



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**“PREDICCIÓN DE ACTIVIDAD CATALÍTICA EN
SISTEMAS Au-M: ESTUDIO TFD”**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. SANDY MARIA PACHECO ORTIN.



TUTOR: DR. PABLO DE LA MORA Y PALOMAR ASKINASY

AÑO: 2008



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.

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México por seguir contribuyendo en mi formación como investigadora.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico para poder realizar este trabajo de investigación.

Al posgrado en Ciencias Químicas por el apoyo administrativo y en congresos.

Al Proyecto Universitario de Nanotecnología Ambiental (PUNTA) de la UNAM, por el apoyo económico para infraestructura.

A la Dirección General de Cómputo Académico, por el apoyo en el uso de KanBalam, la supercomputadora más poderosa de México y América Latina.

Al Dr. Pablo de la Mora y Palomar Askínasy, por sus atenciones y por ser tutor de esta tesis.

A la Dr. Esther Agacino Valdés por sus importantes contribuciones y apoyo para el desarrollo de este trabajo.

A lo sinodales de esta tesis por sus contribuciones: Dra. Virineya Bertín Mardel (UAM-I), Dr. Luis Enrique Sansores Cuevas (UNAM-IIM), Dr. Ricardo Gaitán Lozano (UNAM-Fesc), Dra. Annia Galano Jiménez (UAM-I) y Dr. Rodolfo Zanella Specia. (UNAM-CECADET).

Agradecimientos

A Dios, por haberme permitido llegar hasta esta parte de mi vida.

A mi Madre, por apoyarme incondicionalmente durante todo este tiempo, por darme fuerzas para terminar cada proyecto que inicio y por creer en mí.

A mi Padre, por su ejemplo de trabajo, dedicación y responsabilidad; además de su apoyo económico extra.

A Roberto Mejía Olvera, al amor de vida por su apoyo incondicional siempre en las buenas y malas; por sus consejos, paciencia, por saber escucharme y por hacerme reír en todo momento TÈ AMO.

A mi hermano Diego, por su cariño, apoyo y su ayuda técnica.

A mi hermano Félix y su esposa Nashelly por su cariño.

A mi amiguis Claudia Briones, por su apoyo académico y emocional; por sus consejos y paciencia.

A mi amiga Esther, por su apoyo académico ya que sin ella no hubiera podido terminar este proyecto, por sus consejos y por su valiosa amistad.

A mi amiguis Elvia, por estar conmigo siempre que la necesito y por su valiosa amistad.

A mi amiguis Tania, por su valiosa amistad.

A mi Abuela, a todos mis tíos y primos por su cariño y preocupación.

A todos mis amigos que me han acompañado a lo largo de mi vida en especial a Sandra, Alejandra, Meily, Rosy y Marthita.

Al Dr. Ricardo Gaitán Lozano por sus contribuciones académicas, su apoyo y sobre todo por su amistad.

A la familia Mejía Olvera por su cariño.

Quiero de igual modo, hacer extensivo mi reconocimiento a todos que no nombro pero que siempre me han apoyado ya que siempre los tendré presentes.

Dedicatorias

*A mis padres, hermanos, familiares y amigos
con todo mi cariño.*

*A tí Roberto Mejía, por inspirarme a
seguir mis sueños y no dejarlos ir
con todo mi cariño y amor.*

Índice general

Objetivos	1
Introducción	2
1. Nanocatalizadores basados en Au	
1.1 Nanociencia y Nanotecnología	7
1.2 Nanopartículas y Nanomateriales	9
1.3 Nanocatálisis	10
1.4 El oro y sus propiedades	
Efectos relativistas	11
1.4.1 Estado natural	13
1.4.2 Aplicaciones	13
1.4.3 Extracción	13
1.4.4 Producción	14
1.5 Métodos de preparación de las nanopartículas de Au	15
1.6 Estructura y tamaño de las nanopartículas	16
1.7 Acción catalítica de las nanopartículas de Au soportadas en la reacción de oxidación de	17
1.7.1 Efecto del soporte	19
1.7.2 Defectos del soporte	20
1.7.3 Nanopartículas bimetálicas	20
2. Métodos y Metodología	
2.1 La ecuación de Schrodinger	21
2.2 La teoría de funcionales de la densidad	24
2.2.1 Matriz densidad	25
2.2.2 Teorema de Hohenberg-Kohn	27
2.2.3 Teorema variacional de Hohenberg-Kohn	27
2.2.4 El método de Kohn-Sham	28

2.2.5 La aproximación de densidad local (LDA) y la aproximación de densidad de espín local (LSDA)	30
2.2.6 Aproximación de gradiente generalizado	32
2.3 Funciones de base	30
2.4 Efectos relativistas	37
2.5 Metodología de trabajo	38
3. Estudio del mecanismo de oxidación del CO en cluster de dímero bimetálicos: Au-M	
3.1 Predicción del mecanismo de oxidación del CO	39
3.2 Detalles computacionales	40
3.3 Energía y parámetros geométricos de los dímeros libres	41
3.4 Adsorción de la molécula de oxígeno en el cluster bimetálico sobre M	47
3.5 Adsorción de la molécula de oxígeno en el cluster bimetálico sobre Au	50
3.6 Adsorción de CO sobre los sistemas bimetálicos	53
3.7 Oxidación del CO sobre sistemas bimetálicos sobre sistemas bimetálicos	55
3.8 Estudio del mecanismo de Oxidación del CO para los dímeros Au-Au y Au- Ir Incluyendo efectos relativistas	57
4. Modelación del cluster del soporte	
4.1 Estructura de la fase rutilo del TiO ₂	62
4.2 Superficies del rutilo	64
4.3 De la superficie al cúmulo. Modelación del cúmulo y resultados	66
4.4 Quimisorción del Au y el Ir sobre el cúmulo de Ti ₅ O ₁₅ H ₁₀ semejando la superficie del rutilo (1 1 0)	70
5. Adsorción del CO y O₂ sobre dímeros Au-Au y Au-Ir soportados	
5.1 Estudio del soporte con interacción del dímero bimetálico Au-Ir	72
5.2 Estudio del soporte con interacción del dímero bimetálico Au-Au	73

Conclusiones

79

Referencias

81

Objetivo General

- Evaluar la actividad catalítica de sistemas Au-M y Au-Au para la oxidación del CO con y sin la presencia del soporte.

Objetivos Particulares:

- Realizar un estudio exploratorio de la adsorción del CO y O₂ en sistemas bimetálicos Au-M, en su forma neutra, catiónica y aniónica.
- Modelar un soporte de rutilo [110]
- Modelar vacancias de O-puente y de Ti, en el soporte con optimización de ciertos átomos superficiales
- Realizar la adsorción de un primer átomo de Au y la adsorción de un segundo átomo de Au para formar un dímero soportado
- Realizar la adsorción de un primer átomo de Ir y la adsorción de un segundo átomo de Au para formar un dímero soportado
- Modelar y comparar la adsorción del CO y el O₂ sobre dímeros Au-Au y Au-Ir soportados.

INTRODUCCION

La explotación intensiva de los recursos naturales y el desarrollo de grandes concentraciones industriales y urbanas en determinadas zonas, son fenómenos que, por incontrolados, han dado lugar a la saturación de la capacidad asimiladora y regeneradora de la Naturaleza, mismos que están llevando a perturbaciones irreversibles del equilibrio ecológico general, cuyas consecuencias a largo plazo no son fácilmente previsibles.

Particularmente aquellas emisiones de gases, vapores, polvos y aerosoles que son difundidos a la atmósfera y producen riesgos, daño o molestia grave para los seres humanos, animales y plantas, así como daños a escenarios naturales, son consideradas emisiones contaminantes y las que provocan la *contaminación atmosférica*.

La contaminación atmosférica puede tener un origen natural ó antropogénico; la contaminación atmosférica de origen natural puede deberse a incendios forestales, emisiones volcánicas y descomposición ó combustión de materia orgánica. La contaminación atmosférica de origen antropogénico, derivada de la actividad humana, es la que más preocupa en la actualidad, debido a las cantidades crecientes de las mismas que ya se están detectando, y a las evidencias existentes acerca de que las concentraciones elevadas de contaminantes en el aire atentan contra la salud de los seres humanos, animales y plantas. A tal efecto, en la mayoría de los países industrializados se han establecido valores máximos de concentración permisible, para los contaminantes atmosféricos más característicos, los cuales han sido fijados a partir de estudios teóricos y prácticos de los efectos que sobre la salud tiene la contaminación al nivel actual y los que puede alcanzar en el futuro. Estos índices son los que permiten evaluar la *calidad del aire*.

La contaminación del aire que tiene un origen antropogénico se produce como consecuencia de las emisiones de gases tóxicos de motores ó procesos industriales, donde se producen reacciones de combustión incompleta, así como de algunos aparatos domésticos de calefacción; estos generan mayormente dióxido y monóxido de carbono (CO₂ y CO), óxidos de nitrógeno y azufre (NO_x y SO_x), y otros contaminantes volátiles de naturaleza orgánica. Por tanto, podemos concluir que las fuentes mas importantes de

contaminación atmosférica de origen antropogénico son las zonas industriales, las áreas urbanas con densidades de población muy elevadas y las formas aéreas, terrestres y marítimas de transportación.

En las últimas décadas, el automóvil ha aparecido de forma masiva en las ciudades, contribuyendo a incrementar los problemas de contaminación atmosférica como consecuencia de los gases contaminantes que se emiten por los tubos de escape. Los principales contaminantes lanzados por los automóviles son: CO, NO_x, hidrocarburos no quemados (HC).

De todos estos gases el CO es considerado uno de los mayores contaminantes de la atmósfera terrestre. El CO es un gas incoloro e inodoro que se forma por la combustión incompleta de material orgánico, en presencia de oxígeno. Los vehículos automotores y los procesos industriales son responsables aproximadamente del 80 % de las emisiones de CO a la atmósfera. Dentro de los daños que puede producir el CO en los seres vivos que han sido expuestos a concentraciones altas en tiempos largos de esta sustancia está la transformación irreversible de la Hemoglobina, molécula encargada de transportar el oxígeno desde los pulmones a las células del organismo, en carboxihemoglobina, incapaz de cumplir esa función. Por eso, concentraciones de CO superiores al 0,3 % en volumen resultan mortales; la carencia de oxígeno durante la combustión de HC, hace que ésta reacción no se produzca completamente y se forme CO en lugar de CO₂; aunque el CO₂ puede traer cambios climáticos adversos como el efecto de invernadero, y por tanto también puede contaminar, tiene más posibilidades de ser captado, transportado y almacenado para su reutilización en procesos industriales y ya existen proyectos para la disminución de sus niveles en el aire por ésta vía. (“La captación y el almacenamiento de CO₂”, Informe 2005 del Grupo Intergubernamental de expertos sobre cambio climático. ⁽¹⁾)

Como se puede apreciar del ejemplo anterior, dentro de las estrategias para combatir la contaminación atmosférica está el uso de tecnologías dirigidas a disminuir los niveles de los gases contaminantes en el aire. Uno de los inventos más importantes de las últimas décadas, dirigidos al control de los niveles de emisión de CO del escape de los coches y cuyo diseño a futuro puede ser extendido a otros ambientes como las chimeneas de las industrias ó habitaciones cerradas ha sido el *convertidor catalítico*.

El convertidor catalítico es realmente un *catalizador*. Recordemos que un catalizador es una sustancia que al estar presente en una reacción química en contacto físico con los reactivos, puede aumentar la rapidez de la reacción ó dirigirla hacia la formación de ciertos productos específicos (*selectividad*). El catalizador se regenera al final de la reacción y en este sentido es una gran ventaja en la medida en que no se consume.

Considerando los tipos de catálisis existentes, la acción de un convertidor catalítico corresponde al de una catálisis heterogénea debido a que:

- (i) El catalizador se encuentra en fase sólida, mientras que los reactivos y los productos están en fase gaseosa.
- (ii) La reacción se lleva a cabo sobre la superficie sólida del catalizador (fase activa) luego de haberse producido como etapa previa, la quimisorción del ó los reactivos.
- (iii) Si es una reacción unimolecular el reactivo es quimisorbido en determinados sitios atómicos del catalizador llamados centros activos. Si es una reacción bimolecular, dos tipos de mecanismos pueden ser detectados: *Eley-Rideal*, en caso de que en la reacción solo uno de los reactivos sea quimisorbido y *Langmuir-Hinshelwood*, en caso de que ambos reactivos sean quimisorbidos.

El convertidor catalítico es instalado en la salida del múltiple de escape. Dentro de una carcasa de acero inoxidable se alojan miles de celdas catalíticas por donde circulan los gases de escape. Estas celdas son sumamente delgadas y dispuestas de tal forma que conforman una superficie de contacto con el gas. Las celdas conforman una colmena cerámica recubierta por una capa amortiguadora que la protege de los golpes. La fase activa del catalizador (Platino, Paladio, Rodio, etc...) está soportada sobre óxidos que a su vez están fijados a la colmena cerámica.

Los convertidores catalíticos pueden ser de dos y tres vías; los de dos vías ó de oxidación, favorecen la oxidación de los Hidrocarburos y del CO y los tres vías (Fig.1.1) ó de oxidación-reducción, favorecen además la reducción de los óxidos de nitrógenos.

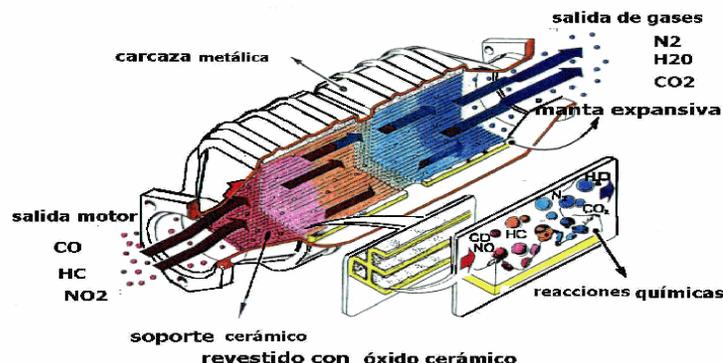


Fig 1.1 Esquema de un convertidor catalítico de tres vías

La búsqueda de convertidores catalíticos cada vez más eficientes y baratos. constituye uno de los retos más importantes de los grupos de científicos y tecnólogos que trabajan en el campo de la catálisis y como hemos visto, su importancia está relacionada con la protección y mejoramiento del medio ambiente.

Con el surgimiento de la nanotecnología se han abierto muchas posibilidades para la catálisis, puesto que los nanocatalizadores (nanopartículas con tamaños del orden de 10^{-9} m soportadas por óxidos metálicos), han resultado ser una fase activa más reactiva y eficiente que los catalizadores convencionales. Las formas que adoptan las nanopartículas y sus configuraciones son de gran interés debido que a partir de esto se puede predecir el tipo de aplicaciones en las cuales puede ser útil. Regularmente las nanopartículas metálicas presentan arreglos geométricos simples, donde las principales estructuras se basan en tetraedros, octaedros, decaedros, icosaedros y cuboctaedros como en el caso de Au. Por otra parte, el soporte comienza a jugar un papel muy importante, al determinar la morfología y estabilidad de las nanopartículas, así como la viabilidad cinética de ciertos pasos del mecanismo de las reacciones donde intervienen los gases contaminantes.

Desde el punto de vista teórico, los trabajos continúan contraponiendo por un lado, la confiabilidad y eficiencia computacional de los métodos de cluster embebido y periódico, para describir el comportamiento catalítico de los nanocatalizadores; por otro lado, se mantiene el debate de si el fenómeno catalítico requiere de modelos con varias decenas ó cientos de átomos para ser descrito ó si unos pocos átomos pueden ser suficientes; y finalmente si el soporte debe ó no ser considerado dentro del modelo.

Si partimos de considerar que el fenómeno de la quimisorción tiene un componente local muy fuerte, la estrategia de seguir considerando clusters de menos de 15 átomos en los cuales se modelen los sitios activos, más que la nanopartícula completa (mas de 15 átomos) podría no ser tan descabellada; sin embargo, dada la importancia que al parecer toma el soporte en este tipo de sistemas, la inclusión del mismo si parece ser una necesidad imperiosa.

Precisamente sobre esta dirección es que nos planteamos el presente trabajo, donde pretendemos realizar predicciones teóricas sobre la viabilidad de la reacción de oxidación del CO en modelos *semejando los sitios activos de un nanocatalizador soportado*. Para ello, hemos considerado cúmulos de Au₂ y Au₁r soportados sobre un cluster de TiO₂ partiendo de la hipótesis de que el estudio teórico de cúmulos pequeños soportados, puede dar información importante sobre la actividad catalítica de los nanocatalizadores.

CAPITULO 1

NANOCATALIZADORES BASADOS EN Au

1.1 Nanociencia y Nanotecnología

El ganador del premio Nobel de Física, Richard Feynman fue el primero en hacer referencia a las posibilidades de la nanociencia y la nanotecnología en el célebre discurso que dio en el Caltech (Instituto Tecnológico de California) el 29 de diciembre de 1959 titulado *Al fondo hay espacio de sobra (There's Plenty Room at the Bottom)*.

Otro visionario de esta área fue Erick Drexler quien predijo que la nanotecnología podría usarse para solucionar muchos de los problemas de la humanidad, pero también podría generar armas poderosísimas. Creador del *Foresight Institute* y autor de libros como "Engines of Creation" (Máquinas de la Creación), muchas de sus predicciones iniciales no se cumplieron, y sus ideas parecen exageradas en la opinión de otros expertos, como Richard Smalley.

Hubo que esperar varios años para que el avance en las técnicas experimentales, hiciera posible, primero observar los materiales a escala atómica y después, manipular átomos individuales, surgiendo así la *Nanociencia*. Para conocer la forma y tamaño de estos sistemas es necesario caracterizar al sistema usando técnicas muy diversas. Típicamente, se han empleado técnicas de microscopía como la de fuerza atómica (AFM), de barrido por tunelamiento (STM), de transmisión electrónica (TEM), entre otras. Estas técnicas proveen de imágenes de pequeñas partes de la muestra, es decir, dan propiedades locales del sistema y caracterizan pocas partículas a la vez. Con estas técnicas ha sido posible identificar partículas manométricas de diferentes formas y tamaños

La Nanociencia es un área emergente de la ciencia que se ocupa del estudio de los materiales de muy pequeñas dimensiones. El significado de "nano" es una dimensión: 10^{-9} m; esto es, 1 nanómetro = 0,000000001 metros, la mil millonésima parte de un metro, o millonésima parte de un milímetro.

Una de las razones por las que la Nanociencia se ha convertido en un importante campo científico con entidad propia ha sido la disponibilidad de nuevos instrumentos capaces de "ver" y "tocar" a esta escala dimensional. A principios de los ochenta fue inventado en Suiza (IBM-Zurich) uno de los microscopios capaces de "ver" átomos. Unos pocos años más tarde fue inventado el *Atomic Force Microscope*, incrementando las capacidades y tipos de materiales que podían ser investigados.

Algunos países en vías de desarrollo ya destinan importantes recursos a la investigación en nanotecnología. La nanomedicina es una de las áreas que más puede contribuir al avance sostenible del Tercer Mundo, proporcionando nuevos métodos de diagnóstico de enfermedades, mejores sistemas para la administración de fármacos y herramientas para la monitorización de algunos parámetros biológicos.

Actualmente, alrededor de 40 laboratorios en todo el mundo canalizan grandes cantidades de dinero para la investigación en nanotecnología. Unas 300 empresas tienen el término "nano" en su nombre, aunque todavía hay muy pocos productos en el mercado.

La característica fundamental de la nanotecnología es que constituye un ensamblaje interdisciplinario de varios campos de las ciencias naturales que están altamente especializados. Por tanto, los físicos juegan un importante rol no sólo en la construcción del microscopio usado para investigar tales fenómenos sino también en el estudio de las propiedades físicas de las nanopartículas (NP) y su posible aplicación; pero alcanzar la estructura del material deseado y las configuraciones de ciertos átomos hacen jugar a la química un papel importante en la preparación de las nanopartículas. La ciencia ha alcanzado un punto en el que las fronteras que separan las diferentes disciplinas han empezado a diluirse, y es precisamente por esa razón por la que a la nanotecnología también se le refiere como una tecnología convergente. Unas de las posibles ciencias involucradas serían las siguientes: Química (Moleculares y computacional), Farmacología, Bioquímica, Biología molecular, Física, Electrónica e Informática.

Según un informe de un grupo de investigadores de la Universidad de Toronto, Canadá,⁽⁸⁵⁾ las diez aplicaciones más prometedoras de la nanotecnología son: almacenamiento, producción y conversión de energía, armamento y sistemas de defensa, producción agrícola, tratamiento y remediación de aguas, diagnóstico de

enfermedades, sistemas de administración de fármacos, procesamiento de alimentos, reducción de *la contaminación atmosférica*, construcción, monitorización de la salud, detección y control de plagas y por último en Informática.

1.2 Nanopartículas y Nanomateriales

En nanotecnología una de las actividades primarias es la preparación de las nanopartículas, que se han definido como agregados de una cantidad muy pequeña de átomos; estas son unidades, por tanto más grandes que los átomos. Las nanopartículas se utilizan en un buen número de industrias para sus usos electrónicos, magnéticos y optoelectrónicos, biomédicos, farmacéuticos, cosméticos, energéticos, catalíticos y en la ciencia de los materiales, con descubrimientos día con día. En la actualidad los sectores en los que encontramos la aplicación de las nanopartículas son: ⁽³⁾

- Pulido químico mecánico
- Cintas magnética para grabación
- Cremas bloqueadoras para evitar riesgo de exposición solar
- Catalizadores y soportes en autos
- Biotrazados
- Capas electroconductoras
- Fibra óptica

Entre los productos disponibles en el mercado que se benefician de las características únicas de los nanomateriales se incluyen:⁽³⁾

- Pinturas y capas para proteger contra la corrosión, rasguños y radiación
- Recubrimientos protectores y antirreflejo para anteojos y autos
- Herramientas para corte de metales
- Pelotas de tenis mas duraderas y raquetas mas fuertes
- Ropa y colchones anti manchas
- Vendas para quemaduras y heridas
- Tintas
- *Convertidores catalíticos del automóvil*

1.3 Nanocatálisis

En la actualidad el uso de catalizadores en la fabricación de materiales sintéticos es una práctica generalizada. Los catalizadores positivos (llamados simplemente “*catalizadores*”) son sustancias que reducen la energía de activación del proceso químico; esto es, la barrera energética asociada a la formación del estado de transición ó complejo activado y que una vez que rebasa conducen a la formación de los productos, elevando la velocidad de la reacción química. Uno de los tipos de catálisis mas empleados en la industria es la catálisis heterogénea; en particular los convertidores catalíticos, nuestro prototipo de catalizador para mejorar el medio ambiente, funciona a través del mecanismo que corresponde a este tipo de catálisis:

Los retos actuales en el campo de diseño de catalizadores van dirigidos a buscar sistemas cada vez más eficientes, selectivos, específicos y baratos, lo cual debe traducirse en un ahorro significativo en los costos de producción para la industria. Es aquí donde interviene la nanociencia mediante el desarrollo de los llamados “nanocatalizadores”. Comprender los principios que rigen el comportamiento de estas sustancias resulta clave para poder desarrollar los nuevos nanocatalizadores.⁽⁸⁾

Antes de las décadas de los 80 y 90, el oro era considerado para propósitos catalíticos, como el menos activo de la familia de los metales de transición; sin embargo, a partir de los trabajos de M. Haruta⁽⁹⁾, aumentó su interés, al encontrarse que las nanopartículas de oro soportadas sobre ciertos óxidos, exhibían una elevada actividad catalítica en una gran cantidad de procesos químicos, entre ellos la oxidación del CO.

Numerosos estudios se han estado desarrollando en varias direcciones importantes como son:

1. Optimización de los métodos de preparación
2. Morfología y tamaño de las partículas
3. Mecanismo de la acción catalítica en la oxidación del CO
4. Actividad catalítica de las NP bimetálicas basadas en Au

Aunque el objetivo de este trabajo va dirigido básicamente en las direcciones 3 y 4, se mencionaran de forma muy superficial las dos primeras.

1.4 El oro y sus propiedades

El **oro** es un elemento químico de número atómico 79 situado en el grupo 11 de la tabla periódica. Su símbolo es **Au** (del latín *aurum*). Es un metal de transición blando, brillante, amarillo, pesado, maleable, dúctil (trivalente y univalente) que no reacciona con la mayoría de productos químicos, pero es sensible al cloro y al agua regia; como es un metal blando, las aleaciones con otros metales con el fin de proporcionarle dureza son frecuentes. Se trata de un metal muy denso, con un alto punto de fusión y una alta afinidad electrónica. Sus estados de oxidación más importantes son +1 y +3. También se encuentra en el estado de oxidación +2, así como en estados de oxidación superiores, pero es menos frecuente.

Efectos relativistas

La base teórica de la química es la ecuación de Schoringer⁽⁸⁶⁾ (se menciona ampliamente en el capítulo 2) que es de tipo no relativista. El problema con el método no-relativista es que no trata el espacio y el tiempo de la misma manera. El método relativista correspondiente da como resultado la ecuación de Dirac⁽⁸⁷⁻⁸⁸⁾ (se menciona ampliamente en el capítulo 2 epígrafe esta 2.4) proporciona cuatro números cuánticos en forma directa, aunque solo el número cuántico principal n es el mismo en ambos casos. Despreciar los efectos relativistas es más grave conforme el número atómico aumenta. Cuando se trata de un elemento muy pesado de la tabla periódica se hace necesario corregir la masa del electrón por efectos relativistas. De acuerdo con la teoría de la relatividad de Einstein, la masa m de una partícula se hace mayor con relación a su masa en reposo si su velocidad se aproxima a la velocidad de la luz c . Cuando se aplica esto y se calculan las funciones de onda de los orbitales atómicos, entonces vemos rápidamente una gran influencia sobre los orbitales internos de los átomos pesados, asociado a un efecto secundario sobre los orbitales de valencia. Los electrones s (y en menor grado los electrones p) se aceleran en forma considerable al encontrarse más cerca del núcleo y su velocidad con relación a la velocidad fija de la luz no puede pasarse por alto. Esto da como resultado un incremento de aproximadamente el 20% en la masa electrónica y una reducción del 20% en el tamaño del orbital. En el caso más sencillo se puede decir que los orbitales s y p se contraen y los d y f se expanden ligeramente. La aparente paradoja de que los

orbitales d y f se expanden en vez de contraerse constituye un *efecto indirecto*. Los efectos relativistas directos sobre los orbitales d y f son pequeños por que estos orbitales no tienen densidad electrónica en las cercanías del núcleo. Sin embargo, el incremento del escudamiento de los orbitales d y f por la contracción relativista de los orbitales s y p, tiende a cancelar el efecto del aumento de Z, de manera que los electrones s y p se desplazan más cerca del núcleo, su energía desciende y se estabiliza. La energía de los orbitales d y f aumenta se desestabiliza y se expanden. El efecto relativista aumenta aproximadamente según Z^2 , y este es motivo de importancia en los elementos más pesados.

Esta expansión de los orbitales d es responsable del aumento de los estados de oxidación de los elementos de transición más pesados y, junto con la contracción lantánida, del aumento de la electronegatividad al bajar en los grupos del bloque d. La expansión relativista de los orbitales 5d permite “alcanzar” a los orbitales 6s, formando un solapamiento adicional, con lo que tendríamos enlaces covalentes más fuertes para los metales de la tercera serie. El oro es un elemento muy pesado dentro de la tabla periódica por lo cual, se hace necesario corregir la masa del electrón por efectos relativistas. En la tabla 1.1 se muestra una comparación de elementos de la primera y segunda serie con respecto al Au.

Tabla1.1 Propiedades físicas del Au comparadas con el Ag y Cu

Propiedad	Cu	Ag	Au
Número atómico	29	47	79
Masa atómica	63.55	107.868	196.9665
Conf. Electrónica	[Ar]3d ¹⁰ 4s ¹	[Kr]3d ¹⁰ 4s ¹	[Xe]4f ¹⁴ 3d ¹⁰ 4s ¹
Radio metálico (nm)	0.128	0.14447	0.14420
Densidad (g cm ⁻³)	8.95	10.49	19.32
Punto de ebullición (K)	2843	2428	3081
Entalpía de sublimación (kJmol ⁻¹)	337±6	285±4	343±11
Energía de ionización 1 ^a (kJmol ⁻¹)	745	731	890

1.4.1 Estado Natural

El oro se encuentra en la naturaleza en las vetas de cuarzo y en los depósitos de aluviones secundarios como metal en estado libre o combinado. Está distribuido por casi todas partes, aunque en pequeñas cantidades, ocupando el lugar 75 en abundancia entre los elementos de la corteza terrestre. Casi siempre se da combinado con cantidades variables de plata. La aleación natural oro-plata recibe el nombre de oro argentífero o electro. También se encuentra en pequeñas cantidades en piritas de hierro, y a veces existen cantidades apreciables de oro en la galena, un sulfuro de plomo que suele contener plata. En el agua de mar se encuentra en una proporción de 5 a 250 partes en masa por cada 100 millones de partes de agua. Aunque la cantidad total de oro en el agua marina rebasa los 9.000 millones de toneladas, el costo de su extracción superaría su valor real.

1.4.2 Aplicaciones

El oro se conoce y aprecia desde tiempos remotos, no solamente por su belleza y resistencia a la corrosión, sino también por ser más fácil de trabajar que otros metales y menos costosa su extracción.

Debido a su relativa rareza, comenzó a usarse como moneda de cambio y como referencia en las transacciones monetarias internacionales. La unidad para medir la masa del oro es la onza troy, que equivale a 31,1 gramos. La mayor parte de su producción se emplea en la acuñación de monedas y en joyería. Para estos fines se usa aleado con otros metales que le aportan dureza. El contenido de oro en una aleación se expresa en quilates. El oro destinado a la acuñación de monedas se compone de 90 partes de oro y 10 de plata. El oro verde usado en joyería contiene cobre y plata. El oro blanco contiene cinc y níquel o platino. Se utiliza también en forma de láminas para dorar y rotular.

1.4.3 Extracción

El procedimiento más simple para extraer el oro es el lavado en batea, por medio de una fuente circular que suele tener una pequeña cavidad en su fondo. El buscador de oro procede a llenar la fuente con arena o grava mezcladas con pequeñas partículas de oro, agitándola en el seno de una suave corriente de agua. Las partes más ligeras de la grava se van con el agua y las partículas de oro van quedando en el fondo de la batea. Otro método muy parecido es en el que se extrae de la grava o de rocas trituradas disolviéndolo en disoluciones de mercurio (proceso de amalgama) o

de cianuro (proceso de cianuro). El oro se recupera de la solución y se funde en lingotes. Para que una roca sea rentable debe contener un mínimo de una parte de oro por 300.000 partes de material desechable. En la extracción en ríos se suelen utilizar dragas elevadoras.

La forma más rara del oro son las pepitas. La más grande, la Welcome Stranger, de unos 70,8 kg, apareció casualmente bajo la superficie del suelo al chocar la rueda de un vagón contra ella, en Victoria (Australia), en el año 1869.

1.4.4 Producción

La obtención de oro data de las culturas etrusca, minoica, asiria y egipcia, cuando los placeres de oro procedían de arenas y gravas aluviales, y se extraía por el simple proceso de lavado con batea. El oro se obtenía también de esta forma en India, Asia central, el sur de los montes Urales y en las regiones del este del Mediterráneo. Durante la edad media apenas hubo progresos significativos en la producción y extracción del oro. En el siglo XVI, el valor de las reservas de oro en Europa apenas alcanzaba la cifra de 225 millones de dólares. Con el descubrimiento de América, y hasta comienzos del siglo XIX, la producción mundial alcanzó unos 4.665.000 kg (unos 150 millones de onzas troy). América del Sur y México se convirtieron en ese periodo en grandes productores. La colonización española del continente americano supuso a partir del siglo XVI un importante incremento en la producción de oro del Nuevo Mundo para su posterior exportación: entre los años 1521 y 1660, los españoles sacaron de América más de 200 toneladas de este metal. La afluencia de oro y plata transformó la economía del Viejo continente y el metal precioso se convirtió en un instrumento político. En el siglo XVI la producción de México llegó a alcanzar el 9% del total de la producción mundial. A partir del siglo XVIII, se descubrieron nuevos yacimientos: California (Estados Unidos) en 1848, Australia en 1851 y Transvaal (República de Sudáfrica) en 1886. En la actualidad, Sudáfrica es el mayor proveedor mundial de oro, con una producción anual que ronda las 500 toneladas. Hay otros 70 países que producen oro en cantidades comerciales, pero alrededor del 80% de la producción mundial proviene de Sudáfrica y de Estados Unidos, y en menor medida, de los países de la antigua URSS, Australia, Canadá, China y Brasil. Otros países con producción notable, aunque inferior, son México, Chile, Colombia y Filipinas.⁽¹⁰⁾

1.5 Métodos de preparación de las nanopartículas de Au

El oro es depositado como nanopartícula sobre una gran variedad de materiales que se utilizan como soporte. Una de las técnicas tradicionales es sumergir un óxido metálico en una solución acuosa de HAuCl_4 y evaporar el agua hasta obtener cristales sobre la superficie. El secado se hace por calcinación en el medio ambiente aproximadamente a 473K y es algunas veces reducido en atmósfera de H_2 . En este caso, como se puede observar en la Figura 1.1⁽⁸⁹⁾ obtenida por microscopía de transmisión electrónica (TEM), el tamaño de la partícula de oro⁽¹¹⁾ tiene 50 nm de largo, por que la interacción de los cristales de HAuCl_4 con el óxido metálico es muy débil y el cloruro restante sobre la superficie del soporte notablemente promueve la coagulación de las partículas de Au.

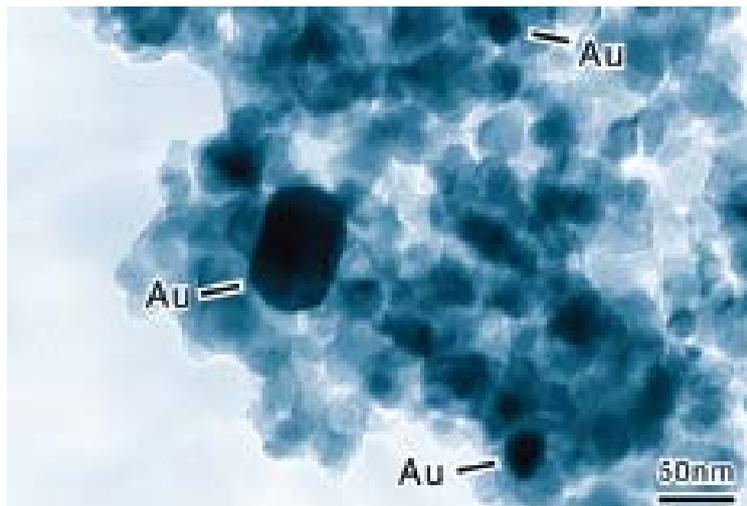


Figura 1.1 TEM de la preparación de Au/TiO₂ por el método de impregnación

Dentro de la variedad de técnicas existentes, podemos señalar dos de las más utilizadas, con las cuales es posible depositar las nanopartículas de Au con un diámetro por debajo de 5nm; estas son la coprecipitación y el depósito-precipitación (DP). En ambas, el control de pH es muy importante y tiene influencia en el depósito del oro sobre la superficie y por ende en el tamaño de la nanopartícula. La carga de la superficie es la resultante del exceso de algún tipo de sitio cargado sobre el otro, lo cual es función del pH de la solución. Existe un valor de pH donde la partícula no tiene ninguna carga en general a la cantidad de sitios con diferentes cargas es similar. Este punto es característico de cada óxido y se le llama punto isoeléctrico (PIE). En el caso

de que el $\text{pH} < \text{PIE}$, el soporte se carga positivamente y atrae aniones, y en el caso de que el $\text{pH} > \text{PIE}$, el comportamiento es de una adsorción catiónica, como ocurre en el caso del TiO_2 donde su $\text{PIE} = 6.2$. Este ajuste del pH puede efectuarse con una solución acuosa de Na_2CO_3 como en el método de coprecipitación⁽⁹⁾ y con NaOH o $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (Urea DPU) como en el método de deposición – precipitación⁽¹²⁾, para formar así desde $\text{Au}(\text{OH})_3$ hasta especies del tipo $\text{Au}(\text{OH})_n\text{Cl}_{4-n}$ ($n=1-3$). Con estas técnicas, pueden llegarse a formar NP menores a 4nm. Fig.1.2⁽⁹⁰⁾

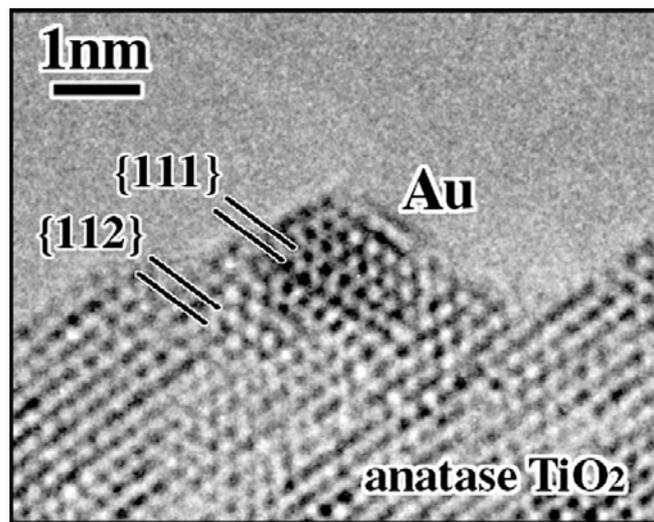


Fig. 1.2 TEM para Au/TiO₂ preparada por DP

1.6 Estructura y tamaño de las nanopartículas

Algunos de los factores que contribuyen con el tamaño de las partículas de Au es el método de síntesis, las condiciones de preparación y el tipo de soporte las cuales determinan la reactividad para la catálisis.⁽²⁰⁻²⁵⁾ El método de DP con NaOH desarrollado por Haruta ofrece mejores resultados en términos de actividad catalítica que el de impregnación o co-precipitación ya que en estos métodos el tamaño de las partículas de oro es $>10\text{nm}$ contra 2-3 nm para el DP NaOH .⁽²⁷⁻²⁹⁾ Por estas razones la técnica de DP con NaOH , es el método seleccionado para la producción de catalizadores de Au actualmente utilizado por el Consejo Mundial del Oro (World Gold Council, www.gold.org). Este método presenta algunas desventajas como que el complejo de Au no se deposita en su totalidad en algunos casos el porcentaje de depósito es inferior al 35%.

Un método que ha sido utilizado por Zanella y colaboradores⁽³⁰⁾ emplea como agente depositante la urea (DPU). Este método de síntesis es similar al DP con NaOH a diferencia de que en este se produce un incremento gradual y homogéneo en el pH, debido a la descomposición de la urea en medio ácido y la liberación de iones OH⁻. Con este método DPU se obtienen partículas con diámetros pequeños, de 2 a 3 nm.

Muchas de las cuestiones acerca de la actividad catalítica de estos sistemas pueden atribuirse a la distribución de los átomos sobre el soporte debido al tamaño y la forma de estas partículas.⁽²⁶⁾ Existen casos donde se ha demostrado que las nanopartículas de 3nm son las que presentan actividad catalítica más alta.^(32,91)

Las nanopartículas con el tamaño de 3 nm tienen aproximadamente el 50% de la superficie expuesta, lo cual provoca un cambio en la estructura de las nanopartículas, como lo es la aparición de un gran número de sitios de baja coordinación en la superficie, como son los bordes, esquinas y defectos de la superficie catalítica.⁽³²⁾ Estos sitios son los responsables de la actividad catalítica.

1.7 Acción catalítica de las nanopartículas de Au soportadas en la reacción de oxidación de CO

Las nanopartículas de Au soportadas sobre óxidos metálicos son fuertemente activas para la oxidación del monóxido de carbono a bajas temperaturas.⁽⁹⁾ La adsorción del CO se cree que ocurre directamente sobre las partículas de Au en la superficie, borde o esquina de la nanopartícula; este paso es generalmente aceptado pero el paso donde se adsorbe el O₂ es indeterminado⁽³⁵⁻³⁶⁾ Haruta y sus colaboradores⁽³⁶⁾ sugirieron un mecanismo bimolecular sobre sitios de adsorción equivalentes contiguos sobre la nanopartícula donde, el CO se adsorbe sobre la nanopartícula y el O₂ en la interfase con el soporte proponiendo la formación de un intermediario -CO₃ el cual puede existir en la interfase Au-soporte, el cual es el precursor para formación de CO₂; Fig.1.3⁽³⁸⁾ estos resultados fueron investigados por cálculos teóricos en la TFD por Mavrikakis.⁽³³⁾ Por su parte, Ruggiero y Hollins⁽³⁷⁾ sugirieron un mecanismo lineal del tipo Eley-Rideal donde la NP adsorbe al O₂ donde se forma AuO₂⁽⁵³⁾ y la disociación O₂ se lleva a cabo cuando el CO reacciona con la molécula O₂ para la formación de CO₂. Los mecanismos de oxidación del CO donde la adsorción del O₂ ocurre directamente sobre las vacancias del O⁻² cercanas a las nanopartícula de Au, este superoxo puede reaccionar con el CO para dar pie a la disociación del O₂ formando el CO₂⁽⁹²⁾

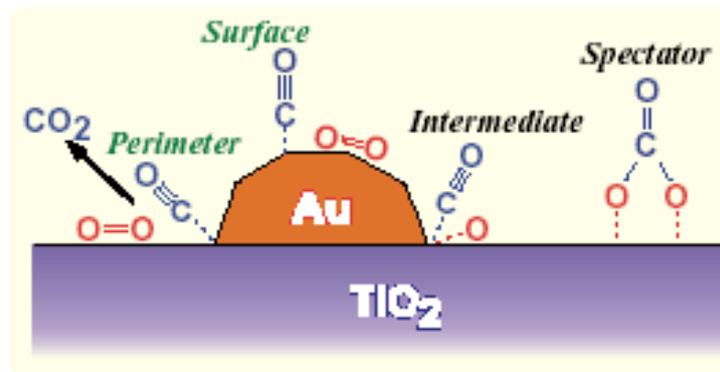
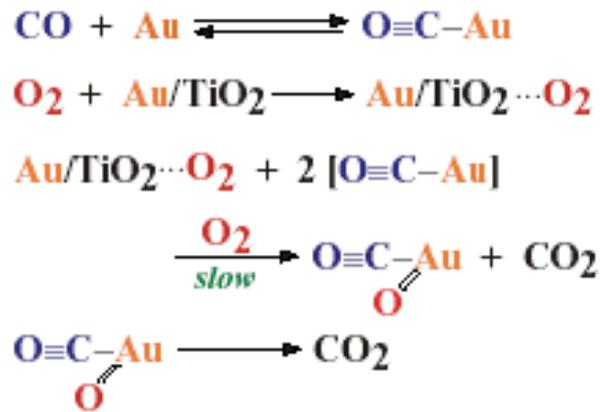


Fig. 1.3 Posible mecanismo de oxidación del CO

Como se puede apreciar, el marco del problema sobre la naturaleza de la actividad de las especies de Au esta en discusión, donde se exploran diferentes respuestas para las siguientes preguntas: (i) ¿Puede el O₂ directamente disociarse sobre la superficie del Au? (ii) ¿Cómo reacciona el CO con el O₂ sobre el Au? (iii) ¿Puede el CO reaccionar directamente con el O₂? Aunque la actividad de estos sitios de Au metálico soportados es más aceptada para el mecanismo de Haruta, algunos grupos consideran que es probable que en el perímetro de la interfase se lleve acabo la oxidación del CO.

1.7.1 Efecto del soporte

Un estudio teórico sobre un soporte de MgO reveló la importancia de la carga sobre los clúster porque cuando son soportados existe una transferencia de carga por los defectos del soporte⁽⁷⁹⁾ Las nanopartículas de oro son soportadas sobre una variedad de materiales por diferentes técnicas,⁽³⁸⁾ pero en la preparación de los modelos de catálisis los defectos de la superficie o la superficie cargada son sitios que estabilizan los cúmulos de Au.^(39,40) El soporte es comúnmente usado para tener un área de contacto mayor entre los reactivos y la fase activa, lo cual da mayor estabilidad térmica y mecánica. También se utilizan para mantener separadas las especies activas catalíticamente, y por ende los centros de adsorción. Cuando las partículas del metal son suficientemente pequeñas como para poder ser alteradas por la transferencia de electrones del soporte se producen interacciones metal-soporte lo cual da mejor resultado a su desempeño como catalizador; estas interacciones mejoran cuando el soporte es un óxido metálico preferentemente reducible.⁽⁴²⁾

Recordemos que los soportes reducibles, son aquellos donde los metales de transición presentes pueden tener más de un estado de oxidación, y por tanto, pueden ser reducidos, como el Fe_2O_3 , el NiO_x , CoO_x y TiO_2 ; en los soportes no reducibles no hay cambio en el estado de oxidación como el Al_2O_3 y el SiO_2 .

Uno de los soportes más utilizados para soportar a las nanopartículas de oro es el óxido de Titanio; este material se encuentra en tres fases cristalográficas las cuales son rutilo, anatasa y broquita. Nosotros decidimos hacer nuestro estudio con el rutilo como soporte. Este soporte es muy estable en condiciones atmosféricas, siendo una de las facetas más estables y con mayor actividad catalítica la [110] además de que las vacancias presentes en este sistema son sitios que estabilizan los cúmulos de Au.^(39-40,54)

1.7.2 Defectos del soporte

. Los defectos de la superficie juegan un papel importante ya que estos son centros de gran reactividad nucleofílica ó electrofílica.⁽⁵⁵⁾

Existen dos clases de defectos nativos en el rutilo TiO_2 [110]: vacancia de Titanio (VTi), vacancia del oxígeno (VO).⁽⁵⁷⁾

Una de las vacancias mas comunes en las superficies de TiO_2 [110] son los defectos de O que son creados por la salida de uno o más átomos por efecto del calentamiento del cristal ó exposición a emisiones de fotones; estas vacancias se atribuyen a la salida del O puente.⁽⁵⁶⁾ La energía de la formación de la vacancia depende de la profundidad de la capa y el tipo de la vacancia de O, por lo cual es importante tomar en cuenta estos defectos en este estudio.

1.7.3 Nanopartículas bimetálicas

Las nanopartículas de Au mezcladas con otros metales de transición, también presentan en algunos casos actividad catalítica; son los nanocatalizadores bimetálicos soportados. Recientes investigaciones sobre la preparación de las nanopartículas bimetálicas han resultado muy interesantes en el sentido de que se intenta controlar la distribución y la composición de Au y del metal M. En particular el Ir como metal M, ha mostrado actividad en presencia de otros metales como Ni en la oxidación parcial del metano a gas⁽⁴⁴⁾ y en combinación con el Pt se usa en la industria del petróleo.⁽⁴⁵⁾ El Ir no se puede utilizar en forma aislada debido a su baja abundancia y alto precio, por lo cual este se presenta en compañía de otro metal para reacciones catalíticas.

Un trabajo reciente de Okumara⁽⁴⁶⁾ en el cual depositó Ir sobre TiO_2 con el método de DP con NaOH el cual, mostraba una rápida desactivación catalítica. Sin embargo, hay investigaciones de Akita⁽⁴⁷⁾ donde deposito una mezcla de Au-Ir sobre rutilo con el mismo procedimiento en el cual, mostró la formación de pilares de IrO_2 conteniendo en la parte superior al Au. En otra investigación Liu y sus colaboradores mostraron con un estudio teórico que un catalizador tipo Au/ IrO_2 tiene una mayor

actividad catalítica a temperaturas altas en la oxidación del CO, debido a que este sistema presenta una retención fuerte a los reactivos.⁽⁴⁸⁾

CAPITULO 2

Métodos y Metodología

2.1 La ecuación de Schrödinger

A pesar de que desde el siglo XVII, la Física contaba con una teoría, la Mecánica Clásica, que describía las leyes del movimiento de los objetos macroscópicos, conforme los científicos se fueron adentrando en el estudio de fenómenos a nivel atómico y molecular, se hizo cada vez mas necesaria una nueva teoría que explicara las inconsistencias que se iban observando entre los resultados de las mediciones y las predicciones que hacía la teoría existente.

Es así como surge la Mecánica Cuántica fundada sobre la base de una serie de postulados. Esta teoría brindó a la Química un formalismo matemático que permitió redefinir el concepto de enlace químico, describir la estructura electrónica de los átomos y las moléculas, calcular propiedades moleculares y finalmente predecir y explicar la reactividad, actividad catalítica y actividad biológica de las sustancias, derivándose de ésta forma la *Química Cuántica*.

La ecuación fundamental de la Química Cuántica es la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

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

donde \hat{H} se le conoce como el operador de energía total o el operador Hamiltoniano, en honor del físico irlandés Hamilton y su formulación corresponde a un sistema molecular de M núcleos y N electrones con términos de *Energía Cinética* y de *Energía Potencial*. $\Psi(r, R)$ es la función de onda que depende de las coordenadas de los electrones (r) y de los núcleos (R) y E es la energía. La expresión \hat{H} es

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} , \quad (2.2)$$

donde cada uno de los términos describen a \hat{T}_N como la energía cinética nuclear, \hat{T}_e la energía cinética electrónica, \hat{V}_{NN} la energía interacción núcleo-núcleo, \hat{V}_{ee} la energía interacción electrón-electrón y \hat{V}_{Ne} la energía interacción núcleo-electrón respectivamente.

Los términos de energía cinética, tanto la nuclear como la electrónica, expresados en unidades atómicas, tienen la forma:

$$\hat{T} = -\frac{1}{2} \sum_i \frac{\nabla_i^2}{M_i} , \quad (2.3)$$

donde M_i es la masa de la partícula en cuestión ∇_i^2 es el operador laplaciano. Dado que la masa de los núcleos es mucho más grande que la de los electrones, podemos suponer que el movimiento de los electrones es tan rápido que se adaptará de manera instantánea a cualquier cambio de posición de los núcleos de los electrones. Esto nos permite separar el movimiento de los núcleos de los electrones, dando lugar a la aproximación de *Born-Oppenheimer*.

La aproximación de Born-Oppenheimer supone que la variación de la función de onda electrónica con la posición de los núcleos es nula, por lo cual se trabajará con un Hamiltoniano electrónico. Dado un sistema de M núcleos y N electrones, el problema consiste en resolver la Ecuación de Schrödinger, con un Hamiltoniano electrónico; por tanto tendremos:

$$\hat{H}_{el} \Psi_{el}(r, R) = E_{el}(R) \Psi_{el}(r, R), \quad (2.4)$$

este hamiltoniano electrónico, Ψ_{el} depende funcionalmente de las coordenadas de los electrones y paramétricamente de los núcleos; por su parte E_{el} depende de las coordenadas de los núcleos. Para un sistema de M núcleos y N electrones expresados en unidades atómicas, el hamiltoniano electrónico viene dado por:

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.5)$$

A partir de la ecuación 2.4 se obtiene la energía electrónica $E_{el}(R)$ y añadiendo la energía de interacción núcleo-núcleo V_{NN} se obtiene la energía potencial del sistema, $U(R)$:

$$U(R) = E_{el}(R) + V_{NN} \quad (2.6)$$

La presencia de términos bielectrónicos en la expresión de \hat{H}_{el} hace que no sea posible resolver la ecuación de Schoringer electrónica de manera exacta, por lo que es necesario usar aproximaciones. Una de las formas de tratar la Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo es a través del *Método Variacional*.

El teorema variacional señala que “dado un sistema cuyo operador Hamiltoniano H es independiente del tiempo y cuyo valor propio de la energía más bajo es E_0 , si ψ es una función de prueba, dependiente de las coordenadas del sistema, normalizada, bien comportada y que satisface las condiciones límites del sistema, entonces:

$$E_i \equiv \int \psi^* H \psi dV \geq E_0, \quad (2.7)$$

que es la *integral variacional*. Haciendo la variación de ciertos parámetros en la función ψ de forma que se minimice la integral variacional, obtendremos un valor de energía E_i muy cercano al valor E_0 .

Para una molécula, si definimos ψ como una combinación lineal de funciones base que describen los orbitales atómicos de los átomos que la forman:

$$\Psi = \sum c_j \chi_j, \quad (2.8)$$

la variación de los coeficientes c_j para minimizar la integral variacional, conduce a la ecuación secular: $(H_{ij} - S_{ij}E) = 0$, cuyas raíces darán los límites superiores a los n valores propios de energía, los que a su vez permitirán calcular los coeficientes y obtener la función Ψ mejorada. Un procedimiento sistemático de obtener las soluciones E_i y Ψ_i mejoradas fue introducido por Hartree en 1928 es el método del campo autoconsistente (SCF ó Self Consistent Field). Las ecuaciones de Hartree-Fock con la función ϕ_{molec} representada como un producto antisimetrizado espín-orbital (determinante de Slater) y

considerando la ec. 2.8, nos lleva a las ecuaciones de Roothaan, las cuales por un procedimiento SCF nos dan las soluciones (c_j y E_j).

Considerando que una de las fuentes de error en los cálculos de Hartree Fock es el tratamiento de la correlación electrónica, han surgido varias alternativas para su solución y una de ellas, que además aumenta la eficiencia computacional de los cálculos ha sido la Teoría de Funcionales de la Densidad (TFD).

2.2 La Teoría de Funcionales de la Densidad

La Teoría del Funcional de la Densidad (TFD) representa una forma alternativa de los métodos ab initio convencionales de introducir los efectos de la correlación electrónica en la resolución de la ecuación de Schrödinger electrónica. De acuerdo con la DFT, la energía del estado fundamental de un sistema polielectrónico puede expresarse a partir de la densidad electrónica, y de hecho el uso de la densidad electrónica en lugar de la función de onda para el cálculo de la energía constituye la base fundamental de la DFT. La fórmula matemática exacta que relaciona la energía con la densidad electrónica no es conocida, y es necesario recurrir a expresiones aproximadas. Estas expresiones acostumbra a proporcionar resultados sorprendentemente buenos si uno considera las aproximaciones en las que estas se basan.

Consideremos un sistema de N electrones descrito por una función de onda $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$ normalizada a la unidad. El producto $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) \Psi^*(x_1, x_2, \dots, x_N) dx_1 dx_2 \dots dx_N$ nos da la probabilidad de encontrar el electrón 1 entre x_1 y $x_1 + dx_1$, el 2 entre x_2 y $x_2 + dx_2, \dots$, y el N entre x_N y $x_N + dx_N$. La probabilidad de encontrar el electrón 1 entre x_1 y $x_1 + dx_1$, independientemente de donde se encuentre el resto vendrá dada por:

$$d\vec{x}_1 \int \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \Psi^*(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N, \quad (2.9)$$

y dado que los electrones son indistinguibles:

$$\rho(\vec{x}_1) d\vec{x}_1 = N \int \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \Psi^*(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N, \quad (2.10)$$

nos da la probabilidad de encontrar un electrón entre x_1 y $x_1 + dx_1$ independientemente de donde se encuentre el resto, $\rho(x)$ es la denominada función densidad. Integrando respecto a la coordenada de espín se obtiene la densidad electrónica, $\rho(r)$.

$$\rho(\vec{r}_1) = \int \rho(\vec{x}_1) ds_1 = N \int \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) ds_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N, \quad (2.11)$$

dado que Ψ está normalizada:

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (2.12)$$

2.2.1 Matriz Densidad.

Para ciertas aplicaciones es conveniente trabajar con la denominada matriz densidad de primer orden o de Fock-Dirac que se define según:

$$\rho_1(\vec{x}_1, \vec{x}'_1) = N \int \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \Psi^*(\vec{x}'_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) d\vec{x}_2, \dots, d\vec{x}_N \quad (2.13)$$

integrando respecto a la coordenada del espín se obtiene la matriz densidad de primer orden:

$$\rho_1(\vec{r}_1, \vec{r}'_1) = \int \rho_1(\vec{x}_1, \vec{x}'_1) ds_1 ds'_1 \quad (2.14)$$

A diferencia de las funciones densidad, los elementos de las matrices densidad no tienen significado físico, salvo los términos diagonales, que en el caso de la matriz densidad reducida de primer orden coinciden con la densidad electrónica.

$$\rho(\vec{r}_1, \vec{r}_1) = p(\vec{r}_1) \geq 0 \quad (2.15)$$

La suma de los elementos de las matrices densidad de primer orden, que es una integral por el carácter continuo de la matriz, nos da el número total de electrones tal como se desprende de la ecuación:

$$\rho_1 = \int \rho(\vec{r}_1, \vec{r}'_1) d\vec{r}'_1 = \int \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 = N, \quad (2.16)$$

de forma equivalente pueden definirse matrices densidad de orden superior a uno. La más interesante es la matriz de segundo orden que se define a partir de la siguiente expresión:

$$\gamma_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}'_1, \vec{x}'_2) = N(N-1) \int \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \Psi^*(\vec{x}'_1, \vec{x}'_2, \dots, \vec{x}'_N) d\vec{x}_3, \dots, d\vec{x}_N \quad (2.17)$$

integrando respecto a las coordenadas de espín se obtiene la matriz densidad reducida de segundo orden

$$\gamma_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \vec{r}'_1, \vec{r}'_2) = \int \gamma_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2; \vec{x}'_1, \vec{x}'_2) ds_1 ds'_1 ds_2 ds'_2, \quad (2.18)$$

al igual que en caso anterior, por un lado sólo los términos diagonales tienen significado físico, y por otro, la matriz nos da el número total de pares de electrones

$$\begin{aligned} \gamma_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \vec{r}'_1, \vec{r}'_2) &= \gamma_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \\ \gamma_2 &= \int \gamma_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \vec{r}'_1, \vec{r}'_2) d\vec{r}'_1 d\vec{r}'_2 = \int \gamma_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = N(N-1) \end{aligned} \quad (2.19)$$

2.2.2 Teorema de Hohenberg-Kohn.

En 1964, Pierre Hohenberg y Walter Kohn^(55,56) probaron que para moléculas con estado fundamental no degenerado, la energía del estado fundamental no degenerado, la energía molecular del estado fundamental, la función de onda y todas las demás propiedades electrónicas, están determinadas unívocamente por la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental $\rho_0(x, y, z)$, una función de solamente tres variables. Se dice que la energía electrónica del estado fundamental E_0 es un funcional de ρ_0 y se escribe $E_0 = E_0(\rho_0)$, donde los corchetes denotan la relación funcional. La *teoría de funcionales de la densidad* (DFT) intenta calcular E_0 y otras propiedades moleculares del estado fundamental a partir de la densidad electrónica del estado fundamental ρ_0 .

Un funcional $F(f)$ es una regla que asocia un número a cada función f . La demostración del teorema de Hohenberg es como sigue. La función de onda electrónica

del estado fundamental, ψ_0 , de una función de onda de n -electrones es una función propia del Hamiltoniano puramente electrónico:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n v(r_i) + \sum_j \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.20)$$

Donde:

$$v(r_i) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \quad (2.21)$$

Es el potencial externo, el cual actúa sobre el electrón i , ya que está producido por las cargas externas al sistema de electrones. La cantidad $v(r_i)$, energía potencial de la interacción entre el electrón i los núcleos, depende de las coordenadas x_i, y_i, z_i del electrón i y de las coordenadas nucleares. Ya que la ecuación de Schrödinger se resuelve para posiciones fijas de los núcleos, las coordenadas nucleares no son variables para la ecuación de Schrödinger electrónica.

Una vez que se han especificado el potencial externo, $v(r_i)$, y el número de electrones, se determinan las funciones de onda electrónicas y las energía permitidas de la molécula como soluciones de la ecuación de Schrödinger electrónica. Hohenberg y Kohn demostraron que para sistemas con un estado fundamental no degenerado, la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental, $\rho_0(r)$, determina el potencial externo (excepto en una constante aditiva arbitraria) y determina el número de electrones. Su teorema puede resumirse así: *“Cualquier estado estacionario fundamental no degenerado puede ser calculado, en principio de forma exacta, a partir de la densidad electrónica de este estado fundamental; esto es, cualquier observable⁽¹⁾ puede escribirse como un funcional de la densidad electrónica del estado fundamental.”*

2.2.3 Teorema variacional de Hohenberg-Kohn.

Esté es un segundo teorema demostrado por Khon y Sham. Hohenberg y Kohn demostraron que para toda función densidad de prueba $\rho_{pr}(r)$ que satisface $\int \rho_{pr} = n$ y $\rho_{pr}(r)$

⁽¹⁾ observable: propiedad del sistema.

≥ 0 para todo r , es válida la siguiente desigualdad $E_0 = E_v(\rho_0)$, donde ρ_0 es la verdadera densidad electrónica del estado fundamental; la verdadera densidad electrónica del estado fundamental minimiza el funcional energía $E_v(\rho_{pr})$.

Esto es la densidad electrónica de un estado fundamental no-degenerado puede ser calculada, en principio de forma exacta, determinando aquella densidad que minimiza la energía del estado fundamental.

2.2.4 El método de Khon-Sham.

Si conocemos la densidad electrónica del estado fundamental $\rho_0(r)$, el teorema de Hohenberg-Kohn nos dice que es posible, en principio, calcular todas las propiedades moleculares del estado fundamental a partir de ρ_0 , sin haber tenido que obtener la función de onda molecular. Cuando Khon y Sahn⁽⁵⁷⁾, idearon un método práctico para obtener ρ_0 y para obtener E_0 a partir ρ_0 , utilizaron como sistema de referencia un sistema de N electrones que no interactúan entre ellos moviéndose bajo un potencial externo $v_s(r)$, donde $v_s(r)$ es tal que hace que la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental $\rho_s(r)$, del sistema de referencia sea igual a la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental exacto $\rho_0(r)$, de la molécula a estudiar: $\rho_s(r) = \rho_0(r)$. Ya que Hohenberg y Kohn probaron que la función densidad de probabilidad del estado fundamental determina el potencial externo $v_s(r)$, una vez que $\rho_s(r)$ está definido por el sistema de referencia está determinado. Los electrones no interactúan entre sí en el sistema de referencia, de forma que el Hamiltoniano del sistema de referencia es

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(r_i) \right] \equiv \sum_{i=1}^n \hat{h}_i^{ks} \text{ donde } \hat{h}_i^{ks} \equiv -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(r_i) \quad (2.22)$$

\hat{h}_i^{ks} es el Hamiltoniano de un electrón Khon-Sham.

El funcional de la energía de correlación - intercambio total es $E_{ci}[\rho]$, que se define como;

$$E_{ci}[\rho] \equiv \bar{T}[\rho] + \bar{V}_{ee}[\rho] \quad (2.23)$$

donde \bar{T} es la diferencia entre la energía cinética del sistema real y la del sistema de referencia y recibe el nombre de energía cinética de correlación $\bar{T}[\rho] \equiv T[\rho] - T_S[\rho]$,

y $\Delta \bar{V}_{ee} \rho \equiv \bar{V}_{ee} \rho - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2$, es la energía de correlación e intercambio de la parte electrónica donde, r_{12} es la distancia entre los puntos de coordenadas x_1, y_1, z_1 y x_2, y_2, z_2 . La cantidad $-\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2$ es la expresión clásica (en unidades atómicas) de la energía de repulsión electrostática ínterelectrónica si los electrones están dispersos en una distribución continua de carga con densidad electrónica ρ .

Con estas consideraciones la ecuación de la energía nos queda como;

$$E_0 = E_v \rho = \int \rho(r)v(r)dr + T_s \rho + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{ci} \rho \quad (2.24)$$

donde $E_v \rho$ se puede expresar en términos de cuatro cantidades (2.24) donde, los primeros tres términos son fáciles de evaluar a partir de ρ y que incluyen las principales contribuciones a la energía del estado fundamental y en la cuarta cantidad que es $E_{ci} \rho$ están contenidas todas las contribuciones importantes a la energía. En particular en $E_{ci} \rho$ es un funcional de la densidad y encontramos la energía de intercambio, la energía de correlación, la porción de energía cinética necesaria para corregir $T_s \rho$, y la corrección de la auto-interacción introducida al calcular la repulsión electrónica, ecuación (2.24).

Del mismo modo que podemos demostrar que los orbitales ortornormales que minimizan la expresión de Hartree-Fock para la energía molecular satisfacen la ecuación de Fock, se pueden demostrar que los orbitales de Kohn-Sham que minimizan la expresión para la energía molecular del estado fundamental satisfacen

$$\left[-\frac{1}{2} \bar{V}_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + v_{ci}(1) \right] \theta_i^{KS}(1) = \epsilon_i^{KS} \theta_i^{KS}(1) \quad (2.25)$$

Donde la función v_{ci} (potencial de correlación de intercambio) está definida por

$$v_{ci}(r) \equiv \frac{\partial E_{ci} \rho(r)}{\partial \rho(r)} \quad (2.26)$$

La siguiente formula nos permite obtener la derivada del funcional de la mayor parte de funcionales que intervienen en DFT. Para un funcional definido por

$$E[\rho] = \int_a^b \int_c^d \int_e^f g(x, y, z, \rho, \rho_x, \rho_y, \rho_z) dx dy dz, \quad (2.27)$$

donde ρ es una función de x, y, z se anula en los limites de la integral .

Los orbitales de Kohn-Sahm θ_i^{KS} son orbitales para el sistema de referencia de electrones no interactuantes, de forma que, estos orbitales no tienen otro significado físico que el permitir que se calcule ρ del estado fundamental molecular exacto a partir de la ecuación (2.24). La función de onda molecular del funcional de la densidad, no es un determinante de Slater de espín-orbitales; de hecho no hay función de onda molecular en funcionales de la densidad.

2.2.5 La aproximación densidad local (LDA) y aproximación de densidad de espín local (LSDA)

Hohenberg y Kohn mostraron que si ρ varía de forma extremadamente lenta con la posición, entonces $E_{ci}[\rho]$ esta dada con precisión por

$$E_{ci}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{ci}[\rho] dr \quad (2.28)$$

donde la integral se extiende a todo el espacio, dr representa a $dx dy dz$, y $\epsilon_{ci}[\rho]$ es la energía de intercambio más la correlación por electrón en un gas de electrones homogéneos con densidad electrónica ρ . *Jellium* es un sistema hipotético eléctricamente neutro de volumen infinito, consistente en un número infinito de electrones interactuantes moviéndose en un espacio a través del cual la carga positiva está distribuida de forma continua y uniforme; el número de electrones por unidad de volumen tiene un valor constante no nulo, ρ . Los electrones en jellium constituyen un gas de electrones homogéneo (o uniforme).⁽⁵⁸⁾ Tomando la derivada funcional E_{ci}^{LDA} ecuación (2.26);

$$v_{ci}^{LDA} = \frac{\delta E_{ci}^{LDA}}{\delta \rho} = \varepsilon_{ci} \rho(r) + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{ci}}{\partial \rho} \quad (2.29)$$

Kohn y Sham sugirieron el uso de las ecuaciones (2.28) y (2.29) como aproximaciones a E_{ci} y v_{ci} , un procedimiento que se denomina aproximación de densidad local donde ε_{ci} se puede escribir como la suma de las partes de intercambio y de correlación:

$$\varepsilon_{ci}(\rho) = \varepsilon_i(\rho) + \varepsilon_c \quad (2.30)$$

E_i se define por la misma fórmula usada para la energía de intercambio en la teoría de HF, excepto que los orbitales HF están remplazados por los orbitales de Kohn-Sham. La energía de intercambio de una molécula de capa cerrada, está dada por los términos que incluyen una integral de intercambio k_{ij} . Remplazando los orbitales entonces tenemos:

$$E_i \equiv -\frac{1}{4} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \theta_i^{KS}(1) \theta_i^{KS}(2) | 1/r_{12} | \theta_j^{KS}(1) \theta_j^{KS}(2) \rangle \quad (2.31)$$

E_i y E_c son negativas siendo $[E_i]$ mucho mayor que $[E_c]$. Para moléculas de capa abierta y geometrías moleculares próximas a la disociación, la aproximación densidad de espín local **LSDA**, da mejores resultados. Mientras en LDA los electrones con espín opuesto, apareados entre sí, tienen el mismo orbital KS. La LSDA permite que tales electrones tengan diferentes orbitales espaciales KS, $\theta_{i\alpha}^{KS}$ y $\theta_{i\beta}^{KS}$. La generalización de la teoría del funcional de la densidad que permite diferentes orbitales para electrones con diferentes espines se denomina teoría del funcional de la densidad espín (Parr y Yang). Entonces en este caso E_{ci}^{LSDA} se define como

$$E_{ci}^{LSDA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int \rho(r) \varepsilon_{ci} \rho^\alpha \rho^\beta dr \quad (2.32)$$

Para calcular la parte de correlación existen numerosas parametrizaciones y una de las más utilizadas es la desarrollada por Vosko, Wilk y Nusair (VWN),⁽⁵⁹⁾ la cual está basada en simulaciones de Monte Carlo.

2.2.6 Aproximación del gradiente generalizado

Como es conocido, la hipótesis de un gas uniforme de electrones no da resultados buenos, por el hecho de no considerar las fluctuaciones locales de la densidad electrónica, lo cual le resta un poco de exactitud al método LDA. Por ello es necesario describir mejor las fluctuaciones introduciendo el gradiente de la densidad en el funcional. A esto se le llama corrección del gradiente. Las letras GGA significan aproximación de gradiente generalizado. Usualmente se desdobra en partes de intercambio y correlación, que se modelan separadamente

$$E_{ci}^{GGA} = E_i^{GAA} + E_c^{GAA} \quad (2.33)$$

Se han desarrollado funcionales aproximados de energía de intercambio y energía de correlación de gradiente corregido usando consideraciones teóricas tales como el comportamiento conocido de los funcionales verdaderos o métodos numéricos. Algunos funcionales de intercambio de gradiente corregido, E_i , comúnmente empleados son el funcional Perdew y Wang de 1986⁽⁶⁰⁾ (que no contiene parámetros empíricos) designado PW86 o PWx86, el funcional de Becke de 1988.⁽⁶¹⁾ denotado B88, Bx88, Beckee88, ó B, y el funcional Perdew y Wang de 1991, PWx91.⁽⁶²⁾

Los funcionales de correlación de gradiente corregido comúnmente usados, E_c , son entre otros el funcional de Lee-Yang-Parr (LYP)⁽⁶²⁾ y el funcional de correlación de Perdew 1986 (p86 o Pc86), el funcional de correlación libre de parámetros Perdew y Wang de 1991(PW91 o PWc91), y el funcional de correlación de Becke (Bc95 o B96).

Cualquier funcional de intercambio se puede combinar con cualquier funcional de correlación de correlación. Por ejemplo, la notación BLYP/6-31G* denota un cálculo DF efectuado con el funcional de intercambio de Becke 1988 y el funcional de correlación Lee-Yang-Parr, con los orbitales KS expandidos en la base 6-31G*. Otros funcionales muy utilizados son los híbridos. Un funcional híbrido, mezcla las formulas para E_i y E_c del gradiente corregido. Por ejemplo el gradiente tan popular B3LYP o Becke3LYP, donde el 3 indica un funcional de tres parámetros, que viene definido por;

$$E_{ci}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_i) E_i^{LSDA} + a_0 E_i^{exacto} + a_i E_i^{B88} + (1 - a_c) E_c^{VWN} + a_c E_c^{LYP} \quad (2.34)$$

donde E_i^{exacto} viene dada por la ecuación (2.34) y los valores de los parámetros $a_0 = 0.20$, $a_i = 0.72$ y $a_c = 0.81$, se eligieron de forma que se obtuviera un buen ajuste a las energías de atomización experimentales. Otro funcional de este tipo es el B3PW91 donde se reemplaza a E_c^{LYP} en (2.34) por E_c^{PW91} usando los mismos valores de a . Los funcionales de gradiente corregido y los funcionales híbridos no solo dan buenas geometrías de equilibrio, frecuencias vibracionales y momentos dipolares, si no también energías de atomización molecular precisas.

2.3 Funciones de Base

Un paso importante en los cálculos cuánticos es la elección de funciones base f_r , que se usan para expresar los orbitales moleculares (OM) ϕ_i como $\phi_i = \sum_i c_{ri} \mathbf{X}_r$, ya que el uso de una base adecuada es un requerimiento esencial para el éxito del cálculo. Los criterios de selección de ésta base dependen del sistema molecular, el nivel de la teoría a emplear y el problema a resolver.

Inicialmente las funciones se representaban a partir de los orbitales de Slater⁽⁶⁴⁾ [(STO: Slater type orbitals) u orbitales STO. Un STO centrado sobre una átomo tipo a tiene la forma $N r^{n-1} e^{-zr/a} Y_l^m(\theta_a, \phi_a)$ Para las moléculas poliatómicas, las funciones de onda moleculares, representadas por determinantes de Slater y con elementos del determinante con la forma de los orbitales de Slater generó integrales formadas por tres y cuatro STO, las cuales tenían un costo computacional grande.

Para acelerar la evaluación de las integrales moleculares, Boys,⁽⁶⁵⁾ en 1950, propuso usar para los orbitales atómicos, las *funciones tipo gaussianas (GTF)*, en lugar de las STO. Una gaussiana cartesiana centrada en el átomo b se define como:

$$g_{ijk} = N x_b^i y_b^j z_b^k e^{-\alpha r^2} \quad (2.35)$$

donde $i, j, y k$ son enteros no negativos, α es un *exponente orbital* positivo, y $x_b, y_b, y z_b$ son coordenadas cartesianas con el origen en el núcleo b la constante de normalización gaussiana N es:

$$N = \left(\frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/4} \left[\frac{(8\alpha)^{i+j+k} i! j! k!}{(2i)!(2j)!(2k)!} \right]^{1/2} \quad (2.36)$$

Cuando $i + j + k = 0$ (esto es $i=0 j=0 k=0$), la GTF se denomina gaussiana de *tipo s*; cuando $i + j + k = 1$ tenemos la gaussiana *tipo p*, que contiene el factor x_b, y_b o z_b . Cuando $i+j+k = 2$, tenemos una gaussiana de *tipo d*, hay seis tipos de gaussianas d , con los factores $x_b^2, y_b^2, z_b^2, x_b y_b, x_b z_b$ y $y_b z_b$. De forma similar hay diez gaussianas *tipo f* que podrían combinarse para tener el comportamiento angular de los siete OA $4f$ reales.

Cualquier orbital atómico s se representa por una combinación lineal de varias gaussianas con diferentes exponentes orbitales, pero con la forma $\exp(-\alpha r_b^2)$; cualquier orbital p_x se representa por una combinación lineal de gaussianas, cada una de la forma $x_b \exp(-\alpha r_b^2)$; y así sucesivamente.

Las bases tipo STO pueden ser variadas en base a su extensión; una *base mínima*, consta de un STO para cada OA de capa interna y de capa de valencia de cada átomo. Una base *doble zeta (DZ)* se obtiene reemplazando cada orbital STO de una base mínima por dos orbitales que difieren en sus exponentes. Ya que cada función de base Ξ_r en $\phi_i = \sum_i c_{ri} X_r$ tiene sus propios coeficientes variacionales determinados independientemente c_{ri} , el número de parámetros variacionales en una función de onda de una base doble zeta, es dos veces los de la función de onda de una base mínima. En una base *triple zeta (TZ)* se reemplaza cada STO de una base mínima por tres STO que difieren sus exponentes orbitales. Una *base de valencia desdoblada (SV)* usa dos o más STO para cada OA de valencia pero solamente un STO para cada OA de capa interna (core).

Los OA se distorsionan en su forma y tienen sus centros de carga desplazados a consecuencia de la formación de la molécula. Para describir ésta polarización, se añaden STO a las funciones de base cuyos números cuánticos son mayores formándose una base polarizada; por ejemplo, la base *doble z más polarización (DZ+P ó DZP)*.

Las funciones base construidas de gaussianas son más eficientes computacionalmente; la práctica corriente es tomar cada función de base como una combinación lineal normalizada de unas cuantas gaussianas, de acuerdo con:

$$\Xi_r = \sum_u d_{ur} g_u \quad (2.37)$$

Donde las g_u son las gaussianas cartesianas normalizadas centradas en el mismo átomo y con los mismos valores i, j, k que las otras pero diferentes α . Los coeficientes de contracción d_{ur} son constantes que se mantienen fijas durante el cálculo Ξ_r (2.37) se llama función tipo gaussiana contraída (CGTF) y las g_u se llaman gaussianas primitivas. Usando bases gaussianas contraídas, en lugar de primitivas, se reduce el número de coeficientes variacionales a determinar, lo que ahorra mucho tiempo de cálculo con poca pérdida de precisión si los coeficientes se eligen bien. Las clasificaciones dadas para las bases STO también se aplican a las bases CGTF, reemplazando *STO* por “*CGTF*” en cada definición. Una base mínima de gaussianas contraídas consta de una función gaussiana contraída para cada OA de cada interna y para cada OA de la capa de valencia. Una base DZ tiene dos CGTF para cada uno de tales OA y una DZP añade gaussianas contraídas con valores de l altos de la serie DZ, donde $l \equiv i + j + k$.

En los cálculos moleculares que usan funciones de base CGTF, los exponentes orbitales y los coeficientes de contracción de las funciones de base se mantienen fijos en los valores determinados de las bases usadas. Añadiendo funciones de polarización, permitimos que las formas de los OA varíen desplazando, por tanto, densidad de carga de los núcleos al interior de las regiones de enlace en la molécula. Cada STO se aproxima por una combinación lineal de N funciones gaussianas, donde los coeficientes de la combinación lineal y los exponentes orbitales de las gaussianas eligen para que proporcionen mejor ajuste por mínimos cuadrados. El caso más común es el $N=3$, da una serie CGT llamada *STO-3G*; esta base se define para los átomos de H hasta Xe. La serie 3-21G (definida para los átomos comprendidos entre H y Xe) y la serie 6-31G (definida para los átomos comprendidos entre H y Zn) son series base de valencia desdoblada CGTF. En la serie 3-21G, cada OA de capa interna (1s para Li-Ne; 1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z, para Na-Ar y así sucesivamente se representa por una simple CGTF, que es una función lineal de dos primitivas gaussianas y una gaussiana difusa simple. La serie 6-31G usa seis primitivas en cada GCTF da capa interna y representa cada OA de la capa de valencia por una CGTF con tres primitivas y una gaussiana con una primitiva. La base 6-

31G* (definida para los átomos entre H-Zn) es una base doble zeta polarizada que añade a la serie 6-31G seis funciones de polarización gaussianas cartesianas tipo d a cada uno de los átomos desde Li hasta Ca, y diez funciones de polarización gaussianas cartesianas tipo f para cada uno de los átomos de Sc a Zn. La base 6-31G** añade a la serie 6-31G* una serie de tres funciones de polarización gaussianas tipo p para cada átomo de H y He. Las bases anteriores también se pueden denotar por 6-31G(d) y 6-31G(d,p), respectivamente.

Los aniones, compuestos con pares solitarios tienen densidad electrónica significativa a grandes distancias del núcleo. Para mejorar la precisión para tales compuestos se forman las bases 3-21+G y 6-31+G* a partir de las series 3-21G y 6-31G* por la adición de cuatro funciones altamente difusas (s , p_x , p_y , p_z) sobre cada átomo de hidrógeno; una función altamente difusa es una función con el exponente orbital muy pequeño.

Las bases STO-3G, 3-21G, 3-21G*, 6-31G*, 6-31G**, fueron desarrolladas por Pople y sus colaboradores^(66,67). Dunning y sus colaboradores⁽¹⁶⁾ han desarrollado las bases CGTF, cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ y cc-pV5Z (conjuntamente denominadas cc-pVXZ), diseñadas para el uso de métodos de cálculo que incluyen la correlación electrónica; por ejemplo cc-pVDZ quiere decir correlación consistente con funciones doble zeta de valencia polarizadas.

Cuando se usan metales de transición y se consideran todos los electrones de forma explícita, ello representa un gran costo computacional, una forma para bajar este costo es tratar a los electrones internos implícitamente en lugar de explícitamente. Hay dos tipos de métodos que hacen esto: el uso de pseudopotenciales y la aproximación *frozen core*. Estos métodos dan una buena descripción con un menor costo computacional y mantienen la descripción en detalle de los electrones de valencia.

Los métodos basados en pseudopotenciales consideran que los electrones internos de los átomos no se ven afectados por la presencia de otros átomos. Así los podemos reemplazar por un pseudopotencial monoeléctrico. Se han desarrollado diferentes formalismos para representar los pseudopotenciales. Los más utilizados hoy en día son los usados por Hay y Wadt⁽⁶⁸⁻⁷⁰⁾ (n+1) incluyen una capa extra de electrones más allá de lo que tradicionalmente son disponibles en los pseudo-potenciales. Este conjunto se deriva de los exponentes y los coeficientes contraídos dados en el artículo de Hay-Wadt y fueron obtenidos directamente de P. J. Hay.

Los métodos que utilizan la aproximación *frozen core* introducen las funciones de los orbitales de capa interna, pero no optimizan sus coeficientes. De esta manera podemos decir que hemos congelado los orbitales internos ó sea el core.

2.4 Efectos relativistas

Para elementos de Z elevado, se hace necesario corregir la masa del electrón por efectos relativistas. De acuerdo con la teoría de la relatividad de Einstein, la masa m , de una partícula se hace mayor con relación a su masa en reposo m_0 , si su velocidad se aproxima a la velocidad de la luz, c . Cuando se aplica esto y se calculan las funciones de onda de los orbitales atómicos, vemos que este efecto influye primeramente sobre los electrones de las capas internas y ello va asociado a un efecto secundario sobre los orbitales de valencia.

El aumento relativista de la masa con la velocidad, contrae los orbitales s y p internos y externos originando un apantallamiento más efectivo, que afecta a los orbitales d y f , los cuales se expanden.

La importancia de los efectos relativistas en los elementos pesados, ha podido comprobarse al observar ciertas discontinuidades en el comportamiento periódico. Por ejemplo, debido a la contracción relativista el radio atómico del Fr es menor que el del Cs a pesar que el Cs está por encima de él en el grupo.

Considerando el comportamiento relativista pueden corregirse tres defectos de un cálculo no relativista. El primero sería la corrección masa-velocidad por el incremento de la masa del electrón debido a su dependencia de la velocidad; el segundo efecto es la corrección de Darwin, y esta relacionada con el movimiento oscilatorio de la alta frecuencia del electrón, conocido como *Zwitterbewegung*; y el ultimo efecto corresponde a la corrección espín-orbita que corresponde a la interacción del momento magnético intrínseco (espín) con el campo magnético generado por el movimiento del electrón. Los dos primero términos son conocidos como escalares y la inclusión o no del operador espín-orbital conducirá a la aproximación relativista espín-orbital o escalar, respectivamente. Debido a que algunos cálculos involucraron elementos de la tercera

serie de transición, en su momento fue necesario considerar una aproximación para introducir los efectos relativistas: La Aproximación Regular de Orden Cero (ZORA)⁽⁷¹⁻⁷⁴⁾

La forma relativista de la ecuación de Schrödinger es la ecuación de Dirac; en este tratamiento:

- La ecuación de Dirac de 4-componentes ha sido transformada en una ecuación de 2-componentes que corresponden a la parte larga Φ .
- Para su solución, se realiza una expansión y de ella se toman los términos de orden cero (ZORA), el cual es escalado en un factor $(2c^2-V)$, para corregir ciertos errores que aparecen en las energías unielectrónicas (ZORA ESCALADO).
- Los exponentes de STO para ser utilizados en los cálculos relativistas han sido también ajustados.

2.5 Metodología de trabajo

En la primera parte del estudio, los cálculos de los dímeros bimetalícos libres se realizaron con el programa GAUSSIAN03⁽⁷⁵⁾ Considerando la importancia actual de los catalizadores bimetalícos, este fue un estudio exploratorio para evaluar qué otro sistema bimetalíco Au-M además del Au podría ser modelado (capítulo 3).

Con el objetivo de poder tener en cuenta los efectos relativistas en los cálculos con Au y con el sistema bimetalíco seleccionado Au-Ir, los siguientes cálculos se realizaron con el programa ADF (Amsterdam Density Functional).⁽⁷³⁾

Primeramente se modelaron varios clusters del soporte objeto de estudio, el rutilo (110) y se estudió en ellos (capítulo 4):

- (i) La formación de las vacancias de O-puente, con optimización de ciertos átomos superficiales;
- (ii) La adsorción de un primer átomo de Au o la quimisorción de Au y la adsorción de un segundo átomo de Au para formar un dímero soportado.
- (iii) La adsorción de un primer átomo de Au o la quimisorción de Au y la adsorción de un átomo de Ir para formar un dímero bimetalíco soportado.

Finalmente en el capítulo 5 se modelaron y compararon la adsorción del CO y el O₂ sobre dímeros Au-Au y Au-Ir soportados.

CAPITULO 3

ESTUDIO DEL MECANISMO DE OXIDACIÓN DEL CO EN CLUSTER DE DIMEROS BIMETALICOS: Au-M

3.1 Predicción del mecanismo de oxidación del CO

Motivados por el estudio de la predicción del mecanismo de oxidación del CO, muchos investigadores han estado trabajando en ésta dirección. Particularmente queremos hacer referencia a los trabajos de Häkkinen y Landman⁽⁷⁷⁻⁷⁸⁾ quienes investigaron la interacción del O₂ y CO con el anión del dímero de oro y encontraron que el oxígeno se adhería molecularmente al Au₂⁻; estos trabajos fueron combinados con trabajos experimentales donde iones selectos de Au₂⁻ eran expuestos a una mezcla de gases como CO/O₂/He a una temperatura definida y se encontró la evidencia catalítica de la formación del CO₂ pero, se observo que a temperatura ambiente el CO no reaccionaba con el Au₂⁻ pero el O₂ sí. Por otra parte, los mismos autores, ya habían encontrado que electrones atrapados en centros de color formados por vacancias aniónicas en el MgO, son centros importantes para activar los sitios de Au y adsorber el O₂⁽⁷⁹⁾ Como ya se señaló en el capítulo 1, dentro de los aspectos más discutidos acerca de la oxidación de CO sobre NP de Au soportadas se encuentra la carga del centro activo del Au y considerando además, que la adsorción del O₂ es muy sensible a la carga del centro de Au con el que interactúa, el primer objetivo de este capítulo es explorar el efecto de la carga con respecto a la actividad catalítica de los sitios en los dímeros Au-M siendo M un metal de transición, primero realizando el estudio de la adsorción del O₂ y del CO, para posteriormente, a través de un mecanismo unimolecular tipo Eley Rideal probar su viabilidad en la formación del CO₂. Y el segundo objetivo es realizar un estudio exploratorio con varios dímeros Au-M para seleccionar uno que pudiera ser un candidato interesante para ser estudiado de forma soportada junto con el Au.

Para ello, los dímeros de Au-M (para M = Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, Au) han sido calculados considerándolos especies catiónicas, aniónicas y neutras. Este estudio puede ser útil para comprender los resultados que encontremos posteriormente cuando calculemos los dímeros soportados y para obtener algunas conclusiones sobre el efecto de la carga del Au sobre la actividad del sitio en la adsorción del O₂ y del CO, así como en la posible formación del CO₂ vía el mecanismo ya mencionado.

3.2 Detalles computacionales

Los cálculos se realizaron con la aproximación de TFD usando el funcional híbrido de intercambio y correlación B3LYP el cual contenido en el paquete Gaussian-03. El funcional B3LYP combina tres parámetros empíricos obteniendo parámetros geométricos cercanos a los experimentales en sistemas que contienen metales de transición. ⁽⁹³⁻⁹⁶⁾ El potencial de core efectivo de doble- ζ LANL2DZ fue utilizado para los metales de transición y para C y O la base 6-311G**, la convergencia fue de 10⁻⁶ y todas las proyecciones de spin obtenidas en estos cálculos fueron consistentes con la multiplicidad considerada.

Previamente al realizar el estudio de adsorción se calcularon los átomos y dímeros libres de los metales Au y M, para después estudiar entrada *ontop* del CO y O₂ sobre los dímeros y para posteriormente, realizar el mecanismo unimolecular tipo Eley Rideal para estudiar su viabilidad en la formación del CO₂. Las estructuras fueron optimizadas totalmente. Para ese punto, se reportan la energía de enlazamiento EE, la distancia de enlace y las cargas de Mulliken.

Una vez obtenido el resultado anterior y seleccionando los mejores dímeros se realizó una comparación de estos resultados con los mismos dímeros calculándolos con el programa ADF 2007, utilizando una base DZP para el O y C, basada en funciones STO; utilizando el potencial de intercambio y correlación fue PW91 incluyendo los efectos relativistas para los metales de transición y utilizando la base QZP también basada en funciones STO. Como es conocido, este programa no reporta energías totales, sino las llamadas energías de enlazamiento (bonding energies) ya que efectúa internamente la diferencia entre la energía total y los fragmentos que deben ser definidos y que en este caso corresponden a los átomos que forman el cúmulo.

3.3 Energía y parámetros geométricos de los dímeros libres

En la tabla 3.1 se presentan algunos parámetros experimentales para los dímeros Au₂, Au₂⁻, y la moléculas de CO y O₂⁽⁸⁰⁻⁸²⁾

Tabla 3.1: Distancias de enlace (d), Energía de enlace (EE) y frecuencia de vibración.(ω)

Sistema	d/Å	EE/eV	ω/cm ⁻¹
Au ₂	2.47	2.29	191
Au ₂ ⁻	2.58	1.92	---
CO	1.13	11.24	2169.8
O ₂	1.21	5.23	1580.2

En la tabla 3.2 se presentan los parámetros calculados de distancias, cargas y las BE de los dímeros libres en su forma neutra, catiónica y aniónica; nótese que entre paréntesis ha sido especificada la multiplicidad. Más abajo, las gráficas 3.1, 3.2 y 3.3 a, b y c muestran el comportamiento de las distancias, la carga del oro y la EE para los dímeros neutros, catiónicos y aniónicos.

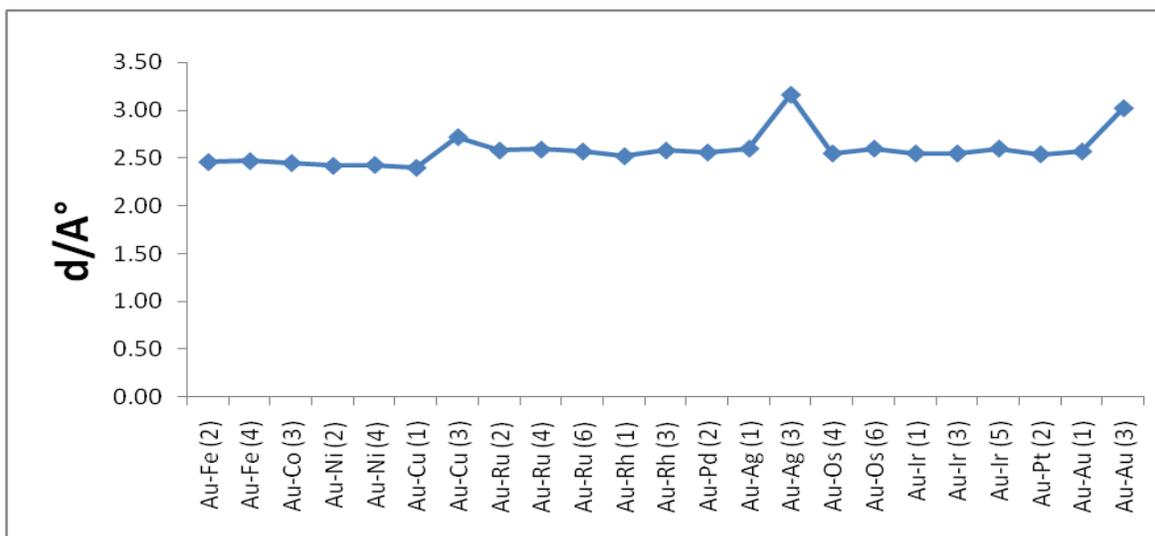
Primeramente, si comparamos los valores calculados (multiplicidad 1) y experimental del Au₂ podemos observar un error del 4.0% para las distancias y de 12.2% para la energía de enlace. La frecuencia teórica obtenida es de 163.7322 cm⁻¹ siendo una diferencia muy grande con respecto a la experimental. Estos resultados nos indican en primer lugar, que nuestro análisis deberá ser cualitativo y en segundo lugar, que los cálculos posteriores del dímero soportado, deberán tener en cuenta los efectos relativistas, que en el caso del Au y de los metales de la segunda y tercera serie de transición resultan importantes, como ya se explicó en el capítulo 2.

**CAPITULO 3 ESTUDIO DEL MECANISMO DE OXIDACIÓN DEL CO EN CLUSTER DE DIMEROS BIMETALICOS:
Au-M**

Tabla 3.2 Distancias de enlace (d), energías de enlace (EE) $EE = E_{Au-M} - (E_{Au} + E_M)$, cargas (q) para los dímeros libre Au-M y Au-Au en sus formas catiónica, aniónica y neutra.

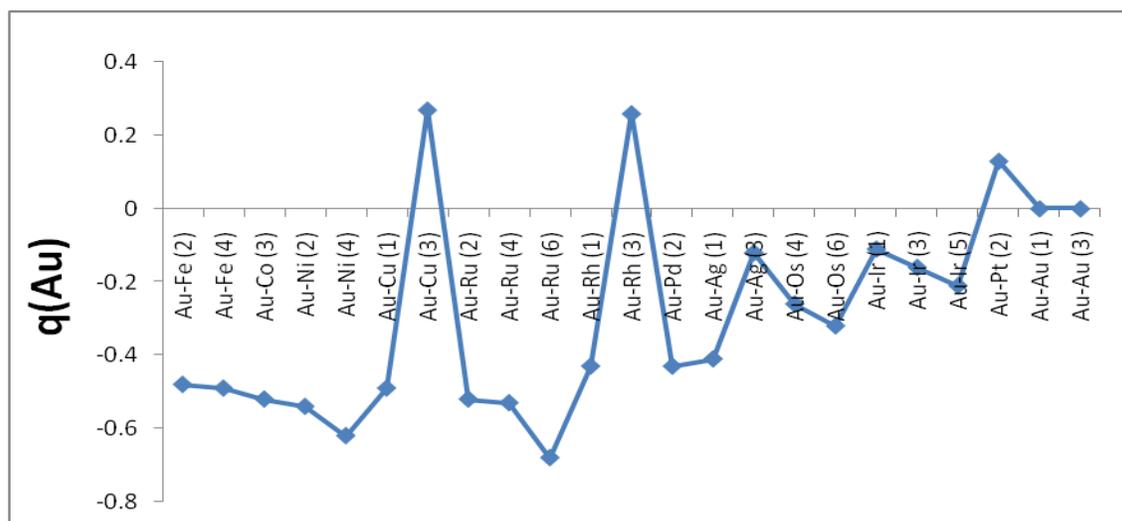
Dímero Neutro	d/Å	q(Au)	EE	Dímero aniónico	d/Å	q(Au)	EE	Dímero catiónico	d/Å	q(Au)	EE
Au-Fe (2)	2.46	-0.48	-1.171	Au-Fe ⁻ (3)	2.58	-0.68	-1.098	Au-Fe ⁺ (3)	2.63	0.03	-3.107
Au-Fe (4)	2.47	-0.49	-2.146					Au-Fe ⁺ (5)	2.39	-0.28	-4.133
Au-Co (3)	2.45	-0.52	-2.184	Au-Co ⁻ (2)	2.58	-0.70	-1.156	Au-Co ⁺ (2)	2.61	0.05	-3.061
								Au-Co ⁺ (4)	2.39	-0.29	-3.022
Au-Ni (2)	2.42	-0.54	-2.225	Au-Ni ⁻ (1)	2.47	-0.64	-0.175	Au-Ni ⁺ (1)	2.50	0.00	-2.046
Au-Ni (4)	2.43	-0.62	-0.881					Au-Ni ⁺ (3)	2.47	-0.09	-3.250
Au-Cu (1)	2.40	-0.49	-2.292	Au-Cu ⁻ (2)	2.55	-0.70	-1.367	Au-Cu ⁺ (2)	2.55	0.08	-2.982
Au-Cu (3)	2.72	0.27	-0.248								
Au-Ru (2)	2.58	-0.52	-0.996	-----	----	-----	----	Au-Ru ⁺ (3)	2.73	0.03	-3.023
Au-Ru (4)	2.59	-0.53	-2.006					Au-Ru ⁺ (5)	2.48	-0.51	-2.588
Au-Ru (6)	2.57	-0.68	-0.174					----	----	----	----
Au-Rh (1)	2.52	-0.43	-2.100	Au-Rh ⁻ (4)	2.73	-0.71	-2.297	Au-Rh ⁺ (2)	2.73	-0.86	-4.054
Au-Rh (3)	2.58	0.26	-2.010								
Au-Pd (2)	2.56	-0.43	-1.563	Au-Pd ⁻ (1)	2.66	-0.59	-1.227	Au-Pd ⁺ (1)	2.69	0.32	-2.286
Au-Ag (1)	2.60	-0.41	-1.916	Au-Ag ⁻ (2)	2.77	-0.65	-1.178	Au-Ag ⁺ (2)	2.77	0.13	-2.775
Au-Ag (3)	3.16	-0.12	-0.067								
Au-Os (4)	2.55	-0.26	-1.002	-----	---	-----	----	Au-Os ⁺ (5)	2.52	0.22	-3.114
Au-Os (6)	2.60	-0.32	-1.291								
Au-Ir (1)	2.55	-0.11	-0.720	Au-Ir ⁻ (4)	2.72	-0.64	-1.660	Au-Ir ⁺ (4)	2.52	0.34	-2.942
Au-Ir (3)	2.55	-0.16	-2.030								
Au-Ir (5)	2.60	-0.21	-1.140								
Au-Pt (2)	2.54	0.13	-1.834	Au-Pt ⁻ (1)	2.57	-0.56	-1.754	Au-Pt ⁺ (1)	2.66	0.40	-2.009
				Au-Pt ⁻ (3)	2.70	-0.58	-1.778				
Au-Au (1)	2.57	0.00	-1.873	Au-Au ⁻ (2)	2.74	-0.50	-1.735	Au-Au ⁺ (2)	2.70	0.50	-1.866
Au-Au (3)	3.02	0.00	-0.121								

Grafica 3.1a distancia Au-M (d/A°) de los dímeros neutros



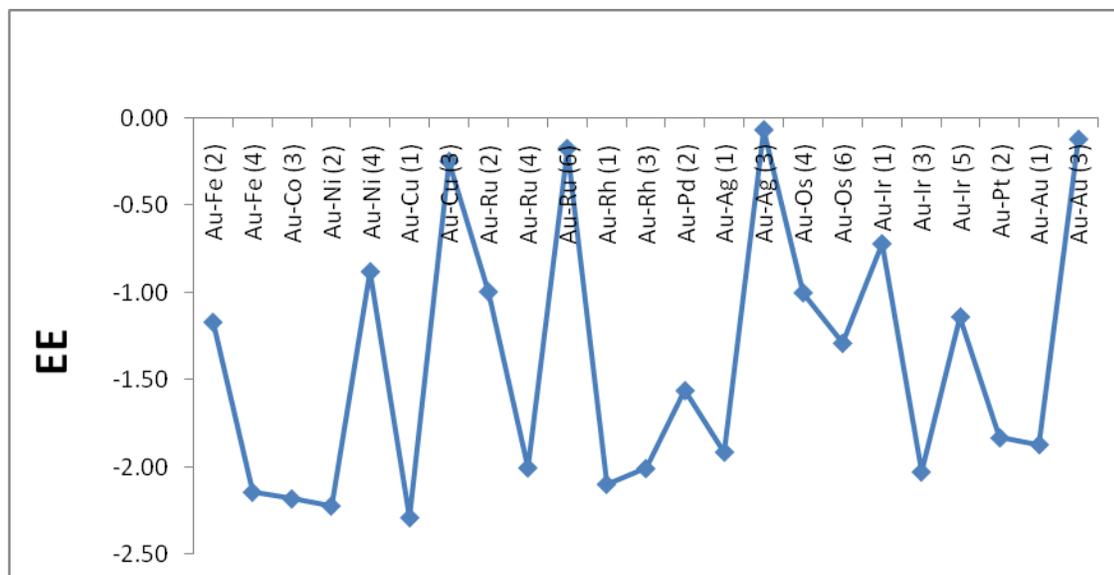
Los resultados de la tabla 3.2 y la gráfica 3.1 (a) nos indican que las distancias (d) son muy semejantes. oscilando entre 2.4 y 2.6 Å y aunque menores a 2.5 Å en los dímeros de la primera serie de transición; en el caso de los dímeros de Au₂. AuAg y AuCu debe destacarse que aunque convergieron tanto las estructuras singuletes, como las triplete, éstas últimas resultaron significativamente menos estable que el estado singulete, presentando distancias de enlace mayores a 2.7 Å por lo tanto, se puede decir que la estabilidad para estos dímeros Au-M presentados es para los de más baja multiplicidad.

Grafica 3.1 b carga (q) del Au en el dímero Au-M neutros



En tabla 3.2 y la gráfica 3.1 (b) observamos que la carga negativa esta localizada sobre el Au a excepción de los estados triplete del Au-Cu, Au-Rh y el doblete del Au-Pt donde el Au quedó desactivado. Los metales M que más activaron al Au al facilitar un proceso de transferencia de carga $M \rightarrow Au$ fueron los de la primera serie de transición y el Au-Ru de la segunda serie.

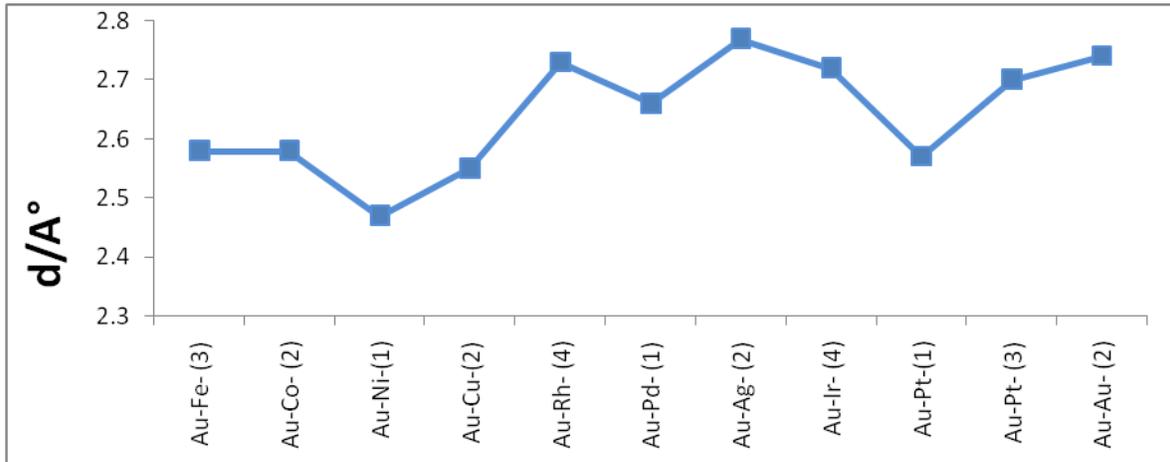
Grafica 3.1 c energía de enlace EE (eV) del dímero Au-M neutro



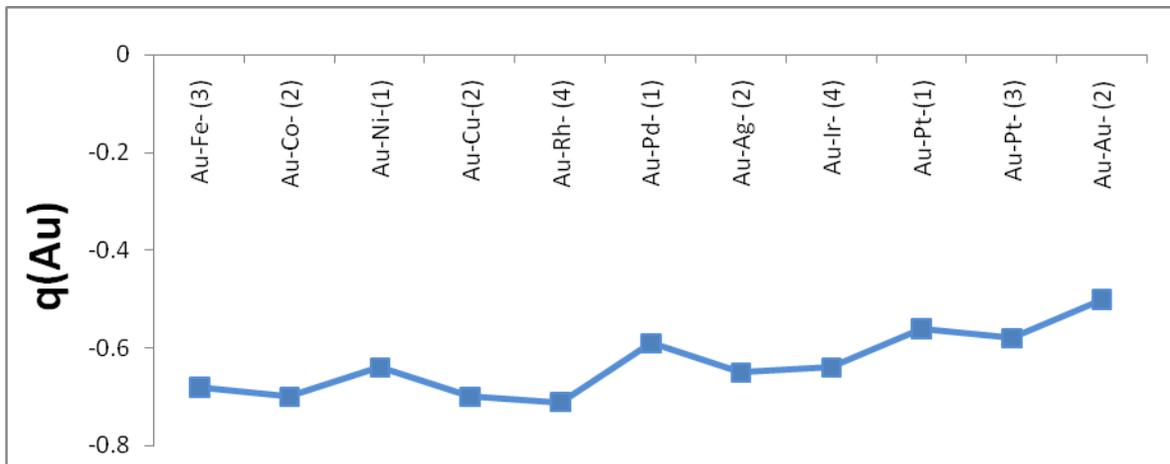
Finalmente encontramos que la EE más negativas correspondieron a la primera serie de transición donde se encontraron las menores distancias de enlace a excepción de las especies con multiplicidades elevadas y el doblete del Au-Fe.

Analizando la tabla 3.2 y las gráficas 3.2 a, b y c, observamos que en general las distancias aumentaron en los dímeros aniónicos respecto de los neutros; las distancias más cortas se vuelven a presentar en la primera serie de transición igual que los neutros; en el caso del dímero Au_2^- la distancia calculada fue mayor que la experimental teniendo un error del 16%, indicando de nuevo la necesidad de incorporar el efecto relativista (Grafica 3.2 a). Ahora, la carga negativa se localiza sobre el Au en todos los casos (3.2 b). Acorde con la disminución de las energías de enlace, en general se observan EE menos negativas, aunque vale la pena destacar el caso del dímero que presenta la EE más negativa es el dímero que exhibe la carga negativa más alta sobre el átomo de Au (3.3 c). Como conclusión podemos señalar que la carga negativa desestabiliza al dímero Au-M respecto del dímero neutro.

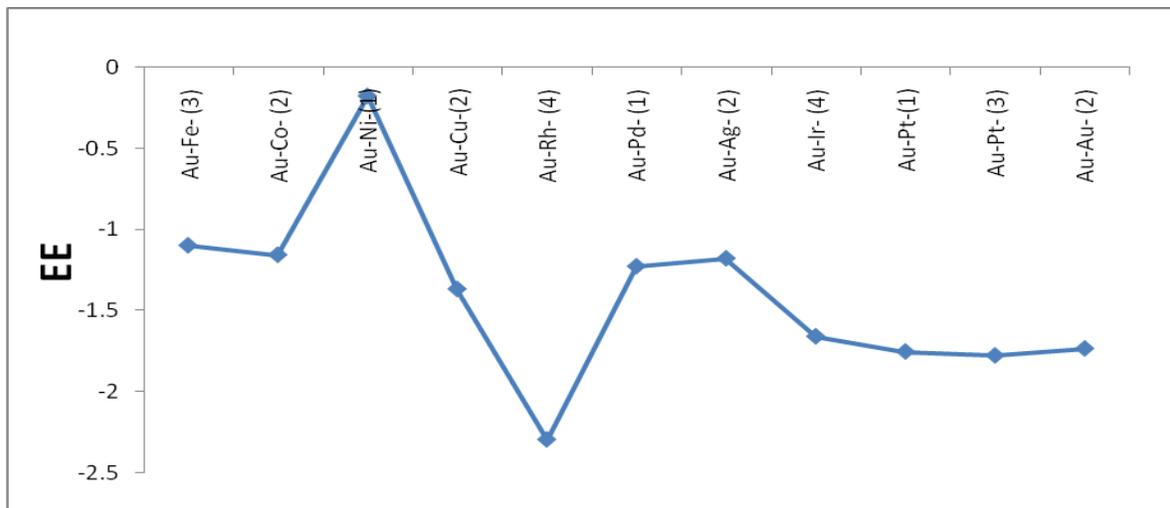
Grafica 3.2 a distancia Au-M (d/A°) de los dímeros aniónicos



Grafica 3.2 b carga q de Au en Au-M de los dímeros aniónicos

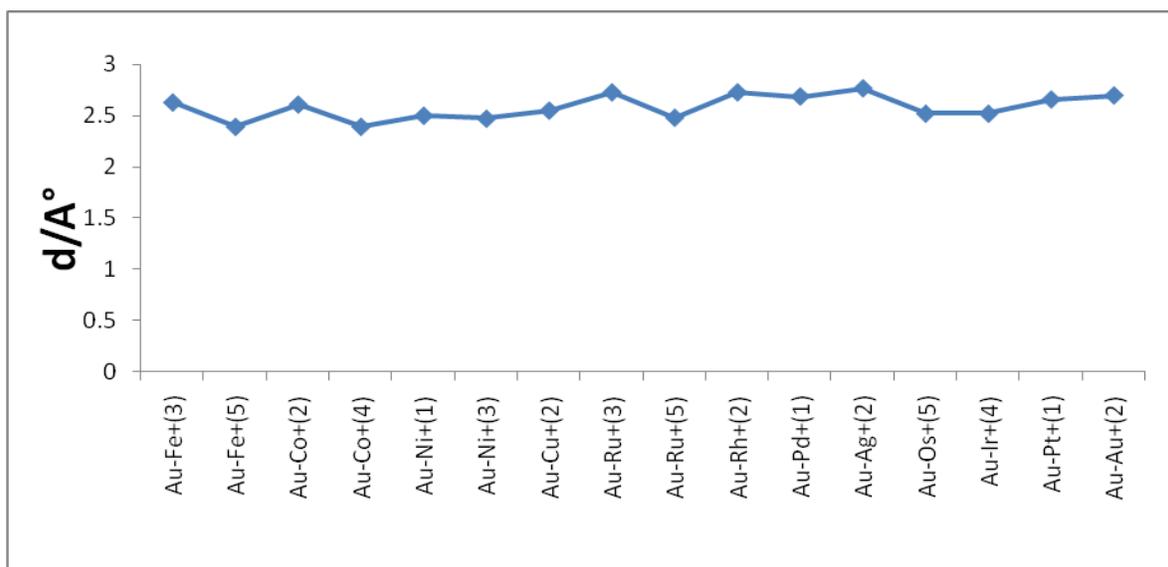


Grafica 3.2 c energía de enlace EE (eV) del dímero Au-M aniónico

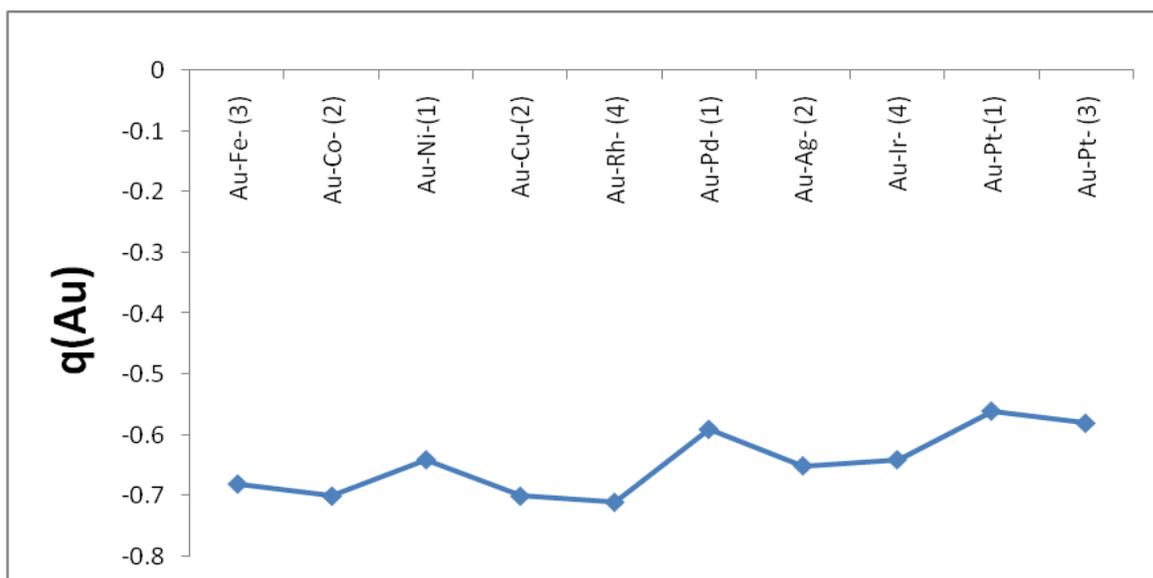


Los dímeros catiónicos (Tabla3.2) presentan distancias que oscilan entre 2.4 y 2.8 Å (Grafica 3.3 a); las mayores distancias correspondieron al Au-Ru, Au-Pt, Au-Fe, Au-Co, Au-Pd y Au-Ag con multiplicidad menor. Las cargas sobre el Au (Grafica 3.3 b) son positivas a excepción de los dímeros Au-Fe y Au-Co con multiplicidad más alta. Sobre las EE podemos señalar que las energías más negativas se encuentran sobre los dímeros que presentan la carga negativa en M que es el caso de M = Fe y Ni (Grafica 3.3 c).

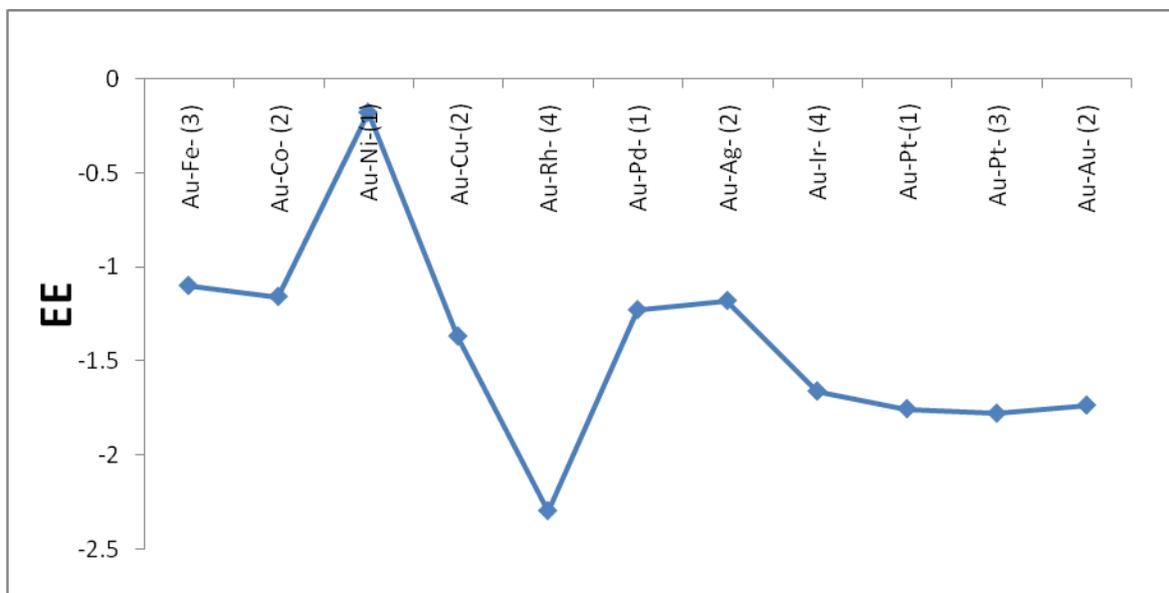
Grafica 3.3 a distancia Au-M (d/Å) de los dímeros catiónicos



Grafica 3.3 b carga q de Au en Au-M de los dímeros catiónicos



Grafica 3.3 c energía de enlace de Au-M de los dímeros catiónicos



Se puede concluir que la distancia y energías de enlace, se encuentran relacionada con el balance entre los electrones de enlace y antienlace, así como la distribución de carga asociada con la contribución electrónica de ambos átomos a los orbitales moleculares ocupados los cuales son importantes para el enlace.

3.4 Adsorción de la molécula de Oxígeno en el cluster bimetalico sobre M

En la tabla 3.3 se muestran los resultados de la adsorción del O_2 sobre el sitio M para los dímeros bimetalicos con EE negativa; la multiplicidad sigue reportándose entre paréntesis, la distancia de enlace en Å, las cargas de Mulliken (q) sobre Au y M y la EE en eV. Las gráficas 3.4 a, b y c ilustran el comportamiento de las distancias O-O, la energía de adsorción del O_2 y las cargas sobre el Au y el metal M.

Las distancias de enlace O-O oscilaron entre 1.26 y 1.40 Å y considerando que las distancias O-O de equilibrio en el O_2 es de 1.2121 Å, consideramos que en todos los casos presentados donde la EE fue negativa, hubo cierta elongación del enlace O-O, indicando tendencia a una adsorción disociativa.

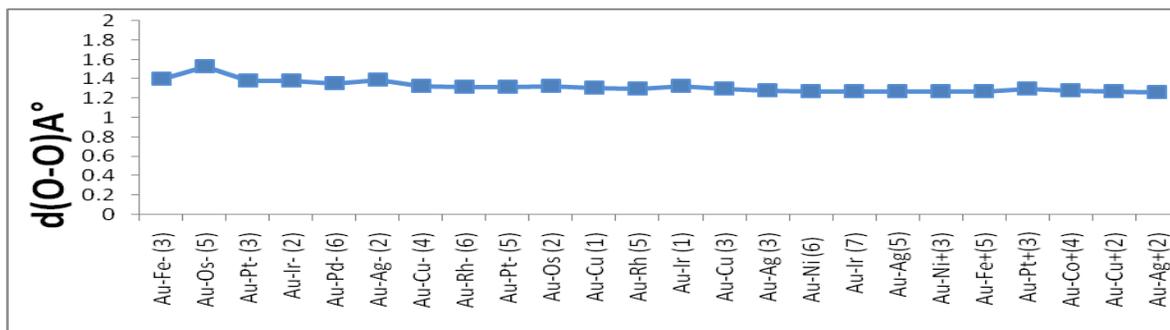
Tabla 3.3 Adsorción del O₂ sobre los dímeros Au-M distancia d(O-O) Å°, carga (q) Au y M, energía e enlace (eV) $EE = E_{O_2+Au-M} - (E_{O_2} + E_{Au-M})$

Dímeros	d(O-O)Å°	q (Au)	q (M)	EE(eV)
Au-Fe ⁻ (3)	1.40	-0.621	0.253	-5.45
Au-Os ⁻ (5)	1.53	-0.520	0.301	-4.00
Au-Pt ⁻ (3)	1.38	-0.466	-0.053	-2.12
Au-Ir ⁻ (2)	1.38	-0.464	0.073	-1.98
Au-Pd ⁻ (6)	1.36	-0.589	0.065	-1.93
Au-Ag ⁻ (2)	1.39	-0.562	0.186	-1.73
Au-Cu ⁻ (4)	1.33	-0.625	0.274	-0.37
Au-Rh ⁻ (6)	1.32	-0.642	-0.049	-0.37
Au-Pt ⁻ (5)	1.32	-0.450	-0.234	-0.33
Au-Os (2)	1.33	-0.211	0.565	-3.12
Au-Cu (1)	1.31	-0.425	0.672	-1.48
Au-Rh (5)	1.30	-0.561	0.783	-1.45
Au-Ir (1)	1.33	-0.114	0.437	-0.84
Au-Cu (3)	1.30	-0.477	0.583	-0.64
Au-Ag (3)	1.28	-0.392	0.398	-0.23
Au-Ni (6)	1.27	-0.605	0.570	-0.09
Au-Ir (7)	1.27	-0.214	0.179	-0.06
Au-Ag(5)	1.27	-0.128	0.107	-0.04
Au-Ni ⁺ (3)	1.27	0.065	0.894	-1.74
Au-Fe ⁺ (5)	1.27	0.062	1.041	-1.26
Au-Pt ⁺ (3)	1.30	0.458	0.522	-1.10
Au-Co ⁺ (4)	1.28	0.044	1.006	-0.92
Au-Cu ⁺ (2)	1.27	0.063	0.840	-0.64
Au-Ag ⁺ (2)	1.26	0.783	-0.026	-0.38

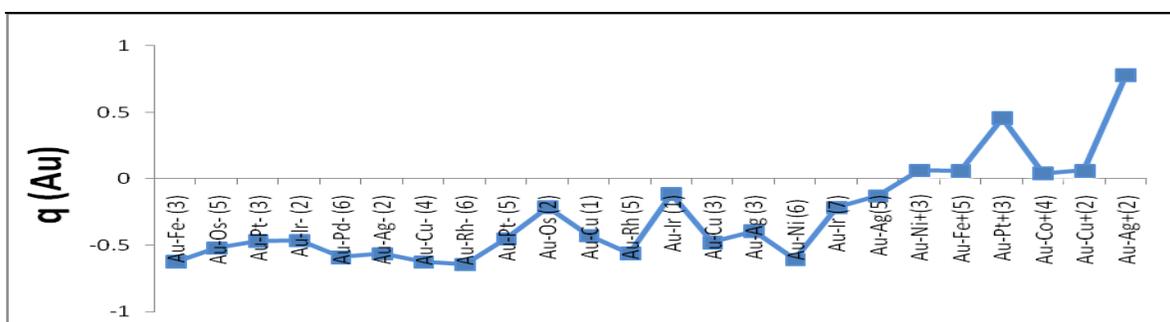
Las energías más negativas EE (formas aniónicas del AuFe y Au-Os) correspondieron a las mayores distancias O-O, pero no se observó una correlación absolutamente cuantitativa entre estos dos parámetros para el resto de los dímeros. Le siguieron en EE las formas aniónicas con Pt, Ir, Pd y Ag. Aún después de la adsorción del O₂, el Au siguió siendo un centro más negativo que el metal M.

En los dímeros catiónico y neutro las EE fueron menos negativas que en las especies aniónicas y la distancia O-O siempre fue menor a 1.33 Å. El sitio activo del oro siguió siendo el sitio de carga negativa (neutros) ó menos positiva (cationes) y el metal M sitio pobre en electrones.

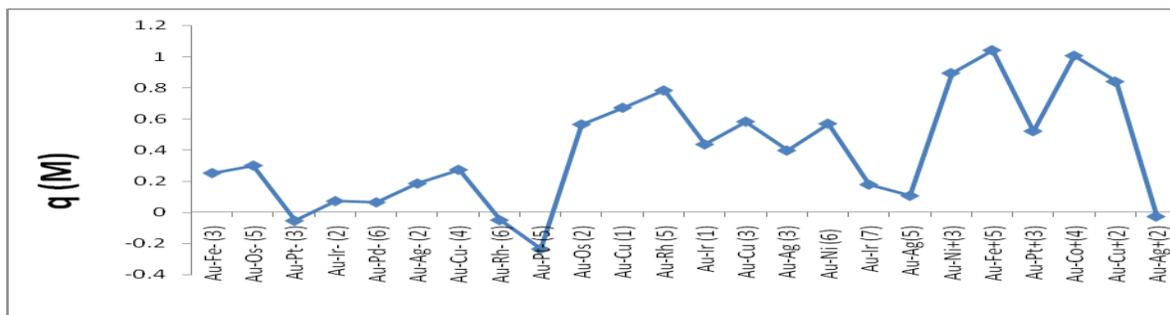
Gráfica 3.4 a distancias de enlace O-O para el dímero Au-M adsorción del O₂ sobre M (d/A°)



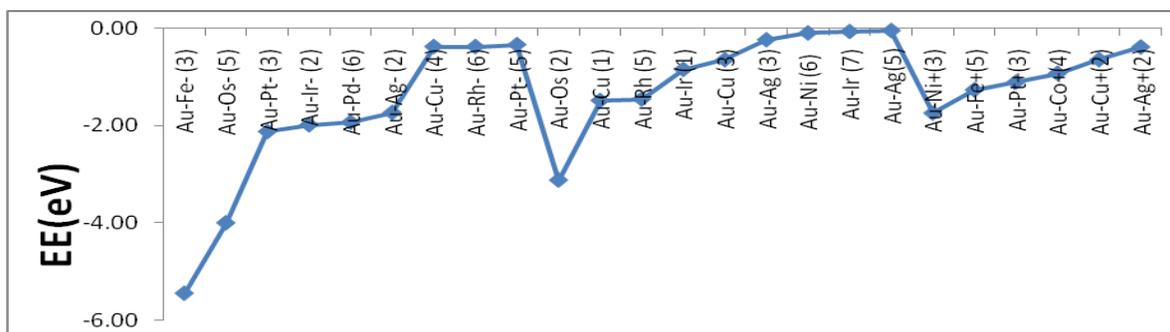
Gráfica 3.4 b carga del Au para el dímero Au-M adsorción del O₂ sobre M (q)



Gráfica 3.4 c carga del M para el dímero Au-M adsorción del O₂ sobre M (q)



Gráfica 3.4 d EE para el dímero Au-M adsorción del O₂ sobre M (eV)



Las EE más negativas fueron en los dímeros neutros fueron aquellos con M = Os, Rh, Cu e Ir y menor multiplicidad donde habían Au-M con varias multiplicidades. Las mayores elongaciones del enlace O-O fueron en M = Os e Ir. En las formas catiónicas la mayor elongación del enlace O-O se obtuvo para M = Pt con 1.30 Å.

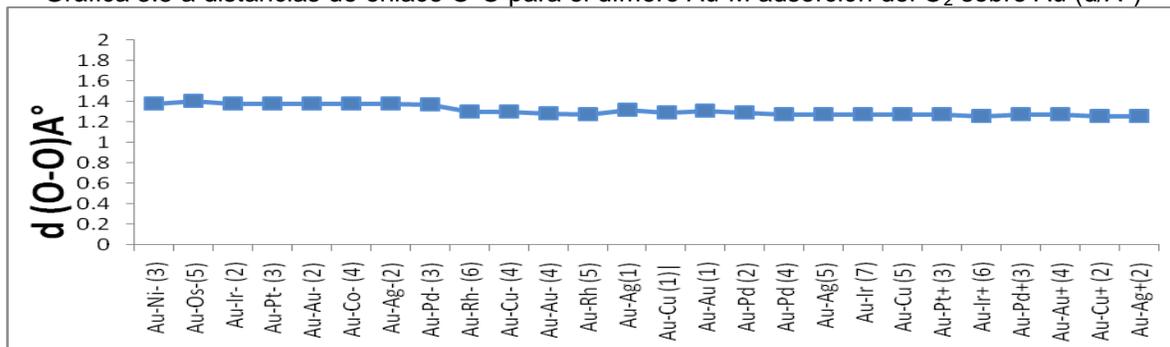
3.5 Adsorción de la molécula de Oxígeno en el cluster bimetalico sobre Au.

En la tabla 3.4 se muestran los resultados de la adsorción del O₂ sobre Au; de nuevo, presentamos únicamente los dímeros donde la EE fue negativa y por tanto la geometría favorecida hacia la adsorción disociativa del oxígeno. Asimismo las gráficas 3.5 a, b y c permiten visualizar las tendencias.

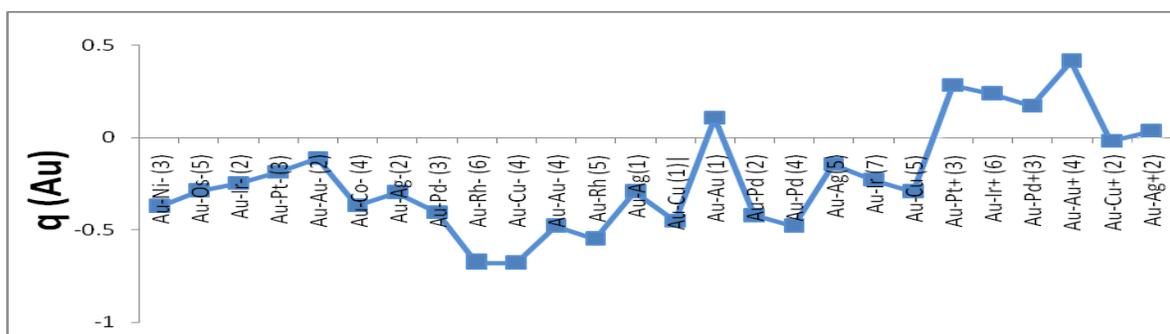
Tabla 3.4 La adsorción del O₂ sobre el sitio activo del Au en los dímeros Au-M; la multiplicidad en la primera columna, la distancia d/ Å, las cargas son las de Mulliken (q) y la (EE) en eV. $EE = E_{O_2+Au-M} - (E_{O_2} + E_{Au-M})$

Dímeros	d (O-O)Å°	q (Au)	q (M)	EE (eV)
Au-Ni ⁻ (3)	1.38	-0.371	-0.079	-2.48
Au-Os ⁻ (5)	1.40	-0.286	-0.127	-2.31
Au-Ir ⁻ (2)	1.38	-0.247	-0.218	-1.52
Au-Pt ⁻ (3)	1.38	-0.186	-0.272	-1.47
Au-Au ⁻ (2)	1.38	-0.111	-0.356	-1.36
Au-Co ⁻ (4)	1.38	-0.367	-0.084	-1.32
Au-Ag ⁻ (2)	1.38	-0.296	-0.173	-1.15
Au-Pd ⁻ (3)	1.37	-0.404	-0.101	-0.92
Au-Rh ⁻ (6)	1.30	-0.668	-0.169	-0.17
Au-Cu ⁻ (4)	1.30	-0.677	-0.170	-0.16
Au-Au ⁻ (4)	1.28	-0.477	-0.448	-0.09
Au-Rh (5)	1.27	-0.547	0.525	-1.23
Au-Ag(1)	1.32	-0.290	0.537	-0.73
Au-Cu (1)	1.29	-0.451	0.502	-0.68
Au-Au (1)	1.31	0.108	0.084	-0.61
Au-Pd (2)	1.29	-0.420	0.458	-0.23
Au-Pd (4)	1.27	-0.476	0.434	-0.11
Au-Ag(5)	1.27	-0.145	0.110	-0.06
Au-Ir (7)	1.27	-0.228	0.201	-0.05
Au-Cu (5)	1.27	-0.292	0.265	-0.05
Au-Pt ⁺ (3)	1.27	0.284	0.574	-0.77
Au-Ir ⁺ (6)	1.26	0.241	0.617	-0.58
Au-Pd ⁺ (3)	1.27	0.172	0.683	-0.48
Au-Au ⁺ (4)	1.27	0.418	0.447	-0.43
Au-Cu ⁺ (2)	1.26	-0.018	0.893	-0.31
Au-Ag ⁺ (2)	1.26	0.038	0.845	-0.29

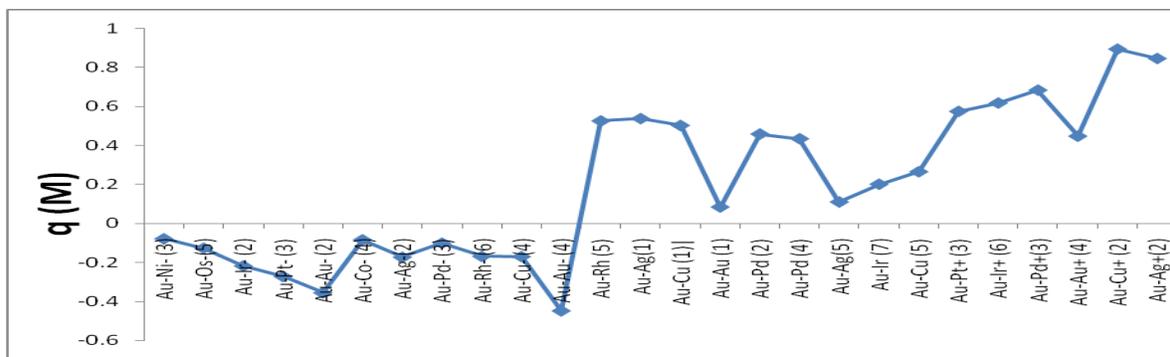
Gráfica 3.5 a distancias de enlace O-O para el dímero Au-M adsorción del O₂ sobre Au (d/A°)



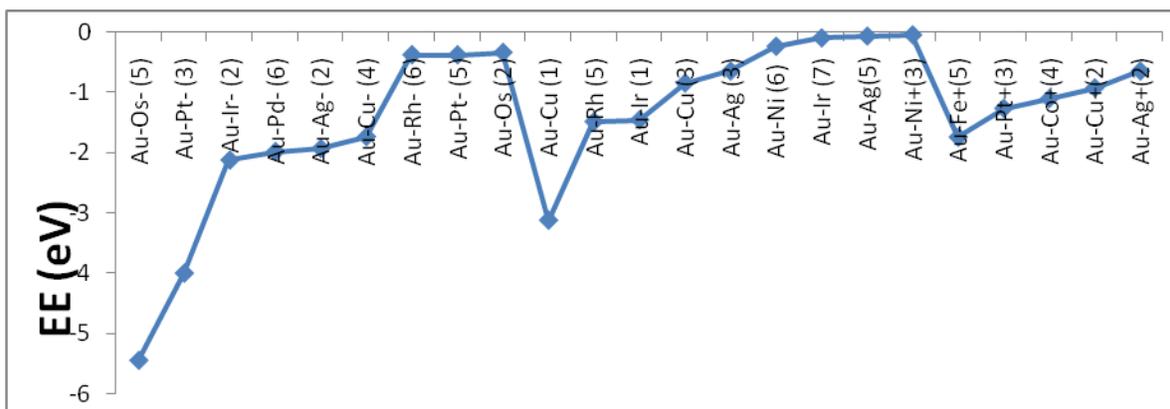
Gráfica 3.5 b carga del Au para el dímero Au-M adsorción del O₂ sobre Au (q)



Gráfica 3.5 c carga de M para el dímero Au-M adsorción del O₂ sobre Au (q)



Gráfica 3.5 d EE para el dímero Au-M adsorción del O₂ sobre Au (eV)



En general, las mayores elongaciones del enlace O-O oscilaron entre 1.38 y 1.40 Å para los dímeros aniónicos con el metal M = Ni, Os, Ir, Pt, Au, Co, Ag y Pd. Los sistemas con valores de EE entre -1 y -2.5 eV está asociadas con distancias de enlace O-O entre 1.38-1.40 Å, pero cuando las energías son menos negativas a -0.9 eV las distancias de enlace O-O están aproximadamente entre 1.26 – 1.30 Å.

Con relación a la adsorción del O₂ podemos concluir:

(i) Para los aniones, el Au mantuvo una carga más negativa que el átomo M; ambos sitios (entrada por Au y M) son activos para la adsorción del oxígeno pero la entrada por M estuvo más favorecida.

(ii) En los dímeros neutros los átomos de Au mantienen su carga negativa y la adsorción se comportó muy semejante en la entrada por Au y por M.

(iii) En los dímeros catiónicos ambos sitios metálicos están desactivados, pero el sitio Au resultó el menos desactivado, y comportamiento para la entrada del oxígeno fue semejante en la entrada por Au y por M.

(iv) Algunos dímeros presentaron EE negativa en todos los estados de carga (anión, catión y neutro), siendo los más relevante con M = Ag, Cu, Ir, Pd y Au; otros presentan la EE negativa en sus formas cargadas (aniónica y catiónica), siendo los más relevantes con M = Pt y Fe y en otros donde M = Os y Rh, se favorece más la forma aniónica; estos resultados pueden estar relacionados con la carga del sitio activo que favorecería la adsorción disociativa del O₂.

Finalmente queda demostrado que la activación de los sitios de Au es un factor importante en este proceso.

De los dímeros relacionados arriba como los de mayor versatilidad en la medida en que dieron EE negativas en los tres estados de carga, seleccionamos para estudiar en forma soportada junto con el Au al Iridio.

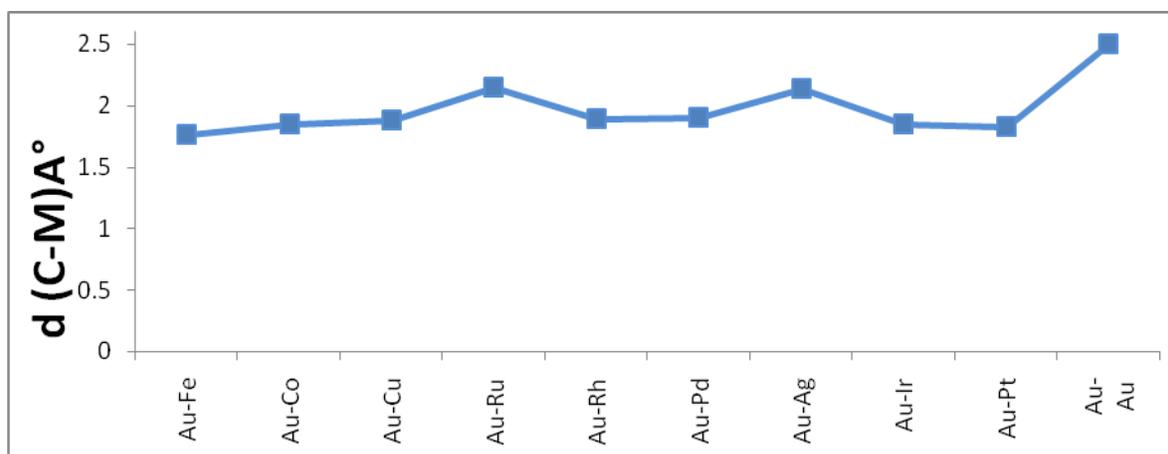
3.6 Adsorción del CO sobre sistemas bimetalicos

Los resultados de la adsorción del CO sobre los sistemas bimetalicos Au-M se reportan en la tabla 3.5 en la cual, se observa que los dímeros bimetalicos neutros son los que registran esta adsorción y solo sobre M.

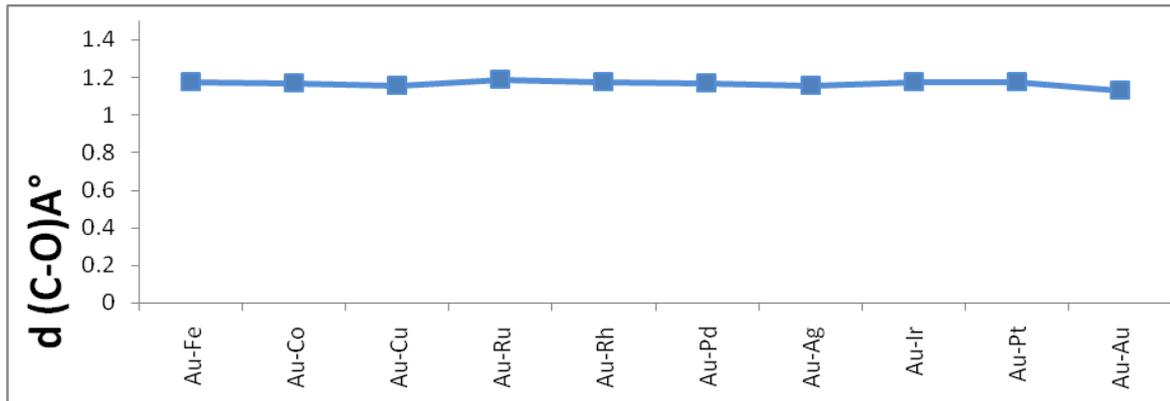
Tabla 3.5 Adsorción del CO sobre el sitio activo del M en los dímeros Au-M; la multiplicidad en la primera columna, la distancia $d/\text{Å}$, las cargas son las de Mulliken (q) y la (EE) en eV. $EE = E_{CO+Au-M} - (E_{CO} + E_{Au-M})$

Dímero	$d(C-M)\text{Å}^\circ$	$d(C-O)\text{Å}^\circ$	$q(M1)$	EE (eV)
Au-Fe	1.76	1.18	-0.474	-2.08
Au-Co	1.85	1.17	-0.617	-4.84
Au-Cu	1.88	1.16	-0.572	-1.79
Au-Ru	2.15	1.19	-0.457	-1.05
Au-Rh	1.89	1.18	-0.422	-3.06
Au-Pd	1.90	1.17	-0.309	-1.94
Au-Ag	2.14	1.16	-0.494	-1.19
Au-Ir	1.85	1.18	-0.293	-4.49
Au-Pt	1.83	1.18	-0.154	-2.92
Au-Au	2.50	1.13	-0.153	-1.79

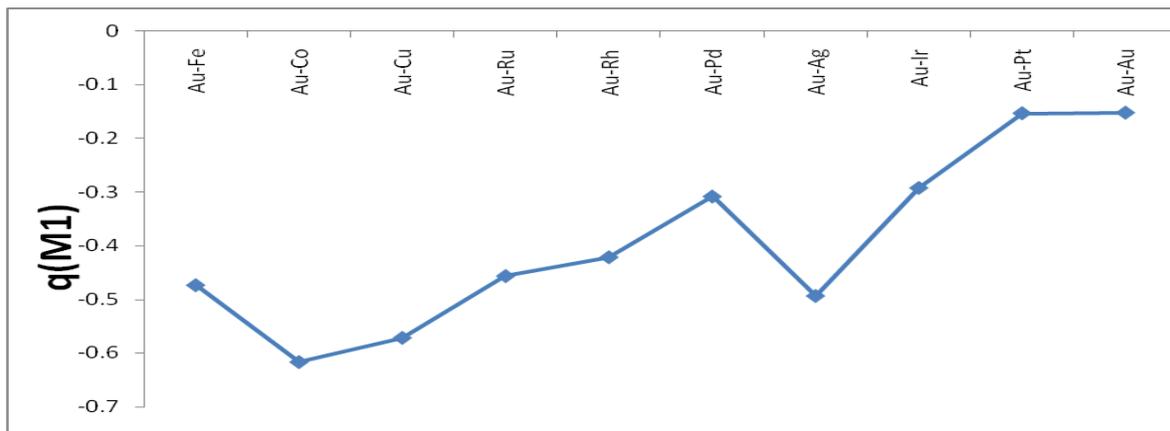
Gráfica 3.6 a distancias de enlace C-M para el dímero Au-M adsorción del CO sobre M ($d/\text{Å}^\circ$)



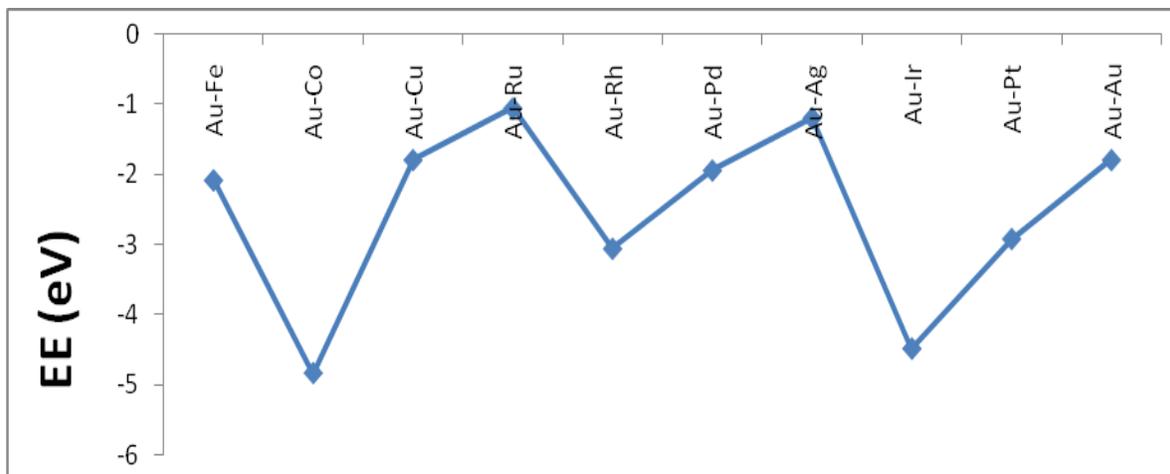
Gráfica 3.6 b distancias de enlace C-O para el dímero Au-M adsorción del CO sobre M (d/A°)



Gráfica 3.6 c carga para M1 en el dímero Au-M adsorción del CO sobre M



Gráfica 3.6 c energía de enlace EE para el dímero Au-M adsorción del CO sobre M (eV)



Como se puede observar en la graficas anteriores y en la tabla 3.5 podemos decir que en el caso de la distancia M-C tiene una distancia desde 1.7 a 2.5 siendo la más alongada la del dímero Au-Au y las más pequeñas Au-Fe, Au-Pt, Au-Co y Au-Ir. La distancia C-O se mantiene constante siendo la más pequeña la del Au-Au y las más grandes Au-Fe, Au-Pt y Au-Ir, lo cual muestra una correlación entre estas distancias las más alongadas de M-C con las más pequeñas del C-O y viceversa. Las cargas más negativas del M tiene la EE más negativa.

Con esto se puede hacer notar las propuestas realizadas por experimentales y teóricos donde predicción de la adsorción del CO sobre el Au no es tan probable ya que las EE obtenidas para estos no fueron favorecidas, sin embargo podemos notar que la adsorción del CO sobre M presenta una EE muy negativa con lo cual podemos decir que el CO prefiere adsorberse en M.

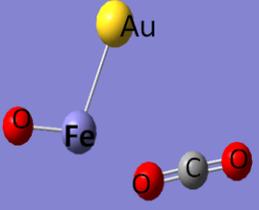
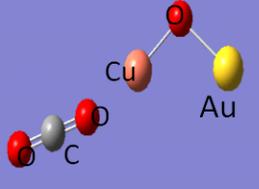
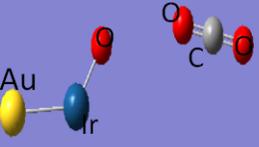
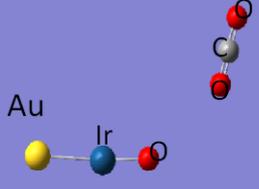
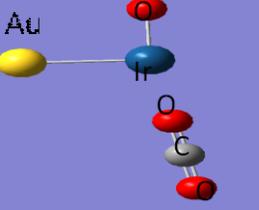
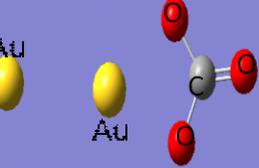
3.7 Oxidación del CO sobre sistemas bimetálicos

La adsorción del CO sobre los sistemas bimetálicos AuO₂ se reporta en la tabla 3.6, la formación de CO₂ se observo en los dímeros con distancia aproximada del enlace O-O de 3.11-3.93, los dímeros que presentan la carga del Au más alta presentan el enlace O-O más alargado y las EE más negativas; con esto se corrobora la relación entre la carga y la EE.

Como se puede observar la oxidación del CO solo se presenta en los dímeros donde el O₂ se adsorbe por M, para el caso donde la adsorción es por Au no existe la formación del CO₂ ninguno de los casos por tal motivo, las EE resultaron desfavorables. En el caso del dímero Au-Au⁻ se observo la formación de un intermediario el cual, es el ion carbonato.

En la tabla 3.6 se observa que la oxidación del CO es más favorecida en el dímero Au-Ir en su formas neutra y catiónica, por lo cual resulta interesante realizar un estudio de este metal soportado sobre el TiO₂ por lo que, en el capitulo 4 se muestra este estudio para analizar la intervención del soporte sobre este sistema.

Tabla 3.6 Oxidación del CO sobre los dímeros Au-M favorecidos para esta reacción, la distancia d / Å, las cargas son las de Mulliken (q) y la (EE) en eV. $EE = E_{CO+AuM-O2} - (E_{CO} + E_{AuM-O2})$

Formación	Dimero	d (O1-O2)	q(Au)	EE
	Au-Fe	3.67	-0.39	1.830
	Au-Cu	3.78	0.03	2.355
	Au-Ir	3.26	-0.14	1.718
	Au-Ir	3.77	-0.17	2.008
	Au-Ir+	3.93	0.49	3.647
	Au-Au-	3.11	-0.16	0.033

3.8 Estudio del mecanismo de oxidación del CO para los dímeros Au-Au y Au-Ir incluyendo efectos relativistas

Una vez obtenidos los resultados anteriores se seleccionaron los dímeros Au-Au y Au-Ir los cuales se calcularon con el programa ADF 2007. En tabla 3.7 se presentan los parámetros calculados de distancias, cargas de Hirshfeld y las energías de enlace de los dímeros libres en su forma neutra, catiónica y aniónica. Si comparamos los valores de las distancias calculados (multiplicidad 1) y experimental del Au₂ podemos observar un error del 3% contra 4% del caso anterior para las distancias; la frecuencia de vibración obtenida teóricamente es de 191.660cm⁻¹ y la experimental 191cm⁻¹ con lo cual se obtiene una diferencia entre las dos mínima. De esta forma podemos comprobar que los efectos relativistas para el estudio del mecanismo de oxidación son importantes, por que los resultados presentan un error mínimo con respecto a los experimentales.

En la tabla 3,7 se puede observar que las distancias de enlace Au-M no presentan una variación importante siendo los valores de 2.48 a 2.60; los dímeros aniónicos tanto en el caso del Au-Au, Au-Ir, en su forma neutra y aniónica presentan la energía de enlace más negativa y en los dímeros aniónicos es positiva.

Tabla 3.7 Dímeros libres Au-Au y Au-Ir en sus formas catiónica, aniónica y neutra. Distancias de enlace (d) Å°, energías de enlace (EE), cargas (q) de Hirshfeld.

Dímero	d(M1-M2)	q(M1)	q(M2)	Energía de Enlace (eV)
Au-Au (1)	2.48	0.000	0.000	-2.21
Au-Au (3)	2.60	0.000	0.000	-0.26
Au-Au- (2)	2.59	-0.500	-0.500	-1.92
Au-Au+ (2)	2.57	0.500	0.550	2.38
Au-Ir (1)	2.44	0.026	-0.026	-2.21
Au-Ir (3)	2.42	0.088	-0.088	-3.03
Au-Ir- (2)	2.56	-0.498	-0.502	-2.48
Au-Ir+ (4)	2.44	0.461	0.539	4.41

En la tabla 3.8 se presenta la adsorción del O₂ sobre los dímeros Au-Au en su forma neutra catiónica y aniónica. Las distancias Au-Au presentan una variación mínima entre oscilando en 2.47 a 2.63 por lo cual no existe una diferencia significativa entre ellas, en el caso del enlace O-O la distancia más alongada 1.99 produce una energía de enlace muy pequeña -0.02 esto, nos llevaría a pensar que al acercar el CO por esta el enlace O-O se rompería con mayor facilidad que en otros casos.

Tabla 3.8 Adsorción del O₂ sobre los dímeros libres Au-Au; distancias de enlace (d) Å°, energías de enlace (EE), cargas (q) de Hirshfeld.

Dímeros	d(M1-M2)	d(M2-O)	d(O1-O2)	Q(M1)	Q(M2)	Q(O1)	Q(O2)	Energía de Enlace
Au-Au (1)	2.47	2.03	1.26	0.093	-0.026	-0.030	-0.037	-0.81
Au-Au (5)	2.63	2.87	1.23	-0.150	0.170	-0.024	0.003	-0.14
Au-Au- (2)	2.53	2.03	1.31	-0.424	-0.140	-0.166	-0.271	-4.05
Au-Au- (6)	2.61	2.05	1.99	-0.203	-0.203	-0.297	-0.297	-0.02
Au-Au+ (4)	2.56	2.06	1.23	0.486	0.363	0.048	0.103	4.07

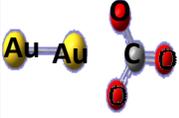
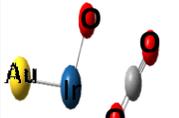
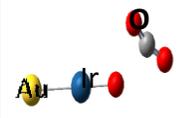
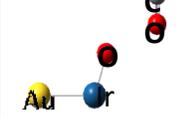
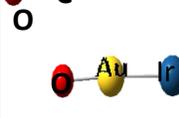
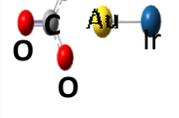
En la tabla 3.9 se presenta la adsorción del O₂ sobre los dímeros Au-Ir en su forma neutra catiónica y aniónica. Las distancias Au-Ir más grande corresponden a la energía de enlace más grande para los dímeros aniónicos, en ambos casos para la adsorción del O₂ sobre el Au y sobre el Ir; de la misma forma la distancia O-O es más elongada. En el caso de los dímeros catiónicos tanto para Au-Au⁺ (tabla3.8) como, Au-Ir⁺ la energía de enlace es menos negativa que para cualquier otra especie esto evidencia que, las especies catiónicas no favorecen esta adsorción.

Tabla 3.9 Adsorción del O₂ sobre los dímeros libres Au-Ir sobre Ir y Au; distancias de enlace (d) Å°, energías de enlace (EE), cargas (q) de Hirshfeld.

Dímeros	d(M1-M2)	d(M2-O)	d(O1-O2)	q(M1)	q(M2)	q(O1)	q(O2)	Energía de Enlace
Au-Ir (3)	2.43	1.82	1.27	0.044	0.088	-0.015	-0.116	-2.76
Au-Ir (4)	2.43	1.82	1.27	0.014	0.077	0.005	-0.097	-3.04
Au-Ir- (4)	2.51	1.87	1.32	-0.352	-0.238	-0.126	-0.284	-6.43
Au-Ir- (6)	2.51	1.95	1.31	-0.348	-0.276	-0.124	-0.252	-4.88
Au-Ir+ (4)	2.42	1.85	1.24	0.400	0.478	0.069	0.054	5.12
Adsorción sobre Sobre Au								
Au-Ir (3)	2.40	1.99	1.27	0.145	0.019	-0.062	-0.101	-2.64
Au-Ir- (4)	2.43	2.01	1.31	-0.050	-0.502	-0.180	-0.268	-5.18
Au-Ir+ (4)	2.40	1.98	1.22	0.363	0.492	0.052	0.094	-0.60

**CAPITULO 3 ESTUDIO DEL MECANISMO DE OXIDACIÓN DEL CO EN CLUSTER DE DIMEROS BIMETALICOS:
Au-M**

En la tabla 3.10 Oxidación del CO en la cual se reporta la d(M-O), d(O-O), d(O-C), (C-O) ;cargas de Hirshfeld para Au y M; por último, la energía de enlace EE (eV).

dimero (Au-M)		d(M-O1)	d(O1-O2)	d(O2-C1)	d(C1-O3)	q(Au)	q(Ir)	EE
	Au-Au-	2.18	2.23	1.23	1.30	-0.321	0.084	-15.440
	Au-Ir	1.72	2.71	1.18	1.15	0.010	0.065	-16.970
	Au-Ir-	1.86	1.29	1.88	1.14	-0.329	-0.184	-16.100
	Au-Ir+	1.71	2.50	1.17	1.16	0.401	0.553	-16.230
	Au-Ir	1.83	2.91	1.16	1.17	0.23	0.06	-14.46
	Au-Ir-	2.17	2.24	1.23	1.31	0.14	-0.33	-16.25

Como se puede observar en la tabla 3.10 los dímeros que se vuelven a favorecer para la oxidación del CO son los Au-Au⁻, Au-Ir, Au-Ir⁻ y Au-Ir⁺ (en caso de la adsorción por Ir); Au-Ir y Au-Ir⁻ (en caso de la adsorción por Au). En el dímero Au-Au⁻ y Au-Ir⁻ se observa la formación de un intermediario como lo es ión carbonato lo cual coincide con un estudio realizado por grupos experimentales* y teóricos acerca de la formación de esto sobre un dímero aniónico Au-Au además de comprobarse que para el caso del Au-Ir⁻, también es valido.

Estos mecanismo de oxidación de CO favorecen el mecanismo de Eley-Ridel (unimolecular) por lo cual, realizaremos en el capítulo 4 un estudio exploratorio de la oxidación del CO en un sistema soportado tanto con un dímero Au-Au y Au-Ir

* D.L. Socaciu, J.Hagen, T. M. Bernhardt, L. Wöste, U. Heiz, H. Häkkinen, U. Landman. J. Am. Chem. Soc. 125, 10437-10445 (2003)

CAPITULO 4

MODELACIÓN DEL CLUSTER DEL SOPORTE

4.1 Estructura de la fase rutilo del TiO_2

El **rutilo** es un mineral, compuesto por dióxido de titanio, que cristaliza de forma tetragonal distorsionada, lo que implica que $a = b \neq c$ y $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ como se muestra en la Figura 4.1.

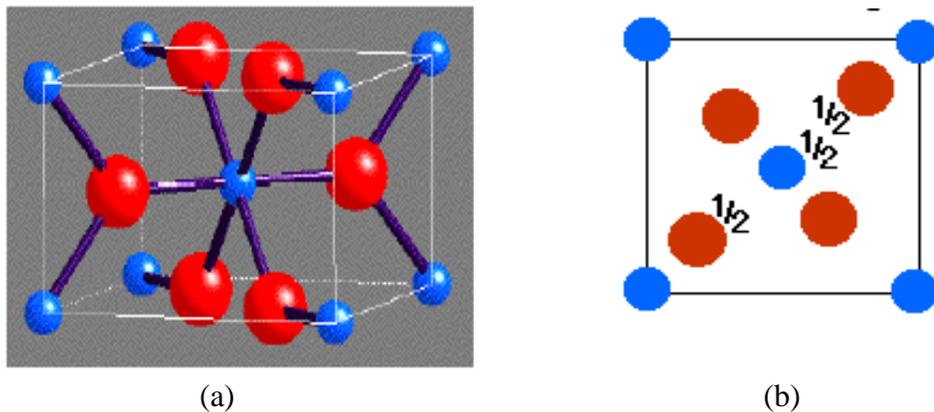


Figura 4.1
 (a) Celda primitiva de rutilo; (b) posiciones de los átomos en la celda unitaria
 (b) (Ti: esferas pequeñas y azules; Oxígeno: esferas grandes y rojas)

En el rutilo cada átomo de Titanio está rodeado de 8 átomos de oxígeno, formando un entorno octaédrico alrededor del metal. A su vez, cada átomo de oxígeno está unido a 3 átomos de Titanio. El rutilo es una de las formas polimórficas del TiO_2 y además la más común; las otras formas son la anastasa y la brookita.

Los parámetros estructurales del rutilo han sido determinados por Abrahams y Bernstein⁽⁹⁷⁾ empleando la técnica de difracción de Rayos X. La distorsión de los ejes del octaedro es gobernada por el parámetro interno u , el cociente c/a y por a ; de ésta forma se han podido establecer dos tipos de enlace Ti-O: los dos enlaces apicales del octaedro y los cuatro enlaces ecuatoriales. Los resultados experimentales indican que los enlaces apicales presentan una ligera elongación (aproximadamente de un 2%) respecto a los enlaces ecuatoriales. Algunos parámetros experimentales de a , c/a y u se muestran en la Tabla 4.1.

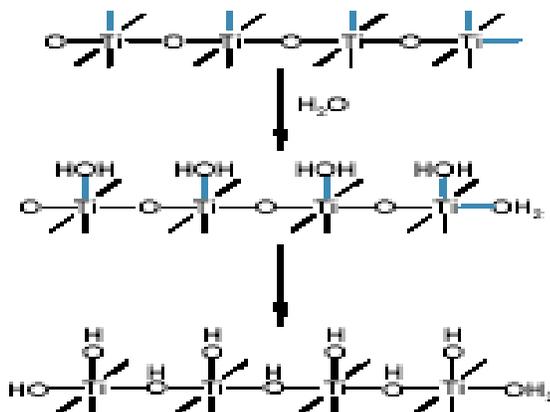
Tabla 4.1: Parámetros experimentales para la forma polimórfica rutilo del TiO_2

$a/\text{Å}$	c/a	u
4.5936	0.6441	0.3048

La estructura electrónica del TiO_2 ha sido elucidada a través de varias técnicas como espectroscopia de fotoemisión de rayos X⁽⁹⁸⁾ y espectroscopia fotoelectrónica resonante⁽⁹⁹⁾ entre otras. Igualmente se ha podido obtener la estructura de bandas por diferentes métodos de cálculo que van desde Hückel extendido hasta el método muffin-tin-LMTO y LDA usando pseudopotenciales. En todos los casos se ha podido constatar que el rutilo es un semiconductor⁽¹⁰⁰⁾ con una banda de valencia formada principalmente de estados de O 2p hibridizado con Ti 3d; el ancho de ésta banda es de 5.7 eV. Experimentalmente ha sido observado un gap de 3 eV y los cálculos LDA dan un valor algo menor que el señalado. La banda de conducción está compuesta principalmente de estados de Ti 3d, con un ancho de 5.6 eV y está dividida en dos grupos de bandas correspondiente a los estados triplemente degenerados t_{2g} (inferior) y doblemente degenerados e_g (superior). Finalmente, la participación de los orbitales d del Ti junto con el análisis de los mapas de densidad electrónica, han llevado a concluir que los enlaces Ti – O tienen un marcado carácter covalente.

El rutilo puede presentar vacancias aniónicas por salida de átomos de oxígeno; la deficiencia de carga negativa, puede ser entonces compensada por la reducción del Ti^{4+} a Ti^{3+} ; por ello a estos óxidos se les llama óxidos reducibles. También son importantes las vacancias catiónicas debidas a la salida de átomos de Titanio.

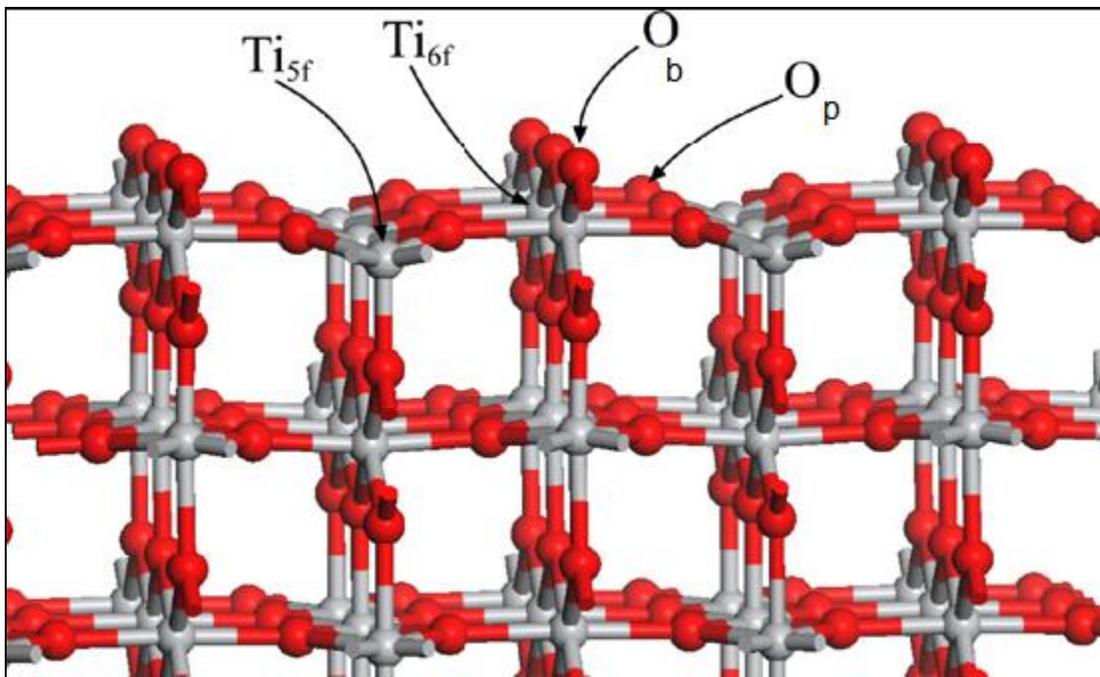
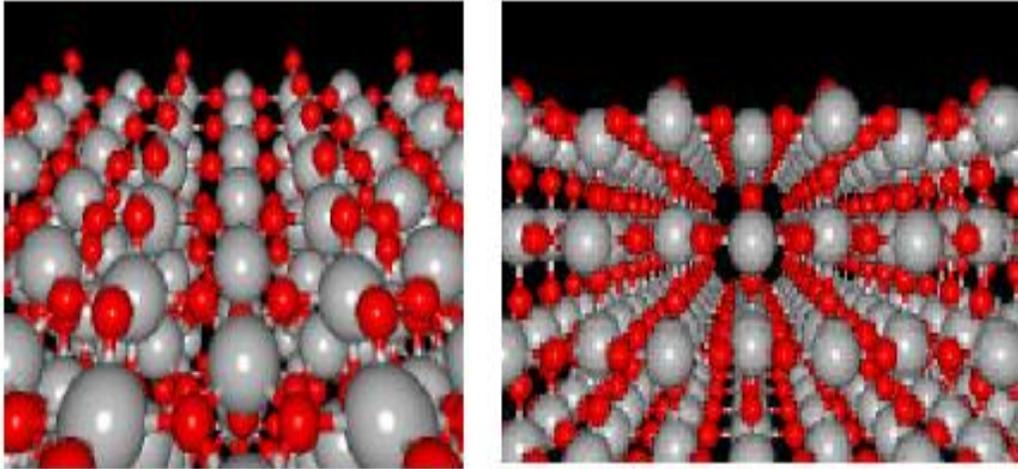
En contacto con el agua se puede producir la quimisorción disociativa de ésta y pueden producirse dos tipos de OH como se muestra en el siguiente esquema:



4.2 Superficies de rutilo

El corte de un sólido, deja siempre expuesto planos superficiales y los átomos contenidos en esos planos presentarán menor coordinación y por tanto mayor reactividad. La superficie [110] es una de las más estables y de las más utilizadas como superficie catalítica, razón por la que ha sido muy estudiada. Una de las principales consecuencias de la formación de una superficie es su relajación, como resultado de lo cual los átomos superficiales cambian sus posiciones, algunos acercándose a la capa siguiente y otros alejándose.

La formación de la superficie [110] deja expuestos en la superficie unos átomos de oxígeno llamados oxígenos en puente; de ésta forma aparecen dos tipos de átomos de oxígenos en las superficies [110]: los oxígenos en puente (Ob) y los oxígenos planares (Op). Igualmente aparecerán Ti con coordinación 5 (Ti_{5f}) y titanios con coordinación 6 (Ti_{6f}). La figura 4.2 muestra la superficie [110], donde se puede observar los dos tipos de oxígeno y de titanio formados.

Figura 4.2. Superficie de TiO₂ fase rutilo (100)

La relajación de la superficie produce una estabilización que disminuye la energía en aproximadamente 2.54 eV por unidad de área, respecto a la superficie no relajada, mientras que la energía de formación de la vacancia de un oxígeno puede oscilar entre 3 y 8 eV en dependencia del estado de espín que deja la salida del átomo.

4.3 De la superficie al cúmulo. Modelación del cúmulo y resultados

Dentro de las diferentes técnicas de modelación de superficies una de las más populares ha sido el modelo de *cúmulo molecular*, su popularidad radica en que es relativamente fácil de modelar y puede ser calculado aplicando los métodos que en Química Cuántica se aplican a moléculas. En este modelo, la superficie es modelada como un sistema molecular finito y se obtiene cuando a la losa de la superficie se le corta una porción simulando a esa superficie.

El modelo de *cúmulo molecular* tiene dos grandes desventajas: es finito y presenta efectos de borde. Para compensar ésta última desventaja, los átomos de los bordes son saturados con hidrógenos ó pseudoátomos ó el cúmulo es embebido en un campo externo que semeje el entorno.

En general, para minimizar estos problemas se han definido algunas reglas que deben tenerse presente cuando se desea generar un modelo apropiado de *cluster molecular* que quede bien conectado con la superficie real. Son estas:

1. El cúmulo deberá ser preferentemente electroneutral.
2. Debe reflejar la estequiometría de la superficie correctamente.
3. Los átomos en la superficie del cristal deben ser equivalentes a los de la superficie del cúmulo excepto en los bordes.
4. La coordinación de los átomos de la superficie del cúmulo, debe ser lo más parecida a la de los átomos superficiales de la superficie real.

Como podemos observar en la figura 4.2, en la superficie [110] de rutilo se pueden observar 3 capas importantes, dos de ella, la que corresponde a los oxígenos en puente y la capa de los oxígenos planares y los Titanios. El fragmento que se muestra en la figura 4.3 asegura un momento dipolar cero en la losa de la superficie de rutilo [110] ⁽¹⁰¹⁾ y fue tomado como punto de partida para construir el cúmulo de nuestra superficie.

Tomando como punto de partida, el fragmento ya señalado y considerando que en nuestros cálculos los oxígenos en puente juegan un rol importante y no deben ser átomos del borde, se extendió con mas átomos la capa superficial. Como se puede apreciar en la figura 4.4 a y b, los átomos de los bordes han sido saturados con hidrógenos, los cuales no están colocados en las posiciones de los átomos del cristal, sino en posiciones

acordes con el tamaño del átomo. Un cúmulo parecido fue probado ya para la adsorción de agua.⁽⁸³⁾

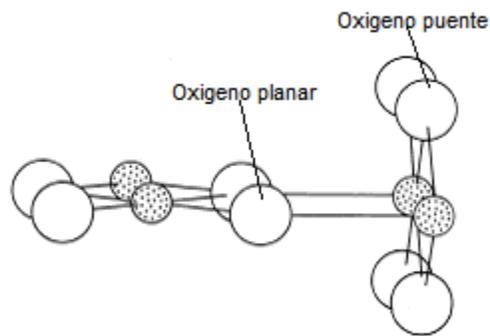
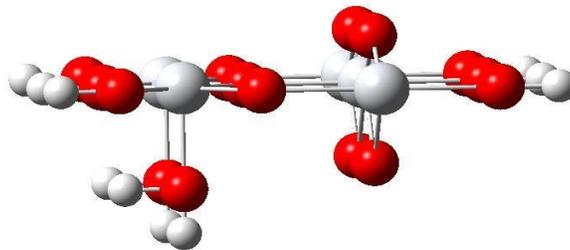


Figura 4.3 Fragmento de una superficie de rutilo [110]

(a)



(b)

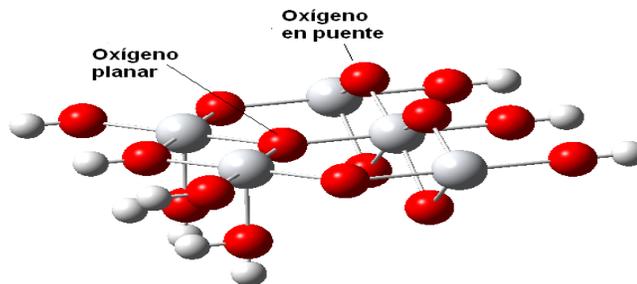


Figura 4.4 Cúmulo de $Ti_5O_{15}H_{10}$ semejando la superficie de rutilo [110] con una vista desde dos ángulos.

Los cálculos fueron realizados con el programa ADF 2007, utilizando una base DZP para los oxígenos y TZP para los Titanios, ambas basadas en funciones STO; como ya se señaló, el potencial de intercambio y correlación fue PW91. Como es conocido, este programa no reporta energías totales, sino las llamadas energías de enlazamiento (bonding energies) ya que efectúa internamente la diferencia entre la energía total y los fragmentos que deben ser definidos y que en este caso corresponden a los átomos que forman el cúmulo.

La superficie presentada en la figura 4.4 fue optimizada para ciertos átomos de la superficie, con el objetivo de obtener un estado más estable. Concretamente se optimizaron los dos oxígenos en puente de la superficie, el Titanio que los une, el oxígeno planar unido a ese Titanio y los Titanio unidos al oxígeno planar. En total se optimizaron 6 átomos.

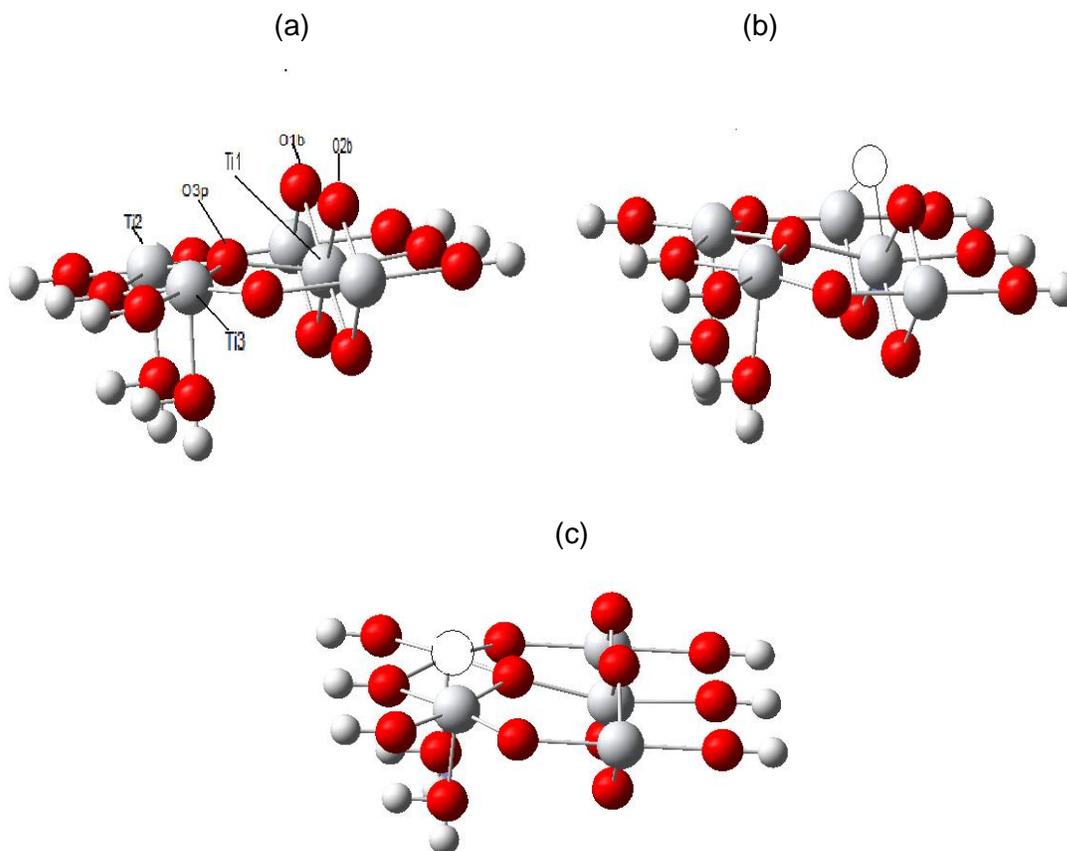


Figura 4.5 Cúmulo de $Ti_5O_{15}H_{10}$ semejando la superficie de rutilo [110] relajado parcialmente; (a) sin vacancia de oxígeno; (b) con vacancia de oxígeno; (c) con vacancia de Ti

La figura 4.5 muestra la estructura ya relajada (a) y se han señalado con flechas los átomos que fueron optimizados. A partir de la estructura relajada, se formó una vacancia y de nuevo se efectuó la optimización del cúmulo (b).

En la tabla 4.2 se presentan los resultados obtenidos para la relajación en la estructura sin y con vacancia de oxígeno. Como se puede observar, los principales cambios fueron observados en la dirección z; la posterior relajación con vacancia no produjo cambios significativos, por lo que solo se muestra la correspondiente al oxígeno.

Tabla 4.2 Parámetros de relajación del cúmulo de $Ti_5O_{15}H_{10}$ semejando la superficie de rutilo [110] sin y con vacancia de oxígeno.

	Estructura relajada			Estructura relajada con vacancia de oxígeno		
	x	y	z	Δx	Δy	Δz
O1b	-0.047	1.778	1.168	-----	-----	-----
O2b	-0.050	-1.773	1.162	-0.02	0.22	0.12
Ti1	0.266	0.001	-0.324	-0.002	-0.17	-0.04
Op	2.132	0.010	0.391	0.01	-0.03	-0.08
Ti3	-3.094	-1.639	0.164	0.008	-0.03	0.02
Ti4	-3.101	1.655	0.159	-0.03	0.03	-0.001

Tabla 4.3 Energías del cúmulo de $Ti_5O_{15}H_{10}$ semejando la superficie de rutilo [110] sin y con vacancia de oxígeno.

Energía /eV	No relajada	Relajada	Relajada con vacancia de O	Relajada con vacancia de Ti
Energía de Enlace	-175.97	-182.19	-162.53	-171.05

Energía de relajación	-6.22
Energía de formación de la vacancia de O	19.66
Energía de formación de la vacancia de Ti	11.14

Desde el punto de vista cualitativo, el *cúmulo molecular* escogido, predijo una estructura relajada más estable y un proceso de formación de las vacancias resultó, como era de esperarse, un proceso que requiere de energía para poderse llevar a cabo, lo cual está acorde con las evidencias experimentales.

4.4 Quimisorción del Au y el Ir sobre el cúmulo de $Ti_5O_{15}H_{10}$ semejando la superficie de rutilo [110]

Partiendo de los cúmulos mostrados en las figuras 4.5 a y b, el paso siguiente fue optimizar la entrada del primer átomo de Au y a continuación del segundo átomo de Au. En estos cálculos y los que siguen en el siguiente capítulo, donde ya aparecen el Au y el Ir se introdujeron los efectos relativistas con optimización únicamente de los átomos de Au ó Au e Ir; para estos átomos, la base utilizada fue QZP, también basada en funciones STO.

La figura 4.6 a y b muestra las geometrías finales obtenidas para la adsorción del uno y dos átomos de Au sobre el cúmulo molecular. Es importante señalar que aunque para la entrada del segundo Au, el átomo fue colocado formando un ángulo de mas de 90° con el primer Au y el Titanio, la geometría final muestra que el Au disminuyó el ángulo para poder enlazarse con el Titanio, formando la especie triangular que se muestra, lo que indica una afinidad muy fuerte entre el Au y el Ti. La distancia Au-Au es de 2.68 en el sistema soportado, el dímero aislado con efectos relativistas es 2.47 y la experimental es 2.48; se puede observar una diferencia de 0.2 de la soportada con respecto a la experimental esto se puede considerar por el efecto de soporte.

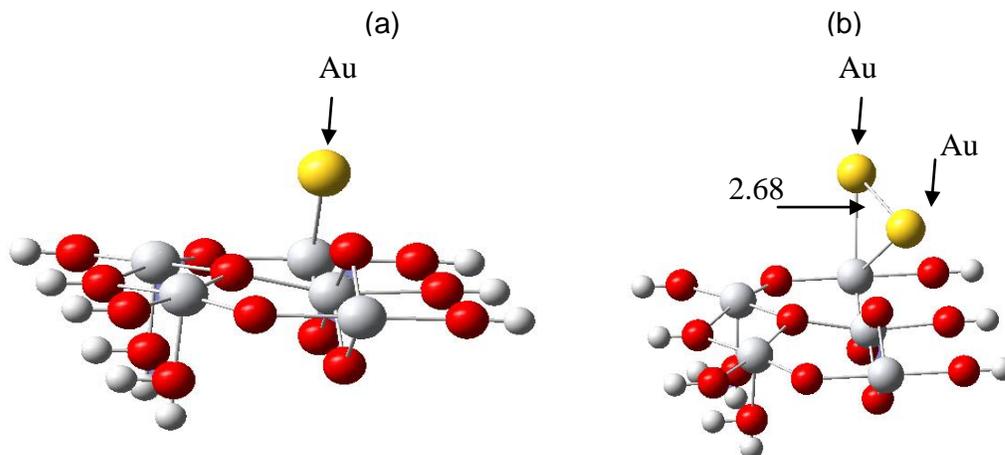


Figura 4.6 Estructuras optimizadas de (a) 1 átomo de Au y (b) el dímero Au_2 , ambos sobre el cúmulo de $Ti_5O_{15}H_{10}$ semejando la superficie de rutilo [110]

La Figura 4.7 (b) muestra las geometrías finales para la entrada del primer átomo a la superficie, en este caso de Iridio y la entrada del segundo átomo, en este caso el átomo de Au. Nótese que en el caso del Ir la entrada se ha modelado la entrada sobre una vacancia de Ti,

La razón por la cual se depositó primero al Ir sobre una vacancia del Ti_{5f} y después al Au de debe a que las evidencias experimentales han señala en primer lugar que el IrO_2 tiene una estructura cristalina semejante a la del TiO_2 ; ello provoca que el Ir interactúe mas favorablemente con el soporte que el Au^{47} y ocupando las posiciones del Ti^{4+} ; además se ha observado que la NP Au-Ir formada presenta una fase de IrO abajo en contacto directo con el soporte y sobre ella crece la fase de Au; y en segundo lugar, la formación de la NP Au-Ir por una vía secuencial depositando primero al Ir resultó tener una actividad catalítica superior que depositando primero al Au. ⁽⁸⁴⁾ En el caso de la distancia Au-Ir en el dímero libre es 2.44 en la soportada se observo un elongación de 0.1 esto es debido al efecto del soporte.

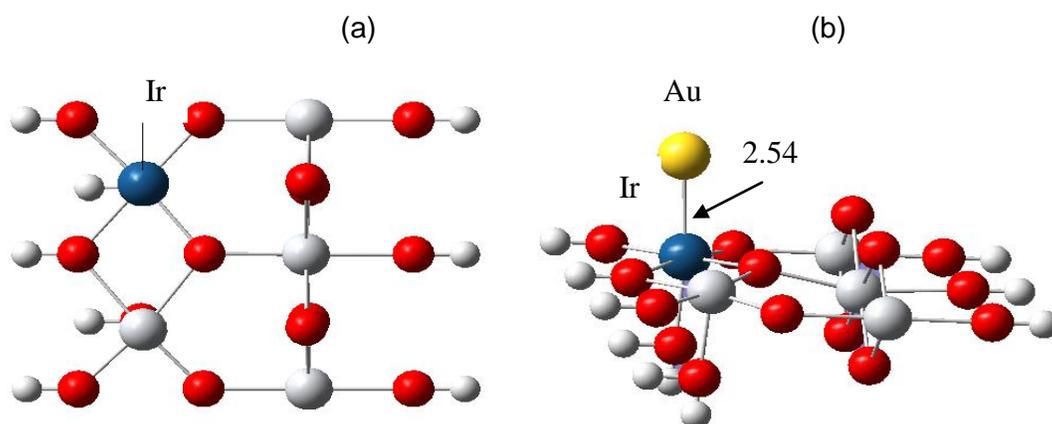


Figura 4.6 Estructuras optimizadas de (a) 1 átomo de Ir y (b) dímero Au-Ir, ambos sobre el cúmulo de $Ti_5O_{15}H_{10}$ semejando la superficie de rutilo [110]

Nótese en la figura mencionada, cómo a diferencia del dímero Au-Au en el cual los dos átomos de Au quedaron coadsorbidos sobre el Ti_{6f} formando un triángulo, en el dímero Au-Ir el Au se mantiene sobre el Ir. La presencia del Ir cambia las condiciones del proceso de quimisorción del segundo Au. Analizando las cargas de Hirshfeld se pudo constatar que mientras la carga del primer Au fue de 0.14, la carga del Ir fue de 0.54. La entrada del segundo Au, encuentra un sitio de Iridio mas desactivado.

Tabla 4.4 Energías de quimisorción del Au, Ir y los dímeros Au-Au y Au-Ir sobre el cúmulo de $Ti_5O_{15}H_{10}$ semejando la superficie de rutilo [110]

Energía /eV	Au/ $Ti_5O_{15}H_{10}$	Ir/ $Ti_5O_{15}H_{10}$	Au2/ $Ti_5O_{15}H_{10}$	Au-Ir/ $Ti_5O_{15}H_{10}$
Energía de Enlace	-164.87	-175.82	-166.74	-177.52

Energía de quimisorción del primer átomo: Au	-2.15
Energía de quimisorción del segundo átomo de Au	-1.69
Energía de quimisorción del primer átomo: Ir	-3.97
Energía de quimisorción del segundo átomo: Au	-1.51

Finalmente, en la tabla 4.4 se relacionan las energías de enlazamiento (EE) reportada por el programa respecto a los fragmentos atómicos, así como las energías de quimisorción del átomo de Au y el átomo de Ir sobre las vacancias respectivas y de formación de los dímeros

De la tabla señalada se puede concluir que la formación secuencial de los dímeros Au-Au y Au-Ir fueron todos procesos altamente favorecidos.

CAPITULO 5

ADSORCION DEL CO Y EL O₂ SOBRE DIMEROS Au-Au Y Au-Ir SOPORTADOS

5.1 Estudio del soporte con interacción del dímero bimetálico Au-Ir

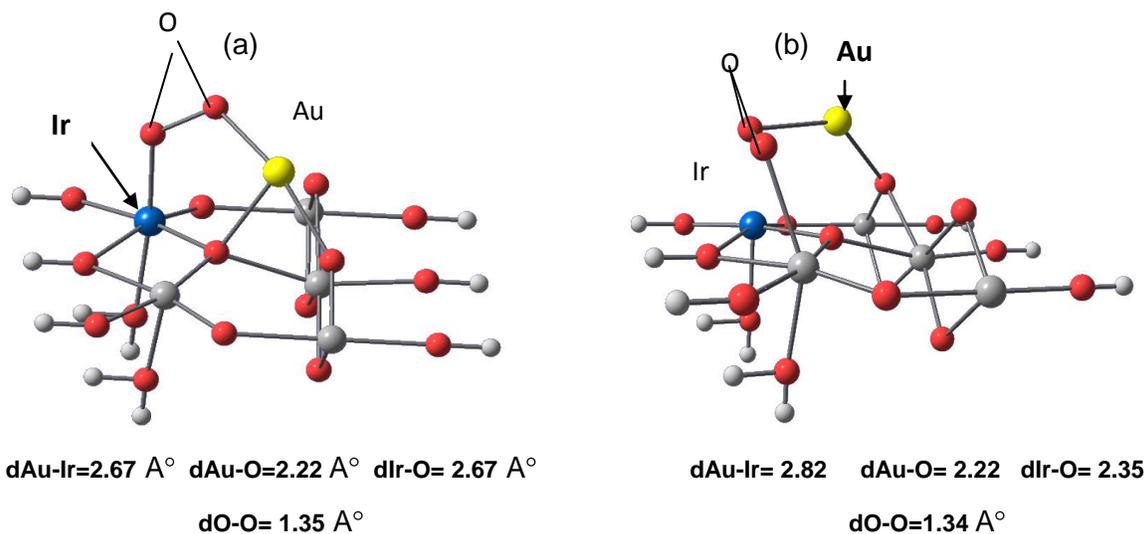
En el capítulo anterior se seleccionó un soporte el cual consta de 20 átomos, se modeló el dímero Au-Au y el dímero Au-Ir se observó que ambos dímeros eran estables cuando se depositaban sobre el soporte.

El objetivo de este capítulo es evaluar la oxidación del CO sobre los dímeros soportados para ello, se probará la posibilidad de que este se pueda llevar a cabo por el mecanismo unimolecular de Eley-Rideal, el cual ya se ha explicado. Lo anterior implica efectuar la siguiente secuencia de cálculos:

- (i) Optimización de la molécula de O₂ sobre Au y sobre Ir.
- (ii) Optimización de la molécula de CO adsorbida por el O₂ en forma lineal para dar paso al mecanismo unimolecular Au y sobre Ir.

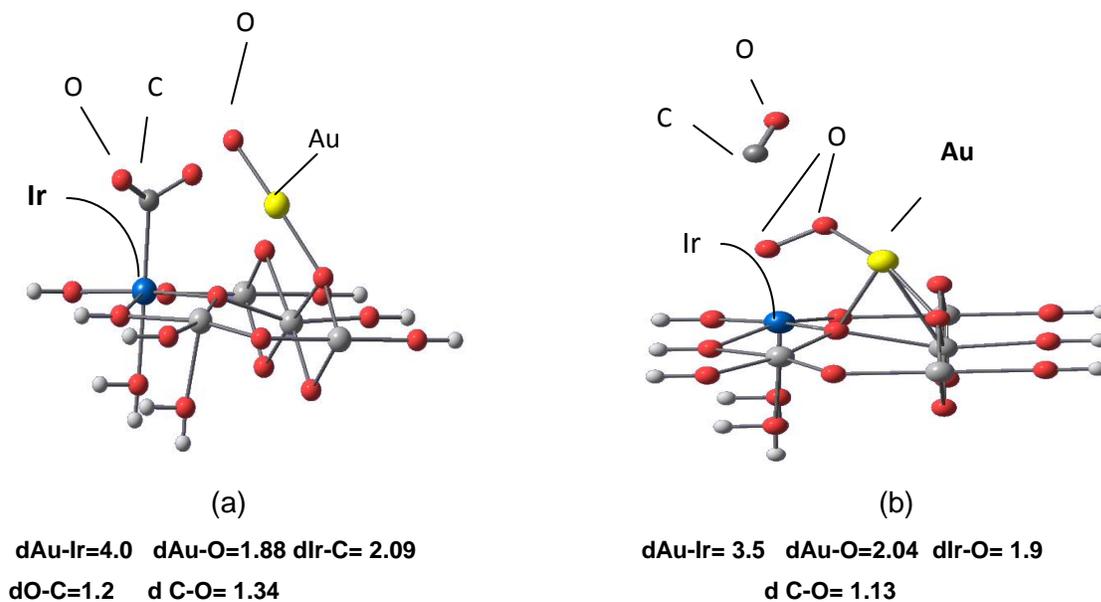
En la Figura 5.1 (a) se presenta la optimización de la geometría para la adsorción O₂ en el dímero Au-Ir entrada por Ir en este se puede observar el alargamiento del enlace (2.67Å) Au-Ir con respecto a la que se observó en el dímero soportado (2.54Å) quedando entre estos dos átomos el O₂; el enlace O-O aumentó con respecto a la experimental que es de 1.21 Å. En la adsorción del O₂ por Au se observa que el enlace Au-Ir se alarga más que en el Ir (2.82Å) y en este caso el O₂ quedó adsorbido solo en el Au con una distancia mayor a la experimental (1.34Å) de igual forma que en la entrada por Ir (b).

Figura 5.1. Adsorción del O₂ (a) sobre el dímero Ir soportado (b) sobre Au.



En la figura 5.2 se presenta la geometría de la oxidación de CO (a) obsérvese cómo el enlace O-O se rompió, dando lugar a la oxidación del CO quedando uno de los átomos de O sobre un Au. En el caso de la entrada por Au la oxidación del CO no se favoreció (b).

En la figura 5.2 se presenta la geometría final para la oxidación del CO sobre el Ir (a) y sobre el Au (b).



En la tabla 5.1 se muestran los resultados obtenidos para la adsorción del O₂ y del CO

Energía /eV	Au-Ir/ Ti ₅ O ₁₅ H ₁₀	O ₂	CO	Au-Ir-O ₂ / Ti ₅ O ₁₅ H ₁₀ (a)	Au-Ir-O ₂ / Ti ₅ O ₁₅ H ₁₀ (b)	Au-Ir-O ₂ -CO/ Ti ₅ O ₁₅ H ₁₀ (a)	Au-Ir-O ₂ -CO/ Ti ₅ O ₁₅ H ₁₀ (b)
Energía de Enlace	-177.51	-9.53	-14.72	-188.64	-187.90	-204.50	-203.37

Energía de Adsorción disociativa	
Au-Ir-O ₂ /Ti ₅ O ₁₅ H ₁₀ (a)	-1.6
Au-Ir-O ₂ /Ti ₅ O ₁₅ H ₁₀ (b)	-0.86
Au-Ir-O ₂ -CO/Ti ₅ O ₁₅ H ₁₀ (a)	-1.14
Au-Ir-O ₂ -CO/Ti ₅ O ₁₅ H ₁₀ (b)	-0.75

En la tabla 5.1 se muestra la energía de adsorción para el dímero Au-Ir soportado con la adsorción del O₂ y CO; (a) presenta una energía de adsorción más favorable que para el caso (b) en todos los casos tanto para el O₂ como para el CO. En el caso de la adsorción por el átomo de Ir (a) se observó que la oxidación del CO se puede llevar a cabo. En la Tabla 5.2 se muestran las cargas de Hirshfeld; puede observarse que la carga del Ir siempre se muestra positiva y se va desactivando. La carga del Au también se muestra positiva aunque, para el dímero es negativa. La transferencia de carga hacia la molécula de oxígeno se comparte entre el Au y el Ir.

Tabla 5.2 se muestran las cargas de Hirshfeld

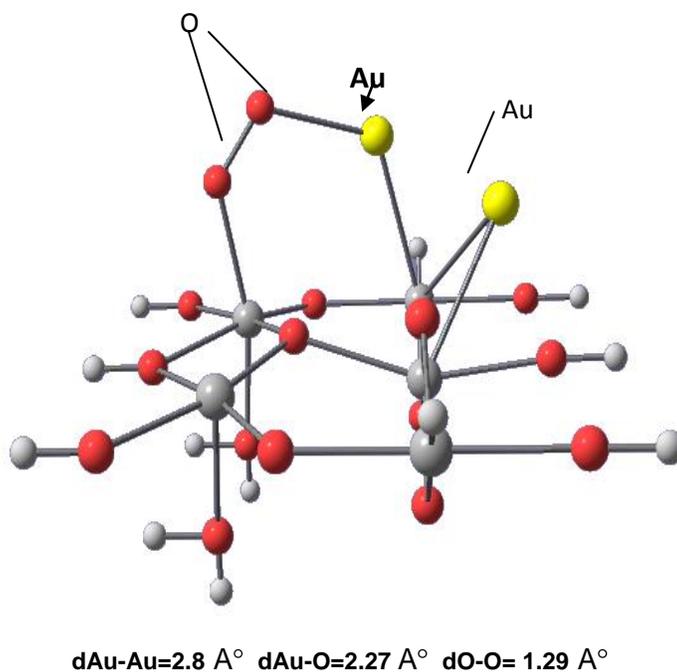
Cluster	CARGAS					
	q(Ir)	q(Au)	q(O1)	q(O2)	q(C)	q(O)
SOPORTE + Ir	0.54	-	-	-	-	-
SOPORTE + Ir+Au	0.42	-0.07	-	-	-	-
SOPORTE + Ir+Au+O ₂ (a)	0.45	0.32	-0.15	-0.08	-	-
SOPORTE + Ir+Au+O ₂ (b)	0.40	0.33	-0.12	-0.05		
SOPORTE + Ir+Au+O ₂ +CO (a)	0.43	0.31	-0.17	-0.04	0.09	-0.21
SOPORTE + Ir+Au+O ₂ +CO (b)	0.46	0.33	-0.13	-0.07	0.04	-0.09

5.2 Estudio del soporte con interacción del dímero bimetálico Au-Au

Siguiendo la misma metodología para el caso del Au-Ir el primer paso será la evaluación de la adsorción del O₂ sobre el dímero Au-Au soportado.

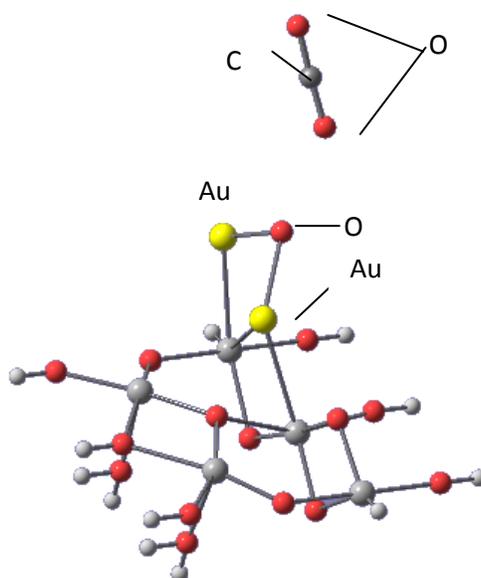
En la Figura 5.3 se presenta la optimización de la geometría para la adsorción O₂ en el dímero Au-Au observar el alargamiento del enlace (2.8Å) Au-Au con respecto a la que se observó en el dímero soportado (2.68Å); el enlace O-O aumento con respecto a la experimental que es de 1.21 Å.

Figura 5.3. Adsorción del O₂ sobre Au.



En la figura 5.4 se presenta la geometría de la oxidación de CO obsérvese cómo el enlace O-O se rompió, dando lugar a la oxidación del CO quedando uno de los átomos de O sobre un Au.

En la figura 5.4 se presenta la geometría final para la oxidación del CO



$$d\text{Au-Au}=2.77 \quad d\text{Au-O}=1.94 \quad \text{O-C}= 1.15 \quad d\text{C-O}= 1.17$$

En la tabla 5.2 se muestran los resultados obtenidos para la adsorción del O₂ y del CO

Energía /eV	Au-Au/ Ti ₅ O ₁₅ H ₁₀	O ₂	CO	Au-Au-O ₂ / Ti ₅ O ₁₅ H ₁₀	Au-Au-O ₂ -CO/ Ti ₅ O ₁₅ H ₁₀
Energía de Enlace	-166.74	-9.53	-14.72	-177.37	-193.57

Energía de Adsorción disociativa	
Au-Au-O ₂ /Ti ₅ O ₁₅ H ₁₀	-1.1
Au-Ir-O ₂ -CO/Ti ₅ O ₁₅ H ₁₀ (b)	-1.48

En la tabla 5.2 se muestra la energía de adsorción para el dímero Au-Au soportado con la adsorción del O₂ y CO; la energía de adsorción que se muestra es favorable para ambos casos.

En la tabla 5.3 se muestran las cargas de Hirshfeld; puede observarse que la carga del Au siempre se muestra positiva y va aumentando tanto para la adsorción del O₂ y CO.

Tabla 5.3 se muestran las cargas de Hirshfeld

Cluster	CARGAS					
DIMEROS	q(Au)	q(Au)	q(O1)	q(O2)	q(C)	q(O)
SOPORTE + Au	0.13	-	-	-	-	-
SOPORTE + Au+Au	0.16	0.22	-	-	-	-
SOPORTE + Au+O ₂	0.28	0.33	-0.08	-0.06	-	-
SOPORTE+Au+Au+O ₂ +CO	0.29	0.18	-0.08	-0.14	0.08	-0.14

Se puede concluir que, para los dímeros soportados la oxidación del CO se favorece en los sitios donde las cargas se muestran positivas. Este es un estudio exploratorio para realizar futuras investigaciones donde se hará un crecimiento del soporte y de la nanopartícula. Con esta investigación se pueden predecir posibles sitios de actividad para la Oxidación del CO

CONCLUSIONES

- El estudio de la adsorción de O_2 sobre dímeros aniónicos, catiónicos y neutros de Au-M para $M = Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, Au$ permitió concluir que:
 - (i) la activación del sitio del Au es un factor importante en este proceso y ello podría estar relacionado con la carga del sitio activo que favorecería la adsorción disociativa del O_2 .
 - (ii) Algunos dímeros presentaron EE negativa en todos los estados de carga (anión, catión y neutro), siendo los más relevantes con $M = Ag, Cu, Ir, Pd$ y Au ; otros presentan la EE negativa en sus formas cargadas (aniónica y catiónica), siendo los más relevantes con $M = Pt$ y Fe y en otros donde $M = Os$ y Rh , se favoreció más la forma aniónica.
- El estudio de la adsorción del CO sobre dímeros aniónicos, catiónicos y neutros de Au-M permitió concluir que la adsorción del CO no es favorecida sobre el átomo de Au en los sistemas bimetálicos, pero que los dímeros neutros la adsorción de este es favorecida sobre el M.
-
- La formación del CO_2 solo se observa sobre los dímeros bimetálicos sobre M llevándonos a la conclusión que para los otros sistemas tal vez es más favorecido el mecanismo bimolecular
- El modelo del *cúmulo molecular* aunque presenta limitaciones, puede dar información importante acerca de los procesos de quimisorción sobre superficies, si este cúmulo seleccionado de forma correcta.
- La quimisorción del Au sobre un cúmulo molecular semejando una superficie [110] de rutilo en un sitio correspondiente a una vacancia de oxígeno en puente es un proceso altamente favorecido.

CONCLUSIONES

- La quimisorción de un segundo átomo de Au sobre un cúmulo molecular semejando una superficie [110] de rutilo para formar un dímero de Au₂ tiende a formar una estructura triangular donde ambos átomos de Au están coadsorbidos sobre un átomo de Titanio, lo cual indica que los átomos de Au presentan además una elevada afinidad por los Titanios.
- La formación de CO₂ por un mecanismo unimolecular, en el cual sobre el O₂ adsorbido se puede adsorber el CO, es un proceso altamente favorecido para sistemas Au-Ir.
- Para sistemas Au-Au la formación del CO₂ por una vía unimolecular se ve favorecida.

Referencias

- [1] IPCC de las Naciones Unidas, ISBN 92-9169-319-7, (2005)
- [2] Página web: <http://Nanoparticulas2000www.euroresidentes.com/futuro/nanotecnologia-/diccionario/nanoparticulas.htm>
- [3] Página web: http://nano.gov_applications/products in National Nanotechnology Initiative
- [4] G. I. Panov, *CATTECH*, **4**, 18 (2000)
- [5] P. Forzatti, *Appl. Catal. A. General*, **222**, (2001)
- [6] H. Topsøe, B. S. Clausen, F. E. Massoth, *Hydrotreating Catalysis*, Science and Technology, Springer, Berlin, (1996)
- [7] M. Iwamoto, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **130**, 23 (2000)
- [8] Página web: www./Nanotecnología/Nanocatalizadores revolucionando la cinética química.htm
- [9] M. Haruta, N. Yamada, N. Kobayashi, T. Ijima, *S.J Catal.* **115**, 301 (1989)
- [10] Página web: <http://es.encyclopedia.msn.com/encyclopedia-761579307>
- [11] K. Tanaka, T. Hayashi, M. Haruta, *Interf. Sci. Material Interconnection*, JIMIS--8 547 (1996)
- [12] T. Kobayashi, M. Haruta, S. Tsubota, H. Sano, *Sensors and Actuators*, **222**, (1990)
- [13] S. Tsubota, M. Haruta, T. Kobayashi, A. Ueda, Y. Nakahara, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **63**, 695 (1991)
- [14] M. Okumura, K. Tanaka, A. Ueda, M. Haruta, *Solid State Ionics*, **95**, 143 (1997)
- [15] M. Okumura, S. Tsubota, M. Iwamoto, M. Haruta, *Chem. Lett.*, **315**, (1998)
- [16] M. Shibata, N. Kuwata, T. Masumoto, H. Kimura, *Chem. Lett.*, **1605**, (1985)
- [17] Y. Yuan, A. P. Kozlova, K. Asakura, H. Wan, K. Tsai, Y. Iwasawa, *J. Catal.*, **170**, 191 (1997)
- [18] M. Okumura, M. Haruta, *Chem. Lett.*, **396**, (2000)
- [19] M. Haruta, *Catalys Today*, **36**, **153**, (1997)
- [20] T. Akita, P. Lu, S. Ichikawa, K. Tanaka, *Surf. Interface Anal.*, **31**, 73 (2001)

- [21] R. Zanella, L. Delanoy, C. Louis, *Applied Catalysis A. General*, **291**, 62 (2005)
- [22] G. C. Bond, D. T. Thompson, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **41**, 319 (1999)
- [23] G. C. Bond, D. T. Thompson, *Gold Bull.* **33**, 41 (2000)
- [24] G. J. Hutchings, *Gold Bull.*, **29**, 123 (1996)
- [25] N. Lopez, J. K. Norskov, T. V. W. Janssens, A. Puig-Molina, A. Claussen, B. S. Grundwaldt, *J. Catal.*, **225**, 86 (2004)
- [26] X. Bokhimi, R. Zanella, *J. Phys. Chem.*, **111**, 2525 (2007)
- [27] M. Haruta *Cattech*, **6**, (2002)
- [28] J. Guzman, B. C. Gates, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 7659 (2002)
- [29] C. E. Larson, T. H. Baum, R. L. Jackson, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 266 (1987)
- [30] R. Zanella, S. Giorgio, C. R. Henry, Louis, *J. Phys. Chem. B* **106**, 7634 (2002)
- [31] R. Zanella, S. Giorgio, C. H. Shin, C. R. Henry, Louis, *J. Catal.*, **222**, 357 (2004)
- [32] M. Valden, X. Lai, D. W. Goodman, *Science*, **281**, 1647 (1998)
- [33] M. Mavrikakis, P. Stoltze, J. K. Noskov, *Catal. Letter*, **64**, 101 (2000)
- [34] D. A. H. Cunningham, W. Vogel, H. Kageyama, S. Tsubota, M. Haruta, *J. Catal.*, **177**, 1 (1998)
- [35] Y. Lizuka, T. Tode, T. Takao, K. Yatsu, T. Takeuchi, S. Tsubota, M. J. Haruta, *J. Catal.*, **187**, 50 (1999)
- [36] M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M. J. Genet, B. J. Delmon, *J. Catal.*, **144**, 175 (1993)
- [37] C. Ruggiero, P. Hollins, *Surf. Sci.*, **583**, 377 (1997)
- [38] M. Haruta, *Gold Bulletin*, **37**, 1 (2004)
- [39] W. T. Wallace, R. L. Whetten, *J. Phys. Chem.*, **B104**, 10964 (2000)
- [40] K. M. Date, M. Haruta, *Surf. Sci.*, **L475**, 486 (2001)
- [41] Masatake Haruta Research Institute for Green Technology National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

- [42] A. Sandoval. Tesis en preparación de nanopartículas de oro”. Dirigida por R. Zanella (2006)
- [43] W. Ming-Li, C. Dong-Hwang, H. Ting-Chia, *Chem. Mater.*, **13**, 599 (2001)
- [44] K. Nakaga, N. Ikenaga, Y. Teng, T. Kobayashi, T. Suzuki, *Appl. Cat. A*, **180**, 183 (1999)
- [45] J. H. Sinfelt, G. H. Via, *J. Catal.*, **56**, 1 (1979)
- [46] M. Okumura, *J. Catal.*, **208**, 485 (2002)
- [47] T. Akita, M. Okumura, K. Tanaka, S. M. Tsubota, M. Haruta, *J. Electron Microscopy*, **52**, 119 (2003)
- [48] Z. Liu, J. Jenkins, D. A. King, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 156102 (2004)
- [49] V. E. Henrich, P. A. Cox, *The Surface Science of Metal Oxides*, Cambridge University Press, 1994
- [50] T. Pabisiak, A. Kiejna, *Solid State Communications*, **144**, 324 (2007)
- [51] P. Haowei, *Physics Letters A*, (2007)
- [52] R. Zanella, S. Giorgio, *J. Catal. Today* 107-108; 768-777 (2005)
- [53] H. Hakkinen, U. Landman, *American Chemical Society*, (2001)
- [54] M. Ramamoorthy, D. Vanderbilt, R. D. King, *Phys. Rev.*, **B49**, 16721 (1994)
- [55] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, **B136**, 864 (1964) y el teorema de Kohn y Sham
- [56] P. Hohenberg, W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.*, **140**, A1133 (1965)
- [57] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.*, **140**, A1133 (1965)
- [58] O. Gunnarsson I. Lundquist, *Phys. Rev.*, **B10**, 1319 (1974)
- [59] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can J. Phys.*, **58**, 1200 (1980)
- [60] J. Perdew, *Phys. Rev.*, **B33**, 8822 (1986)
- [61] A. D. Becke, *Phys. Rev.*, **A38**, 3098 (1988)
- [62] J. Perdew, *Electronic Structure of Solides*, (1991)
- [63] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev.*, **B37**, 785 (1988)

- [64] J. C. Slate, *Phys. Rev.*, **36**, 57 (1930)
- [65] S. F. Boys, *Proc. Roy. Soc.*, **A200**, 542 (1950)
- [66] W. J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **51**, 2657 (1969)
- [67] J. B. Collins, P. V. R. Schleyer, J. S. Binkley, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **64**, 5142 (1976)
- [68] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, **82**, 270 (1985)
- [69] W. R. Wadt, P. J. Hay, *J. Chem. Phys.*, **82**, 284 (1985)
- [70] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, **82**, 299 (1985)
- [71] S. K. Wolff, T. Ziegler, E. V. Lenthe, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.*, **110**, 7689 (1999)
- [72] P. H. T. Philipsen, E. V. Lenthe, J. G. Snijders, E. J. Baerends, *Phys. Rev. B*, **56(20)**, 13556 (1997)
- [73] E. V. Lenthe, A. E. Ehlers, *J. Chem. Phys.*, **110**, 8943 (1999)
- [74] E. V. Lenthe, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.*, **99**, 4597 (1993)
- [75] Gaussian 03, Revision D.01, 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, V. Bakken, 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. J. P. M. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2004)
- [76] ADF 2006 Baerends, E. J.; Berces, A.; Bo, C.; P. M. Boerrigter, L. Deng, R. M. Ellis, D. E. Fen, T. H. Fischer, C. F. Guerra, V. Gisbergen, SJA.; J. A. Groeneveld, O. V. Gritsenko, F. E. Harris, V. D. Hoek, H. Jacobsen, G. V. Kessel, F. Kootstra, E. V. Lenthe, V. V. P. Osinga, P. H. T. Philipsen, c. Pye, W. Ravenek, P. Ros, P. R. T. Schipper, Schereckenbach, J. G. Snijders, M. Sola, D. Swerhone G. te Velde, P. Vernooijs, L. Versluis, O. Visser, E. V. Wezenbeek, S. K. Wolff, T. K. Woo, T. Ziegler, www.scm.com (b) F. C. Guerra, J. G. Snijders, G. Velde, E. J. Baerends, *Theor. Chem Acc.* **99**, 391.

- [77] H. Hakkinen, U. Landman, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 9704 (2001)
- [78] H. Hakkinen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **11**, 42 (2003)
- [79] A. Sanchez, S. Abbet, U. Heiz, W. D. Scheneider, H. Hakkinen, R. N. Baenett, U. Landman, *J. Phys. Chem. A*, **103**, 9573 (1999)
- [80] G. Herzberg, K. P. Huber, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, (IV) Constants of Diatomic Molecules, Van Nostrand (1979)
- [81] J. Ho, K. M. Ervin, W. C. Lineberg, *J. Chem. Phys.*, **93**, 6987 (1990)
- [82] AIP Handbook, 3ed. Mc. Graw Hill: NY (1872)
- [83] R. A. Evarestov, T. Bredow, K. Jug, *Φυσικα τββερπογο τερα*, **43**, 1702 (2001)
- [84] Tesis Preparación de nanopartículas de Ir–Au soportadas sobre TiO₂; Caracterización y propiedades catalíticas en la oxidación del CO Huberto Israel Ramirez R. Asesorada por: Dr. Rodolfo Zanella Specia
- [85] Salamanca-Buentello, F. D. L. Persdad, E. B. Court, D. K. Martin, A. S. Daar, A. Singer, *Nanotechnology and the developing world*. Public Library of Science Medicine, 2(4), 22 (2005)
- [86] A. I. Miller in *It Must Beautiful: Great Equations of Modern Science*, Granta Books, London, 80 (2002)
- [87] P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc.*, **A117**, 610 (1928)
- [88] P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc.*, **A126**, 360 (1930)
- [89] K. Tanaka, T. Hayashi, M. Haruta, *Interf. Sci. Material Interconnection*, *Proc. JIMIS-8*, Jpn. Inst. Metals., 547 (1996)
- [90] M. Haruta, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, **7**, 163 (2004)
- [91] M. Haruta, *Gold. Bull.*, 37(1-2), 27 (2004)
- [92] H. Liu, A. I. Kozlov, A. P. Koslova, T. Shido, K. Asakura, Y. Isawa, *J. Catal.*, **185**, 252 (1999)
- [93] A. Ricca, Ch. Jr. Bauschilcher, *J. Phys. Chem.*, **99**, 9003 (1995)
- [94] P. E. M. Siegbahn, R. H. Cabtree, *J. Ame. Chem. Soc.*, **119**, 3103 (1997)
- [95] S. Gonzlez, C. Sousa, F. Illas, **531**, 39 (2003)

- [96] J. Gomes, F. Illas, B. Silvi, **388**, 132 (2004)
- [97] C. Abrahams, J. L. Bernstein *J. Chem. Phys.* **55**, 3206 (1971)
- [98] W. Göpel, J. A. Anderson, D. Frankel, M. Jaehning, K. Phillips, J. A. Schäfer, -
G. Rucker, *Surf. Sci.*, **139**, 333 (1984)
- [99] Z. Zhang, S. P. Jeng, V. E. Heinrich, *Phys. Rev.*, **B43**, 12004 (1991)
- [100] K. M. Glassford, J. M. Chelikowsky, *Phys. Rev.*, **46**, 1284 (1992)
- [101] C. Pisani Quantum Mechanics ab initio calculation of the properties of crystalline materials, Ed. C. Pisani Lectura notes in Chemistry, Springer Berlin Heidelberg.