



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

---

---

**FACULTADA DE ESTUDIOS SUPERIORES CUATITLAN**

**NUCLEACIÓN Y ACTIVIDAD CATALÍTICA DE  
CUMULOS DE ORO SOPORTADOS SOBRE TiO<sub>2</sub>: UN  
ESTUDIO DFT DE NANOCATÁLISIS.**

**T E S I S**

**PARA OBTENER EL TITULO DE:**

**Q U I M I C O**

**PRESENTA:**

**JESUS DARIO CARBAJAL CRUZ**

**ASESOR: DRA. ESTHER AGACINO VALDES**

**CUATITLÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO 2013**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.



**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN  
UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR  
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES**

FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES CUAUTITLÁN

**ASUNTO: VOTO APROBATORIO**



**DRA. SUEMI RODRÍGUEZ ROMO  
DIRECTORA DE LA FES CUAUTITLÁN  
PRESENTE**

**ATN: L.A. ARACELI HERRERA HERNÁNDEZ**  
Jefa del Departamento de Exámenes  
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el Art. 28 del Reglamento de Exámenes Profesionales nos permitimos comunicar a usted que revisamos la: **TESIS**

**“Nucleación y actividad catalítica de cúmulos de oro soportados sobre TiO<sub>2</sub>, un estudio DFT de nanocatalisis”**

Que presenta el pasante: **Jesús Dario Carbajal Cruz**

Con número de cuenta: **09808753-6** para obtener el Título de: **Químico**

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el **EXAMEN PROFESIONAL** correspondiente, otorgamos nuestro **VOTO APROBATORIO**.

**ATENTAMENTE**

**“POR MI RAZA HABLARA EL ESPÍRITU”**

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 08 de enero de 2013.

**PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO**

	<b>NOMBRE</b>	<b>FIRMA</b>
<b>PRESIDENTE</b>	Dra. Ana Leticia Fernández Osorio	
<b>VOCAL</b>	M. en C. Marina Lucia Morales Galicia	
<b>SECRETARIO</b>	Dra. Esther Agacino Valdes	
<b>1er SUPLENTE</b>	Dra. Yolanda Marina Vargas Rodríguez	
<b>2do SUPLENTE</b>	Dr. Juan Manuel Aceves Hernández	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 120).

HHA/pm

# Agradecimientos

A dios, por darme la vida, por darme la oportunidad de terminar este proyecto, por darme la fuerza para superar las dificultades que se presentaron durante el camino.

A mis padres que con sus sacrificios y desvelos me han ayudado a seguir subiendo peldaños en mi vida y por toda la confianza depositada en mi.

A mi papá Darío Melecio Carbajal por todas las enseñanzas y las habilidades que me ha enseñado, y la gran paciencia que me tiene.

A mi mamá María Trinidad Cruz por enseñarme la importancia del trabajo y todos sus esfuerzos hechos para sacarnos adelante.

A mi hermana Anadilia (beta) por el gran apoyo y todas las correcciones que me hace y en especial por la gran amistad.

A mi hermano José Alberto (pepe) por la gran amistad y la constante competencia que me ayuda a ser mejor.

A toda mi familia, tíos, tías, primos y primas por todo lo que me han brindado.

A mi Asesora la Dra. Esther Agacino Valdez por todas sus enseñanzas, paciencia y todo el interés mostrado en este trabajo.

A la UNAM por todo lo que me ha brindado, en especial la Escuela Nacional Preparatoria No. 4 Vidal Castañeda y Najera y a la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlan. Y a todos mis profesores quienes compartieron sus conocimientos conmigo.

A todos mis amigos y compañeros, el rincón, la banda Pilar, Israel, Roberto y Betel, a las bobas Elizabeth, Angeles, Tania, Abigail y Carmen y a todas las Q Gabriela, Hilda, Isela, Lulu, Mar y sol, Diana y a Vladimir.

Al proyecto universitario de Nanotecnología (PUNTA) por el apoyo a este proyecto.

Y a todos los que me falta poner, porque una lista no me alcanzaría para agradecer.

A todos ustedes de todo corazón muchas gracias por todo.

# Índice General

Introducción

Resumen

Capítulo 1. Antecedentes

1.1 Actividad Catalítica de nanopartículas de oro

1.2 Estudios experimentales y teóricos

1.3 Planteamiento del problema

Capítulo 2. Objetivos

Capítulo 3. Marco Teórico

3.1 El fenómeno de la catálisis

3.2 La catálisis heterogénea

3.3 Predicciones utilizando la Química Teórica

3.3.1 Química teórica y computacional

3.3.2 Teoría de Funcionales de la Densidad

3.3.3 Índices de reactividad

Capítulo 4. Métodos y detalles computacionales

4.1 Detalles computacionales

4.2 Método

4.3 Diseño del soporte TiO<sub>2</sub>

Capítulo 5. Resultados y Discusión

5.1 Nucleación inicial del oro: Geometría, energía y cargas

5.2 Oxidación del CO

Conclusiones

Bibliografía

Anexo A: Hamiltoniano

Glosario

## Introducción

El aumento progresivo de la capacidad del hombre, no solo para conocer la naturaleza y el mundo que le rodea, sino para transformarlo, unido a las necesidades cada vez más crecientes y desproporcionadas de una sociedad basada en el consumo, ha llevado a generar en algunos casos una transformación destructiva del medio ambiente. Por ello, el problema de la conservación y preservación del medio ambiente (flora y fauna) del Planeta, constituye en la actualidad uno de los problemas globales más emergentes que debe enfrentar nuestra generación y las generaciones venideras.

Las fuentes antropogénicas que generan contaminación son: industriales (frigoríficos, mataderos, actividad minera y petrolera), comerciales (envolturas y empaques), agrícolas (agroquímicos), domiciliarias (envases, pañales, restos de jardinería) y fuentes móviles (gases de combustión de vehículos). Las *fuentes de emisión de contaminantes* pueden ser de origen físico o geográfico y van destinadas a contaminar al aire, al agua o el suelo.

Particularmente, la contaminación del aire se produce como consecuencia de la emisión de sustancias tóxicas a la atmósfera, las cuales no solo afectan de forma directa el normal desarrollo de la flora, la fauna y la salud del hombre, sino que pueden afectar de forma indirecta, al producir cambios climáticos dañinos, como el calentamiento global y el debilitamiento de la capa de ozono.

Dentro de las fuentes de contaminación del aire se encuentra la quema de combustibles fósiles para la producción de energía eléctrica, los procesos industriales y los gases que emergen del escape de los automóviles. Las emisiones anuales de contaminantes en nuestro país superan los 16 millones de toneladas, de las cuales el 65% es de origen vehicular.

Uno de los gases liberados a la atmósfera es el CO, un gas incoloro, inodoro y venenoso, que proviene principalmente de la combustión incompleta de los combustibles fósiles en los motores de los automóviles. La peligrosidad del CO es alta, ya que interfiere en el transporte de oxígeno en la sangre pues al ser inhalado se coordina fácilmente al Fe<sup>+2</sup> de la hemoglobina de la sangre y desplaza al oxígeno; de esta forma se transporta menos oxígeno por el torrente sanguíneo, lo cual produce daños en primer lugar, al corazón; la frecuencia de latidos del corazón puede aumentar, en un intento de compensar la falta de oxígeno, provocando desde fatiga y dolores de cabeza hasta serios daños como enfermedades cardiovasculares o incluso la muerte; también puede afectar la función cerebral.

Aunque la solución más satisfactoria, a largo plazo, para reducir la contaminación del aire es el reemplazo de los combustibles fósiles como fuente de energía por otras fuentes alternativas (sol, agua, viento, biomasa e H<sub>2</sub>) y la sustitución de los motores de combustión interna por otros motores basados por ejemplo en la electricidad, **la solución transitoria más efectiva ha sido el diseño de prototipos de convertidores catalíticos.**

Los convertidores catalíticos están constituidos de una malla cerámica de canales longitudinales revestidos de metales nobles, que son la parte activa del convertidor; los metales más usados son el platino, paladio y el rodio; los convertidores catalíticos están situados en el escape de los coches antes del silenciador.

Cuando los gases tóxicos, producto de la combustión incompleta de las gasolinas o el diésel, son generados, éstos antes de ser expulsados, se adsorben sobre los metales nobles, propiciándose reacciones que tienden a convertirlos en otras sustancias no contaminantes o menos contaminantes:

- Los hidrocarburos (HC) y el monóxido de carbono (CO) son convertidos en dióxido de carbono y vapor de agua.
- Los óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) son disociados en Nitrógeno molecular (N<sub>2</sub>), y oxígeno (O<sub>2</sub>), principales constituyentes del aire.

Aunque en el ámbito internacional, el uso masivo de convertidores catalíticos en vehículos se inició desde 1975, en México se comercializaron los primeros autos con este dispositivo en el año 1991. En la actualidad, dado que el diseño y principio de operación de los convertidores catalíticos, resultan sensibles a las condiciones de mantenimiento inadecuadas del motor, existe el Programa Integral de Reducción de Emisiones Contaminantes (PIREC), para fomentar la sustitución de los convertidores catalíticos dañados y el mantenimiento del motor de los vehículos. Este programa, unido al Programa de Verificación Vehicular ha permitido observar una tendencia a la baja en los niveles de contaminación, particularmente en la Ciudad de México y zonas aledañas.

Sin embargo, una de las limitaciones de los convertidores catalíticos está en la temperatura a la cual se producen las reacciones que transforman los gases contaminantes, la cual debe ser mayor a 500°C; por tanto una temperatura menor, produce un funcionamiento poco efectivo, lo cual ocurre en los primeros momentos de movimiento del automóvil, donde también se emiten gases contaminantes.

Sin embargo, gracias a la nanotecnología, esta limitante a futuro lo dejará de ser cuando los primeros convertidores catalíticos basados en nanocatalizadores sean comercializados.

En la década de los 80's Haruta descubrió que pequeñas partículas de oro, soportadas preferiblemente sobre un óxido metálico reductibles podían catalizar la oxidación del CO, incluso a **temperatura ambiente** comenzó a conectar nanocatálisis con medio ambiente.

El uso de los nanocatalizadores, ha abierto nuevas posibilidades de uso para los convertidores catalíticos, mejorando su eficiencia a temperaturas cercanas a la ambiente y ampliando sus aplicaciones al abatimiento de los gases contaminantes que emergen de los procesos que se desarrollan en la industria, o para elaborar filtros que purifiquen el aire en espacios cerrados. Así, uno de los retos de la nanocatálisis es el desarrollo de nanocatalizadores de bajo costo y con una vida útil larga; además, donde la parte activa (nanopartículas) sea muy selectiva en su función catalítica y la parte no activa, le confiera una gran estabilidad a la parte activa.

En general, los nanocatalizadores pueden ser empleados en tecnología no sólo para el control de emisiones y contaminación, sino que puede utilizarse en diversos procesos químicos; por ejemplo, producción de hidrógeno limpio para la emergente tecnología del hidrógeno, celdas de combustibles y sensores; para detectar gases venenosos e inflamables o sustancias en solución.

Pero el mayor motivo de las investigaciones que alrededor de la nanocatálisis se están desarrollando en el mundo van dirigidas a su aplicación para la limpieza del aire, concretamente para eliminar no sólo el monóxido de carbono, sino también trazas de compuestos orgánicos volátiles y ozono, en ambientes cerrados como oficinas, hospitales, submarinos o naves espaciales en misiones largas. Particularmente, los nanocatalizadores basados en oro, son materiales prometedores.

Un nanocatalizador de oro con actividad catalítica a baja temperatura hacia la oxidación del monóxido de carbono, podría ser capaz de combatir los problemas de emisión en la puesta en marcha en frío y la eliminación de óxidos de nitrógeno en los motores a gasolina y diésel.

Y precisamente, en nuestro grupo de trabajo, hemos estudiado los primeros momentos en la formación de una nanopartícula de oro soportada y su selectividad hacia la oxidación del monóxido de carbono, a nivel de química teórica, donde pretendemos aportar conocimiento de los aspectos estructurales, energéticos y de actividad catalítica, con el propósito de contribuir a mejorar la *parte activa* de los futuros convertidores catalíticos que se desarrollen y comercialicen.



# Capítulo 1. Antecedentes

## 1.1 Actividad Catalítica de nanopartículas de oro

Hasta un pasado reciente, el oro como material en bruto despertaba un escaso interés en aplicaciones comerciales, debido a su naturaleza inerte y por estar en el grupo de los llamados metales nobles, esto es, muy resistente a la oxidación y a la corrosión. Lo anterior provocaba, que las oportunidades de abrir nuevos campos de desarrollo con este elemento como base fueran limitadas. Esta percepción cambió sensiblemente cuando fueron preparadas las primeras nanopartículas (NPs) de oro y se encontró que entre otras múltiples aplicaciones, estas NP's eran catalizadores excepcionalmente activos, especialmente por su capacidad de catalizar reacciones a temperaturas bajas y ambiente, muchas de ellas relacionadas con el control de emisiones de gases contaminantes.

En los trabajos de Haruta M. [1-4] sobre la oxidación del CO a bajas temperaturas, el estudio de las propiedades catalíticas de las NP's de este metal ha atraído mucha atención en los últimos años, lo cual se refleja en el número de patentes relativas a nuevos nanocatalizadores basados en oro, las cuales se han triplicado durante la última década. Particularmente la reacción de oxidación del CO tiene una gran importancia, por ser el CO, como ya se señaló anteriormente, uno de los principales contaminantes del aire, al liberarse del escape de los automóviles.

Haruta M. [5] reportó, tres factores que influyen en la actividad catalítica de las nanopartículas de oro:

- Los métodos de preparación.
- La mayor dispersión de la NP de oro en el soporte, lo cual aumenta el número de sitios activos.
- El soporte, que en estos sistemas tiene un papel activo al favorecer la transferencia de carga y activación de los sitios catalíticos en la NP.

Cuando el oro se deposita sobre ciertos óxidos metálicos, por ejemplo, óxidos de metales de transición, con electrones de valencia de tipo *d* [6], se obtienen partículas semiesféricas ultra finas con diámetros menores de 5 nm; estas pequeñas nanopartículas exhiben una actividad catalítica sorprendentemente alta y/o selectividad en reacciones como la descomposición de aminas y compuestos orgánicos halogenados, la reducción de óxidos de nitrógeno y la combustión de CO e hidrocarburos saturados, entre otras. Aunque la presencia de pequeñas nanopartículas, obviamente incrementa el área de contacto y por lo tanto el número de sitios activos y con ello la actividad catalítica, la comprensión de cómo el tamaño a escala nanométrica, la estructura y la composición, produce una actividad catalítica excepcional, continúa bajo estudio ya que se considera por muchos autores, que el área superficial no es la única razón para el uso exitoso de las NPs de

oro en catálisis heterogénea. En ese sentido, se han sugerido otros factores como por ejemplo, la existencia de importantes procesos de transferencia de carga entre las NPs de oro y el soporte [7], la existencia de efectos de tensión en el soporte [8], los efectos cuánticos del tamaño [9-11], los estados de oxidación [12-23] y la baja coordinación [9, 24-29] de los átomos de oro en los sitios activos.

Particularmente, el último efecto señalado es muy importante porque permite entender por qué la actividad catalítica está relacionada más con el tamaño de la NP que con el área superficial generada. Janssens T.V.W. et al. [29], López N. et al. [27, 30] estudiaron la actividad catalítica de NPs Au soportadas, con métodos teóricos, encontraron una correlación entre las energías de enlace del O<sub>2</sub>, O y CO con los átomos de oro y el número de coordinación de estos átomos de oro. Las NPs soportadas tienen un número relativamente alto de átomos de oro con baja coordinación, que están localizados en los bordes y las esquinas; así, cuando el tamaño de la partícula disminuye a 4 nm o menos, aunque los bordes cambian ligeramente, el número de esquinas se incrementa significativamente y aumenta la actividad catalítica; las esquinas de sitios de Au interactúan muy favorablemente con las moléculas de CO y O<sub>2</sub>, a través de una muy pequeña barrera de activación, por lo que la reacción de oxidación del CO puede ocurrir a bajas temperaturas. Estas observaciones han sido apoyadas con evidencia experimental [31-34]. Particularmente, los sistemas catalíticos formados por NPs de oro soportadas sobre óxido de titanio (Au/TiO<sub>2</sub>), un óxido reducible, han demostrado una actividad catalítica muy importante para la oxidación del CO a bajas temperaturas [35-39].

## 1.2 Estudios experimentales y teóricos sobre el proceso de nucleación

Uno de los desafíos más importantes en el camino de la nanocatálisis, es la preparación de estos catalizadores con máximo control sobre la composición, estructura y estabilidad [40]. Así, la cuestión acerca de cómo lograr que estas NPs Au una vez adsorbidas sobre el soporte, sean estables y mantengan su tamaño, así como la vía más óptima de efectuar la deposición, se han convertido en algunos de los objetivos de mayor interés en las investigaciones en catálisis heterogénea. Con el fin de encontrar respuesta a este propósito, se han realizado varios estudios experimentales y teóricos acerca del proceso de nucleación.

Usando microscopía electrónica de barrido por efecto túnel a vacío ultra elevado (UHV-STM), pudieron visualizarse cúmulos positivos de oro, Au<sub>n</sub><sup>+</sup> (n=1-8), los cuales fueron depositados sobre TiO<sub>2</sub> (1x1) tetragonal (rutilo), y de esta forma el tamaño y la forma de estos nanocúmulos, así como los sitios de absorción y su distribución fueron caracterizados [41]; para Au<sub>1</sub><sup>+</sup> las observaciones indican que los monómeros de oro tienen alta movilidad en la superficie del rutilo, lo cual favorece su agregación en un cúmulo ya crecido; al depositar el Au<sub>2</sub><sup>+</sup>, la imagen del UHV-STM sugiere que los dos átomos de oro se adsorben en forma extendida sobre la superficie, manteniendo su enlace Au-Au, y anclados a los sitios de Titanio con número de coordinación 5 (Ti<sub>5c</sub>), con una distancia promedio de 1.6 Å de la superficie. Mientras que la mayoría de los cúmulos Au<sub>3</sub>, Au<sub>5</sub>

y Au<sub>6</sub> al igual que el Au<sub>2</sub>, son adsorbidos sobre los sitios Ti<sub>5c</sub>, los cúmulos de Au<sub>4</sub> y Au<sub>7</sub> se localizaron sobre la hilera de oxígenos-puente. Por su parte, los cúmulos de Au<sub>3</sub>, Au<sub>4</sub>, Au<sub>5</sub>, Au<sub>6</sub>, Au<sub>7</sub> y Au<sub>8</sub> exhibieron una distancia promedio similar de 1.5 Å, 1.7 Å, 2.6 ± 0.6 Å, 2.3 ± 0.7 Å, 2.8 ± 0.7 Å, 2.7 ± 0.9 Å respectivamente. La mayor distancia en los cúmulos de Au<sub>5</sub>, Au<sub>6</sub>, Au<sub>7</sub> y Au<sub>8</sub> sugiere que estos al depositarse, adoptan una estructura tridimensional en dos capas. Particularmente en el Au<sub>4</sub>, la geometría tiene forma de dos lóbulos y el centro de los 2 lóbulos separados por 7.0 Å, está situado como se comentó sobre la hilera de oxígenos-puente. Una imagen de STM de Au<sub>8</sub> muestran que un pequeño porcentaje (<5%) de los conglomerados depositados se disocian a pares de dos lóbulos de Au<sub>4</sub>. Con base en los resultados descritos, se sugiere que (i) la nucleación del oro de n = 2 a n = 8, adicionando los átomos de Au de uno en uno producen estados agregados, es decir, pequeños cúmulos de Au<sub>n</sub> con una *movilidad muy limitada* y por tanto, anclados a la superficie, con lo que podemos concluir que se produjo un proceso de quimisorción; (ii) la transición de 2D a 3D ocurre en n = 5 para cúmulos de oro neutro, indicando que el quinto átomo de oro no es necesario para lograr una *máxima ligadura con la superficie*, y por tanto se acomoda en la segunda capa del cúmulo, generando la estructura 3D; (iii) el cúmulo de oro adsorbido a la superficie adopta una estructura diferente a la correspondiente en fase gas, por lo que en este caso, hay un efecto importante del soporte, probablemente de transferencia de carga como en su momento señaló Haruta M. (iv) el efecto de la transferencia de carga entre los átomos de la superficie del soporte y los átomos de oro de la superficie del cúmulo presentando baja coordinación, se produce a través de las ligaduras surgidas entre ambos [42,43].

Por otra parte, las investigaciones acerca del papel del soporte, han permitido concluir que los defectos de la superficie pueden ser importantes en la adsorción de los cúmulos de oro, su estructura electrónica, actividad catalítica y estabilidad [44,45,46]; estos estudios han revelado que (i) en el sistema Au/TiO<sub>2</sub> la nucleación de los cúmulos de oro ocurren predominantemente en las vacancias de oxígeno, lo cual explica que los átomos de oro interactúen más fuerte con los oxígenos en puente y con el titanio de coordinación 5; (ii) en la nucleación inicial, los primeros cuatro átomos de Au interactúan con los átomos del soporte formando una única capa atómica y por lo tanto, una estructura 2D [47, 48, 49, 50]. Como se sabe una controversia similar sobre la transición de la estructura de 2D a 3D en cúmulos Au<sub>n</sub> en fase de gas, subsiste; este debate se ha motivado por la pequeña diferencia entre las energías de nucleación (menor al error TFD) entre el estado basal y otros estados energéticos de los isómeros; el debate es engrandecido por los pocos reportes experimentales existentes debido a las dificultades experimentales de lograr estos cúmulos con técnicas accesibles. Como es conocido, esta transición está relacionada con el fuerte efecto relativista que presenta el oro, lo cual reduce la diferencia de energía entre los orbitales s/d y consecuentemente induce una hibridación de los orbitales 5d- 6d[51]; de esta manera varios estudios teóricos con diferentes niveles de teoría han reportado la transición 2D - 3D en los cúmulos de Au<sub>n</sub> en fase gas para valores de n = 5 [52], n = 6 [53], n = 7 [54] y n = 11 [55].

Considerando las ideas anteriores, el tema relacionado con el proceso de nucleación inicial de cúmulos oro soportados, es una línea de investigación que algunos grupos han seguido y como resultado de la cual, los primeros estudios teóricos y experimentales han sido ya reportados. Usando la teoría de funcionales de la densidad (TFD), y una interesante estrategia de cálculo Zhang C.H. et al [56] realizaron el estudio de la nucleación inicial de los pequeños cúmulos de  $Au_n$  de  $n=1$  a 11; los autores depositaron los átomos de Au de uno en uno, consecutivamente, sobre la superficie de  $CeO_2$  (111) y después de cada deposición efectuaron una optimización del agregado formado; con esta estrategia, la geometría, estabilidad y cargas atómicas de los cúmulos de oro formados y los posibles patrones nucleación morfológica fueron discutidos.

Recientemente, Himeno H. et al [57] reportaron la preparación estequiométrica ( $Ti_nO_{2n+x}^+$ , para  $x=0$ ) y la no estequiométrica ( $Ti_nO_{2n+x}^+$ ) de cúmulos de cationes de óxido de titanio, considerando  $n=1-22$  en la fase gaseosa, por el método de ablación laser en presencia de oxígeno en gas He; los autores concluyeron que el contenido de átomos oxígeno en los cúmulos de óxido de titanio dependía fuertemente de la presión del oxígeno; sobre los cúmulos de óxido de titanio, fueron depositados cúmulos de oro,  $Au_m$  (para  $m=1-4$ ), para obtener cúmulos  $Au_mTi_nO_{2n+x}^+$ . La reactividad de los cúmulos de oro-óxido de titanio con CO se examinó para diversos valores de  $m$ ,  $n$  y  $x$ , por espectrometría de masa, y los resultados experimentales fueron relacionados con estudios de funcionales de la densidad. Los autores encontraron (i) Una transferencia electrónica de  $Au_m$  a  $Ti_nO_{2n+x}^+$ ; (ii) La mayor reactividad cuando  $Au_m$  ( $m=1-3$ ) está sobre el óxido de titanio estequiométrico ( $x=0$ ); (iii) Una gran reactividad cuando  $Au_2$  está sobre un óxido de titanio rico en oxígeno ( $x=1$ ); (iv) La reactividad está relacionada con la estructura geométrica de  $Au_mTi_nO_{2n+x}^+$ .

Más recientemente, ha sido preparado un catalizador constituido por NPs Au soportadas sobre nanoesferas de  $TiO_2$  por un método de reducción en solución *in situ* [58]; el catalizador fue caracterizado por difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) y determinación de adsorción – desorción de  $N_2$ ; las pruebas preliminares han demostrado que este catalizador muestra una gran actividad para la conversión de CO incluso a temperatura ambiente (conversión del 78% a 20°C) en comparación con el  $TiO_2$  inicial. De acuerdo con los autores el mejor desempeño del catalizador es debido a una interacción de tipo sinérgica entre los poros de las nanoesferas de  $TiO_2$  y las NPs Au.

Estos dos últimos reportes descritos podrían estar mostrando una nueva tendencia en los nanocatalizadores donde ambos, el metal y el soporte son NPs.

#### **1.4 Planteamiento del problema**

Considerando las ideas anteriormente mencionadas, en este trabajo pretendemos estudiar, con apoyo de la teoría de funcionales de la densidad (TFD), (i) la estabilidad y geometría de cúmulos de oro sobre un superficie de óxido de titanio, lo cual puede dar información acerca de los primeros momentos de la nucleación de átomos de oro sobre  $\text{TiO}_2$ ; y (ii) La selectividad de este catalizador para la oxidación del CO, los sitios activos del cúmulo de oro y el efecto del soporte.

## Capítulo 2. Objetivos

### 2.1 Objetivo General

Evaluar la estabilidad relativa de cúmulos de  $Au_n$  ( $n=1-8$ ) soportados sobre  $TiO_2$  (110) tipo rutilo, utilizando Teoría de Funcionales de la Densidad (TDF). Estudiar la selectividad y actividad catalítica de  $Au_5/TiO_2$  para la reacción de oxidación del CO de gran importancia para la disminución de los niveles de contaminación del aire.

### 2.2 Objetivos particulares

- Modelar el soporte de  $TiO_2$  (110) y calcular su energía utilizando la TFD.
- Modelar y optimizar el proceso de nucleación inicial, depositando átomos de oro sobre la superficie de  $TiO_2$  (110) de uno en uno, desde  $N = 1$  hasta  $N = 6$ , y calcular su energía, distancias, cargas y orbitales frontera.
- Modelar la reacción de oxidación de CO con TFD sobre diferentes tipos de sitios activos en el cúmulo de  $Au_5/TiO_2$  y calcular su energía, geometría y carga.

### 2.3 Hipótesis

La nucleación de Au sobre una superficie de  $TiO_2$  tipo rutilo, se ve favorecida en las imperfecciones presentes en la superficie de éste, específicamente por las vacancias de oxígeno debido a que el Ti debe completar su coordinación; en esta nucleación, se espera que la transición 2D a 3D de los cúmulos de  $Au_n$  ocurra para valores de  $n$  diferentes que en un cúmulo libre por el efecto del soporte.

La oxidación del CO sobre nanopartículas de oro depositadas sobre  $TiO_2$ , no solo transcurre por un mecanismo bimolecular tipo Langmuir – Hinshelwood como se plantea en la literatura, sino que también está favorecida por el mecanismo unimolecular de tipo Eley-Rideal, ya que debe considerarse la probabilidad de que el CO se adsorba sobre el  $O_2$  ya adsorbido previamente de forma no disociativa.

## Capítulo 3. Marco Teórico

La aplicación de los nanocatalizadores en la industria química proporcionan una gran cantidad de utilidades, pero aún se requiere trabajar en diversas líneas de investigación: (i) La selectividad y actividad de los catalizadores mediante el control y el tamaño de poro y características de las partículas de metal; (ii) la sustitución de metales preciosos por metales baratos; (iii) La búsqueda de soportes más baratos, menos contaminantes y con nuevos mecanismos de interacción con el metal, como por ejemplo, el uso de membranas o superficies tipo panales con celdas; (iv) el estudio de nuevos fenómenos y propiedades derivados del trabajo con materia en nanoescala.

Sin embargo, algunos conceptos y teorías continúan siendo válidos, por lo que en esta sección revisaremos de forma general conceptos derivados del fenómeno de la catálisis y particularmente de la catálisis heterogénea que nos ocupa en este trabajo, así como del formalismo teórico que sustentó nuestros cálculos.

### 3.1 El fenómeno de la catálisis

A principios del siglo XIX, cuando la química apenas comenzaba a despuntar como ciencia, se observó que una gran variedad de reacciones químicas estaban condicionadas a la presencia de pequeñas cantidades de sustancias que en sí mismas no tomaban parte en la reacción. En 1863 J. J. Berzelius dio a conocer estas observaciones a la comunidad científica de la época, atribuyendo su acción a lo que él llamó poder catalítico; así, el fenómeno fue denominado catálisis. La palabra catálisis viene del griego que significa “*una descomposición*” y ha sido usada desde los tiempos de la antigua Grecia.

Aunque el concepto de fuerza catalítica propuesto por Berzelius ha sido descartado, se ha retenido el término catálisis para describir a todos los procesos en los cuales la velocidad de reacción está influida por una sustancia que permanece sin alterarse químicamente; esta sustancia es llamada catalizador.

En 1902 W. Ostwald propone una definición para catalizador: una sustancia que altera la rapidez de una reacción química sin aparecer en los productos finales, definición que excluye el caso de las reacciones autocatalíticas y la selectividad. Por ello consideraremos la definición más aceptada en la actualidad: *un catalizador es una sustancia que acelera y/o orienta una reacción química*. Un catalizador lleva a la reacción por un mecanismo de reacción más rápido que el que tendría lugar en ausencia de este.

La catálisis puede clasificarse de acuerdo a la fase en que se encuentran reactivos y catalizador en catálisis homogénea o heterogénea.

Un tipo especial de catálisis homogénea es el que ocurre en aquellas reacciones químicas que se desarrollan en los organismos vivos; estos catalizadores biológicos son las enzimas y se caracterizan por ser muy eficientes.

En resumen, las características generales y mecanismo de acción de los catalizadores son:

- Un catalizador acelera la reacción al disminuir la energía de activación de la etapa catalítica por debajo de la misma etapa en la reacción no catalítica.
- Un catalizador, puede llevar a la reacción por un mecanismo catalítico, y orientarla hacia la formación de productos específicos, lo cual se conoce como selectividad.
- La posición del equilibrio no es alterada por el catalizador; así, cualquier catalizador que acelere la reacción directa de un sistema hasta el equilibrio, también cataliza la reacción inversa.
- Se requieren pequeñas cantidades de catalizador para formar grandes cantidades de productos.
- En la catálisis enzimática y heterogénea, el catalizador se enlaza a través de ciertos átomos llamados *centros activos*, con al menos uno de los reactivos; el (los) reactivos permanecen anclados al catalizador hasta la formación del (los) productos, después de lo cual estos se liberan, quedando el centro activo de nuevo disponible para combinarse con otro reactivo y producir otro ciclo catalítico.

Por su propiedad de aumentar la rapidez de las reacciones químicas, la mayoría de los procesos químicos a nivel industrial, tienen lugar con la presencia de catalizadores y casi siempre el catalizador se encuentra en diferente fase que los reactivos, por lo que la catálisis es frecuentemente del tipo *heterogénea*.

### **3.2 La catálisis heterogénea**

Como ya se señaló, la catálisis heterogénea es la más común y la de mayor aplicación en la industria; esto se debe principalmente a la facilidad de separación de los productos finales del catalizador.

Los catalizadores heterogéneos pueden ser descritos por dos componentes elementales: la fase activa y la no activa. La fase activa es la directamente responsable de la actividad catalítica; sin embargo, para aumentar la eficiencia y bajar los costos, la fase activa se dispersa sobre un soporte (fase no activa). El soporte es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa y el que permite optimizar sus propiedades catalíticas; este soporte puede ser poroso y por tanto presenta un área superficial específica elevada. Los soportes generalmente



usados en la oxidación del CO son óxidos metálicos y están divididos en reducibles ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) y no reducibles ( $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

El mecanismo general de una catálisis heterogénea como la oxidación del CO, lleva a la reacción por siguientes etapas:

- **Difusión de los reactantes:** gaseosos a la superficie del catalizador.
- **Adsorción reactantes:** gaseosos.
- **Reacción:** sobre la superficie del catalizador.
- **Desorción de los productos.**
- **Difusión de los productos:** de la superficie del catalizador al medio exterior.

Una de las etapas más importantes en la catálisis heterogénea es la etapa de **Adsorción**, en la cual, los reactivos interactúan con los centros activos del catalizador para intentar enlazarse a ellos y quedar anclados; como es conocido, existen dos tipos de adsorción, la física (fisisorción) y la química (quimisorción).

En la adsorción física, las ligaduras formadas entre el adsorbato y el adsorbente y entre los adsorbatos, son ligaduras del tipo Van Der Waals, y por tanto ligaduras débiles, por lo que el reactivo tienen movilidad sobre la superficie y tiende a producir condensaciones esto es, las moléculas del adsorbato se amontonan unas sobre otras, formando varias capas; estas multicapas aumentan con la presión parcial del adsorbato.

En la adsorción química, las ligaduras formadas entre el adsorbato y el adsorbente son de tipo enlace químico y por tanto, ligaduras fuertes. La fortaleza de estas ligaduras está relacionada con una transferencia de carga entre el adsorbato y el adsorbente, lo cual permite el anclaje de la molécula sobre la superficie adsorbente. Es un proceso selectivo, ya que depende de la afinidad entre la molécula y los centros atómicos o centros activos de la superficie adsorbente; en ocasiones puede ser un proceso activado, es decir, puede presentar una barrera de energía de activación ( $E_a$ ).

De esta forma, podemos concluir que la acción química de un catalizador sólido en una catálisis heterogénea depende básicamente de la interacción de la admolécula con los centros activos de ese catalizador. Pero, ¿cómo surgió esta idea de los centros activos?

La *teoría de los centros activos* fue propuesta inicialmente por H. S. Taylor en 1925; quien estableció que una superficie consistía de regiones de átomos con cierta potencialidad para formar enlaces químicos por insuficiente saturación de sus valencias; átomos aislados en picos o bordes de la superficie eran centros mas insaturados que aquellos situados en el orden cristalino normal del sólido, y por consiguiente mas receptivos

a la adsorción de moléculas de sustratos por lo que los calores de adsorción serían mayores. A estos átomos se les llama centros activos.

En la etapa de adsorción, la interacción adsorbato – adsorbente puede llevarse a cabo por dos mecanismos:

- Mecanismo Bimolecular o de Langmuir - Hinshelwood: Dos moléculas de reactivo son adsorbidas en la superficie por diferentes sitios activos, para después producirse la etapa de reacción química. En este caso, cada ciclo catalítico involucra dos centros activos.
- Mecanismo Unimolecular o de Eley-Rideal: una de las moléculas de reactivo es adsorbida por la superficie y la otra molécula reacciona directamente con la ya adsorbida. En este caso, en cada ciclo catalítico solo se ocupa un sitio activo.

El hecho de que el mecanismo sea unimolecular o bimolecular influye en la formulación de la correspondiente ecuación cinética del proceso.

### **3.3 Importancia de la Química Teórica**

Como ya se apuntó, el presente trabajo estudia un proceso catalítico pero con métodos teóricos, por lo que en esta sección hablaremos sobre este campo de trabajo que constituye un complemento importante al trabajo experimental, en la medida en que los datos y evidencias experimentales pueden ser explicados a nivel electrónico, atómico y molecular.

El objetivo de la química teórica es el estudio mediante modelos matemáticos del movimiento y/o interacciones, que involucran electrones, núcleos, átomos, moléculas, macromoléculas y sólidos, así como su conexión con ciertas propiedades y fenómenos.

Dentro de la química teórica, en particular la mecánica cuántica, trata con sistemas que no pertenecen a la experiencia macroscópica corriente. La mecánica cuántica estudia el movimiento de los electrones en diferentes contextos, y por tanto sus conceptos físicos y la formulación matemática suele ser compleja. Aún cuando la mecánica cuántica surgió para ser aplicada a los átomos en su estado base, y en su interacción con la radiación electromagnética para formar estados excitados y explicar así los espectros atómicos, uno de sus más importantes éxitos fue su aplicación para explicar el enlace químico y la formación de una molécula a partir de la unión dos o más átomos. De la aplicación de la mecánica cuántica al estudio del enlace químico surgió la química cuántica, cuyo campo de investigación actual abarca no solo las moléculas sino otras estructuras moleculares como las macromoléculas, las nanoestructuras y los sólidos. El estudio de estos

sistemas ha permitido entender desde mecanismos de reacción hasta la acción de las enzimas, de los fármacos, las bases químicas del daño del DNA y el fenómeno de la catálisis.

En la actualidad, el extraordinario poder computacional de los procesadores modernos permite que los cálculos mecánico cuánticos den resultados precisos en predicciones para muchos sistemas de interés químico. En la medida en que las computadoras han aumentado su capacidad de cálculo, las aplicaciones de la mecánica cuántica a la química han aumentado, y con ello también, la necesidad de todos los químicos de utilizarla para explicar sus resultados experimentales.

Por otra parte, desde un punto de vista fundamental, toda la química es consecuencia de las leyes de la mecánica cuántica; si queremos entender la química a nivel fundamental, es preciso entender el movimiento de los electrones y por tanto, es preciso entender la química cuántica y los conceptos básicos derivados de su formalismo, como por ejemplo, los conceptos de orbital atómico, orbital molecular, espín del electrón, orbitales frontera, cargas atómicas y densidad electrónica entre otros.

### **3.3.1 El formalismo de la Química Cuántica**

La mecánica cuántica proporciona los principios físicos necesarios para tratar el problema teórico de cualquier átomo o molécula. Así, la mayoría de los métodos de cálculo empleados en mecánica cuántica se basan en la solución de la ecuación de Schrödinger,  $\hat{H}\Psi = E\Psi$

Con excepción del átomo de hidrogeno, no existe la solución analítica exacta para cualquier otro sistema atómico o molecular; sin embargo esta dificultad ha llevado a tratar todos los problemas con diversas aproximaciones que caracterizan diferentes niveles de teoría y utilizando métodos numéricos como el método variacional; esta combinación del método variacional y ciertas aproximaciones han permitido reproducir propiedades físicas y magnitudes energéticas con una exactitud menor del 1%.

La mecánica cuántica describe el estado de un sistema dependiente de las coordenadas y el tiempo usando una función de estado (o función de onda)  $\Psi(x, y, z, t)$ , una función que da toda la información sobre el estado del sistema. La función de onda depende de las coordenadas y el tiempo; sin embargo, para el estudio de propiedades y reactividades en química, el tiempo no es una variable a considerar, por trabajar en estos casos en el estado base; por ello, tanto la función de onda como la ecuación de Schrödinger son utilizadas en su forma independiente del tiempo.

El cuadrado de la función de onda representa la densidad de probabilidad de encontrar a los electrones con una cierta energía y momento angular en cierta región dentro del volumen del átomo. Esta

probabilidad puede representarse como sigue, considerando las funciones de onda normalizadas a 1:

$$\int dr_1 dr_2 \dots dr_N |\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)|^2 = 1 \quad (1)$$

En el caso anterior, la función ha sido presentada como dependiente del radio vector  $r_i$  o vector de posición del  $i$ -ésimo electrón, el cual puede relacionarse a través de las coordenadas por la relación:

$$r^2 = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \quad (1a)$$

Con los límites apropiados para la integral de volumen, la ecuación de Schrödinger queda de la siguiente forma:

$$\hat{\mathcal{H}}\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = E\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (2)$$

De particular importancia en la ecuación (2), es el operador energía,  $\hat{\mathcal{H}}$ , llamado operador Hamiltoniano, el cual está formado por términos de energía cinética de los electrones y energía potencial para describir las interacciones electrón-electrón y electrón-núcleo. Detalles adicionales acerca de este concepto, pueden ser consultados en el apéndice A.

El Hamiltoniano para un sistema de  $M$  núcleos y  $N$  electrones se escribe de la forma siguiente forma:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \nabla_{\alpha}^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{r_{\alpha\beta}} \quad (3)$$

Donde:

- $\nabla_{\alpha}^2$  es el laplaciano ( $\nabla^2 = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$ ) respecto a las coordenadas del  $\alpha$ -ésimo núcleo;  $\nabla_i^2$  opera respecto a las coordenadas del  $i$ -ésimo electrón.
- $r_{i\alpha}$  es la distancia entre el  $i$ -ésimo electrón y el  $\alpha$ -ésimo núcleo y  $r_{ij}$  es la distancia entre los electrones  $i$ -ésimo y  $j$ -ésimo.
- $r_{\alpha\beta}$  es la distancia entre los núcleos  $\alpha$ -ésimo y  $\beta$ -ésimo, cuyas cargas nucleares son  $Z_{\alpha}$  y  $Z_{\beta}$  respectivamente; en los dos últimos términos, las sumas corren sobre todos los pares no repetidos.

El operador Hamiltoniano (3) puede escribirse alternativamente en notación de operadores:

$$\hat{H} = \hat{C}_N + \hat{C}_e + \hat{G}_{Ne} + \hat{G}_{ee} + \hat{G}_{NN} \quad (4)$$

cuyos términos son: La energía cinética de los  $M$  núcleos ( $\hat{C}_N$ ), la energía cinética de los  $N$  electrones ( $\hat{C}_e$ ), el potencial atractivo núcleo-electrón ( $\hat{G}_{Ne}$ ), y los potenciales repulsivos electrón-electrón ( $\hat{G}_{ee}$ ) y núcleo-núcleo ( $\hat{G}_{NN}$ ).

### 3.3.2 Teoría de Funcionales de la Densidad

De 1995 a la fecha, la teoría de funcionales de la densidad (TFD) mostró un aumento importante en la popularidad de los cálculos de la química cuántica. La TDF no intenta calcular la función de onda, en su lugar trabaja con la densidad electrónica.

Una ventaja del trabajo con la densidad electrónica es que densidad es una magnitud mucho más simple que la función de onda y por lo tanto más fácil de calcular; mientras la función de onda de un sistema de  $N$  electrones depende de  $3N$  variables, la densidad electrónica sólo depende de 3 variables. La densidad electrónica puede ser particionada y en este sentido permite centrarse sobre ciertas regiones de la molécula.

La TFD se dio a conocer a partir del trabajo de Hohenberg y Kohn (1964) quienes sienta las bases teóricas para reescribir el problema de la ecuación de Schrödinger para un sistema polielectrónico, en términos de la densidad electrónica. Ellos establecieron que la energía y todas las otras propiedades de la molécula en el estado fundamental, están determinadas únicamente por la densidad de probabilidad electrónica  $\rho(r)$ , del estado fundamental. Sin embargo, es con el método propuesto por Kohn y Sham (1965) que los químicos obtuvieron una herramienta para el cálculo de propiedades electrónicas. Las ecuaciones de Kohn y Sham contienen un funcional desconocido, pero utilizando una combinación de perspicacia y acierto se han desarrollado aproximaciones a este funcional que permite cálculos más precisos de las propiedades moleculares.

En la TFD, la densidad electrónica es única para cada estado base de un sistema, determinado por el número de electrones  $N$ , y por el potencial externo  $V_{\text{ext}}$ .

$$\rho(x_1) = N \int ds_1 dx_2 dx_3 \dots dx_N |\psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 \quad (5)$$

Este enunciado se conoce como el primer teorema de Hohenberg y Kohn.

La densidad  $\rho(x_1)$  se integra al número de electrones del sistema y debe cumplirse que:

$$\int dx_1 \rho(x_1) = N \quad (6)$$

Para un sistema de 2 electrones, la probabilidad de hallar dos electrones, simultáneamente en las coordenadas  $r_1$  y  $r_2$ , con los espines  $s_1$  y  $s_2$ , mientras los  $N-2$  electrones se hallan en posiciones arbitrarias, esta dada por:

$$\rho(x_1, x_2) = N(N-1) \int ds_1 ds_2 dx_3 dx_4 \dots dx_N |\psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 \quad (7)$$

Donde  $N(N-1)$  es el número de pares no repetidos.

De esta forma, la energía del estado basal del sistema con  $N$  electrones, sujeto a un potencial externo  $V_{\text{ext}}$  es un funcional cuya variable es la densidad electrónica  $\rho$ , que a su vez es una función de las coordenadas. Esta

energía es variacional pues una densidad aproximada  $\rho'$  determina un único valor de la energía  $E'[\rho']$  (segundo teorema de Hohenberg y Kohn)

$$E'[\rho'] \geq E_0[\rho_0] \quad (8)$$

Donde  $E_0[\rho_0]$  es la energía del estado basal determinada por la densidad exacta del sistema. La igualdad solo se da si se satisface  $\rho' = \rho_0$ .

La energía exacta del sistema es un mínimo (en el sentido variacional), de la función de energía total del sistema:

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] + E_{Ne}[\rho] \quad (9)$$

Donde  $T[\rho] + E_{ee}[\rho]$ , son las contribuciones energéticas debidas al movimiento (funcional de energía cinética) y al potencial de interacción interelectrónica (funcional de energía potencial), y forman parte del funcional de Hohenberg y Kohn,

$$F_{HK} = T[\rho] + E_{ee}[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi \rangle \quad (10)$$

Que no dependen del potencial externo. Por otra parte, el funcional de energía potencial debido a la interacción núcleo-electrón  $E_{Ne}[\rho]$ , es la parte que depende del sistema particular y esta dado por

$$E_{Ne}[\rho] = \int dr \rho(r) V_{Ne}[\rho] \quad (11)$$

El funcional  $E_{ee}[\rho]$  no se desdoble en un término coulombico,  $J[\rho]$ , y un término no clásico  $E_{ncl}[\rho]$ , que contiene los efectos de correlación e intercambio, así como la autointeracción.

$$E_{ee}[\rho] = \frac{1}{2} \int dr_1 dr_2 \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{1,2}} + E_{ncl}[\rho] = J[\rho] + E_{ncl}[\rho] \quad (12)$$

Introduciendo una nueva expresión para el funcional universal, tendremos,

$$F[\rho] = T_S[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (13)$$

El término  $E_{XC}[\rho]$  es el funcional no clásico que corresponde a la energía de intercambio y correlación y a una parte residual de la energía cinética real, no contabilizada por  $T_S$ ,

$$E_{XC}[\rho] = (T[\rho] - T_S[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad (14)$$

Generalmente  $E_{XC}$  se establece como la suma de las contribuciones separadas de un funcional de correlación y un funcional de intercambio

$$E_{XC}[\rho] = E_C[\rho] + E_X[\rho] \quad (15)$$

Ambos pueden ser de dos tipos: los locales, que dependen solo de la densidad electrónica  $\rho$ ; y los corregidos por gradiente (GGA por sus siglas en ingles), que dependen tanto de la densidad  $\rho$ , como de su gradiente  $\nabla\rho$ . Uno de los programas de cómputo que usa TFD es el ADF (Amsterdam Density Funcional) y es el programa que se seleccionó en este trabajo.

### 3.3.3 Índices de reactividad

Las ciencias de la computación otorgan una herramienta muy poderosa a la química teórica, permitiendo predecir y/o simular estructuras o propiedades físicas o químicas de interés. En este sentido la química teórica se apoya en índices que permiten interpretar los resultados de los cálculos de forma directa o procesada y correlacionarlos con las propiedades que se quieren estudiar.

Algunos índices de reactividad son:

- La energía en los orbitales frontera:
  - HOMO que es el orbital molecular ocupado más alto en energía (Highest Occupied Molecular Orbital) y,
  - LUMO que es el orbital molecular desocupado o virtual más bajo en energía (Lowest Unoccupied Molecular Orbital);

Estos orbitales son muy importantes por ser los que toman parte en procesos de ionización y reacción química donde se ve involucrada la molécula.

- Las cargas atómicas, por ejemplo las definidas por Mulliken, Hirschfeld o Lowdin. Este índice es uno de los más importantes y en líneas generales consiste en asignar una carga efectiva a cada átomo, sumando el número de electrones en cada orbital atómico asociado, menos la carga positiva del núcleo.
- El potencial electrostático, que permite estudiar la distribución de la carga en la molécula o el material.
- Potencial de ionización y Afinidad electrónica: Permiten estudiar los procesos de ionización y pueden ser relacionados con la reactividad química.
- Energía de adsorción: Permite estudiar el proceso de adsorción desde el punto de vista energético y que como veremos es de gran utilidad en catálisis.
- Afinidad protónica: Es la energía asociada a la protonación de una molécula y permite estudiar sus propiedades ácido base. Puede ser utilizado como medida de la efectividad de un catalizador ácido base.

En este trabajo se han calculado los orbitales frontera, las cargas de Hirshfeld y la energía de adsorción, como índices de estabilidad y actividad catalítica.

## Capítulo 4. Método y Detalles Computacionales

### 4.1 Detalles computacionales.

Como se señaló en la sección 3.3.2 los cálculos realizados tienen como base la teoría de funcionales de la densidad (TFD). Esta teoría requiere definir el tipo de potencial de intercambio y correlación que será utilizado (ver ecuaciones 14 y 15 del capítulo 3), en este caso se utilizó el potencial Vosko-Wilk-Nusair [60] para la aproximación de la densidad local y para la no local se usó PW91 [61].

En el caso del programa utilizado Amsterdam Density Funcional (ADF)[59], se recomienda dentro de los requerimientos computacionales el uso de un potencial de densidad local (menos costoso computacionalmente) para el proceso de convergencia de la energía y un potencial no local (mas costoso computacionalmente pero mas refinado) para la determinación del valor de la energía.

De acuerdo a la ecuación de Schrödinger  $\hat{H}\Psi=E\Psi$ , todo cálculo en química teórica sugiere que además de definir el nivel de teoría dado por el Hamiltoniano ( $\hat{H}$ ) que en este caso es el funcional de la energía (ecuación 12 del capítulo 3), se define el tipo de función de onda ( $\Psi$ ) a utilizar. En estos cálculos se escogió una función triple- $\zeta$  (TZP).

Las funciones de onda se definen a partir de una función general establecida por Slater en 1930. Estas funciones se llaman orbitales tipo slater (STO slater type orbital). Una base mínima consta de una STO para cada orbital atómico de capa interna y de capa de valencia de cada átomo. Una base doble zeta se obtiene reemplazando cada STO de base mínima por dos STO que difieren en sus exponentes orbitales  $\zeta$ (zeta). Recordando que un STO simple, es una representación precisa de un orbital atómico, el uso de dos STO da mejoras sustanciales. En una base triple zeta se reemplaza cada STO de base mínima por tres STO que difieren en sus exponentes orbitales.

Por otra parte cuando se calculan átomos pesados se requiere de una corrección relativista. Las correcciones relativistas tienen importancia especialmente en los orbitales de valencia de los átomos para generar orbitales híbridos y orbitales moleculares que definen el enlace entre dos o más átomos. Estas afectan la forma y el tamaño de los orbitales atómicos  $s$ ,  $p$ ,  $d$  y  $f$ .

Los efectos relativistas se manifiestan en los átomos con alta carga nuclear efectiva, elementos pesados donde los electrones son obligados a moverse en un espacio cada vez más reducido a medida que aumenta el número atómico, soportando una mayor atracción nuclear, por lo cual su velocidad se incrementa hasta hacerse cercana a la de la velocidad de la luz. En los metales del bloque d, sobre todo en los más pesados hay que tener en cuenta modificaciones de las funciones de onda de los orbitales por efectos relativistas.

Para los elementos del bloque d se tienen dos tipos bien distintos de orbitales de valencia el  $(n-1)d$  y el  $ns$  que están disponibles para formar enlaces y por tanto, resulta útil conocer el alcance máximo de sus electrones con referencia al núcleo atómico; es decir, poder contrastar distancias desde el núcleo a la zona más externa de cada orbital y que a la vez luzca con mayor densidad electrónica. Esto corresponde a la parte radial de la función de onda del orbital considerado para máxima densidad electrónica.

Se puede comprobar, tanto experimentalmente como por cálculos teóricos, que los tamaños de los orbitales  $(n-1)d$  y  $ns$ , son muy diferentes. De hecho, la participación de los orbitales  $3d$  en enlaces covalentes es baja dentro de los elementos de la primera serie de transición, pero se incrementa para los elementos  $4d$  y  $5d$  por lo cual es necesario corregir el momento lineal del electrón de acuerdo a la teoría de la relatividad.



Los cálculos basados en la teoría cuántica relativista muestran que las correcciones relativistas tienen una gran influencia sobre la forma de los orbitales internos de los átomos pesados, esto es, los orbitales de valencia  $s$  y  $p$  se contraen y los orbitales  $d$  y  $f$  tienen pocos lóbulos cerca del núcleo y son mejor apantallados por los orbitales contraídos  $s$  y  $p$  interiores. En nuestros cálculos los efectos relativistas escalares se han tenido en cuenta a través del esquema de aproximación regular de orden cero (Zero Order Regular Approximation: ZORA) [62].

#### 4.2 Método.

La metodología usada se puede definir en los siguientes pasos:

I. Modelar la superficie de  $\text{TiO}_2$  (110) como un cúmulo.

II. Depositar los átomos de oro uno por uno en el cúmulo extendido de rutilo de  $\text{TiO}_2$  (110). Después de la deposición de cada átomo de oro, se hizo una optimización parcial de la geometría involucrando a todos los átomos de Au pero no al cúmulo de rutilo de  $\text{TiO}_2$  (110), cuya geometría fue “congelada” por corresponder a la experimental.

III. Determinar la energía de nucleación del oro en el cúmulo de  $\text{TiO}_2$  utilizando la siguiente ecuación:

$$E_{nucleacion} = - \frac{E_T(\text{Au}_n - \text{TiO}_2) - E_T(\text{Au}_{n-1} - \text{TiO}_2) - E_T(\text{Au})}{N(\text{Au})}$$

Como puede observarse de la ecuación anterior, la energía de nucleación proporciona la energía de enlazamiento del átomo  $n$  de Au al cúmulo  $\text{Au}_{n-1} - \text{TiO}_2$ . El signo negativo de la ecuación indica que la energía de nucleación es positiva (las energías totales ( $E_T$ ) son intrínsecamente negativas); así, a mayor energía de nucleación, más favorecido estará el proceso de entrada del átomo de oro enésimo.

IV. Seleccionar el cúmulo de  $\text{Au}_n - \text{TiO}_2$  como modelo de prueba para estudiar la actividad catalítica de la reacción de oxidación del CO.

V. Modelar la reacción de oxidación del CO en dos etapas:

- Adsorción de la molécula de  $\text{O}_2$  sobre el cúmulo de  $\text{Au}_n/\text{TiO}_2$
- Entrada de la molécula de CO al sistema  **$\text{O}_2(\text{ads}) - \text{Au}_n/\text{TiO}_2$**  a través de un mecanismo unimolecular de Eley Rideal, lo que implica que el carbono del CO se enlazará al átomo de oxígeno más externo en la molécula de  $\text{O}_2(\text{ads})$ . Para evaluar el proceso más favorecido se analizaron energías de adsorción y cargas.

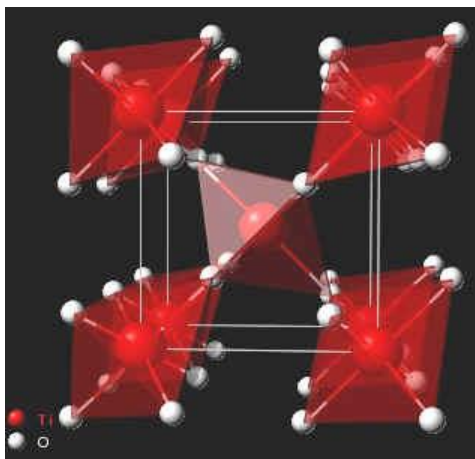
### 4.3 Diseño del soporte TiO<sub>2</sub>

Para diseñar el nanocatalizador Au/TiO<sub>2</sub> se utilizó el método de cúmulos y se modeló primeramente la superficie del soporte de TiO<sub>2</sub>, teniendo presente la información estructural más relevante, esto es, una superficie TiO<sub>2</sub> (110) tipo rutilo.

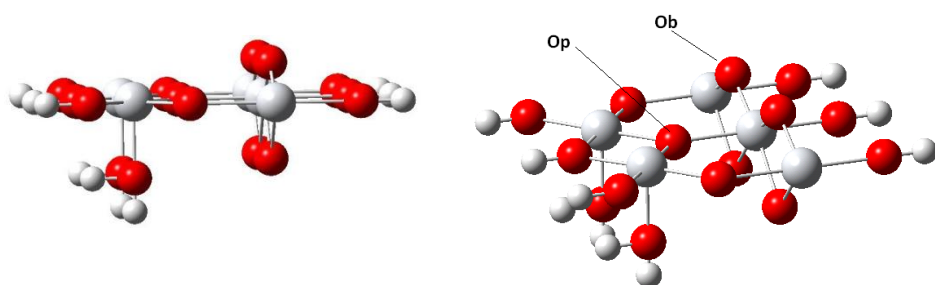
Es sabido que, la estructura cristalina del rutilo de TiO<sub>2</sub> es considerada tetragonal; en la celda unitaria los titanios rodeados de oxígenos formando un octaedro. Esto es con un átomo de titanio en el centro y átomos de oxígeno apicales. Cada átomo de oxígeno es parte de tres octaedros, dos de los cuales son paralelos y el otro gira 90° con respecto a los otros. En la estequiometría de la superficie TiO<sub>2</sub>, la *primera capa* está formada por una hilera de átomos de oxígenos “puente” (Ob<sub>2c</sub>) los cuales están doblemente coordinados entre sí y coordinados por debajo (*segunda capa*), a los átomos de titanio de coordinación 6 (Ti<sub>6c</sub>), en la misma forma que se encuentran en el sólido. En la misma capa de los Ti<sub>6c</sub> hay otro tipo de átomos de Titanio, coordinados con cuatro átomos de oxígeno planares (Op<sub>3c</sub>), y un átomo de oxígeno en puente (*tercera capa*), por lo que presentan coordinación 5 (Ti<sub>5c</sub>). Por tanto, el cúmulo de la superficie de rutilo TiO<sub>2</sub> fue diseñado considerando 3 capas, como se muestra en la figura 1B. La figura 1B se muestra en 2 orientaciones diferentes y aparecen señalizados los oxígenos en puente y planares; nótese que los oxígenos situados en los bordes del cúmulo han sido saturados con hidrógenos, para evitar gradientes de cargas que sobrestimen su reactividad.

Con el fin de minimizar el efecto de borde del cúmulo, el cual puede impactar de forma importante en los oxígenos en puente, a pesar de la presencia de los hidrógenos, fue diseñado otro cúmulo de rutilo TiO<sub>2</sub> (110) más extendido (Figura 1C), agregando una hilera más de oxígenos planares y titanios Ti<sub>5c</sub>. Los sitios de oxígenos en puente son importantes debido a que estudios previos han confirmado que la nucleación del oro ocurre precisamente sobre las vacancias de estos oxígenos [48, 63], que son los defectos más comunes en estas superficies. En la figura 1B aparece señalizada una vacancia de oxígeno en puente que fue utilizada en el presente trabajo como el sitio de entrada del primer átomo de oro.

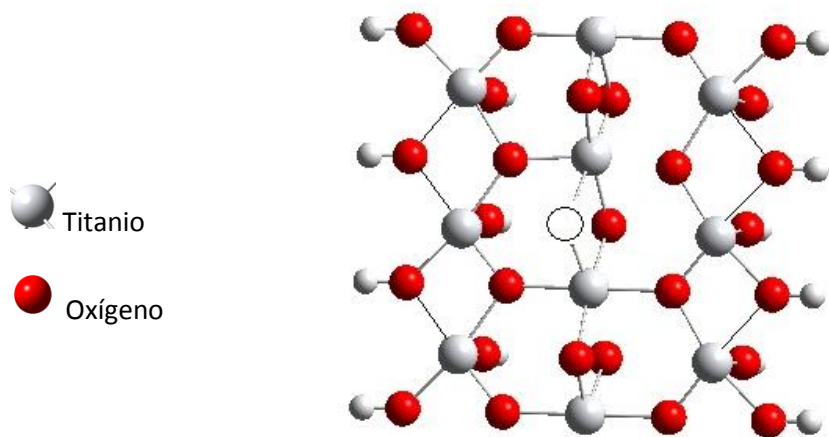
La relajación de una superficie es un evento significativo estructuralmente, ya que al truncar el sólido y formar la superficie, los átomos superficiales quedan con sus valencias no saturadas y con grandes posibilidades potenciales de saturarlas formando enlaces (llamados *dangling bonds*); estos enlaces pueden efectuarse entre los átomos de la superficie o con otras especies que pueden quedar adsorbidas; este evento cambia las posiciones de los átomos de la superficie, respecto de la que tienen en el sólido. En este trabajo, la superficie fue modelada considerando datos experimentales [64] y por tanto, la relajación de la superficie quedó incluida.



(A)



(B)



(C)

**Figura 1.** Representación del cúmulo de rutilo de  $\text{TiO}_2$  (110): (A) se puede ver la red cristalina tetraédrica al igual que la celda unitaria que es con forma octaédrica; (B) Cúmulo pequeño de  $\text{Ti}_5\text{O}_{15}$  en dos vistas (están indicados los oxígenos puente Ob y los oxígenos que están en el plano Op); (C) el cúmulo extendido de  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{27}$  mostrando la vacancia de oxígeno.

En este caso, la relajación de la superficie llevó a considerar en el cúmulo extendido de rutilo (110) ( $\text{TiO}_2$ ), un corrimiento hacia las capas internas del material, tanto de los oxígenos planares ( $-0.27 \text{ \AA}$ ), como de los titanios pentacoordinados,  $\text{Ti}_{5c}$  ( $-0.16 \text{ \AA}$ ), junto con el desplazamiento hacia afuera del  $\text{Ti}_{6c}$  ( $+0.12 \text{ \AA}$ )

Como se puede ver, la modelación de una superficie por el método de cúmulos, no es un proceso trivial y deben seguirse ciertas reglas.

## Capítulo 5. Resultados y Discusión

### 5.1 Nucleación inicial del oro

#### 5.1.1 Efecto Relativista

El efecto relativista: es aplicar la teoría de la relatividad en el cálculo de la función de onda, las correcciones relativistas tienen importancia en los orbitales de valencia de los átomos, para generar orbitales híbridos y orbitales moleculares que definen el enlace entre dos o más átomos

Con el objetivo de evaluar si el efecto relativista en el oro [66] representa una contribución importante en estos sistemas se evaluaron las energías de nucleación y distancias de enlace en los cúmulos de Au/TiO<sub>2</sub>, Au<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> y Au<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>.

La Tabla 1 presenta las energías de nucleación y distancias promedio de enlace Au – Au con y sin efecto relativista utilizando el soporte pequeño (Ti<sub>5</sub>O<sub>15</sub>), y la tabla 2, muestran los mismos parámetros de energía y geometría con y sin efecto relativista pero considerando el soporte extendido (Ti<sub>10</sub>O<sub>27</sub>).

Tabla 1: Energía de nucleación y distancias promedio Au-Au con y sin efecto relativista para Au<sub>N</sub>/Ti<sub>5</sub>O<sub>15</sub>

Efecto/cúmulo	Au		Au <sub>2</sub>		Au <sub>3</sub>	
	Au – Au Distancia promedio	Energía de nucleación/eV	Au – Au Distancia promedio	Energía de nucleación /eV	Au – Au Distancia promedio	Energía de nucleación /eV
Con efecto relativista	---	2.70	2.609	2.57	2.743	2.02
Sin efecto relativista	---	2.62	2.794	2.21	2.812	2.00

Tabla 2: Energía de nucleación y distancias promedio Au-Au con y sin efecto relativista para Au<sub>N</sub>/Ti<sub>10</sub>O<sub>27</sub>

Efecto/cúmulo	Au		Au <sub>2</sub>		Au <sub>3</sub>	
	Au – Au Distancia promedio	Energía de nucleación /eV	Au – Au Distancia promedio	Energía de nucleación /eV	Au – Au Distancia promedio	Energía de nucleación /eV
Con efecto relativista	---	0.75	2.491	1.67	2.603	1.73
Sin efecto relativista	---	3.12	2.486	4.30	2.638	3.00

Tanto para el cúmulo con soporte pequeño (Ti<sub>5</sub>O<sub>15</sub>), como para el soporte extendido (Ti<sub>10</sub>O<sub>27</sub>) se observa un acortamiento en la distancia Au-Au en los cúmulos de Au<sub>2</sub> y Au<sub>3</sub>, cuando se comparan los cálculos no relativistas con los relativistas; sin embargo, en el cúmulo extendido solo en Au<sub>3</sub> se observa el acortamiento; en Au<sub>2</sub> ambas distancias son similares (2.49 Å) y ligeramente superior al correspondiente valor experimental para el cúmulo libre que es de 2.47 Å [67-69]. Lo anterior permite concluir que (i) en cuanto a las distancias de enlace, en el cúmulo pequeño se observa la contribución del efecto relativista en Au<sub>2</sub> y Au<sub>3</sub> y en el cúmulo extendido en Au<sub>3</sub> y (ii) el hecho de que para el soporte extendido, la distancia Au-Au sea ligeramente mayor que el valor experimental para el cúmulo libre, está en consonancia con el hecho de que la adsorción de una

especie sobre la superficie debe debilitar sus enlace internos como resultado de un reforzamiento del enlace especie adsorbida – superficie.

Como es conocido, este comportamiento relativista produce una contracción del orbital 6s del Au, la cual favorece una hibridación de tipo s-d;

En cuanto a las energías, se observa en el cúmulo con soporte pequeño que tanto en el cálculo relativista como en el no relativista, no se ve favorecido el proceso de nucleación, pues la energía disminuye al pasar de Au a Au<sub>3</sub>. Sin embargo, en el cúmulo extendido las energías de nucleación se sobrestiman cuando no se tienen en cuenta el efecto relativista; en cambio, cuando el cálculo es relativista la energía aumenta coherentemente y de forma lenta, con el aumento en el número de átomos.

Lo anterior lleva a considerar que aunque el cúmulo pequeño puede ser un buen modelo, al conjugarse un menor tamaño, lo cual disminuye los tiempos de cómputo, con una descripción aceptable de las distancias Au – Au, no ocurre así con las energías. Por otra parte, en el cúmulo extendido, tanto la descripción de las distancias Au – Au como de las energías de nucleación, produjeron valores más coherentes y fue el cúmulo seleccionado para el estudio del proceso de la nucleación. No obstante, se continuaron realizando los cálculos con el soporte chico para observar la evolución de ambos de forma comparativa.

### 5.1.2 Energías y Geometrías

En la figura 2 se muestran las estructuras optimizadas de Au<sub>n</sub> (para N = 1- 5) depositadas en el soporte extendido de Ti<sub>10</sub>O<sub>27</sub>. Por su parte, la tabla 3 muestran los resultados de las energía de nucleación, tal y como se definió en el capítulo anterior y las distancias promedio de enlace.

En ambos casos y como ya se comentó en el capítulo anterior, el primer átomo de oro fue colocado en una vacancia de oxígeno en puente y como resultado del proceso de optimización, el Au quedó enlazado a dos titanios del tipo Ti<sub>6c</sub>, pero más cerca de uno de ellos, observándose una distancia de 2.11 Å y 1.78 Å respectivamente como puede apreciarse en la Figura 3(A) con mas detalle. La formación de estos dos enlaces con la superficie puede ser la causa de la elevada energía de adsorción para la entrada del primer átomo de oro, como se puede apreciar en la Tabla 3, donde la entrada del primer Au corresponde al mayor valor de energía de nucleación.

Para el dímero, el segundo oro se acercó al primero y la optimización lo situó a una distancia de 2.61 Å en una posición más lejana de la superficie; el primer oro se acerca más a uno de los titanio y se aleja más del otro con distancias de 2.62 Å y 1.74 Å respectivamente y el segundo oro se coordina un Ti<sub>5c</sub> con una distancia de 2.60 Å.

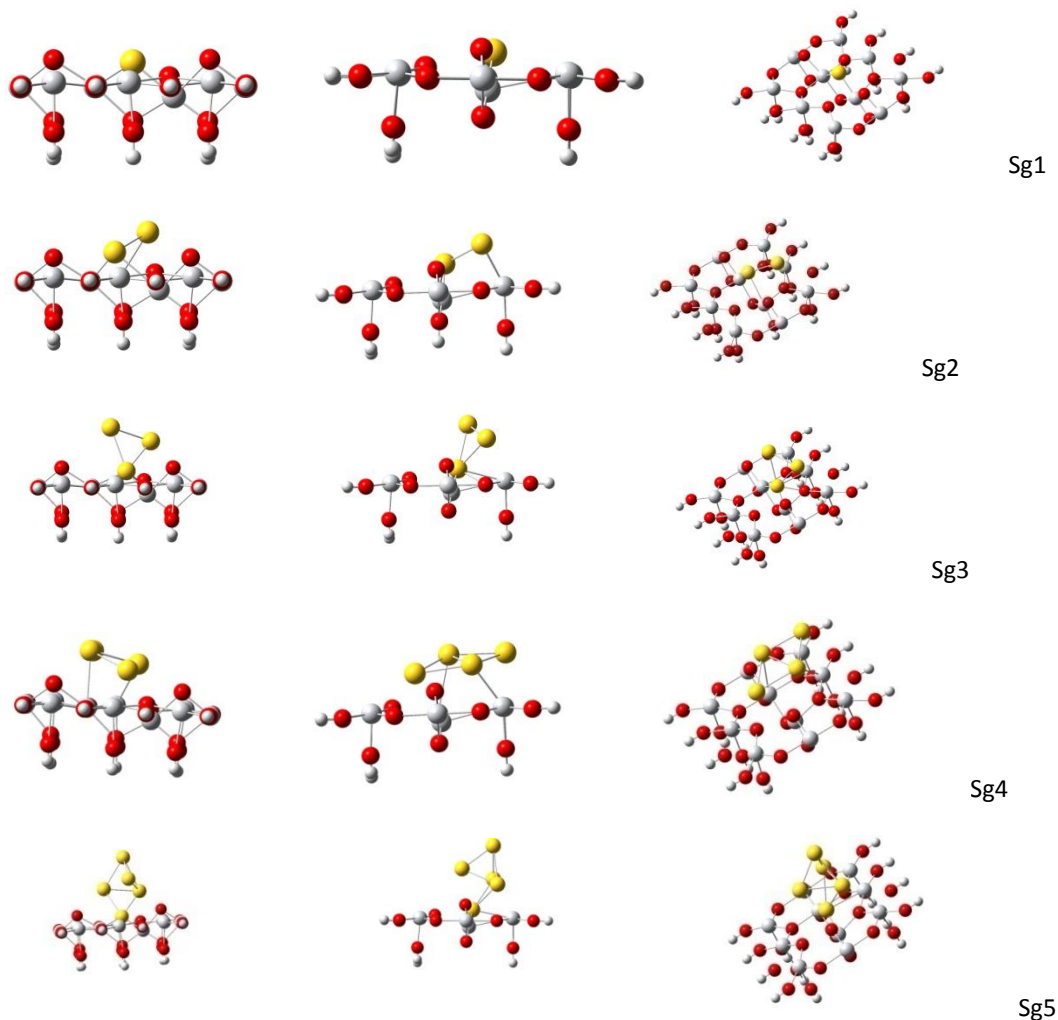
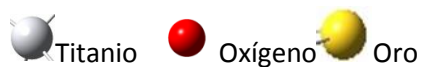


Figura 2. Geometrías optimizadas para los cúmulos  $Au_N$  ( $N = 1-5$ ) con el soporte extendido ( $Ti_{10}O_{27}$ ) en 3 diferentes vistas.



Como resultado de la interacción  $Au_2-Ti_{5c}$ , el  $Au_1$  refuerza su coordinación con uno de los  $Ti_{6c}$  disminuyendo la distancia de enlace de 1.78 a 1.74 Å y consecuentemente la coordinación con el otro  $Ti_{6c}$  se debilita, alargándose el enlace de 2.11 a 2.62 Å muy similar a la nueva coordinación  $Au_2-Ti_{6c}$  de 2.60 Å. Una imagen más detallada puede observarse en la Figura 3(B). El hecho de que exista solo una coordinación fuerte y dos más débiles disminuye ligeramente la energía de nucleación al entrar el segundo átomo de oro.

El tercer átomo de Au fue posicionado entre  $Au_1$  y  $Au_2$  y después de la optimización, los átomos de Au formaron un triángulo isósceles con distancias promedio de 2.60 Å y se produjo una inversión de la estructura, quedando la base del triángulo orientada hacia arriba, como se puede observar en la Figura 4.

Tabla 3. Energía de Adsorción/eV, y distancia promedio de enlace<sup>(a)</sup>/ Å

N° átomos de Au	Energía de adsorción/eV			Distancia promedio de enlace <sup>(a)</sup> Au-Au/ Å		
	Ti <sub>5</sub> O <sub>15</sub>	Ti <sub>10</sub> O <sub>27</sub>	Reportes (cúmulos libres)	Ti <sub>5</sub> O <sub>15</sub>	Ti <sub>10</sub> O <sub>27</sub>	Reportes (cúmulos libres)
1	2.70	0.75	---	---	---	---
2	2.57	1.67	-1.14±0.05, 1.36 <sup>(c)</sup>	2.61	2.49	2.47 <sup>(b)</sup> , 2.49 <sup>(c)</sup>
3	2.03	1.73	-2.04 <sup>(c)</sup>	2.74	2.60	2.78 <sup>(b)</sup> , 2.66 <sup>(c)</sup>
4	2.02	(e)	-1.90 <sup>(c)</sup>	2.64	2.68	2.64 <sup>(b)</sup> , 2.76 <sup>(c)</sup>
5	2.22	1.79	---	2.71	2.70	---
Experimental <sup>(d)</sup>	---		---	2.82 – 2.86		---

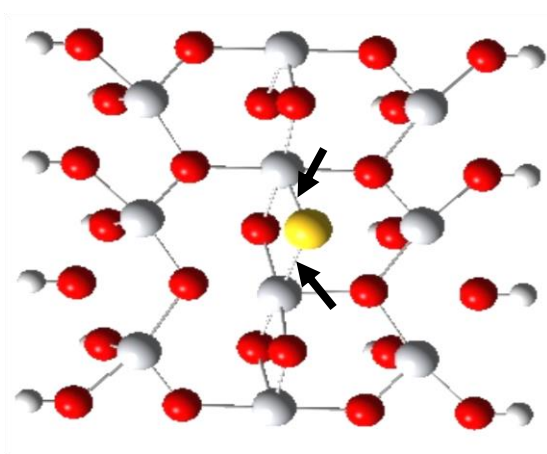
(a) Solo fueron consideradas las distancias menores o iguales a 3 Å.

(b) Resultados experimentales de cúmulos libres tomados de las referencias [67-69];

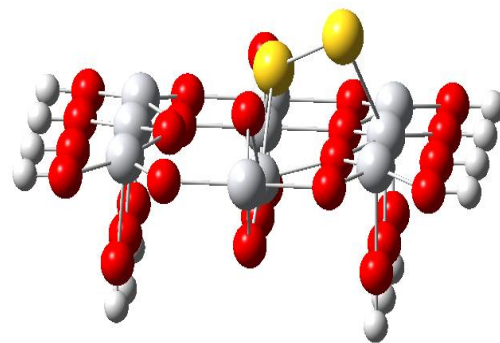
(c) Resultados teóricos tomados de la referencia [49].

(d) Resultados experimentales Au/TiO<sub>2</sub> tomados de la referencia [70].

(e) No se logró una buena convergencia.



(A)



(B)

Figura 3. Interacciones Au – Ti y Au – O; (A) en Au y (B) Au<sub>2</sub>



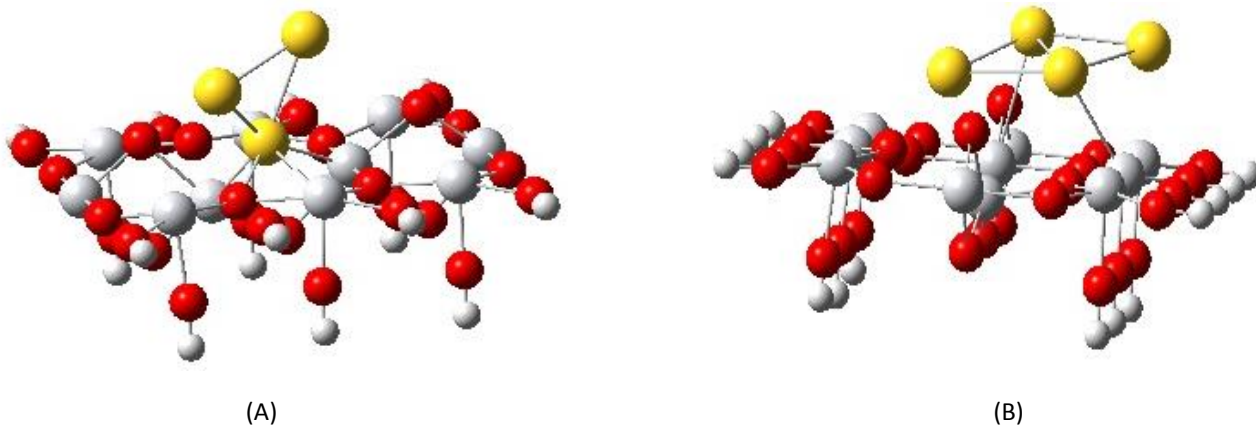


Figura 4. Interacciones Au – Ti; (A) Trímero de oro y (B) Tetrámero

El átomo de Au1 se mantiene cercano al soporte coordinándose con los dos átomos de Ti a los que ya se había hecho referencia con distancias de 2.51Å y 2.67Å respectivamente, además también se coordinó con los oxígenos planares ( $O_p$ ), con distancias de 1.98Å y 2.04Å respectivamente. La distancia promedio entre los Au aumenta con respecto al dímero, ya que éstos exhiben valores de 2.61Å, 2.64Å y 2.55Å, produciendo, como se puede ver en la tabla 3, una distancia promedio de unión en el trímero de 2.60Å, más corta que las reportadas experimental y teóricamente para un cúmulo libre. El átomo de Au1, más cercano a la superficie, mantiene la posición de puente en la vacancia del oxígeno y la doble coordinación con los  $Ti_{6c}$  vecinos, aunque ligeramente reforzado como las distancias Au- $Ti_{6c}$  de 2.19Å y 1.76Å lo confirman; pero adicionalmente, está formando un débil enlace coordinado con los más cercanos  $Ti_{5c}$  y  $O_p$ , con distancias de 2.74 Å y 2.00 Å como puede apreciarse en la figura 4. Nótese que los otros dos átomos de oro no están coordinados con el cúmulo de  $TiO_2$ .

Para el tetrámero de Au, el cuarto átomo fue colocado en puente respecto a dos átomos de oro, siendo uno de estos el Au1, para formar un tetraedro distorsionado, una figura intermedia entre una estructura 3D tipo tetraedro y una figura 2D tipo “papalote” (ver Figura 4B). Esta geometría de partida se propuso, considerando los resultados tan diversos encontrados en la literatura y analizados anteriormente en el capítulo 1, acerca del valor de N en el cual se produce la transición 2D – 3D en los cúmulos de  $Au_N$ .

Después de la optimización, fue obtenido un rombo plano con distancias Au – Au de 2.61 Å, 2.68 Å, 2.74 Å y 2.78 Å en el perímetro de la estructura y 2.60 Å como distancia interna, para una distancia promedio Au-Au de 2.68 Å, la cual resulta más larga que en  $Au_3$  e intermedia entre los valores experimental y teórico reportados en la literatura que se han tomado como referencia y aparecen en la tabla 3. Por otra parte, podemos observar que el tetrámero plano se ha alejado más de la superficie, y solo dos átomos de Au mantienen coordinación

con los titanios  $Ti_{6c}$  y  $Ti_{5c}$  con distancias de 2.67 Å y 2.82 Å respectivamente. Sin embargo, debe apuntarse que con este cúmulo, la convergencia obtenida no fue exitosa.

La entrada del quinto átomo produjo una geometría tipo bipirámide trigonal, por lo que se pudo establecer que la transición 2D  $\rightarrow$  3D ocurre para  $N = 5$  (ver figura 2); la bipirámide presenta su eje mayor ligeramente inclinado respecto de la normal a la superficie, y el átomo de Au1 se mantiene ocupando la vacancia del oxígeno y por tanto coordinado con los correspondientes átomos de  $Ti_{6c}$  con distancias de 1.83 Å y 2.79 Å, además de una coordinación con un  $Ti_{5c}$  vecino con distancia de 1.83 Å. La distancia promedio Au – Au es de 2.70 Å, ligeramente mayor que la del tetrámero, aunque se observó que la pirámide inferior está más elongada (distancia Au – Au promedio de 2.79 Å) que la pirámide superior (distancia Au – Au promedio de 2.68 Å). Nótese que la distancia de 2.79 Å de la pirámide superior es más cercana obtenida al valor experimental reportado para el sistema Au/TiO<sub>2</sub> [49].

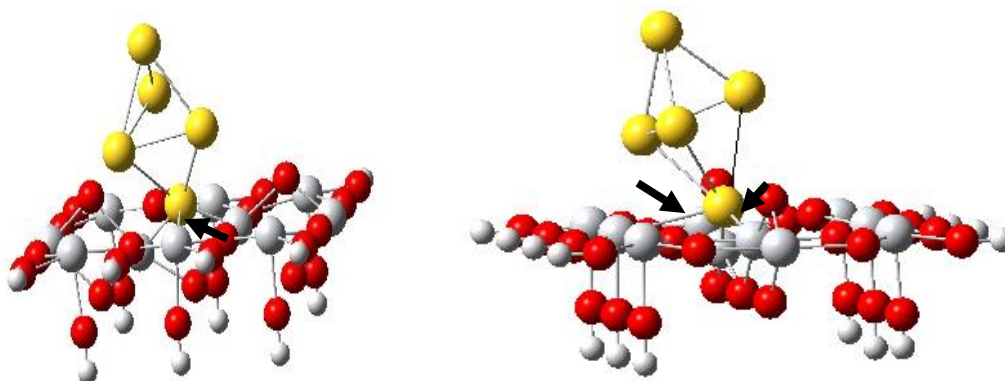


Figura 4. Interacciones Au – Ti en el pentámero de oro en dos vistas, para poder apreciar mejor la geometría y las interacciones .

En cuanto a la energía, se mantiene la tendencia de un aumento conforme aumenta el número  $N$  de átomos de oro.

Como se puede ver en la tabla 3, la energía de absorción en el soporte pequeño se mantuvo alrededor de 2 eV, superior a la correspondiente al soporte extendido. En cuanto a las distancias de enlace, aunque en la secuencia  $Au \rightarrow Au_4$ , las distancias promedio Au – Au fueron diferentes de las encontradas para el soporte grande, pudimos observar que en  $Au_5$ , estas distancias convergieron ambas en 2.7 Å, una distancia bastante cercana a la reportada experimentalmente para el sistema Au/TiO<sub>2</sub> [49]; por otra parte, en ambos soportes fue encontrado que el cúmulo  $Au_5$  presentaba la misma geometría (bipirámide trigonal), únicamente que en el caso del soporte pequeño, esta estructura se presentó más inclinada y por tanto, más extendida sobre el

soporte. Debido a la similitud entre las geometrías y distancias Au – Au promedio del cúmulo Au<sub>5</sub>, en ambos soportes se decidió utilizar el modelo con soporte pequeño, es decir el modelo Au<sub>5</sub>/Ti<sub>5</sub>O<sub>15</sub> para modelar la reacción de oxidación del CO y de esta forma disminuir los tiempos de cómputo (ver siguiente capítulo).

### 5.1.3 Análisis de cargas

Las cargas de Hirshfeld fueron calculadas para realizar el correspondiente análisis en los átomos de oro nucleados sobre los cúmulos de óxido de titanio y en la tabla 4 se muestran los datos de carga promedio del oro en los cúmulos de Au<sub>N</sub>, utilizando el soporte extendido (Ti<sub>10</sub>O<sub>27</sub>).

Tabla 4. Energías de orbitales frontera, brecha (HOMO-LUMO) (eV) y cargas de Hirshfeld promedio de los átomos de Au en Au<sub>N</sub>(u.e)

N	Brecha HOMO-LUMO	ε (HOMO)	ε (LUMO)	Promedio de cargas
1	-1.847	-6.963	-5.116	0.403
2	-1.485	-6.426	-4.115	0.220
3	-1.252	-6.193	-4.941	0.172
4	-0.277	-5.255	-4.978	0.156
5	-1.343	-6.077	-4.734	Au's cercanos 0.141 Au's lejanos -0.012
6	-1.135	-5.518	-4.383	Au's cercanos 0.141 Au's lejanos -0.013

Con respecto a las cargas promedio de los átomos de oro, la tendencia que se observa es que en la secuencia Au → Au<sub>5</sub> estas disminuyen conforme aumenta el número de átomos de oro en el cúmulo, lo que indica que al ser menos positiva la carga, el cúmulo de oro transfiere menos carga a la superficie. Inspeccionando las cargas individuales, se constató que obviamente, los átomos de oro más cercanos a la superficie son los más desactivados; por tanto, esto explica que al aumentar el número de átomos de oro disminuya la carga promedio porque hay más átomos más lejos de la superficie.

Al formarse el cúmulo Au<sub>5</sub> con geometría 3D, se detecta el efecto de la estructura de capas pues surgen diferencias de carga marcadas, entre los átomos en las diferentes capas, como se muestra en la figura 5 para Au<sub>5</sub>/Ti<sub>10</sub>O<sub>27</sub>. Para tener una información adicional sobre el comportamiento de las geometrías 3D, se calculó el Au<sub>6</sub>, encontrándose que la carga promedio de los átomos de oro mas desactivados era igualmente de al valor de 0.14 y -0.01 para los más lejanos que en este caso eran dos átomos (ver tabla 4); esto puede relacionarse con la geometría de cuasi-bipirámide trigonal observada y que se muestra en la Figura 6. Este

efecto podría tener implicaciones importantes en cuanto a la reactividad de los sitios más alejados de la superficie.

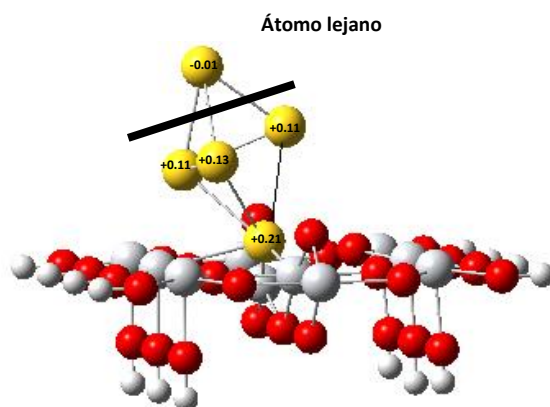


Figura 5. Estructura en capas de  $\text{Au}_5/\text{Ti}_{10}\text{O}_{27}$  mostrando los átomos de oro más y menos desactivados de acuerdo a su cercanía a la superficie del soporte.

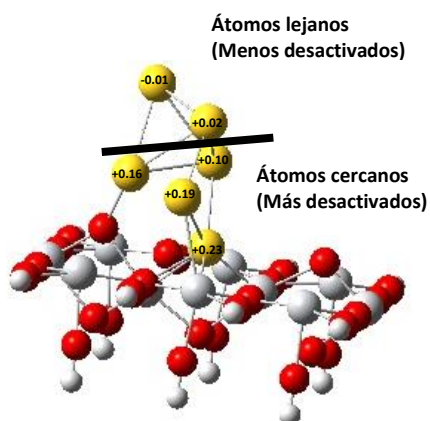


Figura 6. Estructura en capas de  $\text{Au}_6/\text{Ti}_{10}\text{O}_{27}$  mostrando los átomos de oro más y menos desactivados de acuerdo a su cercanía a la superficie del soporte

#### 5.1.4 Reactividad y Orbitales Frontera

Las energías HOMO, LUMO y la correspondiente brecha HOMO – LUMO, fueron también calculadas, y en la tabla 4 se muestran los datos para los cúmulos de  $\text{Au}_N$ , utilizando el soporte extendido ( $\text{Ti}_{10}\text{O}_{27}$ ).

Nótese de la Tabla 4, cómo en la secuencia  $\text{Au} \rightarrow \text{Au}_4$ , la energía de la brecha disminuye conforme el número de átomos de oro aumenta lo que denota una tendencia del cúmulo a ser mas reactivo y una tendencia hacia la convergencia en el valor de la brecha de los cúmulos planos a un valor mínimo; sin embargo, al llegar al valor de  $N = 5$ , que corresponde a la transición  $2D \rightarrow 3D$ , se produce un aumento importante en la brecha,

que puede estar relacionado con la estructura en capas que presenta el cúmulo 3D. No obstante, la tendencia a la disminución en la energía de la brecha de nuevo se mantiene para la secuencia  $Au_5 \rightarrow Au_6$

Finalmente la Figura 7 muestra la contribución de los orbitales atómicos del oro a los orbitales frontera del sistema, para los cúmulos  $Au$  a  $Au_3$ , lo cual indica que estos cúmulos pueden interactuar con moléculas y adsorberlos. Precisamente esto lo veremos en la siguiente sección, donde estudiaremos la oxidación del CO sobre nuestros cúmulos de  $Au_N/Ti_{10}O_{27}$ .

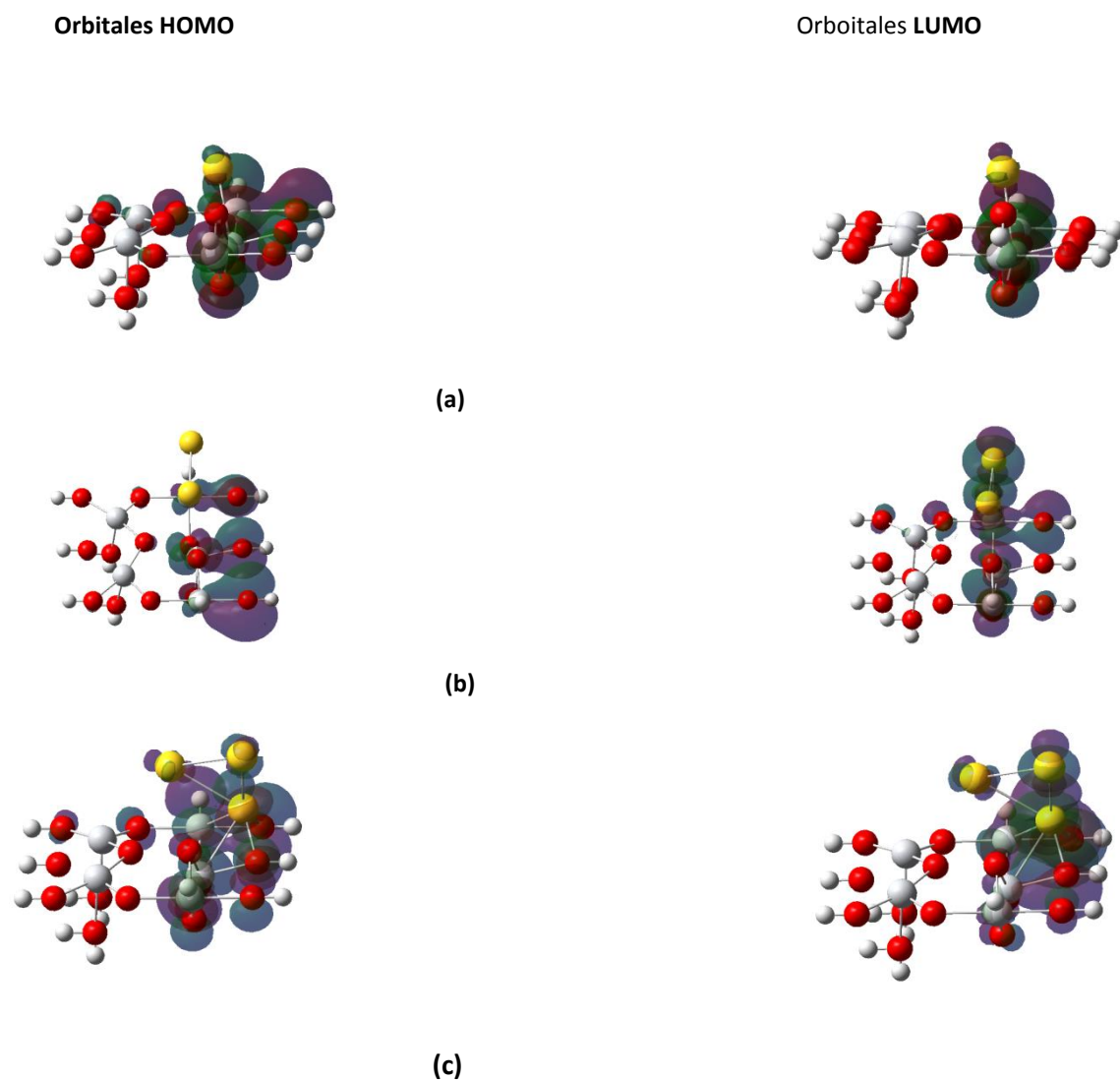


Figura 7. Región de probabilidad para los orbitales frontera en (a)  $Au/Ti_{10}O_{27}$ ; (b)  $Au_2/Ti_{10}O_{27}$ ; (c)  $Au_3/Ti_{10}O_{27}$

## 5.2 Oxidación del CO

Para analizar la oxidación del CO, el proceso, como ya se señaló, fue modelando en dos pasos:

Paso 1: Adsorción de una molécula de  $O_2$  sobre el cúmulo de  $Au_n/TiO_2$

Paso 2: Entrada de la molécula de CO al sistema **O<sub>2</sub>(ads)-Au<sub>n</sub>/TiO<sub>2</sub>** a través de un mecanismo unimolecular de Eley Rideal.

Primeramente, la reacción fue modelada por el mecanismo de Eley-Rideal, un mecanismo unimolecular, como fue explicado en la sección 3.2, con el objetivo de evaluar las probabilidades de que la reacción pudiera transcurrir también por ésta vía, pues la literatura solo señala el mecanismo bimolecular de Langmuir-Hinshelwood

Como se explicó y argumentó en la sección 5.1.2 el modelo a utilizar en ésta sección es el Au<sub>5</sub>/Ti<sub>5</sub>O<sub>15</sub>.

### 5.2.1 Paso 1: Adsorción del O<sub>2</sub>

En este paso primeramente se posicionó el O<sub>2</sub> a las distancias de 3.0, 2.5 y 2.0 Å, con el objetivo de seleccionar la mas adecuada para efectuar la optimización de la molécula de O<sub>2</sub>. Como ya se apuntó en el capítulo 4, se decidió optimizar únicamente la molécula de O<sub>2</sub> y congelar la estructura del soporte con el cúmulo de Au adsorbido; es decir, la estructura completa de Au<sub>5</sub>/Ti<sub>5</sub>O<sub>15</sub>.

Las posiciones calculadas para la molécula de O<sub>2</sub> fueron tres;

- (i) Entre dos átomos de oro, uno de ellos muy cerca de la superficie (Figura 4 A ).
- (ii) *On top* sobre el átomo de Au mas cercano a la superficie (Fig 4 B) y,
- (iii) *On top* sobre el átomo de Au mas lejano de la superficie , situado en la cima del cúmulo (Fig 4 C).

La tabla 5, muestran los resultados obtenidos en energía de adsorción distancia O – O, Au – O y carga de los átomos involucrados. Como puede observarse, en todos los casos la optimizacion del oxígeno dio un resultado muy similar en cuanto a energía de absorción (1.60 eV), distancia entre O-O (1.2 Å) y distancia entre el Au - O (2.04 Å), incluso la carga de los átomos de oro y oxígeno son muy similares; sin embargo, en el caso de la posición (iii), el valor de energía de adsorción es ligeramente menor, por lo que está ligeramente menos favorecido para la adsorción del O<sub>2</sub>.

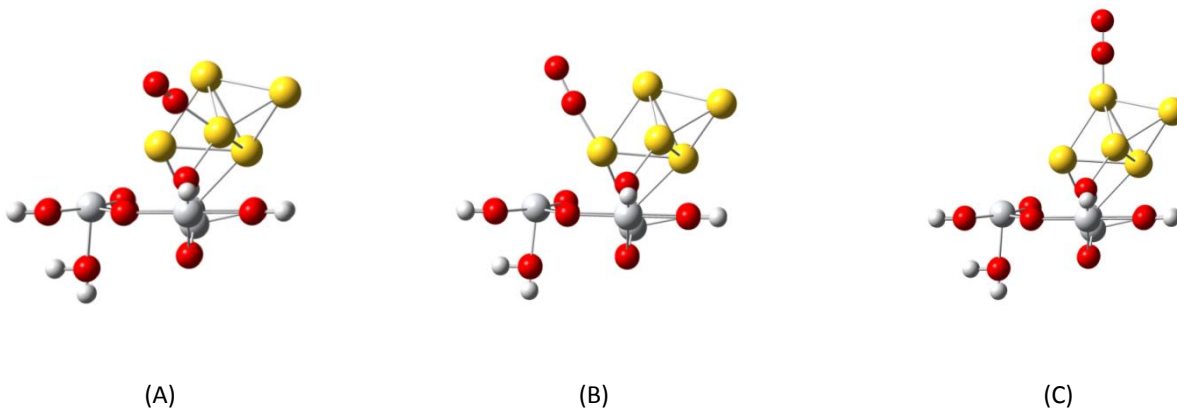


Fig 8. Entrada del O<sub>2</sub> (A) en puente cerca de la superficie; (B) *on top* cerca de la superficie; (C) *on top* cerca de la superficie

Tabla 5. Energía de adsorción/eV; distancia/ Å y carga de Hirshfeld/u.e.

Posición	Energía de adsorción O <sub>2</sub>	Distancia O-O	Distancia O-Au	q (Au)	q(O <sub>I</sub> )	q(O <sub>II</sub> )
5 (i)	-1.60	1.292	2.047	0.104	-0.102	-0.172
5 (ii)	-1.60	1.292	2.045	0.104	-0.102	-0.172
5 (iii)	-1.53	1.284	2.044	0.097	-0.103	-0.170

Los valores de distancia de enlace O – O de 1.29 Å, comparados con la distancia O – O de 1.21 Å en la molécula de O<sub>2</sub> libre, nos dicen que se produjo una adsorción no disociativa del O<sub>2</sub> ya que el enlace se ha debilitado mas no se ha roto. De nuevo el enlace O – O es mas débil (mayor distancia de enlace) en las posiciones cercanas a la superficie. Como es de esperar, la carga negativa sobre los átomos de oxígenos nos dice que se ha producido una transferencia de carga Au → O – O, quedando los átomos de Au desactivados.

Finalmente la figura 9, está mostrando la geometría final obtenida en las tres posiciones consideradas; nótese que el oxígeno ha quedado en posición *atop* con una inclinación en la que el ángulo O – O – Au casi llega a alcanzar los 90°.

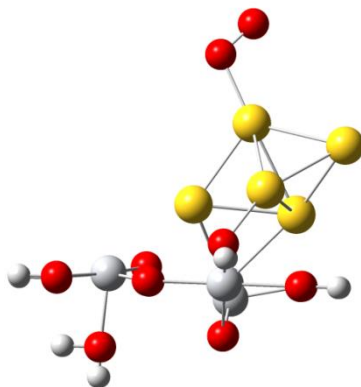


Fig 9. Estructura optimizada de la molécula de O<sub>2</sub>

### 5.2.2 Oxidación del CO: Mecanismo unimolecular de Eley - Rideal

Para la entrada del CO, se escogió una posición en la cual esta molécula se posiciona cerca de la molécula de O<sub>2</sub> tratando de interactuar con el átomo de oxígeno no enlazado directamente a la superficie. Esta posición se muestra en la figura 10(A) y fue calculada para las posiciones (i), (ii), (iii) obtenidas en la optimización del O<sub>2</sub> sobre el cúmulo de oro. Con ello se estaría evaluando la posibilidad de un mecanismo unimolecular. Los

resultados de esta posición, se muestran en la tabla 6. La figura 10(B) muestra el resultado de la optimización efectuada; como se puede apreciar, en todos los casos se obtuvo la *formación* del CO<sub>2</sub>.

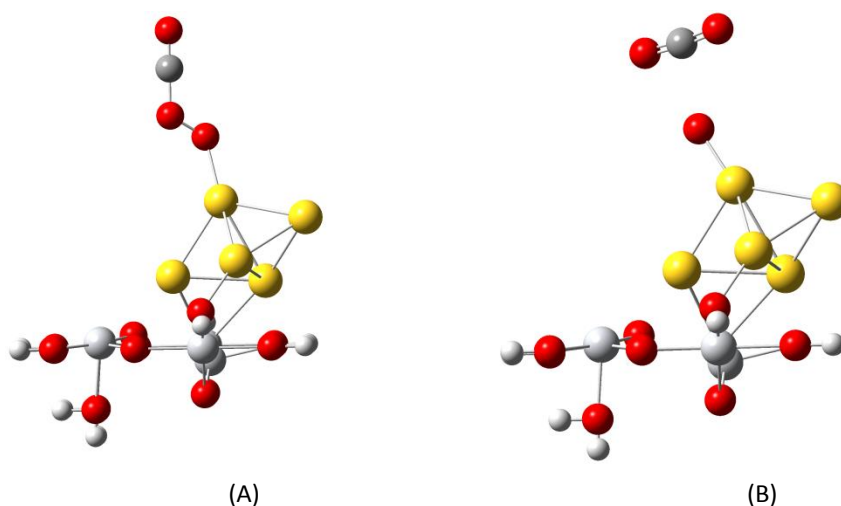


Figura 10. Mecanismo de Eley - Rideal y adsorción de la primera molécula de CO (A) Geometría inicial); (B) Geometría optimizada (Formación y salida del CO<sub>2</sub>).

Tabla 6: Energía de formación/eV; distancia/ Å y cargas de Hirsfeld/u.e.

cúmulo	Energía de formación CO <sub>2</sub>	Distancia Au-O	Distancia O-O	q' (Au)	q(O <sub>I</sub> )	q(O <sub>II</sub> )	q(O <sub>S</sub> )
(i)	-2.98	1.853	∞	-0.0051	-0.167	-0.169	-0.317
(ii)	-2.98	1.853	∞	-0.0051	-0.167	-0.169	-0.317
(iii)	-2.98	1.853	∞	-0.0051	-0.167	-0.169	-0.317

Como se puede ver en la tabla 6, en todos los casos hay formación de CO<sub>2</sub> con una energía similar; también se puede notar que hay una elongación en el enlace Au-O lo que indica que la entrada del CO rompe el enlace O – O pero no el enlace Au – O. Por otra parte, el oxígeno que quedó coordinado al átomo de Au (O<sub>S</sub>) ganó densidad electrónica de forma significativa al igual que el oro coordinado a él aunque en menor proporción. Esta activación del átomo de oxígeno O<sub>S</sub>, podría propiciar la entrada de una segunda molécula de CO, para que forme una segunda molécula de CO<sub>2</sub>. Para comprobar esta hipótesis, se acercó al átomo de oxígeno O<sub>S</sub> una segunda molécula de CO y fue comprobada la formación de la segunda molécula de CO<sub>2</sub>, como se muestra en la figura 11. Queda comprobado que el mecanismo unimolecular de Eley - Rideal podría ser factible tanto para la entrada de la primera molécula de CO, como para la entrada de la segunda.

### 5.2.3 Oxidación del CO: Mecanismo Bimolecular de Langmuir-Hinshelwood

Para estudiar este mecanismo bimolecular, se consideraron posiciones para el CO contiguas a la posición del oxígeno O<sub>S</sub>; estas fueron dos posiciones:

(j) Posicionar a la molécula de CO sobre el átomo de Au que está más cercano a la superficie del soporte.



La figura 12 muestra la geometría inicial (A) y optimizada (B) en la posición (j) y la figura 13 en la posición (jj).

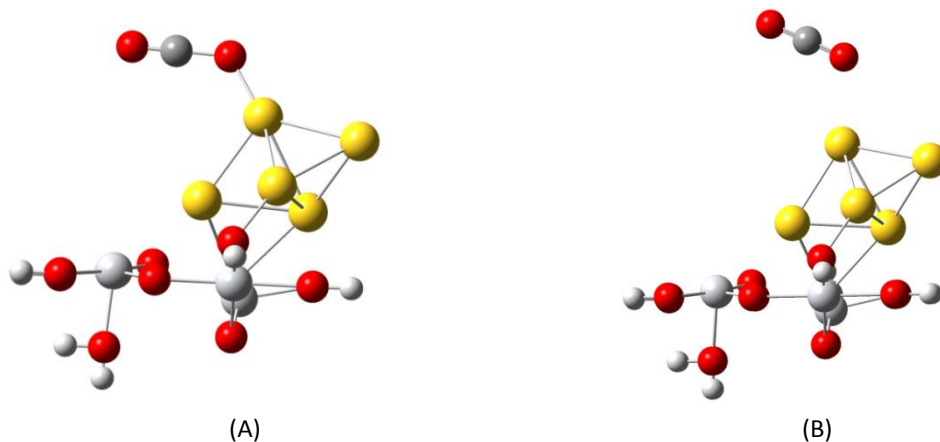


Figura 11. Mecanismo de Eley - Rideal y adsorción de la segunda molécula de CO (A) Geometría inicial); (B) Geometría optimizada (Formación y salida del CO<sub>2</sub>).

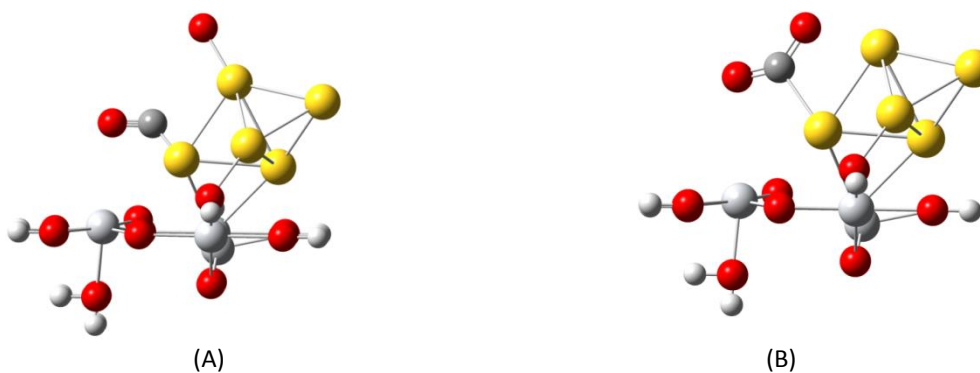


Figura 12. Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood con el CO en la posición (j) (A) Geometría inicial); (B) Geometría optimizada (Formación y salida del CO<sub>2</sub>).

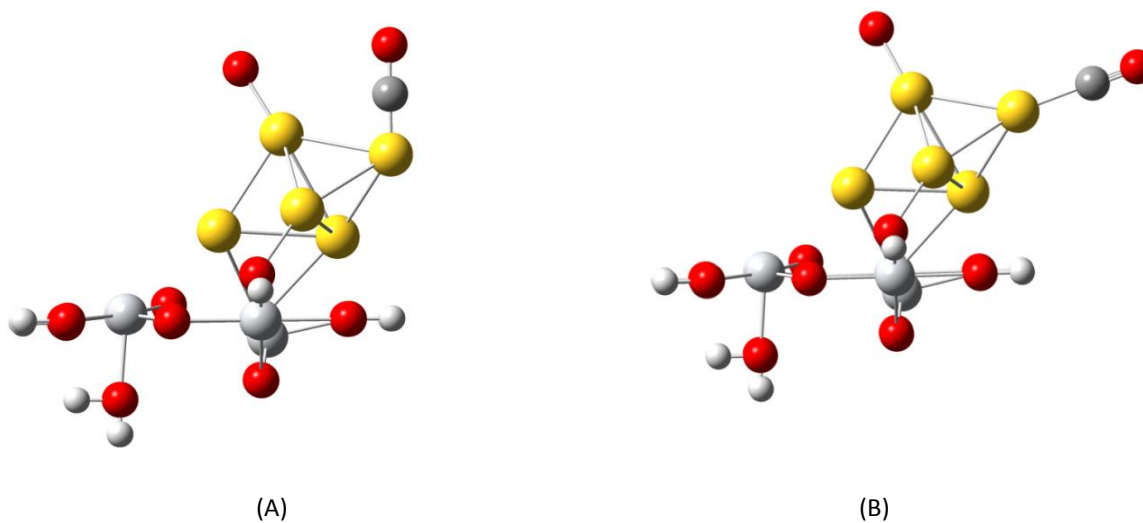


Figura 13. Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood con el CO en la posición (jj) (A) Geometría inicial); (B) Geometría optimizada (Formación y salida del CO<sub>2</sub>).  
(jj) Posicionar a la molécula de CO sobre el átomo de Au más alejado del soporte del cúmulo.

Como se puede observar en las figuras 12 y 13, la formación del CO<sub>2</sub> se favorece solo si se lleva a cabo cerca de la interface entre el soporte y el cúmulo, aunque la molécula de CO<sub>2</sub> formada no es expulsada del soporte, es decir, no hay desacoplamiento entre la molécula del CO<sub>2</sub> y el cúmulo de Au. En este caso la distancia Au – C es de 2.17 Å, lo cual es una distancia aceptable para una coordinación débil con el oro, e indica que el CO<sub>2</sub> no se encuentra tan enlazado a la superficie. La distancia O – C en el CO<sub>2</sub> formado es de 1.26 Å y 1.20 Å, ligeramente superior a la correspondiente al CO<sub>2</sub> libre que es de 1.16 Å; este es un resultado adecuado si tenemos en cuenta que la coordinación con los átomos de la superficie debilita los enlaces de internos de una molécula.

En cuanto a las cargas, la carga del oro coordinado con el carbono del CO<sub>2</sub> es de +0.202 u.e. y la carga del carbono +0.098 lo cual indica que ambos han sido desactivados a través de un proceso de transferencia de carga por los oxígenos (del CO<sub>2</sub>) como lo muestran las correspondientes cargas: -0.201 u.e. y -2.08 u.e. respectivamente.

Finalmente, el hecho de que la posición (jj) mostrada en la figura 13, no haya producido el CO<sub>2</sub> es un indicador de la importancia que tienen las posiciones cercanas a la superficie (interfase soporte-cúmulo de oro) en este mecanismo, como en su momento reportó Haruta.

## Conclusiones

- La nucleación de  $\text{Au}_n\text{TiO}_2$  (110) tipo rutilo ( $n=1-8$ ) se ve favorecida en las imperfecciones de la superficie del  $\text{TiO}_2$ , esto es, las vacancias que dejan algunos oxígenos en puente ( $\text{O}_b$ ), y que aprovechan los átomos de oro en los primeros momentos de la nucleación, para coordinarse con el soporte de óxido de titanio.
- Durante los primeros momentos de la nucleación, solo uno o dos átomos de oro son los que se mantienen coordinados a la superficie a través de los átomos de  $\text{Ti}_{6c}$ ,  $\text{Ti}_{5c}$  y  $\text{O}_{P3c}$ ; el resto de los átomos prefieren coordinarse entre ellos.
- La transición 2D  $\rightarrow$  3D fue encontrada al pasar de  $\text{Au}_4$  (geometría romboide planar) a  $\text{Au}_5$  (bipirámide trigonal), por lo que  $\text{Au}_5$  fue el cúmulo utilizado en la modelación de la oxidación del CO.
- Los valores positivos en las cargas de los átomos de Au indican un proceso de transferencia de carga del cúmulo de Au al soporte de  $\text{TiO}_2$ ; sin embargo al formarse las estructuras 3D se encontraron pequeñas cargas negativas en los átomos de Au mas lejanos al soporte de  $\text{TiO}_2$ , lo cual indica que estos átomos no contribuyen totalmente al proceso de transferencia de carga.
- La entrada del  $\text{O}_2$  produjo una adsorción no disociativa en la cual el enlace O - O quedó debilitado de manera importante.
- El mecanismo unimolecular (Eley-Rideal) para la reacción de oxidación del CO es favorable energéticamente.
- El mecanismo bimolecular (Langmuir-Hinshelwood) para la reacción de oxidación del CO solo es factible en la interfase entre el soporte de  $\text{TiO}_2$  y el cúmulo de oro, lo cual está acorde con los reportes realizados en su momento por Haruta.

## Bibliografía

- [1] Haruta M. Kobayashi T. Sano H. Yamada N. (1987) Novel Gold Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide at a Temperature far below 0 *Chem Lett* 2 405.
- [2] Haruta M. Kobayashi T. Ijima S. Delannay F. (1988) Ultrafine gold particles immobilized with oxides of Fe, Co, or Ni for the catalytic oxidation of carbon monoxide at  $-70^{\circ}\text{C}$  *Proceed. 9th. Int. Congress of Catalysis*, Calgary, 1206.
- [3] Haruta M. Saika K. Kobayashi T. Tsubota S. Nakahara Y. (1988) Preparation and Catalytic Properties of Gold Finely Dispersed on Beryllium Oxide *Chem. Express* 3, 159.
- [4] Haruta M. Yamada N. Kobayashi T. Ijima S. (1989) gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbón monoxide. *J. Catal.*, 115, 301.
- [5] Haruta M. (1997) Size and support- dependency in the catalysis of gold. *Catalysis Today* 36, 153.
- [6] Haruta M. Tsubota S. Kobayashi T. Kageyama H. Genet M. J. Delmon B. (1993) Low-temperature oxidation of CO over gold supported on  $\text{TiO}_2$   $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . *J. Catal.* 144, 175.
- [7] Sanchez A. Abbet S. Heiz U. Schneider W. D. Hakkinen H. Barnett R. N. Landman U. J. (1999) When gold is not noble: nanoscale gold catalysts. *J. Phys Chem A* 103, 9573.
- [8] Mavrikakis M. Stoltze P. Noskv J.K.M. (2000) Making gold less noble. *Catal Lett* 64, 101.
- [9] Valden M. Pak S. Lai X. Goodman W. (1998) Structure sensitivity of CO oxidation over model Au/ $\text{TiO}_2$  catalysts. *Catal Lett* 56, 7.
- [10] Lai X. Goodman W. (2000) Structure-reactivity correlations for oxide-suported metal catalysts: new perspectives from STM. *J Mol Catal A* 162, 33.
- [11] Yang Z. Wu R. Goodman D.W. (2000) Structural and electronic properties of Au on  $\text{TiO}_2$  (110). *Phys Rev B* 61, 14066.
- [12] Finch R.M. (1999) Identification of active phases in Au–Fe catalysts for low-temperature CO oxidation. *Phys Che Chem Phys* 1, 485.
- [13] Bera P. Hedge M.S. (2002) Oxidation and descomposition of  $\text{NH}_3$  over combustion synthesized  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{CeO}_2$  supported Pt, Pd and Ag catalysts. *Catal Lett* 79, 75.
- [14] Hodge N.A. (2002) Microstructural comparison of calcined and uncalcined gold/iron oxide catalysts for low-temperature CO oxidation. *Catal Today* 72, 133.
- [15] Costello C.K. (2004) Activation of Au/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts for CO oxidation: characterization by X-ray absortion near edge structure and temperature prograamed reduction. *J Phys Chem B* 108, 12529.
- [16] Fierro-González J.C. Gates B.C. (2004) Mononuclear  $\text{Au}^{\text{III}}$  and  $\text{Au}^{\text{I}}$  Complexes Bonded to Zeolite NaY: Catalysts for CO Oxidation at 298 K. *J Phys Chem B* 108, 16999.
- [17] Fierro-González J.C. (2005) *Catal Lett* 101, 265.
- [18] Fu L. (2005) *J Phys Chem B* 109, 3704.

- [19] Chrétien S. Metiu H. (2006) Density functional study of the CO oxidation on a doped rutile TiO<sub>2</sub> (110): effect of ionic Au in Catalysis. *Catal Lett* 107, 143.
- [20] González-Arellano C. (2006) gold (I) and (III) catalyze Suzuki cross-coupling and homocoupling, respectively. *J Catal* 238, 497.
- [21] Comas-Vives (2006) Single-site homogeneous and heterogeneous gold (III) hydrogenation catalysts: mechanistic implications. *J Am Chem Soc* 128, 4756.
- [22] Hutchings J.C. (2006) Role of gold cations in the oxidation of carbon monoxide catalyzed by iron oxide-supported gold. *J Catal* 242, 71.
- [23] Gruwaldt J.D. Maciejewski M. Becker O.S. Fabrizioli P. Baiker A. (1999) *J Catal* 186, 458.
- [24] López N. Nørskov J.K. (2002) Catalytic CO oxidation by a gold nanoparticle: a density functional study. *J Am Chem Soc* 124, 11262.
- [25] Mills G. (2003) Oxygen adsorption on Au cluster and a rough Au(III) surface: the role of surface flatness, electron confinement, excess electron and band gap. *J Chem Phys* 118, 4198.
- [26] Lemire C. (2004) Do Quantum Size Effects Control CO Adsorption on Gold Nanoparticles. *Angew Chem Int Ed* 43, 118.
- [27] López N. Janssens T.V.W. Clausen B.S. Xu Y. Mavrikakis M. Bligaard T. Nørskov J.K. (2004) On the origin of the catalytic activity of gold nanoparticles for low-temperature CO oxidation. *J Catal* 223, 232.
- [28] Deng X. (2005) *J Am Chem Soc* 127, 9267.
- [29] Janssens T.V.W. Clausen B.S. Hvolbaek B. Falsig H. Christensen C.H. Bligaard T. Nørskov J.K. (2007) Insights into the reactivity of supported Au nanoparticles: combining theory and experiments. *Top Catal* 44, 15.
- [30] Lopez N. Nørskov J.K. Janssens T.V.W. Carlsson A. Puig-Molina A. Clausen B.S. Grunwaldt J.D. (2004) The adhesion and shape of nanosized Au particles in a Au/TiO<sub>2</sub> catalyst. *J Catal.* 225, 86.
- [31] Liu Z.P. Hu P. Alavi A. (2002) Catalytic role of gold in gold-based catalysts: a density functional theory study on the CO oxidation. *J Am Chem Soc* 124, 14770.
- [32] Shaikhutdinov S.K. Meyer R. Naschitzki M. Bäumer M. Freund H.J. (2003) Size and Support Effects for CO Adsorption on Gold Model Catalysts. *Catal Lett* 86, 211.
- [33] Gottfried J.M. Schmidt K.J. Schroeder S.L.M. Christmann K. (2003) Adsorption of carbon monoxide on Au(110)-(1 × 2). *Surf Sci* 536, 206.
- [34] Kim J. (2006) *J Phys Chem B* 110, 17512.
- [35] Liu Z.P. Gong X.Q. Kohanoff J. Sanchez C. Hu P. (2003) Catalytic Role of Metal Oxides in Gold-Based Catalysts: A First Principles Study of CO Oxidation on TiO<sub>2</sub> Supported Au. *Phys Rev Lett* 91, 266102.
- [36] Stiehl J.D. Kim T.S. McClute S.M. Mullins C.B. (2004) Evidence for Molecularly Chemisorbed Oxygen on TiO<sub>2</sub> Supported Gold Nanoclusters and Au(111). *J Am Chem Soc.* 126, 1606.
- [37] Stiehl J.D. Kim T.S. McClute S.M. Mullins C.B. (2004) Evidence for Molecularly Chemisorbed Oxygen on TiO<sub>2</sub> Supported Gold Nanoclusters and Au(111). *J Am Chem Soc* 126, 71354.

- [38] Molina L.M. Rasmussen M.D. Hammer B.J. (2004) Adsorption, diffusion, and dissociation of molecular oxygen at defected TiO<sub>2</sub>(110): A density functional theory study. *J Chem Phys* 120, 7673.
- [39] Liu Z.P. (2006) Minijet deformation and charge-independent angular correlations on momentum subspace ( $\eta, \phi$ ) in Au-Au collisions at  $v_{SN} = 130$  GeV. *Phys Rev B* 73, 233410.
- [40] Hvolbaek B. Janssens T.V.W. Clausen B.S. Falsig H. Christensen C.H. Bligaard T. Nørskov J.K. (2007) Catalytic activity of Au nanoparticles. *Nanotoday* 2, 14.
- [41] Tong X. Benz L. Kemper P. Metiu H. Bowers M.T. Buratto S.K. (2005) Intact size-selected Au<sub>n</sub> clusters surface at room temperature. *J Am Chem Soc*, 127, 13516.
- [42] Gilb S. Weis P. Furche F. Ahlrichs R. Kappes M.M. (2002) Structures of small gold cluster cations (Au<sub>n</sub><sup>+</sup>, n<14): ion mobility measurements versus density functional calculations. *J Chem Phys* 116, 4094.
- [43] Furche F. Ahlrichs R. Weis P. Jacob C. Gilb S. Bierweiler T. Kappes M.M. (2002) The structures of small gold cluster anion as determined by a combination of ion mobility measurements and density functional calculations. *J Chem Phys* 117, 6982.
- [44] Subramanian V. Wolf E.E. Kamat P.V. (2004) Catalysis with TiO<sub>2</sub>/Gold Nanocomposites. Effect of Metal Particle Size on the Fermi Level Equilibration. *J Am Chem Soc* 126, 4943.
- [45] Schwartz V. Mullins D.R. Yan W.F. Chen B. Dai S. Overburi S.H. (2004) XAS Study of Au Supported on TiO<sub>2</sub>: Influence of Oxidation State and Particle Size on Catalytic Activity. *J Phys Chem B* 108, 15782.
- [46] Chen M.S. Goodman D.W. (2006) Structure-activity relationships in supported Au catalysts. *Catal. Today* 111, 22.
- [47] Vijay A. Mills G. Metiu H. (2003) Adsorption of gold on stoichiometric and reduced rutile TiO<sub>2</sub> (110) surfaces. *J Chem Phys* 118, 6536.
- [48] Pillay D. Wang Y. Hwang G.S. (2004) A comparative theoretical study of Au, Ag and Cu adsorption on TiO<sub>2</sub> (110) rutile surfaces. *Korean J Chem Eng* 21, 537.
- [49] Pillay D. Hwang G.S. (2006) Structure of small Au<sub>n</sub>, Ag<sub>n</sub>, and Cu<sub>n</sub> clusters (n=2-4) on rutile TiO<sub>2</sub>(110): A density functional theory study. *J. Molec Struct TEOCHEM* 771, 129.
- [50] Lu J.L. Gao J. Saikhutdinov S. Freund H.J. (2007) Gold supported on well-ordered ceria films: nucleation, growth and morphology in CO oxidation reaction. *Catal Lett* 114, 7.
- [51] Hakkinen H. Yoon B. Landman U. Li X. Zhai H.J. Wang L.S. J. (2003) On the electronic and atomic structures of small Au<sub>n</sub><sup>-</sup> (N=4-14) clusters: a photoelectron spectroscopy and density-functional study. *Phys. Chem A* 107, 6168.
- [52] Sakaran M. Viswanathan V. Bull. (2006) *Catal Soc India* 5, 26.
- [53] Wang J. Wang G. Zhao J. (2002). Density-functional study of Au<sub>n</sub>(n=2-20) clusters: Lowest-energy structures and electronic properties. *Phys Rev B* 66, 035418
- [54] Hakkinen H. Landman U. (2000) Gold clusters (Au<sub>n</sub>, 2<N<10) and their anions. *Phys Rev B* 62, R2287.

- [55] Walker A.V. (2005) . Structure and energetics of small gold nanoclusters and their positive ions. *J Chem Phys* 122, 094310
- [56] Zhang C.H. Michaelides A. King D. A. Jenkins S.J. (2009) *J Am Chem Soc* 132, 2175.
- [57] Himeno H. Miyajima K. Yasuike, Mafuné F. (2011) Gas Phase Synthesis of Au Clusters Deposited on Titanium Oxide Clusters and Their Reactivity with CO Molecules. *J Phys Chem A* 115, 11479.
- [58] Zhang J. Xianghong L. Wang S. Wu S. Cao B. Zheng S. (2012) *Powder Technology* 217, 585.
- [59] ADF2006.01, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>, Baerends, E. J.; Autschbach, J.; Bérces, A.; Bickelhaupt, F. M.; Bo, C.; de Boeij, P. L.; Boerrigter, P. M.; Cavallo, L.; Chong, D. P.; Deng, L.; Dickson, R. M.; Ellis, D. E.; Fan, L.; Fischer, T. H.; Fonseca Guerra, C.; van Gisbergen, S. J. A.; Groeneveld, J. A.; Gritsenko, O. V.; Grüning, M.; Harris, F. E.; van den Hoek, P.; Jacob, C. R.; Jacobsen, H.; Jensen, L.; van Kessel, G.; Kootstra, F.; van Lenthe, E.; McCormack, D. A.; Michalak, A.; Neugebauer, J.; Osinga, V. P.; Patchkovskii, S.; Philipsen, P. H. T.; Post, D.; Pye, C. C.; Ravenek, W.; Ros, P.; Schipper, P. R. T.; Schreckenbach, G.; Snijders, J. G.; Solà, M.; Swart, M.; Swerhone, D.; te Velde, G.; Vernooijs, P.; Versluis, L.; Visscher, L.; Visser, O.; Wang, F.; Wesolowski, T. A.; van Wezenbeek, E.; Wiesenekker, G.; Wolff, S. K.; Woo, T. K.; Yakovlev, A. L.; Ziegler, T.
- [60] Vosko S. H. Wilk L. Nusair M. Can (1980) Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *J. Phys* 58, 1200.
- [61] Perdew J.P. Chevary J. A. Vosko S. H. Jackson K. A. Pederson M. R. Singh D. J. Fiolhais C. (1992) Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B* 46, 6671.
- [62] Lenthe E. Baerends E. J. Snijders I. G. (1993) *J. Chem. Phys.* 99, 4597.
- [63] Vijay A. Mills G. Metiu H. (2003) Adsorption of gold on stoichiometric and reduced rutile TiO<sub>2</sub> (110) surfaces. *J. Chem. Phys.* 118, 6536–6551.
- [64] Abrahams S.C. and Bernstein J.L. (1971) Rutile: Normal Probability Plot Analysis and Accurate Measurement of Crystal Structure. *J. Chem. Phys.* 55, 3206.
- [65] Charlton G. Homes P.B. Nicklin C.L. Steadman P. Taylor J. S. G. Muryn C.A. Harte S.P. Mercer J. McGrath R. Norman D. Turner T.S. Thornton G. Phys. (1997) Relaxation of TiO<sub>2</sub>(110)-(1×1) Using Surface X-Ray Diffraction. *Rev. Lett.* 78, 495.
- [66] Pyykkö P. (1988) Relativistic effects in structural chemistry. *Chem Rev* 88, 563.
- [67] Huber K.P. Herzberg G. Constant of diatomic molecules, Van Nostrand Reinhold New York, 1979.
- [68] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 55th ed., edited by R. C. Weast. CRC Press, Cleveland, OH, 1974.
- [69] American Institute of Physics Handbook ~McGraw-Hill, New York, 1972.
- [70] Schwartz D.R. Mullins D.R. Yang W. Chen B. Dai S. Overbury S.H. (2004) XAS Study of Au Supported on TiO<sub>2</sub>: Influence of Oxidation State and Particle Size on Catalytic Activity. *J. Phys. Chem.* 108, 15782.

# APÉNDICE A

## El operador Hamiltoniano

Un operador es una regla para transformar una función en otra. En mecánica cuántica, cada propiedad física de un sistema tiene un operador correspondiente. El operador que corresponde a  $\hat{p}_x$ , la componente x del momento de la partícula, se postula como  $(\hbar/i)(\partial/\partial x)$  con operadores similares para  $\hat{p}_y, \hat{p}_z$ . Para encontrar el operador que corresponda a cualquier otra propiedad física, se escribe la expresión clásica para esa propiedad en función de sus coordenadas cartesianas y momentos correspondientes y entonces se rempazan las coordenadas por sus operadores correspondientes. Para la energía de un sistema de una partícula, es la suma de la energía cinética y potencial:

$$E = K + V = \frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) + V(x, y, z) \quad (1)$$

Para expresar E como una función de los momentos y coordenadas queda:

$$E = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + V(x, y, z) \equiv H \quad (2)$$

Como  $\hat{p}_x = (\hbar/i)(\partial/\partial x)$  entonces  $\hat{p}_x^2 = -\hbar^2 \partial^2/\partial x^2$  y  $\hat{p}_x^2/2m = -(\hbar^2/2m) \partial^2/\partial x^2$ , sustituyendo para  $\hat{p}_x^2, \hat{p}_y^2, \hat{p}_z^2$  obtenemos:

$$\hat{E} = \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z) \quad (3)$$

Para abreviar la escritura se utiliza el operador Laplaciano  $\nabla^2$  y el operador Hamiltoniano para una partícula se escribe

$$\hat{H} = -\left(\hbar^2/2m\right) \nabla^2 + V \quad (4)$$



## Glosario

**Adsorción:** Es un proceso en el cual átomos, iones o moléculas son atrapados o retenidos en la superficie de un material.

**Cúmulo:** Es un fragmento de una superficie seleccionada de tal forma que contiene toda la información estructural del material. En este caso los cúmulos se calculan como si fueran moléculas para ajustar las valencias de los átomos que están en los bordes, estos se saturan con hidrógenos.

**Desorción:** Es la operación inversa a la adsorción.

**Fisorción:** Es la forma más simple de adsorción, y es debida a débiles fuerzas atractivas, generalmente fuerzas de Van der Waals.

**Nanopartículas:** Es una partícula microscópica con por lo menos una dimensión menor que 100 nm.

**Quimisorción:** La quimisorción ocurre cuando un enlace químico, definido en este caso como un intercambio de electrones, se forma. El grado de intercambio y lo simétrico que sea, dependen de los materiales involucrados. La quimisorción es particularmente importante en la catálisis heterogénea, la forma más común en la industria, donde un catalizador sólido interacciona con un flujo gaseoso, el reactivo o los reactivos, en lo que se denomina reacción en lecho fluido. La adsorción del reactivo por la superficie del catalizador crea un enlace químico, alterando la densidad electrónica alrededor de la molécula reactivo y permitiendo reacciones que normalmente no se producirían en otras circunstancias.