

I Escuela Internacional de Catálisis. Catálisis Computacional.

Enrique Poulain García

Julio César González Torres

Área de Física Atómica Molecular Aplicada (FAMA)

Ciencias Básicas e Ingeniería (CBI)

Universidad Autónoma Metropolitana

Azcapotzalco (UAM-A), México D.F.

MÉXICO

Hora	Jueves 5	Viernes 6	Martes 10
8:00 – 9:45	Teoría HF	Teoría DFT	Teoría ADF
9:45 – 10:15	Refrigerio		
10:15 – 12:00	Instalación de Gamess, Ejercicios	Teoría DFT	Instalación ADF Ejercicios
12:00 – 14:00	Almuerzo		
14:00 – 15:45	Teoría MCSCF	Ejercicios DFT	Ejercicios ADF
15:45 – 16:15	Refrigerio		
16:15 – 18:00	Ejercicios	Ejercicios DFT	Ejercicios ADF

BREVE INTRODUCCIÓN A LA QUÍMICA CUÁNTICA

Enrique Poulain García

Julio César González Torres

FAMA – CBI - UAM

Azcapotzalco- México D.F.

MÉXICO

Basado en la versión en Inglés de Mark S. Gordon

Iowa State University

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Química Cuántica

- En principio, se debe **resolver** la ecuación de Schrödinger:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

en este caso; independiente del tiempo

- No es posible para los átomos con muchos electrones o moléculas debido al problema de muchos cuerpos.
- Requiere dos niveles de aproximación

Primera Aproximación: Aproximación de Born-Oppenheimer

1. - Se supone que podemos estudiar el comportamiento de los electrones en un campo de núcleos congelados

- H_{correcto} :

$$\bullet H_{\text{exacto}} = T_{\text{el}} + V_{\text{el-el}} + T_{\text{nuc}} + V_{\text{nuc-nuc}} + V_{\text{el-nuc}}$$

- En que el término cruzado $V_{\text{el-nuc}}$ de la interacción de los núcleos y los electrones no es separable, entonces se fijan las posiciones de los núcleos

$$\bullet H_{\text{approx}} = T_{\text{el}} + V_{\text{el-el}} + V_{\text{el-nuc}} = H_{\text{el}}$$

H : Hamiltoniano asociado

T: Operador de energía cinética

V: Operador de energía potencial

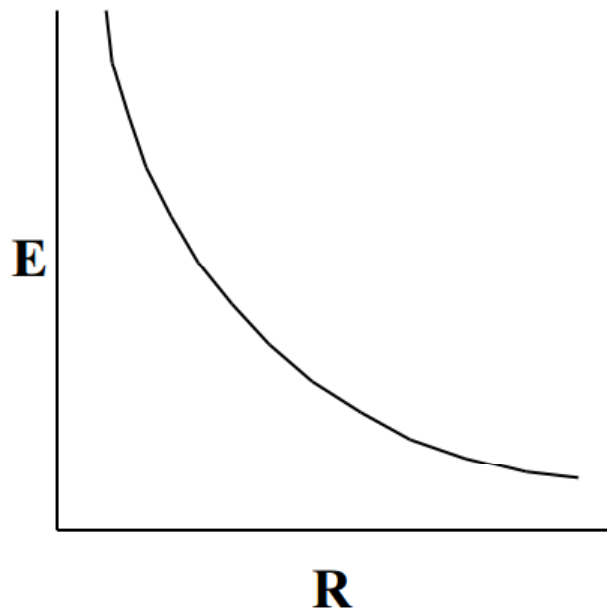
Aproximación de Born-Oppenheimer

- Supone que podemos estudiar el comportamiento de los electrones en un campo de núcleos congelados
- Por lo general, esta bien en el estado electrónico fundamental: supone que los movimientos electrónica y nucleares son independientes: no es realmente cierto.
- Más problemático en estados excitados, en que las diferentes superficies se pueden cruzar: da lugar a interacciones no adiabáticas (vibrónicas).

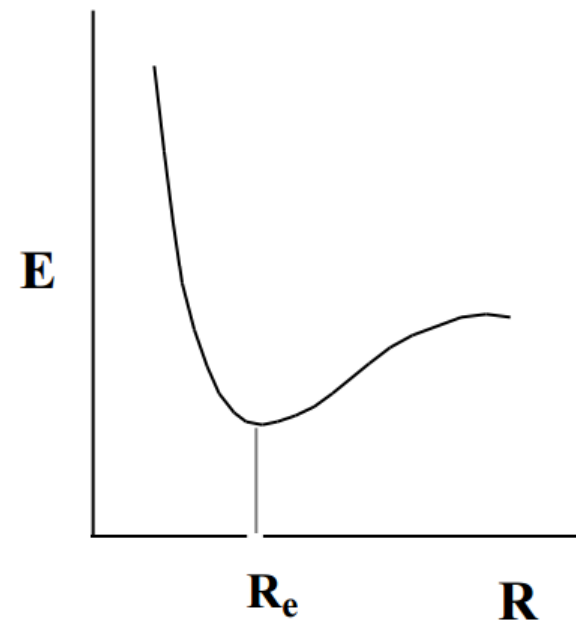
Aproximación de Born-Oppenheimer

- Se resuelve la ecuación de Schrödinger electrónica para configuraciones nucleares sucesivas (núcleos congelados)
- Para una molécula diatómica (por ejemplo, H_2), la aproximación de Born-Oppenheimer nos da una curva de energía potencial (PE). La energía como una función de distancia internuclear R .
 - Si la curva presenta un mínimo en R (finito) existe enlace
 - Curva Repulsiva: Ninguna estructura molecular estable

Curvas repulsivas y con enlace



Repulsive Curve



Bound Curve

Aproximación de Born-Oppenheimer

- Para Moléculas diatómicas: el número de puntos de la curva PE está determinado por un número de valores de R
- Para moléculas poliatómicas el problema es más complicado:
 - Normalmente un número mayor de coordenadas
 - Se debe generar la Superficie de energía potencial (PES)
 - Número requerido de puntos aumenta exponencialmente con el número de átomos

Hamiltoniano Electrónico :

$$H = T_{\text{el}} + V_{\text{el-nuc}} + V_{\text{el-el}}$$

- $V_{\text{el-el}}$ no es separable:
- Se requiere una aproximación orbital
 - Modelo de partículas independiente: supone que cada electrón se mueve en su propia orbital : ignora la correlación del comportamiento de un electrón con los otros electrones
 - Puede conducir a problemas graves

$$\Psi_{\text{hp}} = \psi_1(1)\psi_2(2)\psi_3(3)\dots\psi_N(N)$$

- Hartree producto (hp) expresado como un producto de espinorbitales $\psi_i = \varphi_i\sigma_i$
- en que φ_i = orbital espacial, σ_i = función de espín (α , β)
- Si se ignoran repulsiones y parametrización conduce a
 - Teoría de Hückel, Hückel extendido
 - Aproximación Tight Binding
 - Puede ser muy útil para sistemas extendidos, es decir muy grandes

- **Recuperar la repulsión electrónica mediante el uso de:**
 - Una función de onda orbital (aproximación)
 - Hamiltoniano correcto
- **Conduce al Principio variacional:**
 - $\langle E \rangle = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \geq E_{\text{exacta}}$
 - Si se usa el hamiltoniano exacto se obtiene un límite superior a la energía exacta
 - Puede acercarse sistemáticamente a la energía exacta.

- El Principio de Pauli requiere antisimetría:
 - La Función de onda debe ser antisimétrica para intercambiar cualquiera de los dos electrones
 - Realizado por el antisimetrizador \hat{A}
- Para las especies de capa cerrada (todos los electrones apareados) la función de onda antisimétrica puede ser representada por un "Determinante de Slater " de espinorbitales:

$$\Psi = \hat{A}\Psi_{hp} = |\psi_1(1) \psi_2(2) \dots \psi_N(N)|$$

Aproximación Orbital

ABSTRACT



- Para las especies más complejas (con una o más capas abiertas) la función de onda antisimétrica deben estar expresada como una combinación lineal de determinantes de Slater
- La optimización de los orbitales (minimización de la energía con respecto a todos los orbitales), basado en el principio variacional) conduce a:

- Optimización de orbitales conduce a

$$F\varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i$$

en que:

- F operador de Fock = $h_i + \sum_i (2J_i - K_i)$ para capas cerradas
- φ_i orbital optimizado
- ε_i energía orbital
- J_i operador coulombiano
- K_i operador de intercambio

- Capas cerradas: **Hartree-Fock Restringido(RHF)**
- Capas abiertas: Existen dos enfoques
 - **HF Restringido para capas abiertas (ROHF) ****
 - La función de onda (Wavefunction) es una función propia de espín: S ($S + 1$)
 - La mayoría de los orbitales están doblemente ocupados
 - $\Psi = | \varphi_{1\alpha}\varphi_{1\beta}\varphi_{2\alpha}\varphi_{2\beta}\dots \Phi_{n\alpha}\varphi_{n\beta}\varphi_{n+1\alpha}\varphi_{n+2\alpha}\dots |$

- Segundo Enfoque para capas abiertas
- HF no restringido (UHF)
 - Diferentes orbitales para diferentes espines (α , β)
 - Wavefunction no es una función propia de espín
 - A menudo puede obtenerse "contaminación de espín": el valor de expectación de espín es significativamente diferente del valor correcto
 - Es un indicador de que la función de onda puede no ser confiable

- Para las Capas Cerradas: Hartree-Fock Restringido (**RHF**)
- Para las capas abiertas
 - HF Restringido para capas abiertas (**ROHF**) **
 - HF no restringido (**UHF**)
- HF considera una molécula que puede ser descrita por una estructura de Lewis sencilla
- Debe resolverse iterativamente (**SCF**)

LCAO: Combinación lineal de orbitales atómicos

$$\psi_i = \sum_{\mu} X_{\mu} C_{\mu i}$$

- X_{μ} son AO, es decir: "funciones de base"
- $C_{\mu i}$ son coeficientes de expansión
- La aproximación a Hartree-Fock
FC = Scε

- Todavía se puede resolver iterativamente para

$$C_{\mu i} \text{ y } \epsilon_i$$

LCAO: Combinación lineal de orbitales atómicos

$$\psi_i = \sum_{\mu} X_{\mu} C_{\mu i}$$

- Si se aumenta el n. de AO nos aproximamos a HF exacto
- Se requiere una base completa (infinita!) X_{μ}
- El esfuerzo computacional aumenta $\sim N^{**4}$
 - Es decir si se duplica el n. de AO, el esfuerzo computacional aumenta en un factor de 16 !
 - Es necesario equilibrar la precisión del cálculo con el tiempo de CPU y uso de memoria

Conjuntos COMUNES de BASES

- **Base mínima**

- Una AO para cada orbital ocupado en cada átomo
 - 1s para H, 1s, 2s, 2p para C, 1s, 2s, 2p, 3s, 2p para el Si
- Geometrías a menudo razonables para sistemas simples
- Valores de energía pobres y para otras propiedades

- **Conjunto de bases Doble zeta (DZ)**

- Dos AO para cada orbital ocupado en el átomo
- Mejores geometrías y propiedades, energías pobres

- **Doble zeta mas polarización (DZP)**
 - Añadir funciones de polarización a cada átomo
 - 1p para H, 2d para C, 3d para el Si, 3f para Ti
 - Bases razonables mas pequeñas para cálculos con correlación
- **Triple zeta mas polarización (TZV)**
- **Funciones difusas para:**
 - Los aniones
 - Especies débilmente enlazadas (enlace H, fuerzas de Van Der Waals)

- **Funciones tipo Slater / funciones exponenciales:**

$$e^{-\zeta r}$$

- Más cercano a soluciones tipo átomo de Hidrógeno
- Integrales requeridas no tienen forma analítica, no son inmediatas, se requiere soluciones numéricas

- **Funciones Gaussianas:**

- Integrales requeridas tienen $e^{\alpha r^2}$ iones analíticas
- Menos precisión que las funciones exponenciales

- **Solución:** combinaciones lineales sistemática de gaussianas

- **6-31G**

- Cada capa interna de AO es una combinación de 6 gaussianas
- La región de Valencia se divide en regiones interna y externa
 - Valencia interna se expande en 3 gaussianas
 - Valencia externa representado por una sola gaussiana

- **6-31 ++ G(d, p) añade**

- funciones d en cada átomo pesado
- funciones p sobre cada H
- Funciones difusas sobre todos los átomos (++)

- Conjunto de funciones de Bases correlacionadas consistentes
 - Rango de funciones doble zeta mas polarización a hextuplete zeta mas polarización más difusa
 - La mejor opción para estudios muy precisos
 - La mejor opción para las especies débilmente enlazadas

LIMITACIONES DEL MÉTODO HF

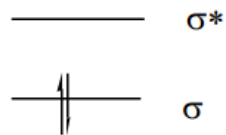
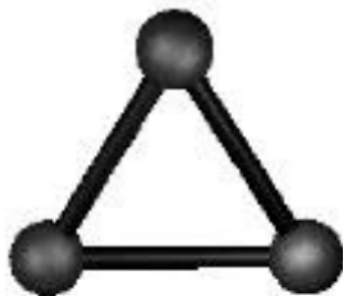
- Error de Correlación: el movimiento de los electrones no está correlacionado debido al modelo de partícula independiente
- Las Geometrías son a menudo confiables
- Energías generalmente no son seguras
- Mejoras pueden venir de:
 - La Teoría de Perturbaciones
 - Principio Variacional

- **Teoría de perturbaciones: MP2, MP4, ...**
 - Basado en la adición de mejoras sucesivas tanto a la función de onda y a la energía
 - En principio, conduce a resultados exactos, pero la perturbación debe ser pequeña
 - Teoría de perturbaciones basado en Hartree-Fock originalmente debido a Moller y Plesset (MP), popularizado por Pople y Bartlett (MBPT: teoría de perturbaciones de muchos cuerpos)

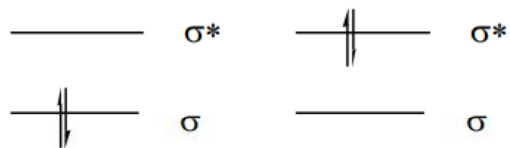
- Computacionalmente eficiente
- A menudo no converge
 - MP2 a menudo da mejores resultados que MP3, MP4, ...
- No es apropiado si el compuesto no está bien descrito por una **estructura de Lewis** simple
- Esfuerzo computacional $\sim N^{**5}$ (MP2), N^{**6} (MP4)

- Alternativa es la teoría de clusters acoplados (CC)
- Wavefunction se escribe como
 - $\Psi = \Psi_0 e^T = \Psi_0 (1 + T + T^2 + T^3 + \dots)$
 - Ψ_0 puede ser HF
 - $T = \text{operador de cluster} = T_1(1e) + T_2(2e) + T_3(3e) + \dots$
 - El más popular es CCSD (T)
 - Incluye singles y dobles, triples perturbativas
 - Escala $\sim N^{**7}$

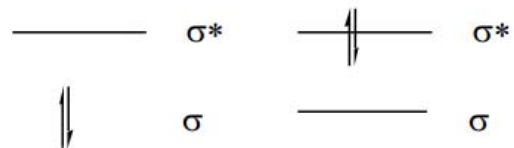
¿QUÉ PODEMOS HACER SI
NUESTRO SISTEMA NO PUEDE
SER BIEN REPRESENTADO
POR UNA ESTRUCTURA DE
LEWIS SIMPLE?



σ, σ^* well separated



**significant diradical character
both wavefunctions important**



**"pure" diradical: two wavefunctions
make equal contributions**

•Principio variacional

- Interacción de configuración ($\sim N^7$)

- $\Psi = \Psi_{\text{HF}} + \Psi_{\text{S}} + \Psi_{\text{D}} + \Psi_{\text{T}} + \dots$

- S = Todas las excitaciones monoeléctricas
- D = todas las excitaciones dobles, ...
- Löwdin (1955): Un CI completo da la función de onda exacta para la base atómica dada
- Un CI completo generalmente es imposible para cualquier sistema excepto los más pequeños de átomos y moléculas diatómicas, debido al número de configuraciones que participan
- Orbitales no son re-optimizados en el CI

- Para cuasi-degeneraciones, es fundamental la re-optimización de los orbitales
- Es llamado MC (Multi-configuracional) SCF
 - Las Configuraciones incluidas en el MCSCF son definidas como el "espacio activo":
 - Solo los orbitales y electrones que participan en el proceso
 - Incluye todas las configuraciones generadas por los electrones activos entre los orbitales activos
 - Es llamado espacio activo completo (CAS)SCF

- Por lo general, se escala a $\sim N^{5-6}$, pero puede ser peor
- Es necesario para:
 - Di-radicales
 - Metales de transición no saturados
 - Estados excitados
 - A menudo, los estados de transición
- CASSCF da cuenta de cuasi-degeneraciones
- Todavía se tiene que realizar correcciones de correlación para el resto de los electrones: "correlación dinámica"

- **Multi-referencial CI: MRCI**
 - CI del conjunto de configuraciones MCSCF
 - Por lo general solo se incluyen excitaciones singles y dobles
 - MR (SD) CI
 - Requiere mucha capacidad computacional
 - Imposible ir mas lejos de 14 electrones en 14 orbitales
- **Teoría de perturbaciones Multireferencial**
 - Más eficiente que MRCI
 - No suele ser más seguro que MRCI

- **Teoría de Perturbaciones**
 - Eficiente
 - Consistencia de Tamaño
 - A menudo mal comportamiento (por ejemplo, no converge, nada garantiza convergencia)
 - No es apropiado para las especies complejas

- **Teoría Variacional**
 - Sistemático y preciso
 - Converge a la respuesta correcta
 - Requiere mucho CPU

- Por lo general, muy complejas - un montón de átomos.
- Las más interesantes son
 - Puntos estacionarios (los mínimos, los estados de transición)
 - Rutas energéticas mínimas (MEP = IRC) conecta los mínimos a través de estados de transición (TS)
 - Trayectorias a partir de ptos. estacionarios
- Se requiere:
 - Primeras Derivadas de Energía (gradientes)
 - Segundas Derivadas de Energía (hessianos)

Muchas gracias por su
atención !!!



Espectroscopia del Rodio

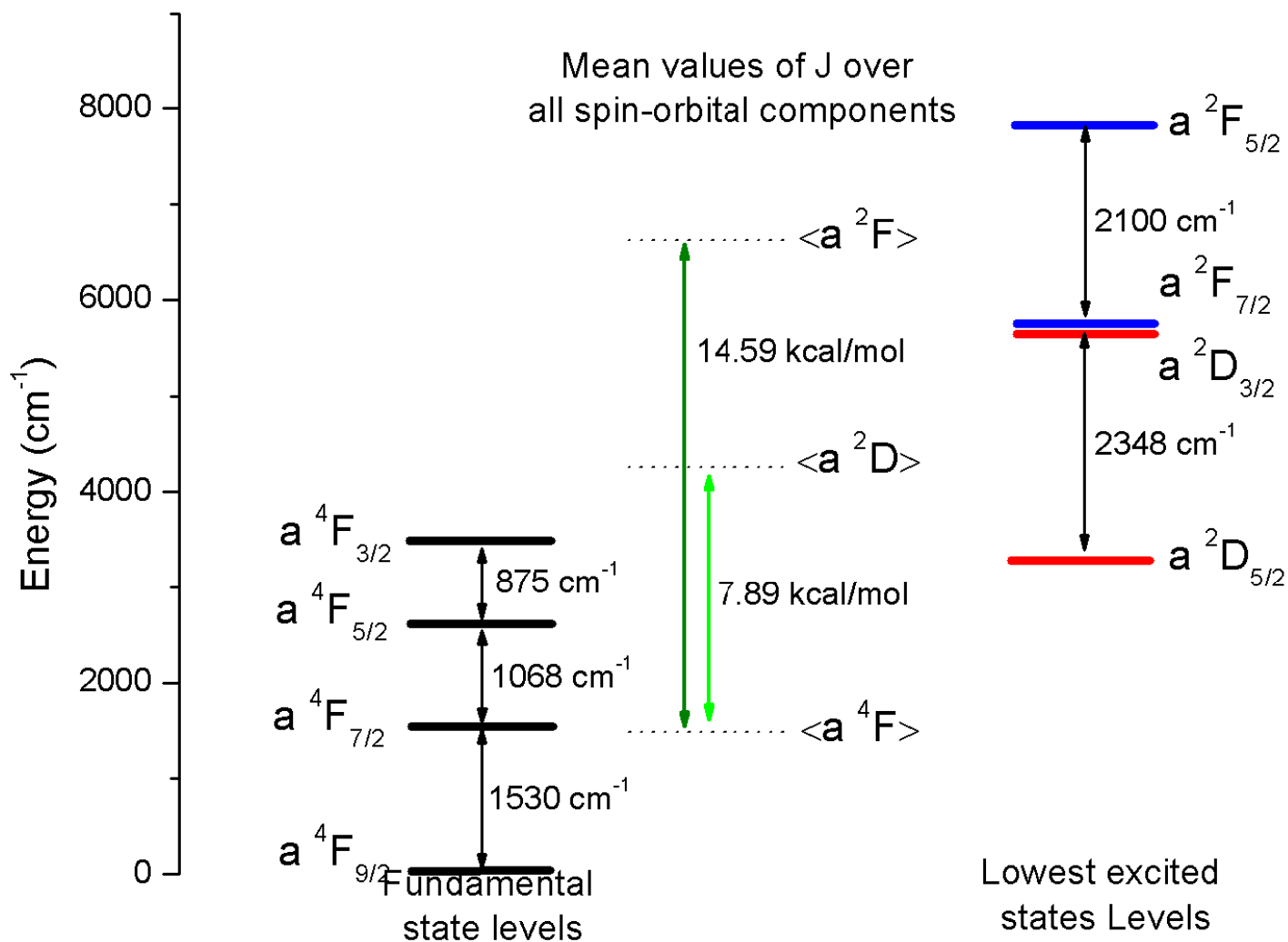


Table 2

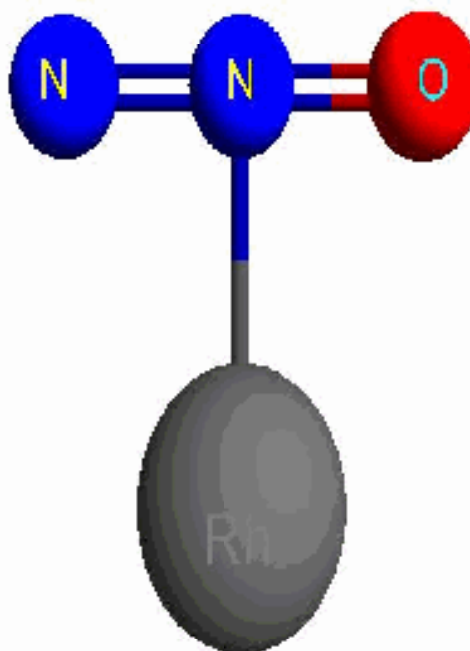
Main parameters for (N₂O) nitrous oxide molecule calculated at MRPT2 (8 in 10) theory level.

Parameter	Molecular electronic state			Experimental ^a
	Singlet (¹ Σ ⁺)	Triplet (³ A')	Quintuplet (⁵ A')	Singlet (¹ Σ ⁺)
ΔE (kcal/mol)	0.0	98.27	124.44	0.0
d(N—N) (Å)	1.1565	1.3029	1.5471	1.1282
d(N—O) (Å)	1.1883	1.2315	1.2338	1.1842
∠NNO (deg)	180°	172.03°	173.43	180°

^aExperimental values from Reference [36].

Rodio estado excitado

$\text{Rh} (^2\text{D}) + \text{N}_2\text{O} (^1\Sigma^+) \rightarrow \text{RhN}_2\text{O} (^2\text{A}')$

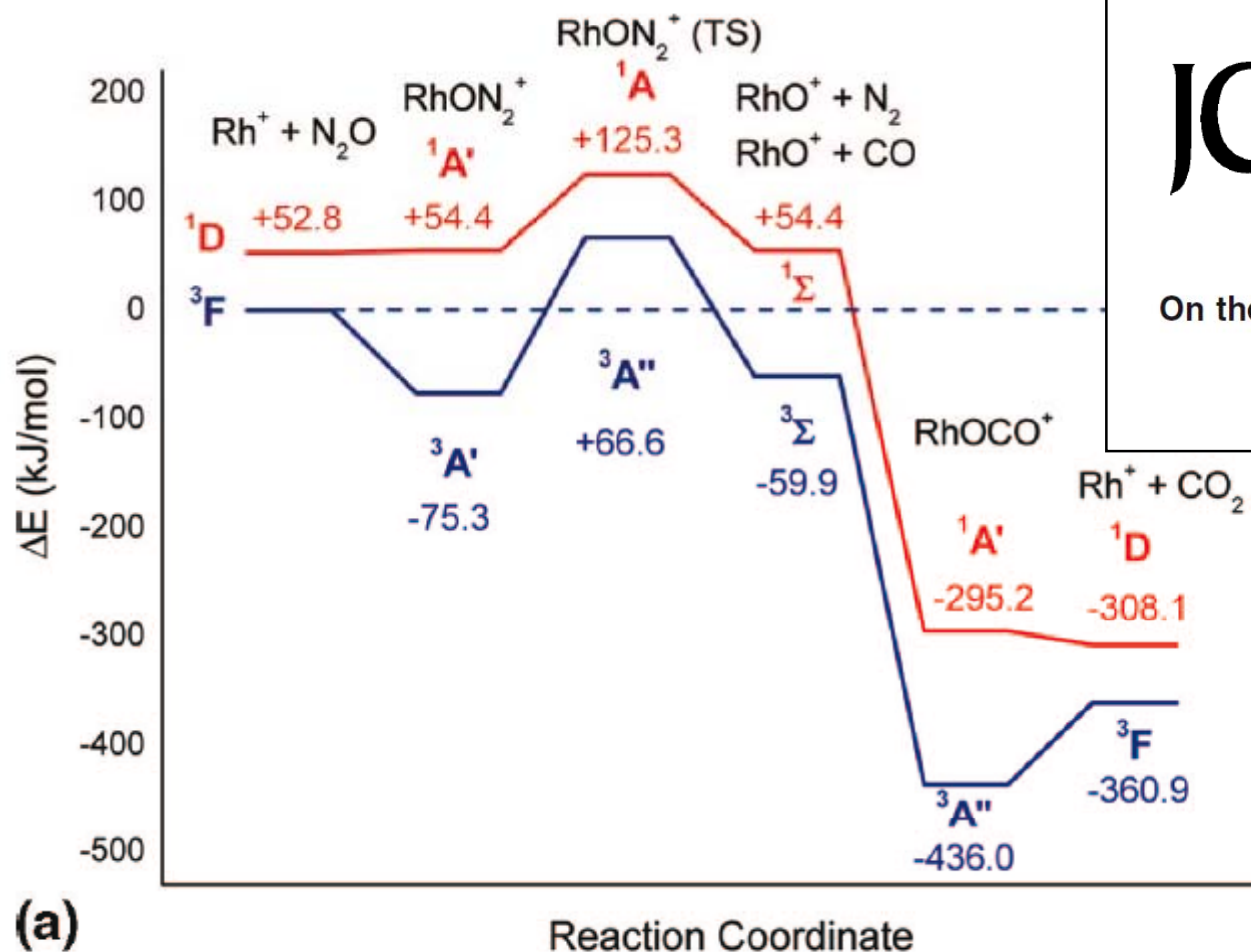


Rodio estado excitado



Interacción $\text{Rh}^+ + \text{N}_2\text{O}$

J. Chem. Theory Comput., Vol. 4, No. 11, 2008 **1887**



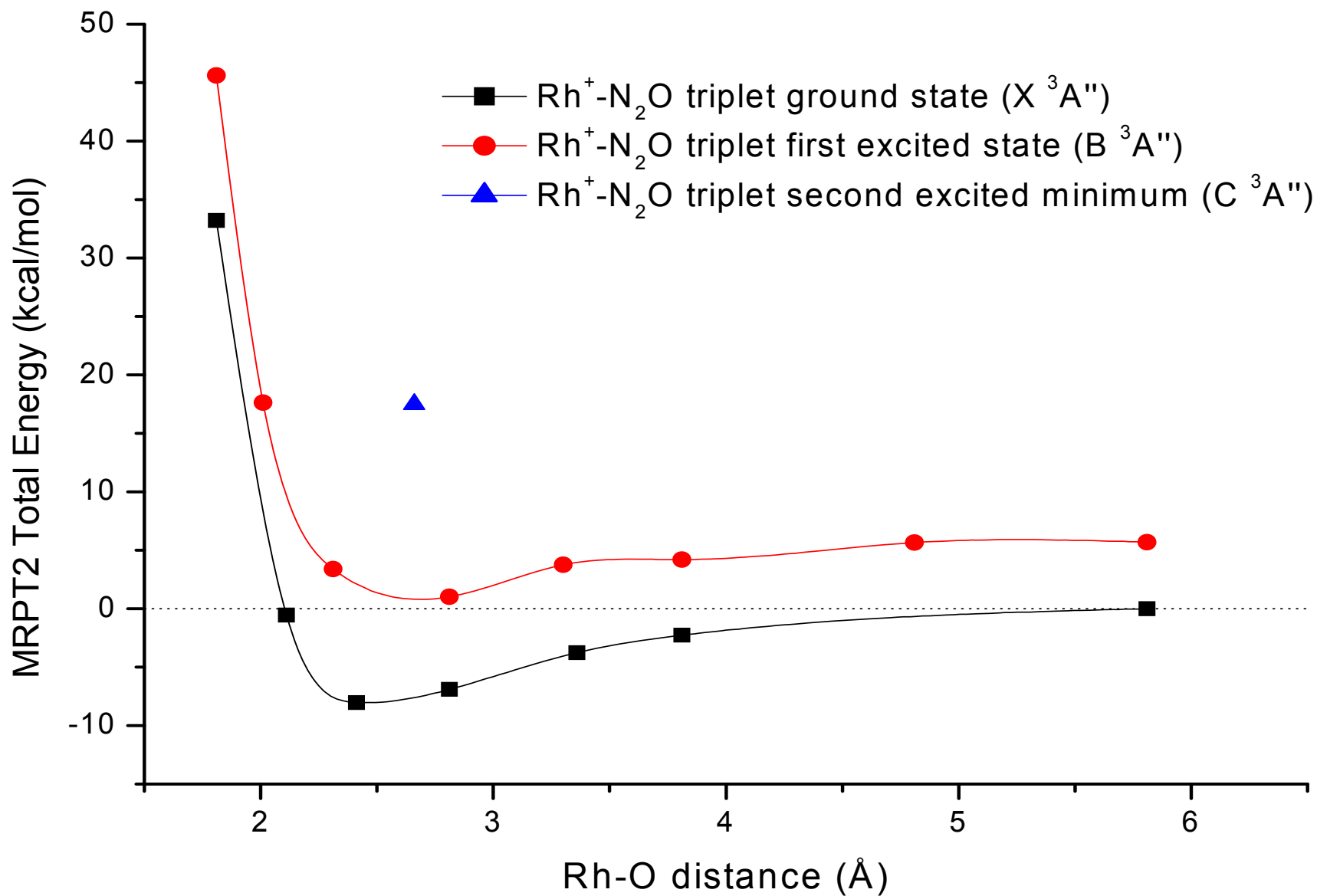
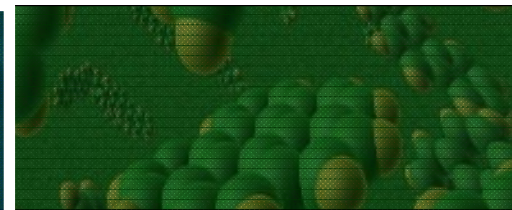
J. Chem. Theory Comput. 2008, 4, 1886–1890

JCTC Journal of Chemical Theory and Computation

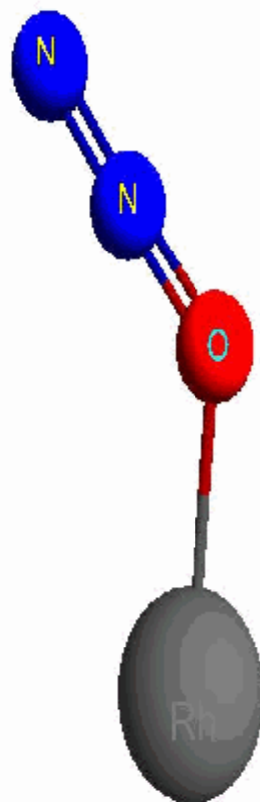
On the Pt^+ and Rh^+ Catalytic Activity in the Nitrous Oxide Reduction by Carbon Monoxide

Figure 1. Nitrous oxide activation by carbon monoxide catalyzed by (a) Rh^+ and (b) Pt^+ .

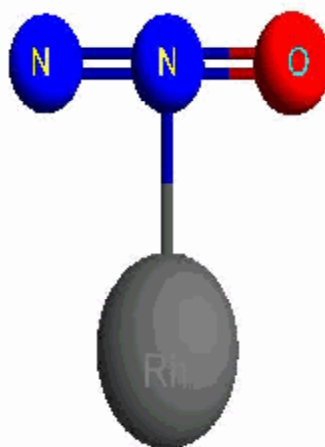
Rh⁺ - N₂O interacción de los tres estados mas bajos



Busqueda del Estado de Transición a partir del intermediario RhN_2O^+ ($^3\text{A}'$) $\rightarrow \text{Rh}^+ + \text{N}_2\text{O}$

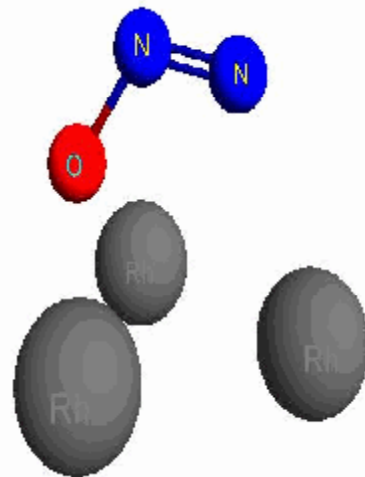


Busqueda del estado de transición para la simetría A'' a partir de $\text{Rh}^+ + \text{N}_2\text{O}$ (${}^3\text{A}''$)

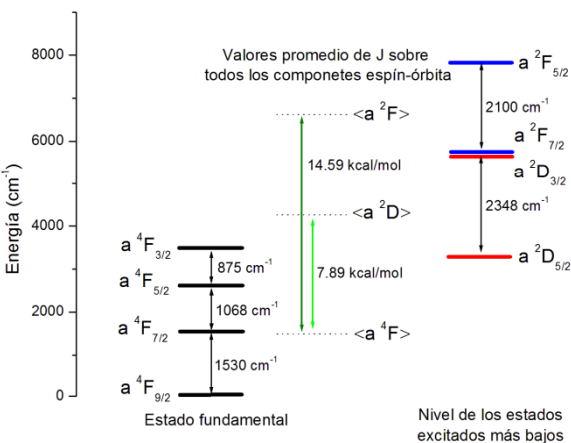


Interacción cúmulo de 3 Rodios-óxido nitroso

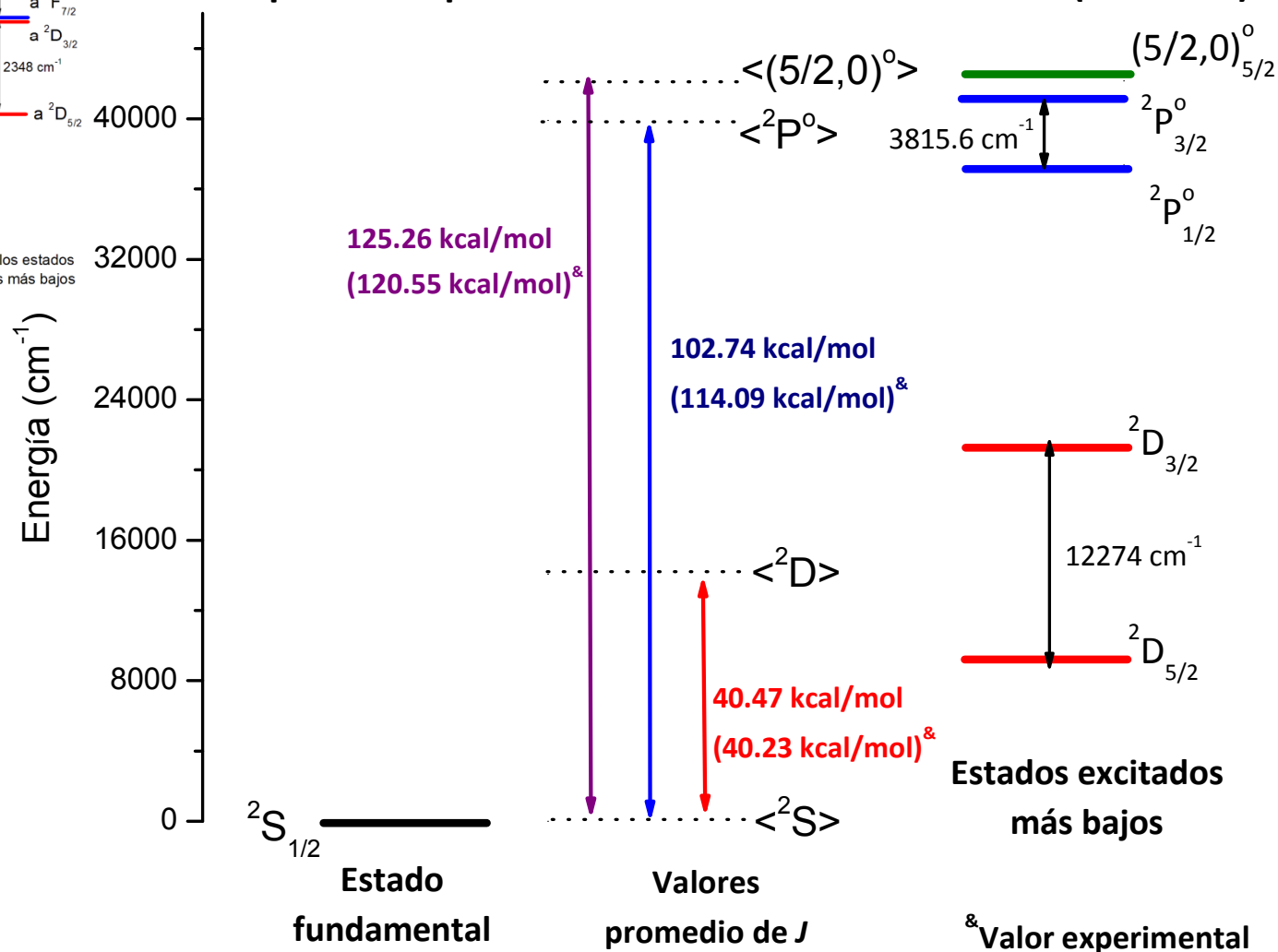
$\text{Rh}_3 + \text{N}_2\text{O} ({}^1\Sigma^+) \rightarrow \text{RhO} ({}^6\text{A}') + \text{N}_2 ({}^1\Sigma_g^+)$



Espectroscopía del átomo de Au



Espectroscopia de Au al nivel de teoría MRPT2 (11 en 13)



Catión de Au: Au⁺ + N₂O

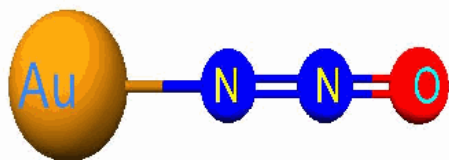
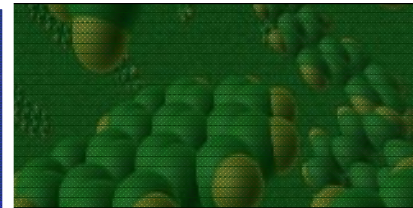
Au⁺ + N₂O, interacción C_s al nivel de teoría MRPT2 (8 en 11)/TZV

Estado Electrónico AuN ₂ O	ΔE (kcal/mol)	d(Au–N) d(Au–O) (Å)	d(N–N _c) ^a d(N–O) (Å)	Enlace/ Activación ^b
[AuN ₂ O] ⁺ (¹ A')	0.0	2.160 4.454	1.148 1.145	Yes/No
[AuN ₂ O] ⁺ (¹ A'')	85.55	2.285 4.581	1.153 1.143	Yes/No
[AuN ₂ O] ⁺ (³ A')	63.53	2.217 4.510	1.152 1.141	Yes/No
[AuN ₂ O] ⁺ (³ A'')	72.34	2.389 4.687	1.155 1.143	Yes/No
[AuN ₂ O] ⁺ (⁵ A')	78.18	2.108 3.259	4.222 1.146	Yes/Yes [N–Au–NO] ⁺
[AuN ₂ O] ⁺ (⁵ A''')	128.06	2.210 4.247	1.246 1.220	Yes/No

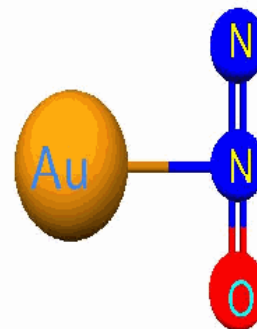
^aEl superíndice se refiere a la posición del átomo de nitrógeno dentro del óxido nítrico N=N_c=O.

^bSe considera activación cuando el enlace entre dos elementos se relaja hasta una distancia mayor 3 Å.

¿Cómo el Au activa N₂O?



Neutro

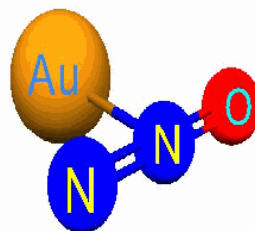


1/101

1/61



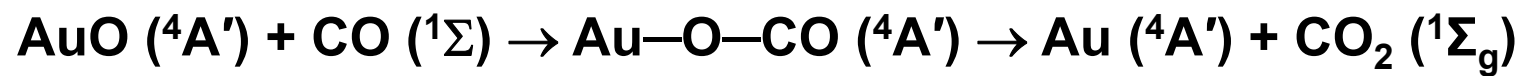
Catión



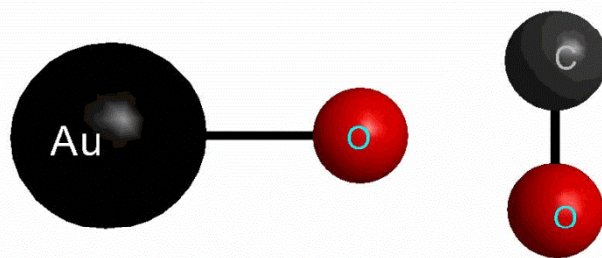
MRPT2(9en11)/TZV

1/118

Oxidación de CO y regeneración del metal del catalizador: Au



Resultado similar ha sido obtenido por Rh



Agradecimientos



Este trabajo ha sido realizado por:

Dra. V. Bertin , Departamento de Química, UAM-I

**Dr. O. Olvera-Neria, Victor Hugo Uc, Alberto Rubio, Hector Luna,
Luz Maria Garcia, FAMA, UAM-A
metales**

Sin su apoyo y esfuerzo este trabajo no hubiera visto la luz y son quienes continúan trabajando varios temas

Publicaciones:

Int. J. of Quant. Chem., en prensa, (2009), en sitio electrónico

Chem. Phys. Letters, 494 (4), 223-227(2010).

J.Chem. Phys. 133, 244306(2010)

VerticalNews™

**A Top News Source Online - More News In More
Articles Each Week Than Any Other Publisher**

 VerticalNews publishes the largest weekly database of current
news, research, and reports.

Chemical Physics

**New Data from Universidad Autonoma Metropolitana Illuminate
Research in Chemical Physics**

2011 FEB 1 - (VerticalNews.com) -- New investigation results, 'The role of atomic excited states of Au on N₂O capture and activation: a multireference second-order perturbation theory study,' are detailed in a study published in *The Journal of Chemical Physics*. "Nitrous oxide (N₂O) is an intermediate compound formed during catalysis occurring in automobile exhaust pipes. Atomic Au in its ground state is unable to react with N₂O, however, several Au excited states are bound to N₂O, but not all of these states are able to activate N₂O bonds," researchers in Mexico report. "In this work, N₂O capture and activation by a single Au atom are studied considering Au in the ground and excited states with multiplicities=2, 4 and 6. The Au + N₂O reactions are studied at multireference second-order perturbation level of theory using C(s) symmetry. The AuN₂O ((4)A', (4)A', (6)A' and (6)A') adducts are spontaneously created from Au excited states. From these complexes, only the (4)A', (6)A' and (6)A' states exhibit N₂O activation reaction paths yielding N₂, NO and O atoms as end products when N₂O approaches Au excited states side-on. Cations both ground and excited states, capture N₂O although only the Au(+) ((5)A') + N₂O ((1)S(+)) ? N AuNO(+) ((5)A') reaction (for the end-on and side-on approaches) shows N₂O activation with N-N bond breaking. In the case of Au anions, the ground state and most of the excited states capture N₂O and activation takes place according to Au(-) ((3)A', (5)A', (5)A') + N₂O ((1)S(+)) ? AuO(-) ((3)A', (5)A', (5)A') + N₂(g) for the N₂O end-on approach by the oxygen atom. The reaction paths show a metal-gas dative covalent bonding character," wrote O. Olvera-Neria and colleagues, Universidad Autonoma Metropolitana. The researchers concluded: "Mulliken charge population analysis obtained for the active states shows that the binding is done through charge donation and retro-donation between the metal and the N₂O molecule." Olvera-Neria and colleagues published their study in the *Journal of Chemical Physics* (The role of atomic excited states of Au on N₂O capture and activation: a multireference second-order perturbation theory study. *Journal of Chemical Physics*, 2010;133(24):244306). For additional information, contact O. Olvera-Neria, Universidad Autonoma Metropolitana-Azcapotzalco, Area de Fisica Atomica Molecular Aplicada (FAMA), CBI, Av San Pablo 180, Col Reynosa Tamaulipas, Mexico, D F 02200, Mexico. Keywords: Country:Mexico, Automobiles, Chemical Physics, Chemicals, Chemistry, Nitrous Oxide, Transportation. This article was prepared by Physics Week editors from staff and other reports. Copyright 2011, Physics Week via VerticalNews.com.

Gracias por su atención

UAM-Iztapalapa, Marzo 2 de 2011.

VerticalNews™

**A Top News Source Online - More News In More
Articles Each Week Than Any Other Publisher**

 VerticalNews publishes the largest weekly database of current
news, research, and reports.

Chemical Physics

**New Data from Universidad Autonoma Metropolitana Illuminate
Research in Chemical Physics**

2011 FEB 1 - (VerticalNews.com) -- New investigation results, 'The role of atomic excited states of Au on N₂O capture and activation: a multireference second-order perturbation theory study,' are detailed in a study published in *The Journal of Chemical Physics*. "Nitrous oxide (N₂O) is an intermediate compound formed during catalysis occurring in automobile exhaust pipes. Atomic Au in its ground state is unable to react with N₂O, however, several Au excited states are bound to N₂O, but not all of these states are able to activate N₂O bonds," researchers in Mexico report. "In this work, N₂O capture and activation by a single Au atom are studied considering Au in the ground and excited states with multiplicities=2, 4 and 6. The Au + N₂O reactions are studied at multireference second-order perturbation level of theory using C(s) symmetry. The AuN₂O ((4)A', (4)A', (6)A' and (6)A') adducts are spontaneously created from Au excited states. From these complexes, only the (4)A', (6)A' and (6)A' states exhibit N₂O activation reaction paths yielding N₂, NO and O atoms as end products when N₂O approaches Au excited states side-on. Cations both ground and excited states, capture N₂O although only the Au(+) ((5)A') + N₂O ((1)S(+)) ? N AuNO(+) ((5)A') reaction (for the end-on and side-on approaches) shows N₂O activation with N-N bond breaking. In the case of Au anions, the ground state and most of the excited states capture N₂O and activation takes place according to Au(-) ((3)A', (5)A', (5)A') + N₂O ((1)S(+)) ? AuO(-) ((3)A', (5)A', (5)A') + N₂(g) for the N₂O end-on approach by the oxygen atom. The reaction paths show a metal-gas dative covalent bonding character," wrote O. Olvera-Neria and colleagues, Universidad Autonoma Metropolitana. The researchers concluded: "Mulliken charge population analysis obtained for the active states shows that the binding is done through charge donation and retro-donation between the metal and the N₂O molecule." Olvera-Neria and colleagues published their study in the *Journal of Chemical Physics* (The role of atomic excited states of Au on N₂O capture and activation: a multireference second-order perturbation theory study. *Journal of Chemical Physics*, 2010;133(24):244306). For additional information, contact O. Olvera-Neria, Universidad Autonoma Metropolitana-Azcapotzalco, Area de Fisica Atomica Molecular Aplicada (FAMA), CBI, Av San Pablo 180, Col Reynosa Tamaulipas, Mexico, D F 02200, Mexico. Keywords: Country:Mexico, Automobiles, Chemical Physics, Chemicals, Chemistry, Nitrous Oxide, Transportation. This article was prepared by Physics Week editors from staff and other reports. Copyright 2011, Physics Week via VerticalNews.com.

Resumen

ABSTRACT



El óxido nítrico (NO) y nitroso (N_2O) son compuestos iniciales e intermediarios en la catálisis que ocurre en los tubos de escape de los automóviles. Se presentan varios metales de transición importantes en la catálisis. Rh, Pt, Pd y Au en estado fundamental no capturan NO ni N_2O , sin embargo algunos de ellos en estados excitados capturan N_2O , pero pocos de ellos la activan. Por ejemplo Rh atómico en estado fundamental no captura ni activa al NO ni al N_2O y en estados excitados captura y activa N_2O . Las reacciones de los átomos e iones metálicos con N_2O se calculan a nivel ab initio con el método MRPT2 del paquete de cálculo GAMESS usando simetría Cs. El estudio de la interacción incluye varias multiplicidades para encontrar captura y activación en las representaciones de la simetría Cs. Al complejo intermediario Metal- N_2O se llega en forma espontánea en los estados excitados de algunos de los metales de transición. A partir de estos complejos, sólo algunos estados excitados presentan captura y activación con los productos finales: Metal- $N_2 + O$, Metal-O + N_2 y Metal-N + NO. Los metales muestran características particulares, por ejemplo se observa que Rh no rompe el enlace N – N en cambio Au si lo hace, Pd es poco activo, Pt es más activo. Los metales de transición atómicos e iónicos que activan N_2O no presentan estados de transición involucrados en oposición a algunos reportes de trabajos realizados con otros métodos por otros autores. Cálculos de nanopartículas de 2, 3 y 4 átomos metálicos se están llevando a cabo y también las reacciones de interacción N_2O con CO en que se muestra que finalmente se restituye el catalizador a su estado activo y como se proponen en trabajos experimentales se obtiene los productos deseados: CO_2 y N_2 .