



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE CIENCIAS

Estructura Electrónica de Cúmulos de Oro y su Interacción con  
Monóxido de Carbono

# REPORTE DE INVESTIGACIÓN

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICA

P R E S E N T A :

ANETTE IRLANDA ROJANO ROSALES

TUTOR

DR. LUIS ENRIQUE SANSORES CUEVAS

2007





Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**ACT. MAURICIO AGUILAR GONZÁLEZ**  
Jefe de la División de Estudios Profesionales  
Facultad de Ciencias  
P r e s e n t e .

Por este medio hacemos de su conocimiento que hemos revisado el trabajo escrito titulado:

**“Estructura Electrónica de Cúmulos de Oro y su Interacción con Monóxido de Carbono”**

realizado por **Rojano Rosales Anette Irlanda**, con número de cuenta **09758702-6**, quien opta por titularse en la opción de **Actividad de Apoyo a la Investigación** de la Licenciatura en **Física**. Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

|                         |     |                              |  |
|-------------------------|-----|------------------------------|--|
| Tutor(a)<br>Propietario | Dr. | Luis Enrique Sansores Cuevas |  |
| Propietario             | Dr. | Miguel Castro Martínez       |  |
| Propietario             | Dr. | Jorge Ramón Soto Mercado     |  |
| Suplente                | Dr. | Roberto Salcedo Pintos       |  |
| Suplente                | Dr. | Bertha Molina Brito          |  |

Atentamente  
“POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU”  
Ciudad Universitaria, D.F., a 7 de marzo del 2007.  
**EL COORDINADOR DEL COMITÉ DE TITULACIÓN  
DE LA LICENCIATURA EN FÍSICA**

**M. EN C. ALICIA ZARZOSA PÉREZ**

FACULTAD DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Señor sinodal: antes de firmar este documento, solicite al estudiante que le muestre la versión digital de su trabajo y verifique que la misma incluya todas las observaciones y correcciones que usted hizo sobre el mismo.

## AGRADECIMIENTOS

*Agradezco a Dios...  
Es, pues la fe, la certeza de  
lo que se espera, la convicción  
de lo que no se ve.  
Hebreos 11:1*

*Agradezco a mis cuatro padres por su  
infinita paciencia y amor, en especial  
a un gran hombre que se lo orgulloso  
que está de mi, aunque ya no esté presente.*

*Agradezco a mis hermanas y hermanos  
por ser mi inspiración y motivo de  
superación.*

*Muy en especial a dos seres a los que amo infinitamente  
por estar siempre a mi lado.  
Jesús, por no dejar de creer en mí, ni un solo instante, ser  
mi apoyo incondicional en todos los aspectos y por lograr  
todo lo que hemos forjado juntos. Gracias Amor.  
Fidí, por que siempre has estado en mis pensamientos, en  
mi corazón y motivas mi espíritu a seguir adelante.*



*Mi más profundo agradecimiento a mi segundo hogar:  
Universidad Nacional Autónoma de México,  
que me dio la oportunidad a través de la Facultad de Ciencias  
de poder realizar el sueño de ser una profesionalista, así mismo  
agradezco al Instituto de Investigaciones en Materiales por  
proporcionarme todo lo necesario a la realización de mi proyecto.*

*De manera muy especial agradezco  
a mi asesor, el Dr. Luis Enrique Sansores Cuevas  
por su paciente dedicación y su constante apoyo  
a mi formación académica. Gracias.*

*Agradezco a mis sinodales : Dr. Miguel Castro Martínez,  
Dr. Jorge Ramón Soto Mercado, Dr. Roberto Salcedo Pintos y  
Dra. Bertha Molina Brito, por aceptar formar parte de  
este proyecto con sus valiosas observaciones.*



## *Yo estaba en el espacio*

*Yo estaba en el espacio.  
¿En qué punto? ¡Quién sabe!  
El espacio es un círculo  
cuyo centro se haya en todas partes  
y su circunferencia  
en ninguna.*

*Yo estaba en alma y carne  
en el espacio, libre y poderoso  
como un ángel.*

*En mi torno bogaban las estrellas,  
las estrellas gigantes,  
como una imponderable flota de oro  
incendiada, en un mar imponderable...*

*Recuerdo de un cometa  
enorme, de verdosas tenuidades,  
cuya cauda tenía  
la forma de un alfanje  
y que, bohemio sideral, cruzaba,  
ingrávido, las noches inmutables,  
sembrando a caso gérmenes de vida  
en planetas distantes...*

*Y recuerdo de un sol sin sistema,  
solitario, coloso, radiante,  
que alumbra tan sólo el vacío,  
como fuego ya inútil, que arde.*

*Y recuerdo dos soles extintos,  
que en siniestro enjambre,  
arrastraban sus negros planetas  
en donde pensaron las humanidades...  
¡Sus negros planetas helados!  
¡Sus negros planetas cadáveres!...*

*Surgió una voz de pronto, que me dijo:  
<<¡Detente!>>  
(Surgió dentro de mi alma, porque el  
espacio es mudo)...  
<<¡Detente, un sol avanza por su órbita.  
Pudiera cruzarse con tu ruta la línea  
misteriosa que sigue, y como pluma que cae  
en una hoguera,*

*como perla de ámbar, como gota de  
cera...!>>...*

*Un dios misterioso y fuerte,  
que, como juglar divino,  
en el éter se divierte,  
lanza y recibe continuo  
sus enjambres de cometas,  
de soles y de planetas,  
en perenne torbellino.*

*Ya tales juegos y a tal  
torbellino, la ilusión  
de un inglés original  
llamó la ley de atracción,  
de atracción universal.*

*Más yo que ese juego vi,  
yo que al juglar admiré,  
raro canto le ofrecí,  
más raro libro pensé;  
y el canto... ¡lo traigo aquí!,  
y el libro... ¡lo escribiré!*

## *Amado Nervo*



|                  |
|------------------|
| <b>Contenido</b> |
|------------------|

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>1</b> | <b>Resumen</b>  | <b>1</b>  |
| <b>2</b> | <b>Antecedentes</b>   | <b>2</b>  |
| <b>3</b> | <b>Planteamiento del problema</b>   | <b>6</b>  |
| <b>4</b> | <b>Objetivos</b>  | <b>6</b>  |
| <b>5</b> | <b>Metodología</b>  | <b>6</b>  |
|          | 5.1 Aproximación Born-Oppenheimer, 6  |           |
|          | 5.2 Método de Funcionales de la Densidad (DFT),6                              |           |
|          | 5.2.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn, 6   |           |
|          | 5.2.2 Método de Kohn-Sham, 8  |           |
|          | 5.2.3 Funcionales híbridos, 9   |           |
|          | 5.3 Método de Orbitales Naturales de Enlace (NBO), 10                         |           |
|          | 5.4 Conjunto Base, 10   |           |
|          | 5.5 Energías de Interacción, 10   |           |
|          | 5.6 Entalpía y Energía Libre de Gibbs, 10                                     |           |
| <b>6</b> | <b>Resultados</b>   | <b>12</b> |
|          | 6.1 Cúmulos con dos átomos de oro, 15   |           |
|          | 6.1.1 Representación espacial de orbitales moleculares, 18                    |           |
|          | 6.1.2 Análisis de carga por el método NBO, 19                                 |           |
|          | 6.1.3 Análisis de energías de interacción para cúmulos con 2 átomos de Au, 20 |           |
|          | 6.1.4 Entalpía y energía libre de Gibbs para cúmulos con 2 átomos de Au, 20   |           |
|          | 6.2 Cúmulos con tres átomos de oro, 21  |           |
|          | 6.2.1 Representación espacial de orbitales moleculares, 24                    |           |
|          | 6.2.2 Análisis de carga por el método NBO, 26                                 |           |
|          | 6.2.3 Análisis de energías de interacción para cúmulos con 3 átomos de Au, 27 |           |
|          | 6.2.4 Entalpía y energía libre de Gibbs para cúmulos con 3 átomos de Au, 27   |           |
|          | 6.3 Cúmulos con cuatro átomos de oro, 28                                      |           |
|          | 6.3.1 Representación espacial de orbitales moleculares, 31                    |           |
|          | 6.3.2 Análisis de carga por el método NBO, 33                                 |           |
|          | 6.3.3 Análisis de energías de interacción para cúmulos con 4 átomos de Au, 35 |           |
|          | 6.3.4 Entalpía y energía libre de Gibbs para cúmulos con 4 átomos de Au, 35   |           |
| <b>7</b> | <b>Conclusiones</b>   | <b>37</b> |
| <b>8</b> | <b>Referencias</b>  | <b>39</b> |

## 1. Resumen

En este trabajo se analiza la reactividad de la molécula de CO con cúmulos de dos, tres y cuatro átomos de oro de forma teórica por medio de cálculos de estructura electrónica usando Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) al nivel B3LYP que nos permiten determinar las estructuras geométricas y el tipo de enlace que se forman en estos cúmulos, así como el cálculo de frecuencias para conocer la entalpía de formación y la energía libre de Gibbs de los cúmulos. Por otra parte, se obtuvieron las energías de interacción y se utilizó el método de NBO para calcular las cargas electrónicas. Para analizar la naturaleza del enlace entre los cúmulos de oro y la molécula de CO, se reporta la representación espacial de los orbitales moleculares de frontera.

Estos cálculos y resultados ayudarán de gran manera a la investigación experimental para poder obtener la oxidación de CO en reacciones catalíticas a través de los cúmulos de oro, en los cuales existen sitios activos para la reacción del CO.

## 2. Antecedentes

Cúmulos de oro enlazados con metales complejos de transición.

La reactividad de pequeños cúmulos de metales de transición es un tema de gran interés por que existe una gran variedad de estos, que juegan un papel importante en numerosos sistemas químicos. Estos cúmulos pueden ser usados como modelos en el estudio de la reactividad de centros metálicos en procesos catalíticos. El estudio del enlace en sistemas ligando-metal tiene aplicaciones en muchos campos<sup>(1)</sup>.

Existen una gran cantidad de datos experimentales<sup>(2-5)</sup> y estudios teóricos<sup>(6-8)</sup> sobre diferentes complejos de metales de transición y poco trabajo teórico sobre cúmulos de oro.

A continuación hacemos una revisión de trabajos teóricos para cúmulos de metales de transición.

Seminario et al<sup>(9)</sup> realizaron un estudio teórico del Au, Au<sub>2</sub>, Au<sub>3</sub> y Au<sub>4</sub> usando el método de funcionales de la densidad (DFT), con el funcional B3PW91. Encontraron diferentes estructuras optimizadas. Para el cúmulo neutro con tres átomos de oro la estructura de mínima energía es un triángulo y para las estructuras de cuatro átomos de oro la estructura de mínima energía en cúmulos neutros es un triángulo enlazado con un átomo de oro en un ápice con una distancia de 2.56 Å. Se hicieron estos cálculos con diferentes multiplicidades y diferentes cargas. El estado base para los cuatro sistemas corresponde al de multiplicidad más baja, y el valor de las energías relativas incrementa al aumentar la multiplicidad. Encontraron que la estructura tetraédrica del Au<sub>4</sub> neutro no fue la más estable para los estados de espín más bajo, si no que fue la más estable para los sistemas cargados.

Una interpretación cualitativa de los orbitales moleculares de frontera de Kohn – Sham (HOMO, LUMO) fue realizada basada en los cálculos obtenidos.

Häkkinen et al<sup>(10)</sup> realizaron un estudio con cúmulos de oro ( Au,  $2 \leq N \leq 10$  ) y sus aniones, usando el método de funcionales de la densidad (DFT) con el funcional de Perdew, Burke y Ernzerhof ( PBE ). Calcularon energías de enlace y la brecha energética

HOMO – LUMO. Para el caso de cúmulos con cuatro átomos de oro, la estructura de mínima energía tiene forma de rombo con una distancia de enlace de Au – Au de 2.70 Å. Existe una gran diferencia estructural entre cúmulos neutros y cúmulos cargados excepto para el cúmulo de 10 átomos de oro en la cual las estructuras son muy similares.

Ana Martínez et al<sup>(11)</sup> realizaron un estudio teórico de la reactividad del óxido nítrico con cúmulos de dos y tres átomos de cobalto usando funciones base gaussianas implementadas en la teoría de funcionales de la densidad ( DFT ) al nivel LSDA. Los cálculos de estructura electrónica muestran que los sistemas lineales  $\text{Co}_2\text{NO}$  y  $\text{Co}_3\text{NO}$  (neutro y catión) son menos estables que otras estructuras. Encontraron que la molécula de NO se enlaza al cúmulo de cobalto directamente por el átomo de nitrógeno y estas estructuras son más estables que las que se enlazan al cúmulo de Co por el átomo de oxígeno. Asimismo, encontraron que las distancias de enlace del N – Co son más cortas que las distancias de enlace del O – Co. En este trabajo concluyen que la reactividad cambia en función del tamaño del cúmulo.

Yoon et al<sup>(12)</sup> realizaron un estudio teórico de la interacción del  $\text{O}_2$  con cúmulos de 8 átomos de oro con carga y neutros, usando el método de funcionales de la densidad ( DFT ) con la corrección del gradiente generalizado y pseudopotenciales relativistas. Encontraron la energía de adsorción en función del tamaño del cúmulo de oro. Los cúmulos con menos o igual a tres átomos de oro prefieren adsorción molecular, mientras que los cúmulos más grandes prefieren adsorción disociativa.

Existen varios estudios teóricos en diferentes complejos de metales de transición, pero se conoce poco sobre cúmulos de oro interactuando con la molécula de monóxido de carbono.

El oro ha sido conocido como uno de los metales menos reactivos en la fase bulto<sup>(13)</sup> y por lo tanto se ha considerado poco importante en catálisis. Sin embargo, experimentos recientes han mostrado que cuando se dispersa en partículas finas en la superficie de óxidos metálicos, el oro facilita un amplio intervalo de reacciones de oxidación<sup>(14)</sup>, en particular la oxidación  $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$ . Resultados interesantes muestran que la actividad de

cúmulos de oro depende críticamente del tamaño de la partícula y de la naturaleza del sustrato.

Estudios de cúmulos soportados en un sustrato han encontrado que la estequiometría del sustrato del óxido metálico tiene un efecto significativo en la oxidación de la molécula de CO, sugiriendo así que la reactividad catalítica de los cúmulos de oro dependen no solo del tamaño del cúmulo, sino también de la carga que presenten los cúmulos, ya sean cationes, aniones o neutros. Un área de gran interés es el estudio de la reactividad de cúmulos a través de procesos tales como fisorción, quimisorción y adsorción.

Hua-Jin Zhai et al<sup>(16)</sup> realizaron un estudio experimental con espectroscopía fotoelectrónica (PES) y un estudio teórico con la teoría de funcionales de la densidad quasi-relativista (DFT) en cúmulos con 6 átomos de oro interaccionando con la molécula de CO, los cálculos se efectuaron con el funcional híbrido B3LYP. Los autores también reportan cálculos de frecuencias para estos cúmulos. En el estudio experimental para el hexámero  $\text{Au}_6(\text{CO})_n^-$  ( $n = 0-3$ ) encontraron que en el espectro fotoeléctrico existen diversas energías y revela que la afinidad electrónica de los compuestos  $\text{Au}_6(\text{CO})_n$  es relativamente independiente de la quimisorción del CO, mientras que la brecha HOMO-LUMO decrece con dicha quimisorción. Los cálculos teóricos computacionales muestran que para todos los cúmulos, el CO prefiere enlazarse por el ápice del triángulo del  $\text{Au}_6$  para ambos cúmulos,  $\text{Au}_6(\text{CO})_n$  y  $\text{Au}_6(\text{CO})_n^-$  ( $n = 1-3$ ). El HOMO del  $\text{Au}_6$  sufre una desestabilización al quimisorber el CO, esto debería dar lugar a: 1) reacciones con el  $\text{O}_2$ , 2) un mecanismo para promover quimisorción cooperativa y reacciones catalíticas.

Q. Ge et al<sup>(17)</sup> realizaron un estudio teórico de la adsorción del CO en nanopartículas Pt – Au utilizando el método de la teoría de funcionales de la densidad ( DFT ) y el funcional Perdew-Wang. En este trabajo los autores estudiaron las propiedades electrónicas de cúmulos de Pt – Au, obtuvieron energías de adsorción para cúmulos de  $\text{Au}_n$  ( $n = 1-3$ ) y muestran que la energía de adsorción tiene una gran dependencia con el tamaño de los cúmulos.

X. Wu et al<sup>(18)</sup> realizaron un estudio teórico al nivel DFT (teoría de funcionales de la densidad) con la aproximación de gradiente generalizado con el funcional PW91PW91. Su estudio lo realizaron sobre cúmulos de oro (cationes, aniones y neutros),  $Au_n$  ( $n = 1-6$ ). Estudiaron las propiedades electrónicas de los cúmulos de oro interactuando con la molécula de monóxido de carbono y la energía de adsorción del CO en los cúmulos de oro. Optimizaron estructuras geométricas neutras aisladas de tres hasta seis átomos de oro. Encontraron que para el cúmulo con tres átomos de oro la geometría de mínima energía es un triángulo isósceles con una distancia de enlace Au – Au de 2.60 Å, mientras que para el cúmulo de cuatro átomos de oro la geometría de mínima energía optimizada es un rombo, con una distancia de enlace Au – Au de 2.74 Å. La energía de adsorción del CO en cúmulos de dos átomos de oro neutros es de 1.53 eV y la estructura optimizada es de forma lineal con una distancia de enlace Au – Au de 2.52 Å, Au – C de 1.93 Å y una distancia de enlace del C – O de 1.14 Å, para los cúmulos con tres átomos de oro la estructura optimizada tiene forma de un triángulo (3Au) y la molécula de CO se enlaza por el carbono en el ápice del triángulo con una distancia C – Au de 1.92 Å, una distancia Au – Au de 2.74 Å y una distancia de enlace del C – O de 1.15 Å. La energía de adsorción para este cúmulo de mínima energía es de 1.62 eV. Para las estructuras optimizadas con cuatro átomos de oro encuentran dos estructuras de mínima energía, ambas enlazadas a la molécula de CO por el átomo de carbono. La estructura geométrica de una de ellas tiene la forma de una A con distancias de enlace Au – C de 1.95 Å, C – O de 1.14 Å y una energía de adsorción de 1.60 eV. La otra estructura geométrica tiene forma de rombo formada con los cuatro átomos de oro. La molécula de CO se enlaza por uno de sus vértices con distancias de enlace Au – C de 1.95 Å, C – O de 1.13 Å y tiene una energía de adsorción de 1.59 eV.

Las energías de adsorción del CO en cúmulos catiónicos son generalmente más grandes que en los complejos neutros y aniónicos y la energía de adsorción de los complejos  $Au^+$  decrece con el tamaño, mientras que la energía de adsorción en los complejos  $Au^-$  se incrementa con el tamaño del cúmulo y alcanza un máximo local en  $Au_5(CO)^-$ . La diferencia en la energía de adsorción para diferentes estados de carga decrece o aumenta según sea el caso, cuando incrementamos el tamaño del cúmulo.

### **3. Planteamiento del problema**

El presente trabajo se enfoca en la búsqueda de posibles sitios activos en cúmulos de oro pequeños en los cuales la molécula de monóxido de carbono CO pueda ser quimisorbida.

#### **4. Objetivos**

- Determinar si la interacción de la molécula de monóxido de carbono CO en los cúmulos de dos, tres y cuatro átomos de oro dependen del tamaño de estos.
- Evaluar cuales son los factores que determinan la reactividad de la molécula de monóxido de carbono en los cúmulos de dos, tres y cuatro átomos de oro.

## 5. Metodología

### 5.1 Aproximación Born-Oppenheimer

Los cálculos que se realizaron están basados en la aproximación de Born – Oppenheimer. Esta aproximación consiste en la simplificación de la solución de la ecuación de Schrödinger de un sistema de  $n$  electrones. La simplificación, consiste en separar los movimientos nucleares de los electrónicos. Esto se puede aplicar ya que la masa de un núcleo es miles de veces mayor que la de un electrón. Los núcleos se mueven muy lentamente con respecto a los electrones y los electrones reaccionan instantáneamente a los movimientos de los núcleos.

De esta forma, la distribución electrónica dentro de un sistema molecular depende de la posición de los núcleos y no de sus velocidades. Esto es, los núcleos están fijos con respecto a los electrones, y el movimiento electrónico se puede describir ocurriendo en un campo de núcleos fijos.

Métodos computacionales.

En este reporte se utilizó teoría de funcionales de la densidad, la cual se fundamenta en los siguientes teoremas.

### 5.2 Método de Funcionales de la Densidad (DFT)

#### 5.2.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Consideremos un sistema electrónico descrito por el siguiente hamiltoniano:

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

donde 
$$v(r_i) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \tag{5.1}$$

es el potencial externo que actúa sobre el electrón  $i$ , debido a los núcleos con cargas  $Z_{\alpha}$  y  $N$  es el número de electrones del sistema. En estas ecuaciones se emplean unidades atómicas.

En el sistema descrito por el hamiltoniano anterior tanto la energía del estado base como la función de onda del estado base, son determinadas al minimizar el funcional de la energía  $E[\psi]$  dado por la siguiente ecuación:

$$E[\psi] = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

Y al considerar la siguiente condición: 
$$E[\psi] \geq E_0 \tag{5.2}$$

La cual indica que cualquier energía calculada usando una  $\psi$ , es una cota superior de la energía del estado base  $E_0$ . La minimización completa del funcional  $E[\psi]$  con respecto a todas las funciones de onda dará el estado base  $\psi_0$  y la energía  $E[\psi_0] = E_0$ .

Para un sistema de  $N$  electrones, el potencial externo  $v(\mathbf{r})$  determina completamente el hamiltoniano; de esta forma  $N$  y  $v(\mathbf{r})$  determinan todas las propiedades del estado base. Esto se debe a que  $v(\mathbf{r})$  define toda la geometría nuclear de una molécula, que junto con el número de electrones determina todas las propiedades electrónicas.

La teoría de funcionales de la densidad se fundamenta en los teoremas de Hohenberg-Kohn que son enunciados a continuación.

### Primer teorema

En lugar de  $N$  y  $v(\mathbf{r})$  (potencial externo), el primer teorema de Hohenberg-Kohn<sup>(19)</sup> garantiza el uso de la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$  como una variable básica. El teorema establece:

*El potencial externo  $v(\mathbf{r})$  se determina, salvo una constante aditiva, por la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$ . Ya que  $\rho$  determina el número de electrones, entonces también determina la función de onda del estado base  $\psi$  y el resto de las propiedades electrónicas del sistema.*

Se hace notar que  $v(\mathbf{r})$  no está sujeto a potenciales coulombianos. De esta forma,  $\rho$  determina  $N$  y  $v$ , y por lo tanto todas las propiedades del estado base: La energía cinética  $T[\rho]$ , la energía potencial  $V[\rho]$  y la energía total  $E[\rho]$  que la escribimos como  $E_v$  para hacer explícita la dependencia de  $v$ :

$$E_v[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr + F_{HK}[\rho] \quad (5.3)$$

donde  $V_{ne}$  y  $V_{ee}$  son los potenciales núcleo-electrón y electrón-electrón, respectivamente. Además,  $F_{HK} = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$ , es el funcional de Hohenberg-Kohn. Por otra parte, podemos escribir:  $V_{ee} = J[\rho] +$  término no-clásico

donde  $J[\rho]$  es el término clásico de repulsión. El término no-clásico es la mayor parte de la energía de correlación-intercambio.

### Segundo teorema

Para una función de prueba  $\tilde{\rho}(r)$  tal que  $\tilde{\rho} \geq 0$  y que  $\int \tilde{\rho}(r)dr = N$ , tendremos que:

$$E_0 \leq E_v[\tilde{\rho}] \quad (5.4)$$

donde  $E_v[\tilde{\rho}]$  es el funcional de energía y  $E_0$  es la energía del estado base la ec. (5.4).

$F_{HK}[\rho]$  se define independientemente del potencial externo  $v(r)$ ; esto significa que  $F_{HK}[\rho]$  es un funcional universal de  $\rho(r)$ . Una vez que tenemos la forma explícita (aproximada ó exacta) para  $F_{HK}[\rho]$ , podemos aplicar este método a cualquier sistema.

## 5.2.2 Método de Kohn-Sham

Debido a que los teoremas de Hohenberg-Kohn no especifican como calcular  $E_0$  de  $\rho_0$ , ni como calcular  $\rho_0$  sin tener función de onda, Kohn y Sham<sup>(20)</sup> (KS) encontraron un método para encontrar  $\rho_0$  y  $E_0$  de  $\rho$ . Debido a que el término  $F_{HK}$  de la ec.(5.3) no está determinado, el método de KS debe ser aproximado. Kohn y Sham consideraron un sistema de referencia ficticio (denotado por el subíndice s) de n electrones no interactuantes que experimentan el mismo potencial externo  $v_s(r_i)$ , donde  $v_s(r_i)$  es tal que hace la densidad de probabilidad electrónica del estado base  $\rho_s(r)$  del sistema de referencia igual al la densidad electrónica exacta del estado base  $\rho_0(r)$ , i.e.  $\rho_s(r) = \rho_0(r)$ . Para tal fin, Kohn y Sham rescribieron la ec. (5.3) de la siguiente manera:

$$(5.5) \quad E_0 = E_v[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr + T_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{XC}[\rho]$$

$E_{XC}$  es el funcional de energía de correlación intercambio dado por la siguiente expresión:

$$(5.6) \quad E_{XC}[\rho] \equiv \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho]$$

Donde  $\Delta T[\rho] \equiv T[\rho] - T_s[\rho]$ , es la diferencia en la energía cinética electrónica promedio del estado base entre la molécula y el sistema de referencia de electrones no interactuantes. También definimos el funcional  $\Delta V_{ee}$  como:

$$\Delta V_{ee}[\rho] \equiv V_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2, \text{ donde } r_{12} \text{ es la distancia entre dos electrones}$$

determinados. La integral es la expresión clásica para la energía de repulsión electrostática interelectrónica, considerando que los electrones están inmersos en una distribución continua de carga de densidad  $\rho$ . Los funcionales  $\Delta T$  y  $\Delta V_{ee}$  no están determinados. La ec. (5.5) se resuelve usando los orbitales de Kohn-Sham  $\theta_i^{KS}$ , los cuales son orbitales para el sistema de referencia ficticio de electrones no interactuantes. Estos no tienen significado físico, sólo permiten que el estado base  $\rho$  sea calculado de la ecuación:

$$(5.7) \quad \rho = \rho_s = \sum_{i=1}^n |\theta_i^{KS}|^2$$

Ahora bien, de la misma manera que el segundo teorema de Hohenberg-Kohn nos dice que podemos encontrar la energía del estado base variando  $\rho$  para minimizar el funcional  $E_v[\rho]$ , podemos variar los orbitales de KS que determinan  $\rho$  por la ec.(5.7).

El problema en el método de Kohn-Sham es que no se conoce la forma de  $E_{XC}[\rho]$ , el funcional de correlación intercambio, por lo que se deben introducir aproximaciones para su determinación. Los métodos para describir  $E_{XC}[\rho]$  son:

Aproximación de Densidad Local (LDA), Aproximación de Densidad de spin local (LSDA) y Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA). Las aproximaciones LDA y LSDA se basan en el modelo del gas de electrones uniforme, el cual es adecuado para un

sistema donde  $\rho$  varía lentamente con la posición. Para la aproximación LDA, el funcional de correlación-intercambio está dado por:

$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho) dr$  con  $\varepsilon_{xc}(\rho)$ , la energía de correlación más la de intercambio en el gas de electrones. El funcional LDA es función solo de  $\rho$ , mientras que el funcional para la aproximación LSDA es función de  $\rho^\alpha$  y  $\rho^\beta$ , i.e.; la densidad de electrones con spin  $\alpha$  y spin  $\beta$ , respectivamente. Los funcionales que corrigen los LSDA son los GGA que incluyen los gradientes de  $\rho^\alpha$  y  $\rho^\beta$ , y están dados por la siguiente ecuación:  
 $E_{xc}^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f(\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r), \nabla\rho^\alpha(r), \nabla\rho^\beta(r)) dr$ , donde  $f$  es alguna función de las densidades de spin y sus gradientes.

### 5.2.3 Funcionales híbridos

Los funcionales híbridos son funcionales de correlación –intercambio que mezclan el funcional de intercambio  $E_x$  de la teoría de Hartree-Fock (a diferencia de que los orbitales usados son los de Kohn-Sham) con los funcionales de gradiente corregido  $E_x$  y  $E_c$ . A lo largo del proyecto de investigación usaremos el funcional B3LYP (Becke3LYP) <sup>(21)</sup>, donde LYP se refiere a los autores (Lee, Yang y Parr) y el 3 indica un funcional con tres parámetros (dados a continuación). Este funcional está definido por:

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x) E_x^{LSDA} + a_0 E_x^{exact} + a_x E_x^{B88} + (1 - a_c) E_c^{VWN} + a_c E_c^{LYP} \quad (5.8)$$

donde  $E_x^{exact}$  representa el ya mencionado funcional de intercambio de la teoría de Hartree-Fock,  $E_x^{B88}$  es el funcional de Becke de 1988,  $E_c^{VWN}$  es el funcional de correlación de Vosko, Wilk y Nusair y  $E_c^{LYP}$  es el funcional de correlación de Lee, Yang y Parr. Para obtener un buen ajuste a las energías de atomización, energías potenciales de ionización y afinidades protónicas se usan los ya mencionados 3 parámetros de ajuste empíricos:

$a_0 = 0.20$ ,  $a_x = 0.72$  y  $a_c = 0.81$ .

### 5.3 Método de Orbitales Naturales de Enlace (NBO).

Los orbitales naturales son los únicos orbitales óptimos escogidos por la función de onda para su propia descripción. Matemáticamente, los orbitales naturales  $\{\Theta_i\}$  de una función de onda  $\Psi$  pueden ser definidos como los eigenorbitales del operador de densidad  $\Gamma$ ,

$$\Gamma \Theta_k = p_k \Theta_k \quad (k = 1, 2, \dots) \quad (5.9)$$

En esta ecuación, el eigenvalor  $p_k$  representa la población (ocupación de la eigenfunción  $\Theta_k$ ) para el operador de densidad electrónica  $\Gamma$ . Este operador es la proyección de un electrón de la distribución de probabilidad de N electrones ( dada por  $|\Psi|^2$  ), de esta forma,  $\Psi$  es la única cantidad que entra en la definición de los orbitales naturales y estos orbitales son funciones de onda propias de sus eigenorbitales<sup>(22,23)</sup>.

#### 5.4 Conjunto Base

Las bases utilizadas para los átomos de carbono y oxígeno fueron 6-31++G<sup>(24)</sup> con bases difusas las cuales permiten a los orbitales ocupar un espacio mayor, son importantes por que al describir mejor la parte final de la función de onda también describen mejor a los electrones que se encuentran distantes del núcleo. El conjunto base utilizado para los átomos de oro fue el pseudopotencial LANL2DZ con 19 electrones de valencia para incluir los efectos relativistas. Para estos estudios se utilizó el código Gaussian 03<sup>(25)</sup>.

#### 5.5 Energías de Interacción

Para entender las reacciones químicas nos interesa la energía de interacción. La energía de interacción del CO en los cúmulos de oro se define como la diferencia de energía del sistema CO – Cúmulo, con el cúmulo aislado y la molécula de CO aislada, esto es:

$$E_b = E(\text{Au}_n\text{CO}) - E(\text{Au}_n) - E(\text{CO}) \quad (5.10)$$

Donde  $E(\text{Au}_n\text{CO})$  es la energía del sistema CO – Cúmulo,  $E(\text{Au}_n)$  es la energía del cúmulo aislado y  $E(\text{CO})$  es la energía de la molécula de monóxido de carbono.

#### 5.6 Entalpía y Energía libre de Gibbs.

Nos interesan cálculos de entalpía<sup>(15,25)</sup> y energía libre de Gibbs<sup>(15,25)</sup> a temperatura y presión constante, las cuales nos dan una herramienta importante para entender las reacciones químicas. La obtención de estas cantidades por medio de cálculos de estructura electrónica puede ser una forma efectiva de encontrar predicciones precisas de los valores experimentales.

La entalpía  $\Delta H^{298}$  es el calor involucrado en una reacción y su expresión es la siguiente:

$$\Delta H^{298} = \Delta U^{298} + \Delta (PV) \quad (5.11)$$

Las cantidades  $\Delta U^{298}$  y  $\Delta (PV)$  son la energía interna y el trabajo realizado por el sistema, respectivamente. La suma de estas corresponde al calor transferido. Si el valor de  $\Delta H^{298}$  de reacción se reporta como negativo, entonces la reacción será exotérmica. Si el valor de  $\Delta H^{298}$  es positiva entonces la reacción es endotérmica. El cálculo de entalpías está basado en la siguiente expresión:

$$\Delta H^{298} = \sum_{\text{pro}} \Delta H_{(\text{productos})}^{298} - \sum_{\text{reac}} \Delta H_{(\text{reactantes})}^{298} \quad (5.12)$$

tal expresión puede ser rescrita de la siguiente manera:

$$\Delta H^{298} = \sum (\epsilon_0 + H_{\text{Corr}})_{\text{productos}} - \sum (\epsilon_0 + H_{\text{Corr}})_{\text{reactantes}} \quad (5.13)$$

donde  $\epsilon_0$  es la energía electrónica total,  $H_{\text{Corr}}$  es la corrección térmica a la entalpía y está dada por:

$$H_{\text{Corr}} = E_{\text{total}} + K_B T \quad (5.14)$$

donde  $E_{\text{total}}$  es la energía térmica total, que se refiere a la suma de las energías, traslacional, rotacional y vibracional,  $E_{\text{total}} = E_t + E_r + E_v$ ,  $K_B$  la constante de Boltzman y  $T$  la temperatura a la cuál se realiza el cálculo (en nuestro caso temperatura ambiente).

La energía libre de Gibbs  $\Delta G^{298}$  indica si es posible que una reacción proceda espontáneamente, considerando el siguiente criterio:  $\Delta G^{298} \leq 0$ . Es decir, si la energía libre de Gibbs es negativa, nos indica la viabilidad de una reacción. La energía libre de Gibbs está dada por la siguiente expresión:

$$\Delta G^{298} = \Delta H^{298} + T\Delta S \quad (5.15)$$

Por un procedimiento análogo al cálculo de la entalpía llegamos a la expresión con la cual calculamos la energía libre de Gibbs.

$$\Delta G^{298} = \sum (\epsilon_0 + G_{\text{Corr}})_{\text{productos}} - \sum (\epsilon_0 + G_{\text{Corr}})_{\text{reactantes}} \quad (5.16)$$

donde  $G_{\text{Corr}}$  es la corrección térmica de la energía libre de Gibbs.

$G_{\text{Corr}} = H_{\text{Corr}} - TS_{\text{tot}}$ , donde  $S_{\text{total}} = S_t + S_r + S_v$  que corresponde a la suma de las entropías traslacional, rotacional y vibracional.

Por muchos años se pensó en base empírica que si el cambio de entalpía para una reacción dada era negativa, entonces la transformación podía ocurrir espontáneamente. Esta regla se verificó por muchos años sin embargo existen diversas excepciones. Debido a lo anterior se adoptó el criterio de energía libre de Gibbs para comprobar tal espontaneidad.

Cabe mencionar si  $T\Delta S$  es muy pequeña (lo cual ocurre usualmente en las reacciones) entonces  $\Delta G^{298}$  y  $\Delta H^{298}$  serán casi iguales. En tales casos  $\Delta H^{298}$  se puede considerar como un criterio confiable de espontaneidad.

## 6. Resultados

Se realizó el cálculo de estructura electrónica en cúmulos aislados de dos, tres y cuatro átomos de oro, así como optimizaciones de la geometría del oro con carbono, oro con oxígeno y la optimización de la molécula de CO con la finalidad de tomarlas como referencia en la construcción de nuevas geometrías de los cúmulos aislados enlazados con CO. Un criterio para saber si está reaccionando la molécula de CO con los cúmulos de oro consiste en la comparación de las distancias de enlace de las estructuras de oro enlazadas con CO con las estructuras aisladas.

A continuación se presentan las siguientes combinaciones geométricas optimizadas de cúmulos de 2,3 y 4 átomos de oro por orden de energía (ver Fig.1). En la Fig.2 se muestran las estructuras optimizadas Au – C, Au – O y CO. (las longitudes de enlace son listadas en Å). Por otra parte, el valor experimental de la distancia C – O es de 1.128 Å<sup>(18)</sup>.

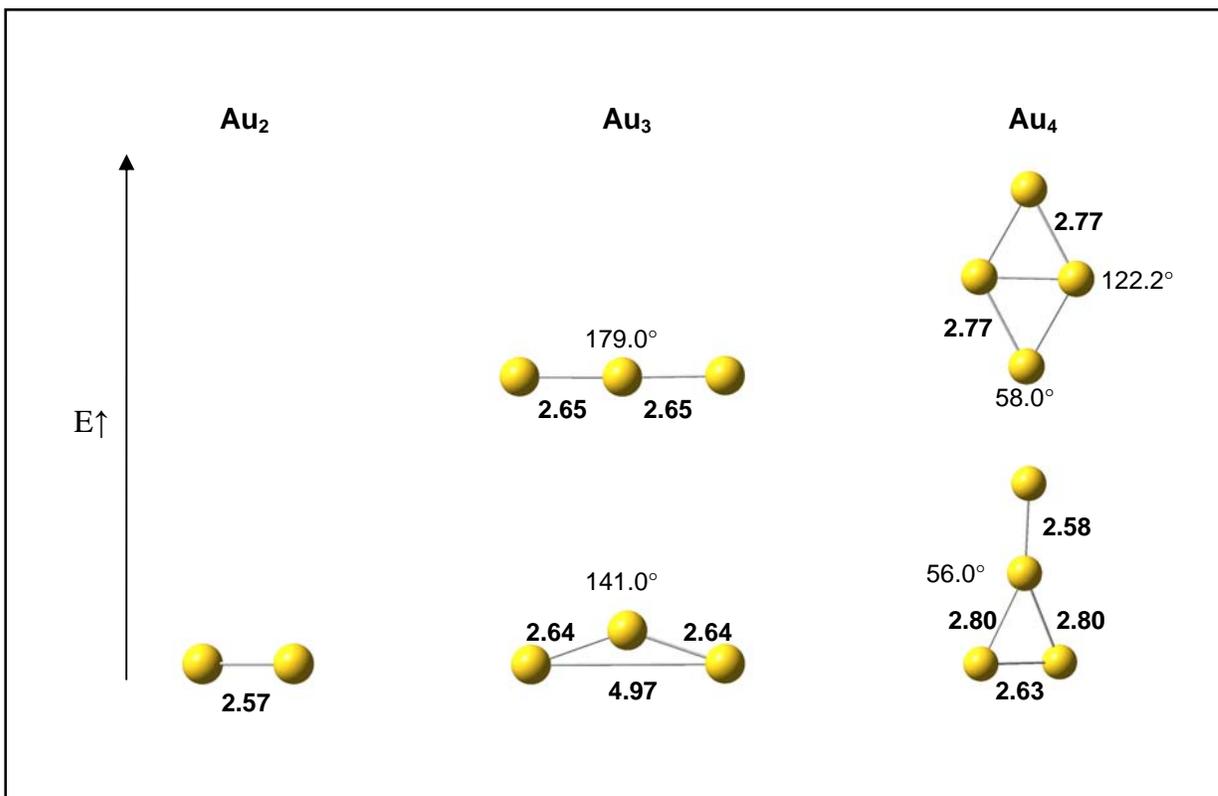


FIG. 1. Estructuras neutras optimizadas de baja energía en cúmulos de dos, tres y cuatro átomos

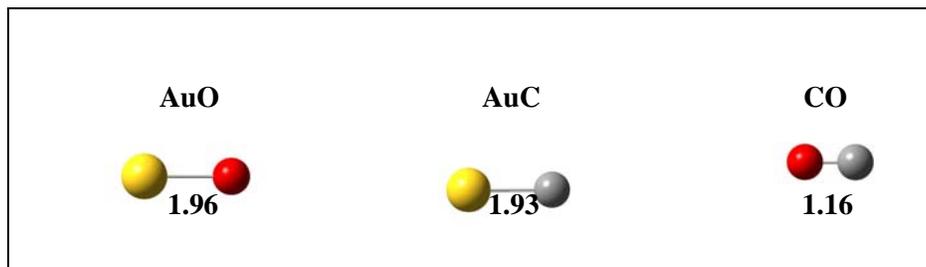


FIG. 2. Estructuras optimizadas de oro con oxígeno, carbono y la molécula de CO.

En las tablas que se muestran a continuación se comparan los resultados obtenidos por diferentes métodos computacionales en trabajos publicados con cúmulos de oro.

Tabla 1. Distancias de enlace calculadas para cúmulos de dos átomos de oro por diferentes métodos utilizando la base LANL2DZ comparadas con el resultado experimental.

| Método                 | $\text{Au}_2$<br>Longitud de Enlace (Å) |
|------------------------|---|
| B3LYP <sup>18,*</sup>  | 2.57                                    |
| BLYP <sup>18</sup>     | 2.59                                    |
| BPW91 <sup>18</sup>    | 2.55                                    |
| PW91PW91 <sup>18</sup> | 2.55                                    |
| LSDA <sup>18</sup>     | 2.49                                    |
| BP86 <sup>8</sup>      | 2.56                                    |
| HF <sup>8</sup>        | 2.63                                    |
| MP2 <sup>8</sup>       | 2.56                                    |
| Exp. <sup>8,18</sup>   | 2.47                                    |

\* Los resultados con B3LYP fueron obtenidos en el presente trabajo

De la tabla 1 observamos que por el método B3LYP que es el método utilizado para nuestro trabajo los resultados son consistentes con los de la literatura.

Tabla 2. Comparación de distancias de enlace calculadas para cúmulos de tres átomos de oro por diferentes métodos.

| Longitud de Enlace (Å) | Au <sub>3</sub> |                          |                                   |                  |                        |
|------------------------|-----------------|--------------------------|-----------------------------------|------------------|------------------------|
|                        | B3LYP*          | Método BLYP <sup>7</sup> | Computacional B3PW91 <sup>9</sup> | LDA <sup>7</sup> | PW91PW91 <sup>18</sup> |
| Au1 – Au2              | 2.64            | 2.64                     | 2.64                              | 2.56             | 2.60                   |
| Au2 – Au3              | 2.64            | 2.64                     | 2.64                              | 2.56             | 2.60                   |
| Au3 – Au1              | 4.97            | 2.92                     | 3.01                              | 2.72             | 4.97                   |

\* Los resultados con B3LYP fueron obtenidos en el presente trabajo

En la tabla 2, observamos que las longitudes de enlace calculadas con el funcional B3PW91<sup>9</sup> son equivalentes a la de nuestros cálculos (B3LYP). Las geometrías optimizadas de los diferentes funcionales son triangulares.

Tabla 3. Comparación de distancias de enlace calculadas para cúmulos de cuatro átomos de oro por diferentes métodos.

| Longitud de Enlace (Å) | Au <sub>4</sub> |                          |                                   |                  |                        |                   |
|------------------------|-----------------|--------------------------|-----------------------------------|------------------|------------------------|-------------------|
|                        | B3LYP*          | Método BLYP <sup>7</sup> | Computacional B3PW91 <sup>9</sup> | LDA <sup>7</sup> | PW91PW91 <sup>18</sup> | PBE <sup>10</sup> |
| Au1 – Au2              | 2.58            | 2.56                     | 2.56                              | 2.48             | 2.74                   | 2.70              |
| Au2 – Au3              | 2.80            | 2.73                     | 2.76                              | 2.62             | 2.74                   | 2.70              |
| Au2 – Au4              | 2.80            | 2.73                     | 2.76                              | 2.62             | 2.74                   | 2.70              |
| Au4 – Au3              | 2.63            | 2.63                     | 2.61                              | 2.55             | 2.74                   | 2.70              |

\* Los resultados con B3LYP fueron obtenidos en el presente trabajo

En la tabla 3, observamos que en las distancias de enlace no existe una variación significativa respecto a cada una de las geometrías calculadas con los diferentes funcionales. Es importante notar que los cuatro primeros métodos (B3LYP, BLYP, B3PW91 y LDA) reportan una estructura optimizada de mínima energía como un triángulo enlazado a un átomo de oro en el ápice, similar al de la figura 1 en el caso de los métodos PW91PW91 y PBE. La estructura optimizada de mínima energía tiene forma de rombo equivalente a la de la figura 1 que tenemos como segunda estructura de mínima energía.

Otro de los criterios para saber como está interaccionando la molécula de CO con los cúmulos son las energías de interacción, cálculos de entalpía y cálculos de energía libre de Gibbs.

El análisis de este trabajo se divide en tres secciones: La primera es para los cúmulos de 2 átomos de oro, la segunda para los cúmulos con tres átomos de oro y la tercera para los cúmulos con cuatro átomos de oro. Así mismo, cada sección se compone de cinco tipos de análisis:

Distancias y ángulos de enlace para cada cúmulo.

Orbitales Moleculares

Cargas (por el método de NBO)

Cálculos de Energía de Interacción

Cálculos de Entalpías y Energías libre de Gibbs

### **6.1 Cúmulos con 2 átomos de Au.**

Los cálculos que se efectuaron con átomos neutros para los sistemas, Au – C, Au – O y la molécula de CO sirvieron como patrón de referencia para hacer 23 combinaciones de las cuales se presentan las 8 de mínima energía, las 15 restantes no cumplieron con criterios de estabilidad, es decir en el cálculo de frecuencias de algunas de estas moléculas presentaron puntos de inflexión (frecuencias negativas). Otras de las geometrías moleculares propuestas se repitieron al ser optimizadas, así como su energía total. Como se observa en la figura 3, los tres primeros sistemas moleculares son los que presentan las energías más estables, comparadas con las demás estructuras mostradas. Se observa que no todas las estructuras optimizadas conservan distancias de enlace cortas.

De acuerdo con las estructuras optimizadas de oro aisladas y las estructuras de oro con carbono y oxígeno ( fig.1 y fig.2 ) las longitudes de enlace para cada una de las estructuras de la figura 3 deben encontrarse dentro de esas longitudes de enlace para considerar que la molécula de CO está realmente interactuando con los cúmulos de oro. Este es un criterio para saber si está ocurriendo la interacción.

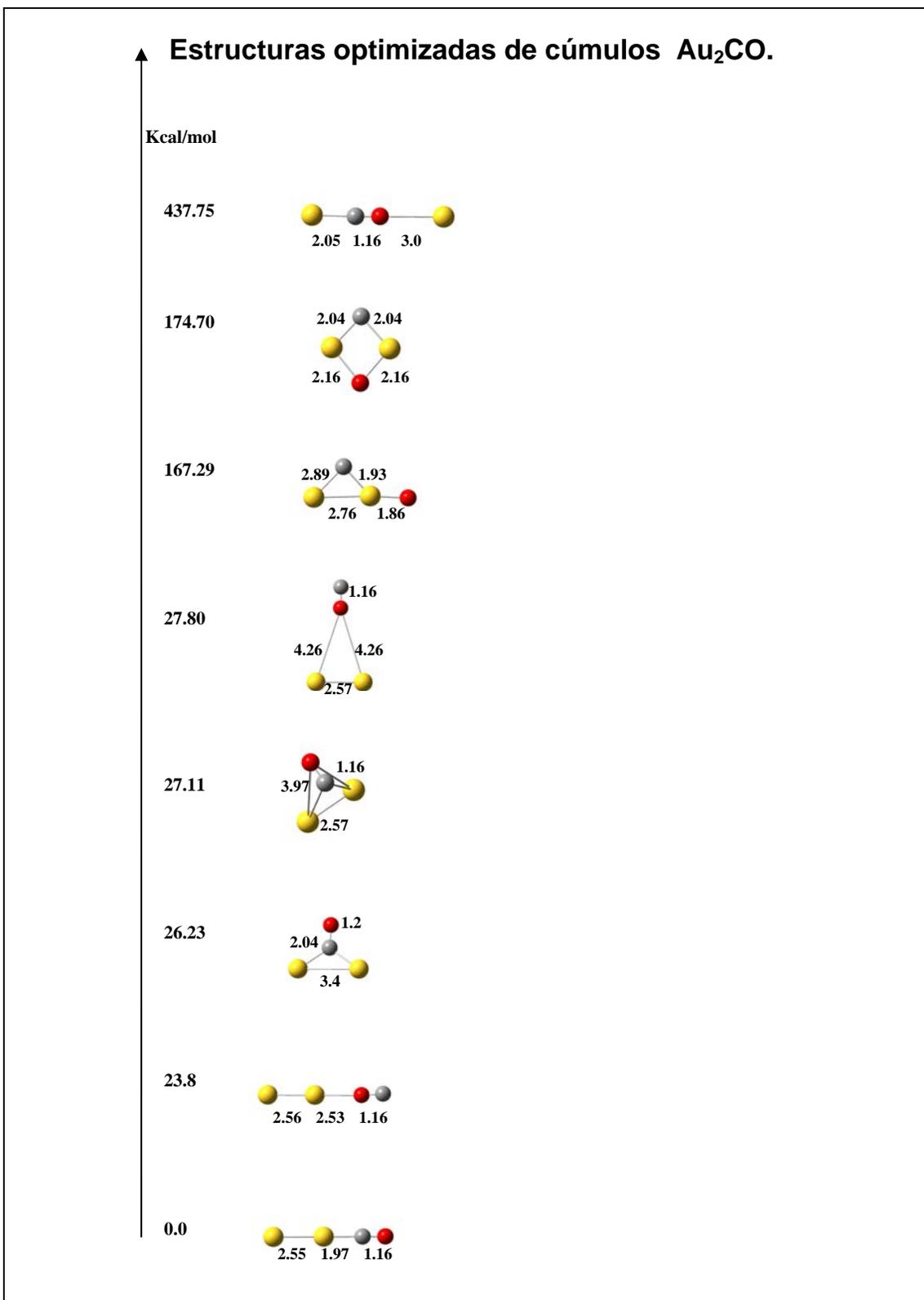


Figura 3. Estructuras optimizadas para Au<sub>2</sub>CO en una relación de energías en Kcal/mol (las longitudes de enlace son listadas en Å ).

A continuación mostramos una tabla con longitudes de enlace y ángulos de las tres primeras estructuras optimizadas, las cuales llamaremos cúmulo(1), cúmulo(2) y cúmulo(3) de acuerdo a su energía relativa ( las longitudes de enlace son listadas en Å y los ángulos en grados).

Tabla 4. Distancias y ángulos para cúmulos de 2 átomos de oro.

|  |               | <b>Cúmulo (1)</b> |                       |       |  |
|--|---------------|-------------------|-----------------------|-------|--|
|  | Au[1] – Au[2] | 2.55              | Au[1] – Au[2] – C     | 180.0 |  |
|  | Au[2] – C     | 1.97              | Au[2] – C – O         | 180.0 |  |
|  | C – O         | 1.16              | Au[1] – Au[2] – C – O | 180   |  |
|  |               | <b>Cúmulo (2)</b> |                       |       |  |
|  | Au[1] – Au[2] | 2.56              | Au[1] – Au[2] – O     | 180.0 |  |
|  | Au[2] – O     | 2.53              | Au[2] – O – C         | 176.6 |  |
|  | O – C         | 1.16              | Au[1] – Au[2] – O – C | 180   |  |
|  |               | <b>Cúmulo (3)</b> |                       |       |  |
|  | Au[1] – Au[2] | 3.40              | Au[1] – Au[2] – C     | 33.4  |  |
|  | Au – C        | 2.04              | Au[1] – C – Au[2]     | 113.1 |  |
|  | C – O         | 1.20              | O – C – Au            | 123.4 |  |
|  |               |                   | Au[1] – C – O – Au[2] | 180   |  |

La estructura más estable es el cúmulo (1), a la cual le corresponde un singulete. Esta presenta quimisorción con la molécula de CO, basándonos en sus distancias y comparándolas con las moléculas aisladas (Fig. 1 y 2), estos valores no variaron significativamente.

En el cúmulo (2), observamos que el enlace Au – O es de 2.53Å, cuando el de la molécula aislada es de 1.93Å, por lo que la molécula de CO no está interactuando con el cúmulo de oro.

En el cúmulo (3), observamos que tampoco hay interacción, ya que en los enlaces Au – Au tenemos una distancia de 3.40 Å, cuando en la molécula aislada ésta distancia es de 2.57 Å.

Tabla 5. Comparación de resultados obtenidos por diferentes métodos para Au<sub>2</sub>CO. En los dos casos las estructuras optimizadas son lineales.

| <b>Método Computacional</b> | <b>Au<sub>2</sub>CO</b>       |                               | <b>Energía de Interacción (eV)</b> |
|-----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|
|                             | <b>Longitud de Enlace (Å)</b> | <b>Longitud de Enlace (Å)</b> |                                    |
|                             | <b>Au<sub>2</sub> - C</b>     | <b>C - O</b>                  |                                    |
| B3LYP*                      | 1.97                          | 1.16                          | -1.21                              |
| PW91PW91 <sup>18</sup>      | 1.93                          | 1.14                          | -1.53                              |

\* Los resultados con B3LYP fueron obtenidos en el presente trabajo

**6.1.1 Geometrías optimizadas con representación espacial de orbitales moleculares de frontera por orden de energía.**

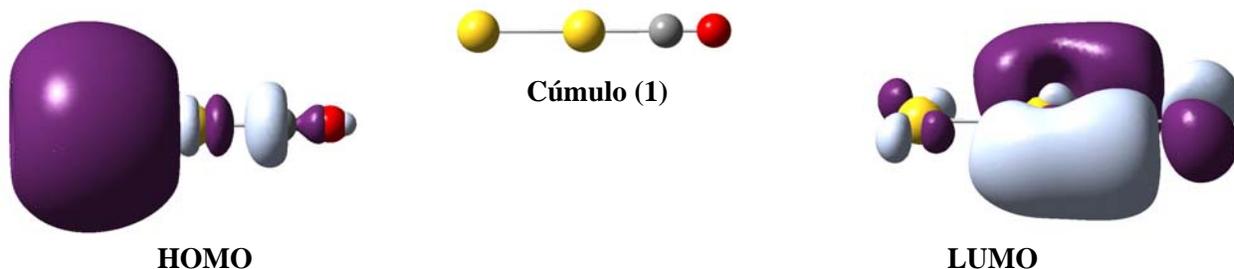


Figura 4 Representación espacial de los orbitales moleculares frontera para el cúmulo 1.

**Cúmulo (1).**

El HOMO tiene una contribución orbital  $s$  y  $dz^2$  que están interactuando con los orbitales  $sp$  de la molécula de CO. El LUMO está localizado principalmente en los átomos de oro, con una contribución orbital  $p$  y  $dxy$ .

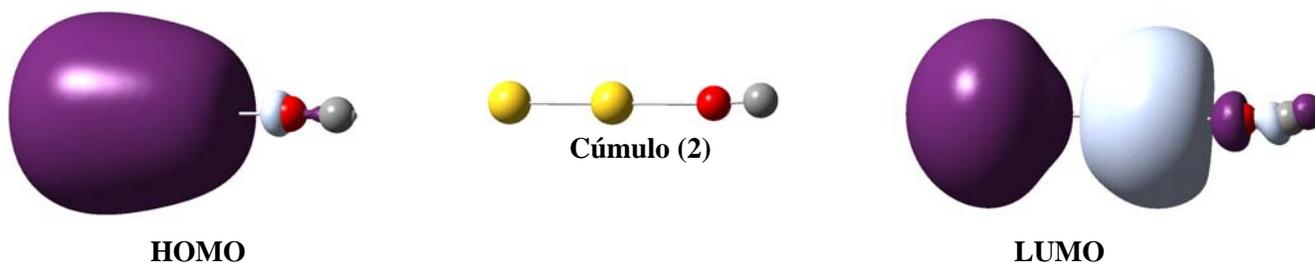


Figura 5 Representación espacial de los orbitales moleculares frontera para el cúmulo 2.

**Cúmulo (2).**

El HOMO es un orbital  $s$  y no tiene contribución en la zona intermedia de los átomos de Au y la molécula de CO. El LUMO tiene orbitales  $s$  en los oros y  $p$  en el carbono y se trata de un orbital de anti-enlace  $\sigma$ .

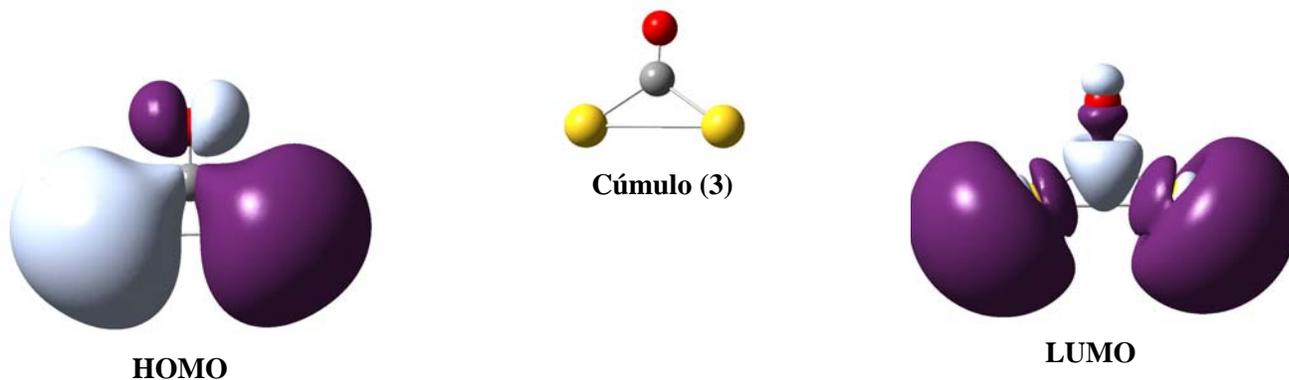


Figura 6 Representación espacial de los orbitales moleculares frontera para el cúmulo 3.

**Cúmulo (3).**

El HOMO presenta una configuración de anti-enlace  $\pi^*$ . El LUMO tiene una combinación de orbitales s y p.

**6.1.2 Análisis de cargas por el Método de Orbitales Naturales de Enlace (NBO).**

Se muestra en las siguientes tablas las cargas atómicas por el Método de Orbitales Naturales de Enlace (NBO) para cúmulos de 2 átomos de Au.

**Cúmulo (1)**

Tabla 6. Cargas por NBO.

| Atomo | Carga  | Cúmulo (1) |
|-------|--------|------------|
| Au[1] | - 0.29 |            |
| Au[2] | 0.29   |            |
| C     | 0.37   |            |
| O     | - 0.36 |            |

En el cúmulo (1), que es el sistema más estable presenta una transferencia de carga del átomo de carbono hacia el átomo de oxígeno y el átomo de Au[2] hacia el átomo de Au[1].

## Cúmulo (2)

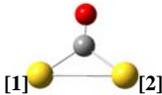
Tabla 7. Cargas por NBO.

| Atomo | Carga  | Cúmulo (2)   |
|-------|--------|--|
| Au[1] | - 0.09 |  |
| Au[2] | 0.06   |  |
| O     | - 0.53 |  |
| C     | 0.56   |  |

En el cúmulo (2), hay una transferencia de carga del átomo Au[2] hacia el átomo de Au[1] y una transferencia de carga del átomo de C al átomo de oxígeno.

## Cúmulo (3)

Tabla 8. Cargas por NBO.

| Atomo | Carga  | Cúmulo (3)  |
|-------|--------|---|
| Au[1] | 0.15   |  |
| Au[2] | 0.15   |   |
| C     | 0.10   |   |
| O     | - 0.41 |   |

En el cúmulo (3) hay una transferencia de carga de los dos átomos de oro y el carbono al átomo de oxígeno. Se observa que los átomos de oro tienen la misma carga y mismo signo. Es por ello que tenemos una repulsión electrostática que genera el incremento en la distancia del Au[1] al Au[2] a 3.4Å.

### 6.1.3 Análisis de energías de interacción para cúmulos con 2 átomos de Au.

Los cálculos de energía de interacción se presentan en la tabla 9 de acuerdo con la ecuación (5.10). Para los cúmulos de mayor energía se observa que la energía de interacción es menos negativa, esto significa que el cúmulo de oro interactúa en menor grado con la molécula de CO. Para el cúmulo (1) se puede ver una mayor interacción.

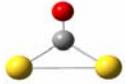
### 6.1.4 Análisis de entalpía y energía libre de Gibbs para cúmulos con 2 átomos de Au.

Los cálculos de entalpías se observan en la tabla 9 de acuerdo con la ecuación (5.13). Las entalpías son de signo negativo y tienen una tendencia a ser más negativas por lo que existe una mayor interacción de la molécula de CO en el cúmulo (1).

La energía libre de Gibbs para los cúmulos con 2 átomos de oro se presenta en la tabla 9, de acuerdo con la ecuación (5.16). Las energías son diferentes para cada caso. Se observa que el cúmulo (2) y (3) presentan  $\Delta G^{298}$  positivas, lo cual significa que de acuerdo al criterio mencionado en la teoría no es posible una reacción espontánea.

Realizando una comparación en los cúmulos (1),(2) y (3), observamos que el cúmulo que presenta interacción con la molécula de CO es el cúmulo de mas baja energía; es decir, en el cúmulo (1) la interacción es mayor y si es posible una reacción espontánea.

Tabla 9. Energías de interacción, entalpía y energía libre de Gibbs para los cúmulos de dos átomos de oro de menor energía.

| $\Delta E$<br>(Kcal/mol)  | Energías de<br>Interacción<br>(eV) | Entalpía $\Delta H^{298}$<br>(Kcalmol <sup>-1</sup> ) | Energía libre de<br>Gibbs $\Delta G^{298}$<br>(Kcalmol <sup>-1</sup> ) |
|---|------------------------------------|---|--|
| <br>26.2   | -0.08                              | -0.92   | 8.42   |
| <br>23.8 | -0.22                              | -4.37   | 2.87   |
| <br>0.0  | -1.21                              | -27.14  | -14.88   |

## 6.2 Cúmulos con 3 átomos de Au.

Los cálculos que se efectuaron con átomos neutros, Au – C, Au – O y la molécula de CO sirvieron como patrón de referencia (Fig. 1 y 2) para hacer 53 combinaciones de las cuales se presentan las 9 de mínima energía, las 44 restantes no cumplieron con criterios de estabilidad; es decir, en el cálculo de frecuencias algunas de estas moléculas presentaron puntos de inflexión (frecuencias negativas). Otras de las geometrías moleculares propuestas se repitieron al ser optimizadas, así como su energía total.

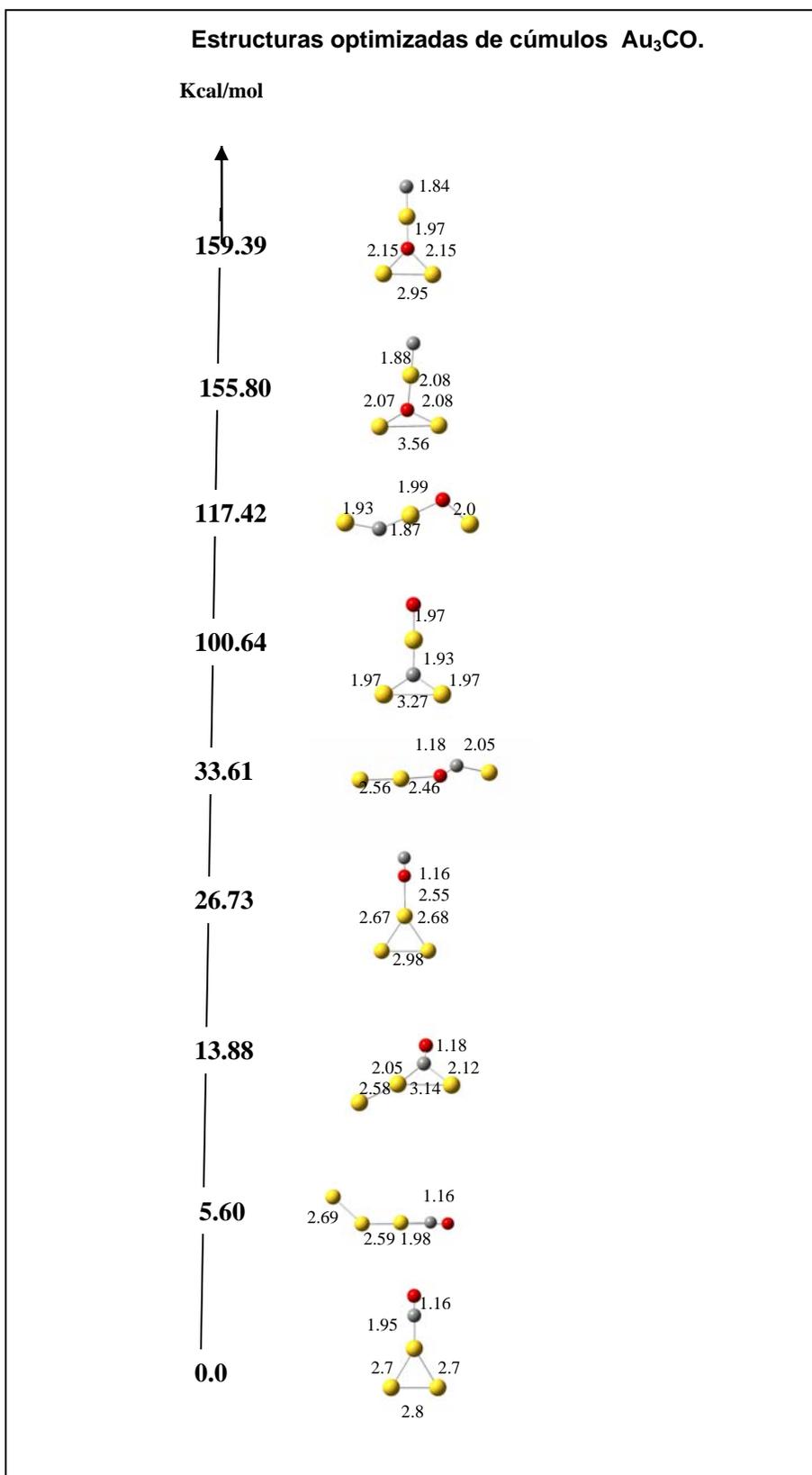


Figura 7. Estructuras optimizadas para Au<sub>3</sub>CO en una relación de energías en Kcal/mol ( Las longitudes de enlace son listadas en Å).

En la figura 7 se muestran las estructuras optimizadas para cúmulos de 3 átomos de oro. Se observa que a partir de la tercera estructura optimizada, las distancias entre el Au – C y Au – O se alejan mucho de las distancias de las moléculas aisladas que presentamos en las Figuras 1 y 2, que tomamos como criterios de comparación, por lo que nuestro estudio se enfocará en las tres primeras estructuras de la Figura 7.

A continuación, mostramos una tabla con longitudes de enlace y ángulos de las tres primeras estructuras optimizadas, las cuales nombramos como cúmulo (4), cúmulo (5) y cúmulo (6) de acuerdo a su energía relativa (las longitudes de enlace son listadas en Å y los ángulos en grados).

Tabla 10. Distancias y ángulos para cúmulos de 3 átomos de oro.

|  |               | <b>Cúmulo (4)</b> |                           |       |  |
|--|---------------|-------------------|---------------------------|-------|--|
|  | Au[1] – Au[2] | 2.70              | Au[1] – Au[2] – Au[3]     | 62.4  |  |
|  | Au[3] – Au[2] | 2.70              | Au[2] – Au[3] – Au[1]     | 58.81 |  |
|  | Au[3] – Au[1] | 2.80              | Au[1] – Au[2] – C         | 148.7 |  |
|  | Au[2] – C     | 1.95              | Au[2] – C – O             | 180.0 |  |
|  | C – O         | 1.16              | Au[1] – Au[2] – C – O     | 180   |  |
|  |               |                   | <b>Cúmulo (5)</b>         |       |  |
|  | Au[1] – Au[2] | 2.69              | Au[1] – Au[2] – Au[3]     | 131.9 |  |
|  | Au[2] – Au[3] | 2.59              | Au[2] – Au[3] – C         | 179.7 |  |
|  | Au[3] – C     | 1.98              | Au[3] – C – O             | 176.2 |  |
|  | C – O         | 1.16              | Au[1] – Au[2] – Au[3] – C | 180   |  |
|  |               |                   | <b>Cúmulo (6)</b>         |       |  |
|  | Au[1] – Au[2] | 2.58              | Au[1] – Au[2] – Au[3]     | 149.0 |  |
|  | Au[2] – Au[3] | 3.14              | Au[1] – Au[2] – C         | 167.2 |  |
|  | Au[2] – C     | 2.05              | O – C – Au[3]             | 124.6 |  |
|  | Au[3] – C     | 2.12              | O – C – Au[2]             | 139.7 |  |
|  | C – O         | 1.18              | O – C – Au[2] – Au[1]     | 180   |  |

La estructura más estable es el cúmulo (4), a la que le corresponde un doblete. Esta presenta quimisorción con la molécula de CO, basándonos en sus distancias y comparándolas con las moléculas aisladas (Fig. 1 y 2). Estos valores variaron un poco sobre todo en la longitud de enlace Au3 – Au1, pero aún así se tiene quimisorción.

Al el cúmulo (5), le corresponde un doblete. Este presenta quimisorción, pues se observa que los enlaces no variaron significativamente con los valores de las distancias de las moléculas aisladas (Fig. 1 y 2).

El cúmulo (6) presenta quimisorción ya que las longitudes de enlace Au – C son comparables con los de la molécula aislada AuC (Fig.2).

Tabla 11. Comparación de resultados obtenidos por diferentes métodos para Au<sub>3</sub>CO.

| Método Computacional   | Au <sub>3</sub> CO                         |                              | Energía de Interacción (eV) |
|------------------------|--|------------------------------|-----------------------------|
|                        | Longitud de Enlace (Å) Au <sub>3</sub> - C | Longitud de Enlace (Å) C - O |                             |
| B3LYP*                 | 1.95                                       | 1.16                         | -1.30                       |
| PW91PW91 <sup>18</sup> | 1.92                                       | 1.15                         | -1.62                       |

\* Los resultados con B3LYP fueron obtenidos en el presente trabajo

En la tabla 11 los resultados obtenidos son compatibles con los de la estructura de mínima energía de la referencia [18].

### 6.2.1 Geometrías optimizadas con representación espacial de orbitales moleculares de frontera por orden de energía.

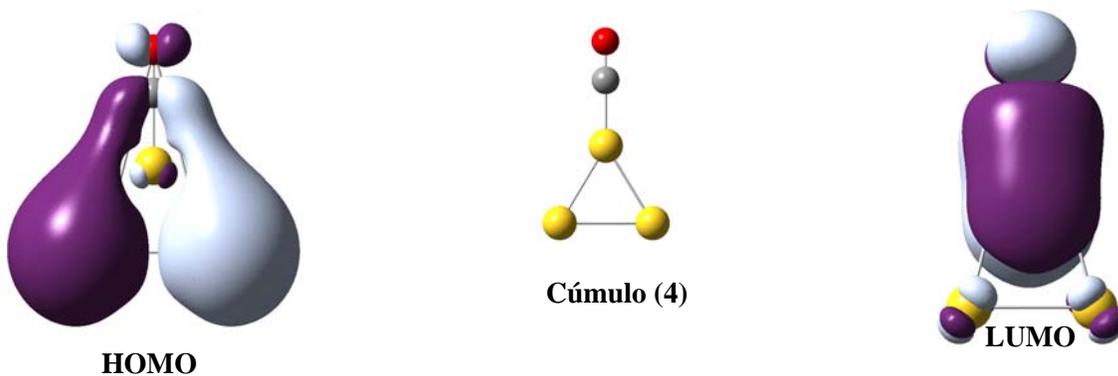


Figura 8 Representación espacial de los orbitales moleculares frontera para el cúmulo 4.

#### Cúmulo (4).

El HOMO presenta interacciones sp entre el cúmulo de oro y la molécula de CO. El LUMO presenta interacciones  $\pi$ .

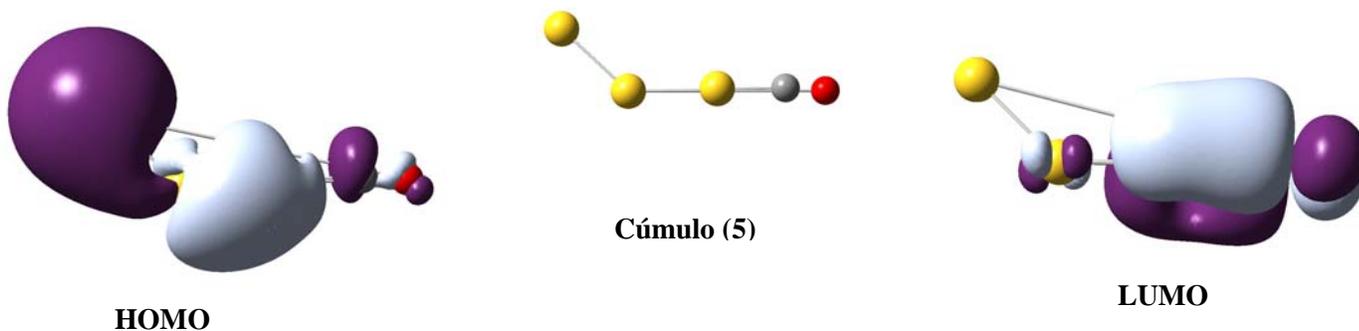


Figura 9 Representación espacial de los orbitales moleculares frontera para el cúmulo 5.

### Cúmulo (5).

El HOMO del cúmulo (5) muestra todavía una menor interacción entre el cúmulo de oro y la molécula de CO con una contribución orbital sp. El LUMO presenta orbitales  $\pi$ .

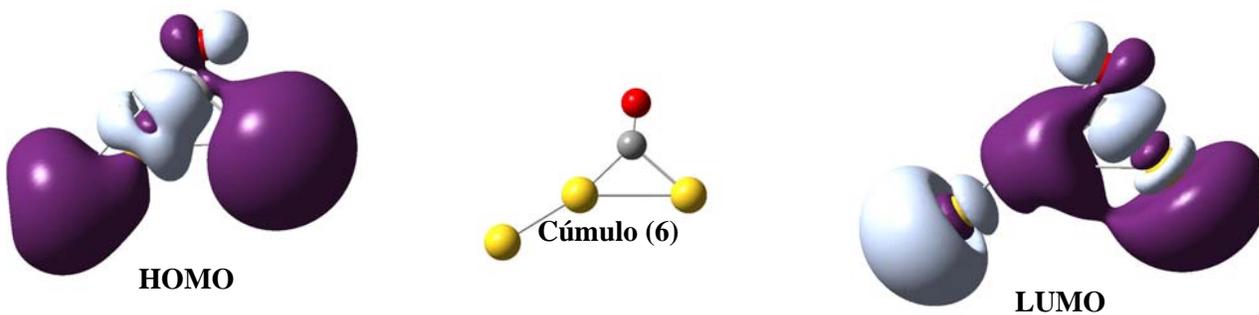


Figura 10 Representación espacial de los orbitales moleculares frontera para el cúmulo 6.

### Cúmulo (6).

El HOMO tiene una contribución orbital sp que muestra una fuerte interacción del cúmulo de Au y la molécula de CO. El LUMO está localizado principalmente en los átomos de oro, con una contribución orbital  $d_{z^2}$ .

## 6.2.2 Análisis de cargas por el Método de Orbitales Naturales de Enlace (NBO).

Se muestra en las siguientes tablas las cargas atómicas por el Método de Orbitales Naturales de Enlace (NBO) para cúmulos de 3 átomos de Au.

### Cúmulo (4)

Tabla 12. Cargas por NBO.

| Atomo | Carga  | Cúmulo (4) |
|-------|--------|------------|
| Au[1] | - 0.17 |            |
| Au[2] | 0.37   |            |
| Au[3] | - 0.17 |            |
| C     | 0.33   |            |
| O     | - 0.37 |            |

En el cúmulo (4) hay una transferencia de carga del Au[2] hacia los dos átomos Au[1] y Au[3] así como una transferencia de carga del átomo de C hacia el átomo de oxígeno.

### Cúmulo (5)

Tabla 13. Cargas por NBO.

| Atomo | Carga  | Cúmulo (5) |
|-------|--------|------------|
| Au[1] | - 0.08 |            |
| Au[2] | - 0.22 |            |
| Au[3] | 0.29   |            |
| C     | 0.37   |            |
| O     | - 0.36 |            |

En el cúmulo (5) hay una transferencia de carga del átomo Au[3] y el carbono hacia los átomos Au[1] y Au[2] y una transferencia de carga del átomo de carbono al átomo de oxígeno.

### Cúmulo (6)

Tabla 14. Cargas por NBO.

| Atomo | Carga  | Cúmulo (6) |
|-------|--------|------------|
| Au[1] | - 0.18 |            |
| Au[2] | 0.24   |            |
| Au[3] | 0.20   |            |
| C     | 0.11   |            |
| O     | - 0.36 |            |

En el cúmulo (6), que es el sistema menos estable tiene una transferencia de carga de los átomos Au[3], Au[2] hacia el átomo Au[1] y una transferencia de carga del átomo de C al átomo de oxígeno.

### **6.2.3 Análisis de energías de interacción para cúmulos con 3 átomos de Au.**

Los cálculos de energía de interacción se presentan en la tabla 15, de acuerdo con la ecuación (5.10). Para los cúmulos de mayor energía se observa que la energía de interacción es menos negativa, esto significa que el cúmulo de oro interactúa en menor grado con la molécula de CO. Una comparación importante de estas energías con las energías de cúmulos con dos átomos de oro es que las estructuras de tres átomos de oro tienden a presentar energías más negativas y esto va de acuerdo con la teoría y con los criterios que se están considerando para saber como está interactuando la molécula de CO con los cúmulos de oro.

### **6.2.4 Análisis de entalpía y energía libre de Gibbs para cúmulos con 3 átomos de Au.**

Los cálculos de entalpías se observan en la tabla 15 de acuerdo con la ecuación (5.13). Las entalpías son de signo negativo y tienen una tendencia a ser más negativas por lo que existe una mayor interacción de la molécula de CO con el cúmulo de oro. Comparando los cúmulos (4), (5) y (6) observamos que el cúmulo que presenta mayor interacción con la molécula de CO es el cúmulo (4), los cúmulos (5) y (6) se mantienen casi en el mismo intervalo de energía. Haciendo una comparación de entalpías con los cúmulos de dos átomos de oro tenemos entalpías más negativas y se observa una mayor interacción con la molécula de CO.

Los cálculos de energía libre de Gibbs se presentan en la tabla 15 de acuerdo con la ecuación (5.16). La energía libre de Gibbs para los cúmulos de 3 átomos de oro presentan signo negativo en los tres casos, lo que significa que si es posible que una reacción proceda espontáneamente; esto es, considerando el criterio ya mencionado en la teoría. Realizando una comparación en las energías libres de Gibbs para los cúmulos (4), (5) y (6) encontramos que el cúmulo (4) que es el de menor energía es menor que (5) y (6), por lo que en este cúmulo es más probable una posible reacción espontánea.

Tabla 15. Energías de interacción, entalpía y energía libre de Gibbs para los cúmulos de tres átomos de oro de menor energía.

| $\Delta E$<br>(Kcal/mol) | Energías de Interacción<br>(eV) | Entalpía $\Delta H^{298}$<br>(Kcalmol <sup>-1</sup> ) | Energía libre de Gibbs $\Delta G^{298}$<br>(Kcalmol <sup>-1</sup> ) |
|--------------------------|---------------------------------|---|---|
| 13.9                     | -0.70                           | -14.69  | -6.86   |
| 5.60                     | -1.06                           | -22.83  | -15.98  |
| 0.0                      | -1.31                           | -28.39  | -20.56  |

### 6.3 Cúmulos con 4 átomos de Au.

Los cálculos que se efectuaron con átomos neutros, Au – C, Au – O y la molécula de CO sirvieron como patrón de referencia para hacer 28 combinaciones de las cuales se presentan las 16 de mínima energía, las 12 restantes no cumplieron con criterios de estabilidad; es decir, en el cálculo de frecuencias algunas de estas moléculas presentaron puntos de inflexión ( frecuencias negativas ). Otras de las geometrías moleculares propuestas se repitieron al ser optimizadas, así como su energía total.

En la figura 11 se muestran las estructuras optimizadas para cúmulos con 4 átomos de oro. Se observa que para cúmulos de cuatro átomos de oro, el número de estructuras geométricas optimizadas aumentó considerablemente en comparación con las estructuras optimizadas de dos y tres átomos de oro. Por ello, consideramos centrar nuestro estudio hasta la cuarta estructura optimizada, ya que la tercera y cuarta estructura mantienen una energía relativa cercana entre ellas cuyas energías respecto a la mínima son menores a 15 kcal/mol. Se observa que a partir de la quinta estructura optimizada la distancia del Au – O es de 2.58 Å, cuando la distancia de enlace de la molécula aislada Au – O es de 1.96Å, (fig. 1 y 2) que tomamos como criterio de comparación. A continuación, mostramos las geometrías optimizadas para cúmulos de 4 átomos de oro (fig. 11).

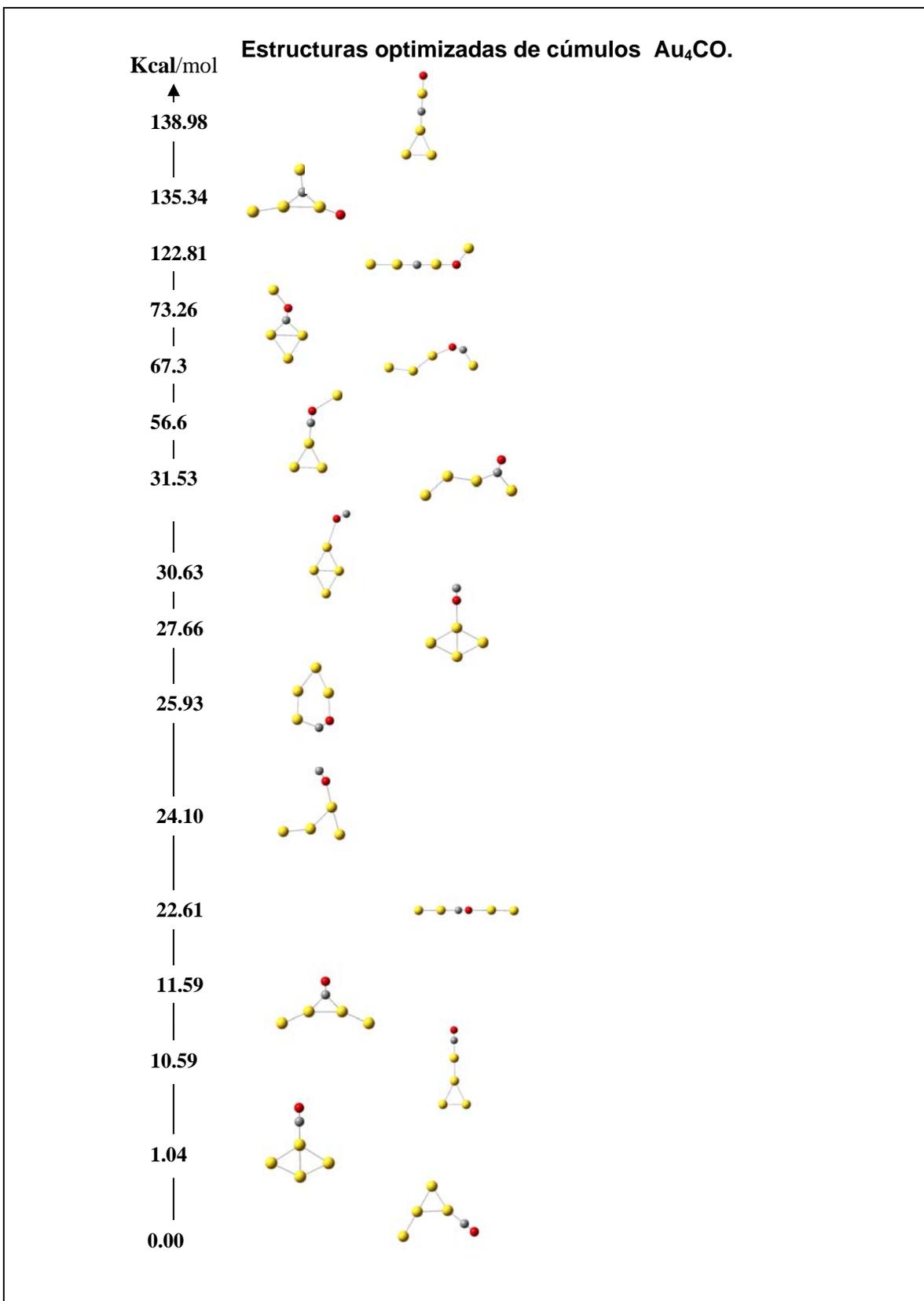
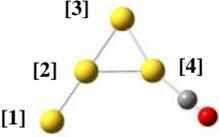
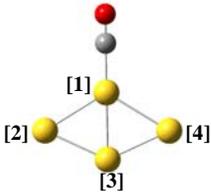
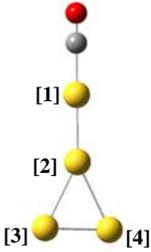
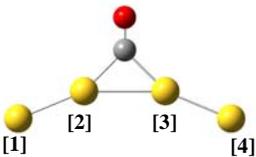


Figura 11. Estructuras optimizadas para Au<sub>4</sub>CO en una relación de energías en Kcal/mol

A continuación mostraremos una tabla con longitudes de enlace y ángulos de las cuatro primeras estructuras optimizadas las cuales nombraremos cúmulo (7), cúmulo (8), cúmulo (9) y (10) de acuerdo a su energía ( las longitudes de enlace son listadas en Å y los ángulos en grados).

Tabla 16. Distancias y ángulos para cúmulos de 4 átomos de oro.

|   |               | <b>Cúmulo (7)</b>     |                               |        |  |
|---|---------------|-----------------------|-------------------------------|--------|--|
|    | Au[1] – Au[2] | 2.59                  | Au[1] – Au[2] – Au[3]         | 179.8  |  |
|   | Au[2] – Au[3] | 2.73                  | Au[2] – Au[3] – Au[4]         | 62.5   |  |
|   | Au[3] – Au[4] | 2.65                  | Au[3] – Au[4] – C             | 161.3  |  |
|   | Au[4] – C     | 1.96                  | Au[4] – C – O                 | 179.8  |  |
|   | C – O         | 1.16                  | Au[1] – Au[2] – Au[3] – Au[4] | -1.3   |  |
|   |               |                       | Au[3] – Au[4] – C – O         | 0.3    |  |
|   |               | <b>Cúmulo (8)</b>     |                               |        |  |
|    | Au[1] – Au[2] | 2.88                  | O – C – Au[1]                 | 180.0  |  |
|   | Au[2] – Au[3] | 2.70                  | Au[2] – Au[1] – Au[4]         | 116.4  |  |
|   | Au[3] – Au[4] | 2.70                  | Au[1] – Au[2] – Au[3]         | 56.8   |  |
|   | Au[4] – Au[1] | 2.88                  | Au[2] – Au[3] – Au[4]         | 130.0  |  |
|   | Au[1] – C     | 1.95                  | O – C – Au[1] – Au[4]         | -16.7  |  |
|   | C – O         | 1.16                  | Au[3] – Au[2] – Au[1] – C     | -180.0 |  |
|   |               | <b>Cúmulo (9)</b>     |                               |        |  |
|  | Au[1] – Au[2] | 2.57                  | O – C – Au[1]                 | 179.6  |  |
|   | Au[2] – Au[3] | 2.89                  | C – Au[1] – Au[2]             | 179.8  |  |
|   | Au[3] – Au[4] | 2.61                  | Au[3] – Au[2] – Au[4]         | 53.5   |  |
|   | Au[4] – Au[2] | 2.90                  | Au[2] – Au[3] – Au[4]         | 63.4   |  |
|   | Au[1] – C     | 2.02                  | O – C – Au[1] – Au[2]         | 0      |  |
|   | C – O         | 1.16                  | Au[3] – Au[2] – Au[1] – C     | -180   |  |
|   |               | <b>Cúmulo (10)</b>    |                               |        |  |
|  | Au[1] – Au[2] | 2.56                  | Au[1] – Au[2] – C             | 157.2  |  |
|   | Au[2] – Au[3] | 2.93                  | Au[2] – C – Au[3]             | 89.3   |  |
|   | Au[3] – Au[4] | 2.56                  | Au[4] – Au[3] – C             | 157.4  |  |
|   | Au[2] – C     | 2.08                  | O – C – Au[3]                 | 135.4  |  |
|   | Au[3] – C     | 2.08                  | Au[1] – Au[2] – Au[3]         | 157.5  |  |
|   | C – O         | 1.17                  | Au[1] – Au[2] – C – O         | -0.0   |  |
|   |               | Au[4] – Au[3] – C – O | 0.1                           |        |  |

La estructura más estable es el cúmulo (7), al cual le corresponde un singulete. Esta presenta quimisorción con la molécula de CO, basándonos en sus distancias y comparándolas con las moléculas aisladas (fig.1 y 2), estos valores no variaron significativamente.

Al cúmulo (8) le corresponde un singulete. Observamos que también presenta quimisorción ya que las distancias de enlace no variaron de manera considerable comparadas con las de las estructuras aisladas.

Al cúmulo (9) le corresponde un singulete. Observamos que la distancia de enlace Au[1] – C (2.02 Å ) varía respecto a la molécula aislada (1.93 Å ) . Análogamente, el cúmulo (10) presenta distancias de enlace Au[2] – C y Au[3] – C de 2.08 Å.

Tabla 17. Comparación de resultados obtenidos por diferentes métodos para Au<sub>4</sub>CO.

| Método Computacional   | Au <sub>4</sub> CO                         |                              | Energía de Interacción (eV) |
|------------------------|--|------------------------------|-----------------------------|
|                        | Longitud de Enlace (Å) Au <sub>4</sub> - C | Longitud de Enlace (Å) C - O |                             |
| B3LYP*                 | 1.96                                       | 1.16                         | -1.34                       |
| PW91PW91 <sup>18</sup> | 1.91                                       | 1.14                         | -1.60                       |

\* Los resultados con B3LYP fueron obtenidos en el presente trabajo

En la tabla 17 los resultados obtenidos son muy similares la estructura optimizada de mínima energía para ambos casos es en forma de A.

### 6.3.1 Geometrías optimizadas con representación espacial de orbitales moleculares de frontera por orden de energía.

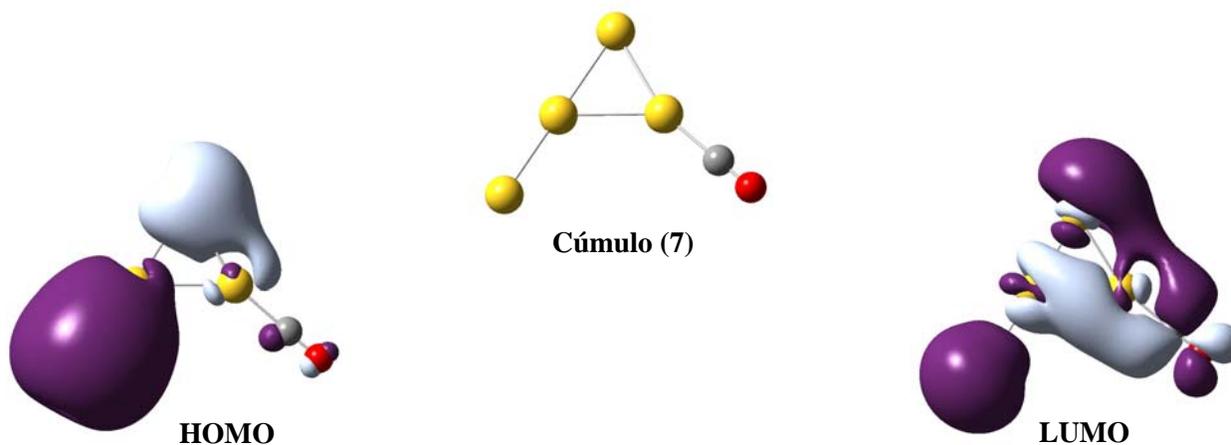


Figura 12. Representación espacial de los orbitales moleculares frontera para el cúmulo 7.

#### Cúmulo (7).

El HOMO presenta una menor interacción entre el cúmulo de oro y la molécula de CO con una contribución orbital sp. El LUMO presenta una contribución orbital dz<sup>2</sup>.

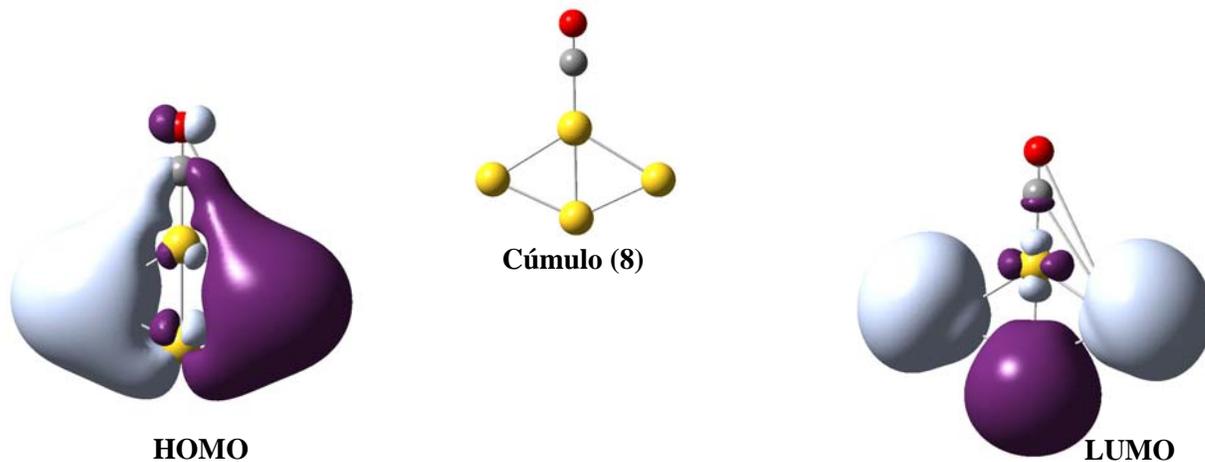


Figura 13. Representación espacial de los orbitales moleculares frontera para el cúmulo 8.

**Cúmulo (8).**

El HOMO presenta interacciones sp entre el cúmulo de oro y la molécula de CO. El LUMO presenta orbitales dxz

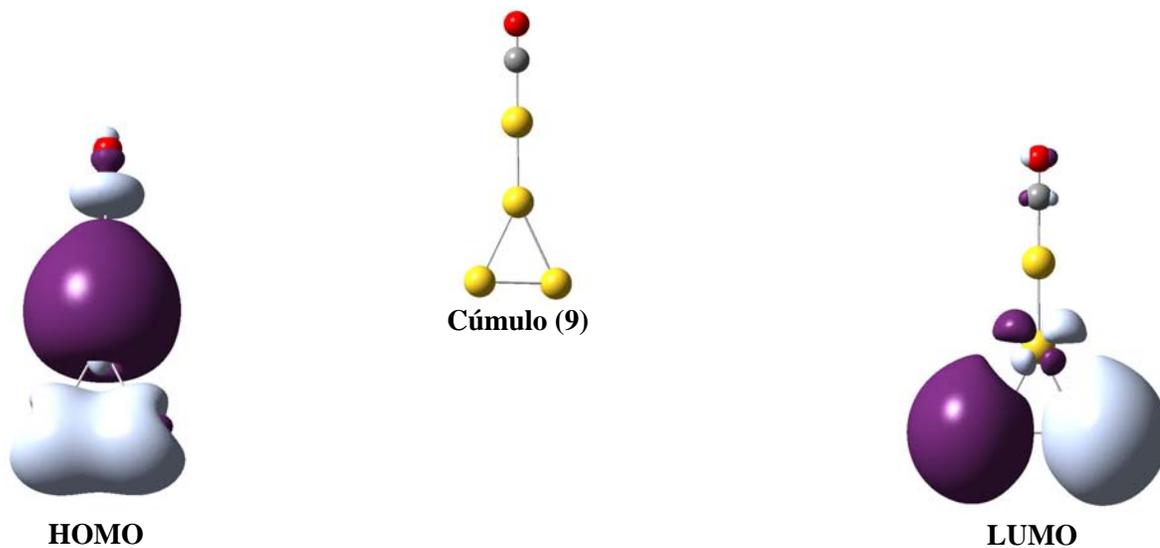


Figura 14. Representación espacial de los orbitales moleculares frontera para el cúmulo 9.

**Cúmulo (9).**

El HOMO presenta interacciones sp entre el cúmulo de oro y la molécula de CO. El LUMO presenta contribución de los orbitales s y p con dxz en el oro.

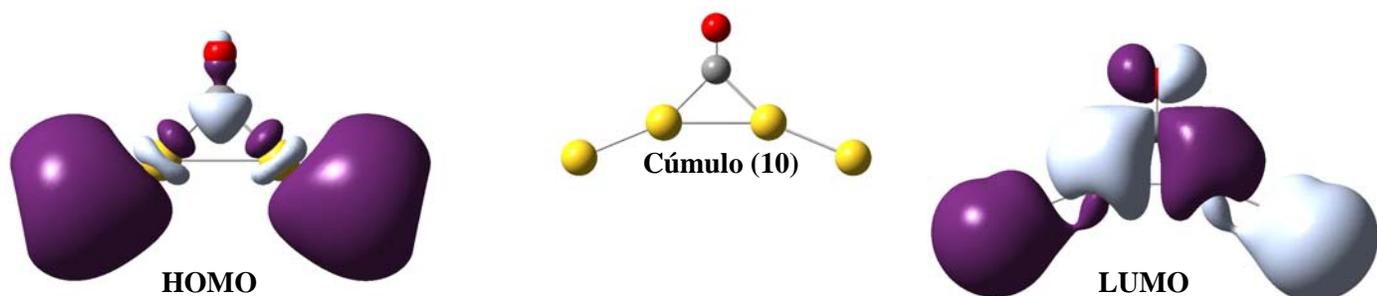


Figura 14. Representación espacial de los orbitales moleculares frontera para el cúmulo 10.

### Cúmulo (10)

El HOMO presenta una contribución espacial  $dz^2$  en los átomos de oro. El LUMO tiene una contribución  $sp$ .

### 6.3.2 Análisis de cargas por el Método de Orbitales Naturales de Enlace (NBO).

Se muestra en las siguientes tablas las cargas atómicas por el Método de Orbitales Naturales de Enlace (NBO) para cúmulos de 4 átomos de Au.

#### Cúmulo (7)

Tabla 18. Cargas por NBO.

| Átomo | Carga  | Cúmulo (7) |
|-------|--------|------------|
| Au[1] | - 0.18 |            |
| Au[2] | - 0.06 |            |
| Au[3] | - 0.15 |            |
| Au[4] | 0.38   |            |
| C     | 0.36   |            |
| O     | - 0.36 |            |

En el cúmulo (7) se observa una transferencia de carga del átomo de Au[4] hacia los átomos de Au[3] Au[2] y Au[1] así, como una transferencia de carga del átomo de C al átomo de oxígeno.

### Cúmulo (8)

Tabla 19. Cargas por NBO.

| Átomo | Carga  | Cúmulo (8) |
|-------|--------|------------|
| Au[1] | 0.42   |            |
| Au[2] | - 0.26 |            |
| Au[3] | 0.11   |            |
| Au[4] | - 0.26 |            |
| C     | 0.35   |            |
| O     | - 0.37 |            |

En el cúmulo (8) se observa una transferencia de carga del átomo del Au[1] a los átomos de Au[2] y Au[4] simétricamente, existe una donación de carga del átomo del Au[3] a los átomos Au[2] y Au[4]. Por otra parte, el átomo de C y el átomo de O presentan un enlace de tipo iónico.

### Cúmulo (9)

Tabla 20. Cargas por NBO.

| Atomo | Carga  | Cúmulo (9) |
|-------|--------|------------|
| Au[1] | 0.21   |            |
| Au[2] | - 0.33 |            |
| Au[3] | 0.07   |            |
| Au[4] | 0.06   |            |
| C     | 0.37   |            |
| O     | - 0.38 |            |

En el cúmulo (9) hay una transferencia de carga del átomo Au[1] al átomo Au[2] . Los átomos Au[3] y Au[4] también ceden carga al átomo Au[2]. El átomo de C le cede carga al átomo de oxígeno.

### Cúmulo (10)

Tabla 21. Cargas por NBO.

| Atomo | Carga  | Cúmulo (10) |
|-------|--------|-------------|
| Au[1] | - 0.14 |             |
| Au[2] | 0.22   |             |
| Au[3] | 0.22   |             |
| Au[4] | - 0.14 |             |
| C     | 0.17   |             |
| O     | - 0.34 |             |

En el cúmulo (10) hay una transferencia de carga de los átomos Au[2] y Au[3] hacia los átomos más externos Au[1] y Au[4] así como, una transferencia de carga de los átomos Au[2] y Au[3] a la molécula de CO.

### **6.3.3 Análisis de energías de interacción para 4 átomos de Au.**

Los cálculos de energía de interacción se presentan en la tabla 22 de acuerdo con la ecuación (5.10). Para los cúmulos de mayor energía se observa que la energía de interacción es menos negativa, esto significa que el cúmulo de oro interactúa en menor grado con la molécula de CO. Una comparación importante de estas energías, con las energías de cúmulos con dos y tres átomos de oro es que las estructuras de cuatro átomos de oro tienden a presentar energías más negativas y esto va de acuerdo con la teoría y con los criterios que se están considerando para saber como está interactuando la molécula de CO con los cúmulos de oro.

### **6.3.4 Análisis de entalpía y energía libre de Gibbs para cúmulos con 4 átomos de Au.**

Los cálculos de entalpías se observan en la tabla 22 de acuerdo con la ecuación (5.13). Las entalpías son de signo negativo y tienen una tendencia a ser más negativas, por lo que existe una mayor interacción de la molécula de CO con el cúmulo de oro. Comparando los cúmulos (7),(8), (9) y (10) observamos que los cúmulos que presenta mayor interacción con la molécula de CO son los cúmulos (7) y (8), ya que mantienen casi el mismo intervalo de energía entre ellos. Los cúmulo (9) y (10) también se mantienen casi en un mismo intervalo de energía pero con una tendencia menos negativa. Haciendo una comparación de entalpías de los cúmulos de dos átomos de oro con los cúmulos de cuatro átomos de oro, observamos entalpías más negativas y se observa una mayor interacción con la molécula de CO. Sin embargo, la comparación de entalpías en los cúmulos de más baja energía de tres y cuatro átomos de oro se observa que se mantienen casi en un mismo intervalo de energía.

Los cálculos de energía libre de Gibbs se presentan en la tabla 22 de acuerdo con la ecuación (5.16). La energía libre de Gibbs para los cúmulos de 4 átomos de oro se presentan de signo negativo en los cuatro casos, lo que significa que si es posible que una reacción proceda espontáneamente, esto es considerando el criterio ya mencionado en la teoría. Realizando una comparación en las energías libres de Gibbs para los cúmulos (7), (8), (9) y (10) encontramos que los cúmulos que presenta mayor interacción con la molécula de CO son los cúmulos (7) y (8), ya que mantienen casi el mismo intervalo de energía entre ellos. Los cúmulos (9) y (10) tienen una tendencia menos negativa.

Haciendo una comparación de energías libres de Gibbs de los cúmulos de dos átomos de oro con los cúmulos de cuatro átomos de oro, observamos que los cúmulos de cuatro átomos de oro tienen energías más negativas y se observa una mayor interacción con la molécula de CO. Sin embargo, haciendo una comparación de energías de Gibbs en los cúmulos de más baja energía de tres y cuatro átomos de oro se observa que la energía

libre de Gibbs para el cúmulo (4) es más negativa que el cúmulo (7). Por otra parte, los otros cúmulos se encuentran en intervalos cercanos.

Tabla 22. Energías de interacción, entalpía y energía libre de Gibbs para los cúmulos de cuatro átomos de oro de menor energía.

| $\Delta E$<br>(Kcal/mol) | Energía de Interacción<br>(eV) | Entalpías $\Delta H^{298}$<br>(Kcalmol <sup>-1</sup> ) | Energías libre de Gibbs $\Delta G^{298}$<br>(Kcalmol <sup>-1</sup> ) |
|--------------------------|--------------------------------|--|--|
| 11.59                    | -0.83                          | -18.09   | -8.12  |
| 10.59                    | -0.88                          | -19.08   | -11.02   |
| 1.04                     | -1.29                          | -28.51   | -18.45   |
| 0.0                      | -1.34                          | -29.53   | -19.71   |

## 7. Conclusiones

Haciendo un estudio comparativo entre los cúmulos de dos, tres y cuatro átomos de oro observamos cierta dependencia de la reactividad en el tamaño del cúmulo, es decir, cuando el cúmulo crece la reactividad se incrementa ligeramente.

Nosotros encontramos que las estructuras optimizadas con la molécula de monóxido de carbono CO enlazadas a los cúmulos de oro directamente por el átomo de carbono, son más estables que las estructuras optimizadas con la molécula de CO enlazada directamente por el átomo de oxígeno. Esto se presenta para los tres tipos de cúmulos con dos, tres y cuatro átomos de oro.

En la mayoría de los cúmulos, los orbitales moleculares de frontera (HOMO) se observa una contribución en la región intermedia que favorece la interacción entre los átomos de oro y la molécula de CO.

El análisis de carga nos indica que existe una transferencia de carga desde un átomo de oro hacia los átomos de oro adyacentes dentro del cúmulo, además de una transferencia de carga del átomo de carbono hacia el átomo de oxígeno en todas las estructuras.

En los cúmulos de dos oros interaccionando con la molécula de CO el criterio de comparación de distancias con las moléculas aisladas y las energías de Gibbs se cumplen ya que las distancias obtenidas de los cúmulos (2) y (3) no interaccionan con la molécula de CO, así como sus energías de Gibbs que fueron positivas donde no es probable una reacción espontánea.

La formación de entalpías decrece y son negativas cuando el tamaño del cúmulo es incrementado, lo cual se infiere de la existencia de una fuerte interacción de los cúmulos de oro y la molécula de CO.

Sin embargo, para el criterio utilizado con energías libres de Gibbs se observa que el cúmulo (4) de tres átomos de oro resultó ser más negativo que el cúmulo (7) de cuatro átomos de oro, ambos son los de menor energía en su grupo, lo que significa que en estas estructuras la geometría de la estructura juega un papel importante, ya que la estructura de tres oros (4) es más simétrica que la estructura de cuatro átomos de oro (7). Por lo que bajo este criterio no se observó la misma tendencia que en las energías de interacción y las entalpías.

Los valores de los cúmulos (1), (4) y (7) son las configuraciones más estables encontradas, tienen entalpías y energías de interacción favorables y presentan quimisorción.

Se está llevando a cabo cálculos de estructura electrónica para más de cuatro átomos de oro. Lo anterior con la finalidad de encontrar una tendencia en las energías de interacción que muestren si la reactividad del cúmulo aumenta o disminuye en función del número par o impar de átomos de oro dentro del cúmulo. Por otra parte, se llevarán a cabo cálculos para cúmulos en estados aniónico y catiónico.

## 8. Referencias

1. A. Sanchez, S. Abbet, U. Heiz, W.D. Schneider, H. Häkkinen, R. N. Barnett, Uzi Landman. *J. Phys. Chem A*, 103, 9573 – 9578 (1999).
2. Stefan Gilb, Patrick Weis, Filip Furche, Reinhart Ahlrichs, Manfred M. Kappes. *J. Chem. Phys.* 116, 4094 – 4101 (2002).
3. Binyong Liang, Lester Andrews. *J. Phys. Chem A*, 104, 9156 – 9164 (2000).
4. William T. Wallace, Robert L. Whetten. *J. Phys. Chem B*, 104, 10964 – 10968, (2000).
5. Hai-Feng Zhang, Matthias Stender, Rui Zhang, Chongmin Wang, Jun Li, Lai-Sheng Wang, *J. Phys. Chem B*, 108, 12259 – 12263 (2004).
6. Dong-bo Cao, Fu-Qiang Zhang, Yong-Wang Li, Haijun Jiao. *J. Phys. Chem B*, 108, 9094 – 9104, (2004).
7. Henrik Grönbeck, Wanda Andreoni. *Chem Phys*, 262, 1 – 14, (2000).
8. Daniel Krüger, Harald Fuchs. *J. Chem. Phys.* 115, 4776 – 4786, (2001).
9. Jorge M. Seminario, James M. Tour. *J. of Quantum Chem.* 65, 749 – 758, (1997)
10. Hannu Häkkinen, Uzi Landman, *Phys. Rev. B.* 62, 2287 – 2290, (2000).
11. Ana Martínez, Christine Jamorski, Gerardo Medina, Dennis R. Salahub. *J. Phys. Chem. A*, 102, 4643 – 4651, (1998).
12. Bokwon Yoon, Hannu Häkkinen, Uzi Landman. *J. Phys. Chem. A*, 107, 4066 – 4071, (2003).
13. Silvia González, Carmen Sousa, Francese Illas. *J. Phys. Chem. B*, 109, 4654 – 4661, (2005).
14. H. G. Boyen, G. Kästle, F. Weigl, B. Koslowski, C. Dietrich, P. Ziemann, J. P. Spatz, S. Riethmüller, C. Hartmann, M. Möller, G. Schmid, M. G. Garnier, P. Oelhafen. *Science*, 297, 1533 – 1536, (2002).
15. *Chemical Thermodynamics*, Irving M. Klotz, Robert M. Rosenberg. Ed. John Wiley y Sons, Inc.
16. Hua-Ji Zhai, Boggavarapu Kiran, Bing Dai, Jun Li, Lai-Sheng Wang. *J. Am. Chem. Soc.* 127, 12098 – 12106, (2005).
17. Q. Ge, C. Song, L. Wang. *Comput. Mater. Sci.* 35, 247 – 253, (2006).
18. X. Wu, L. Senapati, K. Nayak, A. Selloni, M. Hajaligol. *J. Chem. Phys.* 117, 4010 – 4015, (2002).
19. Hohenberg, P., Kohn, W., *Phys. Rev.*, 136, B864 (1964).
20. Parr, R.G., Yang W., *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, (1989).
21. *Introducción a la Química Computacional*, Gabriel Cuevas, Fernando Cortés. Editorial: Fondo de Cultura Económica.
22. E. Reed and F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* 78, 4066-4073 (1983).
23. A. E. Reed, R. B. Weinstock, and F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* 83, 735-746 (1985).
24. (a) G. A. Petersson and M. A. Al-Laham, *J. Chem. Phys.* 94, 6081, (1991).  
(b) G. A. Petersson, A. Bennett, T. G. Tensfeldt, M. A. Al-Laham, W. A. Shirley, and J. Mantzaris, *J. Chem. Phys.* 89, 2193, (1988).
25. Gaussian 03, Revision B.05,

M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria,  
M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven,  
K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi,  
V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega,  
G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota,  
R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao,  
H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross,  
C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev,  
A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala,  
K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg,  
V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain,  
O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari,  
J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford,  
J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz,  
I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham,  
C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill,  
B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople,  
Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.

26. James B. Foresman, Aleen Frisch. Exploring chemistry with electronic structure methods. Second edition. Gaussian, Inc.