



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES
INSTITUTO DE FISICA

Disociación de oxígeno molecular en cúmulos de oro con impurezas

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTORA EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES

PRESENTA:

LAURA MICHELLE JIMENEZ DIAZ

TUTOR PRINCIPAL:

DR. LUIS ANTONIO PEREZ LOPEZ
INSTITUTO DE FISICA, UNAM

MIEMBROS DEL COMITE TUTOR:

DRA. ANGELICA ESTRELLA
RAMOS PEÑA
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES
EN MATERIALES, UNAM

DR. IGNACIO LUIS
GARZON SOSA
INSTITUTO DE FISICA, UNAM

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX, MAYO 2018



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.

A mis padres Luz del Rayo y Juan Carlos.

A mis hermanos Karla y Carlos.

Agradecimientos

Agradezco a mi tutor, el Dr. Luis Antonio Pérez López, por haber dirigido este trabajo de tesis y por los años que lleva asesorándome, guiándome y brindándome su amistad.

A los miembros de mi comité tutorial, la Dra. Angélica Estrella Ramos Peña y el Dr. Ignacio Luis Garzón Sosa, por sus consejos y valiosos comentarios tanto para la elaboración del proyecto como para la vida en general.

A los miembros del jurado, el Dr. Jorge Ramón Soto, el Dr. Raúl Escamilla, la Dra. Patricia Guadarrama y la Dra. Vicenta Sánchez, por sus observaciones, correcciones y sugerencias que contribuyeron a mejorar mi trabajo escrito.

Al CONACyT por la beca otorgada para realizar mis estudios de doctorado.

Al Departamento de Supercómputo de la DGTIC-UNAM por permitir el uso de la supercomputadora Miztli para realizar los cálculos presentados en este trabajo. La investigación realizada en esta tesis fue posible gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM IN107717 "Propiedades físicas de sistemas de baja dimensionalidad".

A la UNAM, por abrirme sus puertas para que realizara mis estudios de bachillerato, licenciatura, maestría y doctorado; Ciudad Universitaria ha sido y siempre será mi segunda casa.

A mis amigos del Instituto, Carlos, Robert y Karlita, quienes se hicieron siempre el tiempo para escucharme y darme las palabras adecuadas en los momentos más felices y en los más difíciles.

Finalmente, deseo agradecer a mis padres y a mis hermanos por su cariño, apoyo y comprensión incondicional; a todos y cada uno los amo y admiro, son el motor de mi existencia. Especialmente le agradezco a Eduardo por motivarme y brindarme su cariño, apoyo y compañía no importando la distancia.

Resumen

El estudio de catalizadores formados por nanopartículas de oro soportadas sobre óxidos ha sido intenso desde que se descubrió que el oro es catalíticamente activo a escala nanométrica, sin embargo estos catalizadores son inestables y se han hecho numerosos intentos por estabilizarlos mediante la adición de otro metal de transición. Existe evidencia experimental que indica que las nanopartículas bimetalicas de oro-plata, oro-cobre y oro-iridio no sólo presentan mayor estabilidad sino que además tienen un mejor desempeño que las nanopartículas de oro en la oxidación catalítica del CO.

Para abordar este fenómeno, en esta tesis se realizó un estudio sistemático de las propiedades estructurales y electrónicas de cúmulos aislados neutros del tipo $Au_{12}X$ con $X = Au, Cu, Ag$ ó Ir . Para ello, primero se llevó a cabo una búsqueda global del cúmulo más estable de Au_{13} por medio de un algoritmo genético y el potencial semiempírico de Gupta. Esto proporcionó una distribución de isómeros de más baja energía los cuales fueron relajados usando las fuerzas obtenidas a partir de cálculos de energía usando la Teoría del Funcional de la Densidad en la aproximación del gradiente generalizado (DFT-GGA). Los cúmulos del tipo $Au_{12}X$, con $X = Ag, Cu$ ó Ir , se obtuvieron mediante la sustitución directa de cada uno de los átomos de oro en los cúmulos de Au_{13} y relajando las geometrías con DFT-GGA. Posteriormente se realizaron cálculos de la adsorción y disociación de O_2 en los cúmulos más estables de $Au_{12}X$. Más aún, para comprender los efectos de introducir impurezas en los cúmulos de oro puros en la disociación de O_2 , también se analizó esta reacción en los cúmulos de Au_{13} . Los resultados indican que la sustitución de un átomo de oro en el cúmulo de oro puro por Ag, Cu o Ir disminuye la barrera de energía de activación para la disociación de O_2 en $\sim 1eV$.

Estos resultados sugieren que la adición de átomos de otros metales de transición a los cúmulos de oro puede mejorar su actividad catalítica en la reacción de oxidación de CO, independientemente del efecto que el sustrato pudiera tener en los nanocúmulos depositados.

Abstract

The study of catalyzers made of gold nanoparticles deposited onto metal oxides has been intense since the discovery of the catalytic activity of gold particles at the nanoscale, however these nanoparticles are unstable and several attempts to stabilize them by the addition of other metal have been made. There is experimental evidence that the bimetallic gold-silver, gold-copper and gold-iridium nanoparticles not only are more stable but also have an enhanced catalytic activity for the CO oxidation reaction.

In order to address these phenomena, in this thesis we present a systematic study of the structural and electronic properties of isolated neutral clusters of the type Au_{12}X with $\text{X} = \text{Au}, \text{Cu}, \text{Ag}$ or Ir . The first step in our study was a global search of the most stable Au_{13} cluster by using a genetic algorithm together with the semi-empirical potential of Gupta. This calculation provided a distribution of the lowest energy isomers which were further relaxed using the forces obtained from density functional calculations within the generalized gradient approximation (DFT-GGA). Clusters of the type Au_{12}X , with an impurity of Ag, Cu or Ir , were obtained by direct replacement of each of the gold atoms in the Au_{13} clusters and relaxing the geometries using DFT-GGA. Subsequently, calculations of the adsorption and dissociation of O_2 were made in the more stable clusters of Au_{12}X . Moreover, to understand the effects of introducing impurities into the pure gold clusters on the dissociation of O_2 , this reaction was also analyzed in the Au_{13} clusters. The results indicate that the substitution of a gold atom in the pure gold cluster by Ag, Cu or Ir diminishes the activation energy barrier for the O_2 dissociation in $\sim 1\text{eV}$.

These results suggest that the addition of other transition metal atoms to gold nanoclusters can enhance their catalytic activity towards CO oxidation reaction, independently of the effect that the substrate could have on supported nanoclusters.

Índice general

Agradecimientos	v
Resumen	vii
Abstract	ix
1. Antecedentes	1
1.1. Nanoaleaciones	2
1.2. Nanocatalizadores de oro	3
1.3. Nanocatalizadores de cúmulos bimetálicos	5
1.3.1. Oro-Iridio	5
1.3.2. Oro-Cobre	8
1.3.3. Oro-Plata	10
1.4. ¿Por qué estudiar Catálisis en Nanocúmulos?	11
1.4.1. Reactividad de cúmulos de Oro	13
1.4.2. Caso de Au ₁₃	16
1.5. Esquema	17
2. Marco Teórico	19
2.1. Teoría del Funcional de la Densidad	19
2.1.1. La ecuación de Schrödinger	19
2.1.2. Teoremas de Hohenberg y Kohn	22
2.1.3. Ecuaciones de Kohn-Sham	23
2.1.4. Aproximaciones para el funcional de intercambio-correlación	26
2.1.5. DFT con Bases	30
2.1.6. Sistemas Periódicos	31
2.1.7. El uso de ondas planas	33
2.1.8. El uso de pseudopotenciales	34

3. Metodología	37
3.1. Implementación de DFT	38
3.1.1. El código QUANTUM ESPRESSO	41
3.2. Estados de Transición y el Método NEB	42
3.2.1. Climbing Image-NEB	44
4. Cúmulos con impurezas	47
4.1. Adsorción y disociación de oxígeno en cúmulos de Au ₁₃ con impureza	47
4.1.1. Cúmulos de Au ₁₃	48
4.1.2. Cúmulos de Au ₁₂ X	50
4.1.3. Adsorción de O ₂	53
4.1.4. Disociación de O ₂	61
5. Conclusiones	75
Bibliografía	79
A. Potencial de Gupta	89
B. Algoritmos Genéticos	95
C. Artículo Publicado	101

Índice de figuras

1.1. Actividad por mol de oro desplegado en los diferentes catalizadores. Todas las muestras fueron reducidas en hidrógeno a 300°C [16]	6
1.2. Conversión de CO con el catalizador Ir/rutilo activado en hidrógeno a diferentes temperaturas [24].	7
1.3. Conversión de CO con el catalizador Au/rutilo activado en hidrógeno a diferentes temperaturas [24].	7
1.4. Conversión de CO con el catalizador Ir – Au/rutilo activado en hidrógeno a diferentes temperaturas [24].	7
1.5. Microanálisis de diferentes partículas en los catalizadores Ir – Au/rutilo. Las partículas grandes contienen sólo oro (A), Las partículas pequeñas contienen sólo iridio (B) ó iridio y oro (C) [24].	8
1.6. Conversión de CO como función de la temperatura de reacción en catalizadores de Au-Cu/SiO ₂ para diferentes proporciones Au/Cu [25].	9
1.7. Conversión de CO como función de la temperatura de reacción en catalizadores de Au-Cu/TiO ₂ activados a 300°C en aire para diferentes proporciones Au/Cu [27].	10
1.8. Conversión de CO como función de la temperatura de reacción en catalizadores de Au-Ag/TiO ₂ activados a 550°C en H ₂ para diferentes proporciones Au/Ag [28].	11
1.9. Representación esquemática del ciclo catalítico para la oxidación de monóxido de carbono por oxígeno molecular en Au ₂ ⁻ [40].	15
3.1. Algoritmo autoconsistente de DFT	40
3.2. Esquema de la trayectoria de mínima energía (MEP)	42

4.1. Estructuras más estables de Au_{13} encontradas (Isómeros 1-6), Ico-saedro, Decaedro y Cuboctaedro; así como estructuras Plano-I, Plano-II y BBP reportadas en la literatura y optimizadas con DFT-GGA.	51
4.2. Estructuras de menor energía de los cúmulos de $Au_{12}Ag$, $Au_{12}Cu$ y $Au_{12}Ir$ halladas por sustitución de un átomo de oro y reoptimizadas con DFT-GGA. Ag, Cu e Ir se representan con esferas de color gris, marrón y azul respectivamente.	52
4.3. Estructuras de menor energía de los complejos $Au_{12}CuO_2$, $Au_{12}AgO_2$, $Au_{12}IrO_2$ y $Au_{13}O_2$ relajados con DFT-GGA. Ag, Cu, Ir y O se representan con esferas de color gris, marrón, azul y rojo respectivamente.	55
4.4. Continuación de la Figura 4.3. Estructuras de menor energía de los complejos $Au_{12}AgO_2$, $Au_{12}CuO_2$, $Au_{12}IrO_2$ y $Au_{13}O_2$ relajados con DFT-GGA. Ag, Cu, Ir y O se representan con esferas de color gris, marrón, azul y rojo respectivamente.	56
4.5. Energía de adsorción en eV de la molécula de O_2 en los cúmulos de a) $Au_{12}X$ y b) $Au_{13-\alpha}$	59
4.6. Distancia de enlace (d_{O-O}) en Å, exceso de carga $\Delta(q)$ y exceso de carga $\Delta(q)^*$ en e de la molécula de O_2 adsorbida en los cúmulos más estables de (a) $Au_{12}X$ y (b) $Au_{13-\alpha}$	60
4.7. Estructuras de menor energía de Au_{13} , $Au_{12}Ag$, $Au_{12}Cu$ y $Au_{12}Ir$	62
4.8. Isómero-1. Estructuras de menor energía de los cúmulos $Au_{12}AgO_2$, $Au_{12}CuO_2$, $Au_{12}IrO_2$ y $Au_{13}O_2$ donde se indican las energías de adsorción de la molécula de O_2 (E_{ads}), el exceso de carga electrónica (Δq) en la molécula de O_2 y en el sistema molécula-átomo dopante (Δq^*) y la distancia del enlace O-O (d_{O-O}). e denota la carga de un electrón.	63
4.9. Isómero-2. Estructuras de menor energía de los cúmulos $Au_{12}AgO_2$, $Au_{12}CuO_2$, $Au_{12}IrO_2$ y $Au_{13}O_2$ donde se indican las energías de adsorción de la molécula de O_2 (E_{ads}), el exceso de carga electrónica (Δq) en la molécula de O_2 y en el sistema molécula-átomo dopante (Δq^*) y la distancia del enlace O-O (d_{O-O}). e denota la carga de un electrón.	64

- 4.10. Barreras de energía de activación para la disociación de O_2 en (a) $Au_{12}Ag$, (b) $Au_{12}Cu$ y (c) $Au_{12}Ir$ junto con las geometrías inicial, de transición y final. Figuras (a'), (b') y (c') muestran las barreras de energía de activación para la disociación de O_2 en el Isómero 1 del cúmulo de Au_{13} donde el estado inicial corresponde a los nombrados $Au_{13}O_2-1$, $Au_{13}O_2-2$ y $Au_{13}O_2-3$ en la tabla 4.8. 67
- 4.11. Barreras de energía de activación para la disociación de O_2 en (a) $Au_{12}Ag$, (b) $Au_{12}Cu$ y (c) $Au_{12}Ir$ junto con las geometrías inicial, de transición y final. Figuras (a') y (b') muestran las barreras de energía de activación para la disociación de O_2 en el Isómero 2 del cúmulo de Au_{13} donde el estado inicial corresponde a los nombrados $Au_{13}O_2-1$ y $Au_{13}O_2-2$ en la tabla 4.9. 68
- 4.12. Densidad de estados electrónicos local (LDOS) de los isómeros de (a) Au_{13} , (b) $Au_{12}Ag$, (C) $Au_{12}Cu$ y (d) $Au_{12}Ir$ mostrados en la figura 4.2. La línea azul corresponde a la densidad de estados proyectada en el átomo de Ag, Cu o Ir mientras que la negra a la proyectada en los átomos de Au. El último orbital molecular ocupado de cada sistema a sido recorrido al cero de la gráfica y se indica con una línea vertical punteada. Se ha usado escala logarítmica para mayor claridad de las gráficas presentadas. 70
- 4.13. Densidades de estados electrónicos proyectadas (PDOS) de $Au_{12}XO_2$ con (a) $X=Ag$, (b) $X=Cu$, (c) $X=Ir$, junto con aquellas correspondientes a $Au_{13}O_2$ (siendo Au_{13} el isómero 1), en las configuraciones (a') 1, (b') 2 y (c') 3. Las líneas negras, azules y rojas corresponden a las PDOS de los estados d de los átomos de oro, los estados d del átomo X y los estados p de los átomos de oxígeno, respectivamente. El último orbital molecular ocupado de cada sistema ha sido recorrido al cero de la gráfica y se indica con una línea vertical punteada. Para mayor claridad se ha sombreado el área bajo cada curva negra y se ha usado escala logarítmica en los ejes verticales. 72

Índice de cuadros

4.1. Distancias de enlace r_e (en Å) y energías de disociación D_0 (en eV) para los dímeros neutros de Au, Cu, Ag e Ir.	49
4.2. Energía de amarre por átomo E_b de los cúmulos más estables de Au_{13}	50
4.3. Energía de adsorción E_{ads} en eV de la molécula de O_2 en los cúmulos más estables de $Au_{12}X$ y Au_{13}	57
4.4. Distancia de enlace en Å de la molécula de O_2 adsorbida en los cúmulos más estables de $Au_{12}X$ y Au_{13}	58
4.5. Exceso de carga Δq y Δq^* en e en la molécula de O_2 y en el sistema molécula-átomo dopante en los cúmulos más estables de $Au_{12}X$ y Au_{13}	58
4.6. Energías de adsorción de O_2 (E_{ads}), barreras de activación (E_{act}), distancias O-O de enlace (d_{O-O}) y exceso de carga electrónica (Δq) en la molécula de O_2 o en el sistema compuesto por la molécula y el átomo dopante (Δq^*) para los cúmulos estudiados de $Au_{12}XO_2$, con $X = Ag, Cu, Ir$ o Au	73

Capítulo 1

Antecedentes

Desde el surgimiento de la teoría atómica en tiempos de John Dalton, el estudio de la materia ha tenido dos grandes vertientes, por un lado el estudio de átomos y moléculas individuales y por otro el estudio de una enorme cantidad de éstos (materia en fase de bulto) de lo que se encarga el estado sólido. El punto intermedio, cuando la materia se reduce a unas cuantas capas de átomos o aglomerados de átomos, bien llamados nanocúmulos, las propiedades de ésta son completamente diferentes a las propias de los átomos que los constituyen o a las correspondientes en su forma macroscópica; en esta escala hayamos fenómenos inesperados. Una gran sorpresa surgió cuando Haruta [1, 2] demostró que el metal menos reactivo ante la mayoría de los agentes corrosivos, el oro, podía convertirse en un activo catalizador al reducir su escala a unos cuantos nanómetros. Este descubrimiento generó todo un campo de investigación, haciendo a las nanopartículas de oro uno de los sistemas catalíticos más estudiados hoy en día.

Los nanocúmulos o nanopartículas son agregados que van desde unos cuantos hasta millones de átomos o moléculas y pueden estar formados por una o más especies químicas. De acuerdo a su tamaño pueden clasificarse en: pequeños, que tienen hasta 100 átomos (con un diámetro menor a 1.9 nm); medianos, que contienen desde 100 hasta 10000 átomos (con un diámetro aproximado entre 1.9 y 8.9 nm) y grandes, los cuales contienen más de 10 000 átomos (su diámetro es mayor a 8.9 nm) [3]. Lo interesante de esta constitución de la materia es que sus propiedades, tales como su geometría, estructura electrónica, energía de

amarre y temperatura de fusión dependen fuertemente de su tamaño, especialmente en el rango de pequeños y medianos nanocúmulos; esto se debe principalmente a que la razón superficie/volumen es grande, esto destaca la importancia de las contribuciones energéticas de los fenómenos de superficie que para la materia en fase de bulto son despreciables [4]. A diferencia de las moléculas, los nanocúmulos no tienen una estructura y composición definidas y presentan una gran variedad de morfologías pues al incrementar su tamaño surgen más estructuras estables posibles. Cuando los cúmulos están compuestos por cientos de miles de átomos, sus propiedades varían de forma más suave con el tamaño, tendiendo éstas al límite de la fase en bulto. Desde el punto de vista de las aplicaciones, existe un interés en los cúmulos metálicos debido a su gran potencial en campos como la catálisis y la nanoelectrónica. Desde la perspectiva teórica, es posible aplicar las mismas herramientas que se usan en el estudio de moléculas para el estudio de estos agregados, estos métodos van desde los cálculos de primeros principios o *ab initio* como es el caso del método de Hartree-Fock o la teoría del Funcional de la Densidad (DFT), hasta las aproximaciones mediante potenciales semiempíricos que describen las interacciones entre los átomos que conforman el cúmulo, como el potencial de Lennard-Jones o el de Gupta.

1.1. Nanoaleaciones

En la ciencia de materiales es posible mejorar las propiedades de los sistemas metálicos tomando mezclas de diferentes elementos para generar compuestos intermetálicos y aleaciones. Las propiedades de las aleaciones suelen ser diferentes a las de los metales de un solo tipo de átomo y en muchos casos se encuentra una mejora en propiedades específicas en la aleación debido a los efectos sinérgicos entre las especies que las conforman. La diversidad de composiciones hace que los materiales intermetálicos presenten una gran flexibilidad para el ajuste de sus propiedades y en vista de la posibilidad que se tiene de diseñar y fabricar materiales a nanoescala, los cúmulos bimetálicos, denominados nanoaleaciones, son un tema estudiado ampliamente hoy en día [5, 6].

De manera análoga a las aleaciones, en las nanoaleaciones se pueden ajustar

las propiedades químicas y físicas variando no sólo su composición sino también el tamaño de los nanocúmulos. Se pueden presentar no sólo números mágicos en cuanto al tamaño, es decir, que existan tamaños energéticamente más estables que otros, sino también composiciones mágicas. De igual forma, pueden presentar estructuras y propiedades químicas distintas a las de los cúmulos de elementos puros, resaltando algunas que suelen no ser evidentes; por ejemplo, los nanocatalizadores bimetálicos presentan generalmente un mejor desempeño que los monometálicos [7]. Además, el estudio de las nanoaleaciones es interesante pues existen elementos, como el hierro y la plata, que aunque a escala macroscópica son inmiscibles, a escala nanométrica se mezclan fácilmente [8].

1.2. Nanocatalizadores de oro

El oro es el metal más noble pues a escala macroscópica no reacciona ante la mayoría de los agentes corrosivos. Este es un hecho comprobado experimentalmente, y teóricamente se ha validado a través de la baja energía de adsorción de la molécula de H_2 y la alta energía de disociación de ésta sobre superficies de oro [9]. Estos fenómenos provienen de la química de superficies regulares y partículas de oro grandes, cuyos tamaños son mayores a los 10 nm. A finales de los años ochenta, Haruta demostró que cuando las nanopartículas de oro son depositadas en óxidos metálicos sus propiedades químicas cambian dramáticamente [1], encontró que los catalizadores de oro preparados por las técnicas de co-precipitación y depósito-precipitación son catalíticamente activas para la oxidación de CO incluso por debajo de la temperatura ambiente; además estas nanopartículas dispersadas tienen una actividad comparable a los catalizadores que se empleaban con anterioridad, siendo éstos activos a temperaturas menores [10]. Desde entonces, el estudio de estos sistemas ha sido intenso dado el potencial que tienen éstos para emplearse en reacciones de gran importancia industrial y ambiental, siendo de muy especial interés la oxidación de monóxido de carbono a temperatura ambiente debido a que el CO es el contaminante tóxico más abundante del aire. El CO es resultado de la oxidación incompleta del carbono durante el proceso de combustión por lo que es uno de los principales gases industriales implicados en la manufactura de productos químicos.

Los nanocúmulos de oro depositados en superficies de óxidos metálicos tales como TiO_2 , Co_3O_4 , ZrO_2 y NiO pueden catalizar un gran número de reacciones químicas, incluida la oxidación de CO a temperatura ambiente y por debajo de ésta. La actividad catalítica de los nanocatalizadores de oro se debe a diversos factores [11-13], entre los que se encuentran el tamaño y la geometría de las nanopartículas, así como su dimensión, es decir, si son estructuras planas o estructuras 3D; también depende de la composición química y de la estructura del sustrato en donde se hallen soportadas las nanopartículas, así como el grado de perfección del sustrato, es decir, la presencia o no de defectos en la superficie. Más aún, en la catálisis heterogénea, el soporte, que generalmente es un óxido metálico, usualmente representa una parte esencial del sistema catalítico y la actividad del catalizador puede ajustarse manipulando el sustrato. En particular, se ha encontrado que la actividad catalítica de los nanocristales de oro depositados en óxidos reducibles como la titania (TiO_2) y el óxido férrico (Fe_2O_3) es al menos un orden de magnitud mayor que en aquellas soportadas en sustratos inertes como el óxido de magnesio (MgO) o dióxido de silicio (SiO_2) bajo condiciones similares [14].

El uso en aplicaciones comerciales de los nanocatalizadores de oro antes mencionados presenta la dificultad de que son inestables, es decir, que su actividad catalítica decrece con el tiempo debido a la sinterización de las nanopartículas o a la adsorción de carbonatos en los sitios activos, esto inducido por la luz y la humedad del aire presente [15]. Se ha buscado añadir otros metales a las nanopartículas de oro para evitar la coalescencia de éstas en partículas de mayor tamaño lo cual daría estabilidad a los nanocatalizadores, además de que se pudieran inducir efectos sinérgicos entre los metales que pudieran mejorar la actividad catalítica de las nanopartículas. Metales como el cobre, la plata y el iridio han sido algunos de los metales utilizados [16-18].

En general, la reactividad que se observa en los nanocatalizadores se debe a una sinergia entre las nanopartículas metálicas y el sustrato, de manera que el estudio de cúmulos metálicos en fase gaseosa puede ayudar a dilucidar la actividad química reactiva intrínseca de las nanopartículas.

1.3. Nanocatalizadores de cúmulos bimetálicos

Uno de los catalizadores más estudiados para la oxidación de CO consiste en nanopartículas de oro depositadas en un sustrato de óxido de titanio ó titania (TiO_2), debido a que presenta una alta actividad a temperaturas bajas [19]. Por otro lado, también el iridio depositado sobre titania cataliza esta reacción, sin embargo estos catalizadores lo hacen a temperaturas superiores a la temperatura ambiente [20]. La actividad catalítica de los nanocatalizadores de Au/TiO_2 depende fuertemente del tamaño de los cúmulos de oro.

1.3.1. Oro-Iridio

Okumura *et al.* [21] encontraron que añadiendo iridio (Ir) a los catalizadores de nanopartículas de oro depositadas sobre óxido de titanio se mejora su actividad catalítica para reacciones de oxidación a altas temperaturas, por debajo de 200°C , tales como la descomposición de dioxinas (compuestos químicos provenientes de procesos de combustión que contaminan el ambiente). Para tratar de esclarecer el efecto sinérgico de la combinación de oro con iridio en la oxidación de estos contaminantes, Akita *et al.* [22] mostraron, con microscopía electrónica de transmisión de alta resolución y espectroscopía de rayos-X, que codepositando Au e Ir en rutilo (TiO_2 con estructura tetragonal), se pueden producir partículas de oro, cuyos tamaños van de 5 a 10 nm, las cuales crecen de forma epitaxial sobre pilares de IrO_2 dispersos en el sustrato (formados de un complejo de Au – Ir por oxidación del iridio durante el tratamiento térmico de las muestras en el aire). Cálculos *ab initio* con DFT del sistema anterior [23], muestran que la presencia de IrO_2 produce una interfaz activa de Au/IrO_2 y una resistencia a la acumulación de las nanopartículas de oro dado que la migración de una partícula de oro depositada sobre un pilar de IrO_2 a otra adjacente queda obstaculizada por una barrera energética grande comparada con la que existe para un cúmulo depositado sobre TiO_2 .

En una serie de catalizadores de Au y Au – Ir soportados en TiO_2 preparados por depósito-precipitación, Díaz *et al.* [16] estudiaron la reacción de oxidación de CO y encontraron que las muestras bimetálicas preparadas por deposición

secuencial (muestras Au – Ir/TiO₂ – S) reducidas en H₂ tenían una actividad catalítica mayor que las calcinadas en aire a 300°C, cuya actividad es comparable a los catalizadores de oro preparados. Las primeras, transforman el 50 % del CO a 25°C. Para establecer un posible efecto sinérgico entre el oro y el iridio, compararon la actividad de los catalizadores de Au/TiO₂ con una mezcla mecánica de Au/TiO₂ y Ir/TiO₂, así como con los catalizadores de Au – Ir/TiO₂ – S; todos reducidos en hidrógeno (Ver fig. 1.1); mostrando que los últimos alcanzan una mayor actividad.

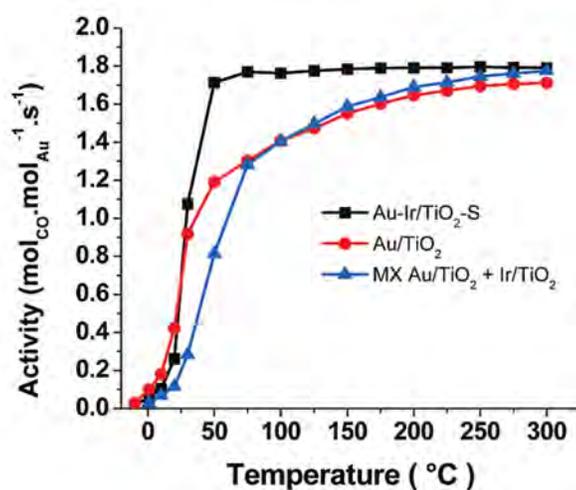


FIGURA 1.1: Actividad por mol de oro desplegado en los diferentes catalizadores. Todas las muestras fueron reducidas en hidrógeno a 300°C[16]

Bokhimi *et al.* [24] mostraron también que cuando Ir y Au son depositados secuencialmente en rutilo, la actividad catalítica de estos catalizadores es mejor que la de los catalizadores de Ir/TiO₂ y Au/TiO₂ (Ver figuras 1.2, 1.3 y 1.4). Más aún, los catalizadores de Au – Ir/TiO₂ contenían tres tipos diferentes de partículas: cristales de iridio de 147 átomos de alrededor de 1 nm, cristales de oro de dimensiones de entre 2 y 3 nm, y partículas pequeñas de iridio del orden 1 nm que contenían oro. Estas últimas, mencionan, son probablemente las causantes de la mejoría en la actividad que se observa en los catalizadores de Au – Ir/TiO₂ (Ver fig. 1.5).

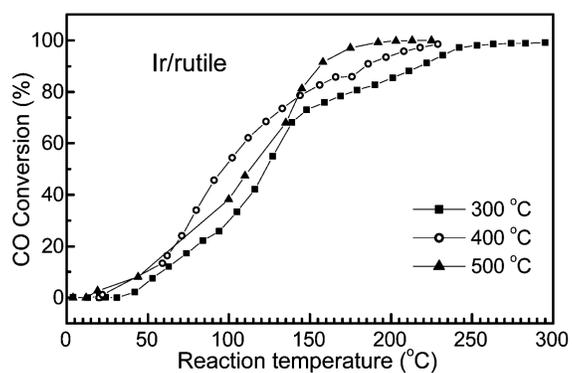


FIGURA 1.2: Conversión de CO con el catalizador Ir/rutile activado en hidrógeno a diferentes temperaturas [24].

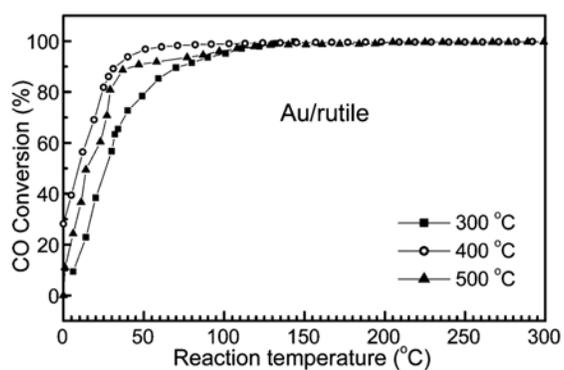


FIGURA 1.3: Conversión de CO con el catalizador Au/rutile activado en hidrógeno a diferentes temperaturas [24].

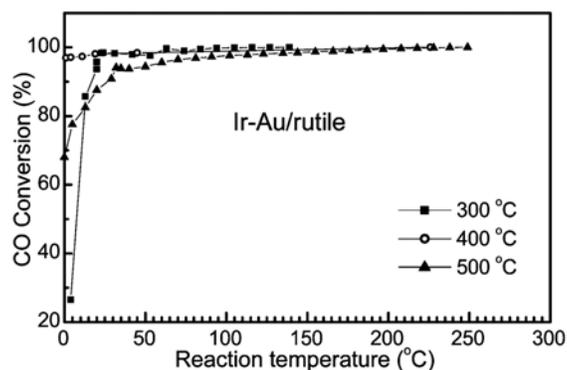


FIGURA 1.4: Conversión de CO con el catalizador Ir – Au/rutile activado en hidrógeno a diferentes temperaturas [24].

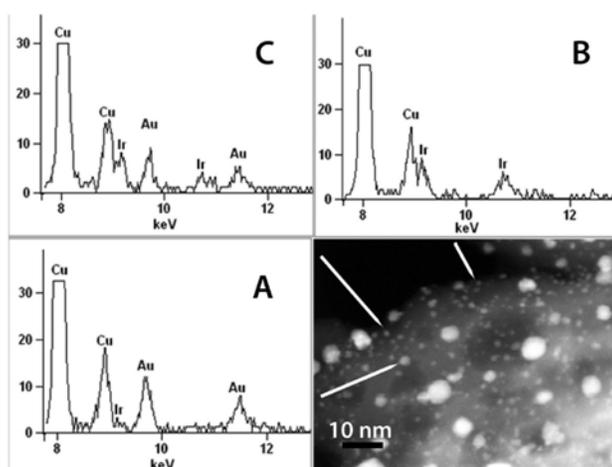


FIGURA 1.5: Microanálisis de diferentes partículas en los catalizadores Ir – Au/rutilo. Las partículas grandes contienen sólo oro (A), Las partículas pequeñas contienen sólo iridio (B) ó iridio y oro (C) [24].

1.3.2. Oro-Cobre

El grupo 1B de metales de transición, esto es cobre, plata y oro, tienen la misma estructura de cristalización fcc (cúbica centrada en las caras) y un parámetro de red similar, de manera que en el bulto se pueden formar aleaciones fácilmente. Entre los posibles candidatos para formar nanocatalizadores bimetalicos se encuentra el cobre, metal ideal dado su bajo costo, estabilidad y que presenta actividad catalítica. Liu y colaboradores [25] mostraron que en la producción de nanopartículas bimetalicas de Au-Cu depositadas en un soporte de gel de sílice (SiO_2), éstas se dispersan bastante en el soporte permitiendo reducir el tamaño de las partículas (3-~3.6 nm) en comparación con los nanocatalizadores de Au/ SiO_2 (5.7 nm) y que además, estos catalizadores de Au-Cu/ SiO_2 presentan una actividad catalítica mayor que los catalizadores de oro monometálicos para la oxidación de CO (ver figura 1.6). Además, el cobre mejora la actividad catalítica del oro de manera diferente en dos rangos de temperaturas de reacción, por debajo de la temperatura ambiente, tan sólo una cantidad pequeña de Cu resulta en un aumento significativo de la tasa de reacción de la oxidación de CO; por otro lado, en el rango de $\sim 200^\circ\text{C}$ se observa un valle en la actividad para los catalizadores de Au-Cu/ SiO_2 en donde éste depende de la proporción Au/Cu.

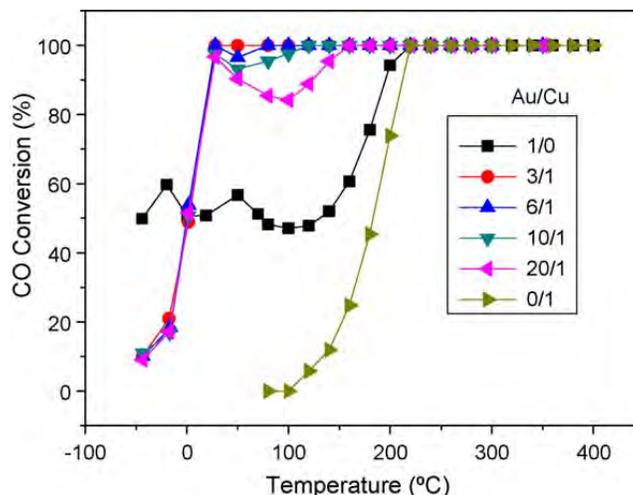


FIGURA 1.6: Conversión de CO como función de la temperatura de reacción en catalizadores de Au-Cu/SiO₂ para diferentes proporciones Au/Cu [25].

Asimismo, se ha mostrado que las nanopartículas de Au-Cu depositadas sobre titania presentan una mayor estabilidad y una mejora en la actividad catalítica para la oxidación de CO; por un lado Li *et al.* [26] mediante un método de codepósito de Au y Cu en TiO₂ mesoporoso y por otro lado Sandoval *el. al.* [27] quienes prepararon muestras de nanocatalizadores bimetálicos de Au-Cu por método de depósito-precipitación secuencial (primero cobre y después oro) con urea y calcinadas en aire. En este último trabajo se indica que cuando las muestras eran activadas en aire a 300°C el oro estaba presente en forma metálica, el cobre en forma de óxido (CuO) y se sugiere que Au y Cu interaccionan formando un sistema Au/CuO/TiO₂; por otro lado, cuando se activaban las muestras en hidrógeno a la misma temperatura las nanopartículas depositadas eran más pequeñas y bimetálicas (2nm); en cualquiera de los dos casos, estos nanocatalizadores calcinados presentan casi 3 veces más actividad catalítica y una mayor estabilidad temporal que los catalizadores de oro monometálico en la reacción de oxidación de CO a 20°C (figura 1.7), temperatura a la cual los catalizadores de Cu/TiO₂ son completamente inactivos (<75°C).

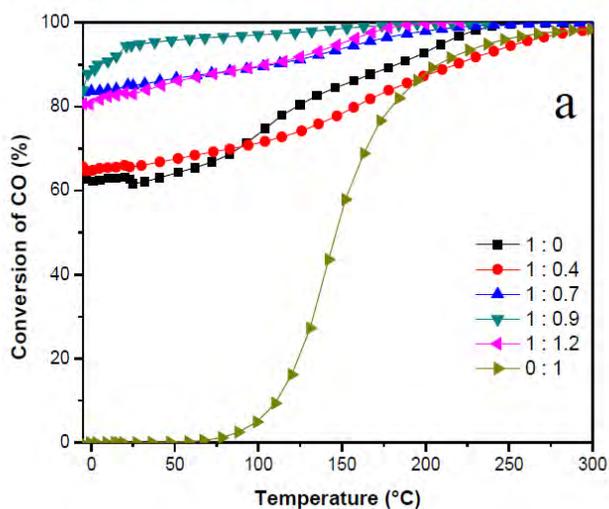


FIGURA 1.7: Conversión de CO como función de la temperatura de reacción en catalizadores de Au-Cu/TiO₂ activados a 300°C en aire para diferentes proporciones Au/Cu [27].

1.3.3. Oro-Plata

La plata es un metal que puede quimiadsorber O₂ y es un conocido catalizador para la oxidación de CO a temperaturas mayores que el oro. Combinaciones metálicas de Au-Ag exhiben una mejora significativa en la actividad catalítica y la estabilidad de las nanopartículas de oro.

Sandoval *et al.* [28] mostraron que catalizadores bimetálicos de Au-Ag preparados por depósito-precipitación secuencial (primero plata y luego oro) en rutilo (TiO₂) presentan nanopartículas de menor tamaño (~4nm). Estos catalizadores de Ag-Au/TiO₂, activados en H₂ a 550°C, exhiben una mayor actividad catalítica en la oxidación de CO a temperatura ambiente y una mejor estabilidad temporal que los catalizadores de oro que contienen partículas del mismo tamaño; siendo los catalizadores de plata inactivos a esta temperatura (figura 1.8). También Bokhimi *et al.* [29] encontraron que las nanopartículas de Au-Ag soportadas en formas polimórficas de TiO₂ (titania, rutilo, anatasa y brookita) preparadas también por depósito-precipitación y activadas en H₂ son capaces de oxidar a bajas temperaturas el CO con una mayor estabilidad y durabilidad que los catalizadores de oro, además de presentar una mayor actividad catalítica. Además, la actividad catalítica de Au-Ag/TiO₂ comparada con catalizadores

obtenidos de Au-Ag sobre otras superficies no reducibles tales como sílice indica que el cambio de soporte de uno reducible a uno inerte prácticamente no altera el rendimiento de los catalizadores de Au-Ag para la oxidación de CO, esto muestra que el soporte utilizado no queda involucrado en la reacción como sí ocurre con los nanocatalizadores de oro monometálicos, la molécula de oxígeno puede activarse sobre los átomos de plata lo cual sugiere que la reacción toma lugar mayormente en las partículas bimetálicas.

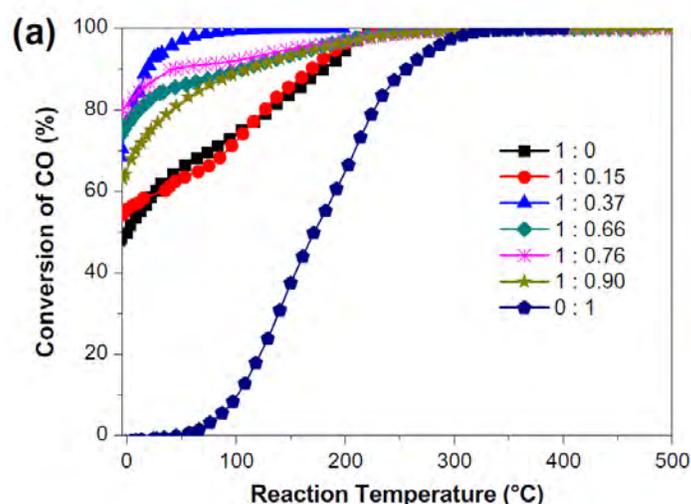


FIGURA 1.8: Conversión de CO como función de la temperatura de reacción en catalizadores de Au-Ag/TiO₂ activados a 550°C en H₂ para diferentes proporciones Au/Ag [28].

Dado todo lo anterior, el objetivo de la tesis será el de estudiar las propiedades estructurales y electrónicas de cúmulos bimetálicos como oro-iridio, oro-plata y oro-cobre, así como su reactividad con la molécula de oxígeno para obtener información acerca del efecto sinérgico que pudiera existir entre los metales.

1.4. ¿Por qué estudiar Catálisis en Nanocúmulos?

El 90 % de los procesos químicos en la industria requieren de catalizadores, estos catalizadores heterogéneos son sistemas químicos extremadamente complejos pues están constituidos de muchos compuestos con diferentes concentraciones

[30], por lo que la optimización de éstos se realiza básicamente mediante ensayo y error, así que obtener una 'ligera' ayuda mediante un conocimiento a nivel molecular es indispensable y bien recibida para el desarrollo de mejores catalizadores. Una pregunta que surge respecto al fenómeno de reacciones catalíticas heterogéneas en nanocúmulos es ¿Cómo se pueden comparar con los catalizadores industriales? En este sentido, aunque los procesos de transporte en las reacciones industriales son a mayor escala temporal comparados con los procesos en nanocúmulos y no es posible contemplar todos los detalles en los modelos teóricos, los cúmulos son completamente adecuados para modelar el centro activo, o sitio de mayor reactividad en donde se llevan a cabo las reacciones involucradas en el proceso catalítico, el cual es un concepto central en la catálisis heterogénea [31]. Estos sitios, en un material catalítico, se caracterizan por tener enlaces no saturados, defectos o incluso partículas muy pequeñas. El tamaño espacial de estos centros activos en un catalizador es de unos cuantos nanómetros, por lo que pueden ser bien representados por unos cuantos átomos [32], y es por esto que desde el punto de vista dinámico, la reacción catalítica puede ser vista como el encuentro de un complejo, cúmulo más reactivos, en donde enlaces se rompen y nuevos enlaces se forman en un tiempo que va de los femtosegundos a picosegundos. Por otro lado, en los catalizadores de nanopartículas soportadas en óxidos metálicos se ha encontrado que la carga electrónica transferida del sustrato a las nanopartículas juega un papel importante en la activación del catalizador [12, 31, 33], por lo que el estudio de cúmulos cargados nos permite dilucidar la influencia del exceso de carga en las propiedades catalíticas, además de que al controlar sistemáticamente el incremento en el tamaño de los nanocúmulos podemos estudiar de forma gradual las interacciones con los reactivos, los efectos de coadsorción y los sitios de adsorción, así como la interacción entre los diferentes centros activos como en los catalizadores bimetálicos.

Los cúmulos en fase gaseosa son en general especies más reactivas que sus respectivas contrapartes en fase condensada [34] y por lo tanto, en los estudios de estos sistemas en general no se representan los mecanismos precisos, energías y la cinética de una reacción a escala industrial; a pesar de esto, los cúmulos son sistemas modelo en dos sentidos: primero, sirven como modelos tratables tanto teórica como experimentalmente para el estudio de partículas metálicas para

catálisis heterogénea pues al ser sistemas aislados, nos permiten obtener un conocimiento detallado a nivel molecular de los procesos catalíticos y en segundo, dado que la reactividad de los cúmulos depende fuertemente de su tamaño, estos sistemas son buenos prospectos para el estudio de nuevos reactivos químicos. De esta manera, los estudios experimentales en conjunto con los teórico-computacionales pueden proporcionar un marco conceptual y un medio eficaz para obtener una visión inteligente de patrones de reactividad, de la importancia de los aspectos de la estructura electrónica, de los efectos de coadsorción cooperativa y de la naturaleza de los productos intermedios en una reacción.

1.4.1. Reactividad de cúmulos de Oro

La fascinación teórica y experimental por los metales en fase de cúmulos se origina del hecho de que sus propiedades químicas y físicas pueden cambiar hasta en órdenes de magnitud por la simple adición de un átomo. El primer estudio sistemático de reactividad en cúmulos pequeños de oro lo realizaron Cox *et al.* en 1991 [35]. Estudiaron la reactividad de los cúmulos de oro tanto aniónicos como catiónicos de un tamaño desde 2 hasta 25 átomos, con oxígeno, metano y deuterio. Encontraron que los cationes reaccionan con las moléculas de deuterio y que esta actividad depende fuertemente del tamaño de los cúmulos cuando éstos no rebasan los 15 átomos; por otro lado en los aniones no se observó reacción alguna. En contraste, los cúmulos catiónicos, con excepción del Au_{10}^+ son inertes a las moléculas de oxígeno mientras que los aniones sí reaccionan; además existe una dependencia aún más clara de la reactividad con el número de átomos, pues sólo los cúmulos de número par adsorben una molécula de oxígeno. Uno de los primeros experimentos de catálisis en cúmulos de oro soportados en una superficie cristalina de óxido de magnesio reveló, con la técnica de selección de masas, una dependencia aún mayor de la actividad química con el tamaño de éstos: los cúmulos de Au_7 son completamente inertes a la oxidación de monóxido de carbono en CO_2 mientras que los cúmulos cuyos tamaños van de 8 a 20 átomos catalizan la reacción [36]. Dicha actividad se debe a la presencia de cúmulos de Au_{10}^- [37].

Una propiedad química diferente, pero completamente ligada a la reactividad de los cúmulos aniónicos de oro con oxígeno es la energía de ionización

vertical. Su valor es grande para los cúmulos con número impar de átomos y es pequeña para cúmulos de tamaño par [38]. La posible relación se encuentra en que dado que la molécula de oxígeno es aceptora de electrones, la adsorción de esta molécula en el cúmulo requiere de una donación de electrones por parte del último; es decir, debe existir una transferencia electrónica del HOMO (orbital molecular ocupado de mayor energía) del cúmulo Au_x^- y el LUMO (orbital molecular desocupado de menor energía) de la molécula de O_2 (orbital $2p\pi^*$); puesto que el oro en su estado basal tiene un electrón $6s^1$ de valencia, los cúmulos aniónicos con número par de átomos tienen un electrón desapareado (baja energía de ionización vertical), que puede ser donado fácilmente a la molécula de oxígeno lo que propicia que estos cúmulos tengan una alta reactividad con el O_2 . Consecuentemente, los cúmulos aniónicos de oro con número impar de átomos tienen sus electrones de valencia apareados (alta energía de ionización vertical) lo que inhibe la formación del compuesto $Au_nO_2^-$. Por otro lado, el que los cúmulos catiónicos $Au_nO_2^+$ sean inertes al oxígeno se debe a que también son especiesceptoras de electrones, lo que impide la interacción de sus orbitales con el orbital de antienlace del O_2 .

Vemos entonces que existe una marcada dependencia no solo del tamaño sino también de la carga de los cúmulos con la reactividad de éstos. Para el caso de la molécula de CO, se observa una dependencia diferente, por ejemplo, el trímero de oro Au_3^+ adsorbe 3 moléculas de monóxido de carbono a temperatura ambiente mientras que el Au_3^- no presenta reactividad a temperatura ambiente y debe ser enfriado a 200K para adsorber sólo una molécula de CO [33]. La adsorción de CO en cúmulos metálicos se puede describir con el modelo de Blyholder [39], en el que ocurre una donación de carga de la molécula de monóxido de carbono al LUMO del cúmulo y una retrodonación de carga del HOMO del cúmulo al CO. Esta retro-donación de carga causa una pequeña interacción de atracción para el caso de los aniones y se incrementa para el caso de los cationes.

En la literatura se hallan pocos estudios en donde se consideren ciclos completos de reacciones catalíticas en cúmulos metálicos. Berhardt *et al.* mostraron que la oxidación de CO ocurre sin envenenamiento en el dímero aniónico de oro Au_2^- [40]. A través de un estudio teórico computacional de primeros principios, Landaman *et al.* mostraron a detalle los mecanismos de reacción que involucran

procesos de transferencia de carga, estructuras geométricas de los complejos intermedios y las barreras energéticas [40, 41]. Datos experimentales demuestran que el primer paso de la reacción es la adsorción de una molécula de oxígeno a la cual el cúmulo le transfiere carga electrónica, con esto la especie se convierte en un superóxido. La especie Au_2O_2^- es capaz de coadsorber una molécula de CO mediante un mecanismo de reacción de Eley-Rideal [42]; en este paso dos posibles complejos pueden formarse: Au_2CO_3^- , que es el cúmulo más estable y $\text{Au}_2(\text{CO})\text{O}_2^-$.

Para la formación de Au_2CO_3^- , la adsorción de O_2 con la subsecuente coadsorción de CO, existe una barrera energética de 0.3eV, la cual puede alcanzarse fácilmente en el experimento dadas las colisiones; en la formación del segundo complejo no existe una barrera. En ambos casos procede la adsorción de una segunda molécula de CO y en una reacción del tipo Eley-Rideal se forman dos moléculas de CO_2 . En el caso del complejo $\text{Au}_2(\text{CO})\text{O}_2^-$, la formación de una primer molécula de CO_2 supone una barrera energética de 0.3eV y la liberación de la segunda molécula una energía de 0.52eV. En el experimento, el calor de reacción involucrado en la formación de la primer molécula de dióxido de carbono es mucho mayor que la energía de amarre de la segunda, por lo que a pesar de que se trate del complejo menos estable, este proceso es probable que ocurra. En contraste, para el caso del complejo Au_2CO_3^- , la formación de las dos moléculas de monóxido de carbono es más directa pues presenta una barrera de 0.5eV (Ver figura 1.9).

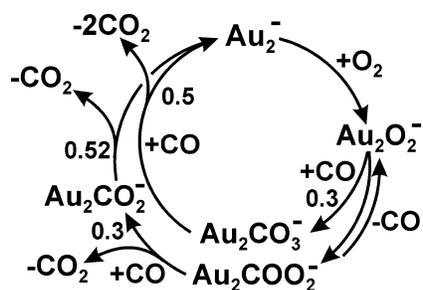


FIGURA 1.9: Representación esquemática del ciclo catalítico para la oxidación de monóxido de carbono por oxígeno molecular en Au_2^- [40].

El mecanismo de reacción antes descrito no es el único posible para este tipo de reacciones. Whetten et al. propusieron uno diferente para la reacción de oxidación de CO catalizada por el cúmulo aniónico de Au_6^- . En este mecanismo proponen la directa eliminación de una molécula de CO_2 de la especie Au_6CO_3^- previa a la adsorción de la segunda molécula de CO [43].

La coadsorción de los reactivos es un proceso importante en la química de superficies y la catálisis heterogénea, este proceso determina la tasa de reacción del sistema, puede envenenarlo de modo que el catalizador deja de reaccionar o puede acelerar la velocidad de la reacción, incluso favorecer reacciones mediante la activación de enlaces donde antes no podía llevarse a cabo la reacción. Por ejemplo, respecto a los trímeros aniónicos de oro (Au_3^-) mencionados anteriormente, a pesar de que éstos son inertes al oxígeno molecular a temperaturas de reacción por debajo de 200K, una vez que han adsorbido una molécula de CO, a esta temperatura, son capaces de adsorber hasta 2 moléculas de O_2 a 100K. Simulaciones con primeros principios en conjunto con investigaciones experimentales [44-46], han permitido ver el efecto de coadsorción, en el que a la primera molécula de CO adsorbida (por un efecto de retro-donación) el cúmulo de oro le cede carga electrónica, lo cual lleva al cúmulo a una reconfiguración de su estructura geométrica (de Au_3^- en configuración lineal a Au_3^- en configuración triangular), lo cual permite la adsorción de las moléculas de O_2 . Como vemos la coadsorción es una parte fundamental en las reacciones de catálisis.

1.4.2. Caso de Au_{13}

La estructura del cúmulo de oro de 13 átomos ha sido ampliamente estudiada en los últimos años. Los primeros estudios teóricos empleando herramientas numéricas que incluyen potenciales semiempíricos demuestran que no sólo el cúmulo de oro, sino que los cúmulos monometálicos de metales de transición (plata, cobre, platino, paladio) de este tamaño, tienen una estructura icosaedral como la de más baja energía [47, 48]. Numerosos estudios *ab initio*, por otro lado, han demostrado teóricamente que el icosaedro no es la estructura de menor energía y sugieren que el isómero más estable puede ser una estructura 3D amorfa [49-51] o plana [52, 53], en donde el orden en energía depende de la metodología empleada. Además, a temperaturas finitas, los cúmulos de Au_{13} presentan en su

mayoría estructuras 3D en las cuales, cabe destacar que la molécula de oxígeno se adsorbe con una energía mayor que en las estructuras planas. [54]

1.5. Esquema

Dado que la estructura y el comportamiento químico de los cúmulos de metales de transición en fase gaseosa pueden ser usados como sistemas para modelar los sitios activos en la catálisis heterogénea, y en vista de la evidencia experimental que existe de la formación de nanopartículas bimetálicas de oro-iridio, oro-cobre y oro-plata, la cuales tienen un mejor desempeño que las nanopartículas de oro en la oxidación de monóxido de carbono, reacción básica importante y modelo para muchos de los procesos químicos, la tesis tiene como objetivo el estudio de propiedades estructurales y electrónicas, así como la adsorción y disociación de oxígeno molecular en cúmulos de Au_{13} , $Au_{12}Ir$, $Au_{12}Ag$ y $Au_{12}Cu$. Esto con el fin de elucidar el efecto sinérgico que pueden tener los metales de transición como impurezas en la reactividad de los nanocúmulos de oro. Cabe mencionar que para evitar los efectos que pudiera tener la dimensionalidad de las estructuras 2D en el fenómeno que buscamos estudiar, consideramos el cúmulo de 13 átomos de oro ya que es el tamaño más pequeño donde ha sido bien establecida su naturaleza 3D [49-51], lo cual nos permite modelar sitios reactivos en partículas tridimensionales con tiempo y recursos de cómputo moderados.

Capítulo 2

Marco Teórico

2.1. Teoría del Funcional de la Densidad

El conocimiento de las propiedades y fenómenos que ocurren en los materiales se basa en el estudio de su estructura electrónica. La Teoría del Funcional de la Densidad (Density Functional Theory, DFT por sus siglas en inglés) es una de las aproximaciones mecano cuánticas más populares y exitosas para el estudio de la materia. Formulada en 1964 por Hohenberg y Kohn, permite reducir el problema de muchos cuerpos, o bien de N electrones (y por lo tanto de $3N$ variables), a un problema de 3 variables. Gracias a esta enorme simplificación y al auge del desarrollo de nuevos métodos computacionales y de supercomputadoras, hoy en día DFT se ha convertido en una alternativa de gran precisión para la solución de la ecuación de Schrödinger, invaluable en muchas áreas de la Física y la Química; en el estudio de materiales no sólo se implementa para el cálculo de energías de enlace de moléculas o la estructura de bandas en sólidos entre otras cosas, sino que se ha extendido su aplicación hasta áreas de la biología y mineralogía [55, 56] además de usarse en el estudio de la superconductividad, efectos relativistas en elementos pesados y propiedades magnéticas de aleaciones entre otros.

2.1.1. La ecuación de Schrödinger

A nivel macroscópico, toda la descripción dinámica de un cuerpo está contenida en su posición como función del tiempo, la cual obedece la segunda ley de Newton; de la misma manera, las propiedades de un sistema cuántico están determinadas completamente por la función de onda que, para el caso de un

sistema compuesto de M núcleos y N electrones, es solución de la ecuación de Schrödinger:

$$\hat{H}\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M) = E\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M), \quad (2.1)$$

donde \hat{H} es el operador Hamiltoniano que representa la energía total del sistema. En ausencia de campos magnéticos o eléctricos externos (en el caso no relativista) está dado por

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \\ & - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \end{aligned} \quad (2.2)$$

donde A y B son índices para los núcleos mientras que i y j lo son para los electrones. Los últimos tres términos de la expresión anterior denotan la interacción atractiva entre los núcleos y los electrones y el potencial de repulsión debido a la interacción núcleo-núcleo y electrón-electrón. La función de onda $\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{R}_M)$ depende de $3N$ coordenadas espaciales $\{\mathbf{r}_i\}$ y N coordenadas de espín, así como de $3M$ coordenadas espaciales de los núcleos $\{\mathbf{R}_I\}$. Además $r_{iA} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|$, $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ y $r_{AB} = |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|$ son las distancias entre núcleos y electrones.

Dado que la masa de los núcleos es, en el menor de los casos, alrededor de 2000 veces mayor que la de los electrones, los núcleos siempre responden de manera mucho más lenta que los electrones a cambios en el entorno y por lo tanto, podemos hacer la aproximación de que los últimos se mueven en un campo generado por los núcleos fijos en el espacio, ésta es la aproximación de Born-Oppenheimer [57]. Entonces para la resolución de la ecuación de Schrödinger, la energía cinética de los núcleos podemos considerarla cero y la energía potencial debido a la interacción entre ellos es una constante aditiva. Tomando unidades atómicas ($\hbar = 1$, $4\pi\epsilon_0 = 1$, $m = 1$ y $e = 1$), el hamiltoniano \hat{H} se reduce a

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T} + \hat{V}_{\text{ext}} + \hat{U}; \quad (2.3)$$

es por esto que la función de onda del sistema en cuestión sólo depende de las coordenadas de sus electrones; igualmente ocurre con la energía electrónica, la contribución de las coordenadas de los núcleos aparece sólo de forma paramétrica. De esta manera, la energía total del sistema está dada por

$$E_{tot} = E_{el} + E_{nuc}, \quad (2.4)$$

donde

$$E_{nuc} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (2.5)$$

Notamos que la información del sistema (si se trata de un átomo, una molécula, un sólido, etc.) depende únicamente del potencial externo V_{ext} . Entonces, la forma usual de abordar el problema de muchos cuerpos a través de la ecuación (2.1) sigue la secuencia

$$\widehat{V}_{ext} \implies \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \implies \text{observables}; \quad (2.6)$$

es decir, cada sistema queda definido por \widehat{V}_{ext} , el cual nos permite resolver la ecuación de Schrödinger y obtener la función de onda ψ con la cual podemos calcular los valores esperados de las observables \widehat{O} , los cuales están dados por

$$\langle \widehat{O} \rangle = \int \dots \int \psi^* \widehat{O} \psi d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N = \langle \psi | \widehat{O} | \psi \rangle. \quad (2.7)$$

Una observable de interés es la densidad electrónica, la cual podemos calcular como

$$n(\mathbf{r}) = N \int \dots \int |\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 ds d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N, \quad (2.8)$$

así que $n(\mathbf{r})$ determina la probabilidad de encontrar cualquiera de los N electrones dentro de un elemento de volumen $d\mathbf{r}_1$ con espín arbitrario mientras los restantes $N - 1$ electrones tienen posiciones y espín arbitrarios en el estado ψ . Esta densidad satisface que

$$n(\mathbf{r} \rightarrow \infty) = 0 \quad (2.9)$$

y

$$\int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N. \quad (2.10)$$

2.1.2. Teoremas de Hohenberg y Kohn

A mediados de los años 20's, Thomas y Fermi realizaron un avance crucial en vías de la resolución de la ecuación de Schrödinger. Establecieron que la energía de un gas homogéneo de electrones estaba dada por una función de su densidad electrónica. Más tarde, Hohenberg y Kohn enunciaron dos teoremas, que enunciaremos a continuación, los cuales son el corazón de DFT:

- I. Para cualquier sistema de partículas que interactúan en presencia de un potencial externo V_{ext} , la densidad electrónica del estado base $n(\mathbf{r})$ (en el caso no degenerado) determina de forma única dicho potencial, salvo por una constante aditiva; como a su vez, V_{ext} determina \hat{H} , el estado base de dicho sistema es funcional único de $n(\mathbf{r})$ [58].

Puesto que $n(\mathbf{r})$ contiene toda la información $\{N, Z_A, \mathbf{R}_A\}$, todas las propiedades del sistema están formalmente determinadas por la densidad del estado base; en particular la energía del estado base es un funcional de dicha densidad electrónica, así que también lo son cada una de sus componentes:

$$E_0[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + U[n(\mathbf{r})] + V_{\text{ext}}[n(\mathbf{r})]. \quad (2.11)$$

Como dijimos anteriormente, T y U no dependen del sistema, el que lo determina es el potencial externo V_{ext} , de manera que renombrando

$$F_{\text{HK}}[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + U[n(\mathbf{r})], \quad (2.12)$$

tenemos que

$$E_0[n(\mathbf{r})] = V_{\text{ext}}[n(\mathbf{r})] + F_{\text{HK}}[n(\mathbf{r})], \quad (2.13)$$

donde F_{HK} es un funcional universal, válido para cualquier número de partículas en cualquier potencial. La energía potencial $V_{\text{ext}}[n]$ resulta ser el valor esperado del operador \hat{V}_{ext} dado por la ecuación (2.3), así que

$$V_{\text{ext}}[n(\mathbf{r})] = \int v_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d(\mathbf{r}). \quad (2.14)$$

Por otra parte, el segundo teorema establece que:

- II. El funcional $E_0[n(\mathbf{r})]$ alcanza su mínimo valor si y sólo si, se evalúa con la densidad del estado base [58].

Lo anterior implica que para cualquier densidad de prueba $\tilde{n}(\mathbf{r})$ que satisfaga que $\tilde{n}(\mathbf{r}) > 0$ y $\int \tilde{n}(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ asociada a un potencial V_{ext} , ocurre que

$$E_0[n(\mathbf{r})] \leq V_{\text{ext}}[\tilde{n}(\mathbf{r})] + F_{\text{HK}}[\tilde{n}(\mathbf{r})]. \quad (2.15)$$

Las densidades de prueba deben estar restringidas a las provenientes de funciones de onda antisimétricas y asociadas a algún operador hamiltoniano con algún potencial externo. Con estos teoremas, Hohenberg y Kohn generalizaron lo propuesto por Thomas y Fermi y establecieron las bases de DFT.

2.1.3. Ecuaciones de Kohn-Sham

En la sección anterior la ecuación (2.13) muestra que si conocemos el operador de Hohenberg-Kohn, dado por (2.12), y además tenemos una expresión explícita para $F_{\text{HK}}[n]$ en principio podemos conocer todas las propiedades del sistema mediante un proceso de minimización. La densidad electrónica del estado base $n(\mathbf{r})$ es aquella que satisface la ecuación de Euler:

$$\mu = \frac{\delta V_{\text{ext}}[n]}{\delta n} + \frac{\delta F_{\text{HK}}[n]}{\delta n} = v_{\text{ext}} + \frac{\delta F_{\text{HK}}[n]}{\delta n}, \quad (2.16)$$

donde μ es el multiplicador de Lagrange asociado a la restricción

$$\int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N. \quad (2.17)$$

En 1965 Kohn y Sham propusieron un método en el cual se pudiera calcular la mayor parte de la energía cinética, dejando una pequeña corrección residual

que pudiera tratarse de forma separada [59]. Para ello, sugirieron introducir un conjunto de orbitales $\{\varphi_i(\mathbf{r}, s)\}$ de forma que

$$T_s[n] = \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \varphi_i \rangle, \quad (2.18)$$

los cuales además deben cumplir que

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \sum_s |\varphi_i(\mathbf{r}, s)|^2. \quad (2.19)$$

Esta representación de la energía cinética corresponde a un sistema de N electrones que no interactúan entre sí y sólo lo hacen con un potencial externo efectivo v_{eff} . El hamiltoniano de este sistema está dado por

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N v_{\text{eff}}(\mathbf{r}). \quad (2.20)$$

Además, la densidad electrónica de este sistema es la misma que la del sistema real en donde sí hay repulsión coulombiana entre los electrones. La energía $E[n]$ dada por (2.13) se puede escribir como

$$E[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + U_{\text{HF}}[n(\mathbf{r})] + E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})] + V_{\text{ext}}[n(\mathbf{r})], \quad (2.21)$$

donde U_{HF} es la interacción coulombiana de Hartree-Fock [60] y el término E_{xc} recibe el nombre de energía de *intercambio-correlación* (funcional *xc*) y contiene la diferencia entre la energía cinética del sistema real y la de partículas que no interactúan (i.e. $T - T_s$), así como la diferencia entre las energías potenciales de interacción electrónica ($U - U_{\text{HF}}$).

En términos de los denominados orbitales de Kohn-Sham $\{\varphi_i\}$, el funcional (2.21) se escribe como

$$E[n] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_s \int \varphi_i^* \nabla^2 \varphi_i d(\mathbf{r}) + U_{\text{HF}}[n(\mathbf{r})] + E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})] + \int v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d(\mathbf{r}), \quad (2.22)$$

donde la energía de Hartree-Fock está dada por

$$U_{\text{HF}} = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r}_1)n(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (2.23)$$

Ahora bien, la búsqueda variacional del mínimo de $E[n(\mathbf{r})]$ puede realizarse también en el espacio de orbitales $\{\varphi_i\}$. Al hacer esto, se debe considerar que estos orbitales deben ser ortonormales, es decir,

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}, \quad (2.24)$$

para que la expresión para la energía cinética (2.18) sea válida. Ahora definimos el siguiente funcional de N orbitales:

$$\Omega[\{\varphi_i\}] = E[n] - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \epsilon_{ij} \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle, \quad (2.25)$$

en donde $E[n]$ viene dado por (2.22) y ϵ_{ij} son los multiplicadores de Lagrange asociados a la constricción (2.24). Para obtener el mínimo de $E[n]$ se debe cumplir que

$$\delta\Omega[\{\varphi_i\}] = 0, \quad (2.26)$$

con lo que se obtienen las ecuaciones:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}} \right] \varphi_i = \sum_{j=1}^N \epsilon_{ij} \varphi_j \quad i = 1, 2, \dots, N; \quad (2.27)$$

donde

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{\text{xc}}(\mathbf{r}), \quad (2.28)$$

con

$$v_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (2.29)$$

ϵ_{ij} es una matriz hermitiana que se puede diagonalizar mediante una transformación unitaria de los orbitales. Dicha transformación deja invariante tanto

la densidad como el hamiltoniano, con lo que la ecuación (2.27) nos queda:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}} \right] \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (2.30)$$

con la densidad dada por (2.19). Las ecuaciones (2.19), (2.30), (2.28) y (2.29) son las ecuaciones de Kohn-Sham en donde el problema de minimización de $E[n]$ es reemplazado por la resolución de N ecuaciones de Schrödinger para electrones independientes.

Como v_{HF} y v_{xc} dependen de la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$, la cual a su vez depende de $\{\varphi_i\}$, conjunto de orbitales que depende de v_{eff} , resolver las ecuaciones de Kohn-Sham no es un problema lineal. Para resolver estas ecuaciones se usa un ciclo autoconsistente. Se comienza con una densidad de prueba inicial $n(\mathbf{r})$ con la que se calcula v_{eff} y después se resuelven las ecuaciones diferenciales (2.30) para hallar $\{\varphi_i\}$. A continuación se calcula la nueva densidad con (2.19). El proceso se repite hasta que la densidad converge a un criterio establecido.

En vista de que

$$\sum_{i=1}^N \epsilon_i = \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i | -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}} | \varphi_i \rangle, \quad (2.31)$$

tenemos que la energía del estado base está dada por

$$E_0 = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r}_1)n(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{\text{xc}}[n] - \int v_{\text{xc}} n(\mathbf{r}) d(\mathbf{r}) \quad (2.32)$$

Observamos que la energía total no es la simple suma de las energías de los orbitales de Kohn-Sham; sólo $n(\mathbf{r})$ tiene significado físico.

2.1.4. Aproximaciones para el funcional de intercambio-correlación

En el formalismo de Kohn-Sham se calcula una gran parte de la energía cinética de los electrones y de la interacción entre éstos, el resto de la información (lo desconocido) se incluye colectivamente en la energía de intercambio-correlación

(xc) $E_{xc}[n]$. Este funcional usualmente se descompone en dos partes:

$$E_{xc}[n] = E_x[n] + E_c[n], \quad (2.33)$$

donde E_x es la energía de intercambio debida al principio de exclusión de Pauli y describe la disminución en la energía que induce la antisimetría de la función de onda (que origina el denominado hueco de intercambio), también corrige el término de Hartree-Fock que incluye la autointeracción. Por otro lado E_c es la energía debida a las correlaciones que aparece, en parte, debido a que los electrones coordinan sus movimientos para minimizar su energía de repulsión electrónica (el hueco de correlación se debe a que electrones con mismo espín se coordinan para minimizar la energía de Coulomb). La energía de intercambio-correlación típicamente es mucho menor a T_s , U_{HF} y V_{ext} .

No se conoce la forma explícita del funcional $E_{xc}[n]$ exacto, por lo que la calidad de un cálculo con DFT depende de que tan buena sea la aproximación del funcional xc . A lo largo de los años se han hecho diferentes propuestas para este funcional. La aproximación más simple es la de la densidad local (LDA por sus siglas en inglés), la cual se basa en el modelo de gas de electrones uniforme y consiste en simular el sistema real inhomogéneo descompuesto en celdas infinitesimales dentro de cada una de las cuales $n(\mathbf{r})$ y $v_{ext}(\mathbf{r})$ son constantes para cada región. Así que si la energía xc por unidad de volumen es e_{xc} , $E_{xc}[n]$ está dada por:

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int e_{xc}(n(\mathbf{r}))d\mathbf{r} = \int [e_x(n(\mathbf{r})) + e_c(n(\mathbf{r}))]d\mathbf{r}. \quad (2.34)$$

Dentro de cada celda se considera un gas electrónico homogéneo de densidad $n(\mathbf{r})$ el cual, como dijimos, está descrito por el modelo de Thomas-Fermi para el cual se conoce la energía de intercambio $e_x(n)$ [61] dada por

$$e_x^{hom}(n) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} n^{4/3}. \quad (2.35)$$

Así, E_x se calcula como:

$$E_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int n(\mathbf{r})^{4/3} d\mathbf{r}. \quad (2.36)$$

La expresión para la energía de correlación e_c no se conoce exactamente, por lo que se utilizan las parametrizaciones de los datos obtenidos con cálculos de Monte Carlo hechas por Cerpeley y Alder [62]. En términos de la energía xc por partícula ϵ_{xc} , se tiene que

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[n] = \int \epsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) n(\mathbf{r}) d(\mathbf{r}). \quad (2.37)$$

Con LDA sólo se requiere conocer la densidad electrónica en cada punto; sin embargo, para tomar en cuenta la gran inhomogeneidad de los sistemas reales, es decir, las variaciones de $n(\mathbf{r})$, en los años 80's se extendió LDA al sugerirse que E_{xc} podía depender no sólo de $n(\mathbf{r})$ sino también de $\nabla n(\mathbf{r})$. Cualquier funcional que incluya una dependencia con el gradiente de la densidad electrónica recibe el nombre de aproximación de gradiente generalizado (GGA de las siglas en inglés). En general $E_{xc}^{\text{GGA}}[n]$ puede escribirse como

$$E_{xc}^{\text{GGA}}[n] = \int f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})) d\mathbf{r}. \quad (2.38)$$

Por otra parte, el potencial efectivo de Kohn-Sham v_{eff} no contiene ninguna referencia al espín de los electrones. Para un número par de electrones, los orbitales de KS están degenerados de forma que la parte espacial es compartida por la función de espín α y β (\uparrow, \downarrow); aún si se trata de un sistema en donde el número de electrones con espín α es diferente al número con espín β , la variable relevante es

$$n(\mathbf{r}) = n_\alpha(\mathbf{r}) + n_\beta(\mathbf{r}). \quad (2.39)$$

La energía es funcional de las densidades de espín individuales sólo si el potencial efectivo v_{eff} contiene partes que dependen del espín. Las aproximaciones para E_{xc} que dependen sólo de $n(\mathbf{r})$ no son aptas para casos en que no hay un apareamiento completo de espines (capas abiertas). Para este tipo de sistemas se emplean funcionales que dependen de las densidades de espín $n_\alpha(\mathbf{r})$ y $n_\beta(\mathbf{r})$.

Tal es el caso de la aproximación de densidad local de espín (LSD) donde

$$E_{xc}^{LSD}[n_\alpha(\mathbf{r}), n_\beta(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(n_\alpha(\mathbf{r}), n_\beta(\mathbf{r})) d\mathbf{r}. \quad (2.40)$$

De la misma forma, el caso más general, en la aproximación de gradiente generalizado (GGA), se tiene que

$$E_{xc}^{GGA}[n_\alpha(\mathbf{r}), n_\beta(\mathbf{r})] = \int f(n_\alpha(\mathbf{r}), n_\beta(\mathbf{r}), \nabla n_\alpha(\mathbf{r}), \nabla n_\beta(\mathbf{r})) d\mathbf{r}. \quad (2.41)$$

Así mismo, en la práctica, E_{xc}^{GGA} usualmente se divide en dos contribuciones

$$E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA}, \quad (2.42)$$

y se hacen aproximaciones para los dos términos de forma separada. La construcción de estos términos está sujeta a las condiciones de escalamiento obtenidas por Levy y Perdew [63]:

$$\begin{aligned} E_x[n_\lambda] &= \lambda E_x[n] \\ E_c[n_\lambda] &> \lambda E_c[n] \quad \lambda > 1 \\ E_c[n_\lambda] &< \lambda E_c[n] \quad \lambda < 1 \end{aligned} \quad (2.43)$$

donde $n_\lambda = \lambda^3 n(\mathbf{r})$ es una densidad escalable.

Los funcionales E_{xc}^{GGA} usualmente están en términos del parámetro de polarización ξ y del gradiente de densidad reducido s_σ , dados por

$$\begin{aligned} \xi &= \frac{n_\alpha - n_\beta}{n}, \\ s_\sigma &= \frac{|\nabla n_\sigma|}{n_\sigma^{4/3}}. \end{aligned} \quad (2.44)$$

Diferentes expresiones para GGA surgen de la forma que se utilice para la función f . Las aproximaciones que se usan típicamente en química cuántica provienen de ajustar ciertos parámetros a un conjunto de moléculas de prueba. Mientras que en física se hace énfasis en constricciones tales como (2.43). Hoy en día las aproximaciones más populares para GGA son BLYP [64, 65] en química y la parametrización de PBE [66] en física.

2.1.5. DFT con Bases

Las ecuaciones de Kohn-Sham representan un conjunto de ecuaciones integro-diferenciales acopladas. La forma eficiente de resolver dichas ecuaciones computacionalmente es mediante el uso de un conjunto de funciones que formen una base. Los orbitales KS $\{\varphi_i\}$ expandidos en una base de L funciones $\{\eta_\mu\}$ se expresan como:

$$\varphi_i = \sum_{\mu=1}^L C_{\mu i} \eta_\mu. \quad (2.45)$$

Para que la expresión (2.45) sea exacta debemos usar una base completa en donde $L = \infty$. En la práctica el número de funciones que se utiliza es finito, por lo que es importante que el conjunto escogido sea tal que nos proporcione una buena aproximación a los orbitales KS.

Empleando la expansión de φ_i en la base $\{\eta_\mu\}$, las ecuaciones (2.30) quedan expresadas como

$$\hat{f}^{\text{KS}}(\mathbf{r}_1) \sum_{\mu=1}^L C_{\mu i} \eta_\mu(\mathbf{r}_1) = \epsilon_i \sum_{\mu=1}^L C_{\mu i} \eta_\mu, \quad (2.46)$$

donde

$$\hat{f}^{\text{KS}}(\mathbf{r}_1) = -\frac{1}{2} \nabla^2 + \sum_{j=1}^N \int \frac{|\varphi_j(\mathbf{r}_2)|^2}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} + v_{xc}(\mathbf{r}_1). \quad (2.47)$$

Ahora, multiplicando por ambos lados (2.46) por una función η_ν arbitraria de la base e integrando en todo el espacio, las ecuaciones de Kohn-Sham quedan resumidas en

$$\mathbf{F}^{\text{KS}} \mathbf{C} = \mathbf{S} \mathbf{C} \boldsymbol{\epsilon}, \quad (2.48)$$

donde la matrices \mathbf{F}^{KS} y \mathbf{S} se denominan matriz de Kohn y Sham y de traslape respectivamente, y sus elementos quedan definidos como

$$\mathbf{F}_{\nu\mu}^{\text{KS}} = \int \eta_\nu(\mathbf{r}_1) \hat{f}^{\text{KS}}(\mathbf{r}_1) \eta_\mu(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1, \quad (2.49)$$

$$\mathbf{S}_{\nu\mu} = \int \eta_\nu(\mathbf{r}_1) \eta_\mu(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1. \quad (2.50)$$

Más aún, las matrices \mathbf{C} y ϵ contienen los coeficientes de expansión y las autoenergías:

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & \cdots & C_{1L} \\ C_{21} & C_{22} & \cdots & C_{2L} \\ \vdots & & & \\ C_{L1} & C_{L2} & \cdots & C_{LL} \end{pmatrix} \quad (2.51)$$

$$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \epsilon_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & & & \\ 0 & 0 & \cdots & \epsilon_L \end{pmatrix} \quad (2.52)$$

En la práctica el problema de optimización no lineal queda simplificado mediante el uso de bases a uno lineal en donde el conjunto de coeficientes $\{C_{\mu i}\}$ son las variables a determinar.

2.1.6. Sistemas Periódicos

Los sistemas cristalinos contienen un número infinito de átomos. Trabajar con tales sistemas en DFT implica que uno debería obtener un número infinito de funciones de KS; sin embargo en la práctica esto no es así. Primeramente, en un cristal los átomos se encuentran ordenados en un arreglo regular y pueden ser descritos como una celda unitaria que se repite por traslación en todo el espacio. Dicha celda unitaria está caracterizada por tres vectores \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 y \mathbf{a}_3 de manera que todo el sistema se genera por una serie de traslaciones $\mathbf{T} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$

en donde n_1, n_2 y n_3 son números enteros.

La existencia de esta simetría traslacional en el espacio real implica la existencia de un espacio recíproco, en donde la celda unitaria está caracterizada por los vectores $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$ y \mathbf{b}_3 , cuya relación con los vectores de la red está dada por la condición de ortogonalidad

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (2.53)$$

Así como en el espacio real un punto queda representado por un vector \mathbf{r} , en el espacio recíproco los puntos se representan por un vector \mathbf{k} , el cual tiene unidades inversas a las de longitud por lo que recibe el nombre de vector de onda.

La solución de la ecuación de Schrödinger para los sistemas cristalinos debe satisfacer una propiedad fundamental conocida como teorema de Bloch, el cual establece que dicha solución puede expresarse como la suma de funciones de la forma

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.54)$$

donde $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ es una función que tiene la misma periodicidad de la red y se le denomina orbital de Bloch. Gracias a este teorema, es posible tratar de resolver la ecuación de Schrödinger para cada valor de \mathbf{k} de forma independiente.

Los orbitales de Bloch a su vez pueden expandirse en un conjunto base, éste puede ser de ondas planas, gaussianas, etc. Entonces, el problema de tratar con una infinidad de electrones se transforma en uno en donde sólo tenemos que lidiar con aquellos correspondientes a la celda unitaria. El precio que debemos pagar es que las soluciones ahora dependen del vector de la red recíproca \mathbf{k} dentro de la primera zona de Brillouin. Por esto, para un sistema con L funciones base, el nuevo sistema a resolver de acuerdo con la ecuación (2.48), se convierte

en

$$\mathbf{F}_k^{\text{KS}} \mathbf{C}_k = \mathbf{S}_k \mathbf{C}_k \epsilon_k. \quad (2.55)$$

De modo que \mathbf{k} aparece como un parámetro en la ecuación. Las soluciones son continuas como función del vector de onda y nos proveen de un rango de energías denominados *bandas*, por lo que el total de la energía por celda unitaria se calcula integrando sobre el espacio \mathbf{k} . Desafortunadamente, es imposible realizar cálculos con un número infinito de puntos \mathbf{k} ; en la práctica se realiza lo que se denomina un muestreo de puntos \mathbf{k} en la zona de Brillouin en un conjunto especial de puntos. Este muestreo puede realizarse por varios métodos, el más popular es el de Monkhorst-Pack [67].

2.1.7. El uso de ondas planas

Para poder obtener gran precisión en las funciones de Kohn-Sham, y por lo tanto en la densidad electrónica, se requiere de un conjunto base grande. Algunos tipos de base comunes son los orbitales gaussianos (GTO), los tipo Slater (STO), los orbitales atómicos (LCAO) y las ondas planas (PW).

En la sección anterior mencionamos que la solución de la ecuación de Schrödinger en un sistema periódico de acuerdo con el teorema de Bloch tiene la forma de la ecuación (2.54). La función $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ se puede expandir en particular en un conjunto de ondas planas (PW):

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.56)$$

donde la suma va sobre todos los vectores en el espacio recíproco definidos como $\mathbf{G} = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3$, de manera que

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{G}+\mathbf{k}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}}. \quad (2.57)$$

Vemos que evaluar la solución en un sólo punto en el espacio recíproco involucra una suma sobre un conjunto infinito de posibles valores de \mathbf{G} , lo cual es imposible para fines prácticos y además innecesario, pues una interpretación de

las soluciones del tipo (2.57) es que éstas son soluciones con energía cinética

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2, \quad (2.58)$$

y es razonable esperar que las soluciones con menores energías sean más importantes físicamente que aquellas con mayor energía cinética. Como resultado de esto es posible obtener una buena aproximación truncando la suma infinita para incluir sólo las soluciones cuya energía sea menor que un valor de corte E_{cut}

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2}{2m} G_{cut}^2, \quad (2.59)$$

quedando la suma restringida:

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{|\mathbf{G}+\mathbf{k}| < G_{cut}} c_{\mathbf{G}+\mathbf{k}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}}. \quad (2.60)$$

Esta energía de corte E_{cut} nos define el vector más largo G_{cut} en la expansión de ondas planas.

Aunque el uso de ondas planas parece ser más natural en sistemas periódicos, también puede usarse en especies moleculares, usando la aproximación de supercelda, en donde la molécula queda definida dentro de una celda lo suficientemente grande como para que no interactúe con su propia imagen de las celdas vecinas. Sin embargo, para evitar esta interacción se requiere de muchas ondas planas.

2.1.8. El uso de pseudopotenciales

Los sistemas que involucran elementos ubicados en la parte inferior de la tabla periódica tienen un gran número de electrones de coraza (ceranos al núcleo). Estos son de poca relevancia desde el punto de vista de la química pues no participan en la formación de enlaces y los cambios en la función electrónica de los átomos ocurren sólo en los electrones de valencia. Además, el tamaño de una base de ondas planas está dado por el vector de onda de mayor energía, la cual se relaciona de manera inversa a la variación más pequeña que dicha función de onda puede describir. Esto hace que la singularidad del potencial nuclear y

los electrones de coraza, los cuales están altamente localizados, sean imposibles de describir por un conjunto finito razonable de ondas planas, de manera que para describir estos electrones se requiere una cantidad grande de funciones base además de los efectos relativistas que se deben tomar en cuenta. Para atacar este problema, en el formalismo de DFT se suele hacer una aproximación más: el potencial externo se puede escribir como la suma del potencial electrostático generado por los núcleos del sistema y un potencial modelo que reemplaza la interacción con los electrones de coraza. A éste se le denomina pseudopotencial.

Los pseudopotenciales están típicamente caracterizados por un radio de núcleo o *core* r_c (que depende del momento angular del orbital de valencia). Para generar un pseudopotencial se realizan cálculos que incluyen todos los electrones en el estado base y algunos estados excitados para una especie de átomo determinado, utilizando una aproximación dada para la energía de intercambio-correlación. De este cálculo se obtienen el conjunto de eigenfunciones y eigenvalores para los electrones de valencia; con esto, los parámetros del pseudopotencial son ajustados de forma que las pseudofunciones de onda, así como sus primeras y segundas derivadas generadas con el potencial, coincidan con las reales fuera de dicho radio; dentro están descritas por una función analítica, típicamente polinomial o una función esférica de Bessel. Además los pseudo-eigenvalores deben coincidir con los eigenvalores reales.

Se denominan potenciales *duros* aquellos con r_c pequeño pues requieren más funciones de onda para describir la región fuera del radio de núcleo; y se denominan potenciales *suaves* aquellos con r_c grande los cuales requieren menos funciones de onda, si r_c es muy grande, el potencial se hace menos transferible de un sistema a otro. Los llamados pseudopotenciales que conservan la norma (*norm-conserving pseudopotentials*) requieren además de las condiciones antes mencionadas, que la norma de las pseudofunciones de onda y las reales de 0 a r_c sea la misma. Para los metales de transición estos potenciales son bastante duros y requieren de una energía de corte muy elevada, por lo que Vanderbilt [68] propuso relajar la condición de conservación de la norma dando lugar a los pseudopotenciales ultrasuaves (*Ultrasoft potentials*) reduciendo el número de ondas planas necesarias en la expansión de los orbitales de valencia en un factor de 2.

Capítulo 3

Metodología

En esta sección se describen los métodos utilizados para estudiar las propiedades estructurales y electrónicas de los cúmulos de oro puros y con impurezas (plata, cobre, iridio).

Para obtener las estructuras de mínima energía de cualquier configuración de átomos, ya sean cúmulos o sistemas cristalinos, se requiere explorar la superficie de energía potencial (PES), la cual es función de las coordenadas de los átomos en el sistema. Desde el punto de vista teórico, el número de arreglos de menor energía (mínimos locales) para cúmulos monometálicos crece exponencialmente con el número de átomos. Para el caso de las nanoaleaciones, hallar estos mínimos locales es aún más complicado pues cuando se tienen elementos distintos en un cúmulo hay más diversidad en el acomodo de los átomos, pues además de los isómeros (cúmulos con un tamaño fijo pero con diferentes geometrías), existen los denominados homótopos, que son isómeros geométricos basados en la permutación entre átomos de distinta especie y cuyo número crece como $\frac{N!}{\prod n_i!}$, donde N es el número total de átomos y n_i el número total de átomos del elemento i . Para la búsqueda de estos mínimos debemos elegir un modelo para expresar su energía y en base a éste emplear alguna técnica de optimización global. Es por ello que la estrategia idónea es utilizar una técnica que nos permita saltar de un mínimo a otro y explorar de manera eficiente la PES.

En el caso de los cúmulos procedemos de dos formas: a través de una búsqueda global, empleando una versión generalizada de un algoritmo genético-simbiótico (B) [69] para obtener una distribución de las estructuras de los isómeros de menor energía modelando la interacción por medio del potencial de muchos cuerpos de Gupta (A) o bien, proponiendo isómeros en base a ciertas

simetrías. Estas configuraciones, candidatas a mínimos locales de la PES, serán reoptimizadas empleando una descripción de primeros principios en base a la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) [58, 59].

3.1. Implementación de DFT

Del capítulo 2 vemos que un cálculo *ab initio* con DFT conlleva básicamente 3 tipos de aproximaciones:

- I. La interpretación física que se le da a los eigenvalores y a los orbitales de Kohn-Sham.
- II. La elección de la expresión para el funcional de intercambio-correlación E_{xc} que contiene todos los aspectos del sistema de muchos cuerpos.
- III. La elección del conjunto de funciones base para resolver las ecuaciones diferenciales de Kohn-Sham.

Respecto a la elección de la aproximación del término E_{xc} , utilizaremos la aproximación del gradiente generalizado (GGA) en la parametrización de Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE) [66] y la versión PBEsol [70] que mejora el modelaje estructural de sólidos cristalinos y el tipo de funciones base que emplearemos serán ondas planas. El uso de esta base introduce un parámetro más en el cálculo; dado que los orbitales de KS se escriben como

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{G}+\mathbf{k}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}}, \quad (3.1)$$

donde la suma va sobre todos los vectores en el espacio recíproco definidos como $\mathbf{G} = m_1\mathbf{b}_1 + m_2\mathbf{b}_2 + m_3\mathbf{b}_3$. Así que evaluar la solución en un sólo punto en el espacio recíproco involucra una suma sobre un conjunto infinito de posibles valores de \mathbf{G} . Como ya se mencionó, la base que podemos utilizar es finita, y dado que las soluciones del tipo (3.1) son soluciones con energía cinética

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2, \quad (3.2)$$

y es razonable esperar que las soluciones con menores energías sean más importantes físicamente que aquellas con mayor energía cinética, es posible obtener una buena aproximación truncando la suma infinita para incluir sólo las soluciones cuya energía sea menor que un valor de corte E_{cut}

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2}{2m} G_{cut}^2, \quad (3.3)$$

quedando la suma restringida:

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{|\mathbf{G}+\mathbf{k}| < G_{cut}} c_{\mathbf{G}+\mathbf{k}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}}. \quad (3.4)$$

Esta energía de corte E_{cut} es un parámetro que define el vector más largo G_{cut} en la expansión de ondas planas, éste se debe especificar en el cálculo con DFT.

Aunque el uso de ondas planas parece ser más natural en sistemas periódicos como ya se mencionó en el capítulo anterior, también puede usarse en especies moleculares y cúmulos usando la aproximación de supercelda. El cúmulo se define dentro de una celda lo suficientemente grande como para que no interactúe con su propia imagen en las celdas vecinas. Para evitar esta interacción se requiere de una celda grande y para la buena representación de la densidad electrónica se necesita un parámetro de E_{cut} grande.

En la formación de enlaces los electrones cercanos al núcleo no participan y los cambios en la función electrónica de los átomos sólo ocurre en los electrones de valencia, por ello, para reducir tiempo de cómputo respecto a cálculos en donde se involucran todos los electrones, en el formalismo de DFT se suele hacer una aproximación más: el potencial externo es reemplazado por un pseudopotencial que es la suma del potencial electrostático generado por los núcleos del sistema y un potencial modelo que reemplaza la interacción con los electrones de coraza. Existen dos grandes grupos de pseudopotenciales, los que conservan la norma (*norm conserving*) y los ultrasuaves (*ultrasoft*) [68]. Estos últimos son los que utilizaremos en el cálculo pues requieren una energía de corte menor.

Dadas estas aproximaciones, el algoritmo autoconsistente general para resolver un problema con DFT se muestra en el esquema 3.1.

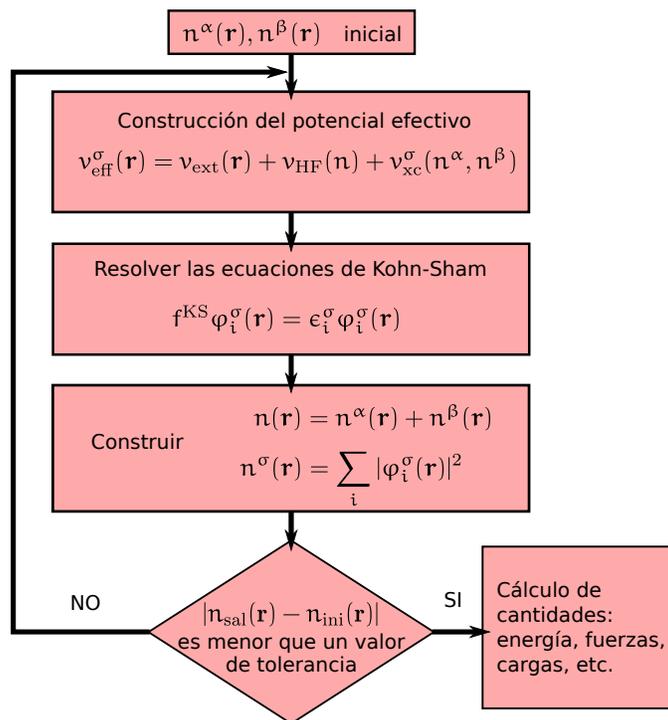


FIGURA 3.1: Algoritmo autoconsistente de DFT

De forma autoconsistente, se propone una densidad electrónica inicial n_{ent} en términos de las funciones de onda de un electrón con lo que se calcula el potencial efectivo v_{eff} . A continuación se resuelven las ecuaciones de Kohn-Sham con lo que se obtiene un conjunto de funciones de onda, las cuales nos permiten calcular una nueva densidad de carga n_{sal} , si estas densidades difieren en menos de una tolerancia establecida, se ha resuelto el problema y podemos calcular las propiedades físicas de interés, de lo contrario la densidad de salida se emplea para establecer la nueva densidad de entrada para el ciclo, la cual se calcula como:

$$n_{ent}^{i+1} = \alpha n_{sal}^i + (i - \alpha) n_{ent}^i, \quad (3.5)$$

donde α es un parámetro inicial que indica el peso con que la densidad de salida contribuirá en la siguiente iteración. De este valor suele depender la velocidad de la convergencia de un cálculo.

Una vez que converge el ciclo, se calcula la energía total del cúmulo y después se realiza una búsqueda local de la estructura de mínima energía empleando algún método de optimización local como gradiente conjugado o BFGS. La relajación de la estructura termina cuando las fuerzas que actúan sobre cada átomo del cúmulo son menores que un valor tolerado. Las fuerzas se calculan a partir del teorema de Hellman-Feynman [71, 72]:

$$F_i = \frac{\delta E_T}{\delta \mathbf{R}_i}, \quad (3.6)$$

donde E_T es la energía total del cúmulo y \mathbf{R}_i es la posición del i -ésimo núcleo.

Existe una amplia variedad de programas que emplean el esquema (3.1), éstos difieren en el tipo de bases que se emplean para expandir los orbitales de KS. Para este proyecto, utilizaremos el código QUANTUM ESPRESSO [73] que incluye todas las aproximaciones revisadas.

3.1.1. El código QUANTUM ESPRESSO

QUANTUM ESPRESSO recibe su nombre en parte del acrónimo de *opEn Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation, and Optimization* y es un paquete de códigos que implementan la Teoría del Funcional de la Densidad para cálculos de estructura electrónica y modelado de materiales. Está basado en el uso de bases de ondas planas (PWs) e implementa el uso de pseudopotenciales (*norm-conserving*, *ultrasoft* y PAW) para representar las interacciones entre iones y electrones. Los códigos hacen uso de condiciones periódicas que permiten el tratamiento directo de sistemas cristalinos. Para cálculos en sistemas finitos, se hace uso de superceldas. Permite resolver las ecuaciones de Kohn-Sham en la aproximación LDA, GGA, meta-GGA y funcionales híbridos, así como correcciones para interacciones del tipo Van der Waals (DFT-D y vdw-DFT) y de Hubbard (DFT+U).

3.2. Estados de Transición y el Método NEB

Un problema común e importante en la química y la física de materia condensada es la identificación de la trayectoria de mínima energía (MEP) que puede recorrer una configuración de átomos para pasar de una configuración estable a otra. Este problema es muy importante pues una reacción se entiende como el proceso de pasar de una configuración inicial (reactivos) a una final (productos). Tal es el caso de la disociación de una molécula de oxígeno. En el espacio de configuraciones, cada configuración estable representa un mínimo local de la superficie de energía potencial del sistema. De modo que, en una reacción química o eventos de difusión, la configuración de átomos del sistema cambia y la MEP describe la variación de la energía del sistema a lo largo de la reacción. Este muestreo, además produce una coordenada de reacción, la cual puede transformarse en configuraciones atómicas a lo largo del camino que sigue la reacción. Para pasar de un mínimo a otro, el sistema debe remontar una barrera energética E_a denominada energía de activación, cuya altura determina la tasa de escape de la configuración inicial a la final (Ver figura 3.2).

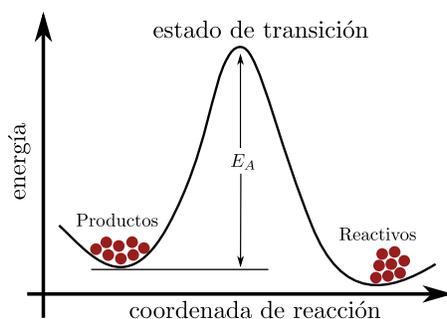


FIGURA 3.2: Esquema de la trayectoria de mínima energía (MEP)

El máximo de energía potencial a lo largo de la MEP corresponde a una configuración inestable, que se caracteriza por tener una frecuencia de vibración imaginaria, este arreglo atómico es el estado de transición. El estado de transición en la superficie de energía potencial es un punto silla de manera que, aunque al igual que para un mínimo el gradiente de la energía es cero, se trata de un máximo en una dirección y es un mínimo en todas las demás. Por esto, un algoritmo de búsqueda de puntos sillas involucra la maximización de un grado de libertad

en el espacio de configuraciones y la minimización de todos los demás.

Existe una variedad de métodos para encontrar la trayectoria de una reacción y los puntos silla, entre los más comunes se encuentran el método de arrastre (*drag*), el método del dímero y el método NEB. El método *Nudged Elastic Band* (NEB) [74, 75] requiere de conocer los estados inicial y final los cuales son mínimos de la PES y deben ser determinados por algún método de minimización. Para hallar el punto silla, se generan una cadena de réplicas del sistema las cuales están conectadas por resortes de manera que todas forman una representación discreta de un camino que sigue la configuración de un reactivo \mathbf{R} hacia la configuración del producto \mathbf{P} .

Inicialmente N las imágenes se generan por interpolación a lo largo de la línea que une las coordenadas \mathbf{R} y \mathbf{P} . Las réplicas adyacentes están conectadas por un resorte (por ello el nombre de *Elastic band*) y mediante un proceso de relajación, éstas se distribuyen de forma uniforme espacialmente en la cadena debido a las fuerzas de los resortes.

En una banda elástica generada de esta manera, cada imagen está sometida a una fuerza debida al potencial externo $\mathbf{F}(\mathbf{r}_i)_\perp$ y a otra fuerza debida a los resortes. Desafortunadamente en los lugares donde la trayectoria se curva, surge una componente de la fuerza ortogonal a la trayectoria que impide que la cadena converja a la MEP, así que para reducir este efecto espúreo, en el método NEB (y de aquí proviene el término *nudged*) se proyectan las fuerzas elásticas a lo largo de la tangente de la trayectoria, con esto se desacopla el efecto de los resortes virtuales con el potencial externo.

De acuerdo con Henkelman et. al. [75], si \mathbf{R}_i denota las coordenadas atómicas de la i -ésima imagen, dado un estimado de la tangente normalizada τ_i a la trayectoria en dicha imagen, la fuerza que actúa en cada réplica debe contener sólo la componente paralela de la fuerza del resorte y la componente perpendicular a la fuerza real:

$$\mathbf{F}_i = -\nabla E(\mathbf{R}_i)|_\perp + (\mathbf{F}_i^S \cdot \tau_i)\tau, \quad (3.7)$$

donde $\nabla E(\mathbf{R}_i)$ es el gradiente de la energía con respecto a las coordenadas atómicas del sistema en la imagen i , $\nabla E|_{\perp}$ es la componente del gradiente perpendicular a τ_i que se puede obtener restando la componente paralela

$$\nabla E(\mathbf{R}_i)|_{\perp} = \nabla E(\mathbf{R}_i) - [\nabla E(\mathbf{R}_i) \cdot \tau_i] \tau_i. \quad (3.8)$$

En la ecuación (3.7), \mathbf{F}_i^S es la fuerza del resorte que actúa en la imagen i , la cual puede ser evaluada como

$$\mathbf{F}_i^S = k(|\mathbf{R}_{i+1} - \mathbf{R}_i| - |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i-1}|) \tau_i, \quad (3.9)$$

donde k es la constante del resorte.

En la minimización de la fuerza, primero se debe evaluar el gradiente de la energía potencial en cada imagen de la cadena usando alguna descripción energética. En nuestro proyecto será la energía proveniente del cálculo con DFT. Posteriormente para cada imagen se calculan las coordenadas y la energía de las dos imágenes adyacentes para estimar la tangente local a la trayectoria [75], con lo que se proyecta la componente perpendicular al gradiente y se añaden la componente paralela de la fuerza del resorte. Posteriormente se emplea un método de minimización.

El método NEB ha sido empleado en una gran variedad de sistemas, por ejemplo, para el estudio de procesos de difusión en superficies metálicas, procesos de intercambio de átomos en simulaciones de *sputtering*, adsorción disociativa de una molécula en una superficie, etc.

3.2.1. Climbing Image-NEB

Quantum Espresso tiene implementada una modificación del método NEB, el *Climbing Image-NEB* [76]. En este método, en la imagen de mayor energía después de una serie de pasos de relajación, se hace cero la fuerza del resorte que actúa sobre ésta y únicamente se toma en cuenta la componente antiparalela de

la fuerza real :

$$\mathbf{F}_{i_{\max}}^{\text{climb}} = (\nabla E(\mathbf{R}_{i_{\max}}) \cdot \boldsymbol{\tau})\boldsymbol{\tau}, \quad (3.10)$$

con esto, esta imagen trata de maximizar su energía a lo largo de la banda y minimizarla en todas las demás direcciones. Dado que la imagen de mayor energía es llevada al punto silla y dejan de actuar sobre ésta las fuerzas de los resortes, el espaciamiento entre las imágenes hacia uno y otro lado de la imagen es diferente. Este método tiende por tanto a aumentar la barrera energética entre el estado inicial y final calculada por el método NEB.

Es por esto que a partir de las configuraciones de menor energía obtenidas para los cúmulos de Au_{13} , Au_{12}Ag , Au_{12}Cu y Au_{12}Ir , con oxígeno molecular adsorbido y oxígeno disociado, haremos una búsqueda de los estados de transición entre los posibles reactivos y productos (razonables desde el punto de vista de la geometría de las configuraciones) emplando el método NEB para más tarde realizar un refinamiento con el método CI-NEB. Con esto obtendremos las barreras de disociación de una molécula de oxígeno adsorbida en los diferentes cúmulos con impurezas.

Capítulo 4

Cúmulos con impurezas

4.1. Adsorción y disociación de oxígeno en cúmulos de Au₁₃ con impureza

Para determinar las estructuras de los cúmulos bimetálicos de más baja energía, como primer paso se obtuvo una distribución de los isómeros de cúmulos monometálicos de menor energía de Au₁₃ mediante una exploración global de la PES utilizando una versión generalizada del algoritmo genético simbiótico de K. Michaelian (ver apéndice B [47, 69]). Este algoritmo emplea el potencial semiempírico de muchos cuerpos de Gupta (ver apéndice A [77]) para modelar la interacción entre los átomos que conforman el sistema. Los parámetros para el oro se obtuvieron de la referencia [78]. De esta distribución seleccionamos los treinta isómeros de menor energía y los de mayor incidencia en la búsqueda global para ser reoptimizados localmente con el método BFGS usando las fuerzas obtenidas a partir de cálculos *ab initio*.

La reoptimización de las geometrías se realizó mediante cálculos con DFT-GGA empleando el código QUANTUM ESPRESSO en donde utilizamos la expresión de PBEsol [70] para la energía de intercambio-correlación E_{xc} empleando polarización de espín. Las geometrías convergieron una vez que las fuerzas calculadas con el teorema de Hellman-Feynman [71] fueran menores a 0.005 eV/Å. Se empleó una base de ondas planas con una energía de corte de 100Ry y la tolerancia en la matriz de densidad, como criterio para la convergencia en la energía, se tomó de 10^{-6} eV.

Los cálculos se realizaron utilizando una celda unitaria de $17 \text{ \AA} \times 17 \text{ \AA} \times 17 \text{ \AA}$

y un sólo punto k (gamma); este tamaño de celda fue suficiente para que las imágenes de las celdas vecinas no interactuaran con los cúmulos. Asimismo se emplearon pseudopotenciales escalares relativistas ultrasuaves, éstos fueron obtenidos de <http://www.quantum-espresso.org>. Las configuraciones electrónicas de los electrones de valencia para cada uno los átomos fueron: $5d^{10} 6s^1$ para Au, $3d^{9.5} 4s^{1.5}$ para Cu, $4d^{9.5} 5s^{1.5}$ para Ag, $5d^7 6s^2$ para Ir y $2p^4 2s^2$ para O.

4.1.1. Cúmulos de Au_{13}

El cúmulo de Au_{13} ha sido ampliamente estudiado en los últimos años. Aunque ha quedado demostrado que las estructuras con geometrías compactas de icosaedro y cuboctaedro no son los isómeros más estables, numerosos estudios con metodologías *ab initio* sugieren que la estructura de mínima energía puede ser una estructura 3D [49-51] o una plana [52, 53]; el orden energético entre las estructuras pareciera depender de la metodología aplicada en donde el uso de una base de ondas planas favorece las estructuras 2D como mínimos de energía. La expresión para la energía de intercambio-correlación en la aproximación de gradiente generalizado en la versión revisada de Perdew-Burke-Erzenhof (PBEsol) se implementó para mejorar la descripción de las propiedades de sólidos densamente compactos y superficies de éstos, dando resultados más cercanos a los medidos experimentalmente en comparación con PBE. El uso de la expresión PBEsol se sustenta en el hecho de que ésta predice correctamente la transición estructural de 2D a 3D como función del tamaño de los cúmulos de oro aniónicos como se muestra en el trabajo de Johansson *et. al* [54]. En éste se indica que los funcionales GGA favorecen las estructuras 2D como mínimos energéticos y que funcionales que describan de forma más precisa la energía de la superficie de un sistema tipo gas de electrones uniforme o *jellium* son más convenientes para modelar cúmulos de oro.

El uso de los pseudopotenciales, la expresión para la energía E_{xc} y la base de ondas planas lo validamos comparando la energía de amarre y la distancia de enlace de los dímeros de Au_2 , Ag_2 , Cu_2 e Ir_2 obtenidos mediante un cálculo DFT-GGA con los valores experimentales. Los resultados se muestran en la tabla 4.1.

TABLA 4.1: Distancias de enlace r_e (en Å) y energías de disociación D_0 (en eV) para los dímeros neutros de Au, Cu, Ag e Ir.

Dímero	DFT-PBEsol	Exp.[79]
Au ₂	$D_0 = 2.157, r_e = 2.493$	$D_0 = 2.29 \pm 0.02, r_e = 2.47$
Cu ₂	$D_0 = 2.079, r_e = 2.195$	$D_0 = 2.01 \pm 0.08, r_e = 2.22$
Ag ₂	$D_0 = 1.608, r_e = 2.531$	$D_0 = 1.65 \pm 0.03, r_e = 2.53$
Ir ₂	$D_0 = 4.254, r_e = 2.202$	$D_0 = 3.7 \pm 0.7, r_e = 2.23$

El cúmulo de menor energía (mínimo global) de la distribución de isómeros obtenida con la búsqueda con Algoritmos Genéticos empleando el potencial de Gupta tiene una geometría icosaedral, que coincide con estudios previos en donde se emplean potenciales semiempíricos para la energía [47, 48]; sin embargo, después de reoptimizar las estructuras con DFT-GGA, el icosaedro no resulta ser la estructura de menor energía, lo que concuerda con lo reportado en la literatura[49, 51, 54]. De las 30 estructuras reoptimizadas con DFT-GGA, las 6 de menor energía obtenidas se muestran en la figura 4.1. También se han incluido las geometrías de icosaedro y cuboctaedro (obtenidas con AG-Gupta), el decaedro y la estructura del cúmulo de oro denominada *buckled biplanar* (BBP), la cual ha sido reportada energéticamente más estable que el icosaedro, cuboctaedro y decaedro [80, 81]. Asimismo se incluyen las estructuras planas de menor energía reportadas en la literatura[52, 53]. Las estructuras planas y la estructura BBP fueron optimizadas al mismo nivel de teoría reportado en esta tesis. En el pie de cada geometría se reporta la diferencia en energía de todas las estructuras con la más estable (Isomero-1). En este nivel de teoría, la estructura más estable es una estructura 3D, la cual ha sido reportada en otros estudios, en donde se han utilizado diferentes metodologías a la utilizada en esta tesis, como la estructura 3D de menor energía. [51, 54]. Asimismo, los isómeros 3, plano-I y plano-II son estructuras degeneradas en energía y los isómeros 1, 3 y 4 presentan motivos del tipo *prisma triangular*, los cuales, en la literatura se indica, disminuyen la energía en los cúmulos de oro y están presentes en los cúmulos más estables [82].

En la tabla 4.2 se muestran las energías de amarre por átomo para los cúmulos de Au_{13} calculadas a partir de la siguiente expresión:

$$E_b = \frac{13E(\text{Au}) - E(\text{Au}_{13})}{13}, \quad (4.1)$$

donde $E(\text{Au})$ es la energía de un átomo de oro calculada con DFT usando el código QUANTUM ESPRESSO.

TABLA 4.2: Energía de amarre por átomo E_b de los cúmulos más estables de Au_{13}

Estructura	E_b [eV]
Isómero 1	2.289
Isómero-2	2.286
Isómero-3	2.284
Isómero-4	2.280
Isómero-5	2.278
Isómero-6	2.277
Isómero-BBP	2.268
Isómero-plano-I	2.285
Isómero-plano-II	2.283

4.1.2. Cúmulos de Au_{12}X

A partir de las estructuras más estables de oro 3D mostradas en la figura 4.1, encontramos las estructuras más estables de cúmulos de Au_{12}Ag , Au_{12}Cu y Au_{12}Ir sustituyendo cada uno de los átomos de oro que conforman los isómeros y realizando una optimización de la geometría usando las fuerzas obtenidas a partir de cálculos de DFT-GGA. En la figura 4.2 se muestran las estructuras más estables obtenidas de esta manera y la diferencia en energía con el isómero más estable de la misma composición.

De forma vertical, en la figura 4.2 observamos que los cúmulos más estables de Au_{12}X con $\text{X} = \text{Ag}$, Cu e Ir no resultan del dopaje del Isómero 1 (cúmulo de

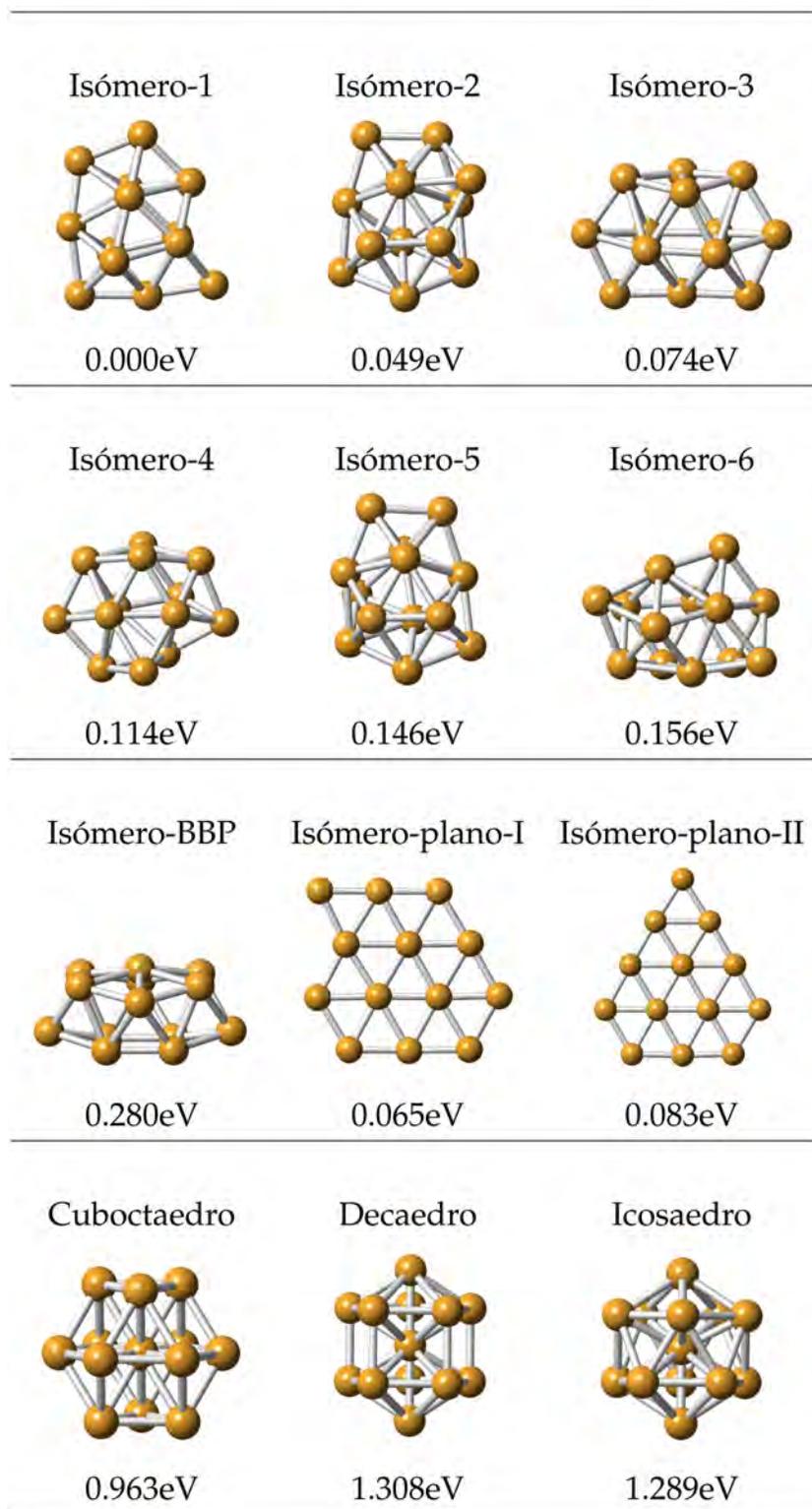


FIGURA 4.1: Estructuras más estables de Au_{13} encontradas (Isómeros 1-6), Icosaedro, Decaedro y Cuboctaedro; así como estructuras Plano-I, Plano-II y BBP reportadas en la literatura y optimizadas con DFT-GGA.

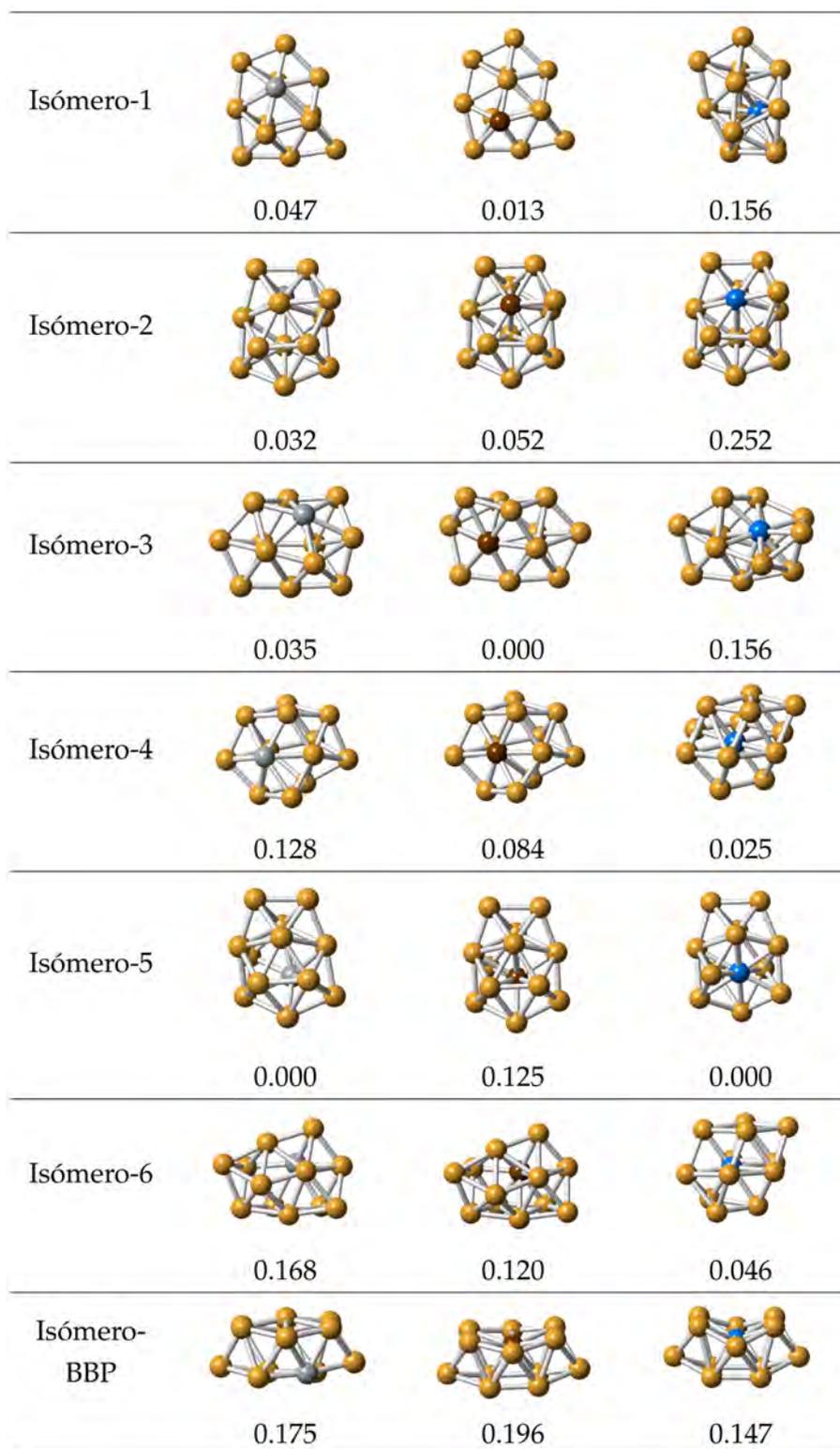


FIGURA 4.2: Estructuras de menor energía de los cúmulos de Au_{12}Ag , Au_{12}Cu y Au_{12}Ir halladas por sustitución de un átomo de oro y reoptimizadas con DFT-GGA. Ag, Cu e Ir se representan con esferas de color gris, marrón y azul respectivamente.

oro más estable a este nivel de teoría); en el caso de este isómero se observa que las estructuras más estables de $Au_{12}Ag$, $Au_{12}Cu$ y $Au_{12}Ir$ contienen al átomo de impureza en diferentes sitios del cúmulo de oro puro. Asimismo en los isómeros 4, 5 y 6 las estructuras más estables de $Au_{12}Ag$ y $Au_{12}Cu$ corresponden a una sustitución del átomo de oro del mismo sitio; en el caso de los isómeros 2 y BBP las estructuras más estables de $Au_{12}Cu$ y $Au_{12}Ir$ tienen el átomo de impureza en el mismo sitio y finalmente en el caso del isómero 3 los cúmulos de $Au_{12}Ag$ y $Au_{12}Ir$ tienen el átomo de impureza en el mismo sitio. Cabe mencionar que en el caso del isómero 6, las estructuras más estables corresponden al átomo de impureza en el mismo sitio en los tres casos. Los cúmulos más estables de $Au_{12}Ag$ y $Au_{12}Ir$ se obtienen de introducir la impureza en el isómero 5 y el más estable de $Au_{12}Cu$ resulta del dopaje en el isómero 3.

Por otro lado, en la figura 4.2 también observamos que la sustitución de un átomo de oro por Ag, Cu o Ir altera la geometría de los cúmulos de oro puros siendo el iridio la impureza que más distorsiona la estructuras monometálicas de oro en donde el iridio tiende a ubicarse hacia el interior del cúmulo, siendo más notable este efecto en los isómeros 1, 3, 4, 6 y BBP. Cabe mencionar que aunque el oro y el iridio no son miscibles en el bulto, ellos pueden formar nanoaleaciones estables [83].

4.1.3. Adsorción de O_2

Para investigar el efecto que tiene un átomo de impureza de un metal X (con X = Ag, Cu o Ir) en la reactividad de los cúmulos de oro puros, en cada uno de los isómeros de $Au_{12}Cu$, $Au_{12}Ag$ y $Au_{12}Ir$ mostrados en la figura 4.2 simulamos la adsorción de una molécula de oxígeno. Se probaron diferentes sitios de adsorción de O_2 en configuraciones tipo *grapa* (es bien sabido en la literatura que el oxígeno molecular se adsorbe en superficies metálicas con esta configuración), todos ellos involucrando al átomo de impureza y un átomo de oro y configuraciones tipo *punte* (*bridge*) en diferentes orientaciones sobre el átomo impureza. De la misma manera se probaron diferentes configuraciones de adsorción en los isómeros de oro puros mostrados en la figura 4.1 en donde la molécula de oxígeno se adsorbe al átomo de oro sustituido por la impureza, de igual forma en configuraciones tipo *grapa* y *punte*; por ello, en el caso del isómero 6 obtenemos

un solo complejo del tipo Au_{13}O_2 , mientras que en los demás casos, tenemos 2 estructuras con dos sitios diferentes de adsorción de O_2 y en el caso del isómero 1, obtenemos 3 estructuras con sitios distintos de adsorción. Las estructuras de menor energía de los complejos $\text{Au}_{12}\text{XO}_2$ con $\text{X} = \text{Ag}, \text{Cu}$ o Ir se muestran en las figuras 4.3 y 4.4 al igual que los complejos $\text{Au}_{13}\text{O}_{2-\alpha}$, en donde α representa diferentes configuraciones correspondientes a diferentes sitios de adsorción en los cúmulos de Au_{13} obtenidos para hacer una comparación de los efectos locales del dopaje. En estas figuras observamos que la molécula de oxígeno siempre se enlaza en una configuración tipo *grapa* a dos átomos del cúmulo en donde uno de ellos es la impureza en el caso de los complejos $\text{Au}_{12}\text{XO}_2$ y a dos átomos de oro en el caso de los cúmulos puros.

Para los cúmulos antes mencionados, se calculó la energía de adsorción (E_{ads}) de la molécula de O_2 al cúmulo con la siguiente expresión:

$$E_{\text{ads}} = E(\text{Au}_{12}\text{X}) + E(\text{O}_2) - E(\text{Au}_{12}\text{XO}_2) \quad (4.2)$$

donde $E(\text{O}_2)$ es la energía de una molécula de oxígeno aislada, $E(\text{Au}_{12}\text{X})$ es la energía del cúmulo y $E(\text{Au}_{12}\text{XO}_2)$ la energía del complejo que forman el cúmulo y la molécula adsorbida (ver tabla 4.3). Asimismo se determinó la distancia del enlace O-O de la molécula adsorbida (ver tabla 4.4). En el caso de la molécula de oxígeno aislada, el cálculo DFT-GGA empleado da como resultado 1.215Å para la distancia de enlace. De igual forma se calculó el exceso de carga en la molécula (Δq) y el exceso de carga en el sistema comprendido por la molécula y el átomo dopante (Δq^*) mediante un análisis poblacional de Löwdin [84], los datos se muestran en la tabla 4.5.

Gráficas de los datos mostrados en las tablas 4.3, 4.4 y 4.5 se muestran en las figuras 4.5 y 4.6 respectivamente. En la gráfica de la figura 4.5 claramente se observa que sin importar la geometría de los cúmulos, la energía de adsorción de la molécula de oxígeno siempre es mayor en el caso de los cúmulos dopados con iridio comparada con la correspondiente a los cúmulos de oro o los dopados con plata o cobre. En el caso de los cúmulos dopados con cobre, la energía de adsorción es ligeramente mayor comparada con los cúmulos de oro puros sólo en el

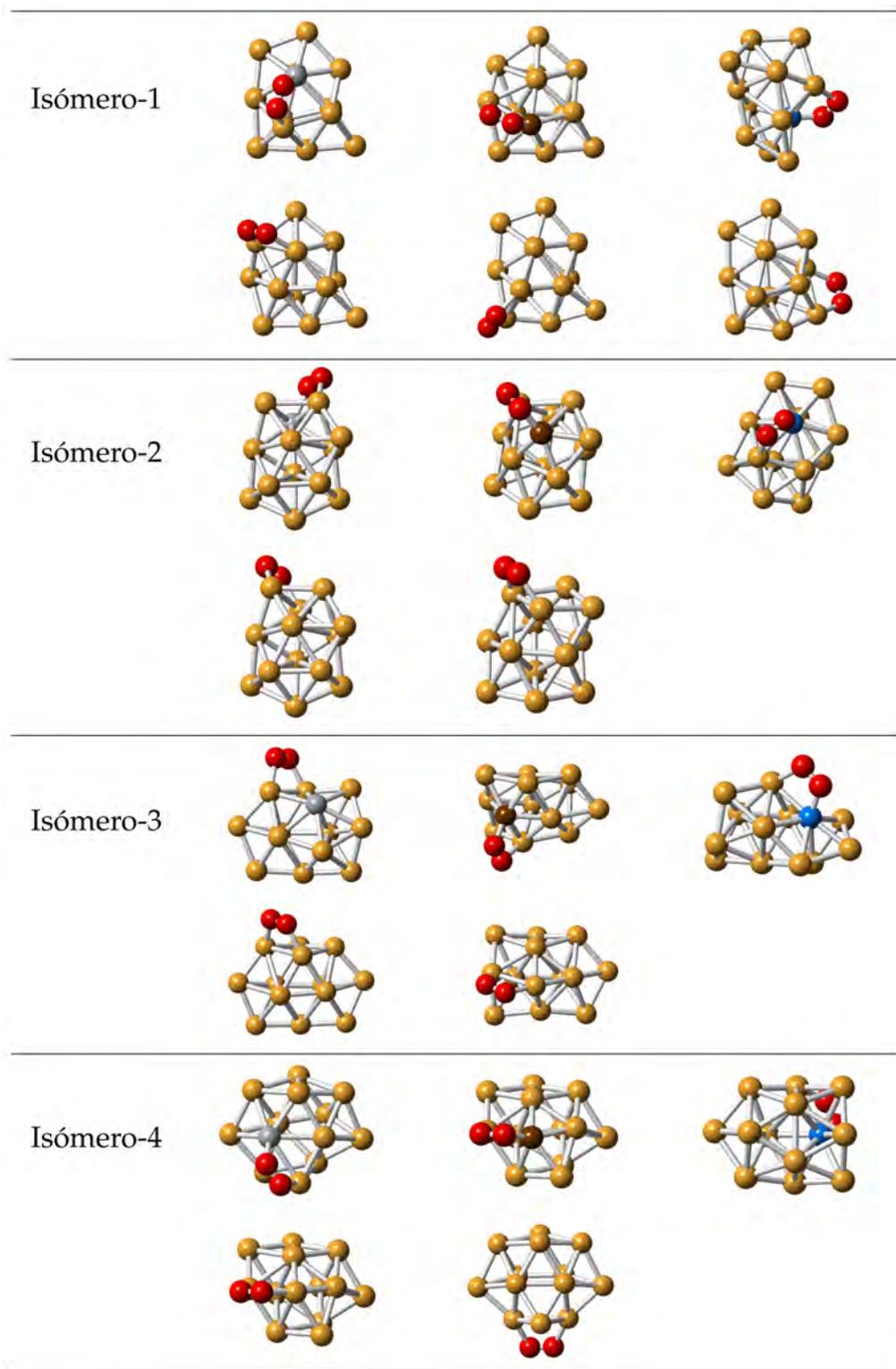


FIGURA 4.3: Estructuras de menor energía de los complejos $Au_{12}CuO_2$, $Au_{12}AgO_2$, $Au_{12}IrO_2$ y $Au_{13}O_2$ relajados con DFT-GGA. Ag, Cu, Ir y O se representan con esferas de color gris, marrón, azul y rojo respectivamente.

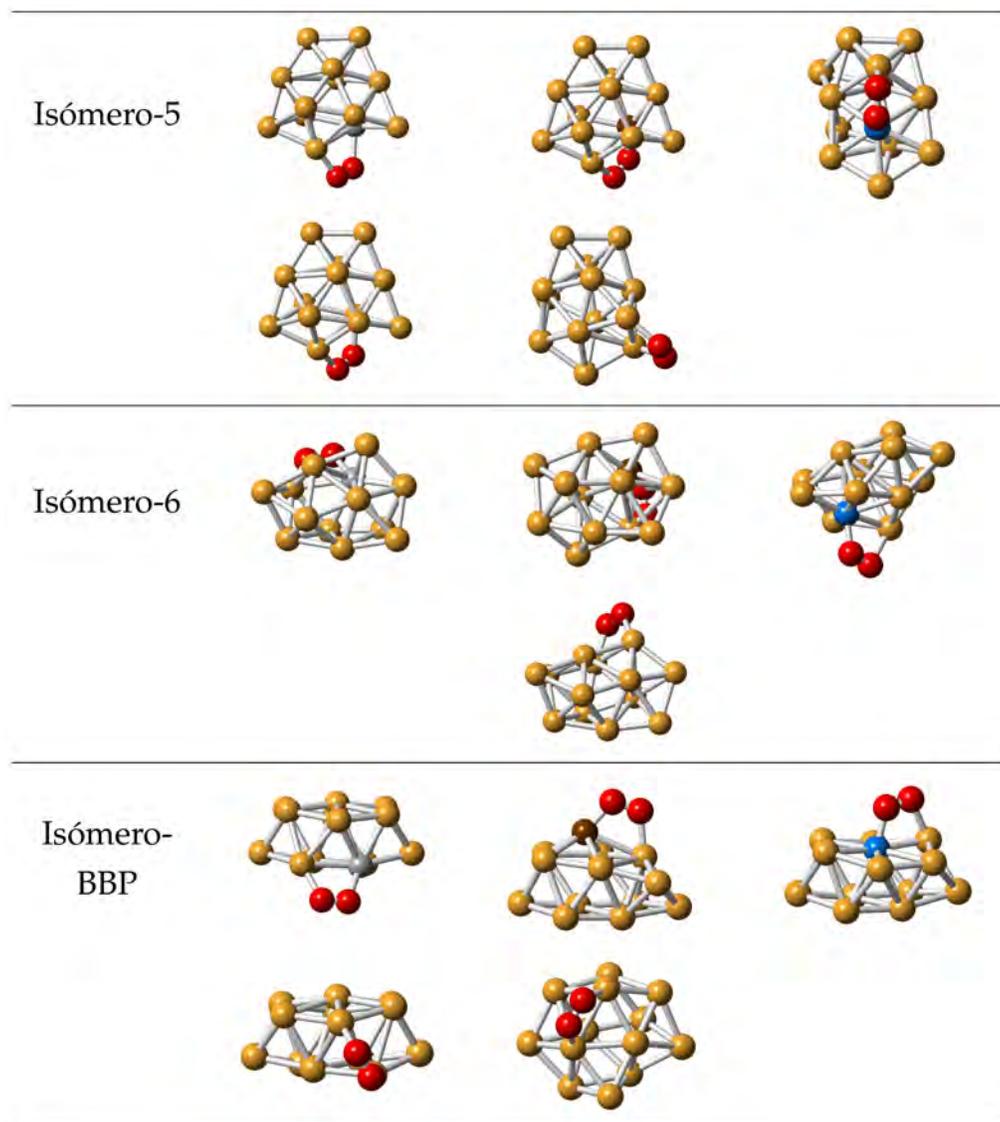


FIGURA 4.4: Continuación de la Figura 4.3. Estructuras de menor energía de los complejos $\text{Au}_{12}\text{AgO}_2$, $\text{Au}_{12}\text{CuO}_2$, $\text{Au}_{12}\text{IrO}_2$ y Au_{13}O_2 relajados con DFT-GGA. Ag, Cu, Ir y O se representan con esferas de color gris, marrón, azul y rojo respectivamente.

caso de los isómeros 1, 2 y 4, siendo al revés para el resto de los isómeros. Asimismo, la energía de adsorción de oxígeno molecular en los cúmulos dopados con plata, siempre es menor comparada con la de los cúmulos dopados con cobre o los cúmulos de oro puros. La tendencia que se observa en la energía de adsorción en los cúmulos dopados es $E_{\text{ads}}(Au_{12}Ir) > E_{\text{ads}}(Au_{12}Cu) > E_{\text{ads}}(Au_{12}Ag)$ y además, respecto a los cúmulos de oro puros $E_{\text{ads}}(Au_{12}Ir) > E_{\text{ads}}(Au_{13}) > E_{\text{ads}}(Au_{12}Ag)$.

TABLA 4.3: Energía de adsorción E_{ads} en eV de la molécula de O_2 en los cúmulos más estables de $Au_{12}X$ y Au_{13}

	$Au_{12}Ag$	$Au_{12}Cu$	$Au_{12}Ir$	$Au_{13-\alpha}$
Isómero-1	0.379	0.781	1.493	(1) 0.786 (2) 0.302 (3) 0.934
Isómero-2	0.470	0.763	1.744	(1) 0.575 (2) 0.695
Isómero-3	0.571	0.700	1.494	(1) 0.740 (2) 0.705
Isómero-4	0.710	0.851	1.569	(1) 0.743 (2) 0.540
Isómero-5	0.840	1.024	1.397	(1) 1.199 (2) 1.046
Isómero-6	0.753	1.094	1.598	(1) 1.246
Isómero-BBP	0.570	0.973	1.435	(1) 0.819 (2) 0.996

TABLA 4.4: Distancia de enlace en Å de la molécula de O₂ adsorbida en los cúmulos más estables de Au₁₂X y Au₁₃

	Au ₁₂ Ag	Au ₁₂ Cu	Au ₁₂ Ir	Au ₁₃ -α
Isómero-1	1.298	1.308	1.352	(1) 1.312 (2) 1.290 (3) 1.323
Isómero-2	1.302	1.325	1.357	(1) 1.304 (2) 1.317
Isómero-3	1.318	1.326	1.352	(1) 1.319 (2) 1.321
Isómero-4	1.296	1.329	1.333	(1) 1.319 (2) 1.294
Isómero-5	1.299	1.334	1.357	(1) 1.315 (2) 1.318
Isómero-6	1.295	1.314	1.333	(1) 1.316
Isómero-BBP	1.293	1.322	1.365	(1) 1.328 (2) 1.313

TABLA 4.5: Exceso de carga Δq y Δq^* en e en la molécula de O₂ y en el sistema molécula-átomo dopante en los cúmulos más estables de Au₁₂X y Au₁₃.

	Au ₁₂ Ag		Au ₁₂ Cu		Au ₁₂ Ir		Au ₁₃ -α
	Δq	Δq^*	Δq	Δq^*	Δq	Δq^*	Δq
Isómero-1	0.1128	0.0595	0.0931	0.1230	0.0852	0.2086	(1) 0.0774 (2) 0.1315 (3) 0.1764
Isómero-2	0.1364	0.0233	0.1315	0.1317	0.1179	0.2632	(1) 0.1079 (2) 0.1412
Isómero-3	0.1429	0.0526	0.1476	0.1662	0.0849	0.2092	(1) 0.1609 (2) 0.1754
Isómero-4	0.1044	0.0291	0.1536	0.1385	0.0920	0.3078	(1) 0.1552 (2) 0.0629
Isómero-5	0.1151	0.0203	0.1757	0.1550	0.1178	0.2629	(1) 0.1525 (2) 0.1573
Isómero-6	0.0953	0.0346	0.1258	0.2081	0.0918	0.3068	(1) 0.1521
Isómero-BBP	0.0834	0.0161	0.1317	0.1159	0.1108	0.3147	(1) 0.1822 (2) 0.1182

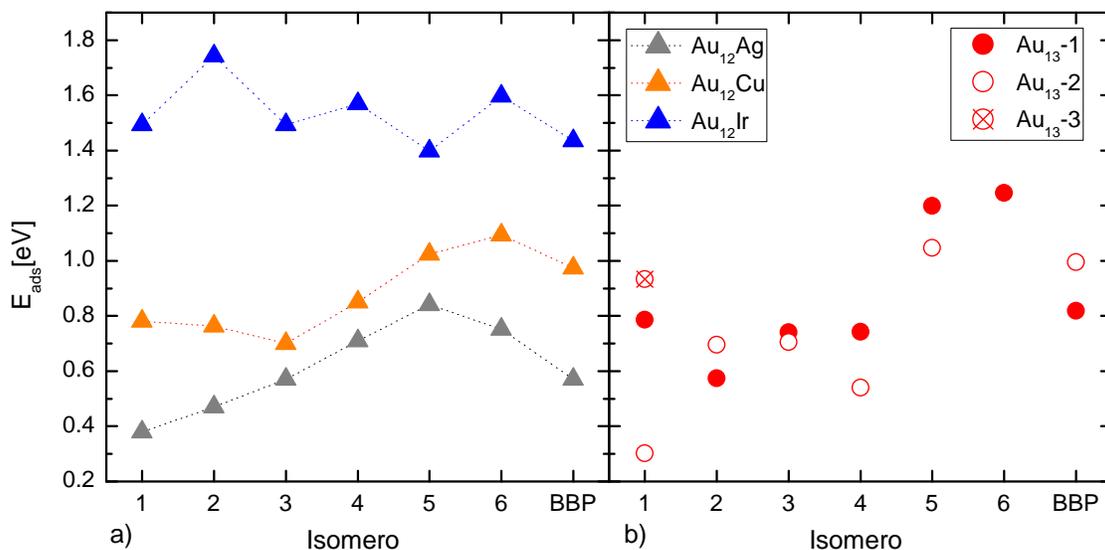


FIGURA 4.5: Energía de adsorción en eV de la molécula de O_2 en los cúmulos de a) $Au_{12}X$ y b) $Au_{13-\alpha}$.

Las gráficas superiores de la figura 4.6 muestran la distancia del enlace O-O para cada una de las estructuras de Au_{13} (b) así como los cúmulos resultantes del dopaje para cada isómero (a); en éstas se observa, en primer lugar, que la distancia del enlace aumenta con respecto al valor calculado para la molécula de oxígeno aislada (1.215\AA) en todos los casos sin importar la geometría o composición de los cúmulos; además se observa un comportamiento similar al de la energía de adsorción, en el caso de los cúmulos de $Au_{12}Ir$, la distancia O-O es mayor que en el caso de los cúmulos de oro puros o los del tipo $Au_{12}Cu$ o $Au_{12}Ag$ siendo, con excepción del isómero 6, la tendencia $d_{O-O}(Au_{12}Ir) > d_{O-O}(Au_{12}Cu) > d_{O-O}(Au_{13}) > d_{O-O}(Au_{12}Ag)$. Por otro lado, las gráficas intermedias de la figura 4.6 indican que hay una transferencia de carga Δq de los cúmulos (dopados o puros) hacia la molécula de oxígeno, sin embargo, para el caso de los cúmulos con impureza, ésta va contraria a lo que ocurre con la distancia O-O, siendo menor en la mayoría de los casos para los cúmulos del tipo $Au_{12}Ir$. Finalmente, la gráfica inferior de la figura 4.6 (a) muestra que existe una transferencia de carga del cúmulo al sistema átomo de impureza-molécula de oxígeno en donde el comportamiento del valor de carga tiene la misma tendencia que la distancia del enlace O-O, esto es $\Delta q^*(Au_{12}Ir) > \Delta q^*(Au_{12}Cu) > \Delta q^*(Au_{12}Ag)$.

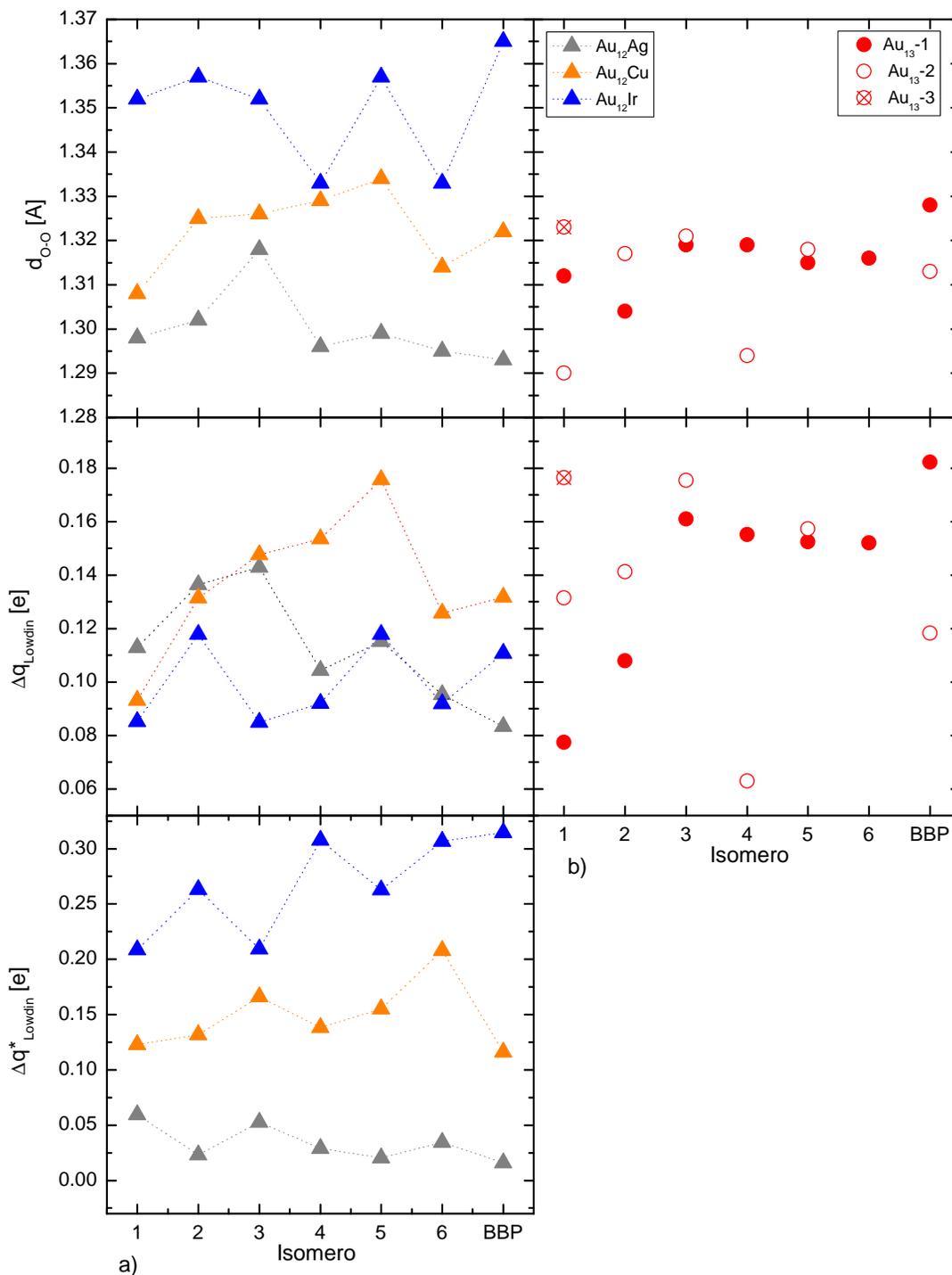


FIGURA 4.6: Distancia de enlace (d_{O-O}) en Å, exceso de carga $\Delta(q)$ y exceso de carga $\Delta(q)^*$ en e de la molécula de O_2 adsorbida en los cúmulos más estables de (a) $Au_{12}X$ y (b) $Au_{13-\alpha}$.

4.1.4. Disociación de O₂

Estudiamos el efecto que tiene el introducir una impureza de un metal de transición en los cúmulos de oro en la disociación de la molécula de oxígeno. Para ello seleccionamos los cúmulos dopados con Ag, Cu e Ir correspondientes al Isómero-1 de Au₁₃ (el cual resultó ser el más estable energéticamente a este nivel de teoría) que se muestran en la figura 4.2. Las estructuras de Au₁₂Ag, Au₁₂Cu, Au₁₂Ir y el Isómero-1 de Au₁₃, así como la energía de amarre por átomo (E_b) calculada con la ecuación (4.3) se muestran en la figura 4.7.

$$E_b = \frac{12E(\text{Au}) + E(\text{X}) - E(\text{Au}_{12}\text{M})}{13}, \quad (4.3)$$

De la figura 4.7 notamos que el dopaje del cúmulo de Au₁₃ con un átomo de Ag disminuye la energía de amarre E_b mientras que el dopaje con Cu o Ir la incrementa. Además, la sustitución de un átomo de oro por uno de cobre o plata no distorsiona de manera significativa la estructura del cúmulo de oro, esto se atribuye a la configuración electrónica pues Au, Ag y Cu se encuentran en el mismo grupo de la tabla periódica (contienen 10 electrones en el orbital d y un sólo electrón en orbital s del último nivel de energía ocupado); por el contrario el dopaje con iridio (que contiene 7 electrones en el orbital d y 2 electrones en el orbital s) cambia la geometría del cúmulo original.

A continuación se calcularon las barreras energéticas para la disociación de la molécula de O₂ en los cúmulos de la figura 4.7 que corresponden al Isómero-1 y lo mismo calculamos para el Isómero-2 (Figura 4.2). Para ello se realizó una búsqueda del estado de transición de esta reacción mediante el método NEB (Nudged Elastic Band) utilizando la versión que incluye CI (Climbing Image) implementada en el código QUANTUM ESPRESSO. Este método requiere conocer las configuraciones inicial y final del proceso.

Las configuraciones iniciales están dadas por los complejos Au₁₂XO₂ (con X = Ag, Cu, Ir o Au) determinados en la sección anterior (ver figura 4.3). Se muestran nuevamente en las figuras 4.8 (Isómero-1) y 4.9 (Isómero-2); en éstas se ha incluido la energía de adsorción de la molécula de oxígeno (E_{ads}), el exceso de carga electrónica en el O₂ (Δq) y en el sistema compuesto por la molécula y el

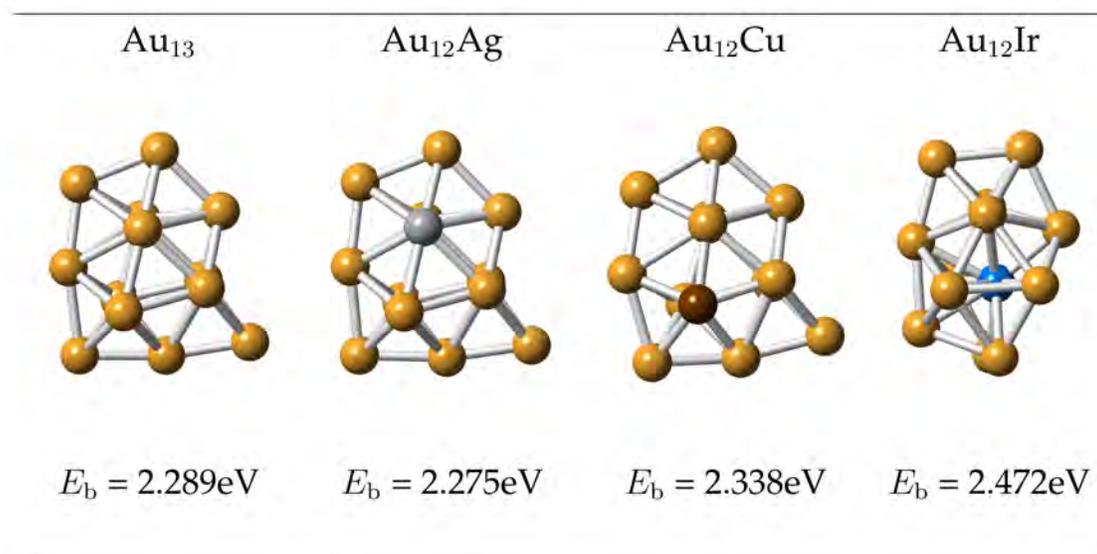


FIGURA 4.7: Estructuras de menor energía de Au_{13} , Au_{12}Ag , Au_{12}Cu y Au_{12}Ir .

átomo impureza (Δq^*) y la distancia del enlace O-O ($d_{\text{O-O}}$).

De la primera fila de la figura 4.8 observamos que la molécula de oxígeno en todos los casos se enlaza en una configuración tipo *grapa* a dos átomos del cúmulo en donde uno de ellos es la impureza. Además, como ya se mencionó en la sección anterior, la energía de adsorción del O_2 presenta el siguiente orden: $E_{\text{ads}}(\text{Au}_{12}\text{Ag}) < E_{\text{ads}}(\text{Au}_{12}\text{Cu}) < E_{\text{ads}}(\text{Au}_{12}\text{Ir})$. En todos los casos hay una transferencia de carga electrónica del cúmulo hacia la molécula lo que incrementa la distancia del enlace O-O, siendo mayor (alrededor de 1.3\AA) comparada con el de la molécula aislada (1.215\AA). En el caso de los cúmulos dopados, el cálculo del exceso de carga en la molécula (Δq) indica que esta cantidad disminuye mientras que la distancia del enlace O-O aumenta. Por el contrario, el exceso de carga en el sistema átomo impureza-molécula (Δq^*) incrementa con el aumento de la distancia del enlace en la molécula de O_2 . Las mismas observaciones aplican para la figura 4.9.

En la segunda fila de la figura 4.8 se muestran tres configuraciones de oxígeno molecular adsorbido en diferentes sitios del isómero 1 de Au_{13} . Estos sitios de adsorción corresponden al sitio equivalente donde se encuentra el átomo de

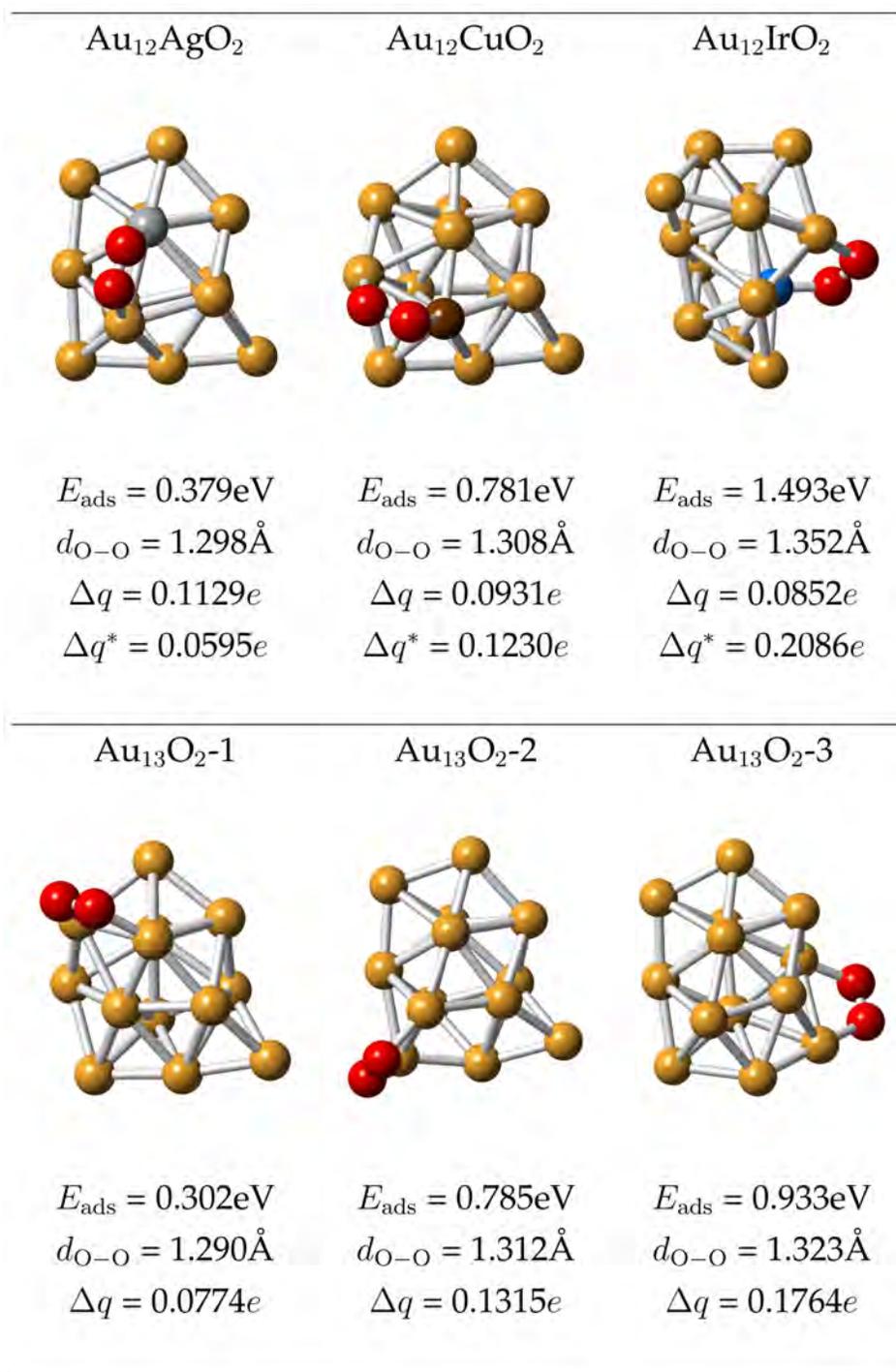


FIGURA 4.8: Isómero-1. Estructuras de menor energía de los cúmulos $Au_{12}AgO_2$, $Au_{12}CuO_2$, $Au_{12}IrO_2$ y $Au_{13}O_2$ donde se indican las energías de adsorción de la molécula de O_2 (E_{ads}), el exceso de carga electrónica (Δq) en la molécula de O_2 y en el sistema molécula-átomo dopante (Δq^*) y la distancia del enlace O-O (d_{O-O}). e denota la carga de un electrón.

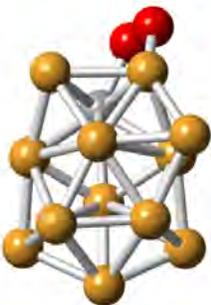
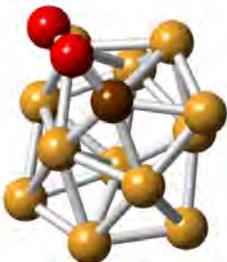
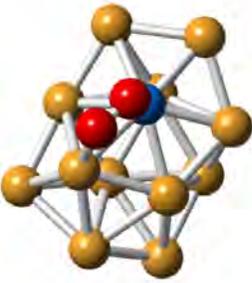
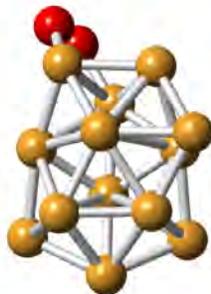
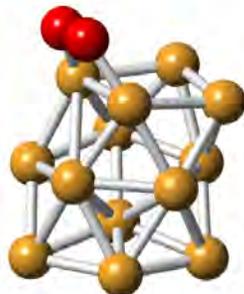
$\text{Au}_{12}\text{AgO}_2$	$\text{Au}_{12}\text{CuO}_2$	$\text{Au}_{12}\text{IrO}_2$
		
$E_{\text{ads}} = 0.470\text{eV}$	$E_{\text{ads}} = 0.763\text{eV}$	$E_{\text{ads}} = 1.744\text{eV}$
$d_{\text{O-O}} = 1.302\text{\AA}$	$d_{\text{O-O}} = 1.325\text{\AA}$	$d_{\text{O-O}} = 1.357\text{\AA}$
$\Delta q = 0.1364e$	$\Delta q = 0.1315e$	$\Delta q = 0.1179e$
$\Delta q^* = 0.0233e$	$\Delta q^* = 0.1317e$	$\Delta q^* = 0.2632e$
$\text{Au}_{13}\text{O}_2\text{-1}$	$\text{Au}_{13}\text{O}_2\text{-2}$	
		
$E_{\text{ads}} = 0.575\text{eV}$	$E_{\text{ads}} = 0.695\text{eV}$	
$d_{\text{O-O}} = 1.304\text{\AA}$	$d_{\text{O-O}} = 1.317\text{\AA}$	
$\Delta q = 0.1079e$	$\Delta q = 0.1412e$	

FIGURA 4.9: Isómero-2. Estructuras de menor energía de los cúmulos $\text{Au}_{12}\text{AgO}_2$, $\text{Au}_{12}\text{CuO}_2$, $\text{Au}_{12}\text{IrO}_2$ y Au_{13}O_2 donde se indican las energías de adsorción de la molécula de O_2 (E_{ads}), el exceso de carga electrónica (Δq) en la molécula de O_2 y en el sistema molécula-átomo dopante (Δq^*) y la distancia del enlace O-O ($d_{\text{O-O}}$). e denota la carga de un electrón.

impureza de Ag, Cu e Ir mostrados en la fila superior de la figura. Una comparación vertical muestra que el dopaje con un átomo de iridio incrementa en un 60 % la energía de adsorción del O_2 mientras que la plata lo hace en un 25 % y el cobre la cambia en un 0.5 %. En el caso de la figura 4.9 observamos que en el caso de los isómeros $Au_{12}Cu$ y $Au_{12}Ir$, el sitio de la impureza es el mismo, por lo que sólo obtuvimos para comparación dos sitios diferentes de adsorción en el isómero 2 de Au_{13} . En el caso del cúmulo con impureza de Ag la energía de adsorción disminuye en un 18 % mientras que con impureza de Cu o Ir aumenta en un 9 % y 150 % respectivamente.

Para obtener la configuración final de cada proceso se generaron en promedio 8 estructuras para cada composición de cúmulo las cuales fueron relajadas con DFT-GGA y seleccionamos las configuraciones más estables y geométricamente accesibles. Los cálculos de (NEB-CI) se realizaron utilizando 7 imágenes entre la configuración inicial y la final con una tolerancia en la norma de la fuerza ortogonal a la trayectoria de $0.05 \text{ eV}/\text{Å}$; las imágenes se obtienen por interpolación de las coordenadas entre las geometrías inicial y final. La figura 4.10 (a-c) muestra las barreras energéticas de la disociación de O_2 calculadas para los isómeros $Au_{12}Ag$, $Au_{12}Cu$ y $Au_{12}Ir$ en donde se aprecian los estados inicial, de transición y final. La figura 4.10 (a'-c') muestra las barreras para la disociación de O_2 en el cúmulo de Au_{13} , en donde el estado inicial que se considera es el mismo sitio de adsorción que se muestra en la contraparte dopada mostrada en la izquierda. Observamos que en el caso de los cúmulos dopados con Ag o Cu el estado final (en donde la molécula de oxígeno se encuentra disociada) más estable encontrado corresponde a una geometría análoga a la del cúmulo de oro puro. En el caso del cúmulo dopado con Ir, no hay una analogía entre la geometría del estado final con la del cúmulo de oro puro. Por otro lado, en los casos (a), (b) y (a') de la figura 4.10 no hay un cambio apreciable en la geometría de los cúmulos entre el estado inicial y el estado final. En el caso de la figura (b') la estructura del cúmulo cambia ligeramente aunque los átomos conservan el mismo número de coordinación. Finalmente, de las figuras (c) y (c') se aprecia que las geometrías finales de los cúmulos difieren de la inicial, en donde la geometría final del cúmulo de Au_{13} (figura (c')) presenta mayor simetría (C_{2v}) que el isómero 1 (C_1).

Para los 3 casos de disociación de O_2 estudiados en el cúmulo de Au_{13} notamos que la energía de activación es de alrededor de 2eV y ésta cambia ligeramente entre los diferentes sitios en donde ocurre la reacción. Cabe mencionar que esta energía de activación es del mismo orden de magnitud que la reportada para los aniones de los cúmulos de Au_5 . [85] La sustitución de un átomo de oro por uno de plata, cobre o iridio disminuye estas energías; para el caso de los cúmulos de $Au_{12}Ag$ y $Au_{12}Cu$ la energía de activación es similar (alrededor de 1eV) mientras que para el cúmulo de $Au_{12}Ir$ ésta es menor (0.84eV). Observamos que el orden de las energías de activación corresponde con el orden en el tamaño del enlace O-O de la molécula: a mayor d_{O-O} en el estado inicial del complejo $Au_{12}XO_2$ corresponde una menor energía de activación E_{act} .

De igual manera, la figura 4.11 (a-c) muestra las barreras energéticas para la disociación de O_2 en los isómeros de menor energía del tipo $Au_{12}X$ obtenidos a partir del dopaje del isómero 2 de Au_{13} , en donde se aprecian las configuraciones inicial, de transición y final. Asimismo la figura 4.11 (a'-b') muestra las barreras de disociación de oxígeno molecular en el Isómero 2 de Au_{13} . La configuración inicial de la reacción mostrada en 4.11 (a') corresponde al sitio de adsorción mostrado en la figura 4.11 (a) mientras que la configuración inicial de la figura 4.11 (b') considera el mismo sitio de adsorción que se muestra en las figuras 4.11 (b) y 4.11 (c). Observamos que se mantiene la tendencia del caso de la figura 4.10: en el caso del cúmulo de Au_{13} , la energía de activación es de alrededor de 2eV y ésta disminuye en al menos 1eV al sustituir un átomo de oro por uno de Ag, Cu o Ir.

El análisis de la densidad de estados electrónicos local (LDOS) de los cúmulos del tipo $Au_{12}X$ indica, en los casos estudiados, que si los estados electrónicos del átomo de impureza (Ag, Cu o Ir) contribuyen a la densidad de estados total (DOS) alrededor de la energía de Fermi entonces pueden promover la interacción del cúmulo con los estados antienlace de la molécula de oxígeno. El incremento de la población de estos estados electrónicos en la interacción del cúmulo con la molécula conlleva a un debilitamiento (o activación) del enlace O-O, esto lo indica el exceso de carga en la molécula adsorbida. La figura 4.12 muestra la densidad de estados de los isómeros (a) Au_{13} , (b) $Au_{12}Ag$, (c) $Au_{12}Cu$ y (d) $Au_{12}Ir$ proyectada en los átomos de oro (línea negra) y sobre el correspondiente

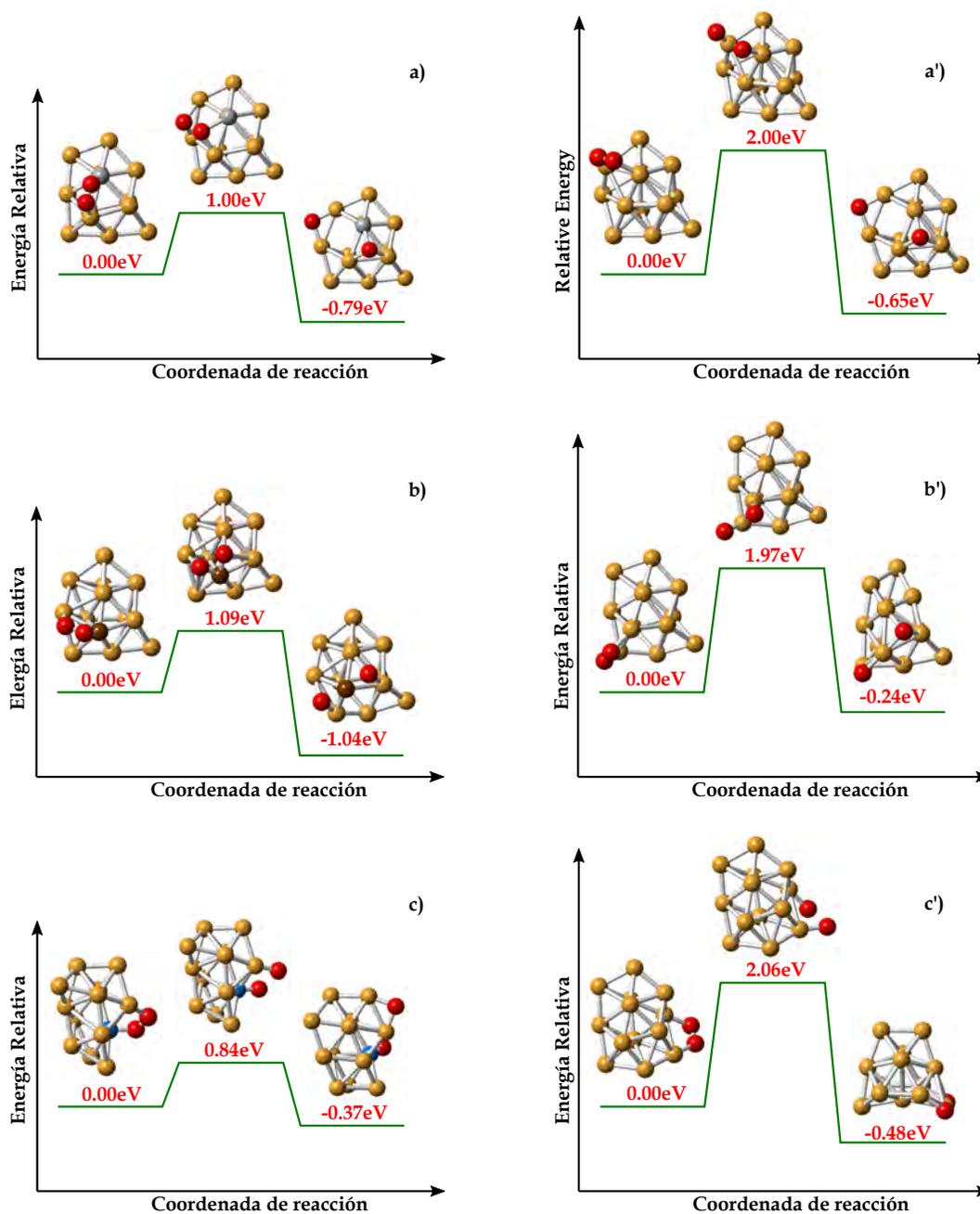


FIGURA 4.10: Barreras de energía de activación para la disociación de O_2 en (a) $Au_{12}Ag$, (b) $Au_{12}Cu$ y (c) $Au_{12}Ir$ junto con las geometrías inicial, de transición y final. Figuras (a'), (b') y (c') muestran las barreras de energía de activación para la disociación de O_2 en el Isómero 1 del cúmulo de Au_{13} donde el estado inicial corresponde a los nombrados $Au_{13}O_2-1$, $Au_{13}O_2-2$ y $Au_{13}O_2-3$ en la tabla 4.8.

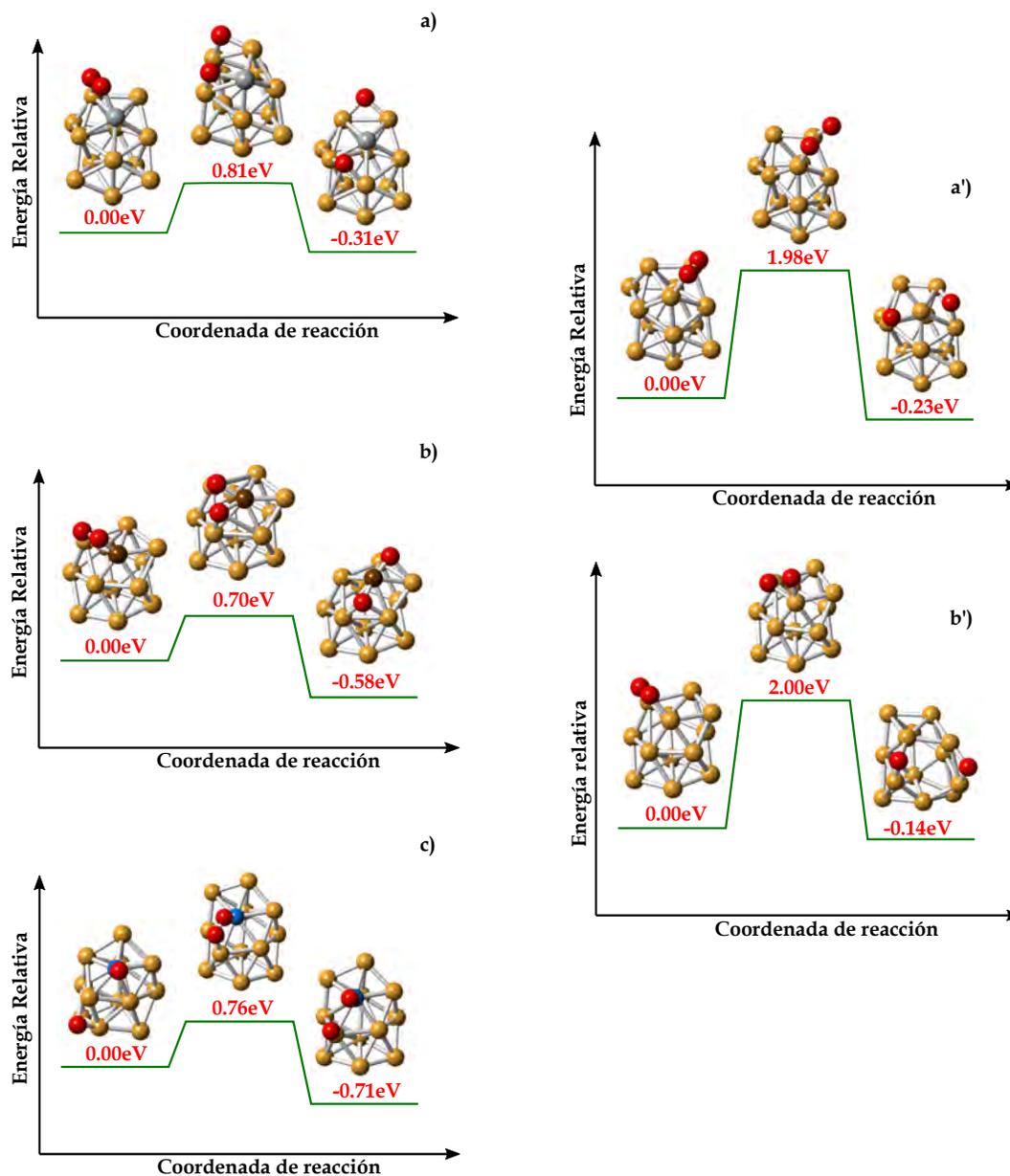


FIGURA 4.11: Barreras de energía de activación para la disociación de O₂ en (a)Au₁₂Ag, (b)Au₁₂Cu y (c)Au₁₂Ir junto con las geometrías inicial, de transición y final. Figuras (a') y (b') muestran las barreras de energía de activación para la disociación de O₂ en el Isómero 2 del cúmulo de Au₁₃ donde el estado inicial corresponde a los nombrados Au₁₃O₂-1 y Au₁₃O₂-2 en la tabla 4.9.

átomo de impureza (línea azul). En las gráficas se indica con una línea punteada vertical la posición del último orbital molecular ocupado (HOMO) de cada cúmulo. Observamos que hay una fuerte hibridación entre los estados electrónicos de los átomos de oro con los del átomo de impureza en el caso del cúmulo de $Au_{12}Ir$. Asimismo, en la gráfica 4.12 (b) se observa que la sustitución de un átomo de Au por uno de Ag prácticamente no altera el espectro electrónico del cúmulo de Au_{13} mientras que la sustitución de un átomo de Au por uno de Cu cambia la densidad de estados del cúmulo de oro a pesar de que éste y el cúmulo con impureza de Cu presentan casi la misma estructura (gráfica 4.12 (c)). Finalmente el espectro electrónico del cúmulo de $Au_{12}Ir$ es diferente al del cúmulo de Au_{13} debido a que los cúmulos presentan tanto diferente geometría como composición (ver figura 4.12 (d)). Además cabe mencionar que en este último caso, la contribución relativa de los estados del átomo de Ir a la densidad de estados alrededor del HOMO es mucho mayor que la de los átomos de Au y por tanto es de esperarse que este cúmulo tenga una interacción mayor con la molécula de oxígeno que el cúmulo de Au_{13} original.

La gráfica 4.13 muestra la densidad de estados electrónicos proyectada (PDOS) de los complejos del tipo $Au_{12}XO_2$ (con $X = Ag, Cu$ o Ir) y $Au_{13}O_{2-\alpha}$ ($\alpha=1,2,3$) mostrados en la figura 4.8. La línea negra corresponde a los estados d de los átomos de Au, la línea azul a los estados d de la impureza X y la línea roja a los estados p de los átomos de oxígeno. Observamos que cuando la molécula de oxígeno se adsorbe en los cúmulos, aparece una amplia y fuerte hibridación entre los orbitales de antienlace (π^*) de O_2 y los orbitales d del cúmulo. Calculamos los rangos de energía en donde se hibridizan los orbitales de antienlace (π^*) con los orbitales d del cúmulo, estos valores se obtienen analizando dónde la integral acumulada de la PDOS de la molécula de O_2 alcanza el valor de 10 electrones, la población de electrones restante ocupa los estados correspondientes a los orbitales π^* hibridizados. En el caso de los cúmulos de $Au_{12}Ag$ (4.13 a), $Au_{12}Cu$ (4.13 b) y $Au_{12}Ir$ (4.13 c) dicha hibridación se da en los intervalos de 1.95eV, 2.17eV y 2.52eV por debajo del HOMO respectivamente. Asimismo, para los tres casos de sitio de adsorción en los complejos del tipo $Au_{13}O_{2-\alpha}$ los intervalos donde existe una fuerte hibridación entre los orbitales π^* y los estados d del oro son 2.27eV para $\alpha=1$, 2.26 para $\alpha=2$ y 2.16 para $\alpha=3$. por debajo del HOMO. La contribución relativa de los estados d de la impureza de Ag a la

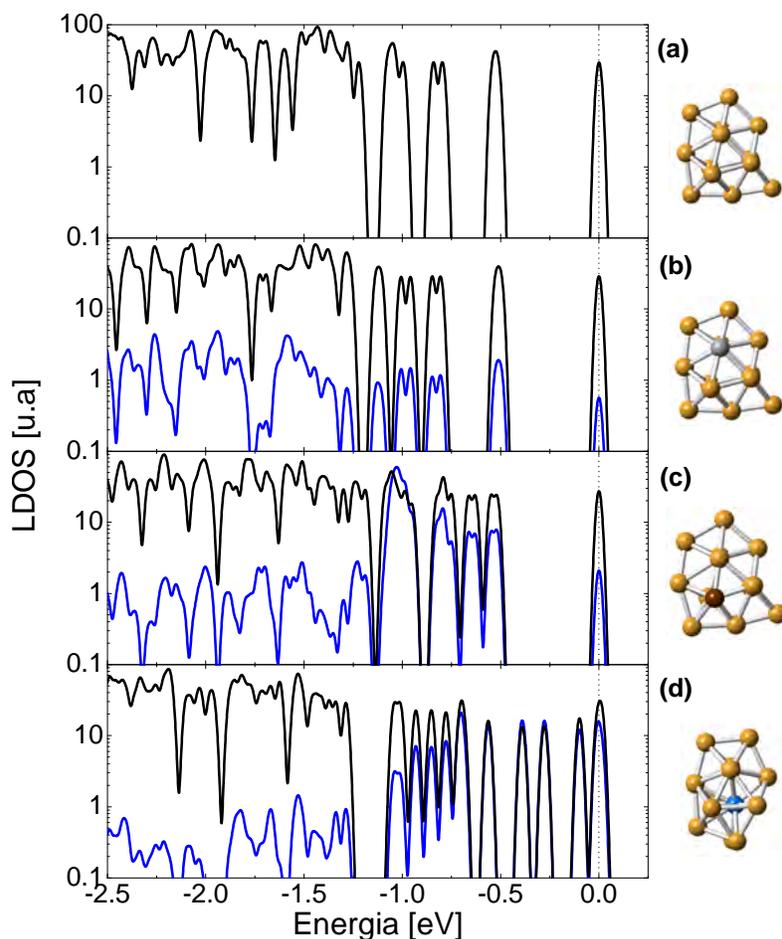


FIGURA 4.12: Densidad de estados electrónicos local (LDOS) de los isómeros de (a) Au_{13} , (b) Au_{12}Ag , (c) Au_{12}Cu y (d) Au_{12}Ir mostrados en la figura 4.2. La línea azul corresponde a la densidad de estados proyectada en el átomo de Ag, Cu o Ir mientras que la negra a la proyectada en los átomos de Au. El último orbital molecular ocupado de cada sistema a sido recorrido al cero de la gráfica y se indica con una línea vertical punteada. Se ha usado escala logarítmica para mayor claridad de las gráficas presentadas.

densidad de estados (DOS) en el HOMO en el complejo Au₁₂AgO₂ es similar a la contribución de los estados *d* del oro y menor a la de los estados *p* del oxígeno; por otro lado, la contribución relativa de los estados *d* del átomo de Cu al HOMO en el complejo Au₁₂CuO₂ es mayor que la de los estados *d* de los átomos de Au y la de los estados *p* del oxígeno; finalmente, en el complejo Au₁₂IrO₂ la contribución relativa de los estados *d* de la impureza de Ir a la DOS en el HOMO es mucho mayor que la contribución de los estados *d* de los átomos de Au y de los estados *p* de O. Además, aunque no se muestra en la figura 4.13, cabe mencionar que en todos los sistemas mostrados, la contribución de los orbitales tipo *s* a la DOS en el HOMO de los átomos de oro es similar a la de los orbitales tipo *d*.

Calculamos la integral acumulada hasta el HOMO de los estados del átomo impureza X y de los estados de oro proyectados en los orbitales *d* de los cúmulos antes y después de la adsorción de la molécula de oxígeno para cada uno de los sistemas que se muestran en la figura 4.8 (Isómero-1) y para los mostrados en la figura 4.9 (Isómero-2). La diferencia entre las integrales correspondientes a las configuraciones antes y después de la adsorción (δq_X^d para el átomo X y δq_{Au}^d para los átomos de Au) indica que hay una donación de electrones de los orbitales *d* del cúmulo a los orbitales π^* de antienlace de la molécula de O₂. Un análisis similar de la proyección de la DOS en los orbitales *s* muestra que hay una transferencia menor de electrones de estos orbitales de la molécula de oxígeno al cúmulo. Los resultados de la transferencia de electrones de orbitales tipo *d* del cúmulo hacia la molécula para cada complejo se muestran en la tabla 4.6; en ésta se observa que la transferencia electrónica de los orbitales *d* del átomo X, con X = Ag, Cu o Ir (δq_X^d) al O₂ siempre es mayor que la correspondiente donación de electrones por átomo de los orbitales *d* de los átomos de Au (δq_{Au}^d) para todos los complejos estudiados. Más aún, esta donación de electrones de los átomos metálicos a la molécula de O₂ satisfacen: $\delta q_{Au}^d < \delta q_{Ag}^d < \delta q_{Cu}^d < \delta q_{Ir}^d$; en donde δq_{Au}^d es la transferencia promedio, de los átomos de Au del cúmulo a la molécula.

La tabla 4.6 resume los principales resultados obtenidos en esta tesis para los isómeros 1 y 2 de Au₁₃, que son los de menor energía, y sus correspondientes complejos Au₁₂X obtenidos por sustitución de los átomos de oro. Los resultados de esta tesis se encuentran publicados en *The European Physical Journal D*. [86]

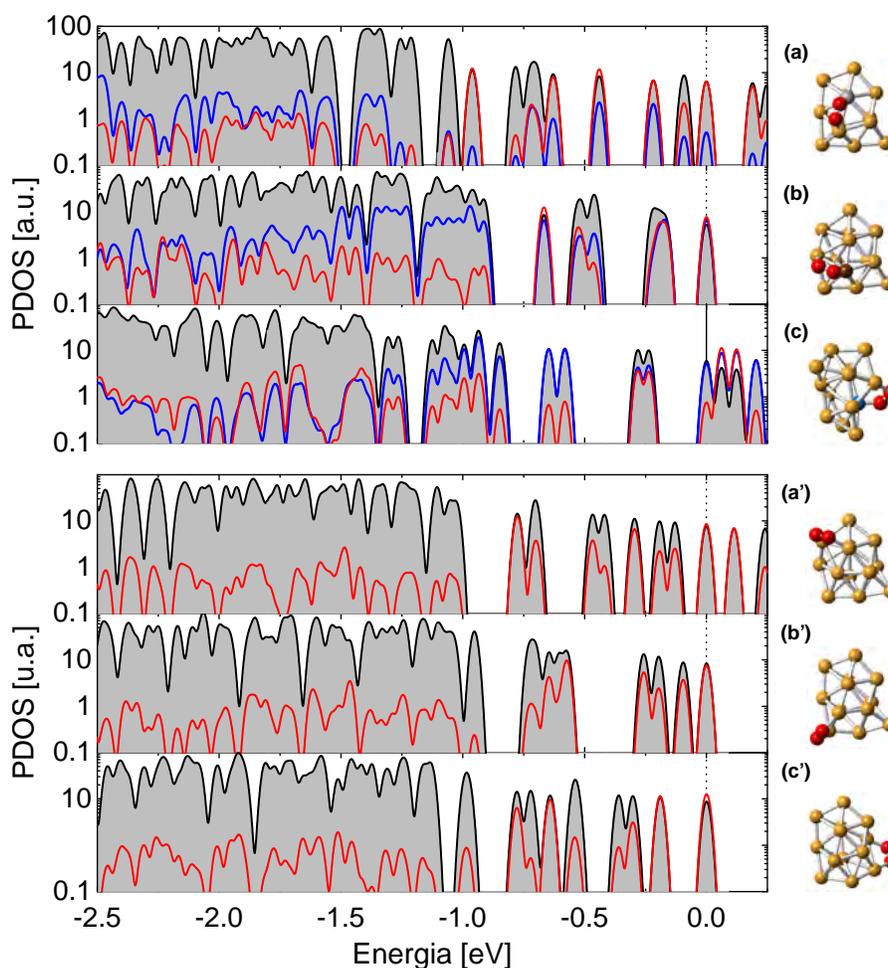


FIGURA 4.13: Densidades de estados electrónicos proyectadas (PDOS) de $\text{Au}_{12}\text{XO}_2$ con (a) $\text{X}=\text{Ag}$, (b) $\text{X}=\text{Cu}$, (c) $\text{X}=\text{Ir}$, junto con aquellas correspondientes a Au_{13}O_2 (siendo Au_{13} el isómero 1), en las configuraciones (a') 1, (b') 2 y (c') 3. Las líneas negras, azules y rojas corresponden a las PDOS de los estados d de los átomos de oro, los estados d del átomo X y los estados p de los átomos de oxígeno, respectivamente. El último orbital molecular ocupado de cada sistema ha sido recorrido al cero de la gráfica y se indica con una línea vertical punteada. Para mayor claridad se ha sombreado el área bajo cada curva negra y se ha usado escala logarítmica en los ejes verticales.

TABLA 4.6: Energías de adsorción de O₂ (E_{ads}), barreras de activación (E_{act}), distancias O-O de enlace ($d_{\text{O-O}}$) y exceso de carga electrónica (Δq) en la molécula de O₂ o en el sistema compuesto por la molécula y el átomo dopante (Δq^*) para los cúmulos estudiados de Au₁₂XO₂, con X = Ag, Cu, Ir o Au.

	E_{ads} (eV)	E_{act} (eV)	$d_{\text{O-O}}$ (Å)	Δq (e)	Δq^* (e)	δq_{Au}^d	δq_X^d
Isómero-1							
Au ₁₂ Ag	0.379	1.00	1.298	0.1129	0.0534	0.013	0.042
Au ₁₂ Cu	0.781	1.09	1.308	0.0931	0.1230	0.011	0.110
Au ₁₂ Ir	1.493	0.84	1.352	0.0852	0.2086	0.022	0.196
Au ₁₃ -1	0.302	2.00	1.290	0.0774		0.023	
Au ₁₃ -2	0.785	1.97	1.312	0.1315		0.023	
Au ₁₃ -3	0.933	2.06	1.323	0.1764		0.021	
Isómero-2							
Au ₁₂ Ag	0.470	0.81	1.302	0.1364	0.0233	0.010	0.032
Au ₁₂ Cu	0.763	0.70	1.325	0.1315	0.1317	0.019	0.079
Au ₁₂ Ir	1.744	0.76	1.357	0.1179	0.2632	0.016	0.118
Au ₁₃ -1	0.575	1.98	1.304	0.1079		0.027	
Au ₁₃ -2	0.695	2.00	1.317	0.1412		0.023	

Finalmente cabe mencionar que, aunque los cálculos presentados en esta tesis fueron realizados a cero Kelvin, estos sugieren que cuando la temperatura sea diferente de cero, la disociación del O₂ en un cúmulo dado ocurrirá de manera favorable en comparación con la desorción de dicha molécula en el caso en que $E_{\text{ads}} > E_{\text{act}}$. De la tabla 4.6 se observa que esto ocurriría para los cúmulos de oro dopados con iridio. El cálculo riguroso de los caminos de reacción más favorables a temperatura diferente de cero requiere la estimación de la energía libre de Gibbs del sistema cúmulo-oxígeno en cada paso de la reacción.

Capítulo 5

Conclusiones

En esta tesis se realizó un estudio de las propiedades electrónicas y estructurales de cúmulos de Au_{13} y cúmulos con impurezas del tipo Au_{12}X con ($\text{X}=\text{Cu}$, Ag e Ir), usando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) en la aproximación del gradiente generalizado (GGA). Asimismo, puesto que la reducción de oxígeno molecular es un paso determinante en muchas reacciones catalíticas (en particular en la oxidación de CO), se estudió la adsorción de una molécula de oxígeno en los cúmulos de Au_{13} y Au_{12}X y se calcularon las barreras de disociación de dicha molécula mediante el método CI-NEB ("Climbing Image-Nudged Elastic Band").

El isómero de menor energía de Au_{13} encontrado usando el potencial semiempírico de Gupta junto con una búsqueda global, basada en algoritmos genéticos, y reoptimizado al nivel de teoría DFT-GGA, es una estructura tridimensional (3D) amorfa. Esta coincide con aquella reportada en otros estudios recientes como la estructura más estable 3D de Au_{13} . [51, 54]

El dopaje del cúmulo Au_{13} más estable con un átomo de cobre, plata o iridio conlleva un cambio estructural del mismo, siendo el iridio el átomo que tiende a distorsionar mayormente la geometría, mientras que el cobre y la plata la distorsionan poco. Respecto al espectro electrónico de los cúmulos Au_{12}X con ($\text{X}=\text{Cu}$, Ag e Ir) analizados, la sustitución de un átomo de Au por uno de Ag prácticamente mantiene la densidad de estados electrónicos (DOS) del cúmulo original, la sustitución de un átomo de Au por uno de Cu cambia el espectro electrónico a pesar de que el cúmulo no cambia su geometría y finalmente el dopaje con un átomo de Ir cambia, como ya se mencionó, la estructura del cúmulo de oro original y el espectro electrónico.

Más aún, el estudio de la adsorción de una molécula de oxígeno en los cúmulos más estables de Au_{13} , así como en los correspondientes cúmulos con impurezas $Au_{12}X$, revela que el dopaje con plata tiende a disminuir la energía de adsorción de la molécula con respecto a los cúmulos de oro puros, mientras que la sustitución de un átomo de oro con uno de cobre o iridio tienden a aumentarla, siendo mayor la energía de adsorción en los cúmulos de $Au_{12}Ir$ sin importar la geometría. Además, en general, la energía de adsorción del O_2 en los cúmulos de Au_{13} depende del sitio de adsorción en el cúmulo. En todos los casos, tanto en los cúmulos de Au_{13} como en los cúmulos de $Au_{12}X$, hay una transferencia de carga electrónica del cúmulo hacia la molécula, lo cual conlleva la activación de la misma resultando en un aumento en la distancia del enlace O-O. Cabe mencionar que el análisis poblacional de Löwdin en la molécula de oxígeno adsorbida en los cúmulos con impureza indica que a menor transferencia o exceso de carga electrónica, mayor es el tamaño del enlace O-O; sin embargo, considerando también al átomo de impureza en el análisis poblacional, se recupera la tendencia en donde a un mayor exceso de carga electrónica en la molécula junto con la impureza le corresponde un tamaño de enlace O-O mayor. Para el caso de los cúmulos de oro puros, a mayor transferencia de carga electrónica del cúmulo hacia la molécula de O_2 , mayor es la distancia del enlace O-O. Finalmente, la distancia de enlace O-O es mayor cuando los cúmulos de oro se dopan con un átomo de iridio que con uno de plata o uno de cobre.

El cálculo de las barreras energéticas de disociación de la molécula de oxígeno en los cúmulos de oro puros muestra que la barrera de activación en los cúmulos de Au_{13} es alrededor de 2eV sin importar la geometría de los cúmulos ni el sitio de adsorción, a pesar de que la energía de adsorción de la molécula de O_2 si puede depender de dicho sitio. Más aún, esta barrera disminuye en alrededor de 1eV cuando se sustituye un átomo de oro por uno de plata, cobre o iridio, nuevamente sin importar la geometría del cúmulo; siendo la energía de activación mayor para los cúmulos de $Au_{12}X$ ($X=Ag, Cu$) y menor para los cúmulos de $Au_{12}Ir$, donde la contribución relativa del átomo de Ir a la DOS en el HOMO es mayor que la correspondiente al Au o al O.

El análisis de la DOS muestra que cuando la molécula de O_2 es adsorbida en

el cúmulo $Au_{12}X$ ($X=Ag, Cu$ ó Ir), hay una transferencia mayor de electrones del orbital d del cúmulo a los estados de antienlace π^* del oxígeno y una transferencia menor de estos estados π^* a los orbitales s del cúmulo. Más aún, esta donación de electrones de los orbitales d del átomo X es mayor que la donación relativa de los átomos de oro en todos los casos estudiados.

Todo lo mencionado anteriormente sugiere que la adición de átomos de metales de transición a los cúmulos de Au puede mejorar su actividad catalítica en la reacción de oxidación de CO , independientemente del efecto que el sustrato pudiera tener en los cúmulos depositados. Además, aunque en este trabajo sólo se ha considerado el efecto de las impurezas en la energía de activación para la disociación del O_2 en cúmulos con un tamaño fijo, se espera que la tendencia observada para los valores de las barreras de activación no cambie con el tamaño de cúmulo dado que la disminución de dicha barrera puede atribuirse al átomo de impureza y, por lo tanto, es un fenómeno local. Sin embargo, el valor particular de dicha barrera sí podría depender del tamaño del cúmulo.

Los principales resultados de esta tesis se encuentran publicados en el artículo *Molecular oxygen adsorption and dissociation on $Au_{12}M$ clusters with $M = Cu, Ag$ or Ir .*[86]

Bibliografía

- [1] M. Haruta y col. «Novel Gold Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide at a Temperature far Below 0°C». En: *Chem. Lett.* 16.2 (1987), págs. 405-408. DOI: [10.1246/cl.1987.405](https://doi.org/10.1246/cl.1987.405).
- [2] M Haruta. «Size- and support- dependency in the catalysis of gold». En: *Catal. Today* 36.1 (1997), págs. 153 -166. DOI: [10.1016/S0920-5861\(96\)00208-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(96)00208-8).
- [3] R. L. Johnston. *Atomic and Molecular Clusters*. Master's Series in Physics and Astronomy. Taylor & Francis, 2002.
- [4] F. Baletto y R. Ferrando. «Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects». En: *Rev. Mod. Phys.* 77 (2005), págs. 371-423. DOI: [10.1103/RevModPhys.77.371](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.77.371).
- [5] R. Ferrando, J. Jellinek y R. L. Johnston. «Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles». En: *Chemical Reviews* 108.3 (2008), págs. 845-910. DOI: [10.1021/cr040090g](https://doi.org/10.1021/cr040090g).
- [6] H. Liu y E. Hernandez. «Structure and Stability of Nanoscale Bimetallic Clusters». En: *J. Nanosci. Nanotechnol.* 14.2 (2014), págs. 1533-1548. DOI: [10.1166/jnn.2014.9133](https://doi.org/10.1166/jnn.2014.9133).
- [7] J. H. Sinfelt. *Bimetallic catalysts: discoveries, concepts, and applications*. Exxon Monographs Series. Wiley, 1983.
- [8] M. P. Andrews y S. C. O'Brien. «Gas-phase 'molecular alloys' of bulk immiscible elements: iron-silver (Fe_xAg_y)». En: *J. Phys. Chem.* 96.21 (1992), págs. 8233-8241. DOI: [10.1021/j100200a007](https://doi.org/10.1021/j100200a007).
- [9] B. Hammer y J. K. Norskov. «Why gold is the noblest of all the metals». En: *Nature* 376.6537 (1995), págs. 238-240. DOI: [10.1038/376238a0](https://doi.org/10.1038/376238a0).
- [10] G.C. Bond, C. Louis y D.T. Thompson. *Catalysis by Gold*. Catalytic science series. Imperial College Press, 2006.

- [11] U. Heiz y U. Landman. *Nanocatalysis*. NanoScience and Technology. Springer-Verlag, 2007.
- [12] B. Yoon y col. «Charging Effects on Bonding and Catalyzed Oxidation of CO on Au₈ Clusters on MgO». En: *Science* 307 (2005), págs. 403-407. DOI: [10.1126/science.1104168](https://doi.org/10.1126/science.1104168).
- [13] D. Ricci y col. «Bonding Trends and Dimensionality Crossover of Gold Nanoclusters on Metal-Supported MgO Thin Films». En: *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006), pág. 036106. DOI: [10.1103/PhysRevLett.97.036106](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.036106).
- [14] M. M. Schubert y col. «CO Oxidation over Supported Gold Catalysts- 'Inert' and 'Active' Support Materials and Their Role for the Oxygen Supply during Reaction». En: *J. Catal.* 197.1 (2001), págs. 113 -122. DOI: [10.1006/jcat.2000.3069](https://doi.org/10.1006/jcat.2000.3069).
- [15] T. V. Choudhary y D. W. Goodman. «Oxidation Catalysis by Supported Gold Nano-Clusters». En: *Top. Catal.* 21 (2002), págs. 25-34. DOI: [10.1023/A:1020595713329](https://doi.org/10.1023/A:1020595713329).
- [16] A. Gómez-Cortés y col. «Au-Ir/TiO₂ Prepared by Deposition Precipitation with Urea: Improved Activity and Stability in CO Oxidation». En: *J. Phys. Chem. C* 113.22 (2009), págs. 9710-9720. DOI: [10.1021/jp810905n](https://doi.org/10.1021/jp810905n).
- [17] C. L. Bracey, P. R. Ellis y G. J. Hutchings. «Application of copper-gold alloys in catalysis: current status and future perspectives». En: *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009), págs. 2231-2243. DOI: [10.1039/B817729P](https://doi.org/10.1039/B817729P).
- [18] A. Sandoval y col. «Bimetallic Au-Ag/TiO₂ catalyst prepared by deposition-precipitation: High activity and stability in CO oxidation». En: *J. Catal.* 281 (2011), págs. 40-49. DOI: [10.1016/j.jcat.2011.04.003](https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.04.003).
- [19] R. Zanella y col. «Characterization and reactivity in CO oxidation of gold nanoparticles supported on TiO₂ prepared by deposition-precipitation with NaOH and urea». En: *J. Catal.* 222.2 (2004), págs. 357-367. DOI: [10.1016/j.jcat.2003.11.005](https://doi.org/10.1016/j.jcat.2003.11.005).
- [20] M. Okumura y col. «CO Oxidation below Room Temperature over Ir/TiO₂ Catalyst Prepared by Deposition Precipitation Method». En: *J. Catal.* 208.2 (2002), págs. 485 -489. DOI: [10.1006/jcat.2002.3603](https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3603).

- [21] M. Okumura y col. «Multi-component noble metal catalysts prepared by sequential deposition precipitation for low temperature decomposition of dioxin». En: *Appl. Catal B-Environ.* 41.1–2 (2003), págs. 43-52. DOI: [10.1016/S0926-3373\(02\)00200-X](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00200-X).
- [22] T. Akita y col. «Analytical TEM observation of Au and Ir deposited on rutile TiO₂». En: *J. Electron Microsc.* 52.2 (2003), págs. 119-124. DOI: [10.1093/jmicro/52.2.119](https://doi.org/10.1093/jmicro/52.2.119).
- [23] Z.-P. Liu, S. J. Jenkins y D. A. King. «Role of Nanostructured Dual-Oxide Supports in Enhanced Catalytic Activity: Theory of CO Oxidation Over Au/IrO₂/TiO₂». En: *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004), pág. 156102. DOI: [10.1103/PhysRevLett.93.156102](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.156102).
- [24] X. Bokhimi, R. Zanella y C. Angeles-Chávez. «Rutile-Supported Ir, Au, and Ir-Au Catalysts for CO Oxidation». En: *J. Phys. Chem. C* 114.33 (2010), págs. 14101-14109. DOI: [10.1021/jp103053e](https://doi.org/10.1021/jp103053e).
- [25] X. Liu y col. «Au–Cu alloy nanoparticles supported on silica gel as catalyst for CO oxidation: Effects of Au/Cu ratios». En: *Catal. Today* 160.1 (2011), págs. 103-108. DOI: [10.1016/j.cattod.2010.05.019](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.05.019).
- [26] L. Li y col. «An Au-Cu Bimetal Catalyst Supported on Mesoporous TiO₂ with Stable Catalytic Performance in CO Oxidation». En: *Chin. J. Catal.* 33.11–12 (2012), págs. 1778-1782. DOI: [10.1016/S1872-2067\(11\)60471-3](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(11)60471-3).
- [27] A. Sandoval, C. Louis y R. Zanella. «Improved activity and stability in CO oxidation of bimetallic Au–Cu/TiO₂ catalysts prepared by deposition–precipitation with urea». En: *Appl. Catal. B* 140-141 (2013), págs. 363-377. DOI: [10.1016/j.apcatb.2013.04.039](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.04.039).
- [28] A. Sandoval y col. «Bimetallic Au–Ag/TiO₂ catalyst prepared by deposition–precipitation: High activity and stability in CO oxidation». En: *J. Catal.* 281.1 (2011), págs. 40-49. DOI: [10.1016/j.jcat.2011.04.003](https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.04.003).
- [29] X. Bokhimi y col. «Nanocrystalline Ag, and Au–Ag alloys supported on titania for CO oxidation reaction». En: *Mater. Chem. Phys.* 138.2–3 (2013), págs. 490-499. DOI: [10.1016/j.matchemphys.2012.12.008](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.12.008).
- [30] J. R. H. Ross. *Heterogeneous Catalysis: Fundamentals and Applications*. Elsevier, 2012.

- [31] H.-J. Freund y col. «CO Oxidation as a Prototypical Reaction for Heterogeneous Processes». En: *Angew. Chem. Int. Ed.* 50.43 (2011), págs. 10064-10094. DOI: [10.1002/anie.201101378](https://doi.org/10.1002/anie.201101378).
- [32] H. Guo y col. «Molecular Dynamics of Localized Reaction, Experiment and Theory: Methyl Bromide on Si(111)-7×7». En: *ACS Nano* 2.4 (2008), págs. 699-706. DOI: [10.1021/nn800017d](https://doi.org/10.1021/nn800017d).
- [33] D. M. Popolan y col. «Tuning Cluster Reactivity by Charge State and Composition: Experimental and Theoretical Investigation of CO Binding Energies to $\text{Ag}_n\text{Au}_m^{+/-}$ ($n + m = 3$)». En: *J. Phys. Chem. A* 115.6 (2011), págs. 951-959. DOI: [10.1021/jp106884p](https://doi.org/10.1021/jp106884p).
- [34] D. K. Böhme y H. Schwarz. «Gas-Phase Catalysis by Atomic and Cluster Metal Ions: The Ultimate Single-Site Catalysts». En: *Angew. Chem. Int. Ed.* 44.16 (2005), págs. 2336-2354. DOI: [10.1002/anie.200461698](https://doi.org/10.1002/anie.200461698).
- [35] D. M. Cox y col. «Gold clusters: reactions and deuterium uptake». En: *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters* 19 (1991), págs. 353-355. DOI: [10.1007/BF01448327](https://doi.org/10.1007/BF01448327).
- [36] A. Sanchez y col. «When Gold Is Not Noble: Nanoscale Gold Catalysts». En: *J. Phys. Chem. A* 103.48 (1999), págs. 9573-9578. DOI: [10.1021/jp9935992](https://doi.org/10.1021/jp9935992).
- [37] A. A. Herzing y col. «Identification of Active Gold Nanoclusters on Iron Oxide Supports for CO Oxidation». En: *Science* 321.5894 (2008), págs. 1331-1335. DOI: [10.1126/science.1159639](https://doi.org/10.1126/science.1159639).
- [38] K. J. Taylor y col. «Ultraviolet photoelectron spectra of coinage metal clusters». En: *J. Chem. Phys.* 96 (1992), págs. 3319-3329. DOI: [10.1063/1.461927](https://doi.org/10.1063/1.461927).
- [39] G. Blyholder. «Molecular Orbital View of Chemisorbed Carbon Monoxide». En: *J. of Phys. Chem.* 68 (1964), págs. 2772-2777. DOI: [10.1021/j100792a006](https://doi.org/10.1021/j100792a006).
- [40] L. D. Socaciu y col. «Catalytic CO Oxidation by Free Au_2^- : Experiment and Theory». En: *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003), págs. 10437-10445. DOI: [10.1021/ja027926m](https://doi.org/10.1021/ja027926m).
- [41] H. Häkkinen y U. Landman. «Gas-Phase Catalytic Oxidation of CO by Au_2^- ». En: *J. Am. Chem. Soc.* 123.39 (2001), págs. 9704-9705. DOI: [10.1021/ja0165180](https://doi.org/10.1021/ja0165180).

- [42] D. D. Eley y E. K. Rideal. «Parahydrogen Conversion on Tungsten». En: *Nature* 146 (1940), págs. 401-402. DOI: [doi:10.1038/146401d0](https://doi.org/10.1038/146401d0).
- [43] W. T. Wallace y R. L. Whetten. «Coadsorption of CO and O₂ on Selected Gold Clusters: Evidence for Efficient Room-Temperature CO₂ Generation». En: *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002), págs. 7499-7505. DOI: [10.1021/ja0175439](https://doi.org/10.1021/ja0175439).
- [44] S. Wolf y col. «Spectroscopy of Size-Selected Neutral Clusters: Femtosecond Evolution of Neutral Silver Trimers». En: *Phys. Rev. Lett.* 74 (1995), págs. 4177-4180. DOI: [10.1103/PhysRevLett.74.4177](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.74.4177).
- [45] T. Leisner y col. «The relaxation from linear to triangular Ag₃ probed by femtosecond resonant two-photon ionization». En: *J. Chem. Phys.* 111 (1999), págs. 1017-1021. DOI: [10.1063/1.479382](https://doi.org/10.1063/1.479382).
- [46] T. M. Bernhardt y col. «Cover Picture: Femtosecond Time-Resolved Geometry Relaxation and Ultrafast Intramolecular Energy Redistribution in Ag₂Au». En: *Chem. Phys. Chem.* 6.2 (2005), págs. 197-197. DOI: [10.1002/cphc.200490063](https://doi.org/10.1002/cphc.200490063).
- [47] K. Michaelian, N. Rendón e I. L. Garzón. «Structure and energetics of Ni, Ag, and Au nanoclusters». En: *Phys. Rev. B* 60 (1999), págs. 2000-2010. DOI: [10.1103/PhysRevB.60.2000](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.2000).
- [48] P. K. Doye y J. D. Wales. «Global minima for transition metal clusters described by Sutton-Chen potentials». En: *New J. Chem.* 22 (1998), págs. 733-744. DOI: [10.1039/A709249K](https://doi.org/10.1039/A709249K).
- [49] J. Wang, G. Wang y J. Zhao. «Density-functional study of Au_n ($n = 2 - 20$) clusters: Lowest-energy structures and electronic properties». En: *Phys. Rev. B* 66 (2002), pág. 035418. DOI: [10.1103/PhysRevB.66.035418](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.035418).
- [50] E. M. Fernández y col. «Trends in the structure and bonding of noble metal clusters». En: *Phys. Rev. B* 70 (2004), pág. 165403. DOI: [10.1103/PhysRevB.70.165403](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.165403).
- [51] J. Sun y col. «A density-functional theory study of Au₁₃, Pt₁₃, Au₁₂Pt and Pt₁₂Au clusters». En: *Comput. Theor. Chem.* 1107 (2017), págs. 127 -135. DOI: [10.1016/j.comptc.2017.02.002](https://doi.org/10.1016/j.comptc.2017.02.002).

- [52] H. Sekhar, S. Krishnamurthy y S. Pal. «Understanding the Reactivity Properties of Au_n ($6 \leq n \leq 13$) Clusters Using Density Functional Theory Based Reactivity Descriptors». En: *J. Phys. Chem. C* 114.14 (2010), págs. 6690-6703. DOI: [10.1021/jp1004852](https://doi.org/10.1021/jp1004852).
- [53] G. Zanti y D. Peeters. «Electronic structure analysis of small gold clusters Au_m ($m \leq 16$) by density functional theory». En: *Theor. Chem. Acc.* 132.1 (2012), pág. 1300. DOI: [10.1007/s00214-012-1300-1](https://doi.org/10.1007/s00214-012-1300-1).
- [54] M. Amft, B. Johansson y N. V. Skorodumova. «Influence of the cluster dimensionality on the binding behavior of CO and O₂ on Au₁₃». En: *J. Chem. Phys.* 136.2 (2012), pág. 024312. DOI: [10.1063/1.3676247](https://doi.org/10.1063/1.3676247).
- [55] S. Raugei, F. L. Gervasio y P. Carloni. «DFT modeling of biological systems». En: *Phys. Stat. Sol. (b)* 243.11 (2006), págs. 2500-2515. DOI: [10.1002/pssb.200642096](https://doi.org/10.1002/pssb.200642096).
- [56] R.M. Wentzcovitch y L. Stixrude. *Theoretical and Computational Methods in Mineral Physics: Geophysical Applications*. Reviews in mineralogy and geochemistry. Mineralogical Society of America, 2010.
- [57] M. Born y R. Oppenheimer. «Zur Quantentheorie der Molekeln». En: *Ann. Phys.* 389.20 (1927), págs. 457-484. DOI: [10.1002/andp.19273892002](https://doi.org/10.1002/andp.19273892002).
- [58] P. Hohenberg y W. Kohn. «Inhomogeneous Electron Gas». En: *Phys. Rev.* 136 (1964), B864-B871. DOI: [10.1103/PhysRev.136.B864](https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864).
- [59] W. Kohn y L. J. Sham. «Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects». En: *Phys. Rev.* 140 (1965), A1133-A1138. DOI: [10.1103/PhysRev.140.A1133](https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133).
- [60] A. Szabó y N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Books on Chemistry Series. Dover Publ., 1989.
- [61] R. G. Parr. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. International Series of Monographs on Chemistry. Oxford University Press, USA, 1994.
- [62] D. M. Ceperley y B. J. Alder. «Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method». En: *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980), págs. 566-569. DOI: [10.1103/PhysRevLett.45.566](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.45.566).

- [63] M. Levy y J. P. Perdew. «Hellmann-Feynman, virial, and scaling requisites for the exact universal density functionals. Shape of the correlation potential and diamagnetic susceptibility for atoms». En: *Phys. Rev. A* 32 (1985), págs. 2010-2021. DOI: [10.1103/PhysRevA.32.2010](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.32.2010).
- [64] A. D. Becke. «Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior». En: *Phys. Rev. A* 38 (1988), págs. 3098-3100. DOI: [10.1103/PhysRevA.38.3098](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098).
- [65] C. Lee, W. Yang y R. G. Parr. «Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density». En: *Phys. Rev. B* 37 (1988), págs. 785-789. DOI: [10.1103/PhysRevB.37.785](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785).
- [66] J. P. Perdew, K. Burke y M. Ernzerhof. «Generalized Gradient Approximation Made Simple». En: *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996), págs. 3865-3868. DOI: [10.1103/PhysRevLett.77.3865](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865).
- [67] H. J. Monkhorst y J. D. Pack. «Special points for Brillouin-zone integrations». En: *Phys. Rev. B* 13 (1976), págs. 5188-5192. DOI: [10.1103/PhysRevB.13.5188](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188).
- [68] D. Vanderbilt. «Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism». En: *Phys. Rev. B* 41 (1990), págs. 7892-7895. DOI: [10.1103/PhysRevB.41.7892](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.7892).
- [69] K. Michaelian. «A symbiotic algorithm for finding the lowest energy isomers of large clusters and molecules». En: *Chem. Phys. Lett.* 293 (1998), págs. 202-208. DOI: [10.1016/S0009-2614\(98\)00733-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)00733-7).
- [70] J. P. Perdew y col. «Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces». En: *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008), pág. 136406. DOI: [10.1103/PhysRevLett.100.136406](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.136406).
- [71] H. Hellmann. *Einführung in die Quantenchemie*. Leipzig, 1937.
- [72] R. P. Feynman. «Forces in Molecules». En: *Phys. Rev.* 56 (1939), págs. 340-343. DOI: [10.1103/PhysRev.56.340](https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.340).
- [73] P. Giannozzi y col. «QUANTUM ESPRESSO a modular and open source software project for quantum simulations of materials». En: *J. Phys. Condens. Matter* 21.39 (2009), pág. 395502. DOI: [10.1088/0953-8984/21/39/395502](https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502).

- [74] H. Jonsson, G. Mills y K. W. Jacobsen. «Nudged Elastic Band Method for Finding Minimum Energy Paths of Transitions». En: *Classical and Quantum Dynamics in condensed Phase Simulations*. World Scientific, 1998, págs. 385-404.
- [75] G. Henkelman, G. Jóhannesson y H. Jónsson. «Methods for finding saddle points and minimum energy paths». En: *Theoretical Methods in Condensed Phase Chemistry*. Springer, 2002, págs. 269-302.
- [76] G. Henkelman, B. P. Uberuaga y H. Jónsson. «A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths». En: *J. Chem. Phys.* 113.22 (2000), págs. 9901-9904. DOI: [10.1063/1.1329672](https://doi.org/10.1063/1.1329672).
- [77] R. P. Gupta. «Lattice relaxation at a metal surface». En: *Phys. Rev. B* 23 (1981), págs. 6265-6270. DOI: [10.1103/PhysRevB.23.6265](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.23.6265).
- [78] F. Cleri y V. Rosato. «Tight-binding potentials for transition metals and alloys». En: *Phys. Rev. B* 48 (1993), págs. 22-33. DOI: [10.1103/PhysRevB.48.22](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.22).
- [79] M. D. Morse. «Clusters of transitionmetal atoms». En: *Chem. Rev.* 86.6 (1986), págs. 1049-1109. DOI: [10.1021/cr00076a005](https://doi.org/10.1021/cr00076a005).
- [80] C. M. Chang y M. Y. Chou. «Alternative Low-Symmetry Structure for 13-Atom Metal Clusters». En: *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004), pág. 133401. DOI: [10.1103/PhysRevLett.93.133401](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.133401).
- [81] R. C. Longo y L. J. Gallego. «Structures of 13-atom clusters of fcc transition metals by *ab initio* and semiempirical calculations». En: *Phys. Rev. B* 74 (2006), pág. 193409. DOI: [10.1103/PhysRevB.74.193409](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.193409).
- [82] M. Gruber y col. «First-principles study of the geometric and electronic structure of Au₁₃ clusters: Importance of the prism motif». En: *Phys. Rev. B* 77 (2008), pág. 165411. DOI: [10.1103/PhysRevB.77.165411](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.165411).
- [83] L. M. Jiménez-Díaz y L. A. Pérez. «Structural and electronic properties of AuIr nanoalloys». En: *Eur. Phys. J. D* 67.1 (2013), págs. 1-6. DOI: [10.1140/epjd/e2012-30537-x](https://doi.org/10.1140/epjd/e2012-30537-x).
- [84] P.-O. Löwdin. «On the Non-Orthogonality Problem Connected with the Use of Atomic Wave Functions in the Theory of Molecules and Crystals». En: *J. Chem. Phys.* 18.3 (1950), págs. 365-375. DOI: [10.1063/1.1747632](https://doi.org/10.1063/1.1747632).

- [85] B. Yoon, H. Häkkinen y U. Landman. «Interaction of O₂ with Gold Clusters: Molecular and Dissociative Adsorption». En: *J. Phys. Chem. A* 107.20 (2003), págs. 4066-4071. DOI: [10.1021/jp027596s](https://doi.org/10.1021/jp027596s).
- [86] L. M. Jiménez-Díaz y L. A. Pérez. «Molecular oxygen adsorption and dissociation on Au₁₂M clusters with M = Cu, Ag or Ir». En: *Eur. Phys. J. D* 72.3 (2018), pág. 51. DOI: [10.1140/epjd/e2018-80508-2](https://doi.org/10.1140/epjd/e2018-80508-2).
- [87] A. P. Sutton. *Electronic structure of materials*. Oxford University Press, USA, 1993.
- [88] D. Tomanek, S. Mukherjee y K. H. Bennemann. «Simple theory for the electronic and atomic structure of small clusters». En: *Phys. Rev. B* 28.2 (1983), págs. 665-673. DOI: [10.1103/PhysRevB.28.665](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.28.665).
- [89] J. Friedel. *Transition metals: electronic structure of the d band, 1. Electrons*. The Physics of Metals. At the University Press, 1969.
- [90] F. Cyrot-Lackmann. En: *J. Phys. Chem. Solids* 29.7 (1968), págs. 1235-1243. DOI: [10.1016/0022-3697\(68\)90216-3](https://doi.org/10.1016/0022-3697(68)90216-3).
- [91] C. Kittel. *Introduction to solid state physics*. Wiley, 1996.
- [92] M. Born y J. E. Mayer. «Lattice theory of ionic crystals». En: *Z. Phys.* 75 (1932), págs. 1-18. DOI: [10.1007/BF01340511](https://doi.org/10.1007/BF01340511).
- [93] V. Rosato, M. Guillope y B. Legrand. «Thermodynamical and structural properties of f.c.c. transition metals using a simple tight-binding model». En: *Phil. Mag. A* 59.2 (1989), págs. 321-336. DOI: [10.1080/01418618908205062](https://doi.org/10.1080/01418618908205062).
- [94] W. Zhong, Y. S. Li y D. Tomanek. «Effect of adsorbates on surface phonon modes: H on Pd₍₀₀₁₎ and Pd₍₁₁₀₎». En: *Phys. Rev. B* 44.23 (1991), págs. 13053-13062. DOI: [10.1103/PhysRevB.44.13053](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.13053).
- [95] M. M. Sigalas y D. A. Papaconstantopoulos. «Transferable total-energy parametrizations for metals: Applications to elastic-constant determination». En: *Phys. Rev. B* 49 (1994), págs. 1574-1579. DOI: [10.1103/PhysRevB.49.1574](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.1574).
- [96] M. R. Hoare. «Structure and Dynamics of Simple Microclusters». En: *Advances in Chemical Physics*. John Wiley Sons, Inc., 2007, págs. 49-135. DOI: [10.1002/9780470142592.ch2](https://doi.org/10.1002/9780470142592.ch2).

- [97] L. T. Wille y J. Vennik. «Computational complexity of the ground-state determination of atomic clusters». En: *J. Phys. A: Math. Gen.* 18 (1985), pág. L419. DOI: [10.1088/0305-4470/18/8/003](https://doi.org/10.1088/0305-4470/18/8/003).
- [98] J. H. Holland. *Adaptation in natural and artificial systems: an introductory analysis with applications to biology, control, and artificial intelligence*. Bradford Books. MIT Press, 1992.
- [99] B. Hartke. «Global geometry optimization of clusters using genetic algorithms». En: *J. Phys. Chem.* 97.39 (1993), págs. 9973-9976. DOI: [10.1021/j100141a013](https://doi.org/10.1021/j100141a013).
- [100] Y. Xiao y D. E. Williams. «Genetic algorithm: a new approach to the prediction of the structure of molecular clusters». En: *Chem. Phys. Lett.* 215.1-3 (1993), págs. 17-24. DOI: [10.1016/0009-2614\(93\)89256-H](https://doi.org/10.1016/0009-2614(93)89256-H).
- [101] P. Sutton y S. Boyden. «Genetic algorithms: A general search procedure». En: *Am. J. Phys.* 62.6 (1994), págs. 549-552. DOI: [10.1119/1.17516](https://doi.org/10.1119/1.17516).
- [102] S. Darby y col. «Theoretical study of Cu-Au nanoalloy clusters using a genetic algorithm». En: *J. Chem. Phys.* 116.4 (2002), págs. 1536-1550. DOI: [10.1063/1.1429658](https://doi.org/10.1063/1.1429658).
- [103] D. M. Deaven y K. M. Ho. «Molecular Geometry Optimization with a Genetic Algorithm». En: *Phys. Rev. Lett.* (1995), págs. 288-291. DOI: [10.1103/PhysRevLett.75.288](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.75.288).
- [104] C. Massen, T. V. Mortimer-Jones y R. L. Johnston. «Geometries and segregation properties of platinum-palladium nanoalloy clusters». En: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 0 (2002), págs. 4375-4388. DOI: [10.1039/B207847C](https://doi.org/10.1039/B207847C).

Apéndice A

Potencial de Gupta

El potencial de Gupta [77] sirve como una primera aproximación para describir las interacciones interatómicas en nanocúmulos compuestos por átomos de metales de transición. Se trata de un potencial de muchos cuerpos basado en la aproximación del segundo momento de la densidad de estados electrónicos en el modelo de amarre fuerte, el cual permite describir los electrones que se encuentran en la banda 3d de los metales de transición; con ello se incluye la estructura de bandas del enlace metálico a nivel fenomenológico. A continuación revisaremos este modelo.

En el modelo de amarre fuerte se considera que los electrones de valencia no interactúan entre sí y sólo lo hacen con los iones que conforman el cristal. Asimismo, los elementos de matriz del hamiltoniano de un sólo electrón en la base de funciones localizadas en cada átomo se consideran cero cuando los átomos están separados por distancias mucho mayores a la constante de red.

En la aproximación de Born-Oppenheimer [57] la energía de cohesión E_c de un sistema de átomos está dada por:

$$E_c = E_{\text{rep}} + E_{\text{el}}, \quad (\text{A.1})$$

donde E_{el} es la energía debida a los electrones (energía cinética, interacción electrones-núcleos e interacción entre los mismos electrones) y E_{rep} es la interacción entre los núcleos.

Si ignoramos la interacción entre los electrones, en el estado base éstos van

llenando los niveles más bajos de energía del Hamiltoniano de electrones independientes, por lo que la energía electrónica está dada simplemente por la suma de las energías de los niveles electrónicos ocupados [87], es decir, por la energía de banda:

$$E_{\text{band}} = 2 \sum_{n=1}^{N/2} E_n, \quad (\text{A.2})$$

donde N es el número de electrones en el sistema y se ha incluido la degeneración del espín. E_n es el eigenvalor asociado al eigenestado $|\psi_n\rangle$ del Hamiltoniano de electrones independientes (\hat{H}) que corresponde al sistema en conjunto. Esta energía está asociada al estado libre del electrón por lo que para obtener la energía de enlace del sistema, es necesario referirla al estado base del átomo; por ello, si el sistema está constituido por átomos idénticos, se tiene que [87]:

$$E_{\text{el}} = 2 \sum_{n=1}^{N/2} (E_n - \alpha), \quad (\text{A.3})$$

donde α es la energía del electrón en el estado base del átomo. Para sistemas en donde el número M de átomos y por tanto N son suficientemente grandes, la suma la podemos cambiar por una integral, quedándonos

$$E_{\text{el}} = 2 \int_{-\infty}^{E_F} (E - \alpha) D(E) dE, \quad (\text{A.4})$$

donde E_F es la energía de Fermi y $D(E)$ es la densidad de estados electrónicos, la cual está dada por

$$D(E) = \sum_{E_n} \delta(E - E_n). \quad (\text{A.5})$$

Si ahora expresamos cada estado de un electrón $|\psi_n\rangle$ como una combinación lineal de orbitales atómicos $|i\rangle$ tenemos que

$$|\psi_n\rangle = \sum_{i=1}^M |i\rangle \langle i|\psi_n\rangle = \sum_{i=1}^M \langle i|\psi_n\rangle |i\rangle, \quad (\text{A.6})$$

por lo que podemos definir la densidad de estados local d_i en el sitio i como

$$d_i(E) = \sum_{E_n} |\langle i | \psi_n \rangle|^2 \delta(E - E_n). \quad (\text{A.7})$$

En vista de que la densidad de estados total está dada por la suma de las densidades locales, $D(E) = \sum_{i=1}^M d_i(E)$, cada una de estas M funciones $d_i(E)$ determinan el peso con que cada orbital atómico contribuye a la densidad de estados total. Por lo tanto, la ecuación (A.4) podemos escribirla de la siguiente forma:

$$E_{\text{el}} = 2 \sum_{i=1}^M \int_{-\infty}^{E_F} (E - \alpha) d_i(E) dE. \quad (\text{A.8})$$

En esta expresión hay M integrales; en cada una de ellas notamos que cuánto mayor es el valor de $d_i(E)$, ésta contribuye con mayor peso al valor de la respectiva integral. Así que, para aproximar el valor de cada una de ellas, podemos sustituir la densidad local de estados exacta por una densidad que sólo describa los estados de mayor peso, es decir, una densidad con una forma rectangular: para el i -ésimo átomo, tiene un ancho de banda W_i y altura L/W_i donde $L = 2l + 1$ (con $l = 0, 1, 2, \dots$ momento angular atómico) y centro de gravedad en α . Con esta aproximación, obtenemos que [87-89]:

$$E_{\text{el}} \approx - \sum_{i=1}^M \frac{W_i}{4L} n_i (2L - n_i), \quad (\text{A.9})$$

donde n_i es el número de electrones por átomo en la banda, el cual está dado por:

$$n_i = 2 \int_{\alpha - W_i/2}^{E_F} \frac{L}{W_i} dE. \quad (\text{A.10})$$

La energía electrónica de enlace de cada átomo es proporcional al ancho de banda efectivo de su correspondiente densidad local de estados.

Por otro lado, el teorema de momentos de Cyrot-Lackmann [90] relaciona los momentos de la densidad local de estados con la topología del entorno espacial atómico local y establece que *el n -ésimo momento de la densidad local de estados del*

sitio i es la suma de todas las rutas de longitud de n saltos que empiezan y terminan en el sitio i ; entonces, el segundo momento de la densidad local en el sitio i está dado por

$$\mu_i^{(2)} = \sum_{j \neq i}^M \langle i | \hat{H} | j \rangle \langle j | \hat{H} | i \rangle = \sum_{j \neq i}^M |\langle i | \hat{H} | j \rangle|^2. \quad (\text{A.11})$$

Por otro lado, $\mu_i^{(2)}$ también puede calcularse usando la densidad local de estados:

$$\mu_i^{(2)} = \int_{\alpha - W_i/2}^{\alpha + W_i/2} (E - \alpha)^2 \frac{1}{W_i} dE = \frac{W_i^2}{12}, \quad (\text{A.12})$$

por lo que, despejando W_i tenemos que

$$W_i = \left\{ 12 \sum_{j \neq i}^M |\langle i | \hat{H} | j \rangle|^2 \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (\text{A.13})$$

es decir, el ancho de banda de la densidad local en cada átomo es directamente proporcional a la raíz cuadrada de la suma de las integrales de salto que van desde este sitio a los sitios restantes.

Dado que en la aproximación de amarre fuerte los orbitales atómicos decaen exponencialmente, se espera que las integrales de traslape, denotadas por t_{ij} dadas por

$$t_{ij} = |\langle i | \hat{H} | j \rangle|, \quad (\text{A.14})$$

tengan la forma funcional siguiente [91]:

$$t_{ij} = |\langle i | \hat{H} | j \rangle| \sim e^{-qr_{ij}}, \quad (\text{A.15})$$

donde q es una constante que determina la razón de decaimiento del traslape. Sustituyendo la ecuación (A.15) en la ecuación (A.13) y luego en la ecuación

(A.9) obtenemos finalmente que la energía debido a los electrones está dada por:

$$E_{\text{el}} = - \sum_{i=1}^M \zeta_0 \left\{ \sum_{j \neq i} e^{-2q \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right)} \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (\text{A.16})$$

q está dada respecto a la distancia de primeros vecinos, r_0 correspondiente a la sustancia en bulto y ζ_0 expresa la intensidad de traslape de los orbitales atómicos. Con esto, E_{el} es la contribución de los electrones a la energía del sistema en la aproximación de Born-Openheimer.

La fuerza atractiva inducida por los estados electrónicos es compensada por la interacción entre los núcleos, la cual es una fuerza de repulsión que se modela con el potencial de Born-Mayer [92], el cual está dado por

$$E_{\text{rep}} = \sum_{i=1}^M \epsilon_0 \sum_{j \neq i} e^{-p \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right)}, \quad (\text{A.17})$$

donde p se denomina parámetro de dureza y determina la razón de decaimiento de la energía respecto a la separación interatómica. El parámetro ϵ_0 nos da la amplitud de repulsión a una separación dada y está relacionado directamente con el radio del carozo.

Finalmente, sumando las expresiones (A.16) y (A.17) obtenemos que

$$E_c = \sum_{i=1}^M V_i, \quad (\text{A.18})$$

donde

$$V_i = \epsilon_0 \sum_{j \neq i} e^{-p \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right)} - \zeta_0 \left\{ \sum_{j \neq i} e^{-2q \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right)} \right\}^{\frac{1}{2}}. \quad (\text{A.19})$$

Los parámetros p y q dependen del tipo de átomo y se obtienen ajustándolos a la distancia de equilibrio y a las constantes elásticas [93]; ϵ_0 se obtiene minimizando la energía cohesiva del bulto fcc y ζ_0 se ajusta al módulo de bulto [93-95]; M se refiere al número total de átomos y los subíndices i, j representan las etiquetas para los átomos.

El potencial de Gupta permite reproducir las propiedades termodinámicas y estructurales de la mayoría de los metales de transición. Los parámetros del potencial de Gupta para Au son: $\epsilon_0 = 0.2061$, $p = 10.229$, $r_0 = 2.885$, $\zeta_0 = 1.79$ y $q = 4.036$ éstos fueron tomados de la referencia [78].

EL potencial de Gupta se ha utilizado para modelar cúmulos metálicos, aunque en un principio fue construido para reproducir las propiedades en bulto de metales, las cuales pueden ser diferentes a las de las nanopartículas. Existe por ello una deficiencia inherente en los parámetros del potencial para describir los enlaces en los nanocúmulos; por esta razón la estrategia de esta tesis es obtener estructuras de menor energía mediante una técnica de exploración global con este potencial para después reoptimizar las estructuras halladas con un modelado con métodos *ab initio* de la energía.

Apéndice B

Algoritmos Genéticos

En la aproximación de Born-Oppenheimer la energía del sistema depende de su configuración ya que la superficie de energía potencial (*PES* por sus siglas en inglés) es función de las coordenadas de los átomos $E = (r_1, r_2, r_3 \dots)$. Una vez que conocemos esta función, la configuración del cúmulo más estable corresponde al mínimo de la hipersuperficie de este potencial, llamado mínimo global. Para el caso de los cúmulos monometálicos el problema es complicado dada la complejidad de la hipersuperficie, el número de mínimos locales crece exponencialmente con el número de átomos [96, 97].

Para obtener un muestreo eficiente de la PES se necesita un algoritmo capaz de saltar de un mínimo a otro permitiéndonos a la vez explorar una muestra significativa de la superficie potencial; esta característica nos la brinda un algoritmo genético. Propuestos por Holland [98] en la década de los 70's, las rutinas de optimización global que emplean estos algoritmos son análogas a los procesos evolutivos de selección natural que se dan en la naturaleza en donde se hace evolucionar una población de individuos sometiéndola a acciones aleatorias semejantes a las que actúan en la evolución biológica (mutaciones y recombinaciones genéticas), así como también a una selección de acuerdo con algún criterio que se cuantifica con una función de aptitud (*fitness function* en inglés), la cual decide cuáles son los individuos más adaptados que sobreviven y los menos aptos son descartados. El uso de algoritmos genéticos para optimizar geometrías de cúmulos fue usado por primera vez por Hartke, Xiao y Williams [99, 100].

Aplicado a la configuración de cúmulos, un algoritmo genético procede de la siguiente forma [101]:

1. Se genera una población inicial de "individuos" (cúmulos) llamada generación cero, cuyos códigos genéticos definen diferentes configuraciones. Típicamente se generan de 10 a 30 configuraciones iniciales.
2. Se evalúa la función de aptitud de cada configuración. En este caso dicha función depende de la energía potencial total del cúmulo de tal manera que los cúmulos de menor energía tienen una alta aptitud y los de mayor energía una baja aptitud. Para esto se emplea una función exponencial:

$$E_i = e^{-\alpha \rho_i}, \quad (\text{B.1})$$

donde E_i es la función de aptitud del miembro i -ésimo de la generación, α es un valor entre 0 y 1 y

$$\rho_i = \frac{V_i - V_{\min}}{V_{\max} - V_{\min}} \quad (\text{B.2})$$

donde V_i es la energía potencial del cúmulo, por lo que el valor que indica cuán apto es un cúmulo depende de los valores máximo y mínimo de la energía de los cúmulos de esa generación; cuando α se escoge cercana a cero se tiene la máxima aptitud, es cuando hemos encontrado el cúmulo de menor energía. Los padres (los cúmulos que van a pasar su información genética) se escogen de acuerdo a su función de aptitud, si ésta supera un cierto valor que se da aleatoriamente entre cero y uno, este será candidato para ser progenitor. Quienes tengan menor energía tienen mayor probabilidad de ser seleccionados para cruce [102].

3. Se genera una nueva población de configuraciones a través de los operadores de entrecruzamiento y mutación a los códigos genéticos de las configuraciones "más aptas" seleccionadas para cruce. Los progenitores se pueden entrecruzar de diversas maneras, un ejemplo es el operador de empalme y corte [103] que consiste en hacer rotaciones aleatorias sobre los cúmulos padres alrededor de dos ejes aleatorios ortogonales para luego cortarlos por un plano paralelo al plano xy y finalmente empalmar los fragmentos complementarios de ambos progenitores. Así se obtiene un cúmulo hijo cuya energía se minimiza mediante el método de gradiente conjugado, a menos que el cúmulo sea seleccionado para mutación. La unión de fragmentos se da sólo si el nuevo cúmulo mantiene la composición de los cúmulos originales (mismo número

de átomos de cada especie) [102].

El cruce conduce sólo a la mezcla del material genético en el descendiente de manera que para evitar el estancamiento en la población y mantener la diversidad genética se realiza también una operación de mutación. Los tipos de mutación que suelen usarse son de reemplazo, en donde se sustituye un cúmulo por otro generado aleatoriamente; de desplazamiento, donde una cierta fracción de los átomos de un cúmulo dado se desplazan a nuevas posiciones aleatorias; de torsión, en el cual la cúpula superior del cúmulo se rota un cierto ángulo aleatorio alrededor del eje z ; y de permutación, en donde se intercambian átomos de una cierta fracción de los átomos de distinta especie no alterando la geometría [104]. En el algoritmo genético empleado, la mutación se realiza sobre los descendientes y todos tienen igual probabilidad de mutación.

4. Se realiza la mutación y los cúmulos se minimizan localmente. A continuación se evalúa la función de aptitud de las configuraciones de la nueva generación y se eligen a los progenitores de entre los cúmulos originales, los hijos y los mutados. Los elementos de menor energía conforman la siguiente generación.
5. Se repiten los pasos 3 y 4 un cierto número de generaciones hasta hallar la configuración de energía adecuada dentro de un margen establecido.

Para cúmulos grandes, se ha demostrado que los algoritmos genéticos pueden ser mejorados sustancialmente haciendo uso de una peculiaridad de la función aptitud (que en este caso depende de la energía del sistema) directamente en el proceso de selección [69]. Dado que el intervalo del potencial de interacción interatómico es menor que el tamaño del sistema, y que la energía de amarre debida a la interacción entre átomos vecinos es mucho mayor que entre átomos separados una mayor distancia, la función *fitness* está determinada por la estructura de los vecinos más cercanos. La optimización celda por celda crea una simbiosis entre la celda evolucionada y el resto del cúmulo. De esta forma, reduciendo la complejidad de la PES, se emplea óptimamente la operación de entrecruzamiento, restringiéndola a actuar localmente. Se ha probado que este algoritmo resulta más eficiente que haciendo evolucionar todo el cúmulo [69].

El algoritmo genético simbiótico comienza con la generación aleatoria de una configuración inicial, las coordenadas de los n átomos que constituyen el cúmulo se sitúan dentro de una esfera de radio $r = r_{75}(n/75)^{1/3}$. El parámetro r_{75} corresponde a un radio típico para una configuración con 75 átomos. El radio, determinado heurísticamente, da un volumen inicial más eficiente para el proceso de optimización. Así se forma la cadena genética del cúmulo en donde los genes corresponden a las coordenadas cartesianas de cada átomo codificadas en formato binario de 8 bits. A continuación se define una celda esférica de radio 1.4 que contiene en promedio $m = 8$ átomos centrada en las coordenadas del primer átomo que aparece en la cadena genética. Las coordenadas de los átomos que se encuentran dentro de esta celda son optimizadas utilizando técnicas de evolución estándar descritas anteriormente. La función de adaptación para la celda está dada por:

$$E_c = \sum_{l=1}^m V_l, \quad (\text{B.3})$$

donde la suma en l es sobre los m átomos dentro de la celda y V_l es el potencial de Gupta dado por la ecuación (A.19).

Los $n - m$ átomos fuera de la celda están fijos y contribuyen con una energía que depende tanto de la configuración de la celda como de la configuración del resto del cúmulo. Se permite que los átomos dentro de la celda evolucionen hasta que la energía de ésta no cambia en 7 generaciones consecutivas. Se calcula la energía total del cúmulo, celda optimizada con el resto del cúmulo, con la ecuación (A.19) y si esta acción baja la energía total se ha formado una simbiosis.

La siguiente celda se define de la misma manera que la anterior pero ahora centrada en el segundo átomo de la cadena genética y el proceso evolutivo y simbiótico se repite. Una vez completada la evolución y simbiosis de las n celdas se repite el algoritmo comenzando con la primera celda. El algoritmo genético simbiótico continua hasta que disminuye la energía de todo el cúmulo. En este punto se refinan los detalles estructurales realizando una optimización tipo gradiente conjugado.

Los cúmulos generados al final son buenos candidatos a ser mínimos energéticos. Cabe mencionar, además, que una gran ventaja de este método es que se pueden buscar varios mínimos en vez de uno solo (por ejemplo, de ciertas configuraciones iniciales se pueden realizar una gran cantidad de optimizaciones por algoritmos genéticos, de las cuales se buscan los 10 mínimos energéticos de todos). Este abordaje, que ya ha sido utilizado en múltiples trabajos, brinda la ventaja de poder optimizar localmente mediante DFT varios mínimos obtenidos de esta manera. Existe la posibilidad de que un mínimo obtenido, por ejemplo, mediante el potencial de Gupta, pueda no corresponder a un mínimo tras una optimización local. Es por ello útil contar con varios mínimos en vez de uno solo.

Apéndice C

Artículo Publicado

Molecular oxygen adsorption and dissociation on Au_{12}M clusters with $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$ or Ir

Laura M. Jiménez-Díaz and Luis A. Pérez^a

Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 20-364, 01000 Ciudad de México, Mexico

Received 2 August 2017 / Received in final form 5 December 2017

Published online 22 March 2018 – © EDP Sciences, Società Italiana di Fisica, Springer-Verlag 2018

Abstract. In this work, we present a density functional theory study of the structural and electronic properties of isolated neutral clusters of the type Au_{12}M , with $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$, or Ir . On the other hand, there is experimental evidence that gold-silver, gold-copper and gold-iridium nanoparticles have an enhanced catalytic activity for the CO oxidation reaction. In order to address these phenomena, we also performed density functional calculations of the adsorption and dissociation of O_2 on these nanoparticles. Moreover, to understand the effects of Cu, Ag, and Ir impurity atoms on the dissociation of O_2 , we also analyze this reaction in the corresponding pure gold cluster. The results indicate that the substitution of one gold atom in a Au_{13} cluster by Ag, Cu or Ir diminishes the activation energy barrier for the O_2 dissociation by nearly 1 eV. This energy barrier is similar for Au_{12}Ag and Au_{12}Cu , whereas for Au_{12}Ir is even lower. These results suggest that the addition of other transition metal atoms to gold nanoclusters can enhance their catalytic activity towards the CO oxidation reaction, independently of the effect that the substrate could have on supported nanoclusters.

1 Introduction

It is well established that gold nanoclusters deposited onto metal oxide surfaces, such as TiO_2 , Co_3O_4 , ZrO_2 and NiO , can catalyze several chemical reactions including the CO oxidation at ambient and sub-ambient temperatures [1–4]. However, small nanoclusters generally tend to coalesce into larger particles, due to their high surface energy, provoking a diminution of their catalytic activity with time. It has been considered that the aggregation of other metallic elements to gold nanocatalysts can lead to an enhancement of their catalytic performance by preventing the Au nanoclusters from sintering and also inducing a synergistic effect that could boost their catalytic activity for specific chemical reactions. For example, Okumura et al. aggregated iridium to gold catalysts and found an enhancement of their catalytic activity for some oxidative reactions that take place at high temperatures, such as the dioxin decomposition [5]. Other experimental studies also indicate that the incorporation of iridium into Au/TiO_2 catalysts can prevent the sintering of the gold particles and increases their catalytic activity for CO oxidation [6]. Similarly, Bokhimi et al. observed as well an increment of the catalytic activity for the CO oxidation of the $\text{Ir-Au}/\text{TiO}_2$ catalysts, in comparison with that of the Au/TiO_2 ones [7]. The corresponding transmission electron microscopy analysis indicate that these $\text{Ir-Au}/\text{TiO}_2$ catalysts comprise gold-iridium nanoparticles with sizes close to 1 nm

and, likely, these nanoclusters are the responsible of augmenting the CO oxidation catalytic activity. Similarly, for the CO oxidation reaction, it has been shown that gold-copper bimetallic nanoclusters deposited onto silicon dioxide have higher catalytic activities than monometallic gold catalysts [8]. Besides, for sub-ambient temperatures, even the addition of a small quantity of copper can produce a huge increment in the reaction rate. Furthermore, Au-Cu bimetallic nanoparticles supported on titania are temporally more stable [9,10] and can be even three times more active than Au/TiO_2 for the CO oxidation reaction at 20 °C [10]. Likewise, $\text{Au-Ag}/\text{TiO}_2$ not only catalyze the CO oxidation reaction at sub-ambient temperatures but also are temporally more stable than monometallic gold catalysts at 20 °C [11,12]. It is worth mentioning that changing the support from a reducible one, such as TiO_2 , to nonreducible ones, such as silicas, practically does not alter the performance of the Au-Ag catalysts for the CO oxidation, suggesting that the entire reaction could mainly occur on the bimetallic nanoparticles [11,13].

Compared to monometallic catalysts, the better catalytic performance obtained when iridium, copper or silver atoms are aggregated to supported gold nanoclusters indicate that there could be a synergistic effect between gold and other transition metals in the catalysis of the CO oxidation reaction. On the other hand, due to the progress attained in the fabrication of controllable cluster sources, the investigation of the physical and chemical properties of isolated nanoclusters has become an intense field of research. Gas-phase metal clusters have been considered

^a e-mail: lperez@fisica.unam.mx

as model systems that allow a deeper understanding of the energetics of catalytic reactions mediated by metals [14]. In particular, since the adsorption and dissociation of O₂ is a key step for the oxidation of CO, this phenomenon has been addressed on gas-phase gold clusters [15]. For example, it has been theoretically found that anionic gas-phase Au_N ($N \leq 8$) nanoclusters interact stronger with the molecular oxygen than their cationic and neutral counterparts, and they also present an odd-even behavior as a function of the number of gold atoms, where the maxima are observed for even- N Au_NO₂-complexes [15]. Moreover, the monoplatinum doping of Au₂₅(SR)₁₈ (SR = C₂H₄Ph, Ph = C₆H₅) provokes drastic changes on its optical, electronic, and catalytic properties [16].

In this work we present a density functional theory study of the adsorption and dissociation of molecular oxygen on neutral gas phase Au₁₃, Au₁₂Cu, Au₁₂Ag and Au₁₂Ir clusters, in order to gain insight into the effects of Cu, Ag and Ir on the catalytic activity of gold nanoclusters. It is worth mentioning that in order to avoid peculiarities that could arise from the 2D nature of small gold nanoclusters, we have considered the Au₁₃ since it is the smallest one where its 3D nature has been established by different groups [17–19], allowing the modeling of reactive sites in 3D particles within a reasonable computing time for the calculation of energy barriers.

2 Computational details

The first step in our study was to find a distribution of the lowest energy isomers of Au₁₃ clusters. These were obtained by performing global optimizations with a generalized version of the genetic-symbiotic algorithm by Michaelian et al. [20,21] using the many-body Gupta potential [22] to represent the energy. The Gupta parameters for gold are the same used by Cleri and Rosato [22]. In order to obtain the lowest-energy structure, the thirty more relevant isomers of this distribution were selected as initial configurations for a further local structural relaxation with the quasi-Newton BFGS method using the forces obtained from a density functional calculation (DFT) as implemented in the QUANTUM ESPRESSO code [23]. Then, the lowest-energy configurations of Au₁₂M (M = Ag, Cu or Ir) were obtained by replacing each of the 13 gold atoms in the most stable Au₁₃ isomer previously found with an M atom, and performing quasi-Newton BFGS structural relaxations using DFT forces. The subsequent O₂ adsorption and dissociation studies were also performed by using the DFT formalism and, in all cases, the Au₁₂MO₂ complexes were let free to relax during the calculations.

All DFT calculations were carried out within the generalized gradient approximation (GGA) using the PBEsol [24] expression for exchange-correlation energies and the geometries were converged until the Hellman-Feynman forces were smaller than 0.05 eV/Å. Single Γ -point, spin polarized DFT calculations were performed using a plane-wave basis with an energy cutoff of 100 Ry. The relative tolerance in the density matrix, taken as the SCF convergence criterion, was set to 10⁻⁶ eV. A cubic unit cell

Table 1. Bond lengths r_e (in Å) and dissociation energies D_0 (in eV) for Au, Cu, Ag and Ir neutral dimers.

Dimer	DFT-PBEsol	Exp. [26]
Au ₂	$D_0 = 2.157, r_e = 2.493$	$D_0 = 2.29 \pm 0.02, r_e = 2.47$
Cu ₂	$D_0 = 2.079, r_e = 2.195$	$D_0 = 2.01 \pm 0.08, r_e = 2.22$
Ag ₂	$D_0 = 1.608, r_e = 2.531$	$D_0 = 1.65 \pm 0.03, r_e = 2.53$
Ir ₂	$D_0 = 4.254, r_e = 2.202$	$D_0 = 3.7 \pm 0.7, r_e = 2.23$

of $17 \times 17 \times 17 \text{ \AA}^3$ was sufficient to electronically isolate periodic images of the cluster. Scalar-relativistic ultrasoft pseudopotentials were taken from <http://www.quantum-espresso.org> where the valence-electron configurations considered were: $5d^{10} 6s^1$ for Au, $3d^{9.5} 4s^{1.5}$ for Cu, $4d^{9.5} 5s^{1.5}$ for Ag, $5d^7 6s^2$ for Ir and $2p^4 2s^2$ for O.

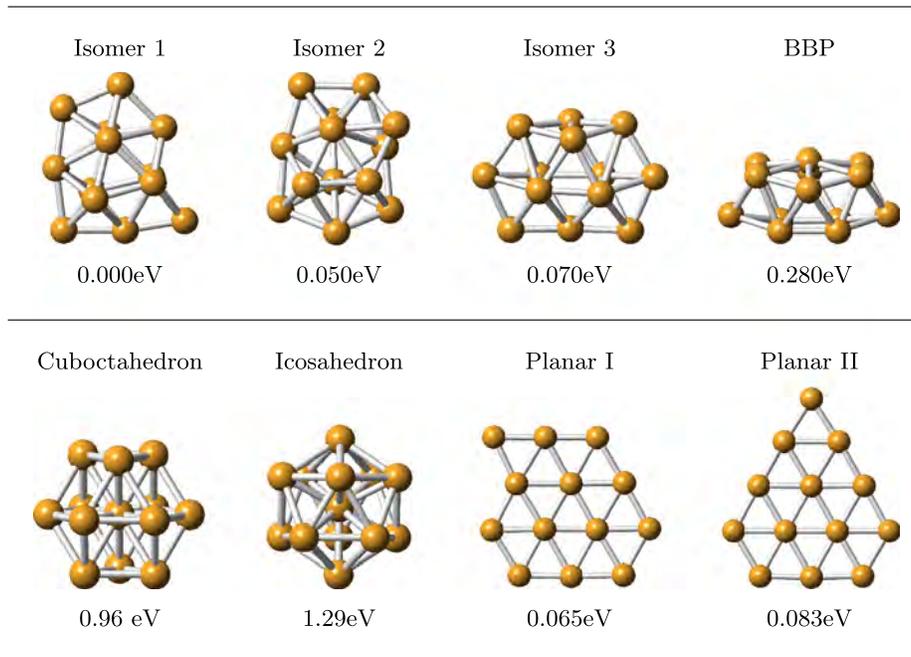
In this work, we have employed the Perdew-Burke-Erzenhof generalized gradient approximation revised for solids (PBEsol) [24] since it has been used to correctly predict the 2D–3D structural transition for anionic gold clusters [25]. The latter work also pointed out that traditional generalized gradient functionals are biased in favor of 2D structures and suggested that density functionals yielding accurate jellium surface energies are more suitable for gold clusters. To further support the suitability of the chosen functional, basis sets and pseudopotentials, we compared the calculated bond lengths and dissociation energies of Au, Cu, Ag and Ir neutral dimers with the corresponding experimental values. The results are presented in Table 1.

On the other hand, the energy barriers for O₂ dissociation in the different Au₁₂M clusters were mapped by using the nudged elastic band method (NEB) [27] combined with the climbing image method (CI-NEB) [28]. In the process of NEB calculations seven images between the starting and ending geometries were used. The starting geometry was chosen as that where the molecular oxygen has the higher adsorption energy, whereas the final geometry corresponds to the nearby most stable configuration of the cluster with two dissociated oxygen atoms.

3 Results and discussion

The structure of the most stable isomer of Au₁₃ has been subject of study during the last years. Although it has been theoretically established that the close-packed icosahedral and cuboctahedral geometries are not the lowest-energy isomers, several ab initio studies suggest that the lowest-energy isomer could be either 3D amorphous [17–19] or planar [29,30], where the energetic order seems to depend on the applied methodology, with plane-wave basis sets somewhat favoring two-dimensional structures [31]. More recently, by using two different methodologies [19,32], it has been found that the structure of the lowest-energy 3D isomer of Au₁₃, is the same as that found in this work.

The global optimizations of Au₁₃ with the Gupta potential lead to an icosahedral structure as the global minimum, as found in previous works that also use semiempirical potentials [21,33]. However, after a DFT

Table 2. Lowest-energy structures of Au₁₃ and their energies relative to that of the most stable isomer (Isomer 1). BBP, cuboctahedral and icosahedral geometries are also shown for reference.

relaxation of the lowest-energy isomers obtained with the Gupta potential, the icosahedron is not the most stable one, in agreement with other studies [17–19,32]. Table 2 shows the three lowest-energy isomers of Au₁₃ obtained after the DFT-GGA structural relaxation of the 30 most stable Gupta isomers, together with the icosahedral and cuboctahedral geometries for reference. We also present the optimized structures of the buckled biplanar (BBP) cluster, which has been previously shown to be more stable than icosahedra, cuboctahedra and decahedra geometries [34,35], and two bidimensional structures reported in literature as the lowest-energy planar Au₁₃ clusters [29,30]. We observe that neither the planar structures nor the BBP cluster are the most stable ones, within the level of theory used in this work. It is worth to mention that Isomer 1 is also obtained as the lowest-energy 3D structure after a DFT-PBE geometry optimization, using the SIESTA code [36], among the 30 lowest-energy structures obtained with the genetic-symbiotic algorithm previously described. Isomers 1, 2 and 3 are nearly degenerated 3D structures where both 1 and 3 show prism-like motifs as described by Gruber et al. [31].

Table 3 shows the most stable configurations of the lowest-energy Au₁₃ structure with one gold atom replaced by M, with M=Cu, Ag or Ir, together with their corresponding binding energies per atom (E_b). E_b is given by:

$$E_b = \frac{12E(\text{Au}) + E(\text{M}) - E(\text{Au}_{12}\text{M})}{13}, \quad (1)$$

where $E(X)$ is the total energy of system X . Notice that the addition of one atom of Ag or Cu preserves the original

structure, whereas the addition of Ir distorts it. Compared to the pure gold cluster, E_b slightly diminishes when the silver atom is substituted and it increases when the impurities are copper or iridium.

Likewise, the first row of Table 4 shows the most stable configurations of O₂ adsorbed on the structures shown in Table 3, together with the corresponding O₂ adsorption energies (E_{ads}), excess electronic charges (Δq) on the O₂ molecule or in the molecule together with the doping atom (Δq^*) and the O–O bond lengths ($d_{\text{O–O}}$). E_{ads} is calculated from:

$$E_{\text{ads}} = E(\text{Au}_{12}\text{M}) + E(\text{O}_2) - E(\text{Au}_{12}\text{MO}_2), \quad (2)$$

where $E(X)$ is the total energy of system X . Notice that the O₂ molecule always binds, in a staple configuration, to two atoms of the cluster where one impurity atom is involved. We obtained the following order for the adsorption energies $E_{\text{ads}}(\text{Au}_{12}\text{AgO}_2) < E_{\text{ads}}(\text{Au}_{12}\text{CuO}_2) < E_{\text{ads}}(\text{Au}_{12}\text{IrO}_2)$. We also calculated the excess of electronic charge (Δq) on the O₂ molecule by using a Löwdin population analysis. For all the studied cases, there is charge transfer from the cluster to the adsorbed O₂ molecule, leading to a weakening of the O–O bond, being larger (around 1.3 Å) than the calculated value for the free O₂ molecule (1.215 Å). The charge excess on the adsorbed O₂ molecule indicates activation toward a peroxo-like state. Notice that, for the doped gold clusters, the Löwdin population analysis leads to a charge excess (Δq) on the O₂ molecule that diminishes as the O–O bond length increases. However, this bond length does increase with the excess charge on the system formed by the O₂ molecule and the doping atom (Δq^*).

Table 3. Lowest-energy structures of Au_{12}Ag , Au_{12}Cu and Au_{12}Ir . Gold, silver, copper and iridium atoms are represented by yellow, gray, brown and blue spheres, respectively.

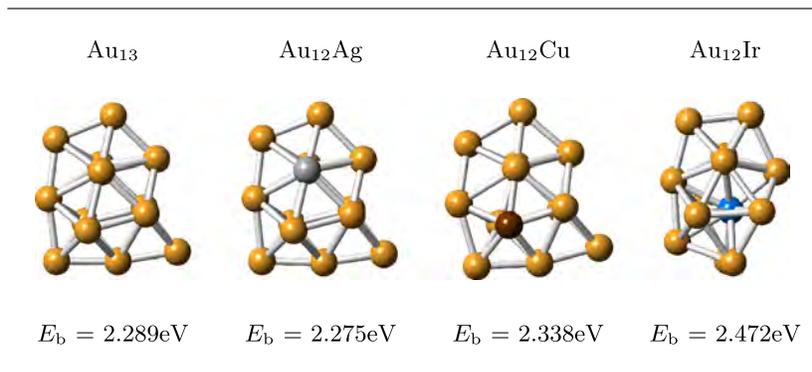
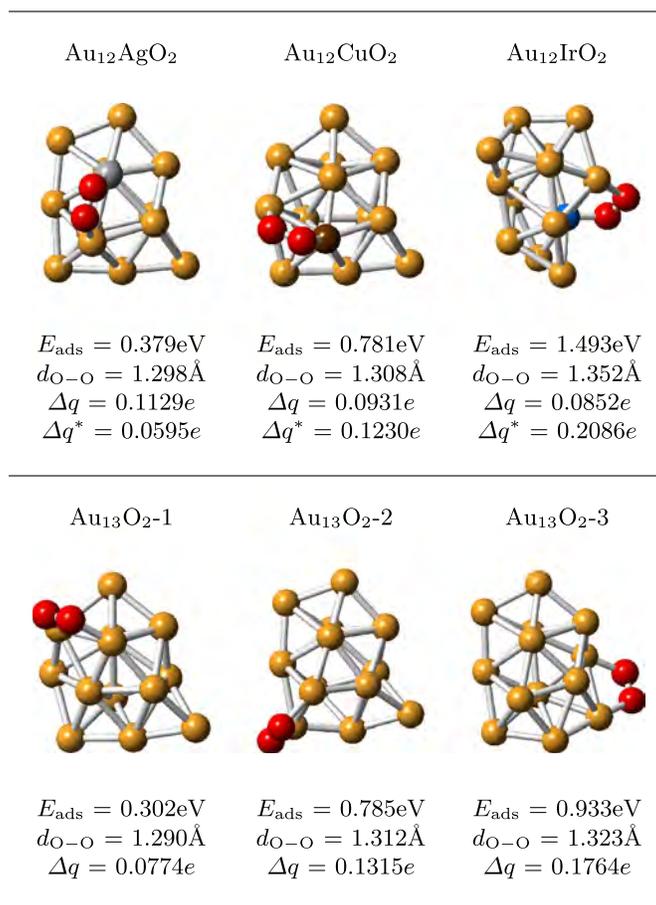


Table 4. Lowest-energy structures of $\text{Au}_{12}\text{AgO}_2$, $\text{Au}_{12}\text{CuO}_2$, $\text{Au}_{12}\text{IrO}_2$ and Au_{13}O_2 with the corresponding O_2 adsorption energies (E_{ads}), excess electronic charges (Δq) on the O_2 molecule or in the molecule together with the impurity atom (Δq^*) and O–O bond lengths ($d_{\text{O-O}}$). e denotes the electron charge. Gold, silver, copper, iridium and oxygen atoms are represented by yellow, gray, brown, blue and red spheres, respectively.



The second row of Table 4 shows the most stable configurations of the O_2 molecule adsorbed on Au_{13} (Isomer 1), where the location of one of the gold atoms involved in the adsorption corresponds to that of the impurity atom of the Au_{12}M cluster shown above. The vertical comparison shows that the addition of iridium greatly enhances

the adsorption energy of O_2 , the silver slightly augments this energy and the copper practically does not change it.

Figures 1a–1c show the calculated energy barriers for O_2 dissociation on the studied Au_{12}M clusters, together with the corresponding initial, transition and final states. Likewise, Figures 1a'–1c' show the energy barriers for O_2

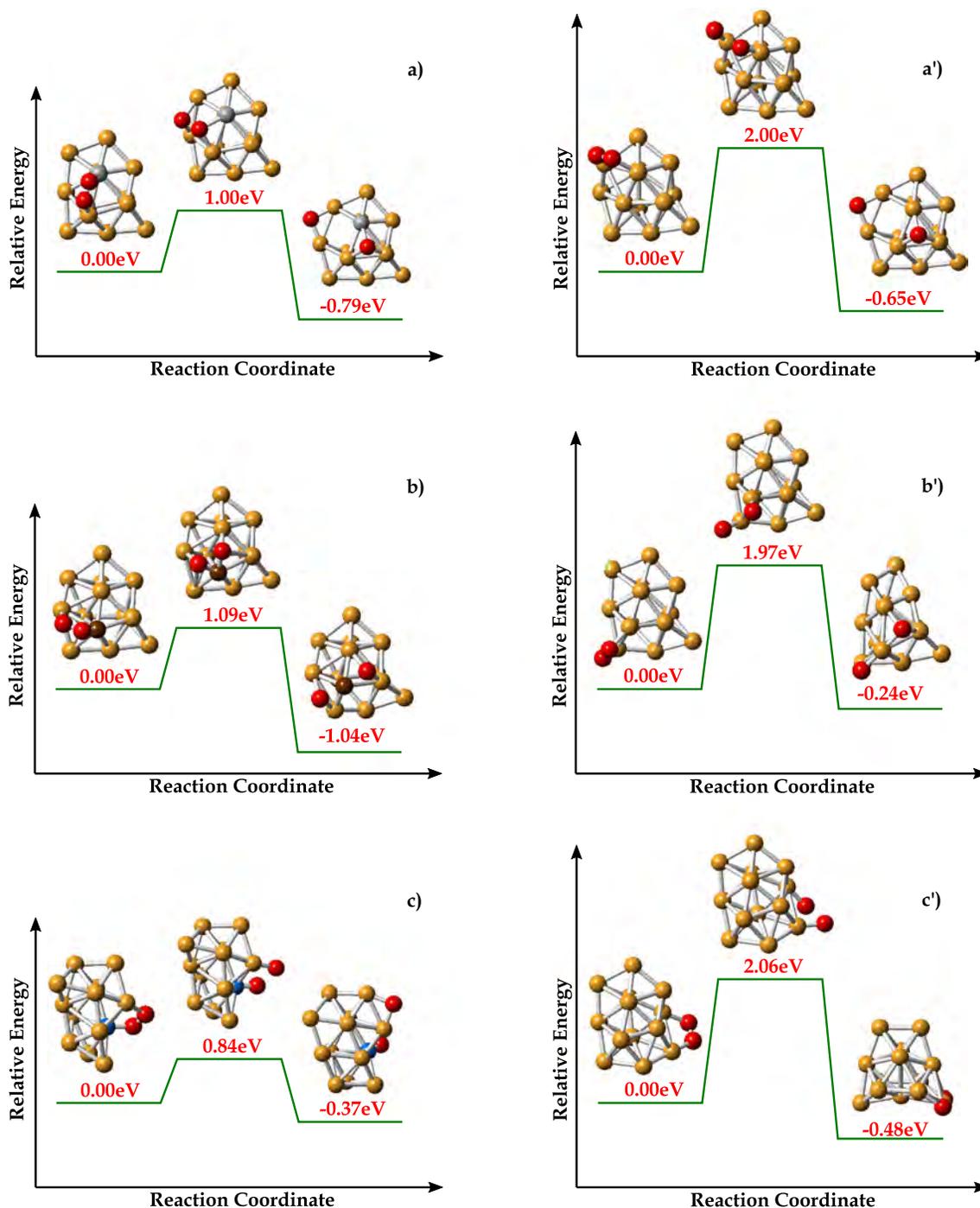


Fig. 1. Activation energy barriers for O₂ dissociation on the lowest-energy isomers (a) Au₁₂Ag, (b) Au₁₂Cu and (c) Au₁₂Ir obtained from the most-stable Au₁₃ cluster (Isomer 1 of Tab. 2), together with the geometries of the initial, transition and final states. Figures (a'), (b') and (c') show the activation energy barriers for O₂ dissociation on Isomer 1 of Au₁₃, where the initial states correspond to those labeled as Au₁₃O₂-1, Au₁₃O₂-2, and Au₁₃O₂-3 in Table 4, respectively.

dissociation on the Au₁₃ cluster, where the considered initial reaction site is the same as in the corresponding situation depicted in the left column. Notice that for gold clusters doped with Ag or Cu, we found that the most stable final state with the dissociated oxygen atoms also corresponds to the equivalent geometry for the pure Au₁₃ case. However, for the Au₁₂Ir cluster, the location of the

dissociated oxygen atoms in the most stable final state is different in comparison with the pure gold cluster case. Moreover for cases (a), (b) and (a') the cluster geometry do not appreciably change between the initial and final states. For case (b') the cluster structure changes but it remains quite similar to the initial one. For cases (c) and (c') the cluster geometries of the final states appreciably

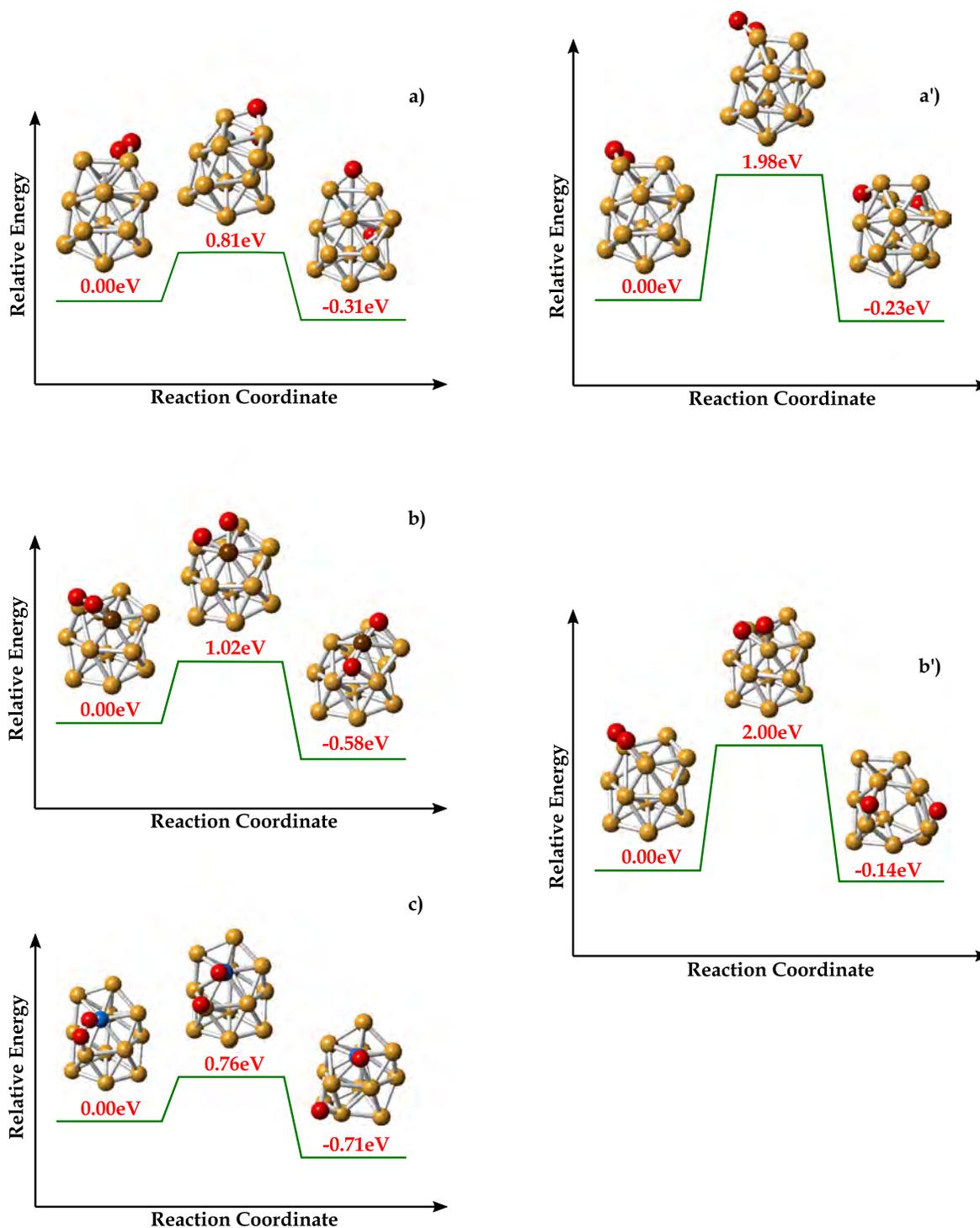


Fig. 2. Activation energy barriers for O_2 dissociation on lowest-energy isomers (a) $Au_{12}Ag$, (b) $Au_{12}Cu$ and (c) $Au_{12}Ir$ obtained from the second most-stable Au_{13} isomer (Isomer 2 of Tab. 2), together with the geometries of the initial, transition and final states. Figures (a') and (b') show the activation energy barriers for O_2 dissociation on Isomer 2 of Au_{13} for two different initial configurations.

differ from the corresponding initial ones. Notice that case (c') corresponds to the largest activation energy of the three Au_{13} cases considered.

Furthermore, for the three studied cases of O_2 dissociation on Isomer 1 of Au_{13} cluster, the activation energies

slightly change with the location where the reaction occurs, and they are of the same order of magnitude (~ 2 eV) than those previously reported for anionic Au_5 gold clusters [15]. The addition of one atom of Cu, Ag or Ir diminishes these energies for nearly 1 eV. Moreover,

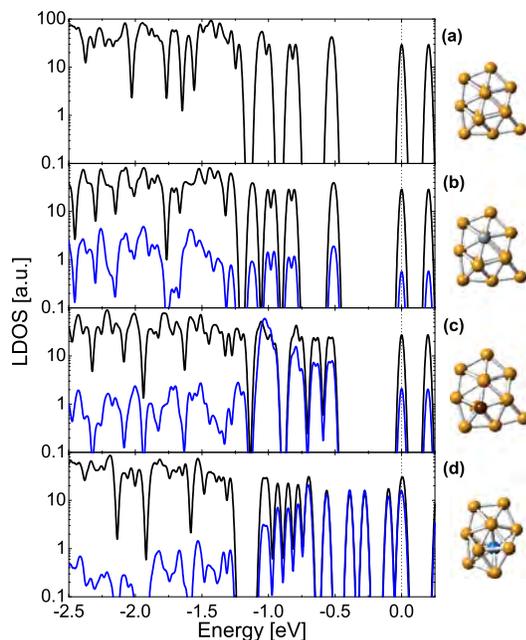


Fig. 3. Local densities of electronic states (LDOS) of the (a) Au_{13} (b) Au_{12}Ag , (c) Au_{12}Cu , and (d) Au_{12}Ir isomers shown in Table 3. The blue and black lines correspond to the density of states projected onto the M ($M = \text{Ag}, \text{Cu}$ or Ir) atom and the gold part of the cluster, respectively. The highest occupied molecular orbital (HOMO) of each system has been shifted to zero and indicated by a vertical dashed line. For clarity the vertical scale is logarithmic.

Au_{12}Cu and Au_{12}Ag lead to similar activation energies (~ 1 eV), whereas the activation energy corresponding to the Au_{12}Ir cluster is even lower (0.84 eV). Observe that the activation energy barrier (E_{act}) correlates with the corresponding adsorbed O_2 bond length ($d_{\text{O-O}}$), i.e., the larger $d_{\text{O-O}}$ in the initial $\text{Au}_{12}\text{MO}_2$ state corresponds to the lower E_{act} .

Figures 2a–2c show the calculated energy barriers for O_2 dissociation on the lowest-energy isomers Au_{12}M obtained by using Isomer 2 of Au_{13} as parent structure, together with the corresponding initial, transition and final states. Similarly, Figures 2a' and 2b' show the energy barriers for O_2 dissociation on Isomer 2 of Au_{13} . The initial reaction configuration in 2a' shares a common site with that depicted in 2a; whereas the initial reaction configuration in 2b' shares a common site with those shown in Figures 2b and 2c. Observe that the general trend previously found is conserved for Isomer 2 of Au_{13} and the Au_{12}M clusters derived from it. Namely, the substitution of one gold atom by a Cu, Ag or Ir atom lowers the activation energies barriers of the former pure gold cluster by nearly 1 eV.

The analysis of the local density of electronic states (LDOS) of the bare Au_{12}M clusters indicates, in this case, if the electronic states of the impurity atom ($M = \text{Ag}, \text{Cu}$ or Ir) are contributing to the total density of states (DOS) around the Fermi energy and then promoting their eventual interaction with the antibonding states of the oxygen molecule. An increase in the electron population

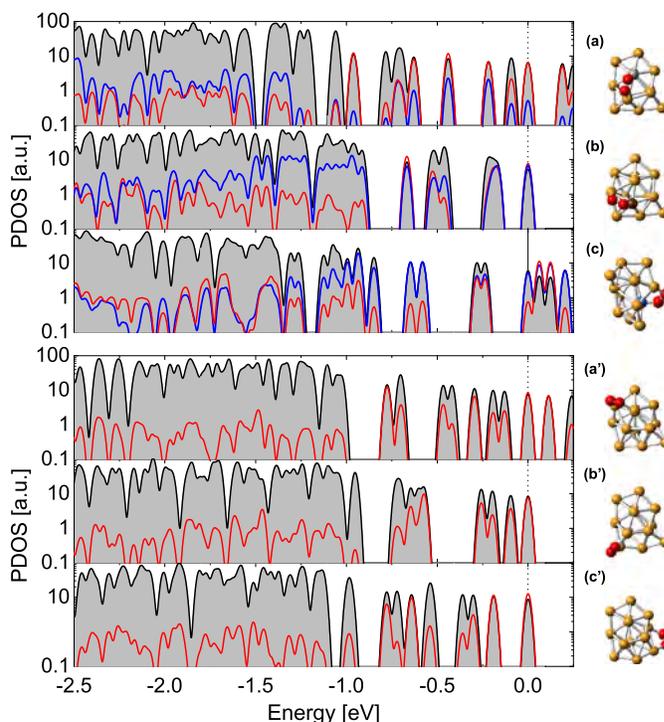


Fig. 4. Projected densities of electronic states (PDOS) of $\text{Au}_{12}\text{MO}_2$ with (a) $M = \text{Ag}$ (b) $M = \text{Cu}$, (c) $M = \text{Ir}$ together with those corresponding to Au_{13}O_2 in configurations (a') 1, (b') 2 and (c') 3 (see Tab. 4). Black, blue and red lines correspond to the PDOS of d -states of gold atoms, d -states of the M atom and p -states of oxygen atoms, respectively. The highest occupied molecular orbital (HOMO) of each system has been shifted to zero and indicated by a vertical dashed line. For clarity, the area below black lines has been shadowed and the vertical scale is logarithmic.

of the latter states upon cluster-molecule interaction leads to a weakening (or activation) of the O–O bond, as also indicated by the examination of the charge excess on the adsorbed O_2 molecule. Figure 3 shows the density of states of the isomers Au_{12}M of Table 3 with (a) $M = \text{Au}$, (b) $M = \text{Ag}$, (c) $M = \text{Cu}$ and (d) $M = \text{Ir}$, projected on the gold atoms (black lines) and on the M ($M = \text{Ag}, \text{Cu}, \text{Ir}$) atom (blue lines). The vertical dashed lines indicate the position of the highest occupied molecular orbital (HOMO) of each cluster. Observe that there is hybridization between gold and M electronic states close to the HOMO, being stronger for the $M = \text{Ir}$ case. Also notice that the substitution of one Au atom by Ag does not appreciably change the electronic spectra of the original Au_{13} cluster around the HOMO (Fig. 3b). On the other hand, the substitution of one Au atom by Cu leads to a cluster with different density of states (Fig. 3c), in spite of having almost the same structure. Finally, the electronic spectra of Au_{12}Ir and Au_{13} (Fig. 3c) are different between them due to the differences in both geometry and composition. Notice again that for the former cluster, the relative contribution of Ir to the DOS around the HOMO is much larger than that of Au atoms and then it is expected that this cluster could interact stronger with the oxygen molecule than the original Au_{13} one.

Table 5. O₂ adsorption energies (E_{ads}), activation barriers (E_{act}), O–O bond lengths (r_e), excess electronic charges on the O₂ molecule (Δq) or in the molecule together with the doping atom (Δq^*), and the electron donation from the d orbitals of the M atom to the O₂ (δq_M^d) for the Au₁₃O₂ and Au₁₂MO₂ (M = Ag, Cu, Ir) complexes depicted in Table 4.

	E_{ads} (eV)	E_{act} (eV)	$d_{\text{O-O}}$ (Å)	Δq (e)	Δq^* (e)	δq_{Au}^d (e)	δq_M^d (e)
Au ₁₂ Ag	0.379	1.00	1.298	0.1129	0.0595	0.013	0.042
Au ₁₂ Cu	0.781	1.09	1.308	0.0931	0.1230	0.011	0.110
Au ₁₂ Ir	1.493	0.84	1.352	0.0852	0.2086	0.022	0.196
Au ₁₃ -1	0.302	2.00	1.290	0.0774		0.023	
Au ₁₃ -2	0.785	1.97	1.312	0.1315		0.023	
Au ₁₃ -3	0.933	2.06	1.323	0.1764		0.021	

Likewise, Figure 4 shows the projected densities of electronic states (PDOS) of the six complexes Au₁₂MO₂ depicted in Table 4 for gold d states (black lines), M (M = Ag, Cu, Ir) d states (blue lines) and oxygen p states (red lines). Upon adsorption of molecular O₂, there is an ample and strong hybridization between the antibonding π^* orbitals of the oxygen molecule and the d orbitals of the cluster along intervals of 1.95 eV, 2.17 eV and 2.52 eV below the HOMO of the systems Au₁₂MO₂ with M = Ag (Fig. 4a), M = Cu (Fig. 4b) and M = Ir (Fig. 4c), respectively. These values can be obtained by examining where the cumulative integral of the PDOS of O₂ reaches the value of ten electrons and realizing that the remaining electron population on O₂ resides in the now hybridized antibonding π^* states. Similarly, for the three Au₁₃O₂- i ($i = 1, 2, 3$) adsorption cases, the intervals where a strong hybridization between the former antibonding oxygen electronic states and the cluster electronic states are 2.27 eV ($i = 1$), 2.26 eV ($i = 2$) and 2.16 eV ($i = 3$) below the cluster HOMO. Moreover, the relative contribution of the Ag d states to the HOMO of the Au₁₂AgO₂ complex is similar to that of the Au d states and lower to that of the O p states. On the other hand, the relative contribution of the d states of Cu to the HOMO of the Au₁₂CuO₂ complex is larger than that of Au d states and O p states. Likewise, the relative contribution of the Ir d states to the DOS at the HOMO of the Au₁₂IrO₂ complex largely exceeds that of Au d states and O p states. Although not shown in Figure 4, it is worth mentioning that at the HOMO of all depicted systems, the contribution of the s orbitals of gold to the DOS is similar to that of their d orbitals. On the other hand, we also calculated the cumulative integrals up to the HOMO of both the M and gold densities of electronic states projected on the d orbitals before and after the O₂ adsorption, for each of the systems shown in Table 4. The differences between the integrals corresponding to the former and latter configurations indicate that there is an electron donation from the d orbitals of the cluster to the antibonding states of O₂. A similar analysis shows that there is a weaker electron transfer from the O₂ electronic states to the s orbitals of the cluster. We also observe that the electron transfer from the d orbitals of the M atom (M = Ag, Cu, Ir) to the O₂ is always larger than the corresponding electron donation per atom of the d orbitals of gold atoms, for all the six cases depicted in Table 4. Furthermore, these electron donations from the d orbitals of the M atoms (δq_M^d) to the

O₂ satisfy $\delta q_{\text{Au}}^d < \delta q_{\text{Ag}}^d < \delta q_{\text{Cu}}^d < \delta q_{\text{Ir}}^d$, where δq_{Au}^d is the average electron donation from the d orbitals of the gold part of the cluster to the O₂. All the calculated values of δq_{Au}^d for the six complexes shown in Table 4 satisfy the previous inequality (see Tab. 5).

Finally, Table 5 summarizes the main results obtained in this work for the lowest-energy Au₁₃ isomer and the corresponding most stable Au₁₂M (M = Ag, Cu, Ir) clusters obtained from it.

4 Conclusions

In this work, the structural and electronic properties of isolated neutral clusters of the type Au₁₂M, with M = Cu, Ag, Ir or Au, as well as the adsorption of O₂ on these nanoparticles, were studied within the DFT-GGA framework. Moreover, the dissociation of O₂ on these nanoclusters was addressed by using NEB calculations. The substitution of an Au atom by Ag, practically does not change neither the geometry nor the electronic density of states (DOS) of the former Au₁₃ cluster, whereas the substitution of Au by Cu only changes the DOS but the geometry remains quite similar. Furthermore, the replacement of an Au atom by Ir leads to changes in both the geometry and the DOS of the former Au₁₃ cluster. On the other hand, for the Au₁₃ cluster, the O₂ adsorption energy strongly depends on the adsorption site, but the activation energy for the O₂ dissociation is nearly independent of it. The substitution of one gold atom in the Au₁₃ cluster by Ag, Cu or Ir diminishes this energy barrier by nearly 1 eV. The activation energies are similar for Au₁₂Ag and Au₁₂Cu, whereas it is lower for the Au₁₂Ir case, where the relative contribution of the Ir to the DOS at the HOMO is much larger than those corresponding to O and Au. A detailed analysis of the densities of electronic states reveals that, upon O₂ adsorption, there is a large electron donation from the d -orbitals of the cluster to the antibonding states of oxygen and a weaker electron transfer from the latter states to the s -orbitals of the cluster. Moreover, the electron donation from the d -orbitals of the M atom (M = Ag, Cu, Ir) is larger than the average one of the gold atoms for all the studied clusters.

This theoretical study suggests that the addition of other transition metal atoms to gold nanoclusters can enhance their catalytic activity towards the CO oxidation reaction, independently of the effect that the substrate

could have on supported clusters, in agreement with previous experimental studies [11].

Finally, it should be pointed out that we only considered the effect of impurity atoms on the O₂ activation energy barrier in comparison to that corresponding to a pure gold cluster of the same size. Since the diminution in the energy barrier can be attributed to the impurity atom and then it is a local phenomenon, we expect that this trend should not critically depend on the cluster size. However, the particular value of the energy barrier could depend on it. This study will be addressed in a future work.

This work was supported by UNAM-DGAPA-PAPIIT under Grant IN107717. L.M.J.-D. acknowledges CONACyT scholarship. L.A.P. acknowledges partial support from “Cátedra Marcos Moshinsky” and PIIF No. 03. Computations were performed at Miztli of DGTIC-UNAM.

Author contribution statement

Both authors contributed equally to this work.

References

1. M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chem. Lett.* **16**, 405 (1987)
2. M. Valden, X. Lai, D.W. Goodman, *Science* **281**, 1647 (1998)
3. M. Haruta, T. Kobayashi, S. Iijima, *J. Catal.* **115**, 301 (1989)
4. A. Knell, P. Barnickel, A. Baiker, A. Wokaun, *J. Catal.* **137**, 306 (1992)
5. M. Okumura, T. Akita, M. Haruta, X. Wang, O. Kajikawa, O. Okada, *Appl. Catal. B* **41**, 43 (2003)
6. A. Gómez-Cortés, G. Díaz, R. Zanella, H. Ramírez, P. Santiago, J.M. Saniger, *J. Phys. Chem. C* **113**, 9710 (2009)
7. X. Bokhimi, R. Zanella, C. Angeles-Chávez, *J. Phys. Chem. C* **114**, 14101 (2010)
8. X. Liu, A. Wang, T. Zhang, D.S. Su, C.Y. Mou, *Catal. Today* **160**, 103 (2011)
9. L. Li, C. Wang, X. Ma, Z. Yang, X. Lu, *Chin. J. Catal.* **33**, 1778 (2012)
10. A. Sandoval, C. Louis, R. Zanella, *Appl. Catal. B* **140–141**, 363 (2013)
11. A. Sandoval, A. Aguilar, C. Louis, A. Traverse, R. Zanella, *J. Catal.* **281**, 40 (2011)
12. X. Bokhimi, R. Zanella, V. Maturano, A. Morales, *Mater. Chem. Phys.* **138**, 490 (2013)
13. A.Q. Wang, J.H. Liu, S.D. Lin, T.S. Lin, C.Y. Mou, *J. Catal.* **283**, 186 (2005)
14. S.M. Lang, T.M. Bernhardt, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 9255 (2012)
15. B. Yoon, H. Hakkinen, U. Landman, *J. Phys. Chem. A* **107**, 4066 (2003)
16. H. Qian, D.E. Jiang, G. Li, C. Gayathri, A. Das, R.R. Gil, R. Jin, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 16159 (2012)
17. J. Wang, G. Wang, J. Zhao, *Phys. Rev. B* **66**, 035418 (2002)
18. E.M. Fernández, J.M. Soler, I.L. Garzón, L.C. Balbás, *Phys. Rev. B* **70**, 165403 (2004)
19. J. Sun, X. Xie, B. Cao, H. Duan, *Comput. Theor. Chem.* **1107**, 127 (2017)
20. K. Michaelian, *Chem. Phys. Lett.* **293**, 202 (1998)
21. K. Michaelian, N. Rendón, I.L. Garzón, *Phys. Rev. B* **60**, 2000 (1999)
22. F. Cleri, V. Rosato, *Phys. Rev. B* **48**, 22 (1993)
23. P. Giannozzi et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 395502 (2009)
24. J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 136406 (2008)
25. M.P. Johansson, A. Lechtken, D. Schooss, M.M. Kappes, F. Furche, *Phys. Rev. A* **77**, 053202 (2008)
26. M.D. Morse, *Chem. Rev.* **86**, 1049 (1986)
27. G. Henkelman, G. Jóhannesson, H. Jónsson, in *Theoretical methods in condensed phase chemistry*, edited by S.D. Schwartz (Springer, Dordrecht, 2002), pp. 269–302
28. G. Henkelman, B.P. Uberuaga, H. Jónsson, *J. Chem. Phys.* **113**, 9901 (2000)
29. H. Sekhar De, S. Krishnamurthy, S. Pal, *J. Phys. Chem. C* **114**, 6690 (2010)
30. G. Zanti, D. Peeters, *Theor. Chem. Acc.* **132**, 1300 (2012)
31. M. Gruber, G. Heimel, L. Romaner, J.L. Brédas, E. Zojer, *Phys. Rev. B* **77**, 165411 (2008)
32. M. Amft, B. Johansson, N.V. Skorodumova, *J. Chem. Phys.* **136**, 024312 (2012)
33. J.P.K. Doye, D.J. Wales, *New J. Chem.* **22**, 733 (1998)
34. C.M. Chang, M.Y. Chou, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 133401 (2004)
35. R.C. Longo, L.J. Gallego, *Phys. Rev. B* **74**, 193409 (2006)
36. J.M. Soler, E. Artacho, J.D.G. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, D. Sánchez-Portal, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 2745 (2002)