



## Estudio de la estructura electrónica y reactividad de cúmulos de cobalto neutros y cationes, $\text{Co}_n^q$ ( $q=0,1$ y $n=4$ ), mezclados con $\text{NO}$ y $\text{N}_2\text{O}$

Facio Muñoz J. G.<sup>1</sup>, Tenorio Rangel F. J.<sup>2</sup> Rodríguez Zavala J. G.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Posgrado en Ciencia y Tecnología, Centro Universitario de los Lagos, (aleman.iak@hotmail.com); <sup>2</sup>Departamento de Ciencias Exactas y Tecnología, Centro Universitario de los Lagos, Universidad de Guadalajara. Enrique Díaz de León 1144 Col. Paseos de la Montaña. CP 47460. Lagos de Moreno, Jalisco.ftenorio@culagos.udg.mx, jgrz@culagos.udg.mx.

### Resumen

Se conoce con el nombre de cúmulos a los sistemas finitos de átomos o moléculas con número de componentes entre dos y miles de ellos. Se consideran una especie intermedia entre el átomo y el sólido debido a que sus propiedades electrónicas y estructurales no corresponden con las de ninguno de estos puntos extremos, comportándose en función de su tamaño, además de que evolucionan hacia las propiedades del sólido o del *bulk*. Los cúmulos metálicos han sido estudiados tanto teórica como experimentalmente, analizando el comportamiento y evolución de las geometrías así como la reactividad de las especies involucradas. Este trabajo se centra en un estudio teórico, en el marco de la Teoría de Funcionales de la Densidad (TFD), al nivel *BPW91/6-311G* para investigar la estructura electrónica y reactividad tanto global como local de cúmulos de cobalto neutros y cationes de fórmula  $\text{Co}_n^q$  ( $q=0,1$  y  $n=4$ ), interaccionando con óxido nítrico ( $\text{NO}$ ) y nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ). Se obtienen estructuras que corresponden a mínimos sobre la superficie de energía potencial de los sistemas  $\text{Co}_4$ ,  $\text{Co}_4^+$ ,  $\text{Co}_4\text{NO}$ ,  $\text{Co}_4\text{NO}^+$ ,  $\text{Co}_4\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{Co}_4\text{N}_2\text{O}^+$ . Se compara satisfactoriamente la estructura del cúmulo de cobalto puro obtenida mediante este nivel de teoría con otra antes reportada. Existen reportes previos que sugieren que se realiza una quimisorción disociativa del  $\text{NO}$  y del  $\text{N}_2\text{O}$ , misma que se confirma mediante el cálculo de las energías de formación de los sistemas respectivos. La quimisorción molecular, la cual se sugiere como no estable, ocurre preferentemente por la interacción del átomo de nitrógeno con el cúmulo de cobalto, en lugar del oxígeno. Para todos los sistemas neutros se analizan los índices de reactividad global así como el poder descriptivo de las funciones de Fukui las cuales muestran zonas reactivas donde sería posible la interacción con más moléculas de  $\text{NO}$  y  $\text{N}_2\text{O}$ .

### Introducción

Los cúmulos [1] consisten en agrupaciones de átomos o moléculas con composiciones bien definidas. Se han llevado a cabo estudios teóricos por TFD [2] para determinar las geometrías de cúmulos de diferentes composiciones, encontrando coincidencia con resultados obtenidos utilizando el modelo de *Jellium* [3]. De estos estudios se deduce que existe una oscilación en la estabilidad y las propiedades electrónicas de los cúmulos en función del número de átomos presentes. Entre las áreas de mayor interés para el estudio de cúmulos metálicos, se encuentra la reactividad de éstos en procesos de adsorción, fenómeno que se presenta particularmente en cúmulos de metales de transición. El cobalto, siendo uno de estos metales, posee características orbitales que han hecho posible que la comunidad científica se interese en la investigación de sus propiedades, principalmente en su poder catalítico en reacciones de rompimiento de moléculas, además de que los cúmulos de este metal muestran diversas propiedades magnéticas y electrónicas las cuales son dependientes de su tamaño y geometría [4][5]. Lo anterior ha sido el motivo de estudios tanto experimentales como teóricos con el fin de

esclarecer las estructuras y propiedades magnéticas. En particular, con métodos *ab initio* y TFD se ha investigado la interacción de NO con dímeros y trímeros de cobalto tanto neutros como cationes [6]. Se muestra que estos cúmulos presentan un interesante cambio en reactividad como función del tamaño. De manera experimental, Anderson y col. [7], emplean la técnica de *FT-ICR* para analizar la reacción de cúmulos de cobalto catiónico con NO y N<sub>2</sub>O donde se sugiere que es posible la descomposición catalítica de estos óxidos de nitrógeno, aunque no se llega a elucidar la estructura de las especies resultantes. Estos y otros reportes han hecho de gran interés el estudio de cúmulos de cobalto ya que su poder catalítico sobre algunas moléculas le confiere una enorme importancia en el control de la producción de sustancias nocivas para el ser humano como lo son los óxidos de nitrógeno. En el presente trabajo se investiga la estructura electrónica y reactividad de cúmulos de cobalto de naturaleza neutral ( $Co_n$ ) y catiónica ( $Co_n^+$ ) para  $n=4$ , interaccionando con NO y N<sub>2</sub>O analizando su estabilidad y comportamiento.

### Metodología

Los cálculos realizados en este trabajo se encuentran dentro de la estructura de TFD donde se optimizan las geometrías de los sistemas mencionados. Tomando como punto de referencia lo reportado en la literatura [8][9][10], el funcional más adecuado para el estudio aquí presentado es el de intercambio y correlación BPW91[11][12] en combinación con la base 6-311G [13]. Mediante este nivel de teoría se obtuvieron las geometrías para los cúmulos ya mencionados con y sin interacción con NO y N<sub>2</sub>O tanto de manera neutra como catiónica. A partir de las estructuras obtenidas se procedió a calcular los índices de reactividad [2] tales como: potencial químico,  $\mu$ . Para incluir los procesos de donación y aceptación de carga, se tomaron en cuenta los índices equivalentes al potencial químico del donador,  $\mu^-$ , y del aceptor,  $\mu^+$ , de electrones tal como lo propone Gázquez y col. [14]. Se calculó la dureza electrónica,  $\eta$ , así como el índice  $\omega$ , es decir, la electrofilicidad, para cada uno de los sistemas neutros. El potencial de ionización,  $I$ , y la afinidad electrónica,  $A$ , también fueron calculados. Una de las maneras de cuantificar los índices de reactividad local es por medio de las Funciones de Fukui [2], es decir, el cálculo de los sitios o regiones del sistema susceptibles a ataques de naturaleza nucleofílica,  $f^-(r)$ , electrofílica,  $f^+(r)$ , y ante especies radicales,  $f^0(r)$ .

### Resultados

Esta sección está organizada en cuatro subsecciones: sección A donde se describen las geometrías de los mínimos encontrados sobre la superficie de energía potencial. Sección B la cual muestra los resultados de los índices de reactividad global. En la sección C se describen los índices de reactividad local y finalmente la sección D que muestra los resultados para las energías de formación de los cúmulos de cobalto interaccionando con NO y N<sub>2</sub>O tanto de manera neutra como catiónica.

#### A. Geometrías de los cúmulos: $Co_4$ , $Co_4^+$ , $Co_4NO$ , $Co_4NO^+$ , $Co_4N_2O$ y $Co_4N_2O^+$

Las geometrías obtenidas para los cúmulos de cobalto constituidos por cuatro átomos tanto de manera neutra como catiónica, con y sin interacción con NO y N<sub>2</sub>O se presentan en la Figura 1 donde se muestran las distancias de enlace entre todos y cada uno de los átomos del sistema medidos en angstroms (Å). La estructura más favorecida energéticamente con multiplicidad de 11 para el cúmulo neutro  $Co_4$  y de 8 para el cúmulo catiónico, con geometría tetraédrica para ambas estructuras lo que coincide con lo reportado previamente [15] para el caso neutro. La estructura de menor energía para la composición  $Co_4NO$  resulta ser aquella donde no hay enlace evidente entre N y O. Esto sugiere que la interacción se da por quimisorción disociativa. En ambos casos, neutro y catión (multiplicidad 8 y 7, respectivamente) los átomos de N y O forman puentes entre los vértices del tetraedro que ocupan los átomos de Co. El sistema  $Co_4N_2O$  resultó tener como estructura de menor energía para el neutro, a los átomos de N y de O formando puentes entre los átomos vértices del tetraedro ocupados por Co con una multiplicidad de 5. Para el catión, la estructura de menor energía sugiere que el cúmulo de  $Co_4O^+$  se uniría a una molécula de N<sub>2</sub> presentando una multiplicidad de espín de octuplete.

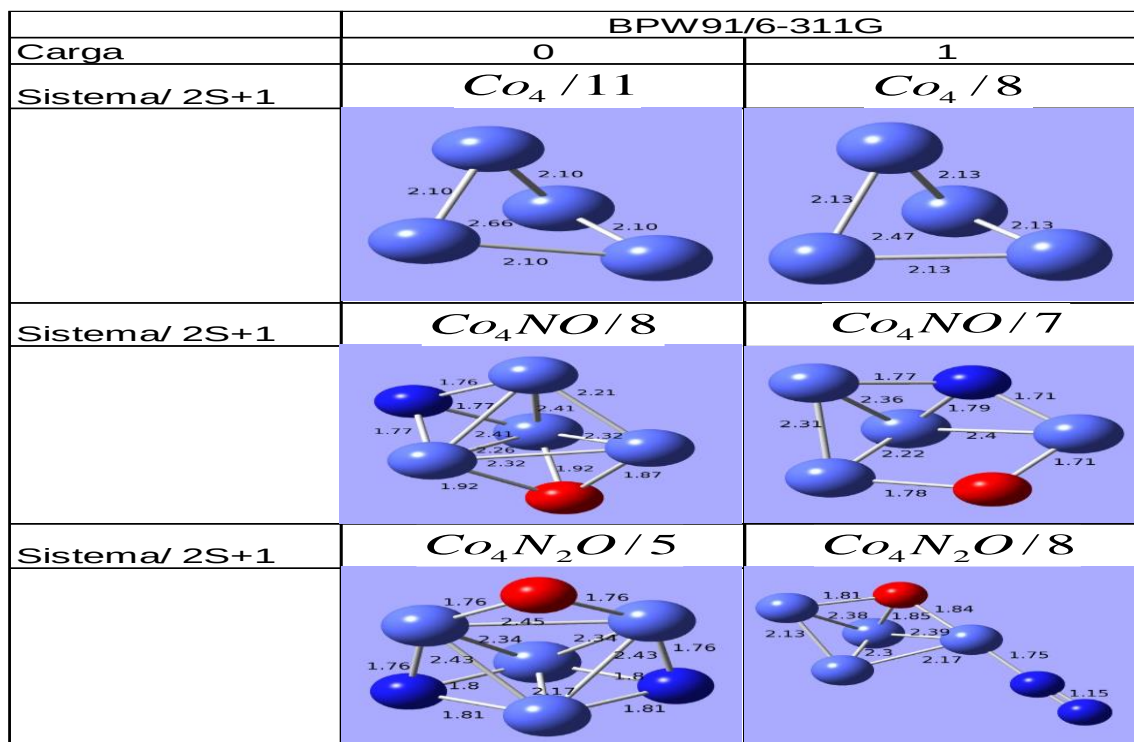


Figura 1. Estructuras de mínimos de energía para sistemas neutros y catiónicos de cuatro átomos de cobalto puros e interaccionando con óxido nítrico y óxido nitroso obtenidas por Gaussian 09 [17] con el funcional BPW91[11][12] y la base 6-311G[13].

#### B. Índices de reactividad global de los cúmulos: $Co_4$ , $Co_4NO$ y $Co_4N_2O$

En la Tabla 1 se muestran los valores de los índices de reactividad global para los cúmulos de cobalto de cuatro átomos puros e interaccionando con NO y  $N_2O$  de manera neutra.

Sistema	$I$	$A$	$\mu$	$\mu^-$	$\mu^+$	$\eta$	$\omega$
$Co_4$	6.12	0.12	-3.12	-4.62	-1.62	3.00	1.62
$Co_4NO$	5.69	0.62	-3.15	-4.42	-1.89	2.54	1.96
$Co_4N_2O$	6.79	1.27	-4.03	-5.41	-2.65	2.76	2.94

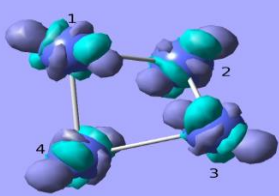
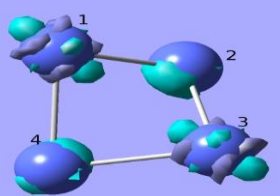
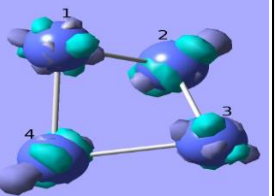
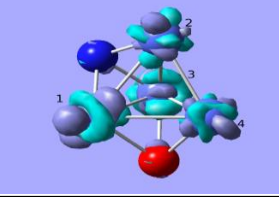
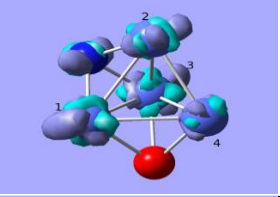
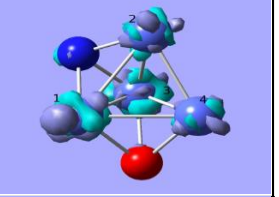
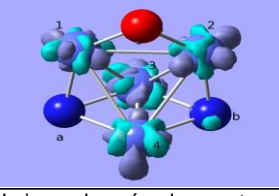
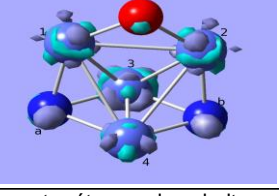
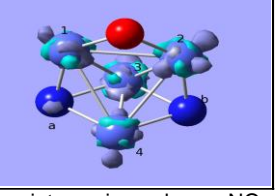
Tabla 1. Potencial de ionización ( $I$ ), afinidad electrónica ( $A$ ), Potencial químico ( $\mu$ ), Potencial químico donador ( $\mu^-$ ), Potencial químico aceptor ( $\mu^+$ ), Dureza química ( $\eta$ ) e Índice de electrofilicidad ( $\omega$ ) para los cúmulos de cuatro átomos de cobalto puros e interaccionando con óxidos de nitrógeno. Energía dada en electrón-Volts (eV).

Se ve una clara disminución para el potencial de ionización cuando el  $Co_4$  interacciona con el NO, pero cuando el cúmulo puro interacciona con el  $N_2O$ , es notable un aumento de éste índice de reactividad, tomando como punto de referencia al  $Co_4$ . Con respecto a la afinidad electrónica, resulta que el  $Co_4$  es la estructura que recibirá más fácilmente densidad de carga. Se observa también que el valor de la afinidad electrónica va aumentando conforme se hace reaccionar con los óxidos de nitrógeno. En cuanto al potencial químico, el cúmulo puro es el más susceptible a ceder electrones. De acuerdo a la respuesta del sistema a la donación de carga, el sistema  $Co_4NO$  se comporta con el mejor potencial de donación de carga. Por otro lado, para el caso del potencial de aceptación de carga, el cúmulo que presenta un mejor comportamiento al respecto es cuando se encuentra aislado. De acuerdo al Principio de Máxima Dureza [16], el sistema que presenta mayor dureza es el  $Co_4$ , de donde se aprecia que la interacción con NO y  $N_2O$  lo “ablandan”, teniendo como efecto evidente la distorsión de la geometría original. Se observa que el menor valor de índice de electrofilicidad corresponde al cúmulo puro resultando ser el sistema más estable de los tres sistemas analizados.

#### C. Índices de reactividad local de los cúmulos: $Co_4$ , $Co_4NO$ y $Co_4N_2O$

En la Figura 2 se presentan los resultados obtenidos para las funciones de Fukui de los cúmulos de  $Co_4$ ,  $Co_4NO$  y  $Co_4N_2O$ . Las zonas moradas en cada una de las figuras definen las regiones susceptibles a la reactividad del cúmulo ante ataques de tipo nucleofílico, electrofílico

y el ataque ante una especie radical. Con respecto a  $Co_4$ , se observa que las zonas que definen el ataque nucleofílico están ubicadas sobre los cuatro átomos de cobalto, sin embargo para esta misma reactividad, en el sistema  $Co_4NO$  se observa que el átomo de cobalto 1 es el que presenta mayor reactividad de esta naturaleza, al parecer su cercanía con los átomos de nitrógeno y oxígeno incrementa su susceptibilidad a recibir densidad de carga. La composición  $Co_4N_2O$  muestra que el ataque nucleofílico es igual de probable en los cuatro átomos de cobalto. El ataque electrofílico se realiza sobre zonas de áreas muy reducidas sobre los átomos 1 y 3 para los sistemas  $Co_4$  y  $Co_4NO$ . Sin embargo cuando el  $Co_4$  interacciona con el  $N_2O$  pareciera que la susceptibilidad a ceder electrones está ubicada en la misma proporción en los cuatro átomos de Co, además de que se muestra que los átomos de nitrógeno presentan también zonas disponibles para ceder densidad de carga. En referencia al ataque ante radicales, se observa que el cúmulo de  $Co_4$  presenta mayor reactividad en los átomos 2 y 4. Para esta reactividad en el  $Co_4NO$  los átomos de cobalto 1 y 3 resultan ser los más susceptibles. Sin embargo para el  $Co_4N_2O$  los átomos 2 y 4 presentan áreas de mayor reactividad.

Sistema	Funciones de Fukui		
	Ataque nucleofílico $f^+(\vec{r})$	Ataque electrofílico $f^-(\vec{r})$	Ataque ante radical $f^0(\vec{r})$
$Co_4$			
$Co_4NO$			
$Co_4N_2O$			

**Figura 2.** Funciones de Fukui para los cúmulos neutros de cuatro átomos de cobalto puros e interaccionando con NO y  $N_2O$ . Reactividad hacia un ataque nucleofílico,  $f^+(\vec{r})$  ataque electrofílico,  $f^-(\vec{r})$  y ante radicales,  $f^0(\vec{r})$ , (el isovalor utilizado en la representación es de 0.004).

#### D. Energías de formación de los cúmulos: $Co_4NO$ , $Co_4NO^+$ , $Co_4N_2O$ y $Co_4N_2O^+$

Con el fin de confirmar la interacción entre el cúmulo  $Co_4$  neutro y catión con las moléculas del NO y  $N_2O$ , se calcularon las energías de formación ( $\Delta E_f^q$ ) de estos sistemas. La Tabla 2 muestra los resultados para los sistemas  $Co_4NO$ ,  $Co_4NO^+$ ,  $Co_4N_2O$  y  $Co_4N_2O^+$  cuyas energías fueron calculadas de acuerdo a la Ecuación 1.

$$\Delta E_f^q = E(Co_n N_m O^q) - [E(Co_n^q) + E(N_m O)] \quad (n=4, m=1,2, q=0,1) \quad (1)$$

Los resultados muestran que en ambos cúmulos (neutro y catión) para el  $Co_4NO$ , las energías de formación resultan ser negativas, siendo aún mayor para el estado catiónico. Para el cúmulo  $Co_4N_2O$ , tanto para el caso neutro como el catión, nuevamente las energías de formación son negativas excepto que ahora el estado neutro presenta la mayor energía de formación con respecto al estado catiónico. Esto significa que en la quimisorción de ambos óxidos se produce una liberación de energía favoreciendo así la formación de productos. Por tanto se confirma la interacción entre el cúmulo de cobalto y las moléculas de NO y  $N_2O$ .

Cúmulo	$\Delta E_f^q$
Co <sub>4</sub> NO	-126.57/-5.49
Co <sub>4</sub> NO <sup>+</sup>	-136.34/-5.91
Co <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O	-150.15/-6.51
Co <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	-134.73/-5.84

**Tabla 2.** Energías de formación ( $\Delta E_f^q$ ) de los sistemas: Co<sub>4</sub>NO, Co<sub>4</sub>NO<sup>+</sup>, Co<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O y Co<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sup>+</sup>. Energía dada en Kilocalorías/mol (Kcal/mol) y electrón (eV) respectivamente.

## Conclusiones

Los resultados alcanzados permiten arribar a las siguientes conclusiones:

- Un estudio de ésta naturaleza permite demostrar el poder analítico de los métodos de cálculo utilizados ya que la geometría obtenida para el sistema puro y neutro coincide con lo reportado.
- Se destaca la quimisorción disociativa del NO y N<sub>2</sub>O sobre este tamaño de cúmulo de Co.
- Esta interacción fue confirmada mediante el cálculo de las energías de formación cuyos resultados indican que se favorece la formación de estos sistemas.
- Los resultados de los índices de reactividad global indican que el cúmulo puro es el que presenta la menor afinidad electrónica y el mayor potencial químico. Además, este cúmulo es el que presenta la mayor dureza química así como el que presenta la mayor estabilidad de acuerdo al índice de electrofilicidad.
- Las funciones de Fukui de estos cúmulos de Co muestran zonas reactivas donde sería posible la interacción con más moléculas de NO y N<sub>2</sub>O.

Agradecimiento de J.G.F.M. a CONACYT por la beca de posgrado número 502772 y al Centro Universitario de Los Lagos, Universidad de Guadalajara.

## Referencias

- [1] Cotton, F. A. *Inorg. Chem.* 1964, 3, 1217-1220.
- [2] G. Parr Robert, Yang Weitao, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University, New York, 1994.
- [3] Levine Ira N., *Química Cuántica*, Prentice Hall, Madrid España, 2001.
- [4] Rodriguez Lopez J.L., Aguilera Granja F., Michaelian K., Vega A. *Phys. Rev. B*, 2003, 67, 174413
- [5] Zhan L., Y. Chen J. Z., Luis W. K., Lai S. K., *J. Chem. Phys.* 2005, 122, 244707.
- [6] Martínez A, Jamorski C., Medina G., Salahub D. R. *J. Phys. Chem. A*, 1998, 102, 4643.
- [7] Anderson M L., Lacz A, Drewello T, Derrick P J., Woodruff D. P, Mackenzie S R., *J. Chem. Phys.* 2009, 130 064305
- [8] Morse M. D., *Chem. Rev.* 1986, 86, 1049
- [9] Kant A. Strauss B., *J Chem. Phys.*, 1964, 41, 3806.
- [10] Gutsev G. L., Bauschlicher C. W., *J. Phys. Chem. A*. 2003, 107, 7013.
- [11] Becke A. D, *J. Phys. Rev. A* 1988, 38, 3098.
- [12] Perdew J. P., Wang Y., *Phys. Rev. B*. 1991, 43, 8911.
- [13] Krishnan R., Binkly J. S., Seeger R., People J., *J. Chem. Phys.* 1980, 72 650.
- [14] Gázquez José L., Cedillo A., Vela A., *J. Phys. Chem. A* 2007, 111, 1966-1970
- [15] Zhan L., Y. Chen J. Z., Luis W. K., Lai S. K., *J. Chem. Phys.* 2005, 122, 244707.
- [16] Pearson R. G., *J. Chem Edu.*, 1987, 64, 561.
- [17] Frisch M.J. et al, *Gaussian09*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.