base triangular con un apice en una cara rectangular y distancias de enlace Pt–Pt de 2.6 Å, siendo similar a la que reporta Tian *et al.* [61] El cúmulo de Pt_8 presenta geometría de cubo con distancias de enlace 2.6 Å, multiplicidad de nonete similar a la que se reporta en la literatura [57,62]. Por otro lado, los cúmulos de Pt_9 y Pt_{10} presentan una geometría cercana a la tetraédrica y distancias de enlace 2.6 a 3.1 Å, la multiplicidad de Pt_9 fue un

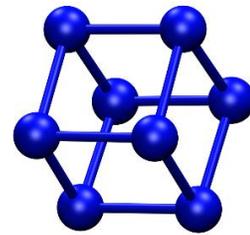
sextuplete y la multiplicidad del cúmulo de Pt₁₀ fue un nonete. Estos conformeros fueron reportados anteriormente, con la misma multiplicidad por Li, R. *et. al.* [63] Finalmente, los cúmulos estables de Pt₁₁, Pt₁₂ y Pt₁₃ tienen multiplicidad de triplete; además estos cúmulos tiene una geometría altamente desordenada con distancias de enlace de 2.6 a 3.0 Å. Estos resultados concuerdan con lo reportado por Fung, V. *et. al.* [64]



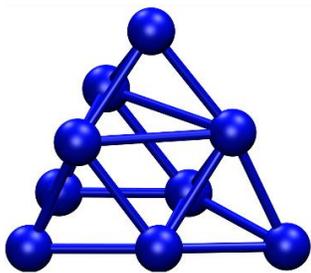
Pt₆
m=7



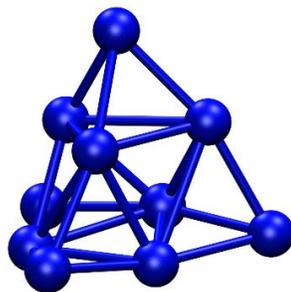
Pt₇
m=9



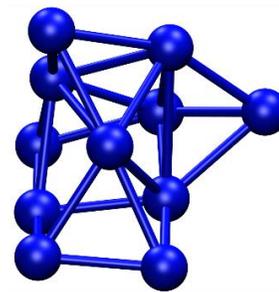
Pt₈
m=9



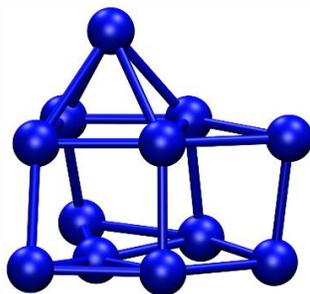
Pt₉
m=7



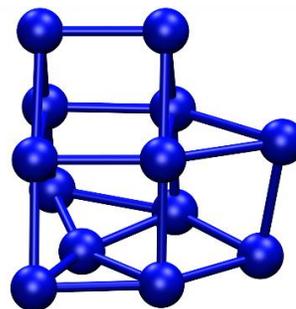
Pt₁₀
m=9



Pt₁₁
m=3



Pt₁₂
m=3



Pt₁₃
m=3

Figura 6. Cúmulos de Pt_n (n=6-13) optimizados con B3LYP / LANL2DZ.

3.2 Estabilidad y reactividad de los cúmulos de Pt_n

3.2.1. Estabilidad

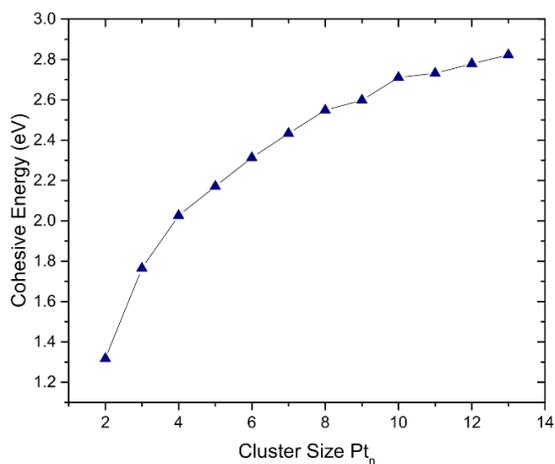
El estudio de la estabilidad de los cúmulos se estudió mediante el uso de distintos criterios; el primero consistió en analizar la energía de cohesión contra el tamaño de cúmulo, como se observa en la Figura 7(a). La tendencia de los datos indica que la energía de cohesión se incrementa gradualmente con el tamaño del cúmulo hasta Pt₁₀; posterior a esto, la dependencia del tamaño es menos pronunciada, lo cual sugiere que la estabilidad del cúmulo aumenta al incrementar el número de átomos, además esto indica que la energía de enlace se aproxima a la energía de enlace del platino cristalino [57].

Por otra parte, se realizó el gráfico de E_{coh} vs $n^{-1/3}$ como un segundo criterio para determinar la estabilidad relativa de los cúmulos de Pt en la cual se puede observar que el cúmulo de Pt₁₀ exhibe una energía de cohesión más alta (Figura 7(b)) la cual es asociada a que este cúmulo es más estable. Estos resultados muestran que al incrementar el número de átomos aumenta la energía de cohesión.

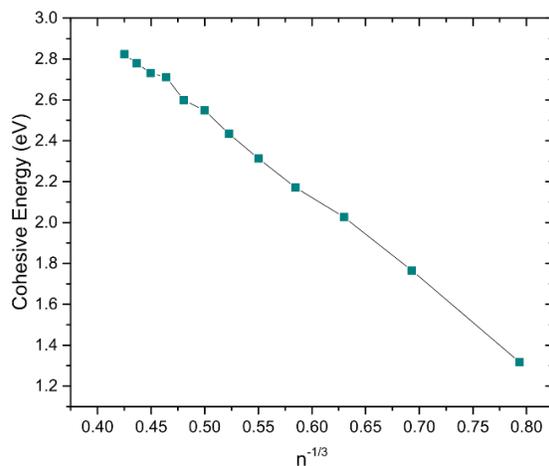
Un tercer criterio consistió en el análisis de la segunda diferencia de energía (Δ^2E) a fin de determinar la estabilidad relativa de los cúmulos de Pt [Figura 7(c)]. En esta grafica se puede apreciar que los valores altos de Δ^2E indican que los cúmulos impares (Pt_n con n=impar) son más reactivos que los cúmulos pares (Pt_n con n=par.)

Finalmente, un último criterio a considerar es la diferencia de energía LUMO-HOMO ($\Delta E = (E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}})$) según la cual el cúmulo más reactivo es el que tiene la diferencia más pequeña, mientras que el cúmulo más estable es el que presenta la diferencia más grande. La Figura 7 (d), muestra que ΔE es muy sensible al tamaño y varía con el tamaño de los cúmulos. Por ejemplo, los cúmulos de Pt_n (n= 3, 7, 8 y 10) muestran valores de ΔE en un intervalo de 2.30–2.87 eV, del cual el Pt₁₀ presenta el valor más alto; mientras que los cúmulos de Pt_n (n= 9, 13, 6, 12, 5, 11 y 4) tienen valores en un intervalo de 1.30–1.70 eV de los cuales el Pt₉ presenta el valor más bajo, siendo este el cúmulo más

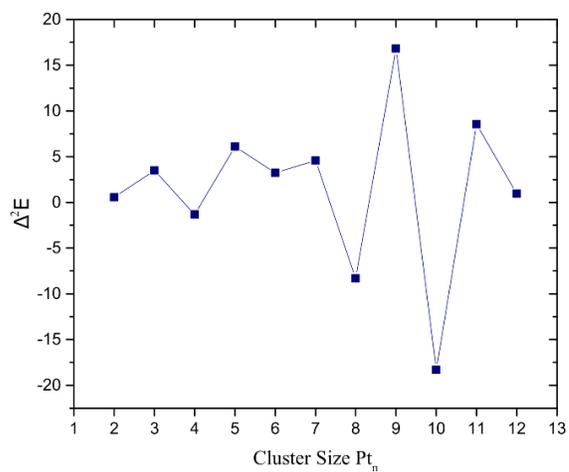
reactivo de los sistemas estudiados [65]. Los resultados obtenidos están en concordancia con la segunda diferencia de energía (Δ^2E).



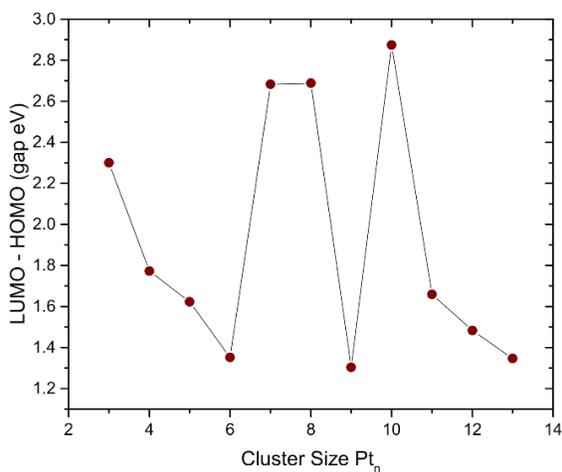
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 7. Estabilidad de cúmulos de Pt_n .

3.2.2. Reactividad

Las isosuperficies de los orbitales moleculares (Figura 8) permiten identificar la distribución de los sitios reactivos en los cúmulos, observando de manera general, que los átomos externos son los más reactivos; además, en los vértices de los cúmulos se aprecian orbitales atómicos del tipo “*d*”.

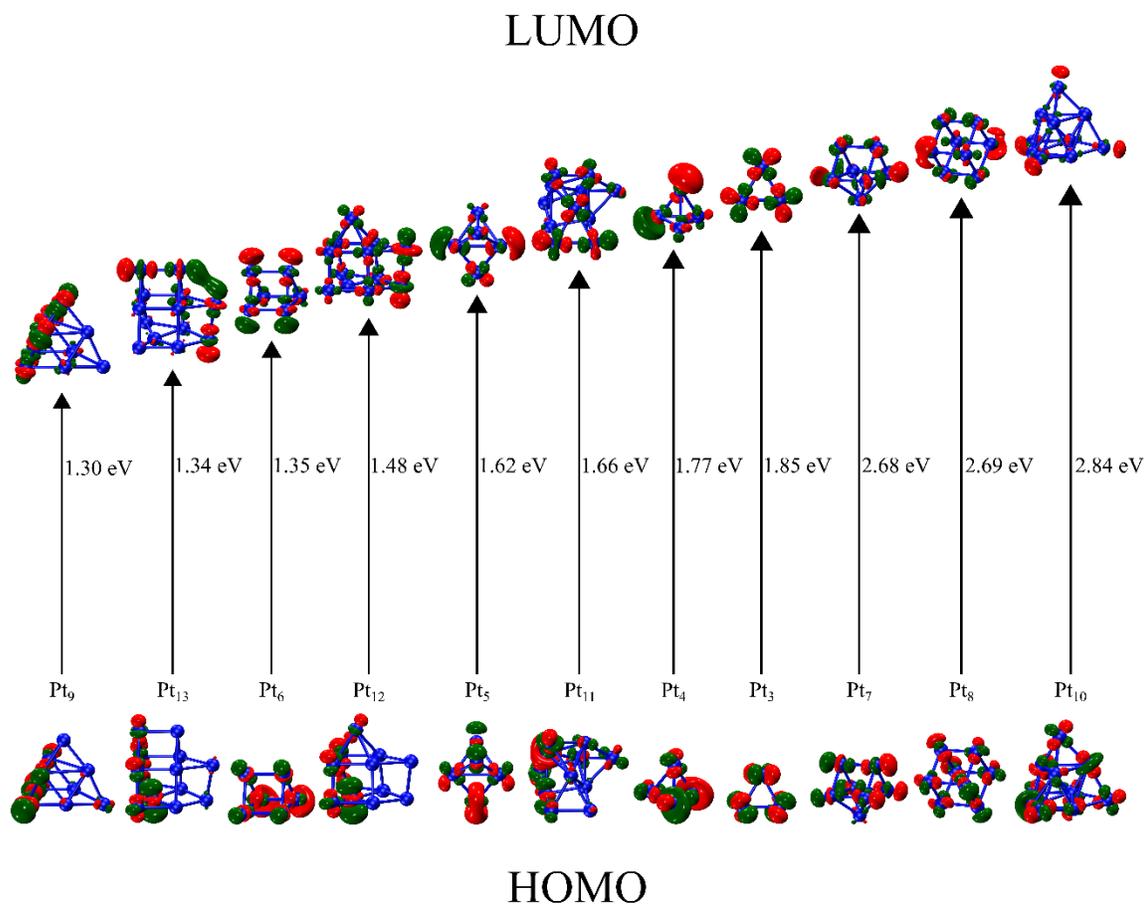


Figura 8. Isosuperficies de los orbitales moleculares HOMO, LUMO, de los cúmulos de Pt_n (n=3-13), con un isovalor de superficie de 0.05 eV.

Otro parámetro de análisis considerado es el mapeo de potencial electrostático (MPE) sobre la densidad electrónica, el cual permite visualizar la distribución de los electrones en una molécula. Conforme al código de colores seleccionado, el color rojo muestra una mayor densidad electrónica e indica los sitios nucleofílicos de una molécula [66], mientras

que las zonas de color azul corresponden a una población menor de electrones caracterizados como sitios electrofílicos.

En la

Figura 9 se puede observar que los cúmulos pequeños (Pt₃, Pt₄ y Pt₅) presentan una zona de mayor densidad electrónica (roja) localizada en las caras trinagulares y en los vertices de estos cúmulos se observa un color azul caracteristico de los sitios electrofílicos, mientras que para el cúmulo de Pt₆ la densidad electrónica se localiza en uno de los vertices de la base del prisma triangular. Por otra parte, en los cúmulos de Pt₇, Pt₈, Pt₉, Pt₁₀, Pt₁₁ y Pt₁₂ la zona de mayor densidad electrónica se encuentra en alguna de las caras de los cúmulos. En efecto, la zona con menor densidad electrónica de todos los cúmulos se localiza en los vértices cabe destacar que la mayoría de estas zonas pertenecen a los átomos con menos enlaces, es decir, a átomos no saturados.

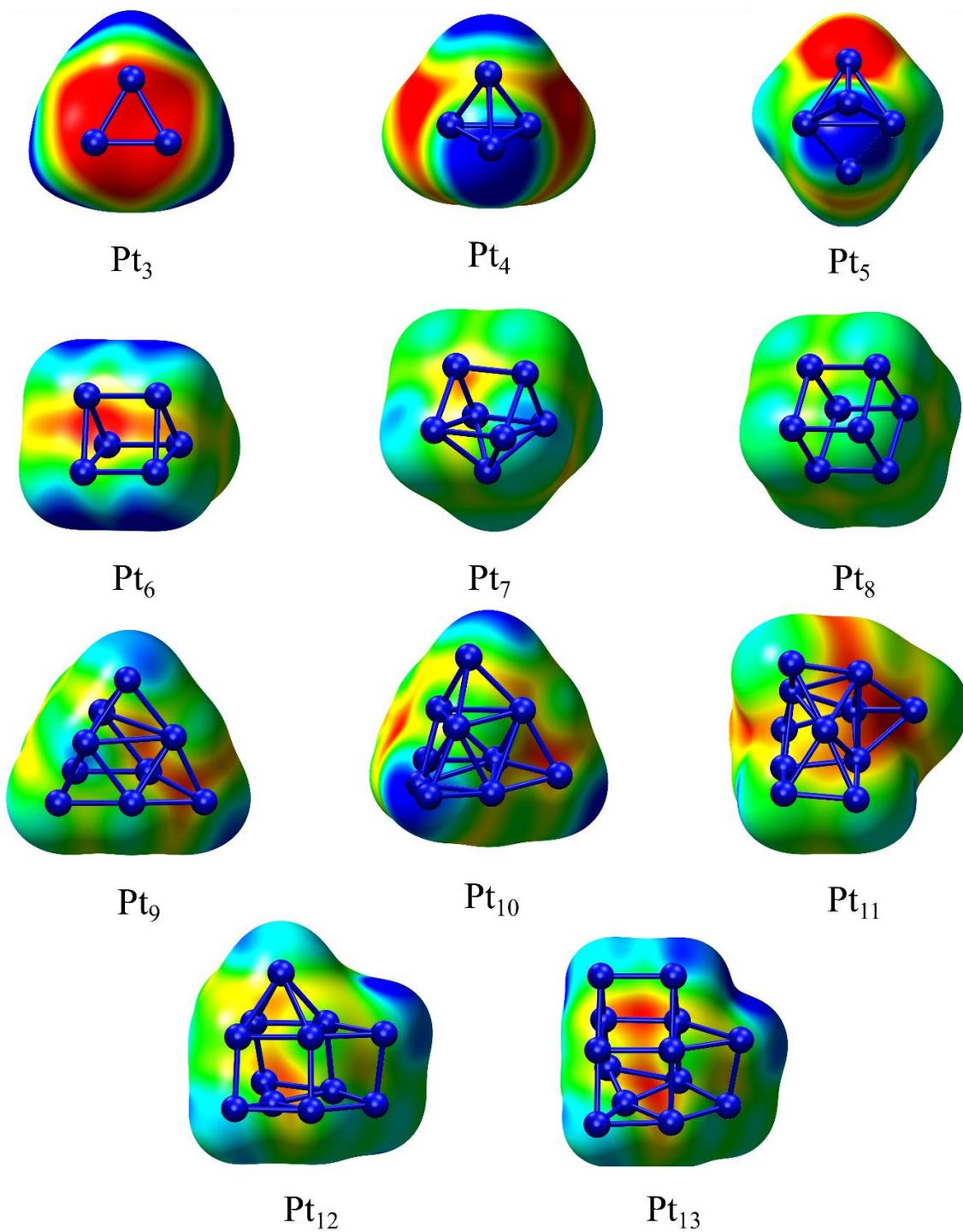
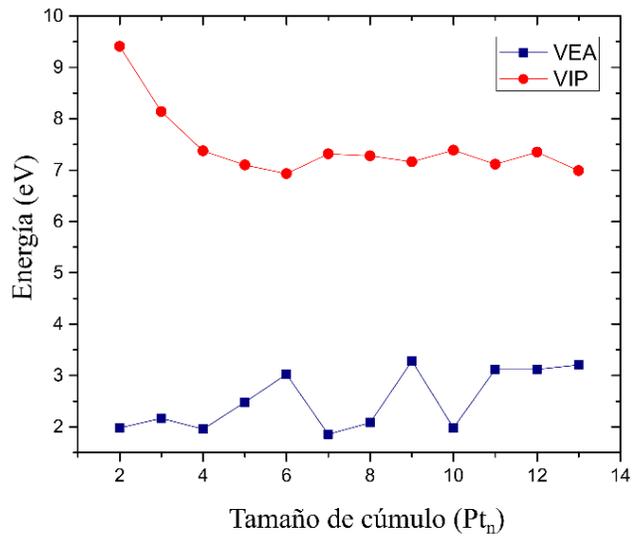


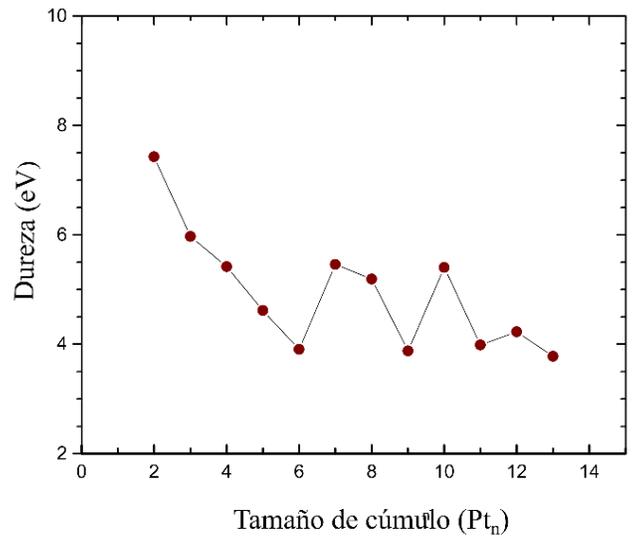
Figura 9. MEP de cúmulos de Pt_n ($n=3-13$) en un rango de $-1.9 \cdot 10^{-2}$ a $2.5 \cdot 10^{-2}$.

Por otra parte, la reactividad de los cúmulos se analizó con las propiedades químicas: afinidad electrónica vertical (VEA) y potencial de ionización vertical (VIP); cuya relevancia reside en que reflejan la evolución del tamaño de una estructura electrónica. En la Figura 10(a) se observa que los valores obtenidos de VIP disminuyen conforme el tamaño del cúmulo aumenta, lo que implica que cúmulos de platino grandes exhibirán un alto carácter metálico y pueden perder fácilmente un electrón en comparación con los cúmulos pequeños. Por otro lado, los valores calculados de VEA fueron más bajos que los valores de VIP, lo cual indica que los cúmulos calculados pueden aceptar fácilmente un electrón.

De igual manera, la dureza química es una propiedad que permite caracterizar la estabilidad relativa de las moléculas; aquellas que tienen valores elevados de dureza se consideran menos reactivas y por lo tanto más estables. Para el caso de la Figura 10(b) se puede observar que los cúmulos Pt_n ($n= 2, 7, 8$ y 10) muestran valores de dureza más grandes en comparación con los demás cúmulos por lo cual se puede decir que son estables. Cabe destacar que esto concuerda con los datos previamente presentados, corroborando que el cúmulo de Pt_{10} es el más estable del conjunto de sistemas estudiados en este trabajo. Por otro lado, los cúmulos de Pt_n ($n= 6, 9, 11$ y 13) presentan los valores más bajos de dureza lo cual indica que estos cúmulos son reactivos, confirmado la afirmación hecha en párrafos previos de que el cúmulo de Pt_9 es el más reactivo.



(a)



(b)

Figura 10. Gráficas de a) energías (VEA y VIP) vs. el tamaño del cúmulo y b) dureza vs tamaño de cúmulo, ambas en eV.

3.3 Estructura, estabilidad y reactividad de óxidos de nitrógeno

En este apartado se presenta primero la calibración de metodología y como consecuencia de ésta, el estudio estructural, así como el análisis de estabilidad y reactividad de los tres óxidos; N₂O, NO y NO₂.

3.3.1 Calibración de metodología y estudio estructural.

En lo referente a la calibración de la metodología de los óxidos de nitrógeno, se efectuó con el monóxido de dinitrógeno, empleando diferentes funcionales y bases (Tabla 2). En general para todas las combinaciones funcional/base los resultados muestran valores cercanos al experimental, sin embargo, la combinación que mejor se aproxima a los valores reportados de la literatura fue B3LYP/6-311++G** con valores de longitudes del enlace N–N y N–O $d=1.145$ y 1.229 \AA respectivamente, frecuencias vibracionales $\omega=459, 1194, 2168 \text{ cm}^{-1}$. Estos resultados concuerdan con los datos experimentales reportados en la literatura [67].

Tabla 2. Calibración de la metodología utilizando el monóxido de dinitrógeno.

Funcional	Base	ω (cm^{-1})			d (NN) (Å)	d (NO) (Å)
B3LYP	6-31G	455	1210	2192	1.149	1.225
M06		454	1264	2233	1.148	1.214
M06L		492	1242	2201	1.158	1.219
M11L		471	1271	2252	1.138	1.200
PBE		459	1201	2139	1.166	1.229
PW91		457	1200	2138	1.165	1.228
VWN		475	1260	2227	1.158	1.212
B3LYP	6-311G	580	1326	2343	1.125	1.185
M06		611	1386	2414	1.123	1.173
M06L		604	1360	2382	1.133	1.179
M11L		614	1424	2472	1.114	1.157
PBE		563	1301	2285	1.141	1.190
PW91		563	1299	2283	1.140	1.190
VWN		587	1356	2371	1.132	1.176
B3LYP	6-311++G(d,p)	459	1194	2168	1.145	1.229
M06		466	1245	2218	1.141	1.121
M06L		485	1231	2189	1.154	1.221
M11L		465	1282	2272	1.134	1.198
PBE		461	1187	2120	1.162	1.232
PW91		460	1184	2118	1.161	1.231
VWN		482	1240	2201	1.152	1.215
Experimental	-	596	1298	2282	1.127	1.185

3.3.2 Estructura, estabilidad y reactividad de los óxidos de nitrógeno

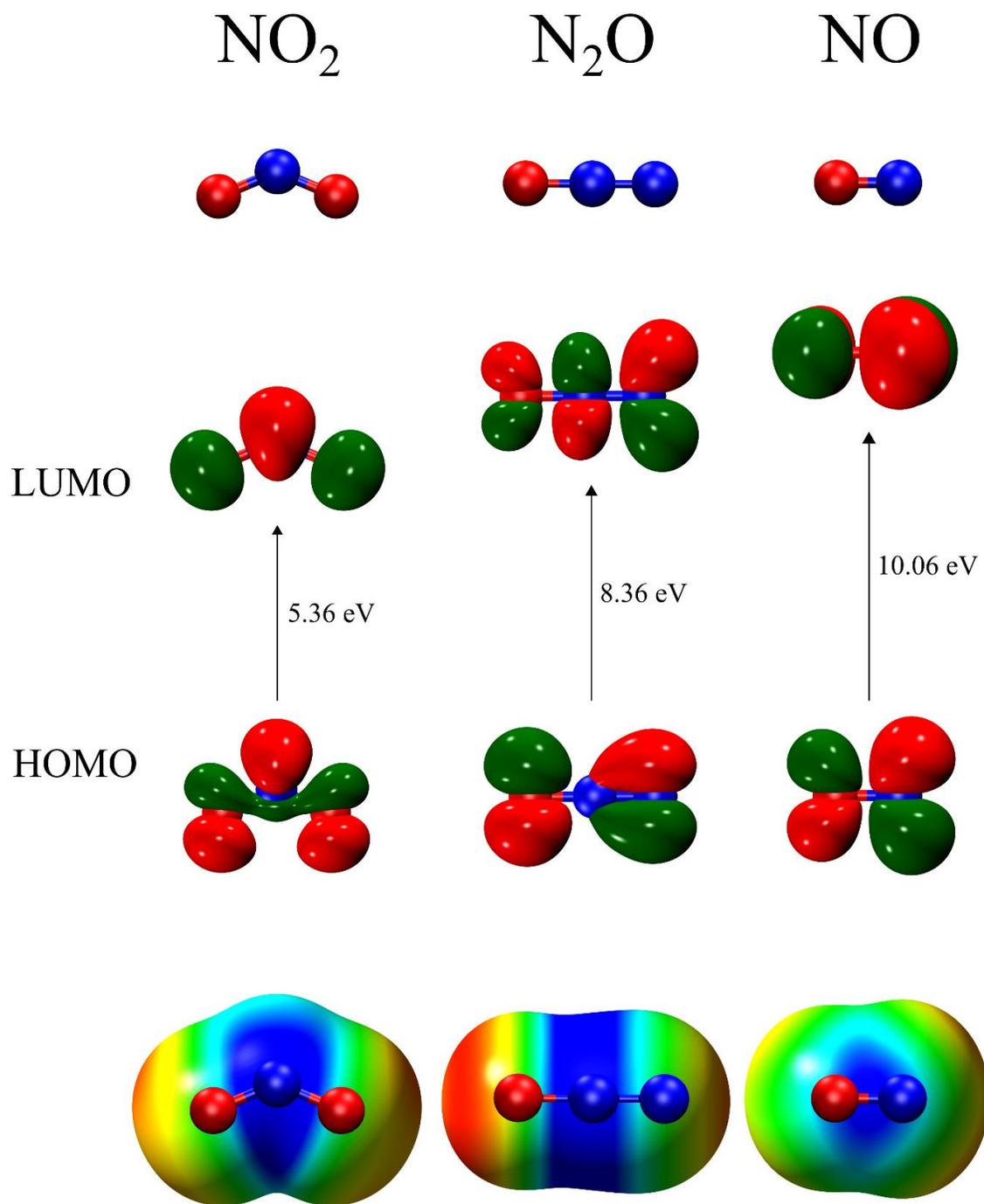
El estudio de reactividad de los óxidos de nitrógeno (N_2O , NO y NO_2) se realizó de manera análoga al análisis de reactividad de los cúmulos.

Una vez seleccionados el funcional y la base, los otros dos óxidos se optimizaron de igual manera, para los cuales se observaron distancias de enlace N–N y N–O del monóxido de dinitrógeno (N_2O) con una multiplicidad de singulete de 1.15 y 1.22 Å , respectivamente; el ángulo de enlace N–N–O fue de aproximadamente 180° , es decir una geometría lineal, con frecuencias vibracionales de 634, 1159 y 2120 cm^{-1} . Estos valores son similares a los que reporta Striling, A. y colaboradores [68] con distancias

de enlace N–N y N–O de 1.127, 1.185 Å respectivamente y frecuencias vibracionales de 596, 1298 y 2282 cm^{-1} . Por otra parte, para el dióxido de nitrógeno (NO_2), con multiplicidad de doblete, las distancias de enlace N–O fueron de 1.19 Å, con un ángulo de enlace de 134.4°, geometría angular, con frecuencias vibracionales de 764, 1391 y 1701 cm^{-1} . Los valores obtenidos también están en acuerdo con el reportado por Striling *et al.*[68], con distancias de enlace de 1.194 Å y frecuencias vibracionales de 760, 1353 y 1671 cm^{-1} . Por otra parte, para el monóxido de nitrógeno (NO) se obtuvo una distancia de enlace N–O de 1.15 Å con multiplicidad de doblete y una frecuencia vibracional de 1979 cm^{-1} . Estos valores son semejantes a los obtenidos en la literatura [68]. En general, los resultados obtenidos muestran que no hay una diferencia significativa entre los datos experimentales y los obtenidos con los cálculos DFT.

Las propiedades electrónicas HOMO, LUMO, *gap* y el mapeo de potencial electrostático (MEP) para estos sistemas se muestran en la Figura 11. En primer lugar se aprecia que el valor de *gap* más grande corresponde al óxido de nitrógeno (NO) con un valor de 10.06 eV, indicando una susceptibilidad hacia ataques electrofílicos. Mientras que el dióxido de nitrógeno (NO_2) tiene un valor de *gap* de 5.36 eV indicativo de una susceptibilidad hacia ataques nucleofílicos. Finalmente, estos valores indican que el orden de reactividad de mayor a menor es: $\text{NO}_2 > \text{N}_2\text{O} > \text{NO}$.

El mapeo de potencial electrostático (Figura 11) muestra un potencial negativo en los átomos de oxígeno e indica que los sitios nucleofílicos se encuentran en los extremos de las moléculas. Las zonas de color azul e indican una población menor de electrones caracterizados como sitios electrofílicos, localizados al centro de las moléculas.



*Figura 11. Óxidos de nitrógeno optimizados con B3LYP/6-311G**, orbitales moleculares y mapeo de potencial electrostático.*

Por otra parte, la afinidad electrónica vertical (VEA), que es la capacidad de atraer un electrón, es igual a 0.094, 0.34 y 0.37 eV para N₂O, NO₂ y NO, respectivamente, indicando que el NO es la especie con mayor capacidad para alojar un electrón. Además, el potencial de ionización vertical (VIP) tiene valores de 12.91, 13.02 y 16.80 eV para N₂O, NO₂ y NO, respectivamente; indicando que el NO₂ es la especie más reactiva en los sistemas estudiados. Por otro lado, considerando los valores de dureza química de 6.41, 6.34 y 8.21 eV para N₂O, NO₂ y NO, respectivamente, la especie menos reactiva sería NO, ya que valores de dureza elevados corresponden a la especie menos reactiva, lo cual concuerda con los resultados obtenidos de *gap* y con los reportes previos [65].

Capítulo IV. Interacción Cúmulos-Óxidos

4.1 Interacción de Pt₃ con N₂O

Todas las trayectorias de reacción descritas en este apartado se describen en términos de cambios de energía de reacción ΔE , que incluyen corrección por energía de punto cero (ZPE) y la energía de reacción ΔE_{R-P} que se calcula como la diferencia de energía total entre el reactivo y el producto obtenido.

Inicialmente, para analizar la reactividad química de los cúmulos de platino, realizamos la interacción con una molécula de N₂O considerando dos posibles sitios de reacción el primero por el átomo de oxígeno y el segundo por el átomo de nitrógeno. Las rutas de reacción se muestran en la Figura 12, donde se puede observar que existen dos posibilidades para obtener nitrógeno. La primera ruta de reacción para obtener nitrógeno N₂ involucra 3 pasos, el primero forma un intermediario Int_{1a} entre el cúmulo de platino y el átomo de oxígeno con una distancia Pt–O de 2.38 Å con una energía de –5.24 kcal/mol. El segundo paso es un estado de transición con una energía de activación de 18.70 kcal/mol con respecto al intermediario 1a, con una frecuencia vibracional de –773 cm⁻¹, en este paso podemos apreciar que la distancia de enlace Pt–O se hace ligeramente más corta con un valor de 1.97 Å y la distancia O–N incrementa 0.27 Å del intermediario al estado de transición. El último paso de esta ruta es el desprendimiento de nitrógeno con un valor energético de –26.89 kcal/mol entre los reactivos y el producto.

La segunda trayectoria de reacción ocurre cuando el cúmulo de platino interacciona con el nitrógeno formado el intermediario Int_{1b} que se localiza a –15.87 kcal/mol, las distancias de enlace Pt–N, N=N y O–N en este intermediario fueron de 2.02, 1.13 y 1.19 Å respectivamente. El segundo paso involucra un estado de transición con una energía de activación de 14.55 kcal/mol entre el intermediario 1b y el TS1b, este estado de transición forma un ciclo de cinco miembros entre la molécula y el cúmulo como se puede observar en la Figura 12, las distancias de enlace Pt–N y Pt–O fueron de 2.10 y

2.51 Å respectivamente. El intermediario Int_{2b} está muy cerca energéticamente donde solo se puede apreciar un reacomodó en el ciclo de cinco miembros para llegar a un estado de transición con una energía de activación de 8.25 kcal/mol, las distancias de enlace Pt–N y Pt–O fueron de 1.90 y 1.86 Å, mientras que la distancia O–N incremento de 1.13 a 1.72 Å indicativo de la ruptura de este enlace en el intermediario Int_{3b} que se localizó a –45.28 kcal/mol, este cúmulo muestra distancias Pt–N y Pt–O de 1.98 y 1.75 Å respectivamente. Para la liberación de nitrógeno se llega al mismo intermediario de –26.98 kcal/mol donde la diferencia energética entre el intermediario 3 y el producto involucra una energía de 18.42 kcal/mol en esta segunda trayectoria. Es importante señalar que en algunos autores solo muestran la interacción por el átomo de nitrógeno [21] y las barreras energéticas son diferentes a las mostradas para este cúmulo, este efecto puede involucrar el tamaño de cúmulo, el efecto de la base y el funcional empleado. Además, es importante señalar que el mecanismo **b** produce un complejo (Int_{3b}) estable donde la interacción nitrógeno–metal no permite recuperar el catalizador.

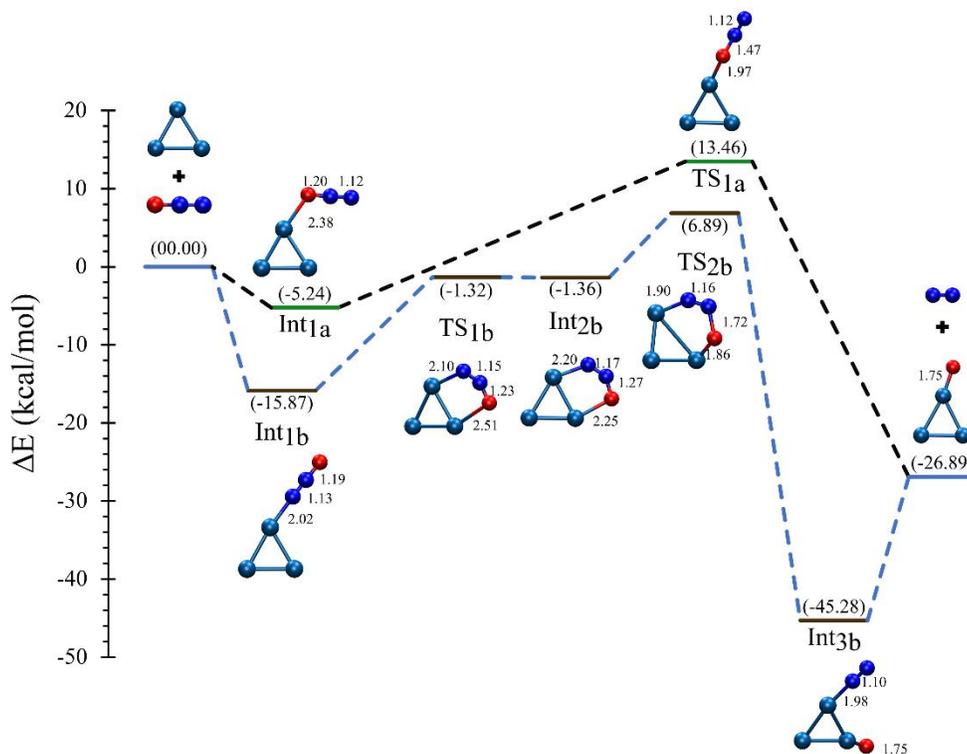


Figura 12. Mecanismo de reacción para el cúmulo de Pt_3 con N_2O , con distancias de enlace en Å, obtenido con B3LYP

4.2 Interacción de Pt_3 con tres moléculas de N_2O

Inicialmente se realizó la adsorción de la primer molécula de N_2O en el cúmulo de Pt_3 obteniendo el primer paso de la reacción, este primer paso tiene un valor de -26.89 kcal/mol con un estado de transición TS_1 que se localizó a 18.70 kcal/mol por encima del primer intermediario. El estado de transición TS_1 presentó una distancia de enlace Pt–O de 1.97 , O–N de 1.47 y N=N de 1.12 Å con una frecuencia vibracional imaginaria de -773 cm^{-1} . Esta primera etapa disocia el enlace O–N para formar N_2 y el complejo Pt_3 –O con una distancia Pt–O de 1.75 Å y es favorable energéticamente, como se

observa en el perfil de reacción de la Figura 13. El estado de transición implica la adsorción de la molécula de N_2O a través del átomo de O. Es importante resaltar que no se produce ningún enlace entre el átomo de N y el átomo de Pt. La energía de activación para la reacción $\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}(\text{ads})$ en Pt_3 es de 18.70 kcal/mol y la que se observa en superficies de Pt (211) es de 10.15 kcal/mol [69].

La adición de la segunda y tercera molécula de N_2O es similar, con energías de activación de 10.18 y 12.08 kcal/mol respectivamente y frecuencias imaginarias de -752 y -707 cm^{-1} para TS_2 y TS_3 , respectivamente. Las distancias de enlace Pt–O y O–N fueron de 1.95 y 1.51 Å para TS_2 y distancias de enlace Pt–O y O–N de 1.95 y 1.57 Å para TS_3 , obteniendo 3 moléculas de N_2 , además la energía libre de Gibbs obtenida para esta reacción es de -60.94 kcal/mol; esta disociación es similar a la que reportan algunos autores [21,70].

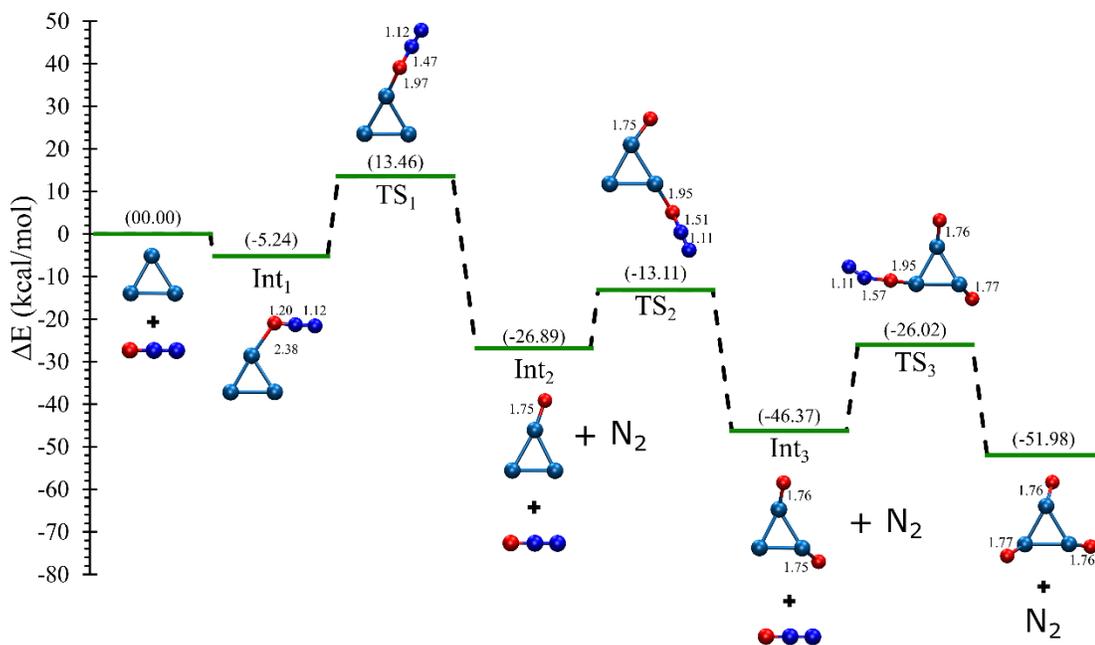


Figura 13. Mecanismo de reacción para el cúmulo de Pt_3 con tres moléculas de N_2O , con distancias de enlace en Å, obtenido con B3LYP.

4.3 Interacción de Pt_9 con tres moléculas de N_2O

La adsorción de N_2O en el cúmulo de Pt_9 se muestra en la Figura 14. La primera disociación ocurre a -17.87 kcal/mol con una energía de activación de 24.97 kcal/mol por encima del primer intermediario. El estado de transición TS_1 presentó una distancia de enlace Pt–O de 1.20 , O–N de 2.00 y N=N de 1.52 Å con una frecuencia vibracional imaginaria de -769 cm^{-1} . Esta primera etapa disocia el enlace O–N para formar N_2 y el complejo Pt_9 –O, el cual tiene una distancia Pt–O de 1.79 Å. Esta primera etapa está favorecida energéticamente y es similar a la obtenida en el cúmulo de Pt_3 y a los reportados en la literatura [69].

La segunda adsorción de N_2O tiene una energía de activación de 20.50 kcal/mol entre el intermediario 2 (Int_2) y el TS_2 . El estado de transición mostró una frecuencia imaginaria de -787 cm^{-1} y distancias de enlace Pt–O y O–N de 1.99 y 1.48 Å respectivamente, formando el tercer intermediario de reacción Int_3 con distancias de enlace Pt–O de 1.77 y 1.78 Å. La tercera adsorción muestra una energía de activación de 4.52 kcal/mol entre el Int_3 y el TS_3 , donde el TS_3 involucrado tiene una frecuencia imaginaria de -511 cm^{-1} y distancias de enlace Pt–O y O–N de 2.02 y 1.54 Å. Este estado de transición muestra la adsorción del nitrógeno con el átomo de platino con una distancia de 1.80 Å. El intermediario de reacción 4 (Int_4) mostró distancias de enlace Pt–N de 1.99 Å y para Pt–O un promedio de 1.79 Å y, respectivamente quedando el N_2 adsorbido en el cúmulo como se muestra en la Figura 14. Las adsorciones siguientes fueron similares, con una energía de activación de 7.46 kcal/mol donde el estado de transición TS_4 tuvo una frecuencia imaginaria de -506 cm^{-1} y distancias de enlace Pt–O y O–N de 1.98 y 1.54 Å. El producto final $\text{Pt}_9\text{O}_4\text{N}_4$ tiene distancias promedio Pt–O de 1.79 Å y 1.85 Å respectivamente. Es importante resaltar que el N_2O prefiere unirse por el sitio O terminal como se reporta en la literatura [70]. Además, en este sistema podemos apreciar que las moléculas de nitrógeno permanecen en el cúmulo a partir de la tercera adición del N_2O , con distancias de enlace Pt–N de 1.97 a 1.99 Å.

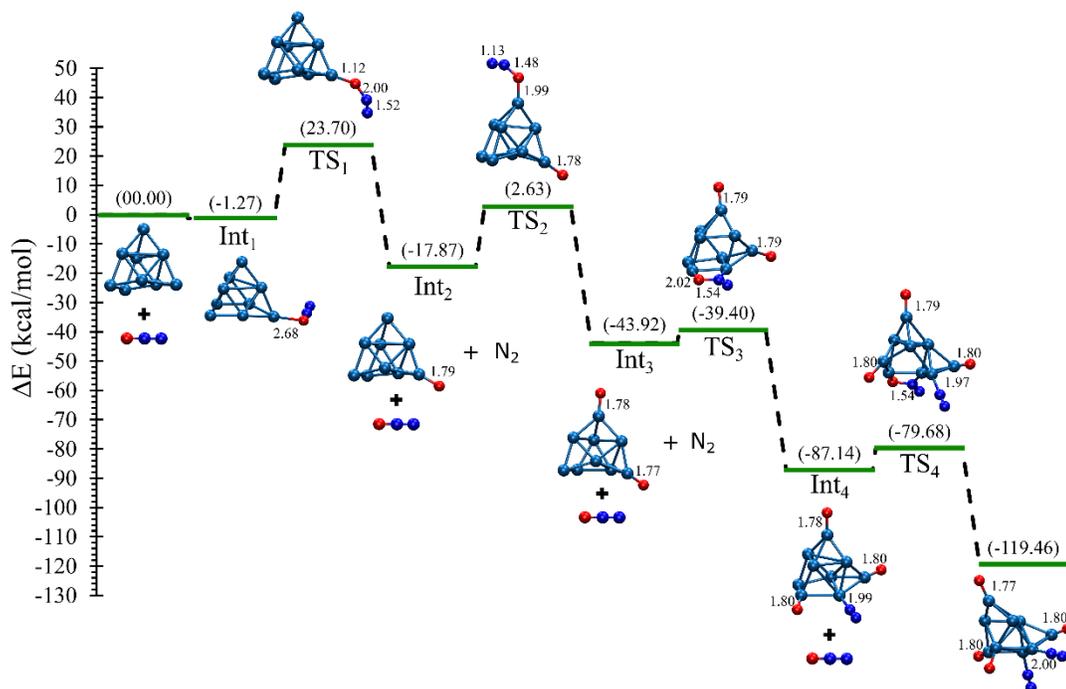


Figura 14. Mecanismo de reacción para el cúmulo de Pt_9 con cuatro moléculas de N_2O , con distancias de enlace en Å, obtenido con B3LYP.

Por otra parte, se realizó el cálculo de la energía libre de Gibbs, $\Delta G = -60.94$ y -113.91 kcal/mol para los sistemas $Pt_3 + 3N_2O$ y $Pt_9 + 3N_2O$, respectivamente, indicando que la disociación y formación de N_2 es viable en este tipo de sistemas

Conclusiones

El estudio de estabilidad y reactividad química mostró que los cúmulos impares son más reactivos que los cúmulos pares. Además, se seleccionó el cúmulo más reactivo el cual es Pt_9 y de entre sus diversas estructuras isoméricas que puede asumir, el estado fundamental fue un triplete con geometría tetraédrica para estudiar la reacción con la molécula de N_2O .

El análisis del mecanismo de disociación del N_2O con los cúmulos Pt_3 y Pt_9 indica que la adsorción de oxígeno estabiliza al cúmulo y permite la liberación de nitrógeno. Esta reacción es favorable energéticamente con una energía de reacción de alrededor de 30 kcal/mol para la primera disociación de N_2O , las cuales presentan una energía de activación de 18.70 y 24.97 kcal/mol para Pt_3 y Pt_9 , respectivamente respecto al primer intermediario. También, se encontró que son posibles múltiples vías de reacción para la ruptura del N_2O en estos cúmulos, notando que el N_2O se adsorbe al cúmulo preferentemente a través del átomo de oxígeno.

Referencias

- [1] Merriam-Webster Online Dictionary (2020). Merriam-Webster.com. Springfield, Massachusetts: Merriam-Webster, Incorporated; © 2012. Pollution. [cited: 11 August 2009]. Available from: <http://www.merriam-webster.com/dictionary/pollution>
- [2] Brusseau, M. L., Matthias, A. D., Comrie, A. C., & Musil, S. A. (2019). Environmental and Pollution Science. In *Environmental and Pollution Science* (3rd ed.). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814719-1.00017-3>
- [3] Brook, R. D., Franklin, B., Cascio, W., Hong, Y., Howard, G., Lipsett, M., Tager, I. (2004). Air Pollution and Cardiovascular Disease A Statement for Healthcare Professionals From the Expert Panel on Population and Prevention Science of the American Heart Association. *AHA Scientific Statement*, 6083(71). <https://doi.org/10.1161/01.CIR.0000128587.30041.C8>
- [4] Curtis, L., Rea, W., Smith-willis, P., Fenyves, E., & Pan, Y. (2006). Adverse health effects of outdoor air pollutants. *Environment International*, 32, 815–830. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2006.03.012>
- [5] Kampa, M., & Castanas, E. (2008). Human health effects of air pollution. 151, 362–367. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.06.012>
- [6] Curtis, L., Rea, W., Smith-willis, P., Fenyves, E., & Pan, Y. (2006). Adverse health effects of outdoor air pollutants. *Environment International*, 32, 815–830. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2006.03.012>.
- [7] Ramanathan, V., & Feng, Y. (2009). Air pollution , greenhouse gases and climate change : Global and regional perspectives. *Atmospheric Environment*, 43(1), 37–50. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.09.063>
- [8] Gobierno de México. (2020). <https://www.gob.mx/semarnat>. Recuperado de; http://dgeiawf.semarnat.gob.mx:8080/ibi_apps/WFServlet?IBIF_ex=D3_R_AIRE01_04&IBIC_user=dgeia_mce&IBIC_pass=dgeia_mce el 31 de agosto de 2020.
- [9] Ravishankara, A. R., Daniel, J. S., & Portmann, R. W. (2009). Nitrous Oxide (N₂O): The Dominant Ozone-Depleting Substance Emitted in the 21st Century. 123(October), 2007–2010.
- [10] Yang, W., Gao, Z., Liu, X., Ma, C., Ding, X., & Yan, W. (2019). Directly catalytic reduction of NO without NH₃ by single atom iron catalyst : A DFT calculation. *Fuel*, 243(December 2018), 262–270. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.01.125>

- [11] Kaiser, J., Brenninkmeijer, C. A. M., Division, A. P., & Division, A. C. (2003). and Physics The isotopic fingerprint of the pre-industrial and the anthropogenic N₂O source. 315–323.
- [12] World Health Organization. (1977). Oxides of Nitrogen. Environ Health Criteria 4. Geneve: World Health Organization.
- [13] Guidotti, T. L. (1978). The Higher Oxides of Nitrogen : Inhalation Toxicology. Environmental Research, 15(3), 443–472. [https://doi.org/10.1016/0013-9351\(78\)90125-1](https://doi.org/10.1016/0013-9351(78)90125-1)
- [14] He, G., Zhang, B., He, H., Chen, X., & Shan, Y. (2019). Science of the Total Environment Atomic-scale insights into zeolite-based catalysis in N₂O decomposition. Science of the Total Environment, 673, 266–271. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.481>
- [15] Bowker, M. (2008). Automotive catalysis studied by surface science. The Royal Society of Chemistry, (37), 2204–2211. <https://doi.org/https://doi.org/10.1039/B719206C>
- [16] Oskooei, A. B., Koohsorkhi, J., & Mehrpoya, M. (2018). Simulation of plasma-assisted catalytic reduction of NO_x, CO, and HC from diesel engines exhaust with COMSOL. Chemical Engineering Science, (x). <https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.12.009>
- [17] F.J.J.G. Janssen, R.A. Van Santen. (2001) Environmental Catalysis, Catalytic Science Series, vol. 1, Imperial College Press.
- [18] Gholizadeh, R., & Yu, Y. (2015). N₂O + CO reaction over Si- and Se-doped graphenes : An ab initio DFT study. Applied Surface Science, 357, 1187–1195.
- [19] Hamad, B., El-bayyari, Z., & Marashdeh, A. (2014). Investigation of the stability of platinum clusters and the adsorption of nitrogen monoxide : First principles calculations. CHEMICAL PHYSICS, 443, 26–32. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2014.07.004>
- [20] Hamilton, S. M., Hopkins, W. S., Harding, D. J., Walsh, R., Haertelt, M., Kerpel, C., Mackenzie, S. R. (2011). Infrared-Induced Reactivity of N₂O on Small Gas-Phase Rhodium Clusters. J. Phys. Chem. A, 2489–2497. <https://doi.org/doi.org/10.1021/jp201171p>
- [21] Hernández, E., Bertin, V., Soto, J., Miralrio, A., & Castro, M. (2018). Catalytic Reduction of Nitrous Oxide by the Low-Symmetry Pt₈ Cluster. J. Phys. Chem. A 2018, 2209–2220. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b11055>.

- [22] Markovits, A., Calatayud, M., & Minot, C. (2009). Preface to special issue “Recent Advances in the Theoretical Understanding of Catalysis.” *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 903, 1–3. <https://doi.org/10.1016/j.theochem.2009.03.008>.
- [23] Kašpar, J., Fornasiero, P., & Hickey, N. (2003). Automotive catalytic converters : current status and some perspectives. *Catalysis Today*, 77, 419–449. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00384-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00384-X)
- [24] Takahashi, N., Shinjoh, H., Iijima, T., Suzuki, T., Yamazaki, K., Yokota, K., ... Kasahara, K. (1996). The new concept 3-way catalyst for automotive lean-burn engine: NO_x storage and reduction catalyst. *Catalysis Today*, 27(1–2), 63–69. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(95\)00173-5](https://doi.org/10.1016/0920-5861(95)00173-5)
- [25] Bhattacharyya, K., & Majumder, C. (2007). Growth pattern and bonding trends in Ptn (n = 2-13) clusters: Theoretical investigation based on first principle calculations. *Chemical Physics Letters*, 446(4–6), 374–379. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2007.08.084>
- [26] Kenneth Barbalace. Periodic Table of Elements - Platinum  Pt. EnvironmentalChemistry.com. 1995–2020. Accessed on-line: 9/4/2020. <https://EnvironmentalChemistry.com/yogi/periodic/Pt.html>
- [27] Yang, G. M., X. F. Fan, S. Shi, H. H. Huang, and W. T. Zheng. (2017). “Stability of Pt_n cluster on Free/defective Graphene: A First-Principles Study.” *Applied Surface Science* 392:936–41. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.09.129>.
- [28] W. Vielstich, A. Lamm, H.A. Gasteiger. (2003) *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology, Applications*, Wiley, West Sussex.
- [29] Tian, W. Q., Ge, M., Sahu, B. R., Wang, D., Yamada, T., & Mashiko, S. (2004). Geometrical and electronic structure of the Pt 7 cluster: A density functional study. *Journal of Physical Chemistry A*, 108(17), 3806–3812. <https://doi.org/10.1021/jp0498365>.
- [30] Nie, A., Wu, J., Zhou, C., Yao, S., Luo, C., Forrey, R. C., & Cheng, H. (2007). Structural evolution of subnano platinum clusters. *International Journal of Quantum Chemistry*, 107(1), 219–224. <https://doi.org/10.1002/qua.21011>.
- [31] Wang, X., & Tian, D. (2009). Structures and structural evolution of Ptn(n = 15-24) clusters with combined density functional and genetic algorithm methods. *Computational Materials Science*, 46(1), 239–244. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2009.02.031>.
- [32] Heredia, C. L., Ferraresi-Curotto, V., & López, M. B. (2012). Characterization of Ptn(n = 2-12) clusters through global reactivity descriptors and vibrational

spectroscopy, a theoretical study. *Computational Materials Science*, 53(1), 18–24. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2011.09.005>.

[33] Sebetci, A. (2013). New minima for the Pt₈cluster. *Computational Materials Science*, 78, 9–11. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2013.05.016>.

[34] Hamad, B., El-bayyari, Z., & Marashdeh, A. (2014). Investigation of the stability of platinum clusters and the adsorption of nitrogen monoxide: First principles calculations. *CHEMICAL PHYSICS*, 443, 26–32. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2014.07.004>

[35] Li, R., Odunlami, M., & Carbonnière, P. (2017). Low-lying Pt *n* cluster structures (*n* = 6 – 10) from global optimizations based on DFT potential energy surfaces: Sensitivity of the chemical ordering with the functional. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1107, 136–141. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2017.02.010>

[36] Martin, R. M. (2004). Density functional theory. In *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. chapter, Cambridge: Cambridge University Press.

[37] Geerlings, P., Proft, F. De, & Langenaeker, W. (2003). *Conceptual Density Functional Theory*. American Chemical Society, 103, 1793–1873. <https://doi.org/10.1021/cr990029p>

[38] Pearson, R. G. (1988). Absolute Electronegativity and Hardness: Application to Inorganic Chemistry. *Inorganic Chemistry*, 27(4), 734–740. <https://doi.org/10.1021/ic00277a030>.

[39] Gázquez, J. L., Cedillo, A., & Vela, A. (2007). Electrodonating and electroaccepting powers. *Journal of Physical Chemistry A*, 111(10), 1966–1970. <https://doi.org/10.1021/jp065459f>.

[40] Cuevas, G., & Cortés, F. (2003). *Introducción a la química computacional*. México: Fondo de Cultura Económica.

[41] Gaussian 09, Revision A.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R.

L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016

[42] Vosko, S. H., Wilk, L., & Nusair, M. (1980). Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis I. *Can. J. Phys.*, 58. <https://doi.org/0008-4204/80/081200-12>

[43] Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple. *The American Physical Society*, (3), 3865–3868. [https://doi.org/0031-9007/96/77\(18\)/3865\(4\)](https://doi.org/0031-9007/96/77(18)/3865(4))

[44] Zhao, Y., & Truhlar, D. G. (2008). The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theor Chem Account*, 215–241. <https://doi.org/10.1007/s00214-007-0310-x>

[45] Becke, A. D. (1993). Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98(7), 5648–5652. <https://doi.org/10.1063/1.464913>

[46] Zhao, Y., & Truhlar, D. G. (2006). A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions. *The Journal of Chemical Physics*, 125, 1–18. <https://doi.org/10.1063/1.2370993>.

[47] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, (1992), *Phys. Rev. B* 46, 6671.

[48] Peverati, R., & Truhlar, D. G. (2012). M11-L: A Local Density Functional That Provides Improved Accuracy for Electronic Structure Calculations in Chemistry and Physics. *American Chemical Society*, (3), 117–124. <https://doi.org/10.1021/jz201525m>

[49] Hay, P. J., Wadt, W. R., Hay, P. J., & Wadt, W. R. (1985). Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. *Ab Initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. J. Chem. Phys.*, 270(82). <https://doi.org/10.1063/1.448799>

- [50] W. J. Hehre, R. F. Stewart, and J. A. Pople. (1969). "Self-Consistent Molecular Orbital Methods. 1. Use of Gaussian expansions of Slater-type atomic orbitals," *J. Chem. Phys.*, 51 2657-64. DOI: 10.1063/1.1672392
- [51] D. Andrae, U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll, and H. Preuss(1990). Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the second and third row transition elements. *Theor. Chem. Acc.* 77,123–141.
- [52] A.M. Koster, G. Geudtner, A. Alvarez-Ibarra, P. Calaminici, M.E. Casida, J. Carmona-Espindola, V.D. Dominguez, R. Flores-Moreno, G.U. Gamboa, A. Goursot, T. Heine, A. Ipatov, A. de la Lande, F. Janetzko, J.M. del Campo, D. Mejia-Rodriguez, J. U. Reveles, J. Vasquez-Perez, A. Vela, B. Zuniga-Gutierrez, and D.R. Salahub, deMon2k, Version 6, The deMon developers, Cinvestav, Mexico City (2018).
- [53] Schmidt, M. W., Gordon, M. S., & Dupuis, M. (1985). The Intrinsic Reaction Coordinate and the Rotational Barrier in Silaethylene. *Journal of the American Chemical Society*, 107(9), 2585–2589. <https://doi.org/10.1021/ja00295a002>
- [54] Gupta, S. K., Nappi, B. M., & Gingerich, K. A. (1981). Mass Spectrometric Study of the Stabilities of the Gaseous Molecules Pt₂ and PtY. *Inorganic Chemistry*, 20(4), 966–969. <https://doi.org/10.1021/ic50218a004>.
- [55] Ho, J., Polak, M. L., Ervin, K. M., & Lineberger, W. C. (1993). Photoelectron spectroscopy of nickel group dimers: Ni – 2 , Pd – 2 , and Pt – 2. 8542. <https://doi.org/10.1063/1.465577>
- [56] Taylor, S., Lemire, G. W., Hamrick, Y. M., Fu, Z., & Morse, M. D. (1988). Resonant two-photon ionization spectroscopy of jet-cooled Pt₂. *The Journal of Chemical Physics*, 89(9), 5517–5523. <https://doi.org/10.1063/1.455577>
- [57] Heredia, C. L., Ferraresi-Curotto, V., & López, M. B. (2012). Characterization of Ptn(n = 2-12) clusters through global reactivity descriptors and vibrational spectroscopy, a theoretical study. *Computational Materials Science*, 53(1), 18–24. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2011.09.005>
- [58] Nie, A., Wu, J., Zhou, C., Yao, S., Luo, C., Forrey, R. C., & Cheng, H. (2007). Structural evolution of subnano platinum clusters. *International Journal of Quantum Chemistry*, 107(1), 219–224. <https://doi.org/10.1002/qua.21011>
- [59] Bhattacharyya, K., & Majumder, C. (2007). Growth pattern and bonding trends in Ptn (n = 2-13) clusters: Theoretical investigation based on first principle calculations. *Chemical Physics Letters*, 446(4–6), 374–379. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2007.08.084>

- [60] Xiao, L., & Wang, L. (2004). Structures of platinum clusters: Planar or spherical. *Journal of Physical Chemistry A*, 108(41), 8605–8614. <https://doi.org/10.1021/jp0485035>
- [61] Tian, W. Q., Ge, M., Sahu, B. R., Wang, D., Yamada, T., & Mashiko, S. (2004). Geometrical and electronic structure of the Pt 7 cluster: A density functional study. *Journal of Physical Chemistry A*, 108(17), 3806–3812. <https://doi.org/10.1021/jp0498365>
- [62] Sebetci, A. (2013). New minima for the Pt8cluster. *Computational Materials Science*, 78, 9–11. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2013.05.016>
- [63] Li, R., Odunlami, M., & Carbonnière, P. (2017). Low-lying Pt n cluster structures ($n = 6 - 10$) from global optimizations based on DFT potential energy surfaces : Sensitivity of the chemical ordering with the functional. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1107, 136–141. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2017.02.010>
- [64] Fung, V., & Jiang, D. (2017). Exploring Structural Diversity and Fluxionality of Pt n ($n = 10 - 13$) Clusters from First-Principles. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b11968>
- [65] Bouderbala, W., Boudjahem, A. G., & Soltani, A. (2014). Geometries, stabilities, electronic and magnetic properties of small Pd n Ir ($n = 1-8$) clusters from first-principles calculations. *Molecular Physics*, 112(13), 1789–1798. <https://doi.org/10.1080/00268976.2013.865089>
- [66] Wade, L. G. J. (2017). *Química Orgánica* (Vol. 1). <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- [67] Stirling, A., Pápai, I., Mink, J., & Salahub, D. R. (1994). Density functional study of nitrogen oxides. *The Journal of Chemical Physics*, 100(4), 2910–2923. <https://doi.org/10.1063/1.466433>.
- [68] Stirling, A., Pápai, I., Mink, J., Salahub, D. R., Stirling, A., Papai, I., & Mink, J. (2013). Density functional study of nitrogen oxides Density functional study of nitrogen oxides. *The Journal of Chemical Physics*, 2910(1994). <https://doi.org/10.1063/1.466433>
- [69] Burch, R., Daniells, S. T., Breen, J. P., & Hu, P. (2004). A combined transient and computational study of the dissociation of N₂O on platinum catalysts. *Journal of Catalysis*, 224(2), 252–260. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.03.027>

[70] Meizyte, Gabriele, Alice E. Green, Alexander S. Gentleman, Sascha Schaller, Wieland Schöllkopf, André Fielicke, and Stuart R. Mackenzie. (2020). “Free Electron Laser Infrared Action Spectroscopy of Nitrous Oxide Binding to Platinum Clusters, Ptn(N₂O).” *Physical Chemistry Chemical Physics* : PCCP 22(33):18606–13.

EFECTO CATALÍTICO DE PEQUEÑOS CÚMULOS DE PLATINO SOBRE LA DISOCIACIÓN DEL MONÓXIDO DE DINITRÓGENO

Aldo Gabriel Maya-Cruz, Julián Cruz Borbolla, Rosa Luz Camacho Mendoza, Simplicio González Montiel, Leticia Feria, José Manuel Vásquez Pérez.

Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Unidad Universitaria, km 4.5 Carretera Pachuca-Tulancingo, C.P. 42184, Pachuca-Hidalgo, México.

Contacto: gmaya_uach@outlook.com; jcruz@uaeh.edu.mx

Resumen

Se realizó un estudio teórico de la estructura y estabilidad de los cúmulos de Pt_n (n= 3–12) mediante dinámicas moleculares de Bohr Oppenheimer, obteniendo diferentes estructuras conformacionales de cada cúmulo. Las geometrías obtenidas fueron optimizadas con el funcional híbrido de intercambio y correlación B3LYP y se utilizó el potencial efectivo del core LANL2DZ en el programa Gaussian 09. Los resultados obtenidos de la segunda diferencia de energía y la energía de unión indican que el cúmulo de Pt₁₀ es el más estable de los sistemas estudiados y la dureza química sugiere una alta reactividad en cúmulos impares. Además, el mecanismo de disociación de la molécula de monóxido de dinitrógeno (N₂O) con Pt_n, mostró una barrera energética para el estado de transición de -19.78 kcal/mol.

Introducción

La definición de compuestos orgánicos volátiles (COV) es amplia e incluye diversos compuestos químicos con una alta presión de vapor en condiciones estándar, que participan en reacciones fotoquímicas atmosféricas [1]. Las emisiones de COV a la atmósfera contribuyen directamente a la formación de ozono y partículas finas, comúnmente conocidas como *smog*, que repercuten a nivel mundial en ámbitos como la salud humana, puesto que los COV están relacionados con enfermedades cardíacas y asma, además de ser tóxicos y carcinógenos [2].

Las principales fuentes antropogénicas de COV incluyen procesos de combustión, emisiones de la industria textil, plantas químicas, farmacéuticas y plantas generadoras de energía. Debido a su toxicidad y riesgo para la salud, se han desarrollado diferentes métodos para la reducción de COV [3], por ejemplo, la oxidación catalítica, en la cual se requiere temperaturas moderadas entre 200 °C y 500 °C, y el uso de un catalizador heterogéneo. Los principales catalizadores empleados son metales de transición como Pd, Pt, Ir, entre otros [4]. Estos metales han sido empleados en reacciones químicas que involucran la activación de enlaces C-H en hidrocarburos y otros compuestos, de igual manera se han utilizado en reacciones de hidrogenación, isomerización, y alquilación.

En este trabajo se presenta la capacidad de disociación del N₂O con cúmulos metálicos de platino (Pt_n), así como el cálculo de la energía de adsorción, las barreras de energía de activación y los mecanismos de reacción para la quimisorción del N₂O.

Metodología computacional

Se realizaron cálculos de estructura electrónica empleando el funcional híbrido de intercambio y correlación B3LYP y las bases 6-311++G** para los átomos de N y O, para el átomo de platino se usó el potencial efectivo del core LANL2DZ de Hay y Wadt para reemplazar los 60 electrones de la capa más interna del átomo de platino y para los 18 electrones de valencia restantes se incluyeron implícitamente en el cálculo usando la base doble, asociada a LANL2DZ, utilizando el programa Gaussian 09 [5]. Las estructuras de menor energía para los cúmulos se obtuvieron mediante dinámicas moleculares de Bohr Oppenheimer con simulaciones de 20,000 pasos de 2 fs, controlando la temperatura con el termostato de Nosé-Hoover a 1000 K empleando el software deMon2k. También se evalúan las frecuencias de vibración armónica, asegurando que los grupos sean mínimos verdaderos en sus superficies de energía potencial (PES) correspondientes. Además, se han llevado a cabo los cálculos de la coordenada de reacción intrínseca (IRC) para garantizar que la ruta de reacción conecte los reactivos con los productos a través de uno o más estados de transición [6].

Resultados

Estructura, estabilidad y reactividad de cúmulos de Ptn

Inicialmente, se efectuó la calibración de la metodología con el dímero de Pt empleando diferentes funcionales (PBE, M06, B3LYP, M06L, PW91, M11L, VWN) y la base LANL2DZ, ver Tabla 1. En esta podemos observar que la combinación funcional/base que mejor predice los resultados experimentales es B3LYP/LANL2DZ, respectivamente, debido a que los valores de la energía de disociación (**DE**) del dímero es de 86.79 kcal/mol, la longitud del enlace (**d**) para Pt–Pt es de 2.38 Å, la frecuencia vibracional (**ω**) de 2.34 cm⁻¹ y la energía de enlace (**BE**) de 43.40 kcal/mol, estos resultados concuerdan con los datos teóricos y experimentales de la literatura [7]. Es importante mencionar que **BE** se calcula como $BE = 2E[Pt] - E[Pt_2]$, donde $E[Pt]$ y $E[Pt_2]$ son las energías totales del átomo de Pt aislado y el dímero Pt₂, respectivamente. Por otro lado, la estructura de mínima energía para el dímero de Pt es un triplete, con una diferencia energética de 22.17 kcal/mol con respecto al estado singulete.

Tabla 1. Cálculo de d, BE, DE y ω del dímero de platino, empleando diferentes funcionales.

Funcional	Base	d (Å)	BE (Kcal/mol)	DE (Kcal/mol)	ω (cm ⁻¹)
B3LYP	LANL2DZ	2.38	43.40	86.80	234.7
M06		2.40	32.34	64.67	221.3
M06L		2.38	48.60	97.20	231.4
M11L		2.41	25.47	50.94	207.3
PBE		2.37	19.95	39.90	232.0

PW91		2.37	-9.78	-19.56	232.8
VWN		2.33	159.65	319.29	254.8
Experimental	-	2.34	39.20	85.55	259.4

Las estructuras de menor energía para los cúmulos de Pt se muestran en la Figura 4. El cúmulo de Pt₃ presenta una geometría de triángulo isósceles con distancias de enlace de 2.48 Å y 2.55 Å, los ángulos de enlace son de 60.97° y 58.08° con un grupo de simetría puntual C_{2v}; el cúmulo de Pt₄ tiene una geometría de un tetraedro distorsionado con distancias de enlace promedio de 2.63 Å, ángulos de enlace promedio de 60.1° y grupo de simetría puntual T_d; para Pt₅ se observa una geometría de un cuadrado apical con distancias de enlace promedio de 2.52 Å, ángulos de enlace promedio de 90.65°, 151.85° y 57.53° y grupo de simetría C_{2v}; el cúmulo de Pt₆ presenta una geometría de pirámide de base cuadrada apical con un grupo de simetría puntual C_{4v}, distancias de enlace promedio de 2.62 Å para los átomos de la base y una distancia de enlace de 2.37 Å para los átomos apicales. Por otra parte, para los cúmulos con n ≥ 7 las distancias de enlace promedio fueron de 2.75 Å, similares a los datos teóricos reportados en la literatura [7].

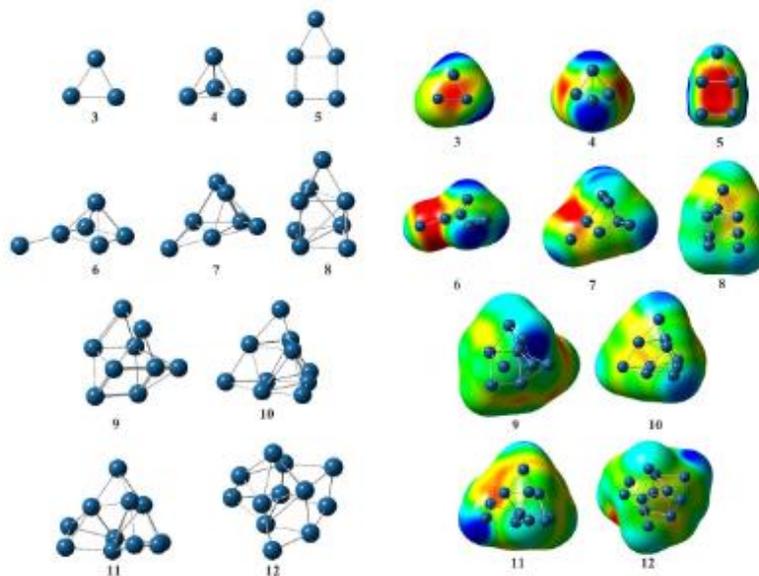


Figura 4. Estructuras de menor energía y mapeo de potencial electrostático los cúmulos de Pt_n (n=3-12).

La reactividad de los cúmulos se analizó con el mapeo de potencial electrostático (MPE), este nos permite visualizar los sitios reactivos de una molécula. Las zonas de bajo potencial (rojas), se caracterizan por la

abundancia de electrones y son indicativas de sitios nucleofílicos, mientras que las áreas de alto potencial (azules), se caracterizan por la ausencia de electrones e indican sitios electrofílicos. De la Figura 1 se puede observar que en los cúmulos de Pt₃, Pt₄ y Pt₅ la zona de mayor densidad electrónica se encuentra en el centro de estos, mientras que para el cúmulo de Pt₆ se encuentra en el enlace entre uno de los átomos de la base de la pirámide cuadrada y el átomo apical. Por otra parte, en los cúmulos de Pt₇, Pt₈, Pt₉, Pt₁₀, Pt₁₁ y Pt₁₂ la zona de mayor densidad electrónica se encuentra en alguna de las caras de los cúmulos. Ahora bien, la zona con menor densidad electrónica de todos los cúmulos se encuentra en los vértices, cabe resaltar que la mayoría de estas zonas pertenecen a los átomos con menos enlaces, es decir, átomos no saturados.

Por otra parte, en la Figura 2 se muestra el mapeo de los orbitales moleculares HOMO y LUMO, y la diferencia de estos (Gap), en la cual podemos observar que el cúmulo de Pt₃ presenta el valor más alto de Gap ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$) lo cual corresponde a una baja polarizabilidad, puesto que la polarizabilidad se relaciona con la separación entre los orbitales HOMO y LUMO, cuando se tiene un valor pequeño de Gap la polarizabilidad es alta y por lo tanto la distribución electrónica se distorsiona fácilmente, tal distorsión se asocia con la deficiencia de electrones, lo cual incrementa la susceptibilidad de ataques nucleofílicos. Por otra parte, el cúmulo de Pt₆ presenta el valor más bajo de Gap, que indica la susceptibilidad hacia ataques electrofílicos.

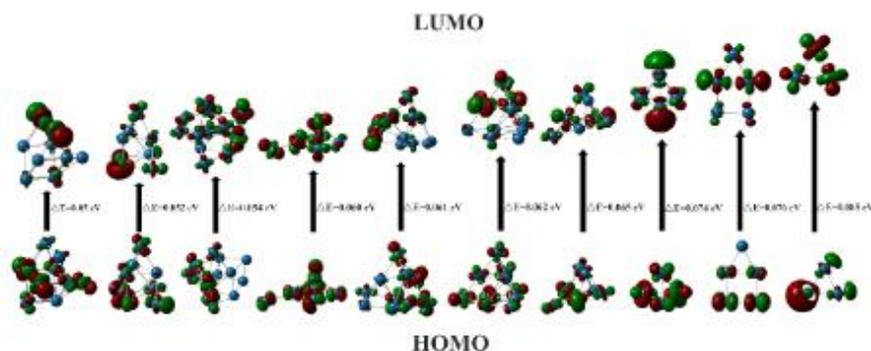
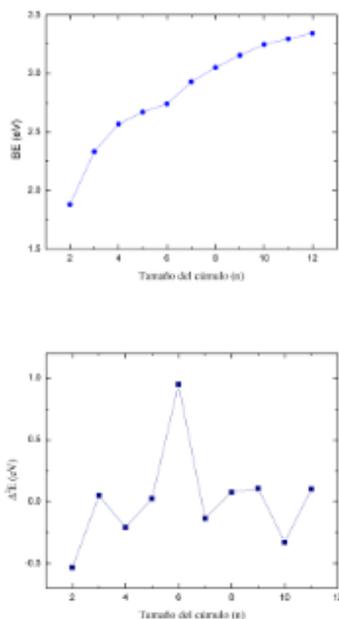


Figura 5. Mapeo de los orbitales moleculares HOMO y LUMO con una isosuperficie de 0.05.

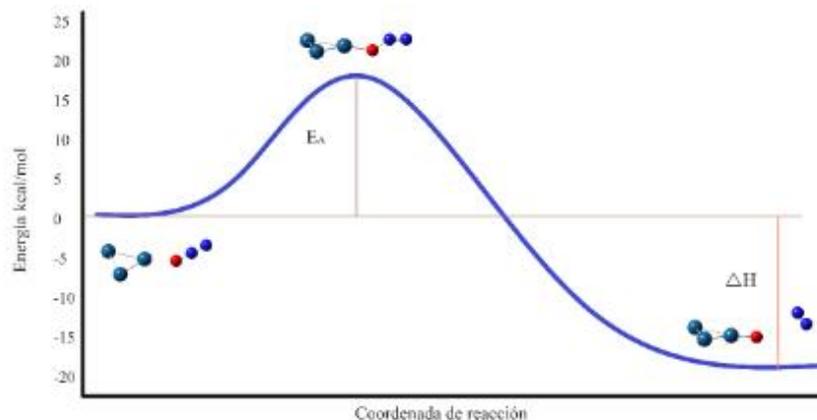
La estabilidad de estos cúmulos fue determinada con la segunda diferencia de energía, la cual se calculó de la siguiente manera: $\Delta^2 E = [2E(Pt_n) - E(Pt_{n+1}) - E(Pt_{n-1})]$, en tal gráfica es posible observar que los cúmulos con mayor estabilidad son Pt₇ y Pt₁₀.



Gráfica 4. Energía de enlace (BE) y la segunda derivada de la energía de los cúmulos de Pt_n (3–12).

Adsorción de N₂O en cúmulos de Pt

Con base a los cálculos de la coordenada de reacción intrínseca (IRC) de la disociación del monóxido de dinitrógeno con el cúmulo de Pt₃, se obtuvo la Gráfica 5, en la cual se observa que la energía de activación es de 19.37 kcal/mol, que corresponde a la energía necesaria para la formación del estado de transición (TS), dicho TS es confirmado por una frecuencia imaginaria de -687.10 cm^{-1} lo cual indica que el estado de transición no es estable debido a su alta energía, y se puede caracterizar debido a la formación y ruptura de nuevos enlaces para dar paso a los productos, en este caso particular se forma el enlace Pt-O y se rompe el enlace O-N. Por otro lado, la entalpía de reacción (ΔH) para la disociación del monóxido de dinitrógeno es de -19.22 kcal/mol lo cual corresponde a una quimisorción.



Gráfica 5. Coordenada de reacción de la disociación de monóxido de dinitrógeno.

Conclusión

La reactividad de los cúmulos se ubica preferentemente en los vértices de los cúmulos que son los átomos menos enlazantes y el cálculo de la segunda diferencia de energía indica que los cúmulos de mayor estabilidad son Pt_2 y Pt_{10} .

La reactividad de los cúmulos impares fue mayor de acuerdo con la dureza química.

La disociación del monóxido de dinitrógeno con el cúmulo de Pt_2 se lleva a cabo mediante una quimisorción, este proceso tiene una energía de activación de 19.78 kcal/mol y una entalpía de reacción de -18.8 kcal/mol lo que nos indica que es un proceso espontáneo.

Referencia

- [1]Xue, L. K., Wang, T., Gao, H., Blake, D. R., Tang, J., Zhang, X. C., Wang, W. X. (2013). Sources and photochemistry of volatile organic compounds in the remote atmosphere of western China: Results from the Mt. Waliguan Observatory. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(17), 8551–8567. <https://doi.org/10.5194/acp-13-8551-2013>
- [2]Bakand, S., Winder, C., Khalil, C., & Hayes, A. (2006). A novel in vitro exposure technique for toxicity testing of selected volatile organic compounds. *Journal of Environmental Monitoring*, 8(1), 100–105. <https://doi.org/10.1039/b509812b>
- [3]Ojala, S., Koivikko, N., Laitinen, T., Mouammine, A., Seelam, P., Laassiri, S., Keiski, R. (2015). Utilization of Volatile Organic Compounds as an Alternative for Destructive Abatement. *Catalysts*, 5(3), 1092–1151. <https://doi.org/10.3390/catal5031092>
- [4]Mingqi, Z., & M., C. R. (1999). Homogeneous Hydrogenation Catalysis with Monodisperse, Dendrimer-Encapsulated Pd and Pt Nanoparticles. *Angewandte Chemie International Edition*, 38(3), 364–366. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19990201\)38:3<364::AID-ANIE364>3.0.CO;2-I](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19990201)38:3<364::AID-ANIE364>3.0.CO;2-I)
- [5] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, et al.
- [6] Schmidt, M. W., Gordon, M. S., & Dupuis, M. (1985). The Intrinsic Reaction Coordinate and the Rotational Barrier in Silaethylene. *Journal of the American Chemical Society*, 107(9), 2585–2589. <https://doi.org/10.1021/ja00295a002>
- [7] Gupta, S. K., Nappi, B. M., & Gingerich, K. A. (1981). Mass Spectrometric Study of the Stabilities of the Gaseous Molecules Pt_2 and PtY . *Inorganic Chemistry*, 20(4), 966–969. <https://doi.org/10.1021/ic50218a004>