



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN

ESTUDIO TEÓRICO DE LA OXIDACIÓN DEL CO EN CÚMULOS
BIMETÁLICOS Au-Ag SOPORTADOS SOBRE TiO₂;
UN ESTUDIO DFT

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Lic. Químico Industrial

PRESENTA:

Minerva Salazar Cruz

ASESOR: Dra. Esther Agacino Valdés

CUAUTITLAN IZCALLI, ESTADO DE MEXICO 2014



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

ÍNDICE GENERAL

Página

Resumen	4
Introducción	5
Capítulo 1. Antecedentes	8
1.1 Actividad Catalítica de Nanopartículas	
1.2 Actividad catalítica de Nanopartículas Bimetálicas	
1.3 Antecedentes y planteamiento del problema	
Capítulo 2. Objetivos	12
2.1 Objetivo General	
2.2 Objetivos particulares	
2.3 Hipótesis	
Capítulo 3. Marco Teórico	13
3.1 Catálisis	
3.1.1 Definición de catálisis	
3.1.2 Tipos de Catálisis	
3.1.3 Catálisis heterogénea	
3.1.3.1 Etapas de una Catálisis Heterogénea	
3.2 Química Teórica y Computacional	
3.2.1 Ecuación de Schrödinger para moléculas	
3.2.2 Método variacional para resolver la ecuación de Schrödinger	
3.2.3 Ecuación de (Hartree-Fock) -Roothaan	
3.2.4 Teoría de Funcionales de la Densidad	
3.2.4.1 Primer Teorema de Hohenberg Kohn	
3.2.4.2 Teorema Variacional de Hohenberg Kohn	
3.2.4.3 El método de Kohn - Sham	
3.2.4.4 La aproximación de Densidad local (LDA) y de Densidad de Espín local (LSDA)	
3.2.4.5 Funcionales de Gradiente Generalizado	
3.2.5 Funciones Base	
Capítulo 4 Metodología y detalles computacionales	31
4.1 Detalles Computacionales	
4.2 Metodología	
4.3 Diseño del soporte TiO ₂ (110) con estructura tipo rutilo	
Capítulo 5. Resultados y Discusión	36

- 5.1 Geometría, Estabilidad y Carga en cúmulos Au_mAg_n libres
- 5.2 Geometría, Carga y Actividad Catalítica para la oxidación del CO en cúmulos Au_mAg_n libres
 - 5.2.1 Adsorción no disociativa del O_2 en cúmulos Au_mAg_n libres
 - 5.2.2 Oxidación del CO en cúmulos Au_mAg_n libres
- 5.3 Geometría, Estabilidad y Carga en cúmulos Au_mAg_n soportados
- 5.4 Geometría, Carga y Actividad Catalítica para la oxidación del CO en cúmulos Au_mAg_n soportados.

Conclusiones	54
Bibliografía	56

RESUMEN

Desde hace varias décadas, existe un interés mundial por encontrar métodos para reducir las emisiones contaminantes de fuentes móviles, predominantemente de vehículos automotores que trabajan con gasolina y diésel; uno de los resultados más importantes de estas investigaciones han sido los convertidores catalíticos, los cuales permiten, mediante un proceso de catálisis heterogénea, abatir los gases contaminantes ya señalados; sin embargo, en la actualidad continúa trabajándose desde el punto de vista científico y tecnológico, para mejorarlos en diseño, eficiencia, durabilidad y costos. Una de las líneas de investigación lo constituye el uso de nanopartículas bimetalicas, como fase activa de estos dispositivos y precisamente, en el presente trabajo, se estudia el posible uso de nanocatalizadores bimetalicos Au-Ag, para abatir los niveles de CO que emerge fundamentalmente del escape de los coches, y el efecto de la proporción relativa de oro y plata en la actividad catalítica del nanocatalizador.

Para ello, se ha estudiado el sistema catalítico Au-Ag/TiO₂, modelando cúmulos Au_mAg_n libres, y soportados, sobre cúmulos de TiO₂, utilizando varias combinaciones de (m, n) con el requisito de que $m + n = 4$. A través de una metodología por eliminación sucesiva de las estructuras de menor actividad catalítica, se predice y explica la proporción Au/Ag (valores de m y n) que más favorece la oxidación catalítica del CO.

Los cálculos del presente estudio se realizaron en el marco de la teoría de funcionales de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés), utilizando el potencial local Vosko-Wilk-Nusair y el potencial no local PW91. Dichos potenciales fueron combinados con una función triple- ζ (TZP).

Valiéndose del paquete computacional Amsterdam Density Funcional (ADF) y el esquema escalar de aproximación regular de orden cero (Zero Order Regular Approximation: ZORA).

Los resultados del estudio del sistema catalítico Au-Ag/TiO₂, nos permite predecir que la proporción Au/Ag que favorece la oxidación del CO a CO₂ fue la correspondiente al cúmulo Au₂Ag₂, con entrada del CO mediante un mecanismo unimolecular tipo *Eley-Rideal*.

INTRODUCCIÓN

Desde hace varias décadas, existe un interés mundial por encontrar métodos para reducir las emisiones contaminantes de fuentes móviles, predominantemente de vehículos automotores que trabajan con gasolina y diésel. Como ya es conocido, más del 95% de la contaminación, es causada por la combustión de carburantes fósiles, generándose principalmente monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), óxidos de nitrógeno (NO_x), óxidos de azufre (SO_x) e hidrocarburos (HC's) resultantes de una oxidación incompleta; de ellos, el contaminante que se encuentra en mayor proporción es el CO. Todos estos gases, son además responsables del efecto invernadero y de la lluvia ácida.

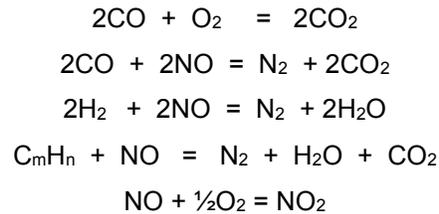
Debido a ello, durante muchos años la comunidad científica ha dedicado esfuerzos importantes a buscar tecnologías emergentes que permitan abatir estos gases contaminantes; así, dentro de estas tecnologías se tienen a los *convertidores catalíticos*.

Aunque en el ámbito internacional, el uso masivo de convertidores catalíticos en vehículos se inició desde 1975, en México¹ se comercializaron los primeros autos con este dispositivo en el año 1991.

El convertidor catalítico² es un pequeño reactor instalado cerca del escape de los coches, formado por una carcasa de acero inoxidable que contiene en su interior un "catalizador", formado por una *fase activa* que son metales de alto costo como el Pt, Rh y Pd y otra *fase no activa* que soporta a la fase activa y casi siempre es un óxido reducible, siendo el TiO₂ uno de los más utilizados. Este catalizador está colocado en una estructura de cerámica con forma de una colmena y cuyas pequeñas celdas o túneles generan un gran desarrollo superficial que facilitan el contacto del catalizador con los gases contaminantes. Esta estructura, está recubierta por una capa amortiguadora que la protege de posibles golpes.

Uno de los convertidores catalíticos más utilizados es el de tres vías, el cual elimina los dos gases contaminantes más importantes, CO y NO_x, así como hidrocarburos residuales, producto de la combustión incompleta. Es importante tener presente, que aunque la combustión completa produce únicamente CO₂ y H₂O, la combustión incompleta produce CO, O₂, NO e hidrocarburos sin quemar entre otros productos. Por otra parte, el 95% del nitrógeno encontrado en los gases de escape es NO, formado en la cámara de combustión, producto de la combustión incompleta de hidrocarburos nitrogenados, pudiendo formar además O₂ y NO₂. Finalmente, si la temperatura no pasa los 1500° pueden emerger también N₂ y O₂.

A continuación se presentan, algunas de las reacciones que pueden producirse sobre un convertidor catalítico ³



Los *convertidores catalíticos* de tres vías imponen dos condiciones para que su funcionamiento sea óptimo:

- ✓ Una proporción aire/combustible por debajo de ciertas especificaciones (ideal: 14.7 g de aire por gramo de nafta)
- ✓ Temperaturas superiores a 250 °C, lo cual se logra en los primeros dos minutos de puesto el funcionamiento el coche.

Estos dispositivos han brindado una solución eficaz a los problemas de contaminación, generados principalmente por los gases contaminantes ya señalados; sin embargo, en la actualidad continúa trabajándose desde el punto de vista científico y tecnológico, para mejorarlos en diseño, eficiencia, durabilidad y costos.

Y precisamente, una de las principales líneas de investigación en el mundo en las últimas décadas ha sido el diseño de nanocatalizadores, considerando el prototipo de los *convertidores catalíticos*, con aplicaciones no solo para abatir los gases contaminantes que emergen del escape de los coches, sino también los que provienen de la industria o simplemente para elaborar filtros que purifiquen el aire en espacios cerrados, como de oficinas o en el hogar⁴. Uno de los principales intereses de estas investigaciones, han estado dirigidos a que estos prototipos, sean muy eficientes a temperaturas cercanas a la ambiente (25°C).

En 1997, a partir de los trabajos publicados por Haruta⁵, se produjo un despegue importante, al reportarse *la oxidación del CO a temperatura ambiente utilizando como catalizador, nanopartículas de oro* (NPsAu) soportadas sobre TiO₂. El trabajo de Haruta confirmó, que aun cuando el oro históricamente había sido considerado un mal catalizador, en forma de nanopartículas este evidenciaba una actividad catalítica inusual. A partir de este año, los sistemas catalíticos basados en NPsAu comenzaron a ser estudiados intensivamente como posible fase activa de los convertidores catalíticos y con la posibilidad real de trabajar a temperaturas cercanas a la ambiente.

Los nanocatalizadores pueden contener decenas de átomos hasta cientos de ellos, y durante las últimas décadas, se ha trabajado en evaluar el impacto que tienen su eficiencia, el disponer de una fase activa formada por estas nanopartículas; así, los principales resultados apuntan a una serie de factores como (i) el tamaño y la estabilidad de la nanopartícula; (ii) la naturaleza del soporte y (iii) la utilización de nanopartículas bimetálicas, siendo las de Au-Pt, Au-Pd, Au-Rh y Au-Ag, algunas de las más investigadas.

Justamente, este trabajo nos sitúa en este último campo de investigación, solo que a nivel de la Química Teórica donde se pretende aportar conocimiento teórico con fines predictivos, acerca del posible uso de nanocatalizadores bimetálicos Au-Ag, para abatir los niveles de gases contaminantes, en particular del CO, y el efecto de la proporción relativa de oro y plata en la actividad catalítica del nanocatalizador.

El diseño de *nanoconvertidores catalíticos* ya es una realidad y desde 2010, muchos laboratorios asociados a empresas de automóviles están realizando pruebas en colaboración con algunas universidades, que como la UNAM⁶, trabajan en esa dirección. Por ello, la investigación en nanocatálisis, tanto experimental como teórica, continúa, pues solo así se podrán obtener prototipos donde se combine de forma exitosa como se señaló, diseño, eficiencia y costos.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

1.1 Actividad catalítica de nanopartículas

En los últimos años, la nanociencia y la nanotecnología han estado jugando un papel importante en la catálisis heterogénea^{7,8,9,10}. Resulta que la sola disminución de las dimensiones de la fase activa de un catalizador al orden de nanómetros, produce una excepcional actividad catalítica¹¹, debido a que aumenta de forma importante, la relación Superficie/Volumen^{12,13}, lográndose que por ejemplo, el sistema catalítico Au/TiO₂, esto es, nanopartículas de oro dispersas en un soporte como el TiO₂¹⁴, puedan ser muy activas para la oxidación del CO, incluso a temperatura ambiente^{15,16}; este evento ha cambiado la percepción que se tenía, acerca de que el oro no era útil como catalizador.

Por las razones señaladas, en las últimas 3 décadas, el oro ha sido uno de los materiales más extensamente estudiados por su posible aplicación en nanocatálisis; particularmente en la pasada década, fueron publicados una gran cantidad de trabajos, acerca de los factores que influyen en la actividad catalítica del oro en el sistema Au/TiO₂. Dentro de estos factores se pueden señalar:

- Los métodos de preparación.
- El soporte

Independientemente de la naturaleza de la nanopartícula (NP), los *métodos de preparación* tienen una influencia importante pues determinan el tamaño, su grado de dispersión en el soporte y su estabilidad^{17,18,19}. En este caso, parámetros como el control del pH²⁰, la temperatura a la cual se mezclan los reactivos y la temperatura de calcinación durante el tratamiento térmico de la muestra son algunos de los más relevantes.

El *soporte* en estos sistemas puede tener un papel relevante, pues contribuye por un lado, a una mejor dispersión y estabilización de la NP, y por otro lado, aumenta la efectividad de los sitios activos de la NP mediante procesos transferencia de carga NP ↔ *soporte* que pueden cambiar el estado de oxidación de los átomos del metal en la NP.

Una nueva tendencia en la utilización de soportes, donde los cristales también tienen dimensiones nanométricas se ha comenzado a observar; en este sentido Rolison *et al.*²¹ han encontrado que la dispersión de NP de Au de tamaño igual o menor a 6 nm sobre cristales del soporte de alrededor de 10–12 nm produce catalizadores muy activos para la oxidación del CO, en la medida en que aumentan los dominios de contacto NP- *soporte* y se generan mayor cantidad de sitios activos interfaciales²². Más recientemente, Zhang *et al.*²³, han preparado nanoesferas catalíticas de TiO₂

como soporte para las NP de Au, por el método de reducción, observándose una gran actividad catalítica, para la conversión de CO incluso a temperatura ambiente (conversión del 78% a 20°C) en comparación al sistema catalítico convencional; de acuerdo con los autores, el mejor desempeño del catalizador es debido a la interacción sinérgica entre los poros de las nanoesferas TiO₂ y las NP de Au.

Previamente, Corma *et al.*²⁴ obtuvieron, para la oxidación del CO, un aumento en la actividad catalítica del sistema Au/CeO₂ preparando nanocristales de CeO₂ de aproximadamente 4 nm; en este sentido, el área superficial en los nanocristales de CeO₂ y del soporte convencional de CeO₂ fueron medidos, encontrándose un área superficial de 180 m² para el primer caso y de solo 70 m² para el segundo caso. Corma y colaboradores han realizado también, un estudio similar, para el sistema catalítico Au/Y₂O₃²⁵.

Finalmente, Xu y *et al.*²⁶, para el sistema catalítico Au/ZrO₂, compararon la actividad catalítica para la oxidación del CO, manteniendo constante el tamaño de la NP de Au entre 4-5 nm y variando el tamaño de la NP de ZrO₂; en este trabajo encontraron que NP's de ZrO₂ de aproximadamente 5-15 nm presentaban una mayor actividad catalítica que NP's de ZrO₂ de mayor tamaño (40-200 nm), lo cual relacionaron con el aumento de vacancias de oxígeno en el soporte y la facilidad de migración de estos átomos de oxígeno.

La forma y morfología del soporte también influye en la actividad de estos sistemas catalíticos; en este sentido Flytzani y Stephanopoulos²⁷ compararon en el sistema catalítico Au/βMnO₂ utilizando el soporte con la forma de nanoalambres, nanopoliedros y nanocubos y encontraron que la actividad catalítica seguía el orden nanoalambres>nanopoliedros>nanocubos. Por otra parte, existen reportes acerca de la diferente actividad catalítica del sistema Au/TiO₂ en dependencia de la fase cristalina, esto es, si se trabaja con rutilo, anastasa o brookita²⁸

1.2 Actividad catalítica de nanopartículas bimetálicas

Los catalizadores bimetálicos presentan una alta selectividad y eficiencia catalítica²⁹; por ello, y con el objetivo de encontrar explicaciones a su comportamiento catalítico, han sido estudiados de forma intensiva. Los resultados más relevantes, llevan a un efecto cooperativo mutuo o sinergia entre ambos metales y donde el enlace heteronuclear *metal1-metal2* y la interacción *molécula activada-superficie catalítica bimetálica* pueden ser importantes.

Por ejemplo, el renio es un buen catalizador para las reacciones de hidrogenólisis, mientras que el platino es pobre para el rompimiento del enlace C-C necesario en esta reacción; cuando renio es depositado sobre platino, es obtenido un catalizador bimetálico superior en comparación con renio

puro o una monocapa recubierta de platino³⁰; por otra parte, la deposición de oro sobre platino incrementa 7 veces la velocidad de isomerización del n-heptano³¹. Se produce como una *sinergia* o *aditividad* en las propiedades catalíticas de ambos metales, lo cual le da características muy especiales a estos sitios bimetalicos.

El Au se ha combinado extensamente con otros metales de transición para formar NP bimetalicas; así por ejemplo, ha sido reportada la preparación de NP de Au/Pt³⁰ y Au/Pd³² entre otras. Sin embargo, a diferencia de los casos anteriores, donde han sido observadas dos fases en lo que se llama una estructura *núcleo-envoltura*, la combinación Au/Ag es un proceso más favorecido, debido a sus constantes reticulares similares³³; como consecuencia, en su preparación se forma una aleación y por tanto es observada una única fase, con una distribución bastante uniforme de los átomos de Au y Ag³⁴; esto puede corroborarse con ayuda del espectro de absorción UV-visible en el cual solo aparece una sola banda de absorción o plasmón, misma que puede aparecer entre 400 y 500 nm, en dependencia de la composición Au/Ag y que ha sido reportada por Kim *et al.*³⁵. Sin embargo, los mismos autores han demostrado, con ayuda de espectroscopia de dispersión Raman que la composición de la capa superficial, pudiera estar más enriquecida en Ag que el resto del material.

Zhao y Zeng³⁶ en un cálculo de DFT con potencial efectivo relativista estudiaron las propiedades electrónicas y estructurales de cúmulos bimetalicos Ag_mAu_n , para $3 \leq m + n \leq 8$ y encontraron que el Au siempre tiende a localizarse hacia la periferia buscando la menor coordinación; para el tetrámero, la estructura más estable correspondió a la rómbica, con energías de enlazamiento para $AuAg_3$, Au_2Ag_2 y Au_3Ag de 5.53 eV, 6.25 eV y 6.30 eV respectivamente. Nótese que en la medida que aumenta el contenido de Au en el cúmulo aumenta la energía de enlazamiento y también en la misma medida, se encontró que aumenta la contribución de orbitales *d* del orbital HOMO. Por otra parte, la magnitud de la carga transferida de la Ag al Au fue de 0.32, 0.45 y 0.28 respectivamente, siendo la estructura simétrica Au_2Ag_2 la que presentó la mayor transferencia de carga; esta es la razón por la que la Ag trata de coordinarse más que el Au.

Por su parte, V. Bonac̃ic'-Koutecky' et al.³⁷, estudiaron también las propiedades electrónicas de cúmulos bimetalicos Ag_mAu_n , para $3 \leq m + n \leq 5$ y los compararon con los correspondientes cúmulos puros; en este estudio, el cual fue realizado con métodos de la DFT, con potencial efectivo relativista y el potencial de intercambio y correlación BLYP utilizando diversas bases, encontraron también resultados interesantes en los cúmulos estudiados y similares a los anteriores autores:

- (i) El cúmulo Au_4 más estable tiene forma de rombo, aunque muy cercano a este en energía está el tetrámero con forma de T. Los enlaces presentan contribución de los orbitales s y d, por lo

que debe esperarse una hibridación de estos orbitales. Esta hibridación es la que produce las estructuras planas.

- (ii) Al formarse los cúmulos Au/Ag, se favorece la transferencia de carga $Ag \rightarrow Au$, con lo cual los átomos de Au quedarían más activados.
- (iii) En los cúmulos donde $m = n$, los enlaces heteronucleares Au-Ag abundan más que los enlaces homonucleares Au - Au y Ag - Ag.
- (iv) En el cúmulo $AuAg_3$, con un potencial de ionización entre 7.97-8.03 eV, el Au está doblemente coordinado con dos átomos de Ag.
- (v) En el cúmulo Au_2Ag_2 , ambos átomos de Au están situados sobre la diagonal mayor lo cual favorece la transferencia de carga $Ag \rightarrow Au$ y minimiza la repulsión entre las cargas de ambos átomos de Au.
- (vi) En el cúmulo Au_3Ag , la plata presenta la máxima coordinación posible.
- (vii) Los cúmulos tetrámeros presentaron afinidades electrónicas (verticales) entre 2.00 y 2.79 eV.

Liu y *et. al.*,³⁸ por su parte, han confirmado también, la formación de NP's de una aleación Au/Ag por Difracción de Rayos X (XRD), Espectroscopia, UV-Visible y Microscopía Electrónica de transmisión (TEM), así como la significativa actividad catalítica para la oxidación del CO, aún a temperaturas bajas de 250K (23°C) y para una relación Au/Ag de 3/1, lo cual no se ha logrado con las correspondientes NP's monometálicas. Por otra parte, según encontraron estos autores, el tamaño no parece ser un factor importante en la actividad catalítica, como ocurre en las NP's de monometales; mientras que las NP's bimetálicas Au_mAg_n presentan actividad catalítica para un tamaño de aproximadamente 30 nm, en las NP de Au_n y Ag_n el requerimiento es de aproximadamente 3.5 nm.

Considerando lo anteriormente expuesto, en este trabajo nos proponemos investigar la actividad catalítica potencial de nanocatalizadores bimetálicos Au_mAg_n , particularmente en la reacción de oxidación del CO, uno de los principales contaminantes en los gases que emergen, no solo del escape de los coches, sino también en algunos procesos industriales.

La combinación Au - Ag se justifica en primer lugar, porque los catalizadores basados en NPs Au, están siendo objeto de interés por la comunidad científica, debido a las ya señaladas propiedades catalíticas; y en segundo lugar, porque la plata es un metal abundante en nuestro país.

CAPITULO 2

OBJETIVOS

2.1 Objetivo General

Estudiar el sistema catalítico Au-Ag/TiO₂, modelando cúmulos Au_mAg_n libres, y soportados, sobre cúmulos de TiO₂, utilizando varias combinaciones de (m, n) con el requisito de que $m + n = 4$, para de esta forma *predecir*, a través de una metodología por eliminación en etapas una proporción Au/Ag (m/n) que podría ser efectiva para la oxidación catalítica del CO.

2.2 Objetivos Particulares

2.2.1 *Modelar, optimizar y calcular* las geometrías de los cúmulos libres de Au_mAg_n utilizando varias combinaciones de (m, n) y el requisito de que $m + n = 4$, para seleccionar, aquellos que más favorecen a la oxidación del CO, de acuerdo a un criterio energético y una estrategia de eliminación por etapas.

2.2.2 *Modelar, optimizar y calcular* los cúmulos Au_mAg_n ($m + n = 4$) libres seleccionados, sobre un cúmulo de TiO₂ (110) tipo rutilo, para de esta forma, al considerar el soporte, acercarnos más al sistema catalítico real.

2.2.3 *Modelar, optimizar y calcular* en los cúmulos soportados, el proceso de entrada del O₂ y posterior entrada del CO y evaluar parámetros energéticos, de carga y orbitales, lo cual permitirá entender detalles de la viabilidad de la oxidación del CO con este sistema catalítico.

2.2.4 *Proponer* para los cúmulos Au_mAg_n ($m + n = 4$), soportados sobre un cúmulo de TiO₂ (110) tipo rutilo, una combinación (m, n), que sea efectiva para la oxidación catalítica del CO.

2.3 Hipótesis

Considerando que la actividad catalítica de NP's Au_mAg_n soportadas depende en gran medida de un efecto cooperativo o sinérgico entre la Ag y el Au, más que del tamaño de la NP, la predicción de la composición Au/Ag que corresponde a la mayor actividad catalítica es un parámetro importante que contribuirá a entender el mecanismo de acción de este catalizador bimetálico y su efectividad en la oxidación del CO.

CAPITULO 3

MARCO TEORICO

3.1 Catálisis^{39,40}

Aun cuando la idea de catálisis es muy antigua en la historia de la química y los catalizadores han sido empleado por más de 2000 años, fue hasta 1836 que el científico suizo J.J. Berzelius, tras sus observaciones en este campo, describiera y definiera dicho fenómeno como: *“La propiedad que tienen algunos cuerpos de ejercer sobre otros una acción diferente a la causada por la afinidad química, por medio de la cual se produce su descomposición, formando nuevos compuestos, que no entran en la composición de aquellos”*. A este poder desconocido, común a la naturaleza orgánica e inorgánica, le llamo fuerza catalítica, siendo el fenómeno de la catálisis, aquel que produce la descomposición (reacción) entre las sustancias bajo esta fuerza.

En 1894 Ostwald precisó y amplió la explicación de Berzelius, indicando que los catalizadores son sustancias que aceleran la velocidad de las reacciones químicas sin consumirse ellas mismas. En años posteriores el estudio de los fenómenos catalíticos comenzó un crecimiento paulatino, dándose a partir de los años 1939 – 1940 conjuntamente con la explotación masiva de los recursos petroleros, un aumento importante en la utilización de catalizadores, particularmente en esta industria. El uso de catalizadores en la industria del petróleo, permitió que las reacciones de ruptura de moléculas pesadas del petróleo para dar fracciones más ligeras, para su uso en gasolinas principalmente, fueran más rápidas y se trabajaran a menores temperaturas. Actualmente se considera que en los procesos de transformación química del petróleo, el 90% son catalíticos.

Hoy día, los catalizadores desempeñan un papel económico muy importante en el mercado mundial, debido al gran número de aplicaciones en la industria; por ejemplo, en la síntesis del amoníaco y ácido sulfúrico, la hidrogenación de aceites y grasas vegetales y los procesos de hidrotratamiento para disminuir impurezas del petróleo.

3.1.1 Definición de Catálisis

Es el proceso que consiste en la modificación de la rapidez de una reacción química, mediante la adición de una cantidad relativamente pequeña de una sustancia llamada catalizador, que interviene indirectamente en la reacción, sin consumirse, y que se regenera al final del proceso.

La catálisis es un campo de conocimiento dentro de la cinética química, la cual se ocupa del estudio en el tiempo de las reacciones químicas, tomando en cuenta el mecanismo en el nivel

molecular de tales transformaciones. Un concepto importante de la cinética química es la velocidad de reacción, que mide la rapidez con que cambia en función del tiempo, la concentración de uno de los reactivos que se consume, o de uno de los productos que aparece en el sistema.

En una ecuación cinética, la rapidez específica o constante específica de rapidez de una reacción, es un término más importante que la rapidez, pues permite caracterizar mejor la cinética de una reacción, ya que se define para concentraciones de los reactivos unitarias.

Dentro de los factores que permiten modificar las velocidades de reacción, se encuentran la concentración, la presión, la temperatura y los catalizadores. Como ya se apuntó, fue W. Ostwald el primero en señalar que la presencia de un catalizador en una reacción química, se limita a modificar la velocidad de la transformación.

3.1.2 Tipos de catálisis

Considerando la fase y/o tipo de interacción que ocurre entre reactivo y catalizador, podemos definir tres tipos de catálisis:

- a) Catálisis Homogénea: Cuando el catalizador se encuentra presente en la misma fase (estado de agregación) que las especies reactivas.
- b) Catálisis Heterogénea: En estas, el catalizador existe en una fase (estado de agregación) diferente que las especies reactivas, por lo general como un sólido en contacto con los reactivos gaseosos o con los reactivos en una disolución líquida.
- c) Catálisis Enzimática: Es de carácter biológico y recibe el nombre del catalizador biológico conocido como enzima, las cuales se han usado ampliamente en la producción de alimentos, bebidas, así como en la fabricación de medicinas y otras sustancias químicas.

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

- (1) El catalizador se encuentra en fase sólida, mientras que los reactivos y los productos están en fase gaseosa.
- (2) La reacción se lleva a cabo sobre la superficie sólida del catalizador (fase activa) luego de haberse producido como etapa previa, la adsorción química de los reactivos, también llamada Quimisorción. La etapa de la Quimisorción es importante, ya que depende de la existencia de sitios activos en el catalizador que faciliten el proceso de adsorción de los reactivos.

3.1.3 Catálisis Heterogénea⁴¹

Como ya se ha mencionado, un catalizador heterogéneo existe en una fase diferente a la de las moléculas reaccionantes, por lo general como un sólido en contacto con reactivos gaseosos o con reactivos en una disolución líquida. Los catalizadores sólidos que han mostrado mayor eficiencia son los metales y óxidos metálicos. Debido a que la reacción catalizada ocurre en la superficie, con frecuencia se utilizan métodos especiales para preparar a los catalizadores de modo que tengan gran tamaño superficial, lo que aumentaría la cantidad de sitios activos.

En la Tabla 1 se muestra la recopilación que Roginskii⁴² propuso sobre las reacciones de algunos catalizadores, las reacciones que catalizan y la relación entre propiedades electrónicas y catalíticas.

Tabla1. Tipos de catalizadores propuestos por Roginskii.

Tipos de Sólidos	Reacciones	Catalizadores
Conductores	Hidrogenación Deshidrogenación Hidrólisis (Oxidación)	Fe, Ni, Pt, Pd, Ag, Rh, Ru
Semiconductores (Óxidos y Sulfuros)	Oxidación Deshidrogenación Desulfuración (Hidrogenación)	NiO, ZnO, MnO ₂ , Cr ₂ O ₃ , Bi ₂ O ₃ -MoO ₃ , WS ₂ , MoS ₂
Aislantes (Óxidos)	Deshidratación	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , MgO
Ácidos	Isomerización Polimerización Craqueo (alkilación)	H ₃ PO ₄ , H ₂ SO ₄ , SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , Zeolitas

La tabla anterior nos muestra que los metales de transición y sus óxidos, son catalizadores por excelencia, reportándose su utilización en una gran cantidad de procesos químicos. Es conocido que esta capacidad está relacionada con la existencia de electrones de valencia de tipo d , los cuales están muchos más deslocalizados que los electrones s y p y tienen más posibilidades de formar enlaces de tipo σ y π , lo cual facilita la transferencia de carga Reactivo \leftrightarrow Catalizador, requisito importante para que exista una Quimisorción.

3.1.3.1 Etapas de una catálisis heterogénea

Las etapas de una catálisis heterogénea son cinco:

- 1) Difusión de los reactivos gaseosos a la superficie del catalizador.

- 2) Quimisorción de al menos una de las especies reactivas (sustrato) sobre la superficie del catalizador
- 3) Reacción Química entre los reactivos adsorbidos o entre un reactivo adsorbido y las moléculas del otro que al chocar contra la superficie del catalizador quedan coordinadas al primero.
- 4) Desorción de los productos de la superficie.
- 5) Difusión de los productos hacia la fase fluida.

Las etapas 1 y 5 son rápidas, por lo que no afectan la rapidez de la reacción catalítica. Sin embargo, las etapas 2 y 4 pueden ser comprometedoras, ya que las interacciones entre el catalizador y el sustrato no deben ser ni muy débiles, que impidan la Quimisorción y llegue solo a producirse una interacción de tipo Van der Waals (Adsorción Física o Fisorción), con lo cual no se llegaría a la etapa 3, ni muy fuertes que impidan que los productos se desorban, con lo cual el paso 4 sería el paso limitante de la reacción; esto es lo que se conoce como el Principio de Sabatier. Este principio puede ser entendido mejor, graficando la rapidez de la reacción o la temperatura (a un valor r de rapidez), versus $\Delta H_{\text{adsorción}}$ de los reactivos, obteniéndose un patrón denominado *tipo volcán* por la forma que presenta. En la Figura 1 se presenta este tipo de gráfico.

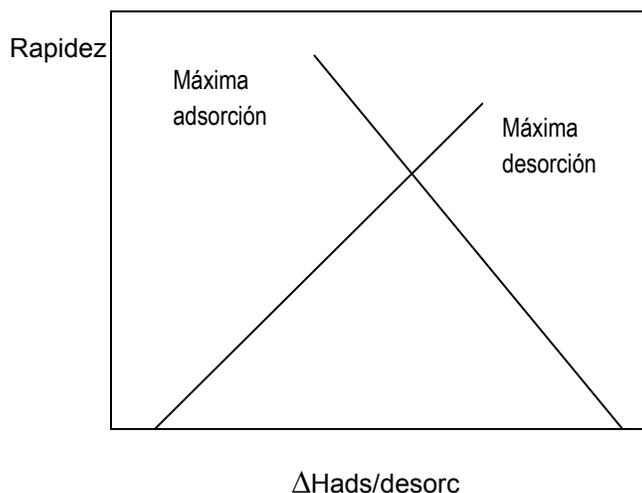


Figura 1. Gráfico tipo volcán para determinar los $\Delta H_{\text{ads/desorc}}$ que cumplen con el Principio de Sabatier

Los metales situados en la cúspide del volcán conjugan las dos condiciones ideales: Adsorción de los reactivos y desorción de los productos.

Este Principio de Sabatier, nos ilustra la importancia que tiene los pasos de adsorción de los reactivos al catalizador y desorción de los productos, pero particularmente el primero por determinar la viabilidad del paso 3 de la reacción química.

Como fue señalado, el paso 3 involucra dos tipos de adsorción para los reactivos. Para una reacción de tipo $A + B \rightarrow C$, como la reacción de oxidación del CO que nos ocupa, se han establecido dos mecanismos de adsorción:

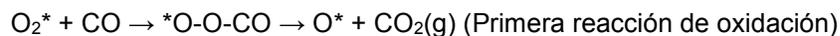
1. Mecanismo Langmuir Hinshelwood: Se adsorben ambos reactivos sobre el catalizador, ocupándose dos sitios activos, por lo que la reacción es bimolecular. En este caso, se puede dar la migración de los reactivos adsorbidos sobre la superficie, hasta que estén en posiciones contiguas y pueda darse la reacción química.
2. Mecanismo Eley-Rideal: Solo uno de los reactivos se adsorbe sobre el catalizador, ocupándose solo un sitio activo, por lo que la reacción es unimolecular.

Finalmente, la etapa 3 es importante en la medida en que, con base en la Teoría del Estado de Transición, debe formarse un complejo activado o estado de transición al cual le corresponde una barrera de energía de activación.

Podemos concluir, que las etapas más importantes en una catálisis heterogénea son las etapas 2, 3 y 4. Particularmente, para el caso de la oxidación del CO, aunque el mecanismo más aceptado es el mecanismo bimolecular de Langmuir Hinshelwood, el cual se formula a continuación, donde * representa al sitio activo del catalizador:



Liu y *et. al.*,⁴³ han señalado que la adsorción disociativa del O_2 , no siempre es un proceso muy favorecido, aun cuando el catalizador sea una superficie o una nanopartícula de oro, por existir una barrera de activación, la cual ha sido reportada por diversos autores bajo diferentes condiciones (cúmulos de Au libres o soportados) entre 0.2 y 0.5 eV (4.6 - 11.5 kcal mol⁻¹), lo cual no es un valor alto^{44,45,46}. Sin embargo, se sugiere la posibilidad de que la oxidación del CO a bajas temperaturas, pudiera ocurrir por un mecanismo unimolecular de Eley Rideal como el que se muestra a continuación, en el cual ha ocurrido la formación de dos moléculas de CO_2 :



Contrario a planteamiento de Liu *et al.*, existen también evidencias de que el O_2 adsorbido en la interfase entre la NP de Au, pero sobre los sitios del soporte, puede adsorberse disociativamente^{47,48,49,50,51} y migrar por el soporte hasta encontrarse con un sitio cercano a la molécula de CO, para entonces producir la reacción de oxidación.

Contrariamente al mecanismo bimolecular, muy poco se ha estudiado de la posibilidad del mecanismo unimolecular, el cual como se ha señalado, pudiera ser también probable⁵². Previamente, Carbajal y Agacino⁵³ demostraron, que el mecanismo unimolecular (Eley-Rideal) para la reacción de oxidación del CO en cúmulos de Au soportados sobre un cúmulo de TiO₂ es favorable energéticamente, y que el mecanismo bimolecular (Langmuir-Hinshelwood) para la reacción de oxidación del CO solo es factible en la interfase entre el soporte de TiO₂ y el cúmulo de oro; esta última idea está acorde con los reportes realizados en su momento por Haruta, quien en 2001, con base en estudios cinéticos tipo Arrhenius⁵⁴ de la oxidación del CO sobre Au/TiO₂, encontró tres comportamientos cinéticos a tres rangos de temperatura con tres diferentes barreras de energía de activación; Haruta sugiere^{46,48} que a temperaturas por encima de 400K la reacción ocurre muy probablemente en la superficie de la NP, preferentemente en los escalones, aristas y vértices, con una energía de activación casi nula, de 2 kcal mol⁻¹, lo cual podría corresponder al mecanismo unimolecular de EleyRideal, pero que a temperaturas por encima de 350K, la reacción ocurre preferentemente en la interfase entre el CO adsorbido sobre la superficie de la NP de Au y el O₂ (la mayoría molecular), adsorbido sobre el soporte, con una barrera de activación aproximada de 30 kcal mol⁻¹.

Considerando lo señalado anteriormente, nos planteamos la hipótesis de que ambos mecanismo pueden ser igualmente probables. Sin embargo, por ser el camino unimolecular, al parecer más favorecido a bajas temperaturas, no tener prácticamente una barrera de energía de activación y haber sido tan poco tratado en la literatura, con excepción de los trabajos de Liu *et al.*, hemos estudiado en el presente trabajo, preferentemente las condiciones asociadas al mecanismo unimolecular de Eley Rideal.

3.2 Química Teórica y Computacional⁵⁵.

El substancial progreso de la química cuántica en años recientes ha hecho de los cálculos mecanocuánticos una herramienta válida para ayudar a responder a una amplia variedad de interrogantes de interés químico. Cuya influencia se encuentra manifiesta en todas las ramas de la química.

El objeto de estudio de la Química Teórica y Computacional son las interacciones, colisiones y reacciones entre átomos, moléculas, moléculas y superficies, moléculas y radiación, así como la relación entre la estructura electrónica y la geometría con las propiedades y reactividades de las sustancias. Tiene sus bases en la mecánica cuántica y la mecánica estadística, y su formalismo ha sido desarrollado y traducido a algoritmos susceptibles de programarse; por ello la química teórica

es proveedora de métodos computacionales basados en modelos teóricos combinados con interfaces gráficas.

La Química Teórica permite calcular propiedades moleculares como:

- a) Geometría de especies estables y estados de transición.
- b) Energías
- c) Momento dipolar y polarizabilidad
- d) Propiedades espectroscópicas, como constantes de acoplamiento, frecuencias vibracionales, etc.
- e) Magnitudes Termodinámicas como ΔG , ΔH y ΔS .
- f) Parámetros cinéticos como la constante específica de rapidez de las reacciones.

La vinculación de la química experimental y la química teórica es en la actualidad una necesidad, ya que ambas son complementarias: cada una permite obtener resultados que son imposibles de obtener por la otra.

3.2.1. Ecuación de Schrödinger para moléculas

A través de 5 postulados, la mecánica cuántica presenta un formalismo que permite determinar la estructura electrónica de átomos y moléculas. Este formalismo está basado en la ecuación de Schrödinger:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

La mecánica cuántica describe el estado de un sistema dependiente de las coordenadas y el tiempo, usando la función de onda $\Psi(x, y, z, t)$, una función que da toda la información sobre el estado del sistema; 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.

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

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

De particular importancia en la ecuación (2), es el operador energía, \hat{H} , llamado operador Hamiltoniano, el cual está formado por términos de energía cinética de los electrones y energía potencial, estos últimos, para describir las interacciones electrón-electrón y electrón-núcleo.

El Hamiltoniano para un sistema de M núcleos y N electrones en unidades atómicas, se escribe de la forma siguiente forma:

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

Donde:

∇_{α}^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 α -ésimo núcleo y ∇_i^2 opera respecto a las coordenadas del i-ésimo electrón.

- $r_{i\alpha}$ es la distancia entre el i-ésimo electrón y el α -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 α -ésimo y β -ésimo, cuyas cargas nucleares son Z_{α} y Z_{β} respectivamente; en los dos últimos términos, las sumas corren sobre todos los pares no repetidos.

Además, se puede demostrar que el primer término es despreciable frente al segundo y que el último por ser de naturaleza clásica puede ser evaluado de forma independiente, considerando además que los cálculos moleculares se realizan para posiciones fijas de los núcleos. Por tanto, el operador hamiltoniano electrónico quedaría:

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

A partir del hamiltoniano (3B) se obtiene la energía electrónica $E_{el}(R)$ y añadiendo la energía de interacción núcleo – núcleo V_{NN} se obtiene la energía potencial del sistema, $U(R)$:

$$U(R) = E_{el}(R) + V_{NN} \quad (4)$$

La presencia de términos bieletrónicos en la expresión H_{el} hace que no sea posible resolver la ecuación de Schrödinger de manera exacta, por lo que es necesario usar aproximaciones.

La resolución de la ecuación de Schrödinger puede efectuarse mediante el Método Variacional, el cual a su vez se basa en la existencia del Principio Variacional.

3.2.2 Método Variacional para resolver la ecuación de Schrödinger

El método Variacional se desarrolla a partir del Teorema Variacional, el cual enuncia que: *Dado un sistema mecánico – cuántico cuyo operador \hat{H} es independiente del tiempo, y cuyo valor propio de la energía más bajo es E_1 , si Ψ es cualquier función dependiente de las coordenadas del sistema, normalizada, bien comportada y que satisface las condiciones límite del sistema (función de prueba), entonces:*

$$\int \Psi^* \hat{H} \Psi dV \geq E_o \quad (5)$$

Donde E_o es la energía exacta del sistema en el estado fundamental. La integral se extiende en todo el espacio atómico o molecular. De acuerdo con el teorema Variacional, si disponemos de una función de prueba con parámetros ajustables, cuyos valores deben hacer mínima la energía, podremos encontrar, mediante un proceso iterativo de minimización, un valor de energía y función muy cercanos al valor exacto.

Considerando la función de prueba Ψ expandida como combinación lineal de las funciones ϕ_i :

$$\Psi = \sum_i C_i \phi_i \quad (6)$$

tendremos que: $E(\Psi) = \sum_{i,j} C_i^* C_j \int \phi_i^* \hat{H} \phi_j dV_o$

Se asume que las funciones ϕ_i son funciones ortonormales y propias del operador \hat{H} :

$$E(\Psi) = \sum_{i,j} C_i^* C_j E_o \int \phi_i^* \phi_j dV$$

$$E(\Psi) = \sum_{i,j} C_i^* C_j E_o \delta_{ij}, \quad \text{pero } i = j \text{ y } \delta_{ij} = 1$$

$$E(\Psi) \geq E_o \quad (7)$$

La energía de cualquier función de onda aproximada siempre será mayor que E_o . Por tanto, cualquier variación de la función de prueba respecto a los parámetros C_j , darán un valor de energía más bajo, y por tanto, más próximo al valor exacto.

Un procedimiento sistemático de obtener las soluciones de E_i y Ψ mejoradas fue introducido por Hartree en 1928 conocido como el método del campo auto consistente.

3.2.3 Ecuaciones de (Hartree – Fock) - Roothaan

Las ecuaciones de Hartree Fock son un procedimiento sistemático que permite encontrar las mejores formas posibles para los OM de una molécula. En este método, la función de onda molecular se escribe como un producto antisimétrico de funciones espín orbital, llamado determinante de Slater. $D(1,2,3,\dots,N)$

El operador es la suma un operador unielectrónico con sus términos energía cinética y de interacción electrón-núcleo y un operador bielectrónico, correspondiente a las interacciones electrón - electrón.

$$\hat{F} = \sum_i \hat{h}_i + \sum_j \sum_{i>j} \hat{g}_{ij} \quad (8)$$

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \quad \text{y} \quad \hat{g}_{ij} = \frac{1}{r_{ij}}$$

Aplicando el teorema variacional, tendríamos la integral variacional: $\langle D | \hat{F} | D \rangle$

Que puede ser desdoblada en una suma de integrales mono y bi-electrónicas⁵⁶; estas últimas son llamadas integrales de Coulomb (J_{ij}) e integrales de intercambio (K_{ij}). Al considerar el Principio de Exclusión de Pauli, las sumas sobre i y j se extienden sobre los $n/2$ orbitales espaciales. Finalmente, representando estas integrales como operadores, obtenemos el operador unielectrónico de Hartree-Fock (HF):

$$\hat{F}(1) = \hat{h}_i(1) + \sum_{j=1}^{n/2} \left[2 \hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1) \right] \quad (9)$$

$$\hat{J}_j(1) = \int |\phi_j(2)|^2 \frac{1}{r_{12}} dv_2 \quad \text{y} \quad \hat{K}_j(1) = \phi_j(1) \int \frac{\phi_j(2)}{r_{12}} dv_2$$

El operador de Coulomb $\hat{J}_j(1)$ representa la energía potencial de interacción entre el electrón 1 y una nube de electrones con densidad electrónica $|\phi_j(2)|^2$; el factor 2 en la ecuación (9) aparece debido a que hay 2 electrones en cada orbital. El operador $\hat{K}_j(1)$ se deriva de la propiedad de los electrones de intercambiar sus posiciones.

Así, considerando que $\hat{F}(1)\phi_i(1) = \varepsilon_i \phi_i(1)$ y que $\phi_i(1)$ es función propia del operador \hat{F} , y que:

$$\varepsilon_i = \int \phi_i^* \hat{F}(1) \phi_i(1) dv_1 \quad (10)$$

Es la aplicación del operador \hat{F} sobre la función de onda:

$$\sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i = \sum_{i=1}^{n/2} \hat{h}_i + \sum_{j=1}^{n/2} \left[2 \hat{J}_{ij} - \hat{K}_{ij} \right] \quad (11)$$

Ya que hay 2 electrones por OM, multiplicamos la ecuación (11) por dos, pero para no contar dos veces el término bielectrónico de interacción electrón - electrón (doble sumatoria) lo restamos al final; y recordando además que debemos sumarle el término V_{NN} núcleo-núcleo, obtenemos finalmente:

$$E_{HF} = 2 \sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i - \sum_{j=1}^{n/2} \left[2 \hat{J}_{ij} - \hat{K}_{ij} \right] \quad (12)$$

En 1951, Roothaan propuso expandir los OM como combinación lineal de una serie de funciones base de un electrón llamadas χ_i ; si b es suficientemente grande y las funciones se eligen bien:

$$\phi_i = \sum_{s=1}^b c_{si} \chi_s \quad (13)$$

donde las letras r, s, t, \dots designan a las funciones base (OA) y las letras i, j, k, \dots a los OM.

Sustituyendo en las ecuaciones de HF, obtenemos, las **ecuaciones de (Hartree-Fock-) Roothaan**,

$$\sum_{s=1}^b c_{si} \hat{F} \chi_s = \varepsilon_i \sum_{s=1}^b c_{si} \chi_s \quad (14)$$

cuya integración da:

$$\sum_{s=1}^b c_{si} (\hat{F}_{rs} - \varepsilon_i S_{rs}) = 0$$

$$F_{rs} = \langle \chi_r | \hat{F} | \chi_s \rangle$$

$$S_{rs} = \langle \chi_r | \chi_s \rangle$$

Las ecuaciones anteriores, forman una serie de ecuaciones lineales y homogéneas, cuyas raíces dan los valores de energía por una vía matricial mediante un cálculo SCF: **det (F-εS) = 0**

Las funciones de onda de (Hartree – Fock-) Roothaan juegan un papel muy importante en la química cuántica de las moléculas y aunque constituyen una mejora, es todavía una aproximación a la verdadera función de onda. Esta función asigna cada par de electrones a su propio orbital y los cálculos se realizan considerando las repulsiones interelectrónicas promedio. Sin embargo, los electrones no están exactamente moviéndose dentro de una distribución estadística de carga, sino que interaccionan uno con otro instantáneamente, acomodan constantemente sus posiciones para minimizar la energía del sistema (correlación electrónica) e intercambian sus posiciones; Estas interacciones electrón - electrón, generan un tipo de movimiento en el que los electrones a la vez que se repelen mutuamente, correlacionan sus movimientos para evitar estar próximos, e intercambian sus posiciones. Este efecto no tiene análogo clásico y debe ser descrito dentro del Hamiltoniano, por lo que se requiere de otros métodos más allá de (Hartree - Fock-) Roothaan.

3.2.4 Teoría de Funcionales de la Densidad

El método del funcional de la densidad DFT (Density Functional Theory, por sus siglas en inglés) es una alternativa apropiada para el tratamiento de los sistemas atómicos o moleculares.

El método del DFT no intenta calcular la función de onda molecular, sino que parte de la densidad de probabilidad electrónica molecular, $\rho(x, y, z)$, para calcular la energía electrónica molecular.

3.2.4.1 Primer Teorema de Hohenberg- Kohn.

La DFT se encuentra basada en el teorema establecido por Pierre Hohenberg y Walter Kohn en 1964, probando que para moléculas con un estado fundamental no degenerado, la energía molecular de ese estado fundamental, la función de onda y todas las demás propiedades electrónicas son un funcional de la densidad electrónica $\rho_0(x, y, z)$ en el estado fundamental⁵⁷. Así, la energía electrónica del estado fundamental E_0 es un funcional de ρ_0 : $E_0 = E_0[\rho_0]$.

En su demostración, establecieron como resultado de que:

- i. La función de onda en el estado fundamental de una molécula de n-electrones, es una función propia del hamiltoniano electrónico formulado anteriormente por la ecuación (3B).
- ii. La ecuación de Schrödinger se resuelve para posiciones fijas de los núcleos y las coordenadas nucleares no son variables.

El término interacción electrón - núcleo es el *potencial externo* (actuando sobre el electrón i), y puede reescribirse el hamiltoneano como:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n v(\mathbf{r}_i) + \sum_j \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (15)$$

$$v(\mathbf{r}_i) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}}$$

Por tanto, para sistemas con un estado fundamental no degenerado, la densidad electrónica en el estado fundamental $\rho_0(r)$ determina el potencial externo y el número de electrones. Por tanto, la función de onda y la energía, están determinadas por la densidad electrónica del estado fundamental. De esta forma, podemos formular::

$$E_0 = E[\rho_0] = \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0] + \int \rho_{pr} v(r) dr \quad (16)$$

Sin embargo, los funcionales $\bar{T}[\rho_0]$ y $\bar{V}_{ee}[\rho_0]$ son desconocidos e independientes del potencial externo, por lo que debe encontrarse, en primer lugar un procedimiento para encontrar su forma explícita y poderlos evaluar; y en segundo lugar un algoritmo para determinar la energía a partir de la ecuación (16).

3.2.4.2 Teorema Variacional de Hohenberg- Kohn.

En un segundo teorema, Hohenberg- Kohn demostraron que la verdadera densidad electrónica del estado fundamental, minimiza el funcional energía, de la misma forma en que, como ya se explicó en la sección 3.2.2, la función de onda minimiza la integral variacional; se disponía ya del algoritmo variacional para encontrar el valor de la energía.

Dado el funcional variacional de la energía y una densidad electrónica de prueba ρ_{pr} :

$$E_{var}[\rho_{pr}] = \bar{T}[\rho_{pr}] + \bar{V}_{ee}[\rho_{pr}] + \int \rho_{pr} v(r) dr$$

entonces:

$$E_{var}[\rho_{pr}] \geq E_{var}[\rho_0] = E_0 \quad (17)$$

3.2.4.3 El método de Kohn-Sham.

En 1965, Kohn y Sham idearon un método práctico para obtener ρ_0 y para obtener E_0 a partir de ρ_0 , considerando la existencia de un funcional desconocido que debía aproximarse⁵⁸.

El método de Kohn–Sham (KS) utiliza un sistema de referencia ficticio de n electrones no interactuantes que experimentan la misma energía potencial $v_s(r_i)$ y cuya densidad electrónica en el estado fundamental $\rho_s(r)$, es igual a la exacta, $\rho_0(r)$. Entonces,

$$\Delta\bar{T}[\rho] = \bar{T}[\rho] - \bar{T}_s[\rho] \text{ y } \Delta\bar{V}_{ee}[\rho] = \bar{V}_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2$$

se define el funcional de la energía de intercambio y correlación como: $E_{ic} = \Delta\bar{T}[\rho] + \Delta\bar{V}_{ee}[\rho]$

por lo que finalmente el funcional de la energía queda como:

$$E_0 = E[\rho] = \bar{T}_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + \int \rho v(r) dr + E_{ic} \quad (18)$$

Los tres primeros términos son fáciles de evaluar y el último aunque es pequeño, no es fácil de evaluar. Por tanto, para obtener un cálculo DFT-KS preciso, debe obtenerse E_{ic} con una buena aproximación E_{ic} contiene los siguientes componentes de la energía no clásicos:

- Energía cinética de correlación
- Energía de Intercambio
- Energía de correlación electrónica
- Corrección de auto interacción (elimina un término de interacción consigo mismo)

3.2.4.4 La aproximación densidad local (LDA) y de densidad de espín local (LSDA).

Hohenberg y Kohn mostraron que al variar la densidad electrónica de forma lenta $E_{ci}[\rho]$ es dada con precisión por la expresión:

$$E_{ci}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{ci}(\rho) d\mathbf{r} \quad (19)$$

Donde $d\mathbf{r} \equiv dx dy dz$, y $E_{ci}(\rho)$ es la energía de intercambio y correlación por electrón en un gas de electrones homogéneo con la densidad electrónica ρ . Derivando el funcional energía de obtiene el potencial de intercambio y correlación v_{ci} en la aproximación densidad local.

$$v_{ci}^{LDA} = \frac{\delta E_{ci}^{LDA}}{\delta \rho} = \varepsilon_{ci}(\rho(\mathbf{r})) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \varepsilon_{ci}(\rho)}{\partial \rho} \quad (20)$$

Es posible demostrar que E_{ci} puede ser escrito como la suma de las partes de intercambio y de correlación:

$$\varepsilon_{ci}(\rho) = \varepsilon_i(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (21)$$

La aproximación LDA da buenos resultados cuando la densidad del sistema varía de modo extremadamente lento con la posición y para sistemas cerrados. Cuando la capa tiene electrones no apareados LDA da pobres resultados por lo que es necesario considerar otras aproximaciones. Uno de los potenciales LDA más utilizados ha sido el de Vosko, Wilk y Nussair (VWN) propuesto en 1980 y utilizado en el presente trabajo.

En la aproximación LDA, los electrones con espín opuesto, apareados entre sí, tienen el mismo orbital espacial KS dando buenos resultados para sistemas cerrados. Para moléculas de capa abierta, donde la multiplicidad de espín es diferente de cero y geometrías moleculares próximas a la disociación, la aproximación densidad spin local (LSDA) da mejores resultados, permitiendo que los electrones con spin opuesto, apareados entre sí, tengan diferentes orbitales espaciales de Kohn Sham (KS), $\theta_{i\alpha}^{KS}$ y $\theta_{i\beta}^{KS}$. De esta forma se asignan orbitales diferentes para electrones con diferentes espines, lo cual mejora las propiedades calculadas para estos sistemas. Para ello se tratan separadamente las densidades electrónicas de los electrones con espines α y β , por tanto, el funcional de la energía depende de ambas densidades electrónicas:

$$E_{ci}^{LSDA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int \rho(r) \varepsilon_{ci} \rho^\alpha \rho^\beta dr \quad (22)$$

A pesar de que ρ en una molécula no es una función de la posición que varíe suavemente, el LSDA trabaja bien para calcular geometrías de equilibrio molecular, frecuencias vibracionales y momentos dipolares, incluso de compuestos de los metales de transición. Sin embargo no es suficiente en el cálculo de energías de atomización por lo que se requiere de funcionales mejorados. En el caso de capa cerrada, donde los espines están todos apareados se debe cumplir que $\rho^\alpha = \rho^\beta = \rho$.

3.2.4.5 Funcionales de gradiente generalizado (GGA).

La corrección a la variación de la densidad electrónica obtenida LDA y LSDA, para sistemas donde ρ no varía suavemente con la posición es mediante funcionales donde se introduce el gradiente de la densidad. A esto se le llama corrección del gradiente. Las letras GGA significan aproximación de gradiente generalizado.

$$E_{ci}^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f(\rho^\alpha(r)\rho^\beta(r), \nabla\rho^\alpha(r), \nabla\rho^\beta(r)) dr \quad (23)$$

Donde f es una función de las densidades de espín y de gradiente.

Usualmente se desdobra en partes de intercambio y correlación, modelados separadamente; entonces tenemos:

$$E_{ci}^{GGA} = E_i^{GGA} + E_c^{GGA} \quad (24)$$

Algunos funcionales de intercambio de gradiente corregido, E_i , empleados son el funcional de Perdew y Wang de 1986, designado como PW86, el funcional de Becke de 1988, denotado como B88, y el funcional de Perdew y Wang 1991 (PW91). Ninguno de ellos tiene parámetros empíricos, lo cual los hace confiables.

Dentro de los funcionales de correlación de gradiente corregido E_c , usados, se tiene: el funcional de Lee – Yang – Parr (LYP), el funcional de correlación libre de parámetros Perdew – Wang 1991 (PW91), y el funcional de correlación de Becke llamado (B96).

Cualquier funcional de intercambio se puede combinar con cualquier funcional de correlación. Así la notación BLYP denota un cálculo DFT efectuado con el funcional de intercambio de Becke 1988 y el funcional de correlación de Lee-Yang-Parr. El funcional de intercambio y correlación de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) es un buen funcional y no tiene parámetros empíricos.

Los funcionales de gradiente corregido dan buenas geometrías de equilibrio, frecuencias vibracionales y momentos dipolares, y también energías de atomización molecular precisas.

3.2.5 Funciones base

El éxito de los cálculos en los métodos mecanocuánticos depende fundamentalmente de la elección adecuada de la función base χ_r , que expresan a los OM como combinación lineal de una base de funciones como se formuló en la ecuación (13) y que generalmente modela los OA de los átomos que forman la molécula. Los criterios de selección de esta base dependen del sistema molecular, el nivel de la teoría a emplear y el problema a resolver.

En moléculas diatómicas, las funciones base tomadas como orbitales atómicos generan OM que se puede representar como una combinación lineal de uno o más orbitales de tipo Slater (STO). Pero en moléculas poliatómicas la presencia de más de dos átomos causa problemas en la evaluación de las integrales necesarias debido al tiempo consumido, elevando el costo de cómputo. Para 1950, Boys, propuso usar funciones tipo gaussiana en los orbitales atómicos en lugar de los STO originalmente propuestos por Slater, y así optimizar el tiempo de evaluación de las integrales moleculares.

Una gaussiana cartesiana centrada en el átomo b se define como:

$$g_{ijk} = N x_b^i y_b^j z_b^k e^{-\alpha r} \quad (25)$$

Donde i, j y k son enteros no negativos, α es un exponente orbital positivo, y $x_b, y_b,$ y z_b son coordenadas cartesianas con el origen en el núcleo b . La constante de normalización gaussiana cartesiana es $N = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} \left[\frac{(8\alpha)^{i+j+k} i! j! k!}{(2i)!(2j)!(2k)!}\right]^{1/2}$. Las funciones tipo gaussianas se pueden clasificar en *tipo s*, cuando $i + j + k = 0$; *tipo p* cuando $i + j + k = 1$ y *tipo d* cuando $i + j + k = 2$. Dentro de las tipo d , se tienen seis con los factores $x_b^2, y_b^2, z_b^2, x_b y_b, x_b z_b$ y $y_b z_b$, con las que se pueden formar combinaciones lineales y obtener los cinco OA $3d$. De forma similar hay diez gaussianas tipo f que pueden combinarse y obtener el comportamiento angular de los siete OA $4f$.

Para representar precisamente un OA, debemos usar una combinación lineal de varias gaussianas. La base mínima consta de un STO para cada OA de capa interna y de capa de valencia de cada átomo. La base doble zeta (DZ) sustituye cada STO de una base mínima por dos STO que difieren en sus exponentes orbitales, lo que da mejoras importantes. Ya que cada función base χ_r en la combinación lineal tiene sus coeficientes variacionales (ver ecuación 13) determinados independientemente, los cuales constituyen los parámetros variacionales en el algoritmo variacional, en una función de onda en una base doble zeta, el número de estos parámetros, será dos veces los de la función de onda en una base mínima. Para la base triple zeta (TZ) se reemplaza cada STO de una base mínima por tres STO que difieren en sus exponentes orbitales.

La base de valencia desdoblada (SV) usa dos o más STO para cada OA de valencia y un STO para cada OA de capa interna (core). Es mínima para los OA de capa interna y doble o triple zeta para cada OA de valencia. De acuerdo al número de STO empleados para cada OA de valencia, la serie de valencia desdoblada se denomina doble z de valencia (VDZ), triple zeta de valencia (VTZ) y así sucesivamente.

En una base polarizada, se añaden STO a las funciones bases, cuyos números cuánticos son mayores que el ℓ máximo de la capa de valencia del estado fundamental del átomo, lo que permite

la polarización de los OA que se distorsionan en su forma y tiene sus centros de carga desplazados consecuencia de la formación de la molécula.

Las funciones tipo gaussianas que se obtienen de la combinación lineal de otras gaussianas, g_u , llamadas primitivas, se denominan gaussianas contraídas (CGTF) y se formulan por la expresión: $\chi_r = \sum_u d_{ur} g_u$. En la ecuación anterior, g_u son las gaussianas cartesianas normalizadas o primitivas centradas en el mismo átomo y con los mismos valores i, j, k que las otras, pero diferentes α d_{ur} son los coeficientes de contracción, unas constantes que se mantiene fijas durante el cálculo. Las CGTF reducen el número de coeficientes variacionales a determinar, ahorrando tiempo de cálculo con poca pérdida de precisión si los coeficientes de contracción d_{ur} se eligen bien.

La clasificación de las bases CGTF es la misma que para las bases STO, reemplazando STO por CGTF en cada definición. Por lo que una base mínima gaussianas contraídas consta de una función gaussianas contraída para cada OA de capa interna y para cada OA de la capa de valencia. Una base DZ tiene dos CGTF para cada uno de OA, y una DZP añade gaussianas contraídas con valores de ℓ altos a la serie DZ, donde $\ell \equiv i + j + k$. Usando una base DZ, permitimos que los OA varíen de una molécula a otra.

Existen varios métodos para formar conjuntos de gaussianas contraídas, ajustando STO. Se comienza con una base mínima de un STO por OA, con los exponentes orbitales STO fijos en los valores que se han encontrado que funcionan bien en cálculos con moléculas pequeñas, así cada STO se aproxima por una combinación lineal de N funciones gaussianas, donde los coeficientes de la combinación lineal y los exponentes orbitales de las gaussianas se eligen para que proporcionen el mejor ajuste por mínimos cuadrados a los STO. Así en la serie de CGTF, tenemos por ejemplo las siguientes funciones, que describimos:

- STO-3G: definida para los átomos del H al Xe, es una combinación lineal de tres gaussianas.
- 3-21G: definida para los átomos comprendidos del H al Xe, cada OA de capa interna, se representa por una combinación lineal de dos gaussianas primitivas y una gaussianas difusa simple.
- 6-31G: definida para los átomos comprendidos del H – Zn, usa seis primitivas en cada CGTF de capa interna, y representa cada OA de la capa de valencia por una CGTF con tres primitivas y una gaussianas con una primitiva.
- 6-31G*: Es una base doble zeta polarizada que añade a la serie 6-31G seis funciones de polarización gaussianas cartesianas tipo d a cada uno de los átomos desde el Li hasta el Ca, y diez funciones de polarización gaussianas cartesianas tipo f para cada uno de los

átomos desde el Sc hasta el Zn. La base 6-31 G** añade a la serie 6-31G* una serie de tres funciones de polarización gaussianas tipo p para cada átomo de hidrógeno y de helio.

- 3-21 +G y 6-31 +G: Se forman a partir de las bases 3-21G y 6-31G*, adicionando cuatro funciones altamente difusas (s , p_x, p_y, p_z) sobre cada átomo de hidrógeno (una función altamente difusa es una función con el exponente orbital muy pequeño). Dan resultados muy precisos en aniones, compuestos con pares solitarios y dímeros con enlace de hidrogeno, los cuales presentan una gran densidad electrónica significativa a grandes distancias del núcleo.

Las familia de bases STO-3G, 3-21G, 3-21G*, 6-31G*, 6-31G**, fueron desarrolladas por Pople y sus colaboradores, mientras que la familia cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ y cc-pV5Z, fueron desarrolladas por Dunning y sus colaboradores. El diseño de funciones base requiere de métodos estadísticos y computacionales sistemáticos para el ajuste de datos.

CAPÍTULO 4

DETALLES COMPUTACIONALES Y METODOLOGÍA

4.1 Detalles computacionales

Los cálculos se realizaron en el marco de la teoría de funcionales de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés), cuyo fundamento teórico fue desarrollado en la sección 3.2.4 y en la misma se utilizó el potencial local Vosko-Wilk-Nusair⁵⁹ para realizar el procedimiento autoconsistente en la densidad de carga, y el potencial no local PW91⁶⁰ para el cálculo de la energía. Este uso combinado de un potencial de aproximación local con otro de aproximación no local es recomendable, pues se utiliza en el proceso de convergencia un potencial menos costoso como el potencial local y para el cálculo de la energía se deja un potencial más refinado, aunque de mayor costo computacional. Los potenciales utilizados fueron combinados con una función triple- ζ (TZP).

El paquete computacional utilizado fue el Amsterdam Density Funcional (ADF)⁶¹, el cual incluye explícitamente un término que describe los efectos relativistas; en este caso se escogió el esquema escalar de aproximación regular de orden cero (Zero Order Regular Approximation: ZORA)⁶², para describir a los átomos de Au ($Z = 79$) y Ag ($Z = 47$).

Cuando se calculan átomos pesados, se requiere de una corrección relativista; en estos sistemas donde tenemos una elevada carga nuclear efectiva, los electrones están sometidos a una elevada atracción nuclear que se combina en el caso de la capa de valencia, con electrones moviéndose a grandes distancias del núcleo. Estos electrones incrementan su velocidad hasta valores cercanos a la velocidad de la luz, produciéndose distorsiones en el tamaño y la forma de los orbitales que ocupan. Por ello, en cálculos de metales del bloque d, sobre todo en los más pesados (2^{da} y 3^{ra} serie de transición), hay que tener en cuenta las modificaciones a la parte radial de las funciones de onda. Las correcciones relativistas impactan en la forma y el tamaño de los orbitales atómicos de valencia (s, p, d y f) produciendo una contracción o expansión del orbital o hibridaciones; por ejemplo una hibridación muy común entre los metales de transición es la que ocurre entre los orbitales de valencia $(n-1)d$ y ns .

4.2 Metodología

Como ya se señaló en los objetivos, el propósito es el estudio del sistema catalítico Au-Ag/TiO₂, para encontrar una combinación Au:Ag efectiva para la oxidación del CO; para ello se han modelado cúmulos Au_mAg_n utilizando varias combinaciones de (m, n) con el requisito de que los cúmulos son tetrámeros, es decir, $m + n = 4$ y considerando además, todas las opciones posibles de Multiplicidad para estos cúmulos. Los cúmulos de 4 átomos son adecuados para estos estudios

pues permiten el estudio de procesos de adsorción a uno, dos y tres átomos (on top, bridge y three.fold), unido a un uso racional de los recursos computacionales⁶³.

Debido al elevado número de estructuras posibles, se ensayó una estrategia de eliminación por etapas, la cual se detalla a continuación:

- Etapa 1. Modelación, optimización completa y cálculo de los posibles cúmulos libres Au_mAg_n , seleccionando aquellos cúmulos más estables, es decir con las mayores energías de enlazamiento (binding energies); estas energías fueron calculadas por la ecuación (26):

$$BE^* = mE_T(Au) + n(Ag) - E_T(Au_mAg_n) \quad (26)$$

En esta etapa se realizó la primera eliminación.

- Etapa 2. Para los cúmulos libres Au_mAg_n seleccionados anteriormente, se realizó la modelación, optimización completa y cálculo de la energía de adsorción del O_2 para seleccionar aquellos que dieran energías de adsorción correspondientes a una adsorción disociativa o no disociativa (valores negativos); en el primer caso nos referimos a una ruptura del enlace O-O y en el segundo caso a un debilitamiento del enlace O-O producto de la elongación del mismo. Estas energías fueron calculadas por la ecuación (27):

$$E_{ads}(O_2) = E_T(Au_mAg_n - O_2) - E_T(Au_mAg_n) - E_T(O_2) \quad (27)$$

En esta etapa se realizó la segunda eliminación.

- Etapa 3. Para los cúmulos libres $O_2-Au_mAg_n$ seleccionados, se realizó el cálculo de la energía de adsorción o adsorción/oxidación del CO; para ello se consideraron los posibles resultados:

- (i) Adsorción no disociativa del O_2 ; en este caso se modeló la entrada del CO sobre el oxígeno más externo en el O_2 (ads), de acuerdo a un mecanismo unimolecular de Eley Rideal.
- (ii) Adsorción disociativa del O_2 ; en este caso se considerarían tres posibilidades:
 - ❖ Entrada del CO sobre el oxígeno atómico adsorbido, O (ads), y como en el caso anterior tendríamos un mecanismo unimolecular tipo Eley Rideal.
 - ❖ Entrada del CO en una posición contigua al oxígeno atómico adsorbido, teniendo entonces un mecanismo bimolecular de Langmuir Hinshelwood.

Sin embargo y adelantándonos a los resultados, debemos señalar que todas los complejos de adsorción $(O_2)-Au_mAg_n$ que convergieron, correspondieron a una adsorción no disociativa del O_2 , por lo que en esta etapa únicamente fue considerada la entrada del CO según el camino (i); en este caso la energía correspondió con la ecuación (28):

$$E_{ads}(CO) = E_T(Au_mAg_n - O_2^* - CO) - E_T(Au_mAg_n - O_2^*) - E_T(CO) \quad (28)$$

En caso de formación de CO₂, la ecuación se representa por (29):

$$E_{reacc} = E_T(Au_mAg_n - O) + E_T(CO_2) - E_T(Au_mAg_n - O_2) - E_T(CO) \quad (29)$$

- Etapa 4. Todos los cúmulos Au_mAg_n, que dieron complejos de adsorción CO-O₂-Au_mAg_n en la etapa 3, en esta etapa fueron soportados sobre un cúmulo de TiO₂ derivado de una superficie (110) tipo rutilo; la modelación de este cúmulo será explicada más adelante. En esta etapa se realizó una optimización parcial, donde únicamente se involucró al cúmulo Au_m-Ag_m, manteniendo las coordenadas del soporte fijas. En esta etapa únicamente fueron eliminados aquellos cúmulos no estables, es decir, con energías de enlazamiento negativas, las cuales fueron calculadas por la siguiente ecuación:

$$BE = E_T(TiO_2(Au_mAg_n)) - E_T(Au_mAg_n) - E_T(TiO_2) \quad (30)$$

- Etapa 5. En esta etapa fueron considerados los cúmulos estables obtenidos en la etapa 4. Para ello se realizó una optimización parcial que involucró los cúmulos de Au-Ag, y las especies adsorbatos (O₂ y CO). Las correspondientes energías de los procesos de adsorción o adsorción-reacción son representadas por las ecuaciones (31) y (32).

$$E_{ads}(O_2) = E_T(TiO_2(Au_mAg_n) - O_2) - E_T(TiO_2(Au_mAg_{n_m})) - E_T(O_2) \quad (31)$$

$$E_{ads}(CO) = E_T(TiO_2(Au_mAg_n) - CO) - E_T(TiO_2(Au_mAg_{n_m})) - E_T(CO) \quad (32)$$

Debe señalarse que aquellos cúmulos que no convergieron en el proceso SCF o en la optimización, quedaron automáticamente eliminados y no son mencionados en el trabajo.

Tanto en los cúmulos libres como soportados, las entradas del O₂ se realizaron en *on top* (sobre un átomo), en *bridge* (sobre un enlace) y en *three-fold* (sobre una cara del cúmulo), que son las entradas más comunes planteadas en la literatura. En el caso de la entrada en *on top*, se consideró la entrada por un átomo de Au y un átomo de Ag; para la entrada en *bridge* se consideraron entradas por las combinaciones Au-Ag, Au-Au y Ag-Ag y finalmente en la entrada *three-fold* se consideraron las entradas por las caras Au-Au-Au, Au-Au-Ag, Ag-Ag-Au y Ag-Ag-Ag.

Simultáneamente con el análisis energético, fue realizado un análisis de carga, lo cual permitió entender mejor algunos detalles relacionados con la mayor viabilidad de la oxidación del CO con unos cúmulos más que con otros, a la vez que se evaluó la pertinencia del mecanismo de EleyRideal, en vistas de que la adsorción del O₂ fue no disociativa en todos los casos.

4.3 Diseño del soporte TiO₂ con estructura tipo rutilo⁵²

La estructura cristalina del rutilo de TiO₂ es considerada tetragonal; en la celda unitaria los titanios están rodeados de oxígenos (llamados *apicales*), formando un octaedro. 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; la figura 2-A muestra la estructura descrita.

En la estequiometría de la superficie de TiO₂, la primera capa está formada por una hilera de átomos de oxígenos (llamados *en puente*: O_{2c}), los cuales están doblemente coordinados entre sí y coordinados por debajo (*segunda capa*), a los átomos de titanio de coordinación 6 (Ti_{6c}), en la misma forma que se encuentran en el sólido. En la misma capa de los Ti_{6c} hay otro tipo de átomos de Titanio, coordinados con cuatro átomos de oxígeno (llamados *planares*: O_{3c}), más un átomo de oxígeno en puente (*tercera capa*), por lo que presentan coordinación 5 (Ti_{5c}). En la figura 2B se muestra la estructura descrita en una vista lateral y la figura 2C en una vista planar.

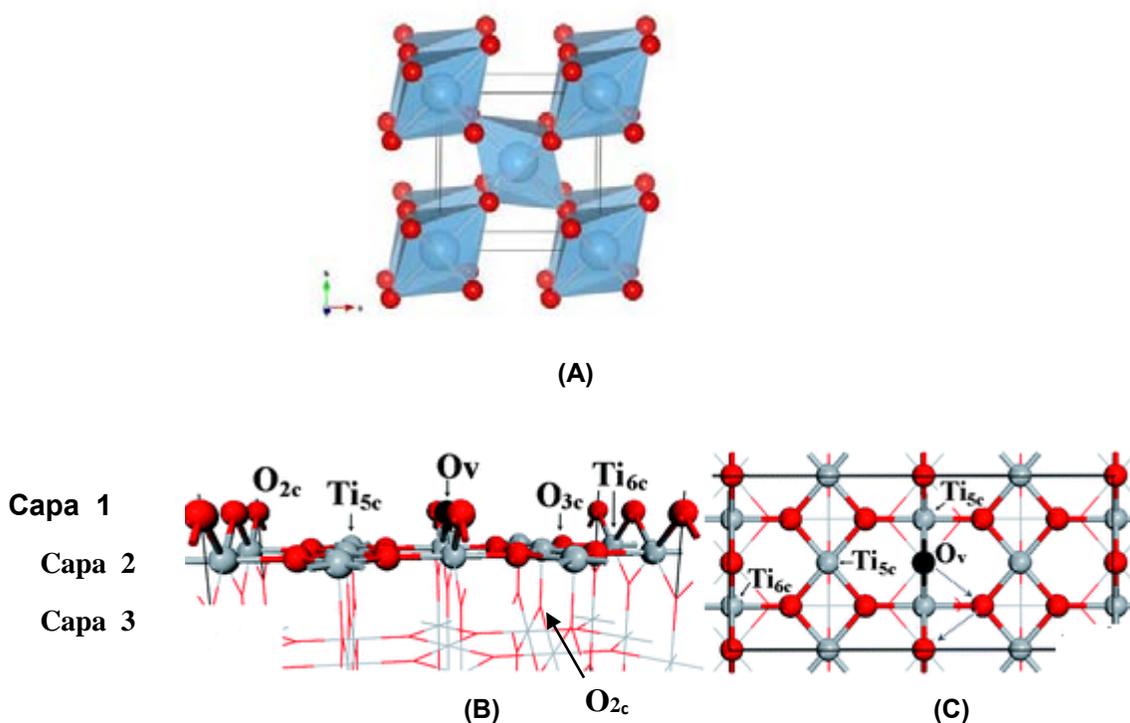


Figura 2: Estructura cristalina del rutilo (A) sólidoⁱ; (B) superficieⁱⁱ y (c) extendida

ⁱTomado de <http://www.mrl.ucsb.edu/~dshoe/218/>

ⁱⁱTomado de :Ch. Sun, L-M. Liu, A. Selloni, G. Qing Lu, S. C. Smith, *J. Mater. Chem.*, 20(2010) 10319

Por tanto, el cúmulo de la superficie de rutilo TiO_2 fue diseñado considerando las 3 capas, mostradas en la figura 2B. La figura 3 muestra en 2 orientaciones diferentes el cúmulo modelado. Los oxígenos puente (O_b) y planares (O_p) aparecen señalizados; nótese que los oxígenos situados en los bordes han sido saturados con hidrógenos, para evitar gradientes de cargas que pudieran sobreestimar la reactividad del cúmulo. Uno de los oxígenos puente fue modelado como vacante y sobre ésta se acercó el cúmulo Au_mAg_n .

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 experimentales⁶⁴ y por tanto, la relajación de la superficie quedó incluida.

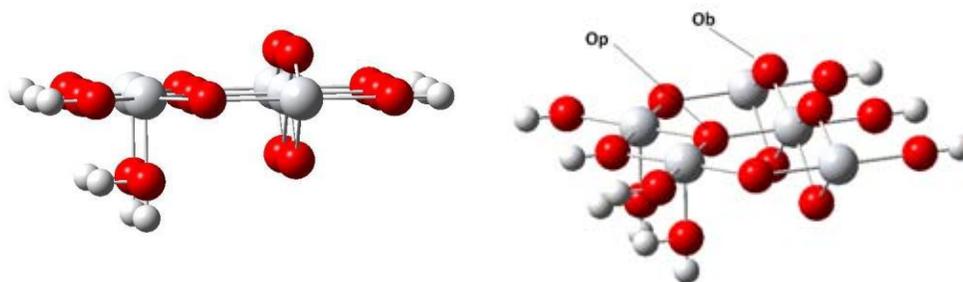


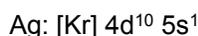
Figura 3: Cúmulo de la superficie de TiO_2 (110) tipo rutilo

CAPÍTULO 5

RESULTADO Y DISCUSIÓN

Como ya fue referenciado en la sección de *Introducción*, ha sido reportado que las nanopartículas bimetalicas de Au-Ag soportadas sobre ciertos óxidos metálicos muestran actividad catalítica en la oxidación del monóxido de carbono; es por ello que se eligió a este metal para formar nuestro sistema bimetalico en conjunto con la plata. La justificación de la selección de la plata se debe a que como ya se apuntó anteriormente, este metal se encuentra dentro de los principales metales extraídos en nuestro territorio nacional.

Por otra parte el binomio Au-Ag es interesante además, porque los elementos que lo integran, presentan dos similitudes: ambos forman parte del mismo bloque y grupo de la tabla periódica; por tanto, ambos son metales de transición y tienen como configuración de su capa de valencia:



En este capítulo expondremos los resultados de los estudios de estabilidad y actividad catalítica realizados con los cúmulos de Au_mAg_n , para $m+n=4$, libres y soportados sobre un cúmulo de TiO_2 (110) tipo rutilo.

5.1 Geometrías, estabilidades y cargas en los cúmulos Au_mAg_n libres

Se trabajó con los tetrámeros de Au_mAg_n y fueron optimizados cúmulos de geometría plana *tipo rombo* y tridimensional *tipo tetraedro* con las multiplicidades y combinaciones Au-Ag posibles, de acuerdo al número total de electrones de la estructura. Como ya se apuntó, estas geometrías fueron optimizadas totalmente y elegidas las más estables.

El primer resultado mostró, que en general los tetrámeros libres prefieren la estructura plana, como era de esperarse por el efecto relativista presente mayormente en el Au⁶⁵. Como resultado de estos primeros cálculos fueron seleccionadas 11 estructuras de un total de 55, las cuales se muestran en la Figura 4. Nótese que a cada estructura se le ha asignado un número para su posterior identificación.

De ésta figura se pudieron obtener tres informaciones relevantes:

- Los cúmulos de Au_4 y Ag_4 presentan geometrías planas (2D) *tipo rombo* y tridimensional (3D) *tipo tetraedro* respectivamente.
- Excepto en el cúmulo Au_2Ag_2 ($M=3$) donde fue observada una estructura tetraédrica, en el

resto de los cúmulos se encontraron estructuras planas, indicando que *el efecto relativista que origina la planaridad de los cúmulos de Au está dominando en los cúmulos Au-Ag*.

- Las estructuras de mayor energía de enlazamiento, y por tanto de mayor estabilidad corresponden a las relaciones Au:Ag de 3:1 (M=1,3), 2:2 (M=1) y 1:3 (M=1), *predominando la multiplicidad 1* (no electrones desapareados) y por tanto, estructuras diamagnéticas.

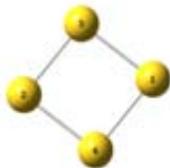
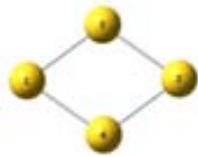
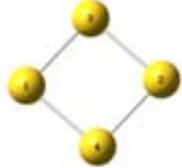
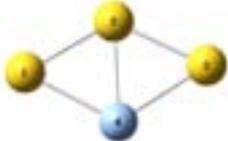
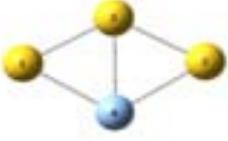
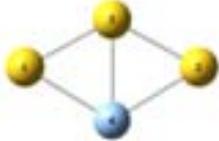
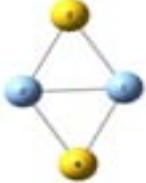
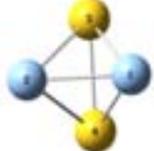
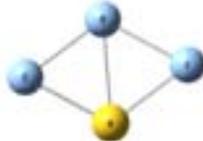
<p>Au₄-I M=1 $\Delta(\text{BE})=6.5866$</p> 	<p>Au₄-II M=3 $\Delta(\text{BE})=7.065$</p> 	<p>Au₄-III M=4 $\Delta(\text{BE})= 4.3896$</p> 
<p>Au₃Ag₁-IV M=1 $\Delta(\text{BE})=8.1944$</p> 	<p>Au₃Ag₁-V M=3 $\Delta(\text{BE})=8.1944$</p> 	<p>Au₃Ag₁-VI M=5 $\Delta(\text{BE})=4.1826$</p> 
<p>Au₂Ag₂-VII M=1 $\Delta(\text{BE})=8.4476$</p> 	<p>Au₂Ag₂-VIII M=3 $\Delta(\text{BE})=7.0459$</p> 	
<p>Au₁Ag₃-IX M=1 $\Delta(\text{BE})=8.0038$</p> 	<p>Au₁Ag₃-X M=1 $\Delta(\text{BE})= 7.0282$</p> 	
<p>Ag₄-XI M=4 $\Delta(\text{BE})=2.1473$</p> 		

Figura 4. Geometrías optimizadas de los cúmulos Au_mAg_n, para m + n =4, señalando para cada una la Multiplicidad y la diferencia de energía respecto a la geometría más estable.

La tabla 2 muestra las energías de enlazamiento totales y por átomo, distancias promedio de enlace metal-metal y las cargas atómicas Hirshfeld para las 11 estructuras señaladas, con su correspondiente multiplicidad.

Tabla 2. Energías, Multiplicidad^a, y longitud de enlace promedio para la optimización de cúmulos Au_nAg_m libres con $n+m = 4$.

Cúmulo	Estructura	M	BE ^b /eV	BE /eV Por átomo	r _{av} /Å	Cargas atómicas Hirshfeld			
						Q ₁	Q ₂	Q ₃	Q ₄
Au ₄	Au ₄ -I	S	-6.5866	-1.64665	2.949	-0.0827 (Au)	-0.0827 (Au)	0.0827 (Au)	0.0827 (Au)
	Au ₄ -II	T	-7.065	-1.76625	2.932	0.0147 (Au)	0.0147 (Au)	-0.0147 (Au)	-0.0146 (Au)
	Au ₄ -III	Q	-4.3896	-1.0974	2.966	0.0002 (Au)	0.0002 (Au)	-0.0003 (Au)	-0.0003 (Au)
Au ₃ Ag ₁	Au ₃ Ag ₁ -IV	S	-8.1944	-2.0486	2.959	-1.0880 (Au)	-1.0880 (Au)	0.04220 (Au)	0.1754 (Ag)
	Au ₃ Ag ₁ -V	T	-8.1944	-2.0486	2.959	-1.0880 (Au)	-1.0880 (Au)	0.04220 (Au)	0.1754 (Ag)
	Au ₃ Ag ₁ -VI	Q	-4.1826	-1.0456	3.025	0.0225 (Au)	0.0225 (Au)	-0.0127 (Au)	-0.0324 (Ag)
Au ₂ Ag ₂	Au ₂ Ag ₂ -VII	S	-8.4476	-2.1119	2.949	0.1436 (Ag)	0.1436 (Ag)	-0.1436 (Au)	-0.1436 (Au)
	Au ₂ Ag ₂ -VIII	T	-7.0459	-1.7614	2.694	0.0979 (Ag)	0.0977 (Ag)	-0.0978 (Au)	-0.0978 (Au)
Au ₁ Ag ₃	Au ₁ Ag ₃ -IX	S	-8.0038	-2.0009	2.961	0.1147 (Ag)	0.1146 (Ag)	-0.0474 (Ag)	-0.1820 (Au)
	Au ₁ Ag ₃ -X	T	-7.0282	-1.7570	2.950	0.0607 (Ag)	0.0607 (Ag)	-0.0031 (Ag)	-0.1183 (Au)
Ag ₄	Ag ₄ -XI	Q	-2.1473	-0.5368	2.799	-0.0001 (Ag)	0.0001 (Ag)	-0.0002 (Ag)	0.0000 (Ag)

^aS= Singulete (M=1), T=Triplete (M=3), Q=Quintuplete (M=5); recordar que $M = 2S + 1$, donde S es la suma de los espines de los electrones desapareados. Así, un singulete corresponde a todos los electrones apareados, triplete a 2 electrones desapareados y quintuplete a 4.

^bCalculado con la ecuación (26): $BE^* = mE_T(Au) + n(Ag) - E_T(Au_mAg_n)$. Las energías dan positivas, cuando el agregado formado es más estable que los átomos separados; esto puede interpretarse como energía liberada al formarse los enlaces.

Nótese que al igual que en la Figura 4 las estructuras pueden ser identificadas por el número romano asignado. De la tabla 2, pueden realizarse varios comentarios:

- El cúmulo de Au₄ más estable corresponde a la estructura (II) más romboide con M=3, donde un eje del rombo es significativamente mayor que el otro; ésta estructura romboide es menos expandida que las otras dos casi cuadradas, obteniéndose la mayor energía de enlazamiento por átomo de Au, una distancia promedio del enlace Au-Au ligeramente menor (2.932Å) que las demás y una transferencia de carga negativa hacia dos de los cuatros átomos de Au de 0.015 u.e., quedando entonces dos átomos de Au más activados (con carga negativa); las otras dos estructuras presentan el mismo patrón de transferencia de carga: dos átomos de Au activados y dos desactivados. Por otra parte, en la estructura que le sigue muy cerca en estabilidad (M=1), se observa una transferencia de carga negativa hacia dos átomos de Au (0.083 u.e.) y en la tercera, la menos estable (M=5), no hay transferencia de carga. Por tanto, *la estabilidad se favorece por una transferencia de carga del orden de 10⁻²u.e. entre los átomos de Au, de lo cual resulta una distancia promedio del enlace Au-Au ligeramente menor (enlace ligeramente más fuerte).*
- El cúmulo Au₃Ag₁ es el más estable de todos los bimetálicos, observándose que dos estructuras, la IV y la V, con multiplicidades de 1 y 3 respectivamente, resultaron degeneradas en energía. En ambos casos, se presentó la mayor transferencia de carga negativa hacia dos átomos de Au (1.088 u.e.) de todas las estructuras analizadas; la transferencia de carga va en la dirección Ag → Au, teniendo los dos átomos Au situados en los vértices correspondientes al eje mayor del rombo y enlazados directamente con la Ag la mayor carga negativa (-1.088).
- En los cúmulos Au₂Ag₂ y Au₁Ag₃ las estructuras más estables fueron las de menor multiplicidad (M=1) (VII y IX respectivamente) y presentaron la mayor distancia Au-Au promedio, distancias que posibilitaron una mayor diferencia entre los dos ejes del rombo, como se puede ver en la figura 4; esta diferencia entre los ejes del rombo, al parecer facilita la transferencia de carga Ag → Au. Nótese que tanto en el cúmulo 2:2 como 1:3 las estructuras menos estables son más simétricas (rombo más cuadrado y tetraedro). Se observa además que las cargas negativas de los (el) átomo(s) de Au fueron de -0.14 y -0.18 respectivamente. Aun cuando haya mayor proporción de Ag en el cúmulo, el Au será el átomo con mayor carga y por tanto el más activado, manteniéndose la transferencia de carga en el sentido Ag → Au.
- Se observa que la presencia de la plata, favorece la transferencia de carga y activa los átomos de Au, creando en los átomos de Au, sitios activos disponibles para la adsorción de moléculas electroceptoras como el O₂; este es un efecto cooperativo del enlace Au-Ag que favorece la actividad catalítica del sistema catalítico en estudio. De acuerdo a lo anterior y considerando que el O₂ es un electroceptor, el cual dispone de un orbital LUMO de tipo π*, dispuesto a recibir densidad electrónica, debemos esperar que la mayor probabilidad de entrada de esta molécula sea por los átomos de Au más activados.

- Solo fue posible lograr la convergencia de un cúmulo de Ag_4 (estructura XI) y correspondió a la multiplicidad $M=5$ con una estructura tetraédrica donde las cargas atómicas de Hirshfeld son cero, evidenciando ausencia total de transferencia de carga entre los átomos. Por ser la única que convergió fue seleccionada pero solo como referencia.
- Con excepción de las estructuras VI y VIII, en general el promedio de distancias de enlace metal-metal se mantuvo alrededor de 2.9 Å, una distancia más cercana a la observada en el Au_4 que a la observada en la Ag_4 . Como es de esperar, el mayor tamaño del átomo de Au influye mayormente en la geometría final del cúmulo.

En la Figura 5 se ha graficado la energía de enlazamiento por átomo para las 11 estructuras analizadas. Como se puede observar, las estructuras IV-V ($M=1$ y 3) (Au_3Ag_1) y la estructura VII ($M=1$) (Au_2Ag_2) presentan la mayor energía de enlazamiento por átomo y por tanto la mayor estabilidad.

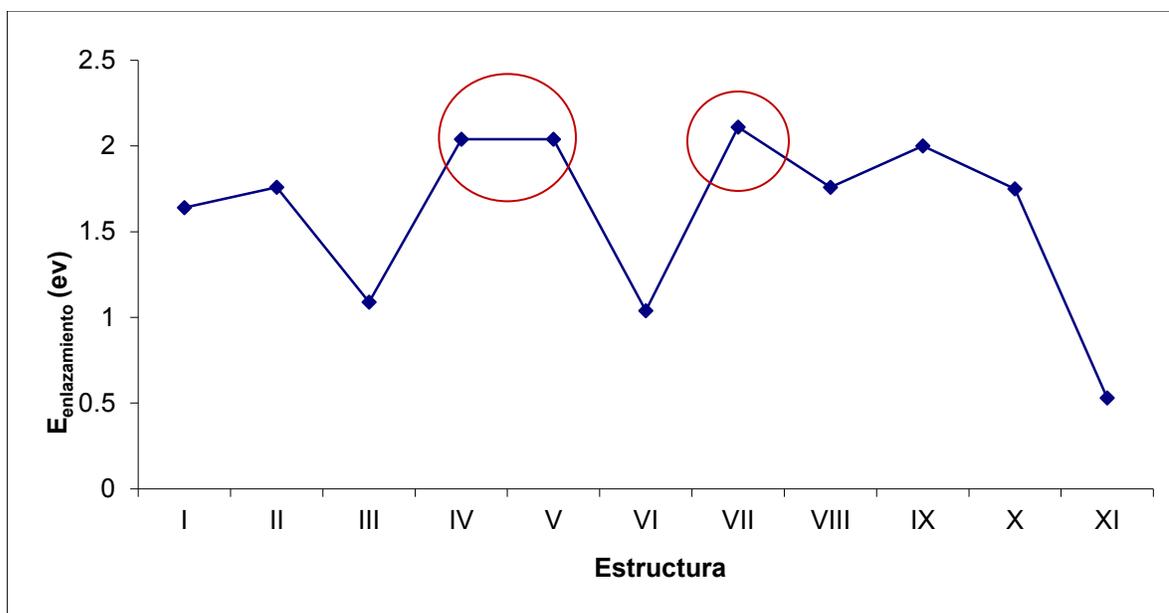


Figura 5: Energía de enlazamiento por átomo de plata para las 11 estructuras optimizadas. Las estructuras más estables han sido señalizadas

5.2 Geometrías, cargas y actividad catalítica para la oxidación del CO en cúmulos Au_mAg_n libres

5.2.1 Adsorción del O_2 en cúmulos Au_mAg_n libres

Para las estructuras escogidas, se modeló la adsorción del O_2 con 3 tipos de entrada:

- Normal a la superficie y sobre un átomo (*On-Top*).

- En puente, sobre un enlace (*Bridge*).
- Sobre una cara (*Three-fold*)

Producto de la presencia de la molécula de oxígeno paramagnética, fueron ajustadas las multiplicidades de los cúmulos. Por ejemplo, en el cúmulo de Ag_4 ($M=5$), tenemos 4 electrones desapareados y considerando además los 2 electrones desapareados del O_2 , quedaron como multiplicidades posibles 7, 5 y 3.

De las estructuras optimizadas, algunas no convergieron y una dio energía positiva por lo que fue eliminada; de las que si convergieron fueron escogidas las más estables que resultaron ser 21 estructuras, las cuales se muestran en las Figuras 6, 7 y 8:

- Au_4 : XII, XIII y XIV (Figura 6, superior)
- Ag_4 : XXX, XXXI y XXXII (Figura 6, inferior)
- Au_3Ag_1 : XV - XVIII (Figura 7)
- Au_2Ag_2 : XX - XXIII (Figura 8, superior)
- Au_1Ag_3 : XXIV – XXIX (Figura 8, inferior)

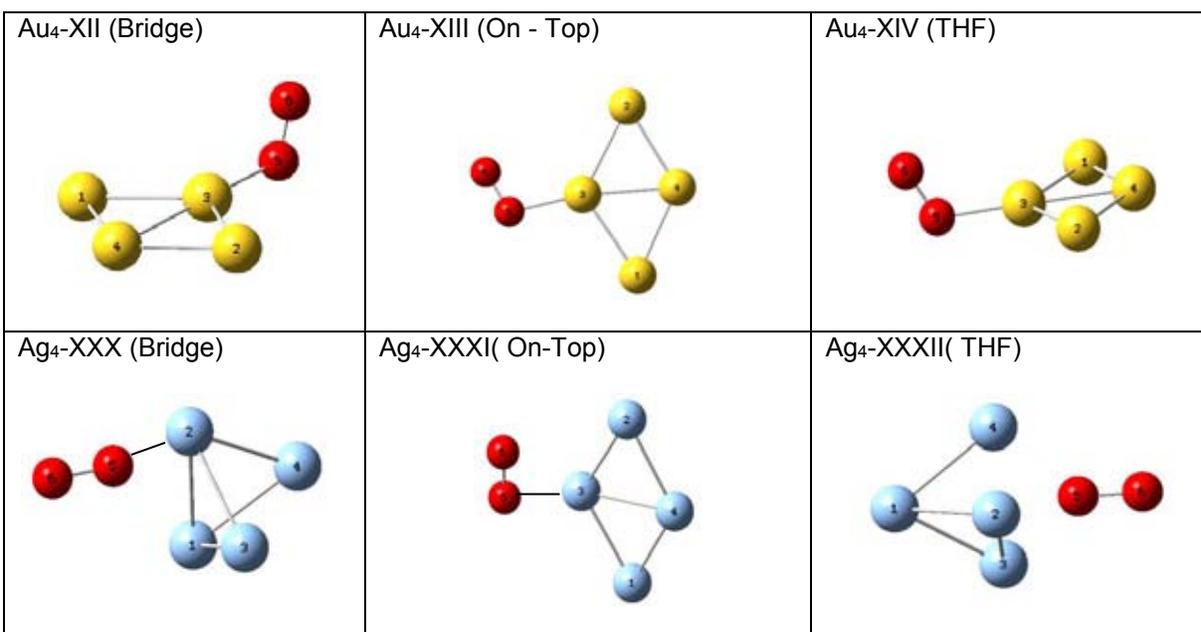


Figura 6: Estructuras Optimizadas de los cúmulos Au_4 y Ag_4 en presencia de O_2

En la Tabla 3, se muestran los resultados de energía y cargas de las estructuras presentadas en las figuras 6, 7 y 8; en esta tabla, la energía corresponde a la de adsorción del O_2 y las cargas de Hirshfeld corresponden a los átomos más representativos de cada cúmulo optimizado (los átomos

de la molécula de O₂ y los átomos del metal más cercano).

Observando las geometrías de estas figuras, se puede constatar que no hay un rompimiento del enlace O-O; la tabla 3 permite constatar que se ha producido una elongación del enlace O-O a expensas de la formación del enlace Au-O. Considerando que la distancia O-O en el O₂ libre es de 1.21 Å, y revisando las distancias O-O mostradas en la tabla 3, podemos afirmar que en todos los casos, la distancia calculada O-O (ads) fue mayor, manteniéndose en un rango entre 1.25 - 1.30 Å. El análisis anterior permite concluir que *la adsorción de la molécula de oxígeno está favorecida, aunque ésta es una adsorción no disociativa*. Las distancias Ag-O y Au-O no fueron relevantes, ya que se mantuvieron en todos los casos, en el intervalo entre 2.0 y 2.2 Å, llegando a 2.3 Å en el caso de Ag₄, donde hay una distorsión del tetraedro. Por otra parte, los valores de multiplicidad reportados en la tabla 3 para cada estructura, indican que el estado de espín Triplete es el más estable para la adsorción de la molécula de O₂ en las geometrías seleccionadas.

En los cúmulos de Au₄ y Ag₄ las energías de adsorción del O₂, fueron de -1.7 eV y -4.0 a -5.0 eV respectivamente, observándose una mayor adsorción para la Ag₄, lo cual está relacionado, con una mayor elongación del enlace O-O (1.29 - 1.30 Å), mientras que en el Au₄ están entre 1.26 y 1.27 Å. En ambos cúmulos (Au₄ y Ag₄), excepto en la entrada en *three-fold* al cúmulo de plata, donde se mantiene esa posición, se puede apreciar que la geometría final corresponde al O₂ adsorbido en posición *a top* sobre un átomo de metal (Au o Ag), es decir, formando un ángulo entre 0° y 90°. Con respecto a la carga, como se había señalado, el carácter electroceptor del O₂ produce una desactivación del metal quien dona carga al oxígeno. La carga negativa de los átomos de oxígeno es ligeramente mayor en el caso de Ag₄ (-0.12 a -0.22 u.e.) que en el Au₄ (≈ -0.06 u.e.), por lo que puede afirmarse que existe una relación entre la magnitud de la transferencia de carga y la magnitud de la adsorción del O₂ a estos cúmulos. Particularmente, en el caso del cúmulo de Ag, la entrada en *three-fold* presentó la mayor elongación del enlace O-O (1.304 Å) y la mayor carga negativa en un átomo de oxígeno, (-0.227u.e.); por otra parte, la entrada en *on top* produjo una transición a una estructura plana tipo rombo, quedando el átomo de plata con el oxígeno unido, en una de las posiciones correspondiente al eje menor del rombo. Esta última situación fue observada en Au₄; al parecer los átomos de Au situados en la posición correspondiente al eje menor del rombo tienen una posición más favorecida y a su vez, son los que están más activados en carga negativa en el cúmulo libre sin oxígeno (ver tabla 2).

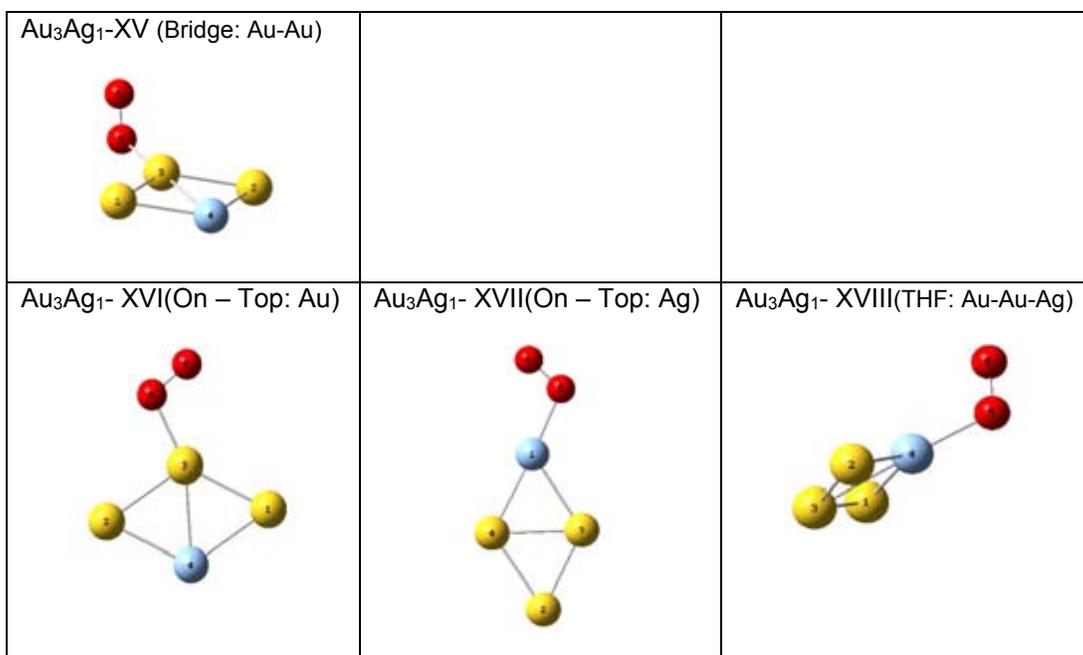


Figura 7: Estructuras Optimizadas de los cúmulos Au₃Ag₁ en presencia de O₂

En la Figura 7, para una relación Au:Ag de 3:1, se observa la misma tendencia ya explicada: independientemente del tipo de entrada, la posición final del O₂ adsorbido es en *a top*, con distancias O-O entre 1.25 - 1.27 Å, siendo la magnitud de la transferencia de carga ligeramente superior a la del Au₄, ya que en las estructuras XVI y XVII correspondientes a la entrada en *on top* por el Au y la Ag, algunos átomos de oxígeno presentaron cargas entre -0.08 a -0.09 u.e. Nótese que la entrada sobre una cara (*three fold*) finalizó en *a top* sobre el átomo de plata. Respecto a las energías de adsorción, podemos observar que las estructuras más favorecidas fueron la XV, XVI y XVIII (-0.70 a -0.77 eV) correspondientes a las entradas en *bridge* (Au-Au), *on top* (Au) y *three fold* (Au-Au-Ag). Estas estructuras bimetalicas con mayor proporción en oro, generan un sitio muy activado (Ag-Ag-Au) por la carga negativa de dos de los tres átomos de Au (véase la tabla 2); Por otra parte y como es de esperar, la entrada *on top* sobre la plata tendrá muy baja energía de adsorción del O₂ (-0.0098 eV), por ser una posición muy desactivada para un electroceptor como la molécula de O₂. Debemos señalar que la entrada en *bridge* sobre el enlace Au – Ag no dio estable para la adsorción del O₂.

En la Figura 8, los cúmulos con relación Au:Ag de 2:2, presentaron energías de adsorción de -0.50 a -0.62 eV, menores que el caso anterior, ya que al existir solo dos átomos de oro el sitio de adsorción queda más desactivado. Las distancia O-O fueron ligeramente menores que en el caso anterior (1.25 - 1.26 Å), observándose no obstante la misma tendencia para la posición final del O₂ adsorbido en *a top*; como en el caso anterior, la entrada sobre una cara (*three fold*) finalizó en *a top* sobre el átomo de plata. Las mayores elongaciones en el enlace O-O están en las estructuras XIX

(*bridge* sobre el enlace Ag – Au) y XXI (*on top* sobre el Au) ($\approx 1.26 \text{ \AA}$); en ambos casos el O_2 quedó adsorbido sobre uno de los átomos de Au y se observaron las mayores cargas negativas sobre los átomos de oxígeno (0.05-0.07 u.e.), lo cual relacionamos con una transferencia de carga muy efectiva. En los cúmulos bimetalicos con igual número de átomos de oro y plata, de nuevo la adsorción del O_2 , se ve favorecida por la entrada sobre un sitio activado (Au o Au-Ag), pues se garantiza la mayor transferencia de carga hacia ésta molécula.

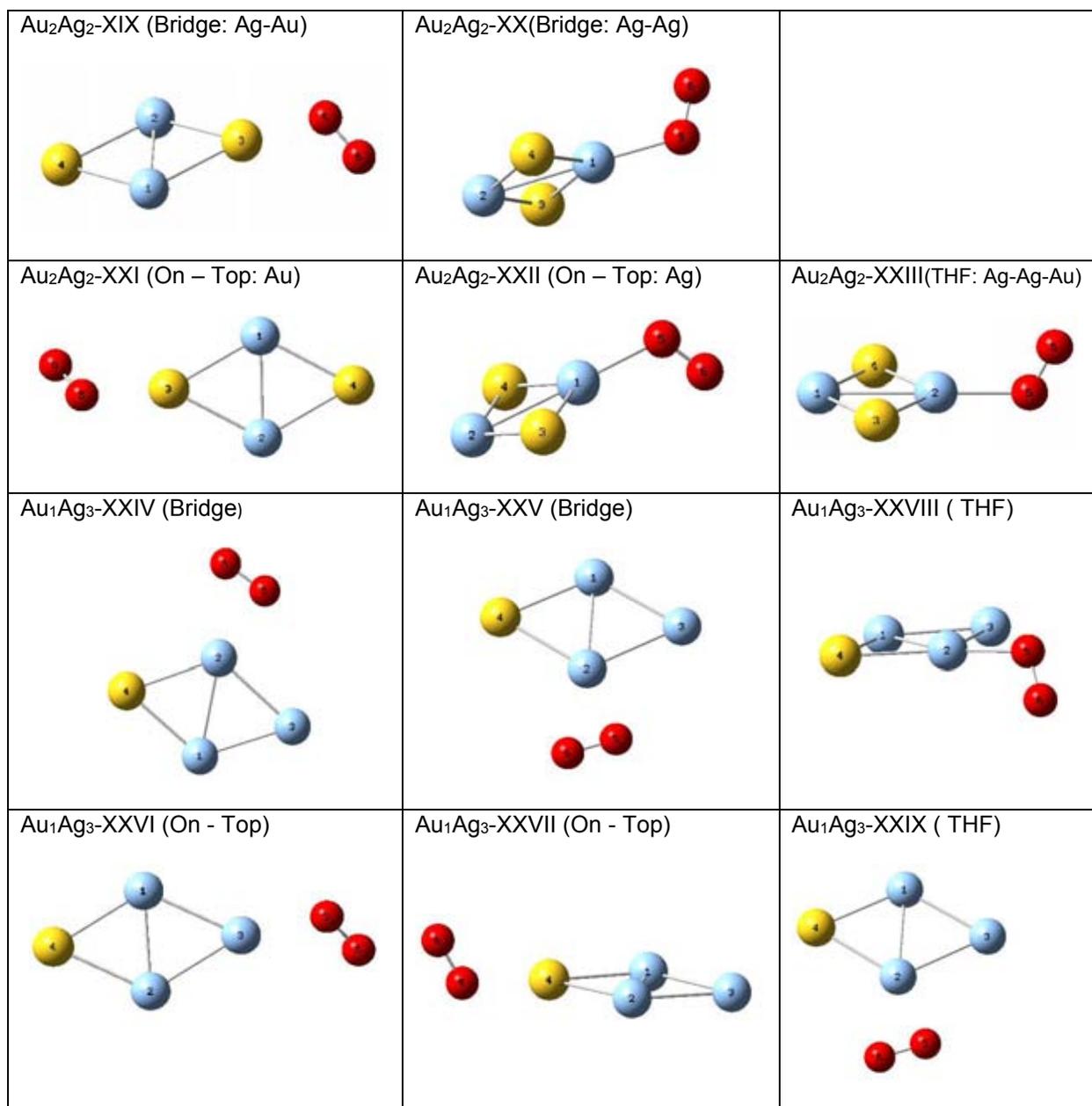


Figura 8: Estructuras Optimizadas de los cúmulos Au₂Ag₂ y Au₁Ag₃ en presencia de O₂

En la Figura 8, los cúmulos Au:Ag con relación de 1:3, presentaron una distancia O-O entre 1.26 - 1.28 Å; se mantuvo la misma tendencia para la geometría final en *a top*; sin embargo, nótese que la entrada en *three fold* favorece y activa más la adsorción de la molécula de oxígeno en su entrada inicial que las entradas en *on top* y en *bridge*. En algunos casos, los átomos tienden a posicionarse en *bridge* sobre un átomo de plata, y esto genera átomos de oxígeno con la mayor carga negativa (-0.08 u.e.).

Tabla 3. Resultado de los cálculos para la adsorción del O₂ sobre los cúmulos libres seleccionados

Cúmulos	Estructura	M	E _{ads} /eV	d(Au-O1) /Å	d(Ag-O1) /Å	d(O1-O2) ^a /Å	Cargas atómicas de Hirshfeld			
							Q (Au)	Q (Ag)	Q (O1)	Q (O2)
Au ₄	Bridge – XII	T	-1.7105	2.033	---	1.262	0.154		-0.0444	-0.0622
	OnTop– XIII	T	-1.6956	2.054	---	1.266	0.154		-0.0443	-0.0621
	TRHF – XIV	T	-1.7123	2.033	---	1.261	0.154		-0.0443	-0.0621
Au ₃ Ag ₁	Bridge-XV (Au-Au)	T	-0.7692	2.072	---	1.257	0.126		-0.0417	-0.0588
	OnTop – XVI (Au)	T	-0.7686	2.097	---	1.266	0.149		-0.089	-0.096
	OnTop – XVII (Ag)	T	-0.0098	---	2.115	1.266		0.125	-0.068	-0.083
	TRHF – XVIII (Au,Au,Ag)	T	-0.7086	---	2.081	1.252		0.19	-0.041	-0.037
Au ₂ Ag ₂	Bridge-XIX (Ag – Au)	T	-0.5114	2.169		1.255	-0.030		-0.052	-0.069
	Bridge-XX (Ag – Ag)	T	-0.6171		2.108	1.249		0.165	-0.035	-0.032
	OnTop – XXI (Au)	T	-0.5128	2.168		1.256	-0.028		-0.052	-0.070
	OnTop – XXII (Ag)	T	-0.6173		2.108	1.249		0.165	-0.035	-0.032
	TRHF-XXIII (Ag,Ag,Au)	T	-0.6165		2.108	1.249		0.165	-0.035	-0.032
Au ₁ Ag ₃	Bridge-XXIV (Ag-Ag)	T	-0.0884		2.157	1.275		0.148	-0.070	-0.068
	Bridge – XXV (Ag – Au)	T	-0.3150		2.159	1.275		0.148	-0.070	-0.068
	On Top – XXVI (Ag)	T	-0.4614		2.171	1.258		0.044	-0.064	-0.070
	On Top – XXVII (Au)	T	-0.3936	2.177		1.259	-0.052		-0.062	-0.083
	THF – XXVIII(Ag)	T	-0.7587		2.085	1.276		0.148	-0.070	-0.068
	THF – XXIX(Au)	T	-0.7602		2.159	1.275		0.148	-0.070	-0.068
Ag ₄	Bridge -XXX	T	-4.1711		2.272	1.289		0.136	-0.121	-0.150
	On – Top- XXXI	T	-4.9090		2.270	1.289		0.127	-0.09	-0.089
	THF *- XXXII	S	-4.4013		2.312	1.304		0.093	-0.132	-0.227

(a) La distancia O=O en el O₂ libre es de 1.21 Å

En estos sistemas 1:3, las cargas de los átomos de oxígenos estuvieron entre -0.06 y -0.08 u.e. y se encontraron las mayores elongaciones del enlace O-O (aproximadamente 1.28Å) y más cercanas al cúmulo de Ag₄. La combinación 1:3, con mayoría en átomos de plata, acerca el comportamiento al del cúmulo de Ag₄.

Todas las estructuras mostradas en las figuras 6, 7 y 8, fueron seleccionadas para modelar la adsorción del CO. Como se verá en la siguiente sección se mantiene la misma multiplicidad en las estructuras (1 y 3), ya que la molécula de CO es diamagnética y no introduce espines desapareados en la estructura.

5.2.2 Oxidación del CO en cúmulos Au_mAg_n libres

Para modelar la entrada del CO, se seleccionaron las 21 estructuras anteriores; el resultado indicó, que de aquellas que convergieron con una geometría final estable, muchas presentaron geometrías equivalentes, por lo que la cifra se redujo a 5 tipos de geometrías:

- 1 geometría proveniente de la combinación Au:Ag 3:1 (XXXIII)
- 2 geometrías provenientes de la combinación Au:Ag 2:2 (XXXIV y XXXV)
- 2 geometrías provenientes del cúmulo de Ag₄ (estructuras XXXVI y XXXVII)

Las 5 geometrías finalistas se muestran en la figura 9. Por otra parte, la tabla 4 muestra los correspondientes valores de energía, geometría y cargas atómicas de Hirshfeld correspondientes. Como ya se señaló en el capítulo 4 (Detalles computacionales y metodología), la entrada del CO se realizó sobre la molécula del O₂ en un camino unimolecular tipo Eley Rideal.

El análisis de la figura 9 indica que las estructuras XXXIV y XXXV (Au₂Ag₂) formaron el CO₂, y en ambos casos, este quedó adsorbido al catalizador por el sitio del Au, independientemente de que la entrada fuera por la Ag o el Au; la estructura XXXVII formó carbonato adsorbido a un sitio de plata y finalmente en las estructuras XXXIII y XXXVI no se formó el CO₂ y solo se produjo la adsorción de ambas especies sobre el sitio de Ag. Por otra parte, las mayores distancia Carbono-Metal (1,85-1,89 Å) se localizaron en las estructuras XXXIV y XXXV donde se formó el CO₂ y donde, como ya se señaló, el centro activo es el átomo de Au.

Estas cinco estructuras finales por corresponder ya sea a la oxidación del CO, o la formación del carbonato o a la simple adsorción del CO y el O₂, les llamaremos complejos de adsorción-reacción [Au_mAg_n-O₂ (ads)-CO]; de esta manera, la tabla 4 muestra que todos los complejos de adsorción-reacción formados fueron estables; por ello se decidió llevar las cinco estructuras a la siguiente

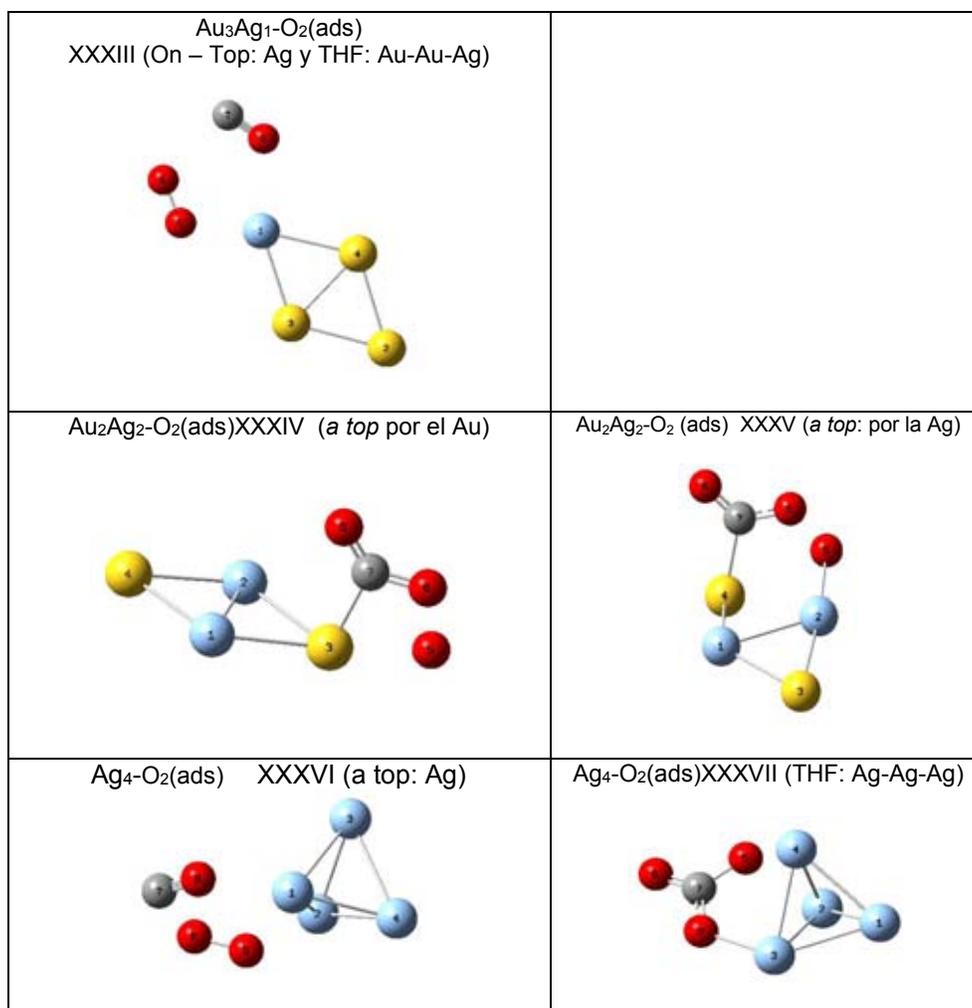


Figura 9: Estructuras Optimizadas de los cúmulos Au_mAg_n libres en el proceso de acercamiento del CO y su oxidación a CO₂.

Tabla 4. Geometrías, cargas y energías asociadas al proceso de entrada del CO a los cúmulos Au_mAg_n-O₂(ads) seleccionados

Cúmulos	Estructura	M	E _{ads/reacc} /eV	d(Au-C)/Å	d(Ag-C)/Å	Cargas atómicas de Hirshfeld			
						Q (Au)	Q (Ag)	Q (C)	Q (O)
(Au ₃ Ag)-O ₂ (ads)	OnTop – XXXIII (Ag)	T	-10.4711		2.530		0.1324	0.0598	-0.0911
(Au ₂ Ag ₂)-O ₂ (ads)	Bridge-XXXIV (Ag – Au)	T	-12.0208	2.047		0.1752		0.131	-0.1686
	TRHF-XXXV (Ag,Ag,Au)	T	-12.8134	2.0311		0.136		0.102	-0.186
(Ag ₄)-O ₂ (ads)	Bridge -XXXVI	T	-14.9821		3.151		0.147	0.028	-0.119
	THF – XXXVII	S	-20.1922		2.991		0.172	0.133	-0.283

etapa: la modelación de la entrada del CO sobre los cúmulos soportados y evaluar si el soporte tiene un efecto importante en este proceso.

Con respecto a la carga de los átomos involucrados en la oxidación del CO en las estructuras XXXIV y XXXV, podemos notar que el flujo de carga negativa fue transferida del O_2 (ads) $\rightarrow C\equiv O$, llegando hasta el oxígeno del CO, quien recibe una carga de -0.17 y -0.19 u.e. respectivamente, quedando con carga negativa en todos los casos; consecuentemente, el metal y el carbono del CO quedan desactivados en carga.

5.3 Geometrías, estabilidades y cargas en los cúmulos Au_mAg_n soportados

Como ya se apuntó anteriormente, el cúmulo del soporte a utilizar contiene una vacancia de un oxígeno en puente, la cual es muy común en estas superficies; por tanto, sobre esta vacancia, se realizó la colocación de los cinco cúmulos Au_mAg_n considerados en la sección anterior. De acuerdo a lo descrito en el capítulo 4 (Metodología), los cúmulos libres fueron optimizados sobre el cúmulo de TiO_2 considerando en el caso de las estructuras Au_2Ag_2 y Au_3Ag la posibilidad de que la Ag o el Au ocuparan la vacancia.

En la figura 10 se muestran las geometrías finales y en la tabla 5 se presentan los resultados de energía, geometría y carga de los cálculos realizados pudiendo observar el efecto que el soporte tiene sobre los respectivos cúmulos; es notable la tendencia en el Au_2Ag_2 a formar estructuras cuasi-planas, pues los rombos están algo distorsionados y para el Au_3Ag se observa una tendencia bien definida a tomar una geometría tridimensional tipo tetraedro con el Au depositado en la vacancia en la estructura más estable, a diferencia del cúmulo libre, donde tendía a ser plana. De manera similar el caso Ag_4 el cual mantiene su geometría tetraédrica.

La estructura XXXVIII (Au_3Ag) es la que muestra mayor estabilidad, debido a la transferencia de carga soporte $\rightarrow Au$, siendo los átomos de Au más externos al soporte los que presentan las mayores cargas negativas de -0.0511 y -0.1222 u.e.; por lo tanto este cúmulo debe ser más reactivo para la adsorción del O_2 . La siguiente estructura más estable fue el cúmulo Au_2Ag_2 , con el átomo de Au en la vacancia, como en el caso anterior; esta estructura XL posee un átomo de Au activado por la transferencia de carga del soporte al cúmulo en la posición más externa al soporte en comparación con el átomo de Au depositado en la vacancia, el cual presenta una carga de 0.0699 quedando desactivado.

Para la estructura XXXIX (Au_3Ag) notamos una tendencia geométrica cuasi-plana con activación en los dos átomos de Au más alejados del soporte; en este caso la Ag fue colocada en la vacancia del soporte.

De igual forma, en la estructura XLI (Au_2Ag_2) es el Au más alejado del soporte quien queda activado con mayor reactividad para la posible adsorción del O_2 , de la siguiente fase.

Cabe mencionar, que en el caso de Ag_4 y de acuerdo al análisis de las energías de enlazamiento, el cúmulo queda desestabilizado al depositarse en el soporte, careciendo de reactividad para la posible adsorción del O_2 por lo tanto dicha estructura será excluida en la siguiente fase.

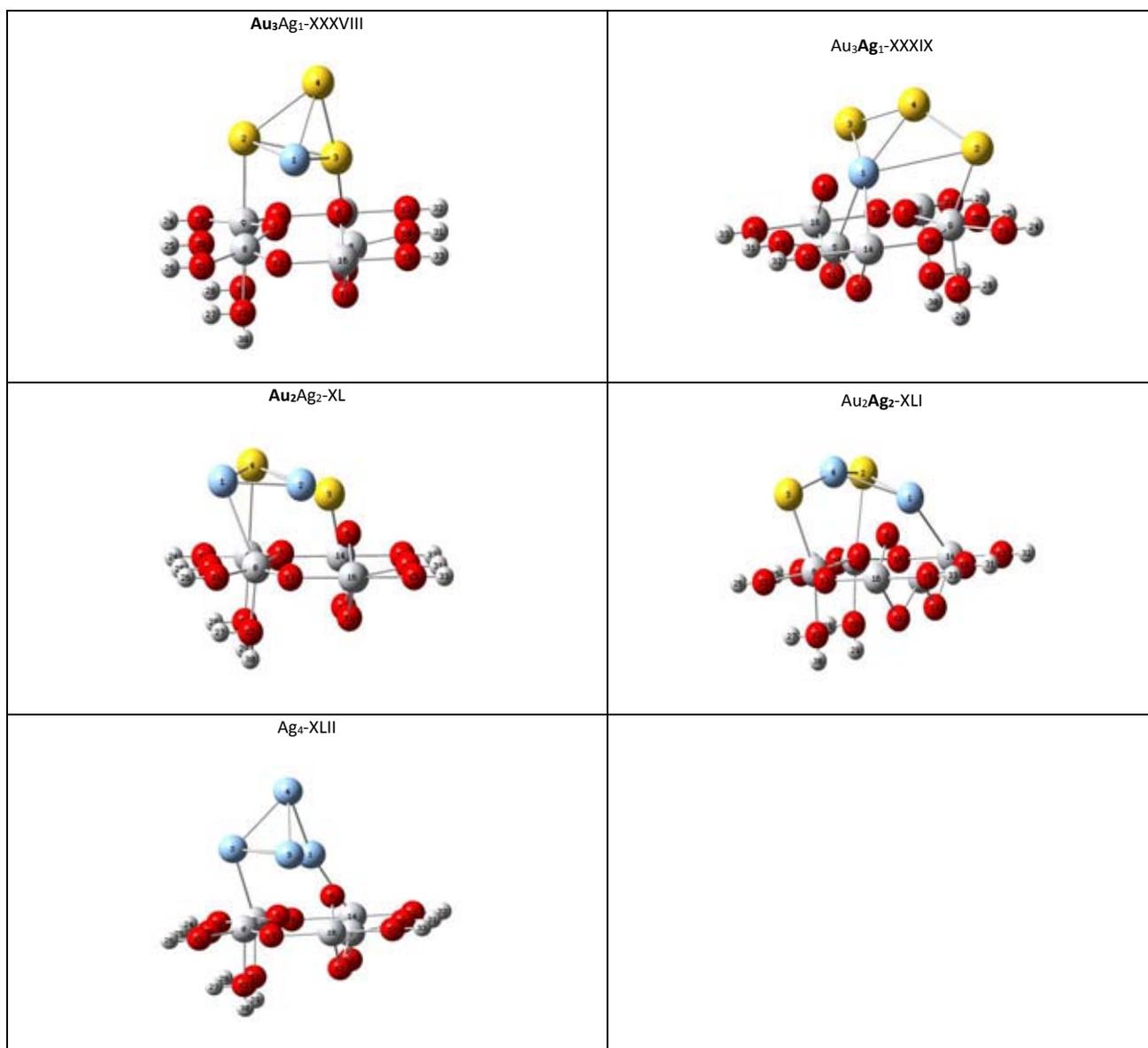


Figura 10. Estructuras de los cúmulos Au_mAg_n soportados optimizadas parcialmente

Tabla 5: Energías, Multiplicidad, y longitud de enlace promedio para la optimización de los cúmulos Au_nAg_m soportados con $n+m = 4$.

Cúmulos	Estructura	M	BE/Ev	BE/eV por átomo	$r_{av}/\text{Å}$	Cargas atómicas de Hirshfeld			
						Q ₁	Q ₂	Q ₃	Q ₄
Au ₃ Ag ₁	Au ₃ Ag ₁ XXXVIII	S	-2.1919	-0.5479	2.777	0.2271 (Ag)	-0.0511 (Au)	0.0881 (Au)	-0.1222 (Au)
	Au ₃ Ag ₁ XXXIX	S	-1.4935	-0.3733	3.138	0.1266 (Ag)	-0.0014 (Au)	0.0133 (Au)	-0.0602 (Au)
Au ₂ Ag ₂	Au ₂ Ag ₂ XL	S	-1.6094	-0.4023	3.057	0.0580 (Ag)	0.2040 (Ag)	0.0699 (Au)	-0.0221 (Au)
	Au ₂ Ag ₂ XLI	S	-1.2534	-0.3133	3.409	0.1642 (Ag)	0.0263 (Au)	-0.0127 (Au)	0.1009 (Ag)
Ag ₄	Ag ₄ XLII	Q	1.7696	0.4424	2.722	0.1189 (Ag)	0.0883 (Ag)	0.1429 (Ag)	0.0033 (Ag)

De la tabla 5 observamos que las estructuras tetraedricas presentan un promedio de distancia de enlace de 2.7Å y el resto (rombicas) tienen un promedio de 3.0 y 3.4Å, por lo que son estructuras más expandidas. Los cúmulos que tienen el promedio de distancia menor son los que muestran una mayor energía de cohesión y por lo tanto mayor estabilidad. Finalmente debe señalarse que la interacción con el soporte no ocurre únicamente a través de la vacancia, también se observan coordinaciones con los átomos de titanio.

De un total de cinco estructuras optimizadas, queda descartada la estructura XLII que finalmente era una referencia para el estudio. Por tanto, modelaremos la adsorción del O₂ en las estructuras XXXVIII, XXXIX, XL y XLI

5.4 Geometrías, cargas y actividad catalítica para la oxidación del CO en cúmulos de Au_mAg_n soportados

Una vez depositados los cúmulos seleccionados (XXXVIII, XXXIX, XL y XLI) sobre el soporte, el siguiente paso fue el estudio de la oxidación del CO sobre estos. Para ello, inicialmente se efectuó la optimización de la molécula del O₂ sobre los cúmulos soportados con entradas en *on-top*, *bridge* y *three fold*. En la figura 11A y tabla 6A se muestran los resultados de la adsorción del O₂ en aquellos casos en los cuales un átomo de Au fue depositado en la vacancia del soporte; por otra parte, en la figura 11B y la tabla 6B, se observan los resultados de la entrada de la molécula del O₂ sobre el cúmulo soportado con un átomo de Ag del cúmulo situado en la vacancia.

En los casos (A) se observa un alargamiento del enlace O – O, con respecto al valor experimental para el O₂ libre que es de 1.21Å, así como una pérdida de carga por parte del Au depositado en la vacancia, lo que nos indica una transferencia de carga del soporte hacia los oxígenos, quedando estos últimos activados en todos los casos.

En el caso de la estructura XLIV (Au_3Ag) puede observarse una interacción importante con un átomo de Ti; en esta estructura, la entrada más favorecida fue en *on top*. No obstante, la molécula del O_2 , al igual que las otras dos estructuras, experimentó una adsorción no disociativa; por tanto, la entrada del CO fue modelada por el mecanismo unimolecular de Eley Rideal. Nótese que en el caso de las estructuras XLV y XLVI (Au_2Ag_2) las entradas más favorecidas fueron en *bridge* y *three fold* respectivamente, presentándose una distancia de enlace Au-O de 2.27Å. Como en el caso de los cúmulos libres, la geometría final para el $O_2(ads)$ fue en *a top*.

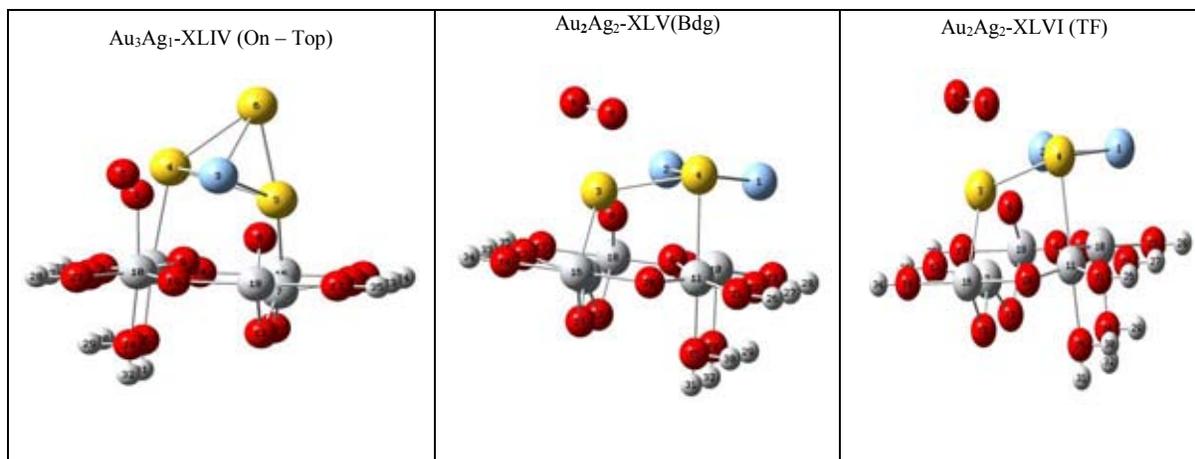


Figura 11A: Adsorción de O_2 sobre el cúmulo Au_nAg_m soportado, con el átomo de Au situado en la vacancia.

Tabla 6A: Resultados de los cálculos para la adsorción del O_2 sobre los cúmulos seleccionados, soportados con Au en la vacancia

Cúmulo	Estructura	M	$E_{ads}(O_2)$ /eV	$d(Au-O1)/\text{Å}$	$d(O1-O2)/\text{Å}$	Cargas Atómicas de Hirshfeld		
						Q (Au)	Q (O1)	Q (O2)
Au_3Ag_1	OnTop XLIV	T	-1.3750	4.573	1.295	0.1037	-0.0692	-0.0911
Au_2Ag_2	Bridge XLV	T	-0.7956	2.275	1.286	0.1401	-0.1004	-0.1122
	THF XLVI	T	-0.7957	2.273	1.286	0.1396	-0.1005	-0.1131

En el caso (B) la estructura XLVII (Au_3Ag) presenta mayor energía de adsorción del O_2 y mayor elongación del enlace O-O, que la estructura XLVIII (Au_3Ag); asimismo, los oxígenos quedaron más activados. En las dos estructuras, la adsorción del O_2 fue no disociativa, por lo que se modelará también la entrada del CO por un camino unimolecular.

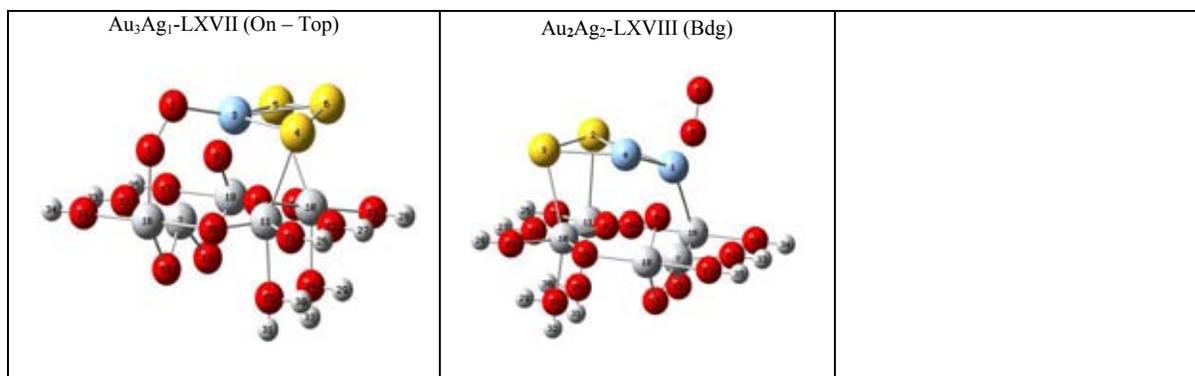


Figura 11B: Adsorción de O_2 sobre Ag del cúmulo Au_nAg_m soportado

Tabla 6B: Entrada sobre el átomo de Ag para la adsorción del O_2

Cúmulo	Estructura	Multiplicidad	$E_{ads}(O_2)$ /eV	$d(Ag-O1)$ /Å	$d(O-O)$ /Å	Hirshfeld atomic charges		
						Q (Ag)	Q (O1)	Q (O2)
Au_3Ag_1	OnTop-XLVII	T	-6.4073	2.085	1.331	0.2377	-0.1279	-0.1205
Au_2Ag_2	Bridge-LXVIII	T	-0.8735	2.313	1.276	0.1590	-0.0753	-0.1076

En cuanto a la ganancia y pérdida de carga, al igual que en el caso (A), son los oxígenos quienes reciben la carga negativa del complejo catalítico quedando activados para la oxidación de CO.

Por último se llevó a cabo la oxidación del CO sobre las anteriores geometrías, logrando solo la optimización de tres de las cuatro estructuras propuestas.

Para el caso en el que el átomo de Au se encuentra en la vacancia, son las estructuras XLV y XLVI (Au_2Ag_2), las más favorecidas pues en ambas se ha formado el CO_2 como puede observarse en la figura 12A, con una energía de oxidación de -15.52 eV como se muestra en la tabla 7A, siendo las cargas transferidas y distancias O-O muy similares. Nótese que el CO_2 se ha formado y desorbido del soporte catalítico, obteniéndose distancias C-Au mayores de 4 Å; por su parte, el átomo de oxígeno que continúa adsorbido, se ha incorporado al cúmulo enlazándose en posición bridge con dos átomos de Au.

Con respecto a la estructura LI (Au_3Ag), donde el átomo de Ag del cúmulo se depositó en la vacancia del soporte, llevándose a cabo la formación de un carbonato como se muestra en la figura 12B, notándose una afinidad de la molécula de CO por uno de los oxígenos del soporte y de la molécula de O_2 adsorbida en el soporte como se muestra en la figura 12B, donde la Ag es

deslocalizada de la vacancia del soporte y quedando posicionado uno de los oxígeno de la molécula de O₂ adsorbida en el paso anterior. Con una energía de adsorción de -18.99eV. Situación que favorece la adsorción del C por uno de los oxígenos más externos del soporte, pues el oxígeno al ser un electroceptor adsorbe al C del CO estabilizando así al sistema, por una vía bimolecular tipo Langmuir Hinshelwood. Donde ambos reactivos son adsorbidos en los sitios activos del sistema.

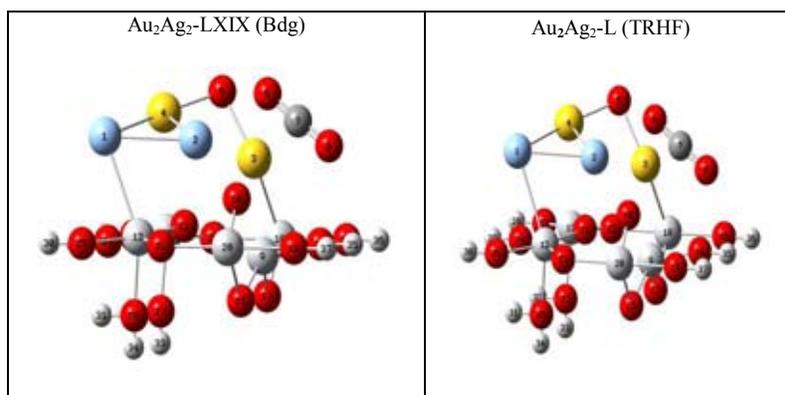


Figura 12A: Oxidación del CO sobre Au del cúmulo Au_nAg_m soportado

Tabla 7A: Entrada sobre el átomo de Au para la oxidación del CO

Cúmulo	Estructura	Multiplicidad	E _{ads} (CO ₂) /eV	d(Au-C) /Å	d(C1-O2)/Å	Cargas atómicas de Hirshfeld		
						Q (Au)	Q(C)	Q(O)
Au ₂ Ag ₂	Bridge LXIX	S	-15.527	4.019	1.159	0.1415	0.2833	-0.1174
	TRHF-L	S	-15.524	4.036	1.159	0.1413	0.2833	-0.1171

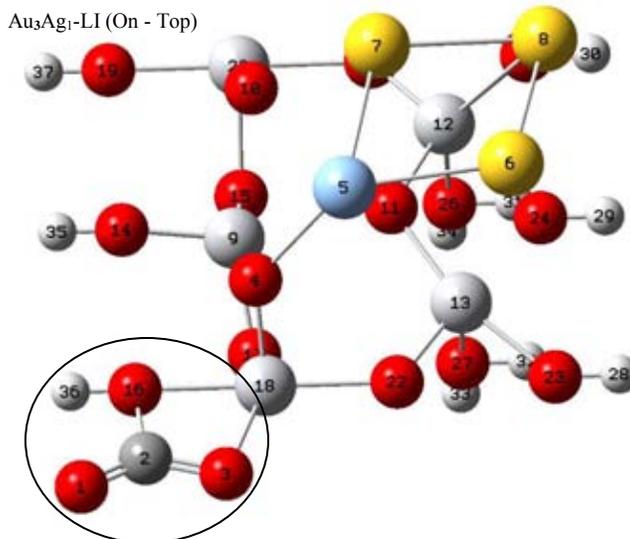


Figura 12B: Oxidación del CO sobre Ag del cúmulo Au_nAg_m soportado

Tabla 7B: Entrada sobre el átomo de Ag para la oxidación del CO

Cúmulo	Estructura	Multiplicidad	$E_{ads}(CO_2)$ /ev	$d(Ag-C)$ /Å	$d(C1-O2)$ /Å	Cargas atómicas de Hirshfeld		
						Q (Ag)	Q(C)	Q(O)
Au_3Ag_1	OnTop LI	T	-18.9900	5.193	1.197	0.2277	0.2197	-0.2366

CONCLUSIONES

El estudio de estabilidad y actividad catalítica realizado sobre las diversas combinaciones Au-Ag en cúmulos libres, que favorecen la oxidación del CO, permite concluir:

- Existe una tendencia a formar cúmulos Au_4 y Au_mAg_n para $m + n = 4$, con una geometría rómbica plana, producto del efecto relativista debido a la presencia de Au; en cambio, los cúmulos de Ag_4 exhiben una geometría tetraédrica; estos resultados están de acuerdo con los reportes encontrados en la literatura.
- Las estructuras que presentaron mayor estabilidad energética correspondieron a los cúmulos Au_2Ag_2 con multiplicidades de 1 y 3 en primer lugar, seguido del cúmulo Au_3Ag_1 con multiplicidad de 1. En todos los cúmulos se observó un efecto cooperativo Ag-Au, ya que los átomos de Ag mueven carga hacia los átomos de Au, con lo cual resultaron uno o dos átomos de Au cargados negativamente y los átomos de Ag desactivados; ésta situación resultó favorable para la entrada de una molécula electro aceptora como el O_2 .
- La adsorción de la molécula de O_2 es de tipo no disociativa, siendo notable la elongación del enlace O_2 con respecto al reportado experimentalmente para la molécula libre y en su estado base; la molécula de O_2 tiende a adoptar una posición en *a top* en todas las

estructuras y ambos átomos de oxígenos reciben carga negativa, lo que favorece la oxidación del CO.

- La oxidación del CO a CO₂ se vio favorecida para el cúmulo Au₂Ag₂, con entrada del CO mediante un mecanismo unimolecular tipo *Eley-Rideal*.

Acercas de la efectividad de los cúmulos Au_mAg_n (m + n = 4) soportados en un cúmulo de TiO₂ para la oxidación del CO, podemos concluir:

- La combinación que favorece la oxidación del CO es la de Au₂Ag₂, con una tendencia geométrica rómbica cuasi-plana, donde primeramente, el oxígeno muestra afinidad por el Au más externo al soporte, produciéndose una adsorción no disociativa y posteriormente se produce la oxidación del CO a CO₂ por un mecanismo unimolecular tipo *Eley-Rideal*.
- Para la combinación Au₃ – Ag la oxidación del CO se efectúa directamente en los oxígenos del soporte, llevándose a cabo la formación de un CO₃²⁻ por medio de un mecanismo bimolecular de tipo Langmuir Hinshelwood. Donde ambos reactivos son adsorbidos en los sitios activos del sistema.

BIBLIOGRAFÍA

- ¹ Programa Integral de Reducción de Emisiones Contaminantes (PIREC), Secretaria del Medio Ambiente, Dirección General de Gestión de la Calidad del aire.
- ² <http://www.oni.escuelas.edu.ar/2001/santa-fe-sur/motor/converti.htm> (Fecha de consulta: 03/VI/2013)
- ³ <http://www.oni.escuelas.edu.ar/2001/santa-fe-sur/motor/converti.htm> (Fecha de consulta: 03/VI/2013)
- ⁴ <http://www.revistadyna.com/Dyna/cms/noticias/NoticiaFicha.asp?IdMenu=3&IdNoticia=1269> (Fecha de consulta: 03/VI/2013)
- ⁵ M. Haruta, *Catalysis Today*, 36 (1997)153.
- ⁶ http://www.portalautomotriz.com/content/2/module/news/op/displaystory/story_id/26158/ (Fecha de consulta: 15/VI/2013)
- ⁷ Bell, A.T. *Science*, 299 (2003)1688.
- ⁸ Kung, H.H, Kung, M. C. *Appl. Catal. A.*, 246 (2003) 193.
- ⁹ Zhu, K. K., Wang, D.H., Liu, J. *Nano Res.*, 2 (2009) 1.
- ¹⁰ Z. M, Dai, S. *Nano Res.*, 4 (2011) 3.
- ¹¹ Cuenya, B. R. *Thin Solid Films*, 518 (2010) 3127.
- ¹² Daniel, M.-C., Astruc, D. *Chem. Rev.*, 104 (2004) 293.
- ¹³ Henglein, A. *Chem. Rev.*, 89 (1989) 1861.
- ¹⁴ Chen, M. S., Goodman, D. W. *Science*, 306 (2004) 252.
- ¹⁵ Haruta, M., Tsubota, S., Kobayashi, T., Kageyama, H., Genet, M. J., Delmon, B. *J. Catal.*, 144 (1993) 175.
- ¹⁶ Haruta, M., Daté, M. *Appl. Catal.*, 222 (2001) 427.
- ¹⁷ Bamwenda, G. R., Tsubota, S., Nakamura, T., Harutqa, M. *Catal. Lett.*, 44 (1997) 83.
- ¹⁸ Zanella, R., Giorgio, S., Henry, C.R., Louis, C. *J. Phys. Chem., B.*, 106 (2002) 7634.
- ¹⁹ Li, W.C., Comotti, M., Schüth, F. *J. Catal.*, 237 (2006) 190.
- ²⁰ Moreau, F., Bond, G. C., Taylor, A. O. *J. Catal.*, 231 (2005) 105.
- ²¹ Pietron, J. J., Stroud, R. M., Rolison, D. R. *Nano Lett.*, 2 (2002) 545.
- ²² Rolison, D. R. *Nano Lett.*, 299 (2003) 1698.
- ²³ Zhang, J., Xianghong, L., Wang, S., Wu, S., Cao, B., Zheng, S. *Powder Technology*, 217 (2012) 585.
- ²⁴ Carretin, S., Concepcion, P., Corma, A., Nieto, J. M. L., Puentes, V. F. *Angew, Chem. Int. Ed.*, 43 (2004) 2358.
- ²⁵ Guzman, J., Corma, A. *Chem. Commun.*, (2005) 743.
- ²⁶ Zhang, X., Wang, H., Xu, B. *J. Phys. Chem. B.*, 109 (2005) 9678.
- ²⁷ Si, R., Flytzani, M., y Stephanopoulos, *Angew, Chem. Int. Ed.*, 47 (2008) 3163.

-
- ²⁸ Yann, W. F., Chen, B., Mahurin, S. M., Schwartz, B., Mullins, D.R., Lupini, A.R., Pennycook, S.J., Dai, S., Overbury, S.H., *J. Phys. Chem. B.*, 109 (2005) 10676.
- ²⁹ Schmid, G., West, H., Mehles, H., Lehnert, A. *Inorg. Chem.*, 36 (1997) 891.
- ³⁰ Somorjai, G.A., Asscher, M., Kao, C.T., *Phys., J. Chem.*, 92 (1988) 2711
- ³¹ Somorjai, G.A., Van Hove, M.A., Lin, R.F., Am., *J. Chem. Soc.*, 108, 2532 (1986).
- ³² Yonezawa, T., Tushima, N., *J. Mol. Catal.*, 83 (1993) 167.
- ³³ Okamoto, H., Massalski, T.B. in: *Phase Diagrams of Binary Gold Alloys*, ASM International, Metals Park, Illinois, USA (1987).
- ³⁴ Mallin, M.P., Murphy, C.J., *Nano Lett.*, 2 (2002) 1235.
- ³⁵ Kim, K., Kim, K. L., Lee, S. J. *Chem. Phys. Lett.*, 403 (2005) 77.
- ³⁶ Zhao, G. F., Zeng, Z. *The J. Phys. Chem.*, 125 (2006) 014303.
- ³⁷ Bonacčić-Koutecký, V., Burda, J., Mitrić, R., and Ge, M., Zampella, G., Fantucci, P. *J. Chem. Phys.*, 117 (2002) 3120.
- ³⁸ Jun-Hong Liu, Ai-Qin Wang, Yu-Shan Chi, Hong-Ping Lin, Chung-Yuan Mou, *The J. Phys. Chem B.*, 109 (2005) 40.
- ³⁹ Laidler, K. J., Meiser, J. H. *Fisicoquímica*, 2a reimpr. en México, Co, Ed. Cont. S. A. de C. V. (1999) pag. 354 y 441.
- ⁴⁰ Laidler, K. J. *Cinética de reacciones; reacciones homogéneas en fase gaseosa*, Ed. Alhambra, Madrid, España (1979) p. 1-40.
- ⁴¹ Levine, I. N. *Fisicoquímica*, Volumen 2, 4a Edición, McGraw-Hill Interam. de España S. A. U. (1999) p. 611-621
- ⁴² Roginskii, S. Z., *Comprehensive Chemical Kinetics: Kinetics Models of Catalysis Reactive*, Vol. treinta y dos, Elsevier Sci. Pub. Co. Inc, N.Y., USA (1991) Ch. 6, p.311-360.
- ⁴³ Liu, Z-P., Hu, P., Alavi, A. *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (2002)14770.
- ⁴⁴ Lopez, N., Nørskov, J. K. *J Am. Chem. Soc.*, 124 (2002)11262.
- ⁴⁵ Liu, Z-P, Gong, X-Q, Kohanoff, J., Sanchez C., Hu, P. *Phys. Rev. Lett.*, 91 (2003)266102.
- ⁴⁶ Liu Z-P, Jenkins, S. J., King, D. A. *Phys. Rev. Lett.*, 93 (2004)156102.
- ⁴⁷ Haruta, M. *J. of New Mat. For Electrochem. Syst.*, 7 (2004) 164.
- ⁴⁸ Boccuzzi, F., Chiorino, A., Manzoli, M., Lu, P., Akita, T., Ichikawa, S., Haruta, M. *J. Catal.*, 202 (2001) 256.
- ⁴⁹ Haruta, M. *Cat.Tech.*, (3) (2002) 102.
- ⁵⁰ Lizuka, Y., Tode, T., Takao, T., Yatsu, K., Takeuchi, T., Tsubota, S., y Haruta, M. *J. Catal.*, 187 (1999) 50.
- ⁵¹ Bond, G. C., Thompson, D. T. *Gold Bull.*, 33 (2000) 41.
- ⁵² Li, M. J., Wu, Z. L., Ma, Z., Schwartz, V., Mullins, D. R., Dai, S., Overbury S. H. *J. Catal.*, 266 (2009) 98.

-
- ⁵³ Carbajal-Cruz, D., Tesis de Licenciatura "Nucleación y Actividad Catalítica de cúmulos de oro soportados sobre TiO₂: un estudio DFT de nanocatálisis" Asesor: Dra. E. Agacino Valdés (2013).
- ⁵⁴ Haruta, M., Dat, M., Lizuka, Y., and Boccuzzi, F. *Shokubai*, 43 (2001) 125.
- ⁵⁵ Levine, I. N. *Química Cuántica*, 5ta edición, Prentice Hall, Madrid, España (2001).
- ⁵⁶ Parr, R. G. *Quantum Theory of Molecular Electronic Structure*, Benjamin (1963) p. 23-27.
- ⁵⁷ Hohenberg, P., Kohn, W. *Phys. Rev.*, 136 (1964) B864.
- ⁵⁸ Kohn, W., Sham, L. J. *Phys. Rev.*, 140 (1965) A1133.
- ⁵⁹ Vosko, S. H., Wilk, L., Nusair, M. *Can. J. Phys.*, 58 (1980) 1200.
- ⁶⁰ Perdew, J.P., Chevary J. A., Vosko S. H., Jackson K. A., Pederson M. R., Singh, D. J., Fiolhais C., (1992) *Phys. Rev.*, B 46, 6671.
- ⁶¹ ADF2006.01, SCM, Theoretical Chemistry, VrijeUniversiteit, 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.; teVelde, 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.
- ⁶² Lenthe, E., Baerends, E. J., Snijders, I. G. (1993) *J. Chem. Phys.*, 99, 4597.
- ⁶³ Bertín, V., Agacino, E., López Rendón, R., Poulain E. (2006) *J. Mol. Struct.: TEOCHEM*, 796, 243.
- ⁶⁴ Abrahams, S. C., and Bernstein, J. L. (1971) *J. Chem. Phys.*, 55, 3206.
- ⁶⁵ Zhao, G.F., Zeng, Z., *The J. Phys. Chem.*, 125 (2006) 014303.