



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS SUPERIORES

UNIDAD MORELIA

NUCLEACIÓN DE CÚMULOS DE IRIDIO SOPORTADOS EN
MONTMORILLONITA POR MEDIO DE CÁLCULOS AB-INITIO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

LICENCIADO EN CIENCIA DE MATERIALES
SUSTENTABLES

PRESENTA:

MIGUEL ANGEL VEGA GUTIÉRREZ

DIRECTORA DE TESIS:

DRA. CLAUDIA BRIONES JURADO

ESCUELA
NACIONAL
DE ESTUDIOS
SUPERIORES



UNIDAD MORELIA

Morelia, Michoacán, 2020



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS SUPERIORES, UNIDAD MORELIA
SECRETARÍA GENERAL
SERVICIOS ESCOLARES**

MTRA. IVONNE RAMÍREZ WENCE

DIRECTORA

DIRECCIÓN GENERAL DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR

PRESENTE

Por medio de la presente me permito informar a usted que en la **sesión ordinaria 06** del **H. Consejo Técnico** de la Escuela Nacional de Estudios Superiores (ENES) Unidad Morelia celebrada el día **19 de junio del 2019**, acordó poner a su consideración el siguiente jurado para la presentación del Trabajo Profesional del alumno (a) **Miguel Ángel Vega Gutiérrez** de la Licenciatura en Ciencia de Materiales Sustentables, con número de cuenta **415028707** con el trabajo titulado: "NUCLEACIÓN DE CÚMULOS DE IRIDIO SOPORTADOS EN MONTMORILLONITA POR MEDIO DE CÁLCULOS AB-INITIO", bajo la dirección como **tutora** de la Dra. Claudia Briones Jurado.

El jurado queda integrado de la siguiente manera:

Presidente:	Dra. Yesenia Arredondo León
Vocal:	Dr. Mario Rodríguez Martínez
Secretario:	Dra. Claudia Briones Jurado
Suplente 1:	Dr. Orlando Hernández Cristóbal
Suplente 2:	Mtro. Neftalí Razo Pérez

Sin otro particular, quedo de usted.

A t e n t a m e n t e
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
Morelia, Michoacán a 27 de octubre del 2020.

**DRA. YESENIA ARREDONDO LEÓN
SECRETARIA GENERAL**

CAMPUS MORELIA

Antigua Carretera a Pátzcuaro N° 8701, Col. Ex Hacienda de San José de la Huerta
58190, Morelia, Michoacán, México. Tel: (443)689.3500 y (55)56.23.73.00, Extensión Red UNAM: 80614

www.enesmorelia.unam.mx

Agradecimientos Institucionales

Un gran agradecimiento a la UNAM y a su sede la ENES Morelia. Agradezco también a la licenciatura en Ciencia de Materiales Sustentables y a los proyectos UNAM-PAPIIT IA 107517 y IA107417 y a los recursos de súper cómputo otorgado por parte de los proyectos de LANCAD-UNAM-331 y DGTIC-325 durante 2018 y 2019, así como a la beca otorgada por el proyecto UNAM-PAPIIT y la *Beca para Titulación Egresados de Alto Rendimiento*. También reconocimientos a la doctora Claudia Briones Jurado, la doctora Yesenia Arredondo Leon, el doctor Orlando Hernández Cristóbal, el doctor Mario Rodríguez Martínez y el maestro Nefatlí Razo Pérez

Agradecimientos Personales

A mí asesora la Doctora Claudia Briones, ya que me abrió la puerta para trabajar en un proyecto el cual me ayudó a desarrollar aptitudes para el ámbito académico y laboral. Asimismo, a la Doctora Yesenia León quien siempre mostró la mejor disposición para auxiliarme con mis dudas en temas complejos.

También a mis seres queridos: María Elena Gutiérrez por siempre estar disponible para escucharme, a Sheila Stamatios por su asesoría y apoyo, y a Regina por caminar conmigo este camino.

Muy importante hacer notar el apoyo de los proyectos UNAM-PAPIIT IA 107517 y IA107417. Con el mismo reconocimiento, se agradece también a los recursos de súper cómputo otorgado por parte de los proyectos de LANCAD-UNAM-331 y DGTIC-325 durante 2018 y 2019.

Finalmente, a mi padre Miguel A. Vega González, por siempre creer en lo que hago. Pero mi mayor agradecimiento es para mí madre Luz María Gutiérrez Arreola, ya que he contado con su apoyo incondicional siempre.

Resumen

En el presente trabajo se analizó el proceso de nucleación de cúmulos de iridio sobre una arcilla de sodio montmorillonita (NaMMT) mediante la teoría de los funcionales de la densidad. Para ello se consideró la existencia de especies monoatómicas de iridio dispersas sobre la superficie de la arcilla y, posteriormente, el proceso de nucleación de los cúmulos de iridio. El objetivo de esta investigación consistió en observar si existe una tendencia a sinterizar.

Se trabajó con una supercelda de NaMMT, la cual se construyó a partir de la estructura optimizada de la pirofilita. Esta estructura presenta diferentes cavidades hexagonales en la superficie de la arcilla y en cada una de estas fue depositado un solo átomo de iridio con el objetivo de encontrar cuál de las configuraciones era la más favorable energéticamente, siendo esta denominada como NaMMT-Ir. Partiendo de este sistema se comienza a agregar átomo por átomo de iridio para ir formando cúmulos con 2 a 7 átomos de iridio.

Diversas investigaciones muestran que los cúmulos de iridio presentan diferentes energías relativas a la geometría que estas presenten. Considerando lo anterior, en este trabajo se hicieron cálculos para optimizar las diferentes geometrías de los cúmulos en fase gaseosa para 2 a 7 átomos de iridio, seleccionando aquellos que presentan las energías relativas más favorables con el fin de depositarlos sobre la arcilla. En fase gaseosa se obtuvieron resultados para Ir_n , con $n = 1-7$; donde el subíndice indica la cantidad de átomos de iridio en el cúmulo. Se realizaron los cálculos para la NaMMT con cada uno de los cúmulos optimizados, obteniendo así estructuras optimizadas para los sistemas $NaMMT - Ir_n$. Con los resultados de los sistemas $NaMMT - Ir_n$ optimizados se obtuvieron las energías de cohesión, adsorción y nucleación, así como el momento magnético, y se encontró que la energía de adsorción y nucleación se ven favorecidas ante un menor momento magnético en los cúmulos. Por otra parte, la energía de cohesión se comporta de manera similar en los cúmulos en fase gaseosa, así como una vez soportados en la NaMMT.

Finalmente, para cada uno de los sistemas estudiados en esta investigación se reportan parámetros de red, distancias entre diferentes átomos principales, ángulos respecto a la superficie para ciertos grupos característicos de la arcilla, densidad de estados y análisis de población (Cargas de Löwdin).

Abstract

In this work the process of nucleation for iridium clusters over a sodium montmorillonite (NaMMT) clay using density functional theory was studied. For this purpose the existence of monatomic iridium species scattered over the clay surface was considered and consequently, the iridium clusters nucleation process. The research objective was to observe if there is a sintering tendency among the iridium clusters.

In this case of study a NaMMT supercell was used, this supercell was built from the optimized pyrophyllite structure. This structure has different hexagonal cavities in the clay surface and in each one of this cavities a single iridium atom was deposited with the purpose of find out which configuration was the most energetically favourable, being this one named NaMMT-Ir. Starting from this system, an iridium atom was added one by one to form cluster with 2 to 7 iridium atoms.

Many researches have shown that iridium clusters have different energies depending on their geometric structure. Considering this, optimization calculations were made for different clusters geometries in gas phase for 2 to 7 iridium atoms. The clusters with the most favoured energy were chosen with the purpose of being supported on the clay. Results for Ir_n with $n=1-7$, where the subindex n denotes the quantity of iridium atoms in the cluster, were obtained for the gas phase. Calculations for the NaMMT system with each one of the optimized clusters were made, obtaining optimized structures named $NaMMT - Ir_n$. Along with the $NaMMT - Ir_n$ optimized structures the cohesive, adsorption and nucleation energies and the magnetic moment were obtained. Also, it was found that the adsorption energy and the nucleation energy are favoured when the clusters have less magnetic moment. On the other hand, the cohesive energy is similar in the gas phase and once it has been supported on the NaMMT.

Finally, for each one of the studied systems in this work the next results are also presented: cell parameters, distances between main atoms, angles relative to the surface for some groups in the clay, density of states and population analysis (Löwdin charges).

Índice

Agradecimientos Institucionales	2
Agradecimientos Personales	3
Resumen	4
1. Capítulo 1	8
1.1. Materiales y catálisis	8
1.2. Catálisis y nanotecnología	10
1.3. Montmorillonita como soporte de nanopartículas	14
1.4. Nanopartículas de iridio	17
1.5. Sistema nanocompuesto, <i>NaMMT-Ir</i>	20
2. Capítulo 2	23
2.1. Química teórica	23
2.2. Fundamentos de la teoría cuántica	24
2.3. Sistemas polieletrónicos	34
2.4. Aproximación Born-Oppenheimer	37
2.5. Método de Hartree-Fock	40
2.6. Energía de correlación	47
2.7. Métodos post Hartree-Fock	48
2.8. Teoría del funcional de la densidad	49
2.9. Implementación computacional de DFT	57
3. Capítulo 3	60
3.1. Supercelda de <i>NaMMT</i>	60
3.2. Estructuras <i>NaMMT - Ir_n</i> , con $n = 1 - 7$	71
3.2.1. Especie monoatómica <i>Ir⁰</i> en cavidad A	72
3.2.2. Especie monoatómica <i>Ir⁰</i> en cavidad B	75
3.2.3. Especie monoatómica <i>Ir⁰</i> en cavidad C	78
3.3. <i>NaMMT - Ir_n⁰</i> con $n = 2-7$	83
3.3.1. Cúmulos de iridio <i>Ir_n⁰</i> con $n=2-7$ en fase gaseosa	83
3.3.2. Parámetros de celda para sistemas <i>NaMMT - Ir_n</i> con $n=2-7$	87
3.3.3. <i>NaMMT - Ir₂</i>	88

3.3.4. $NaMMT - Ir_3$	92
3.3.5. $NaMMT - Ir_4$	96
3.3.6. $NaMMR - Ir_5$	99
3.3.7. $NaMMT - Ir_5c2$	103
3.3.8. $NaMMT - Ir_6$	106
3.3.9. $NaMMT - Ir_7$	109
3.4. Análisis energético y momento magnético de los sistemas $NaMMT - Ir_n$. .	113
4. Capítulo 4	120
4.1. Conclusiones	120
A. Energía de Fermi	124

1. Capítulo 1

En este capítulo se abordan tópicos sobre la vida útil de de los materiales, su posterior desecho y la dificultad de algunos para degradarse y con esto, la generación de contaminantes. También se presentan opciones para acelerar el proceso de degradación de los materiales o contaminantes mediante nanopartículas de metales preciosos soportadas.

1.1. Materiales y catálisis

La demanda global de productos, tanto de aquellos que satisfacen las necesidades básicas, así como los productos denominados *commodities*, generan un impacto ambiental considerable debido a la explotación de materias primas y la generación de contaminantes de distinta índole derivados de su producción, uso o destino final al concluir su ciclo de vida, el cual se puede definir como "... una metodología que intenta identificar, cuantificar y caracterizar los diferentes impactos ambientales potenciales, asociados a cada una de las etapas del ciclo de vida de un producto." según el Instituto Nacional de Electricidad y Energías Limpias [72]. Con base en esto, procesos que garanticen una vía para un disminuir el impacto ambiental durante y posterior a la vida útil de un producto, deben convertirse en una necesidad. En la figura 1 (a) se observa la acumulación de basura sobre el suelo y al aire libre, cercana a una zona poblada, mientras que en la figura 1(b) se aprecia a la fauna local, un pato, anidando sobre los desechos de productos generados por el ser humano.

Por ejemplo, las botellas de tereftalato de polietileno (PET por sus siglas en inglés), cuya demanda ha aumentado desde que su producción de moldeo por soplado fue desarrollada [65, 66], se emplean extensamente para comercializar bebidas debido a que es un material ligero y el costo de distribución por medio de transporte terrestre disminuye, con respecto a otros recipientes como los de vidrio. Sin embargo, las botellas de PET se desechan inmediatamente después de que el consumidor ingiere la bebida lo cual permite considerar a este tipo de productos como productos de un solo uso. Un caso similar es el de las bolsas de plástico que usan los consumidores en los supermercados para guardar la fruta y verdura, solamente mientras la llevan a su hogar¹.

¹En México no existe una ley nacional que prohíba el uso de bolsas de plástico, sin embargo, diferentes estados han implementado en sus leyes regulaciones contra la entrega de estas. Una lectura más detallada del tema se puede encontrar en el texto *Prohibición del uso de bolsas de plástico. Derecho comparado a nivel*



Figura 1: La producción excesiva de objetos de uso común, aunado a la nula atención que se le da a estos mismos objetos al convertirse en desechos, genera grandes cantidades de contaminantes. Una gran variedad de estos contaminantes no son biodegradables, produciendo durante un largo periodo de tiempo afectaciones en su entorno.

Actualmente existen tratamientos para estos productos una vez que son desechados, con el fin de reducir su impacto ambiental. Por ejemplo una correcta manipulación del producto en esta etapa del ciclo de vida del PET puede tener consecuencias favorables para el ambiente. La investigación de Li et al muestra que existe disminución al impacto ambiental según el tratamiento del PET al final de su ciclo de vida [65]. Un esquema general, que representa el ciclo de vida de un producto se muestra en la figura 2.

El 95% de la industria manufacturera depende de procesos químicos [1], de estos, el 90% hace uso de catalizadores [1]. Un catalizador es una sustancia que aumenta la velocidad de una reacción química y puede recuperarse al final sin sufrir alteración [73]. Los catalizadores pueden ser aplicados en las diferentes etapas del ciclo de vida de un material.

La degradación de los contaminantes en el ambiente se da de manera natural pero muchos desechos tardan largos periodos de tiempo para que este proceso concluya. La catálisis puede contribuir en aumentar la velocidad de degradación y que los productos del proceso de descomposición no sean dañinos al ambiente. Por lo tanto, la catálisis es un área fundamental en la química ambiental porque contribuye de manera preventiva a disminuir la huella ambiental en la parte de procesamiento de los materiales y, además, se ha utilizado en la transformación y remoción de contaminantes del agua, suelo y aire [44].

La catálisis es un mecanismo ampliamente usado en los principios de la química verde, *internacional y estatal*. emitido por la camara de Diputados en diciembre de 2019

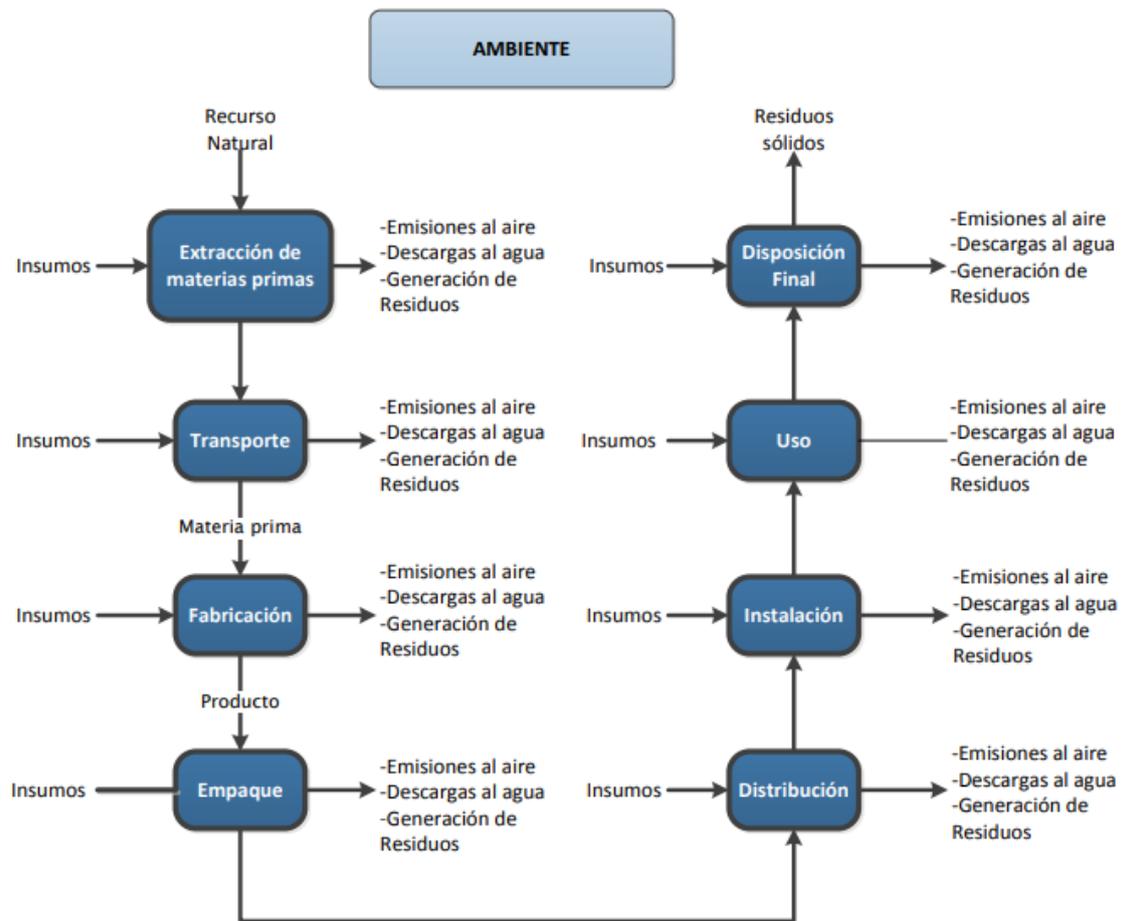


Figura 2: Ciclo de vida general para un material o producto [67]. En cada etapa de la vida de un material se requiere invertir insumos y se generan desechos. El objetivo de un profesional de los materiales sustentables es minimizar el impacto ambiental en el ciclo de vida de un material.

la cual considera la utilización de materias primas no tóxicas y renovables [23].

1.2. Catálisis y nanotecnología

Desde principios del siglo XIX, Humphry Davy se dio cuenta de que la presencia de platino promovía la reacción entre el hidrógeno y el oxígeno para formar agua. Jöns Jakob Berzelius propuso en 1835 el término *catálisis*; escribió que por catálisis se refería a "La propiedad de ejercer en otros cuerpos una acción que es muy diferente a la afinidad química. Por medio de esta acción, producen descomposición en los cuerpos, y forman nuevos compuestos en la composición en la cual no entran. Este nuevo poder, hasta ahora desconocido, es común en la naturaleza orgánica e inorgánica. Lo he de llamar poder catalítico. También he de llamar Catálisis a la descomposición de cuerpos por esta fuerza." [39, 61]. Posteriormente, diversos metales de transición fueron probados como catalizadores y, en la actualidad, los metales platino, rodio y paladio se utilizan en los convertidores catalíticos de los automóviles para oxidar

el monóxido de carbono y reducir los diferentes óxidos de nitrógeno que se generan en los motores [5]. Todos estos metales han sido usados en su forma macroscópica.

La velocidad de una reacción esta sujeta a las velocidades de las diferentes reacciones que conforman el mecanismo, un catalizador acelera la reacción al suministrar un mecanismo adicional por el cual los reactivos se conviertan en productos. Este nuevo mecanismo presenta una energía de activación menor a la energía de activación en ausencia del catalizador [73]. En la figura 3 se observa una comparación entre la barrera de activación de una reacción sin catalizador y la misma reacción en presencia de un catalizador.

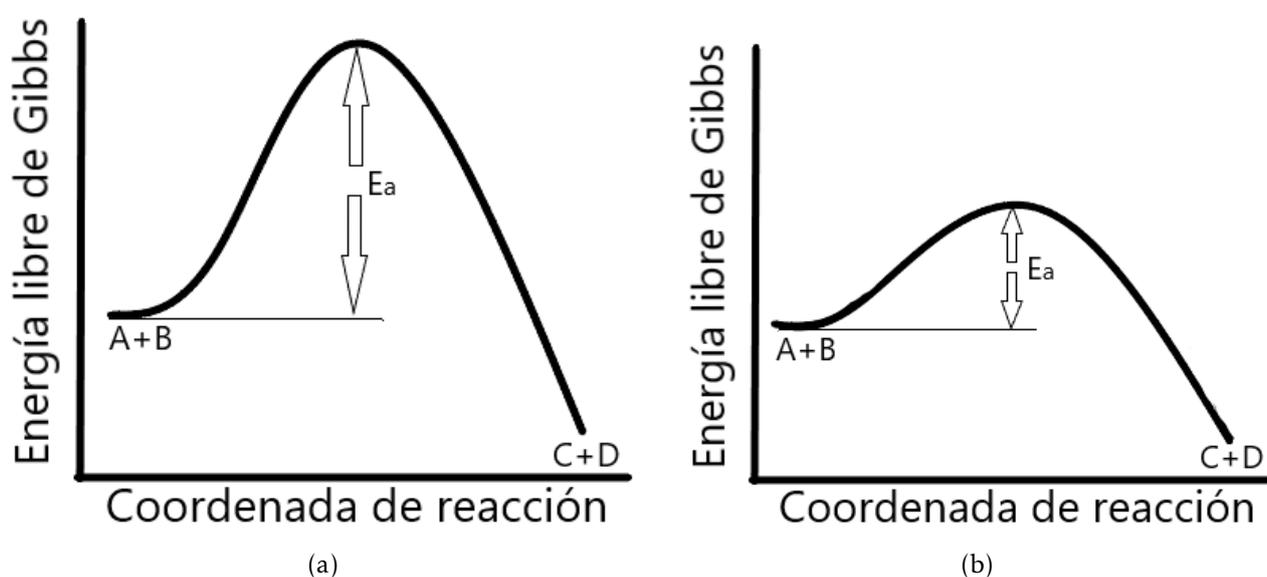


Figura 3: Diagramas de perfil energético de una reacción, en los que se observa la variación en la energía de activación, E_a , para una reacción sin catalizador (a) y la misma reacción con catalizador (b). Una reacción con catalizador puede presentar una mayor cantidad de barreras de energía, pero ninguna tan alta como la que existe en (a). En ambas imágenes A y B indican las especies químicas presentes en los reactivos, por su parte, C y D indican las especies químicas presentes en los productos.

El catalizador puede encontrarse en pequeñas cantidades durante una reacción química, pero no forma parte ni de reactivos ni de productos, y no se consume durante toda la reacción[2, 3].

La catálisis se puede dividir en tres tipos: homogénea, heterogénea y enzimática. Esta clasificación se puede considerar según la fase en que se encuentran los reactantes y el catalizador, así como por el tipo de catalizador específico. En la catálisis homogénea, los reactantes y el catalizador se encuentran en la misma fase de agregación mientras que en

la catálisis heterogénea las fases son diferentes y, en la catálisis enzimática los catalizadores son las enzimas, las cuales aumentan la velocidad de las reacciones bioquímicas y son altamente específicas [74]. Dentro de los catalizadores empleados en la industria, los heterogéneos son los que causan menores impactos negativos al ambiente, dado que permiten disminuir o eliminar el uso de disolventes y el catalizador se puede recuperar empleando métodos de separación físicos.

En el año de 1959 Richard Feynman hablaba sobre la posibilidad de manipular y controlar las cosas desde las escalas pequeñas considerando incluso, el desarrollo de *sistemas miniatura de manufactura* que pudiesen construir, a su vez, otros sistemas de manufactura, de tal forma que todos los objetos generados fueran una copia perfecta, con precisión atómica, entre ellos. De esta idea le surgió una pregunta: "¿Cuáles serían las propiedades de los materiales si en realidad pudieramos acomodar los átomos de la manera que deseamos?" [7, 8]. Los comentarios de Feynman se dieron en un periodo de tiempo previo al nacimiento de la nanotecnología pero casi treinta años después se comenzaron a desarrollar y a aplicar materiales con estructuras nanométricas. El avance tecnológico de los microscopios electrónicos ha contribuido notablemente en el crecimiento de la nanociencia y nanotecnología.

El oro es un ejemplo destacado en el ámbito de la catálisis, donde se observa un cambio de comportamiento en el tamaño nanométrico con respecto al tamaño macroscópico. El oro en tamaño macroscópico no presenta actividad catalítica y es muy inerte desde el punto de vista químico. Sin embargo, en 1989, Haruta et al [6] sintetizaron nanopartículas de oro sobre varios óxidos y encontraron que, con este tamaño de partícula, el oro previamente inerte cataliza la reacción de oxidación del monóxido de carbono incluso a una temperatura de -70°C .

Las nanoestructuras se refieren a estructuras que tienen tamaño menor a los 100 nm, las cuales se encuentran dominadas por comportamientos cuánticos. En palabras de Vaseashta "La nanotecnología es una tecnología de transformación que utiliza propiedades inherentes únicas de la materia en tamaños reducidos. La nanotecnología se aplica en la ciencia de materiales, medicina, energía, medio ambiente, comunicaciones, electrónica, entre otros." [4].

En el área de los catalizadores el resultado encontrado por Haruta y colaboradores reportado en 1989 abrió la posibilidad de emplear nanopartículas metálicas dispersas sobre

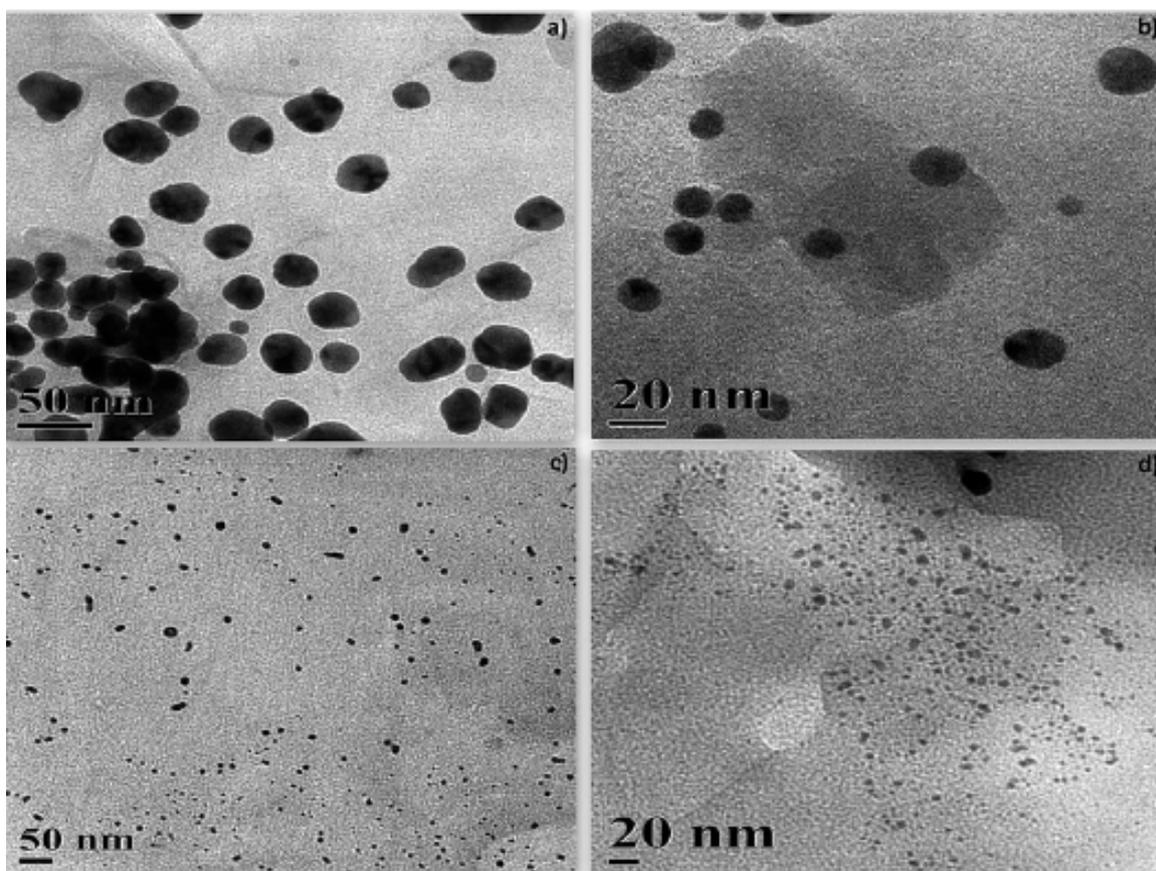


Figura 4: Imágenes obtenidas por Transmission Electron Microscopy (TEM) de nanopartículas de oro y plata soportadas en montmorillonita: (a) Au_{25} , (b) Au_{75} , (c) Ag_{75} y (d) Ag_{25} [16].

óxidos metálicos. En la actualidad, las propiedades catalíticas de las nanopartículas metálicas son de gran importancia dentro de la catálisis heterogénea, las cuales de manera general se preparan para que queden soportadas en las superficies de materiales inorgánicos; por ejemplo óxidos metálicos (SiO_2 , Al_2O_3 y TiO_2) y zeolitas, [91] que pueden contribuir al comportamiento catalítico de las nanopartículas y que ayudan a estabilizarlas reduciendo la sinterización de éstas [9, 10] además de generar un efecto sinérgico metal-soporte debido a la generación de sitios en las interfaces entre la nanopartícula y el soporte.

Con base en lo anterior, se pueden mencionar dos factores de gran importancia para el diseño de un catalizador nanocompuesto:

1. La selección de un soporte adecuado.
2. El tipo de nanopartículas metálicas que estarán soportadas sobre este.

En ambos casos es necesario tener en consideración que sean sustancias que disminuyan el impacto ambiental y, además, que el soporte propicie que las partículas tengan poca tendencia a unirse entre ellas; es decir, que inhiban la coalescencia de las partículas. Esto

último es importante ya que la acumulación de nanopartículas puede llevar al incremento de tamaño de cúmulo, perdiendo así las características que las hicieron útiles en primera instancia [64].

1.3. Montmorillonita como soporte de nanopartículas

Las nanopartículas de los metales de transición se han soportado en varios óxidos: TiO_2 , MgO , Fe_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 . También se han soportado en alúmina, sílice, zeolitas y minerales arcillosos. Los minerales arcillosos tienen la ventaja de ser más amigables con el medio ambiente que otros soportes [40]. Los sistemas de nanopartículas (NPs) de metales preciosos soportados en materiales arcillosos han sido aplicados en diversas áreas de la ciencia, como lo son las ciencias médicas-biológicas, petrolíferas, químicas, entre otras [16].

Los silicatos constituyen alrededor del 90% de los minerales de la corteza terrestre y su composición química presenta silicio y oxígeno principalmente. Existen 7 grupos de silicatos, entre los que se encuentran los filosilicatos, los cuales presentan una estructura laminar; los minerales arcillosos, que son uno de los principales componentes de las rocas sedimentarias, que engloban a este grupo. Por ejemplo, las bentonitas son rocas compuestas por diversos minerales, pero principalmente se encuentran compuestas por filosilicatos que le confieren mayoría de sus propiedades químicas [75]. Los minerales arcillosos son los componentes más activos de suelos y sedimentos [11].

Dentro de los minerales arcillosos, un caso de interés es la montmorillonita (MMT), uno de los más utilizados en la industria [12, 14, 15]. Además, se ha encontrado que las bentonitas cálcicas y sódicas, compuestas principalmente por MMT, funcionan como materiales amortiguadores para desechos radiactivos [15]. En el territorio mexicano la MMT se encuentra principalmente en Durango y zonas dorsales del Pacífico central.

La MMT se encuentra clasificada como un mineral arcilloso del grupo de los filosilicatos y es una esmectita de capa 2:1 conformada por aluminio, magnesio, silicio, oxígeno e hidrógeno, también puede contener hierro, calcio, sodio y potasio. La estructura de la MMT se encuentra conformada por dos unidades básicas: el tetraedro de SiO_4 y el octaedro de $AlO_4(OH)_2$. La unión de los tetraedros de silicio a través de tres oxígenos, denominados

basales, forma la llamada hoja tetraédrica, denominada como T en esta investigación. En la figura 5(a) se puede observar una vista lateral de una hoja tetraédrica. En la figura 5(b) se observa la vista superior, plano ab , de la hoja tetraédrica y se aprecia la formación de un patrón de hexágonos, similar a un panal de abejas. Por otra parte, el octaedro de aluminio se conforma de un átomo de aluminio que comparte cuatro átomos de oxígeno con los átomos de silicio, estos se denominan oxígenos apicales, mientras que los otros dos átomos de oxígeno se encuentran enlazados con un átomo de aluminio y con un átomo de hidrogeno, formando grupos OH llamados estructurales. La unión de las unidades octaédricas de $Al-O$ forman la hoja octaédrica, O , cuya vista lateral se observa en la figura 5(c). Al acomodo de una hoja de octaedros entre dos hojas de tetraedros se le conoce tambien como capa TOT [46].

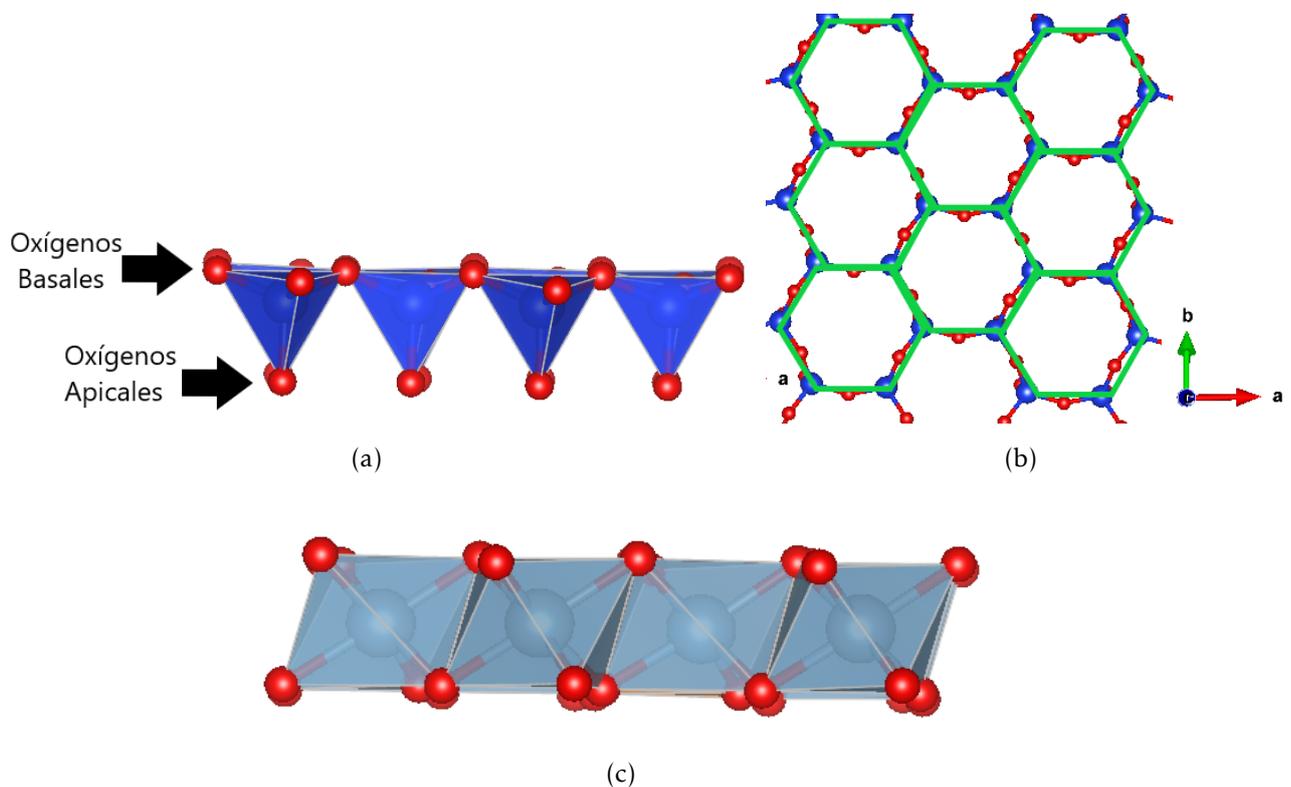


Figura 5: Hojas tetraédricas (a) y arreglo de panal de abeja(b) y hoja octaédrica (c).

En la naturaleza, la MMT presenta sustituciones isomorfas de Mg^{2+} por Al^{3+} lo cual genera una carga negativa en la superficie de las capas 2:1 de la arcilla [40, 14]. La forma de compensar el exceso de carga negativa se logra mediante la presencia de cationes intercambiables, tales como: Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} o Na^+ [41] que de manera natural se encuentran en

los yacimientos de estos minerales arcillosos. Un aspecto importante de las arcillas es la actividad química de la superficie, la cual permite observar fenómenos de adsorción [13] de diversos tipos de especies químicas. La figura 6 muestra la estructura de la *NaMMT*, la cual es la estructura de la MMT con una sustitución isomorfa de Mg^{2+} así como la presencia de un catión Na^+ .

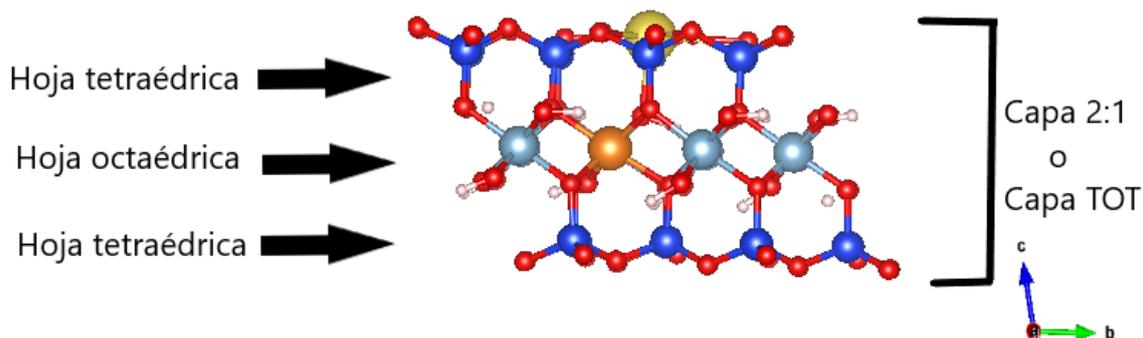


Figura 6: Se aprecia la capa 2:1 que consiste en dos hojas tetraédricas con una hoja octaédrica. Los átomos rojos son átomos de oxígeno, los átomos azules son átomos de silicio, los átomos plateados son átomos de aluminio, el átomo naranja es el átomo de magnesio de la sustitución isomorfa y el átomo amarillo es el catión intercambiable Na^+ .

Es importante la relación volumen-área superficial de las arcillas, ya que un aumento del área superficial permite que exista mayor lugar para las interacciones, por ejemplo, mayor número de sitios catalíticos [13]. Otro aspecto importante a considerar en las arcillas es el espacio interlaminar, ya que se ha encontrado que en espacios menores a 10 \AA es posible la absorción de especies polares con lo cual se puede modificar este espacio interlaminar [13], por ejemplo, una capa de agua, lo aumenta a 12.5 \AA , y dos capas de agua logran que el espacio llegue a los 15.2 \AA [13]. La figura 7 ilustra el concepto del espacio interlaminar.

Arcillas como la MMT, presentan sitios cargados negativamente que se balancean con cationes como Na^+ y Ca^{2+} ; sin embargo, también puede adsorber cationes externos, orgánicos o inorgánicos, los cuales con el tiempo la arcilla puede posicionarlos entre las capas generando una expansión o contracción de la arcilla. Esto se denomina *capacidad de intercambio catiónico* [16]. Las propiedades de la arcilla, aunadas a la protección que otorga a las nanopartículas metálicas, como la resistencia a la oxidación y sinterización, permite considerar a los sistemas arcilla-cúmulo metálico como posibles catalizadores. Un ejemplo de nanopartículas metálicas soportadas en MMT son las nanopartículas de plata con forma de

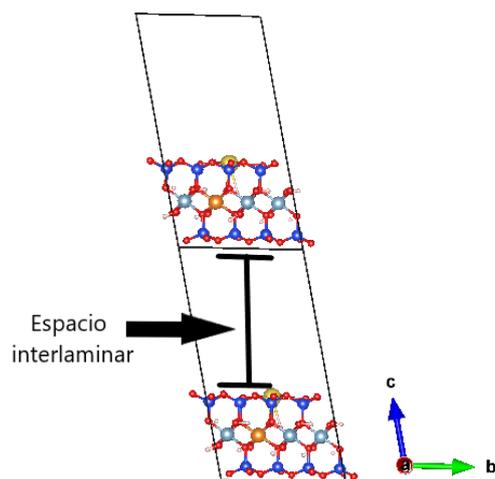


Figura 7: Espacio interlaminar para la arcilla *NaMMT*.

prisma que van de los 1.7 a los 4.2 nm [39]. El comportamiento catalítico fue estudiado por Bagchi et al. (2014) [16] donde se encontraron detalles importantes, como la relación entre el tamaño de los cúmulos metálicos con la estructura de la arcilla, siendo menos distorsionada esta última ante la presencia de los cúmulos Ag_{75}^2 y Au_{75} , donde los subíndices indican la cantidad de átomos de la especie metálica, además se observó la reducción de p-nitrofenol a p-aminofenol con borohidruro de sodio, donde la solución de p-nitrofenol con borohidruro de sodio, inicialmente amarilla, se tornó transparente en cuestión de 10 minutos en presencia de la arcilla y las nanopartículas, mientras que la misma solución sin presencia de la arcilla y nanopartículas permaneció igual durante semanas [16]. La evidencia permite considerar que la introducción de especies metálicas en el espacio interlaminar presenta a estos materiales como buenos catalizadores [12].

Finalmente, se ha observado que un buen desempeño de los sistemas catalíticos metal-soporte depende altamente de su proceso de síntesis, morfología y carga superficial del soporte, pureza de los precursores de las nanopartículas y su interacción con el soporte [16].

1.4. Nanopartículas de iridio

Al momento de seleccionar una especie para el crecimiento de nanopartículas se debe considerar cómo se dispersarán éstas sobre el soporte, así como su tendencia a sinterizar,

²Los subíndices que acompañan a los elementos indican la cantidad de átomos del elemento que conforman el cúmulo.

es decir, a formar cúmulos de mayor tamaño. Una reacción catalítica se da en zonas denominadas sitios activos [10]. La importancia del soporte radica en que, puede proporcionar estabilidad térmica, mecánica y mantener una separación entre los elementos que son catalíticamente activos reduciendo de esta forma la tendencia a sinterizar [10].

Se han hecho investigaciones sobre las propiedades catalíticas de diferentes metales, por ejemplo, existen diversos estudios sobre las propiedades catalíticas de sistemas monometálicos y bimetálicos, principalmente de metales preciosos como plata y oro[16, 18], y se han encontrado algunas dificultades, por ejemplo en el caso de oro, al ser expuestas en cortos periodos a condiciones ambientales el efecto catalizador decae [18].

Los cúmulos metálicos al ser depositados en un soporte presentan una gran dispersión en el tamaño, así como formas irregulares, y cada uno de estos cúmulos puede presentar diferentes sitios activos con desempeños distintos [76]. Esta diversidad en sitios activos puede afectar la selectividad, que es la relación entre la formación del producto deseado con producto no deseado. Una opción es que todos los sitios activos se consideren iguales con lo cual, el problema de la selectividad generada por diferentes tamaños de cúmulos y sitios activos puede solucionarse. Esto ha sido estudiado por medio los *catalizadores de un solo átomo*, o SACs por sus siglas en inglés [77]. La reducción de tamaño en los cúmulos metálicos, presenta diferentes beneficios para los catalizadores, como reducción de costos en la cantidad de precursores utilizados para su obtención, la generación de sitios activos definidos, entorno de poca coordinación para centros metálicos, e interacciones metal-soporte, tales como, el enlace de la especie metálica con el soporte y la transferencia de carga entre estos dos [76, 77, 78].

Entre los elementos metálicos el iridio es un caso de interés, ya que por sus propiedades parece ser una opción ideal para el desarrollo de catalizadores[19, 21, 22].

Durante el siglo XIX se había realizado poca investigación referente al iridio, ya que como expresó Rylander en su trabajo de 1967, el iridio es un buen catalizador pero es utilizado con menos frecuencia debido a que otros metales del grupo del platino resultan mejores al ser comparados [19], de hecho en el ámbito de la química orgánica el uso de iridio como ca-

talizador no ha aumentado ya que se utilizan en mayor cantidad otros elementos como Ru, Pd y Pt [19], además el iridio es un material escaso en la corteza terrestre, convirtiéndose en un material raro y costoso [18]. Debido a lo anterior, no parece viable utilizar el iridio como catalizador. Sin embargo, el iridio presenta comportamientos benéficos, a comparación de otros metales preciosos, esto se ha encontrado en investigaciones teóricas y experimentales [21, 22]. Utilizando la teoría del funcional de la densidad, o DFT por sus siglas en inglés, y diversos procesos de síntesis, dichos resultados han mostrado que el iridio a escalas nanométricas o subnanométricas presentan resistencia a sinterizar cuando se alcanza un tamaño crítico de partícula o cluster, el cual se ha reportado con valores de hasta 3 nm, pero en la mayoría de los casos de 1 nm, todo lo anterior para especies de iridio en fase gaseosa [21]. Mientras que los resultados experimentales para cúmulos de iridio depositados en diferentes soportes muestran que los cúmulos de iridio tienen diámetros entre 1 y 3 nm, donde la mayoría son de ~ 1 nm [22].

Wang et al. (2015) estudiaron cúmulos de 4 a 48 átomos de iridio, mediante cálculos DFT, y encontraron menor tendencia a sinterizar en átomos de iridio, a comparación de especies como paladio y platino, y sus resultados mostraron que son de geometrías cuadradas [21]. De manera experimental, Lu, J. et al. (2012) sintetizaron nanocúmulos de iridio sobre diferentes soportes, partiendo desde un solo átomo de iridio hasta un cúmulo de 38 átomos de iridio. Realizaron diferentes pruebas reportando el tiempo y las condiciones en las que trabaja su catalizador, y encontraron que los cúmulos con tamaños menores a 1 nm son altamente estables [22]. Por otra parte, existen varios casos de estudio para sistemas con un solo átomo de iridio [53, 78], Xiao et al obtuvieron especies monoatómicas de iridio en una zeolita, probando su habilidad catalítica en un aparato de conversión de energía, una celda de combustible de hidrógeno, obteniendo un mejor desempeño en comparación con otros catalizadores que no tienen iridio [78]. Mientras que Molina, encontró que es posible tener especies aisladas de iridio en MMT [53], resultado importante para esta investigación.

En aplicaciones directas, el iridio es principalmente utilizado como un aditivo a otros metales y difícilmente utilizado solo [18]. Trabajos recientes, han mostrado que el iridio depositado sobre TiO_2 presenta una mejor estabilidad en relación con la temperatura, ya que otras especies pierden efectividad conforme aumenta la temperatura, mientras que el iridio puede soportar temperaturas tales como la necesaria para la oxidación de CO [18, 20]. Inves-

tigaciones desarrolladas por Hernández et al [92] han encontrado que a temperaturas altas, 500° C, el iridio depositado en TiO_2 presenta un efecto fuerte metal-soporte, además de observar el comportamiento catalítico de iridio depositado en TiO_2 a diferentes temperaturas en el proceso de ruptura de anillo en el metilciclopentano [93]. También se ha utilizado en la hidrogenación aldehídos insaturados [94], hidrocarburos aromáticos y cetonas, donde posteriormente, para los dos últimos casos, el iridio ha sido recuperado sin perder efectividad como catalizador [21].

Investigaciones teóricas sobre cúmulos de iridio en fase gas, y en aleación con otros metales, mediante la teoría del funcional de la densidad, han calculado las geometrías de menor energía para estos sistemas [21, 43], además se encontró que las nanopartículas de iridio resultan útiles al momento de captar contaminantes como NO_x [21] y CO [80].

1.5. Sistema nanocompuesto, *NaMMT-Ir*

Un sistema compuesto por MMT con cúmulos de iridio soportados no ha sido estudiado previamente mediante DFT, dicho sistema será estudiado en esta investigación. El objetivo general consiste en estudiar el proceso de nucleación de cúmulos de iridio sobre el mineral arcilloso MMT, utilizando la teoría de los funcionales de la densidad para entender y predecir el comportamiento de este sistema químico a partir de sus propiedades electrónicas, así como concluir sobre la posibilidad de tener especies monoatómicas de iridio sobre MMT. Como objetivos específicos se busca:

1. Seleccionar el tipo de pseudopotencial más adecuado para llevar a cabo los cálculos con la TFD, como está implementada en el software libre Quantum Espresso.
2. Seleccionar la energía cinética de corte para que los cálculos sean lo más eficientes en tiempo y calidad de resultados.
3. Seleccionar el número de puntos K para obtener resultados adecuados y con un tiempo de cómputo aceptable.
4. Llevar a cabo la optimización de la geometría de menor energía para la montmorillonita con el catión sodio Na^+ , así como la de los parámetros de la red.

5. Llevar a cabo la optimización geométrica del sistema de iridio soportado sobre montmorillonita (MMT-Ir_n), donde n=1,2,3,4, 5 y 6, así como la de los parámetros de red.

6. Analizar las poblaciones de Löwdin, la densidad de estados y la energía de adsorción del iridio sobre la MMT de los cúmulos (MMT-Ir_n).

2. Capítulo 2

En este capítulo se da una breve introducción a la mecánica cuántica para posteriormente explicar la base teórica de algunos métodos mecanocuánticos necesarios para la aplicación de la teoría de los funcionales de la densidad, método utilizado en esta investigación mediante el software libre Quantum Espresso.

2.1. Química teórica

La química teórica consiste en el desarrollo de modelos teóricos a partir de los cuales se puedan describir procesos químicos y predecir posibles comportamientos de la materia. El lenguaje de dichos modelos es el lenguaje de las matemáticas. Escasos son los modelos que pueden resolverse de manera analítica; es decir, que tienen una solución exacta, y muchas veces no queda más que aspirar a buenas aproximaciones de la solución. El avance tecnológico computacional ha permitido implementar varios modelos de la química teórica en líneas de código que agilizan los cálculos, lo cual da lugar a un área de investigación llamada *química computacional*.

Existen varios métodos dentro de la química computacional que se diferencian por el tipo de aproximaciones que se emplean en cada uno de ellos; se clasifican en dos grandes grupos: métodos clásicos y métodos mecanocuánticos. Los métodos clásicos tienen como fundamento la mecánica de Newton y las ecuaciones de Maxwell y se utilizan para modelar sistemas con un gran número de átomos, por ejemplo, proteínas. Los métodos mecano-cuánticos emplean distintos niveles de teoría para resolver la ecuación de Schrödinger o de Dirac y, según la complejidad del método, se pueden calcular sistemas de unos cuantos átomos hasta un centenar de ellos. El químico teórico evalúa cual es el método más adecuado para el estudio de un determinado sistema químico tomando en consideración el tipo de propiedades fisicoquímicas que requiere conocer, así como el tiempo de cómputo [63].

En este trabajo se empleó la DFT, el método mecanocuántico más empleado en la química desde la década de los noventa [27], para estudiar la interacción entre cúmulos de iridio y montmorillonita. En este capítulo se revisará brevemente el conjunto de ideas que guiaron el desarrollo de esta teoría. Se observará que la química computacional está estrechamente ligada a la física a través de la mecánica cuántica.

2.2. Fundamentos de la teoría cuántica

Antes del año 1900 se tenía la noción de que ya no había mucho por solucionar en el área de la física ya que se tenía la idea de que se contaba con la explicación a la mayoría de los fenómenos observados. Para aquellos casos todavía no resueltos solo sería cuestión de tiempo, emplear las teorías ya bien establecidas y así resolverlos. Sin embargo, cuando algunos fenómenos físicos fueron sometidos a los modelos conocidos hasta entonces, los resultados teóricos no coincidían con las observaciones registradas en los experimentos. Uno de estos fenómenos físicos se trataba de la distribución de energía radiante de un cuerpo negro.

Toda materia ordinaria que se encuentra a temperatura mayor a 0 K emite radiación electromagnética. Por ejemplo, conforme aumenta la temperatura de un metal emite energía correspondiente a las longitudes de onda en el orden del color rojo - naranja en el espectro de luz visible. Si se aumenta aún más la temperatura de este sólido, llega a verse blanco, lo que indica que se están emitiendo por igual todas las longitudes de onda del espectro visible.

En 1860 G. Kirchhoff demostró un teorema sobre la energía absorbida y emitida por los cuerpos. Cualquier sólido absorbe cierta fracción, a_λ , de la radiación de cierta longitud de onda λ que incide sobre su superficie y refleja el resto. a_λ es el coeficiente de absorción del sólido y depende de la naturaleza del material y las características de su superficie. Kirchhoff era consciente de la importancia de estudiar un cuerpo para el cual $a_\lambda = 1$, pues en este caso la totalidad de la radiación incidente sería absorbida, para cualquier longitud de onda. A un cuerpo con esta propiedad se le conoce como *cuerpo negro*. Un cuerpo negro es un objeto idealizado que se encuentra en equilibrio térmico con sus alrededores, es capaz de absorber toda radiación que incida sobre él y la emite con un patrón de distribución de radiación característico, el cual puede ser considerado como un patrón universal. El modelo del cuerpo negro ha sido muy útil en el estudio de la radiación térmica emitida por fuentes naturales como el Sol y la radiación cósmica de fondo de microondas. Además, también se ha empleado para describir y estudiar la radiación artificial, como las ondas de radio y televisión.

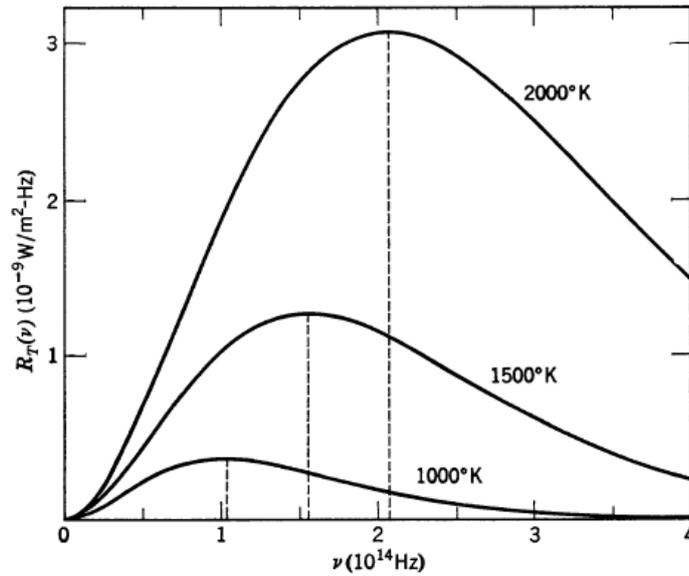


Figura 8: Distribución de espectral de un cuerpo negro tomada de [24]. A mayor temperatura, la máxima frecuencia de la distribución espectral aumenta.

El teorema de Kirchhoff indica que el siguiente cociente:

$$\frac{E_\lambda}{a_\lambda} = J(\lambda, T), \quad (1)$$

no depende en absoluto de las características del cuerpo emisor. En la ecuación (1), E_λ corresponde a la energía emitida por unidad de área, tiempo y unidad de intervalo de λ . E_λ es grande para longitudes de onda que se emitan preferentemente y pequeña para aquellas radiaciones de longitud de onda emitidas en menor proporción. El término $J(\lambda, T)$ es la potencia emisiva de la radiación con longitud de onda λ a la temperatura T .

Como en un cuerpo negro se cumple que $a_\lambda = 1$ la ecuación (1) queda como:

$$E_\lambda = J(\lambda, T). \quad (2)$$

Por lo tanto, para un cuerpo negro $E_\lambda d\lambda$ es la potencia emisiva de la radiación con longitud de onda en el intervalo entre λ y $\lambda + d\lambda$. La suma de estas cantidades para toda λ será la potencia emisiva total. Dicha suma se expresa por la integral:

$$J_T = \int_0^\infty E_\lambda d\lambda. \quad (3)$$

Kirchhoff planteó a la comunidad científica el problema de encontrar una forma explícita de la energía emitida como función de λ para una temperatura dada en la ecuación (2).

En 1879, Josef Stefan sugirió que la potencia emisiva $J(\lambda, T)$ es proporcional a la cuarta potencia de la temperatura. Cinco años después Ludwig Boltzmann lo demostró y la ecuación resultante se conoce como ley de Stefan-Boltzmann.

$$J_T = \sigma T^4, \quad (4)$$

donde la constante de proporcionalidad es $\sigma = 5.5728 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2}\text{K}^{-4}$. A partir de este resultado, y de la demostración de Boltzmann sobre la existencia de la presión de la radiación, Wilhelm Wien, en 1893, dedujo una relación posteriormente llamada *ley del desplazamiento*. En la emisión de radiación de un cuerpo negro, si la temperatura cambia, la longitud de onda máxima se desplaza de tal manera que el producto de la temperatura y la longitud de onda permanece constante, $T \lambda_{max} = \beta$.

$$\lambda_{max} = \frac{\beta}{T}, \quad (5)$$

donde β es una constante.

Aunque Wien realizaba investigación teórica, en esos años trabajaba en un laboratorio de investigadores experimentales en Alemania en el cual, entre otras cosas, buscaban obtener experimentalmente la distribución espectral del cuerpo negro. Una manera de lograrlo es con una cavidad completamente cerrada excepto por una pequeña apertura de área conocida a través de la cual la radiación puede entrar o salir. En el interior de la cavidad la radiación puede absorberse o reflejarse en las paredes repetidas veces. Como el cuerpo se mantiene a una temperatura fija estaría absorbiendo radiación a la misma rapidez que emitiéndola. De esta manera, la radiación que saliera por la apertura, la cual se mediría, sería representativa de la que se encontrase en el interior. Para un cuerpo negro con estas características podría hablarse de la energía radiante por unidad de volumen o densidad de energía u , la cual está conectada con la potencia emisiva por la siguiente relación:

$$u = \frac{4J_T}{c}, \quad (6)$$

donde c es la velocidad de la luz. Sustituyendo la ecuación (4) en la ecuación (6), la ley de Stefan-Boltzmann quedaría expresada como:

$$u = \frac{4}{c}\sigma T^4 = \beta T^4, \quad (7)$$

donde

$$\beta = \frac{4}{c}\sigma = 7,5688 \times 10^{-16} \text{Jm}^{-3}\text{K}^{-4}. \quad (8)$$

Se define también la densidad de energía por unidad λ

$$u_\lambda = \frac{4E_\lambda}{c}. \quad (9)$$

En 1896, empleando la ley de distribución de Maxwell-Boltzmann, la cual muestra cómo están distribuidas las velocidades para las moléculas en un gas ideal, Wien derivó una ley para la distribución de la energía del cuerpo negro:

$$u_\lambda = \frac{Q}{\lambda^5} e^{-\frac{c}{\lambda T}}, \quad (10)$$

donde Q y c son constantes.

En 1899 los experimentalistas Otto Lummer y Ernst Pringsheim empezaron a reportar las mediciones de radiación del cuerpo negro en el intervalo de longitudes de onda entre 12 y 18 μm . En 1900, sus resultados indicaron que la expresión (10) fallaba sobre todo a altas temperaturas. El mismo año, los experimentalistas Heinrich Rubens y Ferdinand Karbaum trabajaban a mayores longitudes de onda (24 a 51 μm), y a temperaturas entre 85 y 1773 K, llegando también a las mismas conclusiones. En el mes de junio del mismo año de 1900, lord Rayleigh propuso una teoría acerca de la emisión de radiación del cuerpo negro. Rayleigh cuantificó el número de modos de vibración que ejecutaría la radiación atrapada en la cavidad del cuerpo negro. Y, haciendo uso del teorema de equipartición de la energía obtuvo la siguiente ecuación:

$$u_\lambda = \frac{bT}{\lambda^4}, \quad (11)$$

donde b es una constante.

La ecuación (11) no es aceptable físicamente, pues al disminuir λ , la densidad de energía crecería sin límite. Se le denominó *catástrofe del ultravioleta* a este comportamiento singular de u_λ a longitudes de onda cortas. Rayleigh introdujo entonces una exponencial que corrigiera la catástrofe del ultravioleta:

$$u_\lambda = \frac{bT}{\lambda^4} \frac{1}{e^{d/\lambda T}}, \quad (12)$$

donde d es otra constante.

La ecuación (12), de Rayleigh, es semejante a la ecuación de Wien, ecuación (10), excepto por el exponente de λ en el denominador. En 1905 Rayleigh reconoce que no hay ningún

error en la ecuación (11) desde el punto de vista de la física clásica, pero la aplicación de ésta a los modos de vibración dentro de la cavidad del cuerpo negro conduce a la catástrofe del ultravioleta.

En diciembre de 1900, Planck presentó su propuesta de ley de radiación. ¿Cuáles fueron las suposiciones teóricas que hizo Planck para encontrar la expresión correcta? Al igual que en las propuestas de Rayleigh y Wien empleó la teoría electromagnética de J. C. Maxwell y la termodinámica clásica. Sin embargo Planck supuso que la energía de las oscilaciones en la cavidad del cuerpo negro tendrían energías que serían un múltiplo entero de la cantidad $h\nu$

$$\varepsilon = nh\nu, \quad (13)$$

donde n es un número entero positivo y h es una constante por determinar. Finalmente se obtuvo:

$$u_\nu = 8\pi \frac{\nu^4}{c^4} \frac{\varepsilon}{e^{\varepsilon/kT} - 1}, \quad (14)$$

al sustituir la ecuación (13) en la ecuación (14) se obtiene entonces

$$u_\nu = 8\pi \frac{\nu^4}{c^4} \frac{nh\nu}{e^{nh\nu/kT} - 1}. \quad (15)$$

La constante de proporcionalidad es llamada h cuyo valor es de $6,626 \times 10^{-34} \text{ Js}$.

Entonces la energía que intercambian los osciladores en equilibrio térmico con la radiación del cuerpo negro está cuantizada, sólo puede valer un número de veces el *cuanto* (o paquete) fundamental $h\nu$.

La figura 9 muestra con los pequeños círculos los resultados experimentales para un cuerpo negro obtenidos por Coblenz mediante un radiómetro electrónico y sensores térmicos, mientras que la línea continua, corresponde a los resultados de Planck [24]. Las aplicaciones de esta investigación sentaron la base de la teoría cuántica. Por su parte, Planck consideró que sus resultados eran solo aplicables al espectro de radiación de cuerpo negro.

Cinco años después, el resultado de la cuantización de la energía le ayudó a Einstein para proponer que "...la radiación debe, consecuentemente, poseer cierta estructura molecular en la energía, lo que, naturalmente, contradice la teoría de Maxwell." [25]. Incluso propuso que la hipótesis de Planck no podía ser solo aplicable a fenómenos de transferencia

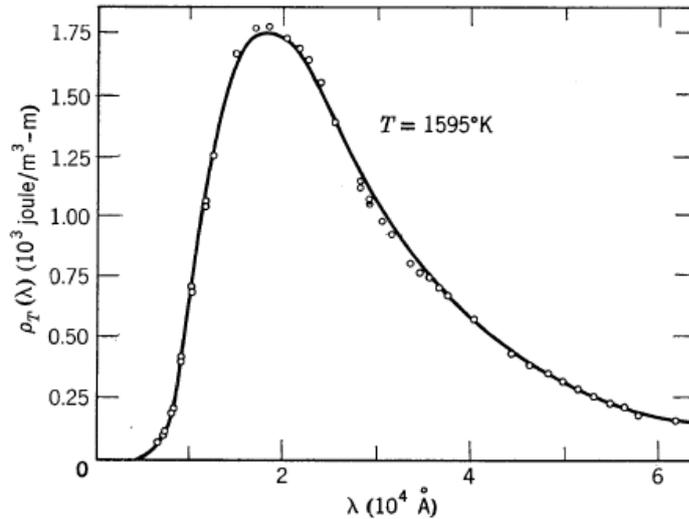


Figura 9: Comparación de resultados experimentales y resultados teóricos predichos por Planck, tomada de [24]. Los círculos representan los datos experimentales reportados por Coblenz en 1916, mientras que la línea continua es la predicción de Planck.

de energía, sino a fenómenos como el caso del calor, propuesta que resulto correcta para el fenómeno del calor específico de los cuerpos. Einstein empleó el resultado de Planck para explicar el efecto fotoeléctrico, un proceso mediante el cual se obtiene la emisión de electrones de la superficie de un metal, y también era un fenómeno que no tenía una explicación adecuada dentro del marco de la teoría ondulatoria de la luz. La solución al dilema planteado por el efecto fotoeléctrico resulta de considerar que las ondas electromagnéticas se comportan como partículas que fueron denominadas *fonones*. Cada fotón tiene energía con valor de

$$E = h\nu \tag{16}$$

donde h es la constante de Planck y ν es la frecuencia de la radiación electromagnética asociada. La frecuencia debe ser lo suficientemente alta para que la energía del fotón logre vencer la energía que mantiene unidos los electrones al metal. La frecuencia límite ν_0 , para la cual puede darse la emisión, es aquella donde la energía del fotón es exactamente ³ W :

$$h\nu_0 = W. \tag{17}$$

La energía cinética máxima que pueden alcanzar los electrones al salir del potencial atractivo del metal sería:

³ W se denomina función de trabajo, que es la energía necesaria para expulsar un electrón de la superficie de un metal

$$E_{max} = h\nu - h\nu_0 = h\nu - W. \quad (18)$$

La explicación del efecto fotoeléctrico fue el principal motivo de que Einstein recibiera el Premio Nobel en el año 1921.

Así como la naturaleza corpuscular de la radiación fue un tema que motivó el desarrollo de la mecánica cuántica en la otra dirección se hicieron descubrimientos igualmente fascinantes. Louis de Broglie recibió el Premio Nobel en 1929 por su trabajo sobre el comportamiento ondulatorio de las partículas. Su idea era revolucionaria, extendió la concepción dual onda-partícula, válida para la luz, a las entonces consideradas partículas materiales, como el electrón. Louis de Broglie analizó las similitudes entre la óptica geométrica y la mecánica clásica y concluyó que el movimiento de las partículas materiales debía estar guiado por una onda asociada, que llamó *onda piloto*. La cantidad de movimiento, p , de la partícula y la longitud de onda, de la onda piloto, están relacionadas por:

$$\lambda = \frac{h}{p}. \quad (19)$$

En 1927, Joseph Davisson y Halbert Germer de Estados Unidos obtuvieron patrones de difracción de electrones empleando un cristal de níquel. De manera independiente, el inglés George Thomson obtuvo resultados similares empleando láminas metálicas delgadas. En ambos experimentos se confirmó cuantitativamente que la difracción observada para los electrones era consistente con la ecuación (19), confirmando el comportamiento ondulatorio asociado a los electrones.

El poder asignar un comportamiento ondulatorio a una partícula, así como un comportamiento corpuscular a una onda, encaminó al físico austriaco *Erwin Schrödinger* a desarrollar lo que sería conocido como la *mecánica cuántica ondulatoria* [24].

En 1926, Erwin Schrödinger presentó un trabajo que lleva por título *An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules* en el cual retoma las ideas de de Broglie considerando la mecánica de un sistema material (partícula con masa m) que sigue una trayectoria análoga al camino de un haz de luz en un sistema óptico. Para conocer el estado de este sistema resulta necesario designar una función de las coordenadas de la partícula [24] la cual será conocida como función de onda ψ que contiene toda la información del sistema.

La propuesta de Schrödinger consiste en la posibilidad de conocer $\psi(x)$ para el caso unidimensional [26] dado por la siguiente ecuación:

$$v^2 \frac{d^2 \psi}{dx^2} + \omega^2 \psi = 0, \quad (20)$$

donde v es la velocidad de fase y $\omega = 2\pi\nu$ y $\nu = \lambda\nu$.

Con la ecuación de de Broglie se llega a una relación entre la naturaleza ondulatoria y el comportamiento corpuscular en el sistema. El momento, p , del sistema esta relacionado con la energía total del mismo y la energía potencial, como se observa a continuación:

$$\begin{aligned} v^2 \frac{d^2 \psi}{dx^2} + \omega^2 \psi &= 0, \\ \frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{\omega^2}{v^2} \psi &= 0. \end{aligned} \quad (21)$$

Al sustituir $\omega = 2\pi\nu$ y $\nu = \lambda\nu$

$$\begin{aligned} \frac{\omega^2}{v^2} &= \frac{(2\pi\nu)^2}{(\lambda\nu)^2} \\ &= \frac{(2\pi)^2 \nu^2}{\lambda^2 \nu^2}. \end{aligned} \quad (22)$$

Además $\lambda = h/p$, por lo cual $\lambda^2 = h^2/p^2$, entonces

$$\begin{aligned} \frac{\omega^2}{v^2} &= (2\pi)^2 \frac{p^2}{h^2}, \\ &= \frac{p^2}{\hbar^2}, \end{aligned} \quad (23)$$

donde $\hbar = h/2\pi$.

Ahora, se sabe que la energía total de un sistema es $E = T + V$ donde T es la energía cinética y V la energía de interacción. Como $T = p^2/2m$ y $E = (p^2/2m) + V$, entonces:

$$p^2 = 2m(E - V). \quad (24)$$

Finalmente, combinando las ecuaciones (21), (23) y (24) se obtiene:

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{2m(E - V)}{\hbar^2} \psi = 0. \quad (25)$$

Reacomodando los términos se obtiene

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + V \psi = E \psi. \quad (26)$$

Definiendo el siguiente operador

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \hat{V}\right) = \hat{H}, \quad (27)$$

la ecuación de Schrödinger puede expresarse como

$$\hat{H}\psi = E\psi. \quad (28)$$

Los términos del lado izquierdo de la ecuación constituyen el operador Hamiltoniano, obteniendo así una *ecuación de eigenvalores* [26]. En la solución deben estar representadas todas las contribuciones energéticas que se espera que existan en los átomos reales. En este caso, el objeto modelo es altamente abstracto. El modelo teórico, que es de naturaleza algebraica, permite obtener la función de onda del átomo, que por sí sola, no corresponde a ningún observable del sistema real. Es decir, la función ψ no es ninguna predicción que pueda corroborarse experimentalmente.

La ecuación anterior es suficiente para la resolución de problemas en la mayoría de las aplicaciones de la mecánica cuántica en la química [27]. Sin embargo, se ha presentado la ecuación de Schrödinger para un sistema unidimensional. Dado que el caso de interés es de carácter tridimensional, es necesario expresar la ecuación (28) para tres dimensiones.

El operador Hamiltoniano de la ecuación (27) en tres dimensiones puede ser expresado como:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z), \quad (29)$$

donde se define:

$$\vec{\nabla}^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}. \quad (30)$$

Entonces, utilizando(29) y (30) para el caso tridimensional:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 \psi + V\psi = E\psi. \quad (31)$$

Se tiene la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para tres dimensiones.

Lo siguiente es considerar un sistema de tres dimensiones con n partículas. Para esto se debe considerar la energía cinética y el potencial para cada una de estas partículas

$$\hat{T} = - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_i} \vec{\nabla}_i^2 \quad (32)$$

$$\hat{V} = \hat{V}(x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n),$$

Donde \hat{T} es el operador energía cinética y \hat{V} depende de las coordenadas de cada una de las partículas. Con esto, se tiene el operador Hamiltoniano para un sistema de n partículas en tres dimensiones:

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_i} \vec{\nabla}_i^2 + \hat{V}(x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n) \quad (33)$$

Y la ecuación de Schrödinger para este sistema es

$$\left[- \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_i} \vec{\nabla}_i^2 + \hat{V}(x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n) \right] \psi = E\psi \quad (34)$$

Esta ecuación es importante, ya que se puede aplicar a un sistema con interacciones electrostáticas. Considérese el siguiente operador Hamiltoniano:

$$\hat{H} = - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \vec{\nabla}_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{e'^2}{r_{ij}} \quad (35)$$

donde m_e es la masa del electrón, Z es el número atómico, r_i es la distancia núcleo-electrón y r_{ij} es la distancia electrón-electrón.

Debido a que todas las partículas poseen la misma masa, se considera constante, lo cual permite sacarla de la suma en el primer término. Además, se observa que la ecuación (35) está conformada por tres componentes, el primero es la energía cinética del electrón i , el segundo término es la interacción núcleo-electrón i y el último término se refiere a las interacciones entre pares de electrones. No se ha considerado la energía cinética de los núcleos en este Hamiltoniano debido a que presentan valores muy pequeños y pueden ser omitidos [27].

Sin embargo, la ecuación anterior no es una ecuación completa ya que falta la presencia de variables, como el espín, e incluso puede ser que el potencial V dependa del tiempo. Si se desea comparar el tratamiento para un sistema con un solo electrón al de uno con varios electrones se observará un aumento en la dificultad de la ecuación. Afortunadamente, encontrar una solución es posible aplicando algunas aproximaciones haciendo que estos sis-

temas puedan ser tratados.

2.3. Sistemas polielectrónicos

Un primer ejemplo de sistemas multielectrónicos es el caso del helio. El Hamiltoniano de este sistema particular tiene la siguiente forma:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}, \quad (36)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \left(\frac{Ze'^2}{r_1} - \frac{Ze'^2}{r_2} + \frac{e'^2}{r_{12}} \right) \hat{\mathbb{1}}, \quad (37)$$

donde el operador \hat{T} referente a la energía cinética de cada electrón se conforma por los primeros dos términos de la ecuación (37), mientras los otros términos conforman el potencial de las interacciones electrostáticas de cada electrón con el núcleo, y entre ellos [27]. Además; $\hat{\mathbb{1}}$ es el operador identidad. La interacción que acopla los electrones se muestra en el último término en la ecuación (37) y no permite realizar una separación de variables, lo cual impide resolver la ecuación como se resolvería en el caso de un átomo hidrogenoide. Para poder encontrar una solución se utilizarán métodos aproximados.

Para aproximar la solución del problema anterior se usa el método de perturbaciones. Considérese un sistema cuántico independiente del tiempo cuya ecuación de Schrödinger es:

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n, \quad (38)$$

donde ψ_n es una función de onda que pertenece a un estado n .

Hay que considerar un sistema que tenga un Hamiltoniano del cual se conoce la solución y sea ligeramente diferente al Hamiltoniano de la ecuación (38), \hat{H}^0 , cuya ecuación es:

$$\hat{H}^0\psi_n^0 = E_n^0\psi_n^0. \quad (39)$$

Un ejemplo de sistema cuya solución se conoce es el oscilador anarmónico en una dimensión:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2 + cx^3 + dx^4, \quad (40)$$

el cual presenta relación con el operador armónico porque

$$\hat{H}^0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2. \quad (41)$$

Si en la ecuación (40) el desplazamiento x tienen valores pequeños, se espera que su solución a la ecuación (40) sea similar a la solución de la ecuación (41). El sistema con el Hamiltoniano \hat{H}^0 es denominado *sistema sin perturbar* mientras que el sistema con \hat{H} es el *sistema perturbado*. La perturbación en el sistema puede encontrarse de la siguiente forma

$$\begin{aligned} \hat{H}' &\equiv \hat{H} - \hat{H}^0, \\ \hat{H} &= \hat{H}^0 + \hat{H}'. \end{aligned} \quad (42)$$

Considerando el ejemplo del oscilador armónico, la perturbación se puede entender como $\hat{H}' = cx^3 + dx^4$. En la ecuación (39) el superíndice 0 no indica un estado fundamental, sino que indica el sistema sin perturbación. Es útil conocer el grado en el cual la perturbación actúa sobre el sistema, esto se puede ver matemáticamente con la introducción de un parámetro, Λ . $\Lambda = 0$ significa que el sistema no tiene perturbación, y $\Lambda = 1$ se refiere al sistema perturbado, entonces:

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \Lambda \hat{H}'. \quad (43)$$

Aplicando este método al caso de átomo de helio, se encuentra que:

$$\hat{H}^0 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{2e'^2}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{2e'^2}{r_2}, \quad (44)$$

$$\hat{H}' = \frac{e'^2}{r_{12}}. \quad (45)$$

En la ecuación (44), en el Hamiltoniano H^0 se puede hacer otra separación, ya que los términos para cada uno de los electrones corresponden a la forma de un Hamiltoniano hidrogenoide:

$$\hat{H}^0 = \hat{H}_1^0 + \hat{H}_2^0, \quad (46)$$

donde:

$$\hat{H}_1^0 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{2e'^2}{r_1}, \quad (47)$$

$$\hat{H}_2^0 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{2e'^2}{r_2}. \quad (48)$$

En este caso, el sistema sin perturbar consiste en el átomo de helio donde los electrones no interactúan entre sí, caso totalmente hipotético, pero que otorga una solución al sistema permitiendo eliminar \hat{H}' de la ecuación. Entonces, se pueden encontrar las funciones de onda para el sistema sin perturbar al encontrar la solución para los sistemas que tienen los Hamiltonianos \hat{H}_1^0 y \hat{H}_2^0 . Considérese lo siguiente:

$$\psi^0(r_1, \theta_1, \phi_1, r_2, \theta_2, \phi_2) = F_1(r_1, \theta_1, \phi_1)F_2(r_2, \theta_2, \phi_2). \quad (49)$$

La función de onda sin perturbar está conformada por el producto de dos funciones, pertenecientes a cada sistema hidrogenoide.

La energía sin perturbar se puede encontrar de la siguiente manera:

$$E^0 = E_1 + E_2. \quad (50)$$

Entonces, se conoce el Hamiltoniano para cada átomo hidrogenoide, así como la función de onda correspondiente a cada uno, con lo cual se tienen el siguiente par de ecuaciones:

$$\hat{H}_1^0 F_1 = E_1 F_1, \quad (51)$$

$$\hat{H}_2^0 F_2 = E_2 F_2, \quad (52)$$

las cuales son ecuaciones para átomos hidrogenoides, cuyas funciones propias y valores propios son conocidos [27]. Entonces, la energía del sistema sin perturbación será la suma de los siguientes dos términos :

$$E_1 = -\frac{2^2 e'^2}{n_1^2 2a_0}, \quad (53)$$

$$E_2 = -\frac{2^2 e'^2}{n_2^2 2a_0}, \quad (54)$$

$$E^0 = -2^2 \left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right) \frac{e^2}{2a_0}. \quad (55)$$

Donde $a_0 = 5,292 \times 10^{-11} m$ es el radio de Bohr y $n_1 = 1, 2, 3, \dots$ y $n_2 = 1, 2, 3, \dots$

$e = 1,602 \times 10^{-19} C$ es la carga del electrón.

Para conocer la energía en un sistema con cierto grado de perturbación se retoma la ecuación (46), donde se espera que $E^0 \gg E_1$ y se sabe que el valor esperado de $\langle H^0 \rangle = E^0$, es decir

$$\langle \psi^0 | H^0 | \psi^0 \rangle = E^0, \quad (56)$$

entonces, de manera análoga se estima la energía de perturbación por:

$$\langle \psi^0 | H' | \psi^0 \rangle \approx E'. \quad (57)$$

2.4. Aproximación Born-Oppenheimer

A mayor cantidad de átomos se tiene mayor cantidad de interacciones electrónicas. Esto dificulta la obtención de una solución para la ecuación de onda del sistema analizado. Casos como moléculas y sólidos requieren el uso de métodos aproximados.

Considerando una molécula compuesta por el mismo tipo de átomos, por ejemplo para una molécula de H_2 , se puede expresar el Hamiltoniano de la siguiente manera:

$$\hat{H} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_p} \nabla_\alpha^2 - \frac{\hbar^2}{2m_p} \nabla_\beta^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 \right] + \left[\frac{e'^2}{r_{\alpha\beta}} \hat{1} \right] - \left[\frac{e'^2}{r_{1\alpha}} \hat{1} - \frac{e'^2}{r_{1\beta}} \hat{1} - \frac{e'^2}{r_{2\alpha}} \hat{1} - \frac{e'^2}{r_{2\beta}} \hat{1} \right] + \left[\frac{e'^2}{r_{12}} \hat{1} \right], \quad (58)$$

en este Hamiltoniano se tienen los siguientes términos,

1. El término 1 es la energía cinética para los núcleos y electrones
2. El término 2 es el potencial electrostático de repulsión entre los núcleos
3. El término 3 es el potencial de atracción entre los núcleos y los electrones
4. El término 4 es el potencial electrostático de repulsión entre los electrones

α y β se refieren a los núcleos atómicos m_p es la masa cada núcleos, m_e es la masa de cada electrón, $r_{\alpha\beta}$ es la distancia entre núcleos, $r_{1/2,\alpha/\beta}$ es la distancia que existe entre cada núcleo y cada electrón, y r_{12} es la distancia entre los electrones.

La ecuación de Schrödinger para este sistema es:

$$\hat{H}\psi(r_1, r_2, r_\alpha, r_\beta) = E\psi(r_1, r_2, r_\alpha, r_\beta), \quad (59)$$

donde r_1, r_2 indican las posiciones de los electrones y r_α, r_β indican las posiciones de los núcleos.

La ecuación presenta un alto grado de complejidad para resolverla, pero al considerar que la masa de los núcleos es mucho mayor que la masa de los electrones se puede realizar una aproximación en la cual el movimiento de los núcleos es tan poco apreciable que se les pueda considerar aproximadamente fijos en alguna coordenada [27].

En una molécula se tienen movimientos de núcleos y sus respectivos electrones a la par de todas las interacciones existentes. Al considerar que estos átomos dentro de una molécula se encuentran confinados dentro de un espacio determinado y al ser los núcleos más grandes que los electrones, estos últimos poseen una velocidad mayor a la de sus respectivos núcleos, lo cual permite considerar que los núcleos se encuentran más localizados que los electrones [28].

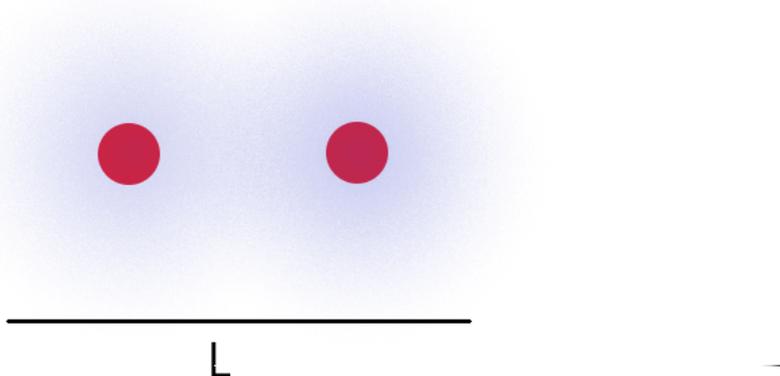


Figura 10: Dos átomos con su nube de densidad electrónica dentro de una molécula se encuentran confinados en un espacio determinado.

La figura 10 describe los núcleos fijos que conforman una molécula, confinados dentro de un parámetro establecido, L . Los electrones correspondientes a cada uno de estos se representan como una nube electrónica alrededor de estos. El hecho de que se pueda considerar que los núcleos se encuentran fijos respecto a los electrones se debe a la gran diferencia de masa entre ambas partículas, considerando que la masa del electrón es $1/1836$ para el átomo de hidrógeno.

Esta consideración es la base de la aproximación Born-Oppenheimer en la cual el movimiento de los núcleos se considera insignificante, siendo así considerados fijos en alguna posición definida respecto al movimiento de los electrones y poder encontrar una solución a la ecuación de Schrödinger.

La posición fija del núcleo tiene un papel importante ya que “para moléculas estables, las posiciones de equilibrio de los núcleos son aquellas en las cuales la fuerza sobre cada núcleo debido al campo total es cero” [28]. Aunque los núcleos no se encontrarán siempre en la misma posición se considera que, la gran velocidad de los electrones les permite a estos responder de manera casi instantánea a los desplazamientos nucleares [27].

La aproximación Born-Oppenheimer permite reescribir la ecuación de Schrödinger (59) en dos partes de la siguiente forma:

$$\hat{H}_{el} = \boxed{\hat{T}_e(r_i)} + \boxed{\hat{V}_{eN}(r_i; r_{\alpha,\beta})} + \boxed{\hat{V}_{NN}(r_{\alpha,\beta})} + \boxed{\hat{V}_{ee}(r_i; r_j)} \quad (60)$$

El primer término se refiere a la energía cinética de los electrones, el segundo término al potencial entre electrones y núcleos, el tercer término es el potencial existente entre los núcleos y el cuarto término es el potencial entre los electrones. Donde r_i y $r_{\alpha,\beta}$ se refieren a las coordenadas de electrones y núcleos, respectivamente. Las coordenadas $r_{\alpha,\beta}$ no son variables, son consideradas valores constantes para cierta configuración nuclear. El resultado de la función de onda y energías dependerán de la configuración nuclear con la que se esté trabajando. No hay un número fijo de configuraciones nucleares, pero se puede encontrar solución a cualquiera que sea seleccionada.

Considerado lo anterior, la ecuación para el movimiento electrónico se escribe:

$$(\hat{H}_{el} - V_{NN})\psi_{el} = U\psi_{el}, \quad (61)$$

donde U es la energía electrónica que incluye la energía internuclear.

La función de onda y energía que dependen paramétricamente de la configuración nuclear son:

$$\psi_{el} = \psi_{el,n}(r_i, r_{\alpha\beta}), \quad (62)$$

$$U = U_n(r_i, r_{\alpha\beta}), \quad (63)$$

donde r_i son las coordenadas electrónicas y $r_{\alpha\beta}$ son las coordenadas nucleares [27]. Si se tiene una configuración nuclear dada, el encontrar la solución dependerá solo de las coordenadas electrónicas. El término V_{NN} se considera entonces una constante [27]. La ecuación final será:

$$\hat{H}\psi_{el} = E_{el}\psi_{el}, \quad (64)$$

donde E_{el} es la energía puramente electrónica.

La energía puramente electrónica y la energía de repulsión nuclear se relacionan mediante U:

$$U = E_{el} + V_{NN}. \quad (65)$$

Esta acción de separar los movimientos electrónicos de los nucleares recibe el nombre de *aproximación Born-Oppenheimer*, cuyo desarrollo matemático lleva a una función de onda molecular aproximada a la real mediante el producto:

$$\psi(r_i, r_{\alpha\beta}) = \psi_{el}(r_i, r_{\alpha\beta})\psi_N(r_{\alpha\beta}), \quad (66)$$

donde la función de onda referente al núcleo se encuentra mediante:

$$\hat{H}_N\psi_N = E_N\psi_N, \quad (67)$$

$$\hat{H}_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \vec{\nabla}_{\alpha}^2 + U(r_{\alpha\beta}), \quad (68)$$

donde $U(r_{\alpha})$ es la energía potencial del movimiento nuclear.

2.5. Método de Hartree-Fock

Se han analizado los casos más sencillos para un solo electrón y para una molécula sencilla. Si bien estos sistemas pueden ser encontrados en el Universo, lo más común es encontrar sistemas mucho más complejos en la Tierra. El análisis de sólidos se torna más complicado debido a la gran cantidad de electrones que posee cada átomo del sistema y, como se ha visto, a mayor cantidad de partículas, mayor cantidad de interacciones, lo cual requerirá otros tratamientos para el sistema.

A pesar de que existen moléculas sencillas que pueden ser tratadas con los métodos antes mencionados, el trabajar con sólidos cristalinos, con distintas especies atómicas inserta más grados de libertad que tenderá a hacer más complicado su estudio detallado y requerirá nuevas aproximaciones.

El Hamiltoniano para un sistema con n electrones se define de acuerdo con la ecuación (35), donde se observa que, como el caso de la aproximación Born-Oppenheimer no hay término referente a la energía cinética de los núcleos, debido a que nuevamente se considera que son mucho más masivos y lentos que los electrones.

El problema se encuentra en el último término, el cual dificulta encontrar una solución ya que las interacciones electrón-electrón vuelven la ecuación inseparable en presencia de más de un átomo. [30].

Un método para aproximar la solución en sistemas multielectrónicos, ya sean átomos o moléculas, es el método de Hartree-Fock de campo auto consistente, *HFSCF* por sus siglas en inglés.

Inicialmente, D. R. Hartree desarrolló un método simplificado para aproximar la solución de un sistema multielectrónico. Bajo la premisa de que una función de onda de dos electrones es más sencilla de encontrar que dos funciones de onda[31], una para cada electrón, Hartree consideró lo siguiente.

Sea \hat{H} un Hamiltoniano de un sistema multielectrónico :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \hat{h}(i), \quad (69)$$

donde el operador $\hat{h}(i)$ representa el Hamiltoniano de un solo electrón:

$$\hat{h}(i) = -\frac{\hbar^2}{2} \nabla_i^2 + \hat{V}(r_i). \quad (70)$$

Hartree propone entonces que la función de onda del sistema sea el producto de los orbitales espaciales para cada electrón [30]:

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2)\dots\varphi_n(r_n). \quad (71)$$

Antes de continuar se explicará brevemente el método variacional. Este método permite conocer una energía cercana a la del estado fundamental sin la necesidad de resolver la ecuación de Schrödinger. Para esto, considere un Hamiltoniano \hat{H} independiente del tiempo, el cual tiene asociada una energía E_1 , el nivel de energía más bajo. Sea ϕ una función que depende de las coordenadas del sistema y cumple con las condiciones de frontera del problema, esta función se expresa como:

$$\phi = \sum_k a_k \psi_k, \quad (72)$$

donde la función ϕ se conoce como *función variacional de prueba*, la cual, si está normalizada cumple con,

$$\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau \geq E_1. \quad (73)$$

esta integral se conoce como *integral variacional*.

Se desea entonces encontrar una función de prueba que arroje un valor cada vez más próximo a E_1 de la integral variacional. Considere ψ_1 como la función de onda exacta del estado fundamental para un sistema analizado, la ecuación de Schrödinger para esta función es

$$\hat{H}\psi_1 = E_1\psi_1. \quad (74)$$

Suponiendo que $\phi = \psi_1$ se encontrará que la integral variacional es igual a E_1 . Esto podría indicar que cuanto más cercano sea el valor de la integral variacional a E_1 , más cercana sería la función de prueba ϕ a la función real; sin embargo, se ha encontrado que la integral variacional se aproxima más rápidamente a E_1 que ϕ a ψ_1 , lo cual permite obtener una buena aproximación de E_1 aunque ϕ no sea muy buena.

Generalmente, se introducen varios parámetros en ϕ , los cuales al modificarlos mejoran el valor de la integral variacional. Se puede decir que el método de Hartree “busca una solución que converja calculando de manera iterativa el potencial de Coulomb producido por la distribución de cargas dada por la densidad de probabilidad obtenida de los orbitales espaciales.” [30]

Hartree partió del siguiente argumento para desarrollar lo que ahora se conoce como el método del campo auto consistente. A cada electrón le corresponde una ecuación de Schrödinger para una sola partícula, la cual interactúa con el núcleo y con $n-1$ electrones a la vez [61].

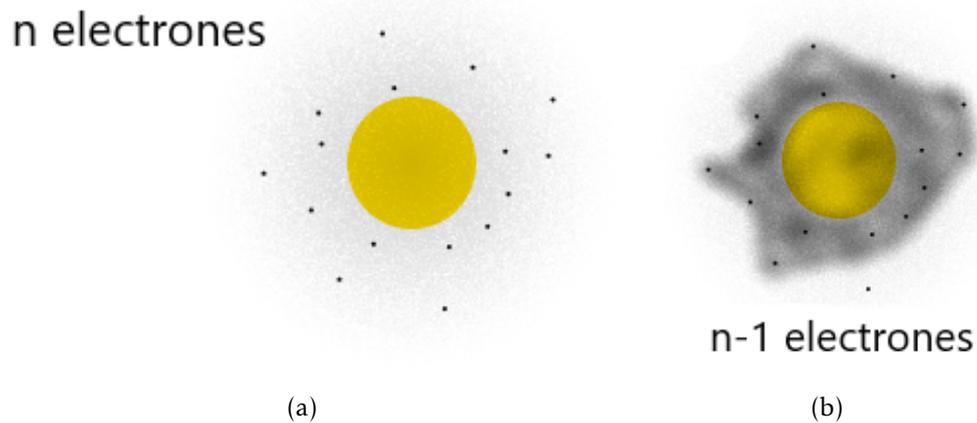


Figura 11: En (a) se observa una cantidad n de electrones los cuales se encuentran bajo un potencial Coulombiano con el núcleo y entre ellos. La idea de Hartree (b) para un átomo de n electrones es que cada electrón de ese sistema se mueva en un potencial electrostático conformado por el núcleo y $n-1$ electrones.

La figura 11 es una representación de la idea de Hartree, donde en un átomo con n electrones se considerará que cada electrón sentirá el resto de las interacciones electrónicas como un solo potencial.

Para utilizar el procedimiento de Hartree se debe obtener una función de onda de orden cero en la cual no se consideren las repulsiones electrónicas, obteniendo así una ecuación de Schrödinger con n ecuaciones de tipo hidrogenoide y la función de onda de orden cero es el resultado del producto de estos n orbitales hidrogenoides [27]:

$$f_n(r_n, \theta_n, \phi_n), \quad (75)$$

$$\varphi = f_1(r_1, \theta_1, \phi_1) f_2(r_2, \theta_2, \phi_2) \dots f_n(r_n, \theta_n, \phi_n), \quad (76)$$

donde los orbitales hidrogenoides f_n dependen de sus coordenadas espaciales r_n, θ_n, ϕ_n .

El objetivo es encontrar las funciones que minimicen el valor de la integral variacional en la ecuación (73). A diferencia de otros métodos variacionales con funciones de prueba, el variar parámetros no es suficiente ya que esta nueva propuesta requiere, además, variar

las funciones. Lo esencial en el método de Hartree es encontrar el valor promedio de las interacciones de un electrón con el resto [27]. Dichas funciones de prueba serán seleccionadas similar a la ecuación (76), pero sin estar restringidas por la forma del orbital hidrogenoide.

Para resolver un problema de esta clase el primer paso es comenzar con una aproximación de orden cero, seleccionando funciones orbitales espaciales de prueba $\varphi_i(r_i)$ para cada electrón del sistema. Se hacen variar los parámetros que minimicen $\langle \varphi_i | \hat{h}^0(i) | \varphi_i \rangle$, donde $\hat{h}^0(i)$ es el Hamiltoniano para un electrón i en la iteración de orden cero, en la cual solo se considerará la interacción entre el electrón i con el núcleo:

$$\hat{h}(i) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{K=1}^M \frac{Z_K}{r_{iK}}. \quad (77)$$

El objetivo es obtener $\varphi_i^0 = \varphi_i$. En la ecuación (74), M es el número de núcleos en el sistema en una posición R_K con números atómicos Z_K donde $K = 1, 2, \dots, M$. En este punto se observa que se considera la energía cinética del electrón i .

El método se basa en iteraciones de tal forma que la siguiente iteración considerará la interacción del mismo electrón i con el núcleo y con otro electrón j buscando que minimice $\langle \varphi_i | \hat{g}_{SCF}^{(1)}(i) | \varphi_i \rangle$ y se obtenga $\varphi_i^1 = \varphi_i$ en donde el superíndice 1 indica que se trata de la primera iteración.

\hat{g}_{scf} es un operador que incluye el Hamiltoniano para un solo electrón junto con el potencial que experimenta el electrón i debido a un electrón j ,

$$\hat{g}_{SCF}^{(1)}(i) = \hat{h}(i) + \sum_{j \neq i}^N \hat{V}_{ij}^{(1)}(r_i), \quad (78)$$

donde \hat{V}_{ij} es el operador de energía potencial que experimenta el electrón i en presencia de el electrón j , donde:

$$\hat{V}_{ij}^{(1)}(r_i) = \int d^3r_j \frac{|\varphi^{(0)}(r_j)|^2}{r_{ij}}. \quad (79)$$

El potencial que experimenta un electrón debido a otro sigue siendo solo dependiente de las coordenadas de los electrones en el sistema. Este potencial va a variar según la iteración.

Para la iteración n se tendrá que su magnitud es:

$$\hat{V}_{ij}^{(n)}(r_i) = \int d^3 r_j \frac{|\varphi^{(n-1)}(r_j)|^2}{r_{ij}}. \quad (80)$$

El cálculo continua hasta que los resultados entre las diferentes iteraciones presentan variaciones mínimas. Finalmente, cuando los resultados convergen se tiene un conjunto de orbitales dado por $\{\varphi_i^f\}$ ⁴ a partir del cual se puede escribir una función de onda aproximada [30].

Además de orbitales espaciales, se requiere tomar en cuenta el espín de los electrones[27]. Es necesario construir una función de onda que sea capaz de describir el espín y el orbital espacial del electrón. Para ello se definirá como $\alpha(\omega)$ y $\beta(\omega)$ a los posibles estados del espín de un electrón, donde ω es una variable no especificada, hasta el momento, del espín [79]. Esta observación fue realizada por Vladimir Fock y John Slater. El procedimiento que hace esto se conoce como método de *Hartree-Fock*[27].

Se requiere de una función que describa al espín y la posición espacial de las partículas al mismo tiempo. A dicha función se le conoce como función espín-orbital y se puede representar como:

$$\chi(\vec{x}) = \chi(\vec{r}, \omega). \quad (81)$$

Si se consideran los orbitales espaciales $\varphi_i(r)$ se encuentran dos posibilidades para un función espín-orbital:

$$\chi(\vec{x}) = \begin{cases} \varphi(\vec{r})\alpha(\omega) \\ \varphi(\vec{r})\beta(\omega) \end{cases}. \quad (82)$$

La función espín orbital posee la información del orbital y la característica intrínseca propia de cada electrón, el espín. Además, como los electrones son fermiones sus funciones de onda deben satisfacer la propiedad de antisimetría. Para lo cual se hace uso de un determinante propuesto por J. Slater. Para el caso de n electrones el determinante de Slater para encontrar la función de onda antisimétrica es el siguiente:

⁴El superíndice f indica que se trata del conjunto final de orbitales.

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{pmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) & \cdots & \chi_n(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) & \cdots & \chi_n(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(x_n) & \chi_2(x_n) & \cdots & \chi_n(x_n) \end{pmatrix} \quad (83)$$

La ecuación diferencial que resuelve el método de Hartree-Fock tiene la siguiente forma:

$$\hat{F}\chi_i = \epsilon_i\chi_i, i = 1, 2, \dots, n. \quad (84)$$

Donde \hat{F} es el operador de Fock [27] que está definido por:

$$\hat{F}(i) = \hat{h}(i) + \sum_{j \neq i} [\hat{J}_j(i) - \hat{K}_j(i)], \quad (85)$$

en donde \hat{J} es el operador de Coulomb que representa la repulsión coulombiana entre dos distribuciones de carga asociadas a las funciones espín orbital, y el operador \hat{K} , operador de intercambio, se introduce como consecuencia de la antisimetría de la función de prueba [79]. El operador de Fock se considera el Hamiltoniano efectivo de Hartree-Fock y ϵ_i es el valor de la energía orbital para χ_i . La forma de encontrar una solución al método de Hartree-Fock es también a través de un método iterativo [30].

La ecuación (84) es un caso ideal ya que es válida cuando la función de onda de Hartree-Fock se puede escribir como un determinante de Slater; es decir, en el caso para átomos con subcapa cerrada o átomos con un solo electrón fuera de la subcapa cerrada [27].

En resumen, el método de Hartree-Fock requiere de la propuesta de una distribución electrónica aproximada para el átomo. Posteriormente, se considera un electrón bajo el potencial promedio generado por el núcleo y los otros electrones,. El potencial se considera simétrico lo cual permite separar la ecuación de Schrödinger y tener una solución numérica. Con las funciones de onda obtenidas por este proceso se calcula un nuevo potencial que sea más cercano al verdadero. Este procedimiento se repite hasta que no se aprecie un cambio significativo en las distribuciones electrónicas individuales o en los potenciales. Se considera entonces que el cálculo ha convergido. Los resultados otorgados por este método son muy cercanos a los encontrados experimentalmente [27].

2.6. Energía de correlación

Una aproximación certera para conocer las estructuras electrónicas de sistemas multi-electrónicos se puede encontrar gracias a los modelos de campo medio y producto de orbitales [32]. El caso del método de Hartree-Fock puede otorgar un resultado muy cercano (aproximadamente 99%) de la energía total del sistema analizado. Sin embargo, a pesar de lo certero que pueden llegar a ser los resultados del método de Hartree-Fock es necesario tener en cuenta lo siguiente, se trata de una aproximación que deja fuera de consideración algunos fenómenos físicos importantes. Un ejemplo de esto, son las interacciones instantáneas entre electrones, interacciones que resultan cruciales para la descripción de un enlace químico [32].

La correlación electrónica hace referencia al hecho de que los movimientos de los electrones se relacionan entre sí. Dado que el método variacional auto consistente de Hartree-Fock considera un promedio de estas interacciones, se requiere encontrar una forma de incluir las interacciones instantáneas dentro de la función de onda [27].

La correlación electrónica se puede conocer mediante la energía de correlación, la cual se define como la diferencia entre la energía exacta no relativista del sistema y la energía de Hartree-Fock, no relativista [32]:

$$E_{corr} \equiv E_{nrel} + E_{HF}, \quad (86)$$

donde ambas energías incluyen u omiten las correcciones de movimiento nuclear.

La correlación electrónica no es algo observable per se, más bien se debe considerar una medida de los errores propios del método HFSCF [32].

El error causado se debe a las consideraciones hechas para el método HFSCF, tales como:

1. El considerar que la posición de un electrón no afecta a otro.
2. La interacción de un electrón con otro se ve sustituida por una interacción con una densidad electrónica descrita por una función de comportamiento suave.

2.7. Métodos post Hartree-Fock

Los métodos para encontrar la correlación electrónica pueden dividirse en dos clases: métodos basados en la función de onda (WF por sus siglas en inglés) y en el funcional de la densidad (DF por sus siglas en inglés), donde cualquiera de estos métodos utiliza orbitales moleculares de Hartree-Fock, por lo cual se conocen como post Hartree-Fock [33].

Los métodos post Hartree-Fock comúnmente utilizados son los siguientes:

1. Interacción de configuraciones, CI: se busca obtener una energía más cercana a la energía real del sistema, así como una función de onda más precisa considerando la mayor cantidad de configuraciones posibles para una base de orbitales.
2. Campo auto consistente de multi configuraciones, MCSCF: cuando el sistema se encuentra dominado por más de una sola configuración electrónica se realizan un cálculo tipo CI en el cual se optimizan, por un método variacional, los orbitales moleculares y los coeficientes que caracterizan a cada una de las configuraciones electrónicas y su importancia en el sistema analizado.
3. Clústeres acoplados: Este método extiende de manera eficiente las soluciones de la ecuación de Schrödinger al reformularla como una ecuación no lineal, pero separable, mediante un operador exponencial de excitación, $\psi = e^{\hat{T}}$ donde $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots$ donde se consideran los efectos de estados excitados [32, 34].
4. Teoría de perturbaciones de múltiples electrones: se considera la correlación electrónica como una pequeña perturbación y es tratada mediante la teoría de perturbaciones. Se puede aplicar a cualquier estado, ya sea el de mínima energía o un estado excitado.
5. Correlación de electrón local: método ab-initio basado en la estructura electrónica mediante la función de onda que aprovecha la dinámica de los efectos de correlación de corto alcance, lo que permite un escalado lineal en los cálculos para conocer la correlación electrónica. Se aplican a sistemas moleculares extensos con alto grado de precisión [34]

Estos métodos no serán analizados a profundidad pero es importante conocer que existen.

2.8. Teoría del funcional de la densidad

Los métodos post Hartree-Fock sirven para hacer mejores estimaciones de la energía del estado fundamental y construir mejores funciones de onda. Esperando que el conjunto de información nos permita comparar resultados teóricos y experimentales. Sin embargo, aún un procedimiento para corrección electrónica tipo CI presenta limitantes, ya que el valor energético que se termina obteniendo es correcto pero solo para moléculas diatómicas, donde el parámetro de mayor importancia es la distancia inter-nuclear. Un sistema más grande; es decir, una molécula poliatómica presenta una mayor cantidad de parámetros a considerar para obtener una función de onda correcta. Por ejemplo, la presencia de ángulos entre los enlaces, las distancias de enlace entre los átomos del sistema y la influencia que tiene un primer vecino y un átomo más lejano. Los valores de dichos parámetros deberán minimizar la energía del sistema tanto en relación con las interacciones electrónicas como las nucleares [27]. Además, En las moléculas poliatómicas entra en juego otro factor de gran importancia, que es la estructura de capa, la cual puede ser abierta o cerrada y que determina la estabilidad de una molécula así como su conductividad y momento magnético, entre otras propiedades [35].

Para conocer las propiedades de una molécula poliatómica se puede utilizar alguno de los siguientes métodos:

1. Métodos Ab initio: no utilizan valores experimentales, se basan en el Hamiltoniano correcto del sistema utilizando solo los valores de las constantes físicas fundamentales.
2. Métodos semiempíricos: utilizan un Hamiltoniano aproximado, donde los parámetros a variar se relacionan con valores experimentales.
3. Método del funcional de la densidad: busca una densidad electrónica para el sistema y con esto se calcula la energía electrónica del mismo, sin la necesidad de calcular una función de onda.

Dado que el método HF no considera la información experimental de los sistemas estudiados, y se basa en una serie de constantes físicas para obtener un resultado, se considera un método ab initio. El problema que presentan los cálculos de tipo HF es que, en sistemas poliatómicos, entre más rica su estructura geométrica más complejas serán las interacciones electrónicas y, por lo tanto, las correlaciones entre los portadores de carga. A dichos sistemas se les conoce como *sistemas de muchos cuerpos*. Si las interacciones entre ellos no

son muy fuerte, el método HF arroja resultados suficientes de la descripción de estos sistemas. Sin embargo, si las interacciones entre las partículas son importantes, entonces el campo medio de HF no es suficiente. La extensión de este método requiere, un crecimiento significativo del número de funciones base que permitan describir, además de los estados ocupados, el Universo de posibles estados disponibles para el conjunto de partículas.

Si se considera el tamaño de una base como M , y el número de electrones por orbital molecular como N , conforme aumente el tamaño de la base, aumenta la cantidad de electrones debido a que por cada electrón que se aumente, una nueva función base es requerida con el fin de mantener una precisión aceptable en los cálculos.

El método HF se ha presentado como una solución que cumple con lo antes mencionado; sin embargo, se encuentra limitado a funcionar de manera óptima para sistemas que consideran la interacción núcleo-electrón sin contemplar las interacciones entre electrones. Para casos de múltiples cuerpos, despreciar la correlación electrónica no es una posibilidad si se busca una descripción precisa. Entonces, se requiere de un método que considere un sistema tipo HF con interacciones de campo medio que incorpore la correlación electrónica.

Dada la dificultad que presenta encontrar la función de onda para sistemas multielectrónicos se comenzó el desarrollo de métodos que requiriesen de menos variables para encontrar la solución a esta clase de sistemas. Walter Kohn y Pierre Hohenberg encontraron una forma de relacionar la energía del estado fundamental, la función de onda y las propiedades electrónicas de la molécula, donde éstas se pueden determinar por medio de la densidad electrónica del estado fundamental, $\rho_0(x, y, z)$, la cual cuenta con solamente tres variables espaciales[27]. Entonces, es deseable conocer la forma explícita de la función:

$$E_0 = E_0[\rho_0], \quad (87)$$

donde la energía electrónica del estado fundamental E_0 se considera un *funcional* de ρ_0 , de ahí la notación entre corchetes.

El cálculo de la energía fundamental y del resto de las propiedades electrónicas mediante la densidad electrónica se conoce como *Teoría del funcional de la densidad*.

La diferencia entre una función y un funcional recae en que, mientras una función asigna un número a cada valor de alguna variable; por ejemplo, $f(x) = x^2$ asocia el valor de 4 para cuando $x = 2$, en el caso de un funcional, $F[f]$ la variable del mismo deja de ser un parámetro para convertirse en una función f . El funcional, entonces opera sobre una función y no sobre un parámetro independiente. Por ejemplo, retomando el caso anterior, si $F[f] = 2f$, entonces $F[f] = 2x^2$.

La propuesta de Hohenberg-Kohn procede de los siguientes fundamentos. Se considera el Hamiltoniano puramente electrónico para encontrar la función de onda del estado fundamental Ψ_0 para un sistema de n electrones:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n V(r_i) + \sum_j \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}}, \quad (88)$$

$$V(r_i) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}}, \quad (89)$$

$$r_{i\alpha} = \left| \vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha} \right|. \quad (90)$$

El término de $V(r_i)$ denota la energía potencial entre el electrón i y los núcleos dependiendo de las coordenadas de este electrón. Dado que se busca resolver la ecuación de onda electrónica de Schrödinger se debe tener en cuenta que los núcleos se consideran fijos. Para DFT, $V(r_i)$ se conoce como *potencial externo* e influye sobre el electrón i [27].

Hohenberg y Kohn demostraron que en un sistema que se encuentra en el estado de mínima energía y es no degenerado, la densidad de probabilidad electrónica correspondiente ρ_0 permite conocer el potencial externo (V_{ri}) y el número de electrones, con lo cual la función de onda y la energía se determinan por la densidad electrónica del estado fundamental [27].

Conociendo la premisa de Hohenberg y Kohn de que la función de onda fundamental y la energía se pueden conocer mediante ρ_0 , el formalismo que desarrollaron muestra que la energía del estado fundamental alcanza un mínimo de variación de energía de la siguiente manera [36, 27].

Dado que el Hamiltoniano electrónico depende de la energía cinética, las interacciones núcleo-electrón y las interacciones electrón-electrón se puede considerar como el promedio de estos componentes

$$E = \bar{T} + \bar{V}_{Ne} + \bar{V}_{ee}, \quad (91)$$

donde \bar{T} es la energía cinética, \bar{V}_{Ne} es la interacción núcleo-electrón y \bar{V}_{ee} se refiere a las interacciones electrón-electrón. Los valores promedio son una propiedad molecular que se determina mediante la función de onda y, a su vez, la función de onda puede ser determinada por ρ_0 , entonces:

$$E_0 = E_v[\rho_0] = \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{Ne}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0], \quad (92)$$

donde el subíndice v enfatiza la dependencia de E_0 del potencial externo, el cual será distinto para cada sistema. El único término conocido en la ecuación (92) es el potencial entre el núcleo y el electrón que puede expresarse como la integral del producto de dos funciones dependientes de las coordenadas: la densidad electrónica con el potencial núcleo-electrón, mientras que los otros dos términos se juntan en un nuevo funcional, F

$$E_0 = E_v[\rho_0] = \int V(r)\rho_0(r)dr + F[\rho_0], \quad (93)$$

donde

$$F[\rho_0] \equiv \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0]. \quad (94)$$

Dado que se desconoce $F[\rho_0]$ obtendremos E_0 mediante un método variacional. Donde una función de prueba ρ_{pr} será tal que

$$\int \rho_{pr}(r) = n \quad (95)$$

$$\rho_{pr}(r) \geq 0. \quad (96)$$

Las densidades de prueba están sujetas al siguiente criterio

$$E_v[\rho_{pr}] \geq E_v[\rho_0]. \quad (97)$$

Dado que la densidad real minimiza el valor del funcional $E_v[\rho_{pr}]$ se deben seleccionar con cuidado las funciones de prueba para que se pueda cumplir con la desigualdad anterior.

El formalismo de Hohenberg-Kohn muestra que es posible conocer las propiedades moleculares sin la necesidad de obtener la función de onda molecular gracias a ρ_0 , pero omite

el cómo obtener la energía del estado fundamental con ρ_0 .

La solución fue encontrada por una colaboración entre Kohn y L. J. Sham, quienes lograron encontrar la densidad electrónica del estado base, así como E_0 , con ρ_0 . Partiendo de un sistema en el cual los electrones no interactúan y se encuentran bajo un potencial homogéneo $V_s(r_i)$, donde este potencial tiene tal magnitud que la densidad del sistema sin interacciones $\rho_s(r)$ es igual a la densidad electrónica del estado fundamental del sistema de estudio, $\rho_0(r)$, Kohn y Sham reescribieron la ecuación de Hohenberg-Kohn con la siguientes consideraciones:

1. Se conserva el potencial núcleo-electrón.
2. Se considera la energía de interacción electrostática de Coulomb.
3. $\bar{T}_s[\rho]$ es la energía cinética del estado base del sistema sin interacciones y se considera un funcional de la densidad electrónica.
4. $E_{xc}[\rho]$ es la energía de correlación de intercambio y es funcional de ρ .

También se considera una diferencia entre las energías cinéticas de los electrones, $T[\rho]$, con los electrones sin interacción, $T_s[\rho]$,

$$\Delta T[\rho] \equiv T[\rho] - T_s[\rho]. \quad (98)$$

Se incluye también el promedio del potencial electrostático como:

$$\Delta \bar{V}_{ee}[\rho] = \bar{V}_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2, \quad (99)$$

donde el segundo término expresa el potencial de repulsión interelectrónico para una distribución continua de carga con densidad electrónica ρ . Se tiene entonces que

$$E_v[\rho] = \int v(r)\rho(r)dr + \bar{T}_s[\rho] + \int \int \frac{1}{2} \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + \Delta \bar{T}[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho]. \quad (100)$$

Se define

$$E_{xc}[\rho] \equiv \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho]. \quad (101)$$

Finalmente,

$$E_0 = E_v[\rho] = \int v(r)\rho(r)dr + \bar{T}_s[\rho] + \int \int \frac{1}{2} \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr dr' + E_{xc}[\rho]. \quad (102)$$

Los tres primeros términos se pueden evaluar mediante ρ_0 mientras que el último término, la energía de correlación de intercambio se puede obtener mediante un funcional de la densidad local [36].

Partiendo de la premisa de Hohenberg y Kohn, donde ρ varia con la posición $r(x,y,z)$ lentamente, el potencial de correlación de intercambio puede expresarse como:

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(r)\epsilon_{xc}(\rho(r))dr, \quad (103)$$

donde $\epsilon_{xc}(\rho)$ puede obtenerse mediante las energías de correlación-intercambio en un gas homogéneo de electrones con densidad ρ . La aproximación de densidad local (LDA por sus siglas en inglés) se encuentra compuesta por la ecuación (104) y la variación de la energía de correlación de intercambio respecto a ρ :

$$E_{xc}^{LDA} = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta \rho} = \epsilon_{xc}(\rho(r)) + \rho(r)\frac{\delta \epsilon_{xc}(\rho)}{\delta \rho}, \quad (104)$$

donde el resultado de esta derivada es el potencial de correlación de intercambio. El problema variacional de la ecuación (59) puede transformarse en resolver la ecuación de Schrödinger para una partícula:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r) + V_H(r) + V_{xc}(\rho)\right]\psi_i(r) = \epsilon_i\psi_i(r). \quad (105)$$

Con esto, la densidad electrónica se puede encontrar de la siguiente manera:

$$\rho(r) = \sum_i n_i |\psi_i(r)|^2, \quad (106)$$

En las ecuaciones anteriores tenemos que:

1. n_i es el número de ocupación para el estado del electrón i .
2. ψ_i es la función de onda para el estado del electrón i .
3. ϵ_i es el eigenvalor para el estado del electrón i .
4. Se utiliza el potencial electrónico de Hartree, $V_H(r)$.

Este último es:

$$V_H(r) = \int dr' \frac{2\rho(r')}{|r-r'|}. \quad (107)$$

Además, se define el potencial de correlación intercambio de la siguiente manera:

$$V_{xc}(\rho) \equiv \frac{d(\epsilon_{xc})}{d\rho}. \quad (108)$$

Con esto, se encuentra que la energía total del sistema polielectrónico tiene la siguiente forma [14]:

$$E_{Tot} = \sum_i n_i \int dr \psi_i^*(r) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \psi_i(r) + \sum_i n_i \int dr \psi_i^*(r) V(r) \psi_i(r) + \frac{1}{2} \int dr \rho(r) V_H(r) + \int dr \rho(r) \epsilon(\rho). \quad (109)$$

Se puede considerar que las ecuaciones (106) y (110) son de gran importancia para la aproximación de todos los electrones para el análisis de las propiedades de la materia en el estado base [36].

En resumen, un cálculo de DFT con las ecuaciones de Kohn-Sham consiste en la selección de una densidad ρ basada en la geometría del sistema, tras lo cual se busca obtener una densidad electrónica mejorada. Este proceso continúa iterativamente hasta el punto en el cual las variaciones en la densidad son mínimas, ya que uno mismo especifica el orden del error aceptable. Cuando el proceso converge, la energía basal E_0 se calcula con la ρ y la energía de intercambio de correlación obtenidas.

El método DFT es una buena elección para el cálculo de propiedades de sistemas polielectrónicos. Una gran ventaja de este método es que se ha logrado implementar en diversos lenguajes de computación. De especial interés se considera la reducción del tiempo de cómputo como un aspecto relevante. Una forma de lograr esto resulta de la sustitución de los potenciales nucleares por pseudopotenciales.

Un pseudopotencial realiza algunas consideraciones que disminuyen los tiempos de cómputo para sistemas con muchos átomos, ya que considera una especie de mar de electrones de valencia moviéndose alrededor de un grupo de átomos iónicos [62], los cuales se conforman por las interacciones entre el núcleo, con los electrones considerados cercanos a este, *core electrons*, por su definición en inglés, que se pueden considerar químicamente inertes.

Los cálculos que integran a los pseudopotenciales se basan en las funciones de onda de los electrones de valencia, aquellos más lejanos al núcleo [62]. Los pseudopotenciales son operadores que remplazan a los operadores Coulombianos y de intercambio en la capa de

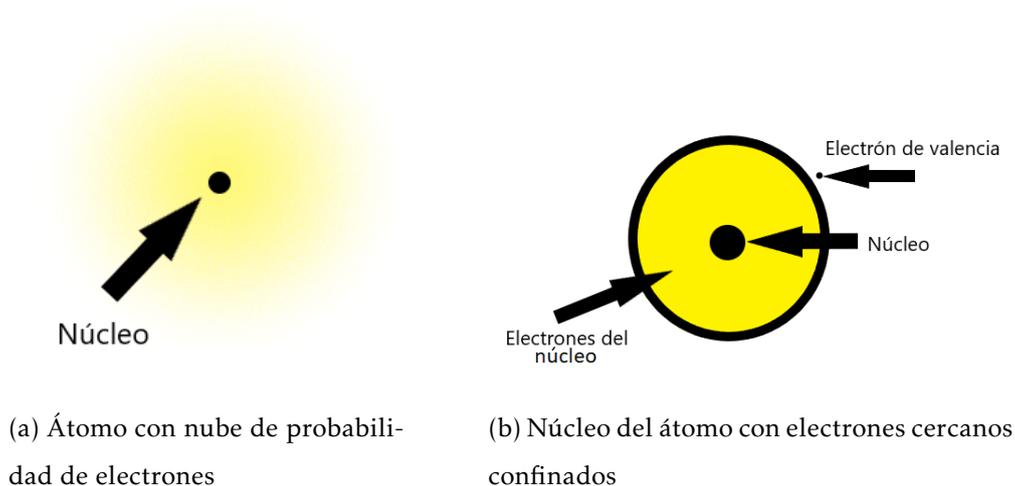


Figura 12: El modelo del pseudopotencial considera que son los electrones de valencia, los electrones reactivos químicamente, esto resulta en una menor cantidad de interacciones electrónicas en comparación a considerar todo el conjunto de electrones.

valencia, que resultan de las interacciones con los electrones del núcleo [27]. De tal forma que el uso de pseudopotenciales permite trabajar solo con estados de la capa de valencia, así como con un potencial más suave para lograr una convergencia en los cálculos más rápida [36].

Debido a la gran cantidad de átomos en los sistemas $NaMMT$ y $NaMMT - Ir_n$, que son de interés para esta investigación, se ha elegido utilizar el método DFT para obtener los valores de mínima energía de los sistemas, así como las geometrías que corresponden a estas energías con el fin de observar si los sistemas optimizados presentan variaciones en las condiciones geométricas iniciales así como la posibilidad de nucleación de cúmulos de iridio.

2.9. Implementación computacional de DFT



Figura 13: Logotipo del proyecto Quantum Espresso

Para poder realizar los cálculos en los sistemas de interés se utilizó el software libre Quantum Espresso ⁵ el cual mediante códigos computacionales, permite realizar cálculos de estructura electrónica, energías de estado base, optimización estructural, dinámica molecular, y el modelado de materiales a escala nanométrica. Su funcionamiento se encuentra basado en DFT, ondas planas y pseudopotenciales [63].

Los pseudopotenciales utilizados son de tipo PBE-rrkjus ultrasuaves (ultrasoft), los cuales son pseudopotenciales que permiten cálculos con la menor energía de corte posible ⁶, cuyas siglas corresponden a Perdew-Burke- Ernzerhof (PBE) y Rappe-Rabe-Kaxiras-Joannopp (rrkjus). Es importante que todas las especies atómicas que participan en los cálculos tengan el mismo tipo de pseudopotencial. Estos fueron seleccionados tras varios cálculos para cada especie en solitario con diferente tipo de pseudopotencial.

⁵ <https://www.quantum-espresso.org/>

⁶Se suele requerir una energía de corte alta cuando existen orbitales que tienen una fracción de ellos unidos fuertemente a la región del core. La solución se encuentra en reducir el conjunto de funciones removiendo la carga asociada con estos orbitales en la región del core. Entonces se le permite a las pseudo funciones de onda ser suaves en la región del core, disminuyendo así la energía de corte necesaria.

Especie atómica	Color	Peso atómico	Cantidad de átomos por especie	Pseudopotencial
Hidrógeno	Perla	1.0	8	H.pbe-rrkjus _ psl.1.0.0.UPF
Silicio	Azul	28.086	16	Si.pbe-n-rrkjus _ psl.1.0.0.UPF
Oxígeno	Rojo	15.999	48	O.pbe-n-rrkjus _ psl.1.0.0.UPF
Aluminio	Gris	26.982	7	Al.pbe-n-rrkjus _ psl.1.0.0.UPF
Magnesio	Naranja	24.305	1	Mg.pbe-spnl-rrkjus _ psl.1.0.0.UPF
Sodio	Amarillo	22.989	1	Na.pbe-spnl-rrkjus _ psl.1.0.0.UPF

Tabla 1: Pseudopotenciales utilizados en la investigación.

Dato	Valor
ecutwfc	40
nstep	250
tot _ charge	0
conv _ thr	1.0d-8
nspin	2
calculation	vc-relax

Tabla 2: Parámetros para los sistemas analizados.

Definiciones del cuadro 2:

1. ecutwfc es la energía de corte seleccionada para el sistema.
2. nstep son el número máximo de iteraciones que puede realizar el cálculo.
3. tot_charge es la carga que presenta el sistema analizado.
4. conv_thr establece un límite para el error estimado de energía menor al valor designado.
5. nspin polarización del espín, en esta caso (2) a lo largo del eje z.
6. calculation es el tipo de cálculo que se llevará a cabo por medio del software.
7. se utilizaron 8 puntos k

Por último, las imágenes de las estructuras utilizadas⁷ en esta investigación se realizarán con el visualizador de software libre VESTA [97].

⁷A menos que se especifique una fuente diferente.

3. Capítulo 3

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos mediante la teoría de los funcionales de la densidad para los sistemas de nanopartículas soportadas propuestos. Se utilizó como soporte una supercelda ($2 \times 1 \times 1$) de Montmorillonita al cual se le anclaron átomos de iridio, observando el proceso de nucleación conforme aumenta la cantidad de átomos de esta especie.

3.1. Supercelda de *NaMMT*

La estructura de la MMT es periódica y la celda unitaria es monoclinica; sin embargo, no existe una composición definida ni parámetros cristalinos idénticos entre las muestras que se han analizado, principalmente, por medio de difracción de rayos X [49, 58, 70, 83]. Lo anterior se debe a que este mineral arcilloso se extrae de yacimientos naturales y su composición depende del lugar de origen. Por otra parte, como se mencionó en la sección 1.3, la MMT presenta sustituciones isomorfas principalmente en la capa octaédrica de Mg^{2+} por Al^{3+} o Fe^{2+} por Al^{3+} en posiciones aleatorias. En suma, estas son las razones por las que la caracterización de la MMT es complicada y además, de que los resultados muestren diferencias en la estructura cristalina.

Por lo tanto, para modelar la MMT computacionalmente en varios artículos [57, 59, 60] se ha empleado como punto de partida la celda unitaria de la pirofilita. La pirofilita es una esmectita que es muy similar a la MMT, también esta conformada por capas 2:1 separadas por un espacio interlamina y su celda unitaria es monoclinica. La diferencia entre la pirofilita y la MMT, es que la primera no tiene sustituciones isomorfas en su estructura y por lo tanto es eléctricamente neutra. La ventaja de usar la celda unitaria de la pirofilita es que se cuenta con resultados mejor logrados acerca de sus parámetros estructurales debido a la mayor homogeneidad en su composición.

En este trabajo se tomaron los datos de la celda unitaria, así como las coordenadas atómicas de la pirofilita reportados por Wardle & Brindley [83], donde $a = 5,16 \text{ \AA}$, $b = 8,96 \text{ \AA}$, $c = 9,34 \text{ \AA}$ y $\beta = 100,46^\circ$; estructura que puede observarse en la figura 14. La celda unitaria de pirofilita se encuentra conformada por 40 átomos, cuya fórmula química es $Si_8Al_4O_{20}(OH)_4$, la cual contiene cuatro grupos OH estructurales. En este estudio se construyó una supercelda de MMT por medio de la pirofilita extendiéndola $2 \times 1 \times 1$ ($a \times b \times c$), figura 14c.

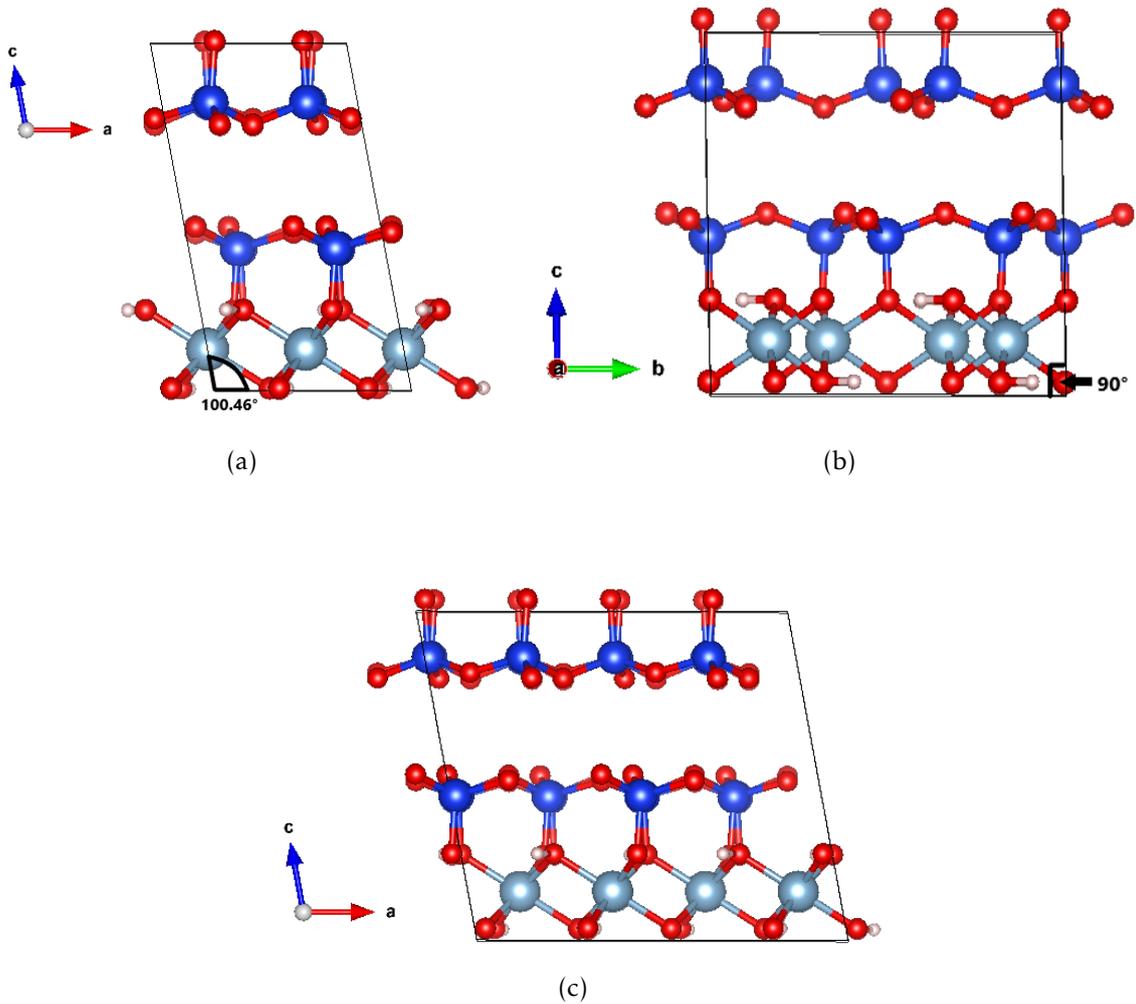


Figura 14: (a) Celda unitaria de la pirofilita vista *ac*, se muestra el ángulo β de 100.46°. Los átomos atienden a los mismos colores señalados en la tabla 1 del capítulo 2, subsección 9. (b) Vista lateral *bc* de la estructura, se aprecia que el ángulo α es de 90°. (c) Supercelda $2 \times 1 \times 1 (a \times b \times c)$ de pirofilita, esta estructura es la base para formar la supercelda de la MMT.

Para formar la supercelda de MMT, se llevó a cabo la expansión $2 \times 1 \times 1$ de pirofilita y se sustituyó un átomo de Al^{3+} por uno de Mg^{2+} , la cual es una sustitución isomorfa que caracteriza a la MMT, figura 15b. La sustitución isomorfa genera una carga de -1 en el sistema y con el fin de neutralizar eléctricamente la supercelda, se introdujo el catión intercambiable Na^+ en el espacio interlamilar. Esta nueva estructura presenta una fórmula condensada $NaSi_{16}Al_7MgO_{40}(OH)_8$, a este sistema se le ha denominado *NaMMT*. Como se puede observar el catión Na^+ se encuentra entre dos hojas tetraédricas pertenecientes a diferentes capas 2:1, y se han denominado superficie T superior y superficie T inferior.

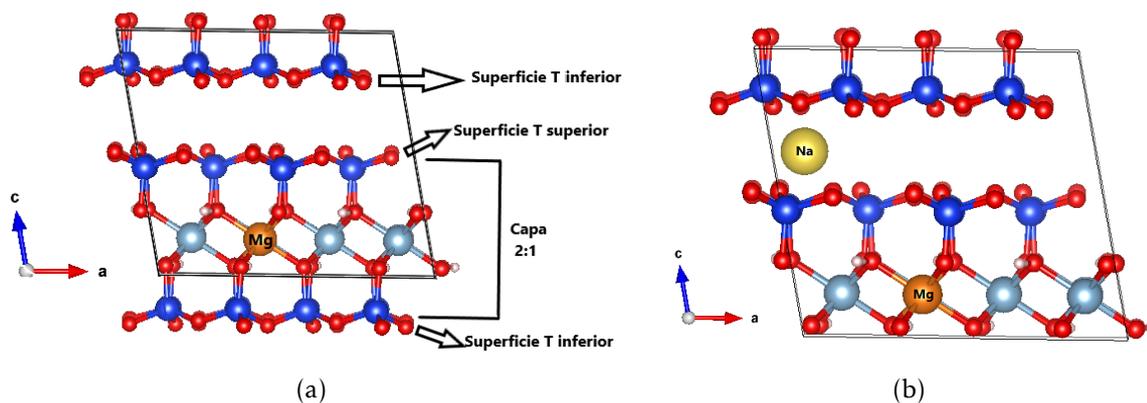


Figura 15: (a) Supercelda $2 \times 1 \times 1$ con una sustitución isomorfa de magnesio. Se han etiquetado las hojas tetraédricas separadas por el espacio interlamilar como superficie T inferior y superficie T superior. Las capas 2:1 se forman con la operación de traslación de la supercelda. (b) La carga negativa producida por la sustitución se neutraliza con el catión intercambiable Na^+ (amarillo) que neutraliza la carga negativa.

En la figura 16, se observan las hoja tetraédricas superior e inferior, así como la hoja octaédrica con las respectivas etiquetas en los átomos de oxígeno, silicio, aluminio y grupos OH estructurales.

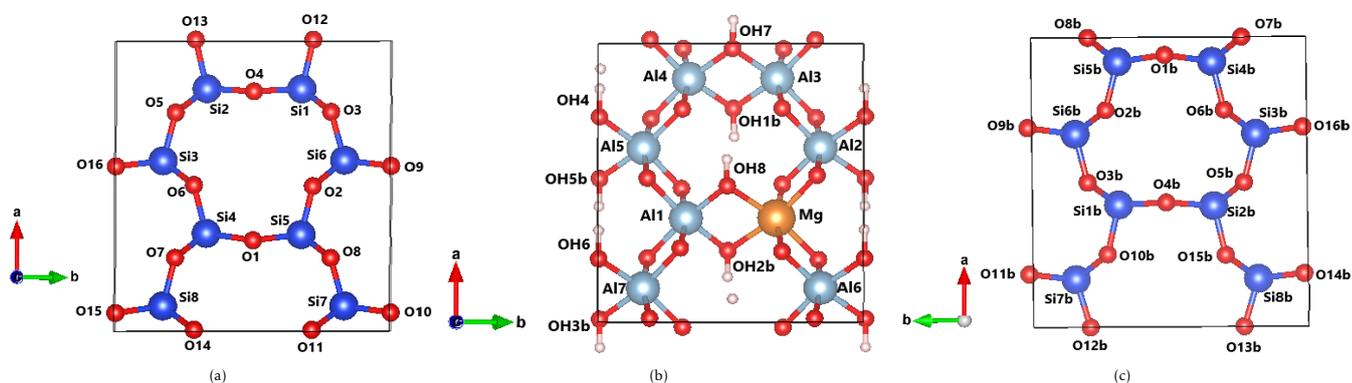


Figura 16: (a) Etiquetas de los átomos de silicio y oxígeno de los tetraedros de la supercelda $NaMMT$ en la superficie T superior. (b) Etiquetas de los átomos de aluminio, oxígeno y grupos OH estructurales de la hoja octaédrica. (c) Etiquetas de los átomos de silicio y oxígeno de los tetraedros de la supercelda $NaMMT$ en la superficie T inferior. La unión de estas hojas genera la capa 2:1 completa.

En la estructura de la super celda se identificaron 3 cavidades hexagonales no equivalentes, que se denominaron cavidades A, B y C (Figura 17).

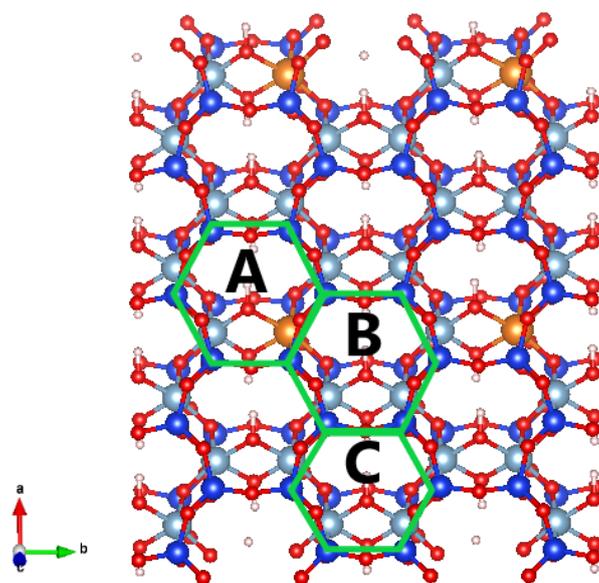


Figura 17: Se presenta la estructura optimizada de *NaMMT* con parámetros 2a y 2b, con el objetivo de apreciar las tres diferentes cavidades hexagonales no equivalentes, cuya posición es relativa a la zona de la sustitución isomorfa. Se ha removido el átomo de sodio con el objetivo de tener una visión más clara de las cavidades hexagonales.

La estructura de la supercelda *NaMMT* después de la relajación de todos los átomos se puede observar en la figura 18a. Resultado de la optimización de la estructura, la capa 2:1 presenta un grosor de 7.21 Å, la distancia d_{001} es de 9.33 Å y la longitud del espacio interlaminar es de 3.02 Å.

Entre los parámetros de la red, los ángulos α y β describen cómo la hoja tetraédrica de la superficie superior se desplaza respecto a la hoja tetraédrica de la superficie inferior, de tal forma que se minimicen las repulsiones electrostáticas entre los oxígenos de estas hojas adyacentes [57]. Como se puede observar en la tabla 3, existen diferencias entre los resultados de Li et al. [59] y Voora et al. [57] con respecto a este trabajo en lo que se refiere al ángulo β y al parámetro c .

Li y Voora reportaron resultados de cálculos de *NaMMT* empleando DFT con el funcional PBE y con correcciones para las interacciones de dispersión. Similar a los autores antes mencionados este trabajo considera una supercelda $2 \times 1 \times 1$, donde Li y Voora utilizaron dos sustituciones isomorfas mientras que en este estudio se utilizó sólo una, resultando en una diferencia en la relación carga/volumen que se puede ver en la tabla 3. Voora obtiene un

valor de ángulo α nueve grados mayor que el reportado por Li y que el encontrado en este trabajo. En suma, las diferencias entre los resultados de esos autores y los de este trabajo se deben a:

1. Que ellos utilizaron correcciones para las interacciones de dispersión.
2. Que ellos tienen prácticamente el doble de carga en el mismo volumen.

El método usado por Li es más parecido al de este trabajo, ya que también utilizó pseudopotenciales ultrasuaves, mientras que Voora utilizó ondas planas aumentadas. Es notable que la distancia d_{001} tiene valores parecidos en los tres casos a pesar de que en este trabajo no se incluyeron correcciones en las interacciones de dispersión.

En la tabla 3 también se pueden observar los resultados obtenidos por otros autores en el estudio de la estructura de la MMT mediante diferentes técnicas experimentales. La montmorillonita varía en su composición dependiendo de la región geográfica de la que proviene, y como consecuencia se obtienen variaciones en sus parámetros de red. Hight et al., trabajaron con bentonita Wyoming la cual es montmorillonita prácticamente en su forma más pura [84] y debido a que llevaron a cabo un intercambio catiónico de los iones que se encuentran en esta bentonita de forma natural por Na^+ se puede considerar que su estudio lo realizaron sobre $NaMMT$.

Tsipursky et al., y Beermann et al., trabajaron con bentonita Wyoming cuya composición es muy rica en sodio como contraión, pero sin llevar a cabo el intercambio catiónico realizado por Hight. Las técnicas utilizadas por los diferentes autores fueron: rayos X por Hight [86], Tsipursky difracción de electrones [49] y Beermann fluorescencia de rayos X por energía dispersiva [85]. Por otra parte, el estudio de Boshnakova et al muestra que la montmorillonita presenta una estructura que permite intercalar nanopartículas metálicas en su estructura [95].

En la tabla 3 se observa que los parámetros a y b son muy parecidos entre los estudios teóricos y los datos experimentales. Sin embargo el parámetro c es muy sensible al catión intercambiable y a la cantidad de sustituciones isomorfas por celda unitaria. Lo anterior se concluye a partir de la observación de que el resultado experimental de Hight es muy cercano al obtenido por Voora y Li para el parámetro c , tomando en cuenta que los tres sistemas tienen el mismo catión intercambiable, Na^+ . El resultado de este trabajo da un parámetro c de mayor valor, a pesar de que el catión intercambiable también es Na^+ . Esto es probablemente resultado de que la supercelda tiene 0.5 de sustitución isomorfa por celda

<i>NaMMT</i>	2a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	d_{001}	Relación carga/volumen q/v (C/ Å ³)
Este trabajo	10.28	8.84	10.23	89.13	114.14	90.05	9.33	-1.88×10^{-22}
[57]	10.45	9.07	9.57	99.37	99.18	90.14	9.32	-3.63×10^{-22}
[59]	10.41	9.06	9.44	91.66	99.85	89.99	9.29	-3.64×10^{-22}
exp1[84]	10.30	8.92	9.60	-	-	-	-	-
exp2[49]	10.36	8.98	10.10	-	99.50	-	-	-
exp3[85]	10.38	9.06	10.10	-	99.70	-	-	-

Tabla 3: Resultados de la relajación de los parámetros de celda, distancia d_{001} y relación carga volumen de este trabajo en comparación con Voora et al. [57] quién utilizó el código VASP, y Li et al. [59], CASTEP. Los datos mostrados en exp1, exp2 y exp3 son resultados experimentales obtenidos mediante diferentes técnicas: difracción de rayos X [84], difracción de electrones [49] y fluorescencia de rayos X por energía dispersiva[85]. Los datos que faltan no se encuentran reportados en las citas.

unitaria, mientras que Voora y Li tienen una sustitución isomorfa por celda unitaria en su modelo.

Respecto al catión Na^+ este se posiciona en el espacio interlamilar, comportamiento que también fue observado por Li et al [59]. En este trabajo se encontró que el catión Na^+ se une con distancias más cortas, Na-O, con la superficie T inferior que corresponde a una cavidad hexagonal tipo A (tabla 4). Esto se encuentra relacionado con la cercanía al sitio de sustitución isomorfa (ver figuras 18b, 18c y 18d), que se puede medir con la distancia Na-Mg que es 7.35 y 4.73 Å de la superficie T superior e inferior, respectivamente.

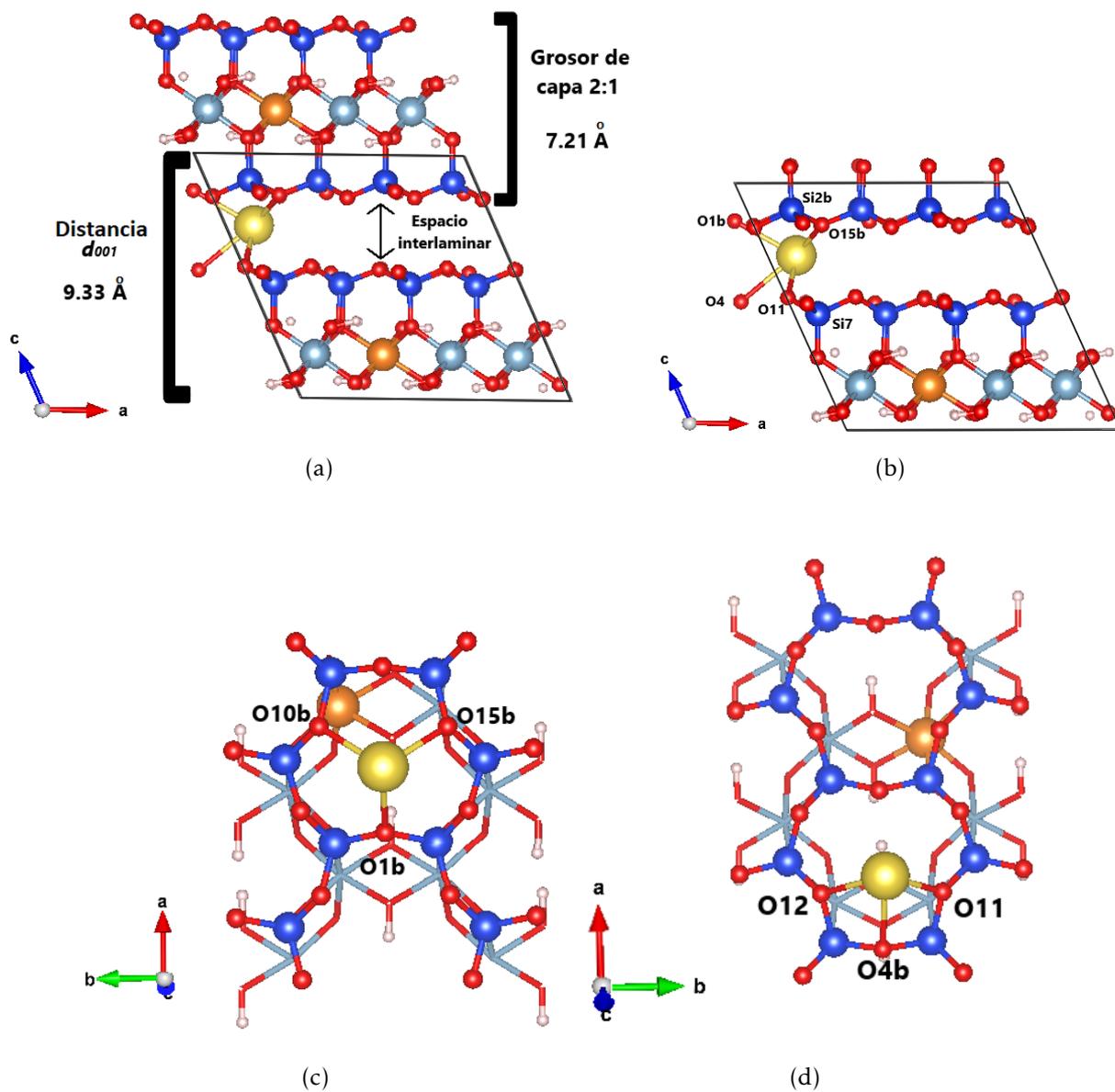


Figura 18: Estructura optimizada de la supercelda *NaMMT*. (a) La optimización del sistema muestra que se tiene una distancia d_{001} de 9.33 Å, un grosor de capa 2:1 de 7.21 Å y un espacio interlaminar de 3.02 Å. (b) El átomo de sodio se situó en el espacio interlaminar, las distancias Na-O más cortas se dan entre el sodio y los oxígenos de la superficie T inferior, como resultado el catión Na^+ se ubicó más cercano al sitio de sustitución isomorfa. (c) Las distancias Na-O con la superficie T inferior son: Na-O1b = 2.65 Å, Na-O10b = 2.37 Å y Na-O15b = 2.44 Å. (d) Las distancias Na-O con la superficie T superior son: Na-O4 = 2.72 Å, Na-O11 = 2.40 Å y Na-O14 = 2.58.

Se han medido las distancias entre los átomos de silicio-oxígeno de la cavidad hexagonal presentes en ambas superficies T. Los átomos de oxígeno de las superficies T superior e inferior se han denominado O_{basal} , mientras que los oxígenos apicales han sido denominados O_{apical} . Estos oxígenos mantienen la etiqueta que se muestra en las figuras 16a y 16c. Se puede observar que la distancia silicio-oxígeno es ligeramente mayor en el caso del $Si - O_{apical}$, como se puede ver en la tabla 4.

Se observa que el promedio de las distancias Al- O_{apical} es 1.88 Å, prácticamente todos los enlaces Al-OH presentan una distancia de 1.89 Å, a excepción del enlace Al1-OH8, el cual es el grupo OH estructural que se encuentra más cercano al sodio, la distancia Na-OH8 es de 5.66 Å.

Se han denominado con la letra *b*, a los grupos OH estructurales, que se encuentran apuntando en dirección a la superficie T inferior, mientras que aquellos que carecen de esta letra se encuentran apuntando en dirección de la superficie T superior. La forma de definir el ángulo $\angle H-O-ab$, así como la dirección a la que apuntan los grupos OH se observa en la figura 19. Debido a que con la técnica de difracción de rayos X no es posible determinar la posición atómica del hidrógeno para la pirofilita se establece un ángulo $\angle ab-OH = 0^\circ$. En este trabajo la estructura optimizada de la *NaMMT* los grupos OH estructurales presentan un ángulo mayor y el grupo OH apunta hacia la superficie de la capa 2:1.

Los ángulos $\angle ab-OH$ tienen valores de 13.39°, 12.05°, 7.94°, 9.49°, 14.84°, 13.98°, 2.38° y 2.60°, los ángulos de menor valor son aquellos en donde los grupos OH están unidos al magnesio y el grupo OH2b se encuentra más cercano al catión sodio, y tiene una distancia O-Na de 3.38 Å.

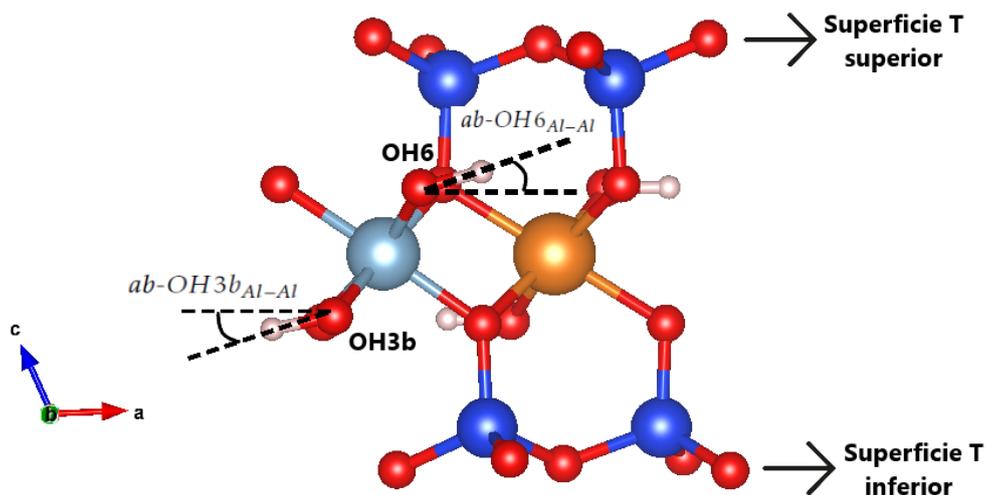


Figura 19: Definición de los ángulos $ab-OH_{Al-Al/Mg}$ para los grupos OH funcionales, respecto al plano ab .

Es interesante que los grupos OH que comparten el mismo par de átomos presentan ángulos similares, por ejemplo, los grupos $OH2b_{Al-Mg}$ y $OH8_{Al-Mg}$ se encuentran enlazados con los átomos Al1 y Mg presentando un menor ángulo el grupo OH próximo a la superficie T inferior, $OH2b_{Al-Mg}$. Por otro lado, los grupos $OH1b_{Al-Al}$ y $OH7_{Al-Al}$ comparten los átomos Al3 y Al4, donde el menor ángulo se encuentra también en la cercanía a la superficie T inferior, el grupo $OH1b_{Al-Al}$.

A pesar de que el estudio experimental de la estructura y composición de la montmorillonita es compleja, al emplear la teoría de los funcionales de la densidad implementada en diferentes códigos (VASP, CASTEP y Quantum Espresso)⁸ se obtienen resultados, en cuanto a sus parámetros geométricos, muy parecidos entre ellos y a su vez comparables con los resultados experimentales.

⁸VASP (<https://www.vasp.at/>) y CASTEP (<http://www.castep.org/>) a diferencia de Quantum Espresso son softwares con licencia de uso, también utilizados para el estudio de materiales.

Sistema <i>NaMMT</i>	Distancias de enlace (Å) y ángulos (°)
Distancia Na-O	Con los oxígenos basales de la superficie T inferior Na-O1b 2.65 Na-O10b 2.42 Na-O15b 2.37 Con los oxígenos basales de la superficie T superior Na-O4 2.72 Na-O11 2.40 Na-O14 2.58
Distancia Na-Mg(II)	Con el sitio de sustitución isomorfa de la capa 2:1 inferior Na-Mg(II) 4.73 Con el sitio de sustitución isomorfa de la capa 2:1 superior Na-Mg(II) 7.35
Distancia promedio Si- O_{basal}	Con los oxígenos basales en la superficie T inferior 1.61 Con los oxígenos basales en la superficie T superior 1.62
Distancia promedio Si- O_{apical}	Con los silicios de la superficie T inferior 1.62 Con los silicios de la superficie T superior 1.63
Distancia Al- O_{apical}	1.88
Distancia Mg- O_{apical}	2.04
Distancia Al-OH	Al1-OH2b 1.88 Al1-OH8 1.86 Al3-OH1b 1.89 Al3-OH7 1.89 Al4-OH1b 1.89 Al4-OH7 1.89
Distancia Mg-OH	Mg-OH2b 2.06 Mg-OH8 2.05
Distancia HO	OH1b 0.97 OH2b 0.97 OH3b 0.97 OH4 0.97 OH5b 0.97 OH6 0.97 OH8 0.97
$\angle ab$ -OH	Grupos cercanos a la superficie T inferior Ángulo Valor <i>ab</i> -OH1b _{Al-Al} 13.39 <i>ab</i> -OH2b _{Al-Mg} 182.86 <i>ab</i> -OH3b _{Al-Al} 12.05 <i>ab</i> -OH5b _{Al-Al} 7.94 Grupos cercanos a la superficie T superior Ángulo Valor <i>ab</i> -OH4 _{Al-Al} 9.49 <i>ab</i> -OH6 _{Al-Al} 14.84 <i>ab</i> -OH7 _{Al-Al} 13.98 <i>ab</i> -OH8 _{Al-Mg} 2.38

Tabla 4: Las etiquetas para los oxígenos de la cavidad hexagonal en las superficies T (superior e inferior) se utilizarán para casos específicos, si se trata de distancias generales se utilizará O_{basal} .

Con el fin de complementar la información para el sistema optimizado, *NaMMT*, se presentan los resultados de la densidad de estados (DOS) y el análisis de población.

La densidad de estados permite conocer los estados energéticos disponibles para los electrones del sistema así como la naturaleza conductora, semiconductor o aislante de la *NaMMT*. La densidad de estados para el sistema *NaMMT* se presenta en la figura 20 y muestra que, existen estados disponibles hasta la energía de Fermi ⁹. Se encuentra una brecha de 4.47 eV lo cual es señal de un comportamiento aislante para el sistema *NaMMT* como lo muestran los experimentos siendo este un material cerámico.

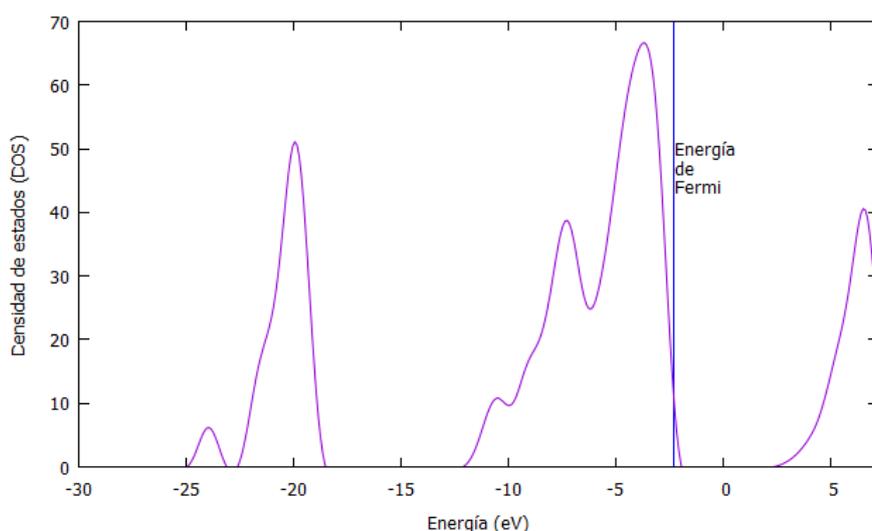


Figura 20: Gráfica de la densidad de estados para el sistema *NaMMT*, se observa la energía de Fermi marcada con una línea azul, que se encuentra a -2.26 eV así como una brecha de 4.47 eV.

Finalmente, el análisis de población es una manera de conocer la distribución de los electrones de una molécula, o sólido cristalino, en cada uno de los átomos que le constituyen [86]. Para el caso de las cargas de Löwdin este procedimiento considera la sobreposición de los orbitales atómicos como una contribución importante y que tiene repercusión en las propiedades de las moléculas y sólidos cristalinos [87]. Considerando esto, se han calculado las cargas de Löwdin para los átomos presentes en el sistema optimizado.

En el sistema *NaMMT* se encontró que el átomo Na^+ presenta una carga total $q_T = 0,86$. Este resultado permite considerar que la arcilla MMT tiene una carga parcial de -0.86 debido al átomo de sodio, y con esto el sistema completo es eléctricamente neutro. Por último, las cargas para los átomos de oxígeno más próximos al átomo de sodio (O1b, O4b, O10b, O12b, O13b y O15b) resultan tener una $q_T = -0,80$. El átomo de oxígeno que tiene una carga negativa ligeramente mayor, $q_T = -0,84$, es el oxígeno O1 que se encuentra muy cercano al

⁹Más información sobre la energía de Fermi en el anexo A.

sitio de sustitución isomorfa en la cavidad A.

3.2. Estructuras $NaMMT - Ir_n$, con $n = 1 - 7$

Una vez caracterizado el sistema de $NaMMT$ se estudió la adsorción de un solo átomo de iridio con carga formal 0. En esta sección se presentan los resultados obtenidos al estudiar el comportamiento del átomo de iridio en cada una de las tres cavidades hexagonales señaladas en la figura 16. Se generaron entonces, tres diferentes sistemas:

- $NaMMT - Ir_A$.
- $NaMMT - Ir_B$.
- $NaMMT - Ir_C$.

Los parámetros de la supercelda relajada para cada uno de los sistemas se presentan en la tabla 5. Se puede observar que la presencia del átomo de iridio contrae ligeramente a la estructura a lo largo del eje c y las distancias d_{001} se mantienen muy cercanas al valor del sistema $NaMMT$. En las figuras 21, 23 y 25 se muestran las geometrías finales de la optimización y resalta que el iridio adsorbido en la cavidad A se ubica en el plano de los oxígenos basales, mientras que en las cavidades B y C el átomo de iridio se aleja de este plano y forma una especie de puente entre las capas 2:1. Además la presencia de iridio disminuye la brecha de energía de la densidad de estados.

Por otra parte, se calcularon las energías de adsorción de los cúmulos de iridio sobre la $NaMMT$, la E_{ads} para los sistemas $NaMMT - Ir_n$ se calculó con la siguiente ecuación:

$$E_{ads} = -[E_{NaMMT-Ir_n} - (E_{NaMMT} - E_{Ir_n})]. \quad (110)$$

Donde $E_{NaMMT-Ir_n}$ es la energía total del sistema optimizado, E_{NaMMT} es la energía total de $NaMMT$ y E_{Ir_n} es la energía total del cúmulo de iridio.

La energía de adsorción tiene contribución de la energía de deformación del cúmulo de iridio y del soporte y de la energía de interacción de estos cúmulos ya deformados. Entre más negativa sea la energía de la estructura optimizada de $NaMMT - Ir_n$ y la suma de las energías de deformación E_{NaMMT} y E_{Ir_n} sea menor la adsorción se vera más favorecida energéticamente [88]. Como se puede observar en la tabla 5 la adsorción del átomo de iridio en cualquiera de las caviidades A,B o C se pueden obtener experimentalmente ya que todos

los valores de energía de adsorción son positivos y la adsorción del iridio en la cavidad A tiene el mayor valor de los tres casos estudiados, justamente en la cavidad donde el iridio se encuentra más cercano al sitio de sustitución isomorfa.

Sistema	$2a$ (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	d_{001}	Brecha (eV)	E_{ads} (kJ/mol)
<i>NaMMT</i>	10.28	8.84	10.23	114.14	9.33	4.47	-
<i>NaMMT - Ir_A</i>	10.29	8.89	10.10	114.68	9.34	1.14	165.89
<i>NaMMT - Ir_B</i>	10.36	8.99	10.13	115.96	9.31	1.38	148.27
<i>NaMMT - Ir_C</i>	10.35	8.95	10.13	115.97	9.30	1.35	136.93

Tabla 5: Comparación de los parámetros de red para los sistemas de *NaMMT* y *NaMMT-Ir*. La presencia del átomo de iridio genera cierta atracción entre las capas 2:1 ya que el parámetro c disminuye respecto al sistema sin iridio. También es notoria la reducción en la brecha de energía en los sistemas con un átomo de iridio. El sistema energéticamente más estable es *NaMMT - Ir_A* en el cual el iridio se encuentra más cercano al sitio de sustitución isomorfa.

Un análisis más detallado de los resultados para cada sistema se presenta en las siguientes subsecciones.

3.2.1. Especie monoatómica Ir^0 en cavidad A

La figura 21 muestra la estructura optimizada del sistema *NaMMT - Ir_A* y, la tabla 6, los parámetros geométricos más importantes de este. En esta cavidad el átomo de iridio se encuentra cercano a la zona de la sustitución isomorfa ($Ir-Mg = 3.65$ Å) y en el mismo nivel del plano de los átomos de oxígeno basales de la superficie T superior. Por otra parte, el átomo de sodio se localiza en el espacio interlamilar coordinándose con 4 átomos de oxígeno de la superficie T inferior, siendo la distancia Na-O11 la más corta (2.23Å).

El átomo de iridio se coordina principalmente con dos átomos de oxígeno, O2 y O4, con distancias de 2.11 y 2.10 Å, respectivamente. Consideramos que se trata de una interacción importante porque el enlace químico iridio-oxígeno en el óxido de iridio, Ir_2O_3 , se encuentra en el intervalo de 1.91-1.97 Å [88], que son valores cercanos a los valores iridio-oxígeno en la *NaMMT*. Por el contrario, el oxígeno O3 se aleja del átomo de iridio y con esto deforma la cavidad hexagonal con respecto a la geometría del sistema *NaMMT*. La deformación consiste en un aumento de las distancias Si1-O3 y Si6-O3 y una disminución en el ángulo \angle Si6-O3-Si1, como se puede ver en la tabla 6. Como resultado O3 forma un puente de hidrógeno con el átomo de hidrógeno del grupo OH4 con una distancia de 1.72 Å.

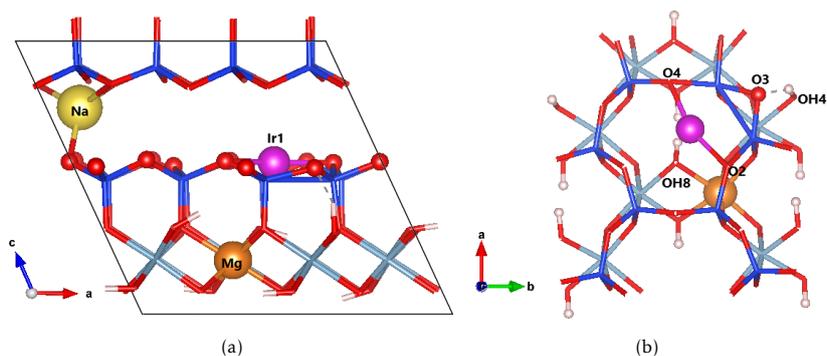


Figura 21: Estructura optimizada para el sistema $NaMMT - Ir_A$. (a) El átomo de iridio se ubica en el plano de los oxígenos basales de la cavidad superior, se encuentra cercano al sitio de sustitución isomorfa y el átomo de sodio se ubica en el espacio interlaminar. (b) El átomo de iridio se enlaza con los átomos O2 y O4 con distancias 2.11 Å y 2.10 Å, respectivamente. La adsorción del iridio genera una repulsión entre este y el oxígeno O3 que resulta en una deformación del ángulo Si6-O3-Si1 que cambia de 127.42° en $NaMMT$ a 98.57° en $NaMMT - Ir_A$. Resultado de la deformación de la cavidad hexagonal A, el oxígeno O3 forma un puente de hidrógeno con el grupo OH4.

La presencia del iridio en la cavidad A también genera un alejamiento del hidrógeno de la superficie T superior, de tal manera que el ángulo $\angle ab-OH8_{Al-Mg}$ cambia de 2.38° a 343.33°.

Distancias de enlace	$NaMMT$	$NaMMT - Ir_A$
	Å	Å
Si1-O3	1.61	1.71
Si6-O3	1.62	1.69
O3-H(OH4)	3.49	1.72
Na-O4	2.72	2.73
Na-O11	2.40	2.23
Na-O4b	2.65	2.44
Na-O10b	3.12	2.75
Na-O12b	2.37	2.28
Na-O13b	2.44	3.15
Ángulo de enlace		
$\angle Si6-O3-Si1$	127.42°	98.57°
$\angle ab-OH8_{Al-Mg}$	2.38°	343.33°

Tabla 6: Comparación de ciertas distancias y ángulos entre los sistemas $NaMMT$ y $NaMMT - Ir_A$.

La densidad de estados para este sistema muestra una disminución en la brecha de energía de 4.47 eV para la *NaMMT* a 1.14 eV para *NaMMT - Ir_A* y, existen estados disponibles en el nivel de Fermi como se puede observar en la figura 22.

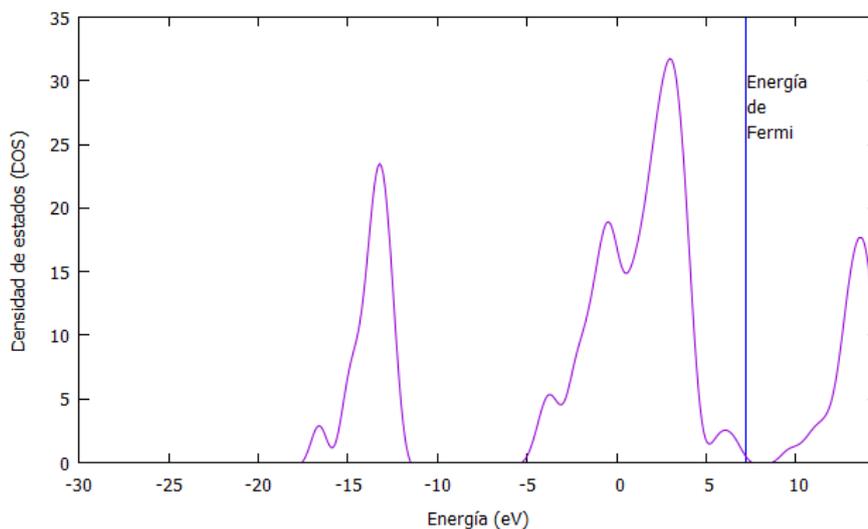


Figura 22: RES13 Densidad de estados para el sistema *NaMMT - Ir_A*. Este sistema presenta una brecha de energía menor a la *NaMMT*. La energía de Fermi se encuentra a 7.22 eV.

Para el análisis de población de cargas, una comparación entre las cargas de Löwdin más importantes entre el sistema *NaMMT* y *NaMMT - Ir_A* se encuentra en la tabla 7.

Átomo	<i>NaMMT</i>	<i>NaMMT - Ir_A</i>
O2	-0.80	-0.66
O3	-0.83	-0.74
O4	-0.81	-0.68
O1b	-0.80	-0.80
O10b	-0.80	-0.81
O12b	-0.80	-0.79
O13b	-0.80	-0.81
Na	0.86	0.81
Ir1	-	-0.30

Tabla 7: Comparación entre las cargas totales q_T para el sistema *NaMMT* y *NaMMT - Ir_A*. No se reporta el dato de Ir1 en *NaMMT* debido a que no existe en este sistema.

La interacción que existe entre los átomos de oxígeno O2 y O4 con el átomo de iridio se

lleva a cabo mediante la transferencia de carga negativa de estos oxígenos hacia el átomo de iridio. El oxígeno O2 es el que pierde más carga negativa y es el que se encuentra más cercano al sitio de sustitución isomorfa. El O3 también presenta una pérdida de carga, la cual es menor ya que la interacción intermolecular que este presenta con el grupo OH4 es de una naturaleza más polar que la interacción iridio-oxígeno. Las cargas totales de los átomos de oxígeno (O1b, O10b, O12b y O13b) de la superficie T inferior que se encuentran coordinados al átomo de sodio presentan una ligera variación ante la presencia del átomo de iridio. Lo mismo ocurre con la carga del átomo de sodio.

3.2.2. Especie monoatómica Ir^0 en cavidad B

La figura 23 muestra la estructura optimizada del sistema $NaMMT - Ir_B$ y, la tabla 8 los parámetros geométricos más importantes de este. En esta cavidad el átomo de iridio se encuentra en una cavidad vecina a la zona de sustitución isomorfa ($Ir-Mg = 6.10 \text{ \AA}$) y, en el espacio interlaminar, donde se encuentra enlazado con dos átomos de oxígeno cada uno correspondiente a una de las superficies T. El átomo de sodio se encuentra también en el espacio interlaminar coordinándose con 5 átomos de oxígeno de la superficie T inferior, siendo la distancia más corta Na-O11 (2.26 \AA), así como con el átomo de oxígeno del grupo OH2b (2.63 \AA).

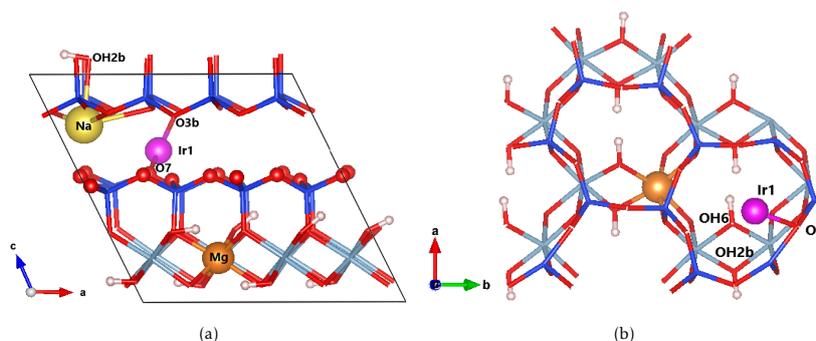


Figura 23: Estructura optimizada para el sistema $NaMMT - Ir_B$. (a) El átomo de iridio así como el átomo de sodio se encuentran en el espacio interlaminar. El átomo de iridio se enlaza con los oxígenos O7 de la superficie T superior y O3b de la superficie T inferior con distancias 1.97 \AA y 2.14 \AA respectivamente. (b) El átomo de iridio se posiciona sobre la cavidad hexagonal B de la superficie T superior, generando una deformación en el ángulo $\angle Si4-O7-Si8$ que cambia de 128.5° en $NaMMT$ a 138.39° en $NaMMT - Ir_B$.

La figura 23 muestra la estructura optimizada del sistema $NaMMT - Ir_B$ y, la tabla 8 los parámetros geométricos más importantes de éste. En esta cavidad el átomo de iridio se encuentra en una cavidad vecina a la zona de sustitución isomorfa ($Ir-Mg = 6.10 \text{ \AA}$) y, en el espacio interlaminar, donde se encuentra enlazado con dos átomos de oxígeno cada uno correspondiente a una de las superficies T. El átomo de sodio se encuentra también en el espacio interlaminar coordinándose con 5 átomos de oxígeno de la superficie T inferior, siendo la distancia más corta Na-O11 (2.26 \AA), así como con el átomo de oxígeno del grupo OH2b (2.63 \AA).

El átomo de iridio se coordina principalmente con los dos átomos de oxígeno O7 y O3b con distancias 1.97 y 2.14 \AA , dado que la distancia más corta se encuentra con el oxígeno perteneciente a la superficie T superior y se encuentra en el intervalo de 1.91 a 1.97 \AA para los enlaces Ir-O reportados en [88] se ha estudiado el efecto que tiene en la cavidad hexagonal B de la superficie T superior. En este caso, el oxígeno O7 presenta un acercamiento hacia el átomo de iridio y por ello se genera una deformación en la cavidad hexagonal con respecto a la geometría del sistema $NaMMT$. La deformación consiste en un aumento de las distancias Si4-O7 y Si8-O7 y un aumento en el ángulo $\angle Si4-O7-Si8$, como se puede ver en la tabla 8.

La presencia del átomo de iridio en sobre la cavidad hexagonal B genera un ligero alejamiento del hidrógeno del grupo OH6 de la superficie T superior, de tal manera que el ángulo $ab-OH6_{Al-Al}$ cambia de 15.53° a 9.66° . Por otro lado, el átomo de sodio disminuye su distancia con el átomo de oxígeno del grupo OH2b, y para mejorar esta interacción el ángulo $\angle ab-OH_{OH2b}$ aumenta alejándose el átomo de hidrógeno del átomo de sodio.

La densidad de estados para este sistema muestra una disminución en la brecha de energía de 4.47 eV para $NaMMT$ a 1.38 eV para $NaMMT - Ir_B$ y, existen estados disponibles en el nivel de Fermi como se puede observar en la figura 24. Se nota que los estados cercanos al nivel de Fermi y que tienen una gran contribución del iridio se encuentran menos traslapados con los estados de la arcilla comparandolo con $NaMMT - Ir_A$.

Distancias de enlace	<i>NaMMT</i> Å	<i>NaMMT – Ir_B</i> Å
Si4-O7	1.62	1.64
Si8-O7	1.61	1.81
Na-O(OH2b)	3.38	2.63
Na-O11	2.40	2.26
Na-O1b	2.65	2.44
Na-O4b	3.02	2.79
Na-O10b	2.44	2.39
Na-O13b	3.12	2.55
Na-O15b	2.37	2.33
Ángulo de enlace		
∠ Si4-O7-Si8	128.42°	138.39°
∠ <i>ab</i> -OH6 _{Al-Al}	15.53°	9.66°
∠ <i>ab</i> -OH2b _{Al-Mg}	182.86°	190.8°

Tabla 8: Comparación entre las distancias y ángulos para el sistema *NaMMT* y *NaMMT – Ir_B*.

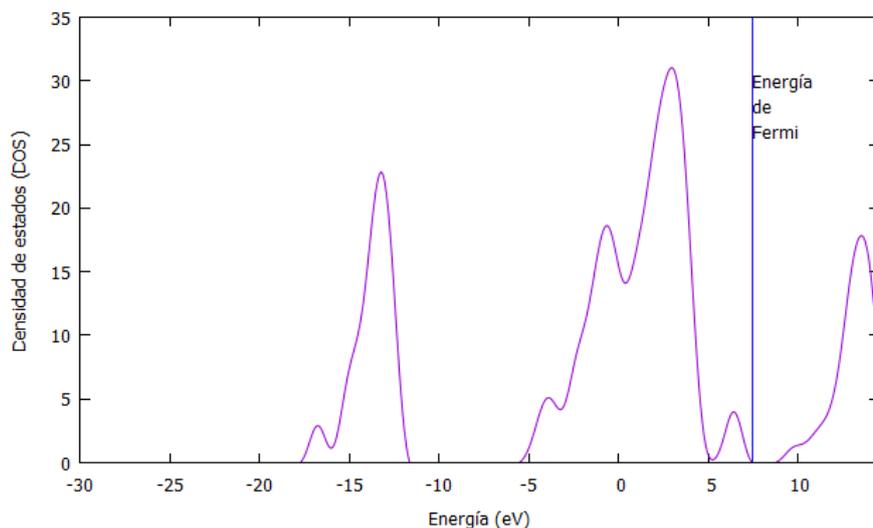


Figura 24: La densidad de estados para el sistema *NaMMT – Ir_B*. La energía de Fermi se encuentra a 7.44 eV.

Para el análisis de población, una comparación entre las cargas de Löwdin más importantes entre el sistema *NaMMT* y *NaMMT – Ir_B* se encuentra en la tabla 9.

Las carga de Löwdin muestran que en los átomos de oxígeno enlazados con el átomo de iridio (O7 y O3b) ocurre una pérdida de carga negativa, siendo esta más notoria en el átomo de oxígeno del enlace Ir-O más corto, O7. Los átomos de oxígeno de la superficie T inferior

Átomo	<i>NaMMT</i>	<i>NaMMT - Ir_B</i>
O7	-0.80	-0.61
O3b	-0.81	-0.64
O1b	-0.80	-0.82
O4b	-0.80	-0.80
O10b	-0.80	-0.81
O13b	-0.80	-0.81
O15b	-0.80	-0.80
Na	0.86	0.81
Ir1	-	-0.31

Tabla 9: Comparación entre las cargas totales q_T para el sistema *NaMMT* y *NaMMT - Ir_B*.

que se encuentran coordinados con el átomo de sodio presentan una ligera variación de carga si se compara cuando el sistema carece de iridio. El acercamiento espacial del átomo de sodio a la superficie parece no tener gran efecto en los átomos de oxígeno, no así con el átomo de hidrógeno del grupo OH2b el cual se orienta hacia la superficie T superior alejándose del sodio.

3.2.3. Especie monoatómica Ir^0 en cavidad C

La figura 25 muestra la estructura optimizada del sistema *NaMMT - Ir_C* y, la tabla 10 los parámetros geométricos más importantes de este. En esta cavidad, el átomo de iridio se encuentra lejano a la zona de sustitución isomorfa ($Ir-Mg = 6.38 \text{ \AA}$) y en el espacio interlaminar donde se encuentra enlazado con dos átomos de oxígeno, cada uno correspondiente a una de las superficies T. El átomo de sodio se encuentra también en el espacio interlaminar coordinándose con 5 átomos de oxígeno de la superficie T inferior, siendo la distancia más corta Na-O11 (2.30 \AA).

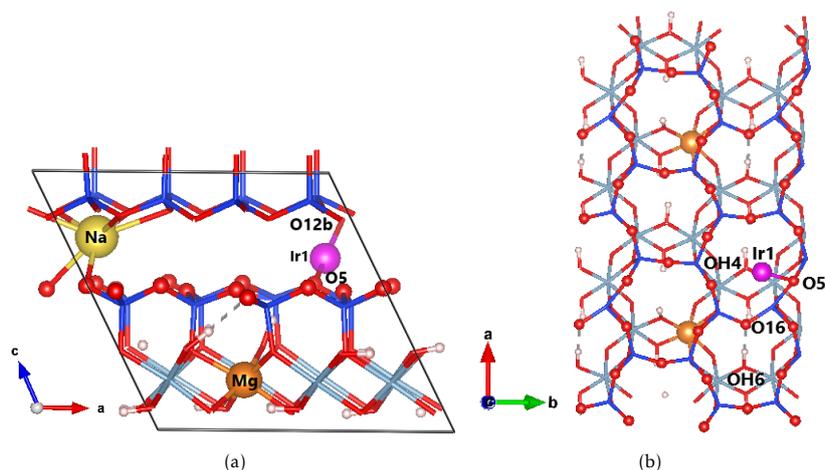


Figura 25: Estructura optimizada para el sistema optimizado $NaMMT - Ir_C$. (a) El átomo de iridio y el átomo de sodio se ubican en el espacio interlaminar. El átomo de iridio se enlaza con los oxígenos O5 de la superficie T superior y O12b de la superficie T inferior con distancias 1.98 y 2.16 Å respectivamente. (b) El átomo de iridio se posiciona sobre la cavidad hexagonal C de la superficie T superior, generando una deformación en el ángulo Si2-O5-Si3 que cambia de 129.40° en $NaMMT$ a 137.86° en $NaMMT - Ir_C$. Resultado de la deformación en la cavidad hexagonal C el átomo O16 forma un puente de hidrógeno con el grupo OH6.

El átomo de iridio se coordina principalmente con dos átomos de oxígeno, O5 y O12b con distancias 1.98 y 2.16 Å respectivamente. También en este sistema las distancias iridio-oxígeno son cercanas al intervalo en el que se encuentran los enlaces Ir-O del óxido de iridio [88]. La cavidad hexagonal C del sistema $NaMMT - Ir_C$ presenta una deformación que consiste en un aumento de las distancias Si2-O5 y Si3-O5 y un aumento en el ángulo \angle Si2-O5-Si3, como se puede ver en la tabla 10. Una importante consecuencia de la deformación es que el O16 forma un puente de hidrógeno con el hidrógeno del grupo OH6 con una distancia O-H de 1.81 Å. El átomo de iridio sobre la cavidad hexagonal C repele ligeramente al átomo de hidrógeno del grupo OH4, de tal manera que el ángulo $\angle ab-OH_{4Al-Al}$ cambia de 9.49° a 5.87°.

La densidad de estados para este sistema muestra una disminución de la brecha de energía de 4.47 eV para $NaMMT$ a 1.35 eV para $NaMMT - Ir_C$ y, existen estados ocupados en el nivel de Fermi como se puede observar en la figura 26.

Distancias de enlace	<i>NaMMT</i> Å	<i>NaMMT - Ir_C</i> Å
Si2-O5	1.61	1.62
Si3-O5	1.61	1.84
O16-H(OH6)	2.47	1.81
Na-O4	2.72	2.60
Na-O11	2.40	2.30
Na-O1b	2.65	2.63
Na-O4b	3.02	2.76
Na-O10b	2.44	2.48
Na-O13b	3.12	2.59
Na-O15b	2.37	2.32
Ángulo de enlace		
∠ Si2-O5-Si3	129.40 °	137.86°
∠ <i>ab</i> -OH _{4Al-Al}	9.49	5.87°

Tabla 10: Comparación entre las distancias y ángulos para el sistema *NaMMT* y *NaMMT - Ir_C*.

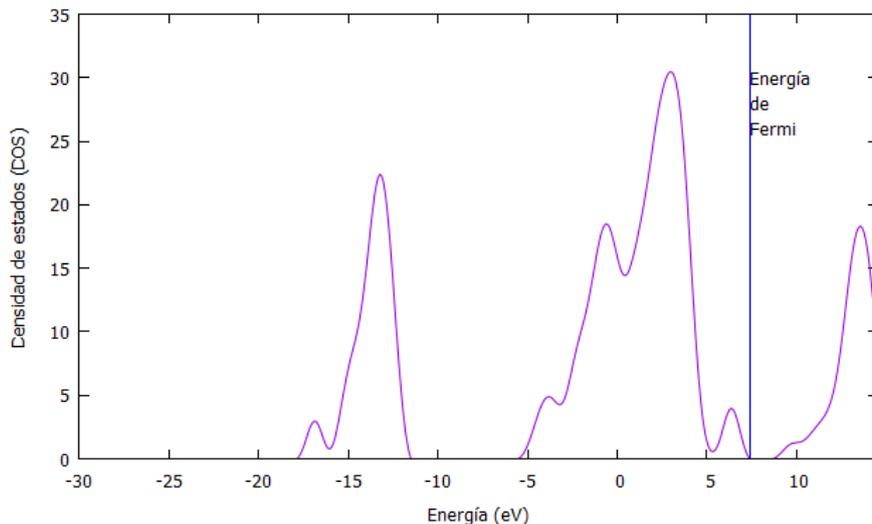


Figura 26: RES17 Densidad de estados para el sistema *NaMMT - Ir_C*, la energía de Fermi para este sistema se encuentra a 7.37 eV .

Para el análisis de población de cargas, una comparación entre las cargas de Löwdin más importantes entre el sistema *NaMMT* y *NaMMT - Ir_C* se encuentra en la tabla 11.

En el sistema *NaMMT - Ir_C* al igual que en los sistemas previos, los átomos O5 y O12b que están coordinados con el átomo de iridio, donan una parte de su carga negativa para llevar a cabo la interacción. El átomo de oxígeno O16 la pérdida de carga negativa es menor

Átomo	$NaMMT$	$NaMMT - Ir_C$
O5	-0.80	-0.61
O16	-0.81	-0.76
O12b	-0.80	-0.69
O1b	-0.80	-0.80
O4b	-0.80	-0.81
O10b	-0.80	-0.81
O13b	-0.80	-0.79
O15b	-0.80	-0.81
Na	0.86	0.82
Ir1	-	-0.30

Tabla 11: Comparación entre las cargas totales q_T para el sistema $NaMMT$ y $NaMMT - Ir_C$.

dado que el puente de hidrógeno es más polar que la que se da entre Ir-O. Los átomos de oxígeno enlazados con el átomo de sodio muestran variaciones pequeñas en sus cargas totales.

Al comparar la información obtenida para los sistemas $NaMMT - Ir_A$, $NaMMT - Ir_B$ y $NaMMT - Ir_C$ los datos geométricos muestran que el sistema $NaMMT - Ir_A$ es la única estructura en la cual el iridio se ubica en el plano de los oxígenos basales. Además, el sistema $NaMMT - Ir_A$ es el que tiene una mayor energía de adsorción para la especie monoatómica Ir^0 . Finalmente, se calcularon las energías relativas para los 3 sistemas $NaMMT - Ir_A$, $NaMMT - Ir_B$ y $NaMMT - Ir_C$, se puede observar que $NaMMT - Ir_B$ y $NaMMT - Ir_C$ son menos favorecidos energéticamente que $NaMMT - Ir_A$.

Sistema	Energía relativa (kJ/mol)
$NaMMT - Ir_A$	0
$NaMMT - Ir_B$	1.76
$NaMMT - Ir_C$	2.89

Tabla 12: La energía del sistema depende del entorno en el que se encuentra el átomo de iridio, ya que como se puede ver en esta tabla el sistema con menor energía es aquel donde el átomo de iridio se encuentra más cercano al sitio de sustitución isomorfa.

Considerando los resultados obtenidos, los datos geométricos y energéticos demuestran

que el sistema $NaMMT - Ir_A$ es el más propicio para iniciar la nucleación de cúmulos de irido. A partir de este punto $NaMMT - Ir_A$ es denominado $NaMMT - Ir$.

3.3. $NaMMT - Ir_n^0$ con $n=2-7$

El comportamiento de los cúmulos metálicos varía según el elemento que los conforma, por ejemplo, los cúmulos de algunos metales importantes para la catálisis como oro y rodio presentan una tendencia a sinterizar y formar cúmulos mayores a 3 nm [16, 22]. Por el contrario los cúmulos de iridio forman cúmulos que oscilan entre 1 nm y 3 nm, siendo más frecuentes los cúmulos de aproximadamente 1 nm [22].

En esta sección se estudia la nucleación en el sistema $NaMMT$ de cúmulos de iridio con 2 a 7 átomos de este elemento. Este proceso es importante porque ayuda a comprender la influencia del soporte en la geometría de los cúmulos de iridio, la importancia relativa entre las interacciones iridio-soporte y las interacciones iridio-iridio; así como la posible transferencia de carga entre el soporte y los cúmulos de iridio. Además, con estos resultados junto con el análisis de energías de adsorción, cohesión y nucleación, se busca predecir la tendencia que tendrían los cúmulos de iridio a sinterizar.

3.3.1. Cúmulos de iridio Ir_n^0 con $n=2-7$ en fase gaseosa

Es importante considerar que durante el proceso de nucleación de cúmulos metálicos sobre algún soporte, los cúmulos presentan cambios en sus geometrías y energías de cohesión respecto a los cúmulos en fase gaseosa. Lo anterior se debe a las interacciones soporte-cúmulo y la búsqueda del sistema por encontrar el estado de menor energía. Y por esta razón, es importante que se realicen cálculos de los cúmulos en fase gaseosa de iridio con el mismo método que se van a estudiar los cúmulos soportados. Esto permitirá comparar el comportamiento de los cúmulos en fase gas con los cúmulos soportados en $NaMMT$.

Para este trabajo se consideraron los cúmulos con las mayores energías de cohesión reportados por Pawluk [21] para los cúmulos Ir_n con $n=2-7$.

Las estructuras optimizadas se pueden observar en la figura 27 y sus datos generales en la tabla 13. La energía de cohesión se calculó con

$$E_{coh} = [nE_{Ir} - E_{Ir_n}]/n \quad (111)$$

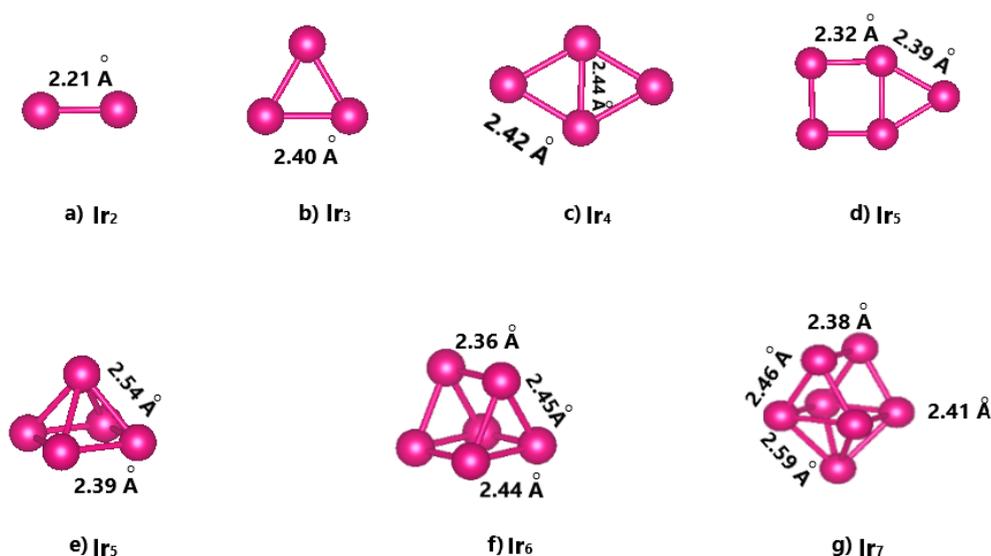


Figura 27: Estructuras optimizadas para los cúmulos de iridio en fase gaseosa, se muestran las distancias de enlace en las geometrías finales. a) Dímero Ir_2 . b) Cúmulo Ir_3 con geometría planar. c) Cúmulo Ir_4 con geometría planar. d) Cúmulo Ir_5 presenta geometría planar. e) Cúmulo Ir_5c2 con geometría tridimensional. f) Cúmulo Ir_6 con geometría tridimensional. g) Cúmulo Ir_7 con geometría tridimensional.

	Cúmulo	Momento magnético (μ_B)	μ_B/n	E_{coh} (kJ/mol)	\bar{d}_{Ir-Ir} (Å)
2D	Ir_2	4.50	2.25	201.75	2.21
	Ir_3	5.77	1.92	254.57	2.39
	Ir_4	5.98	1.49	297.92	2.42
	Ir_5	4.70	0.94	338.56	2.37
3D	Ir_5c2	5.99	1.19	339.76	2.46
	Ir_6	5.06	0.84	375.67	2.41
	Ir_7	8.48	1.21	385.40	2.50

Tabla 13: Datos generales para los cúmulos de iridio optimizados en fase gaseosa utilizados en esta investigación. Se presenta la división entre los cúmulos bidimensionales (2D) y tridimensionales (3D). El momento magnético se encuentra en magnetones de Bohr μ_B , μ_B/n es el momento magnético por átomo de iridio, E_{coh} es la energía de cohesión y \bar{d}_{Ir-Ir} son las distancias promedio Ir-Ir en los cúmulos.

Se construyeron dos cúmulos para el sistema Ir_5 porque Pawluk encontró que las estructuras Ir_5 y Ir_5c2 presentan energías relativas prácticamente iguales.

Se puede observar en la gráfica de la figura 28 que conforme aumenta el número de átomos de iridio en los cúmulos libres, aumenta la energía de cohesión. El cúmulo Ir_5c2 tridimensional es 1.2kJ/mol más estable que el cúmulo Ir_5 bidimensional. Se puede considerar una división de los cúmulos en (a) bidimensionales(2D) y (b) tridimensionales (3D) en la

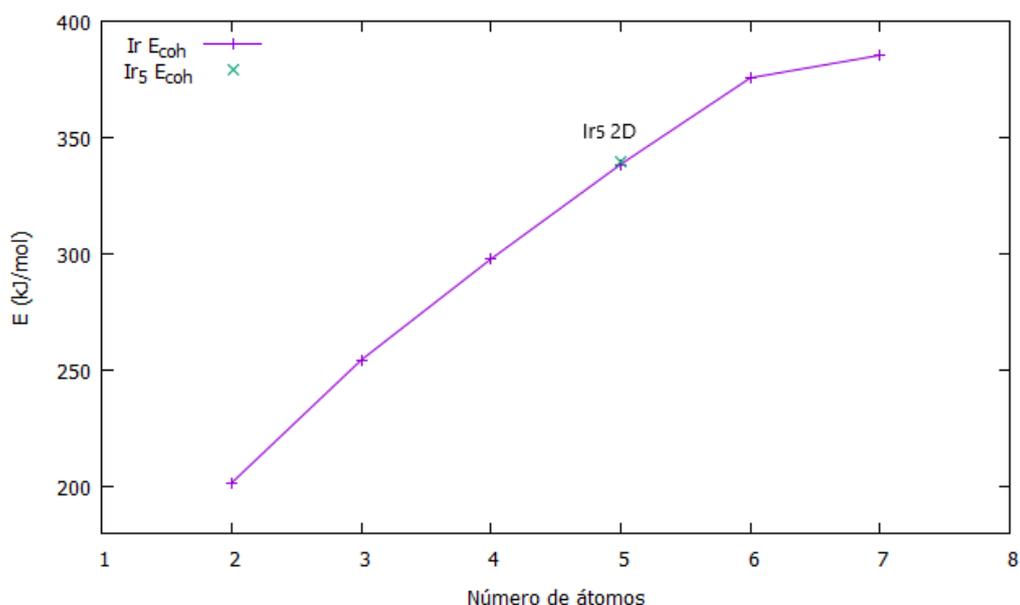


Figura 28: Gráfica de la energía de cohesión en función del número de átomos de iridio.

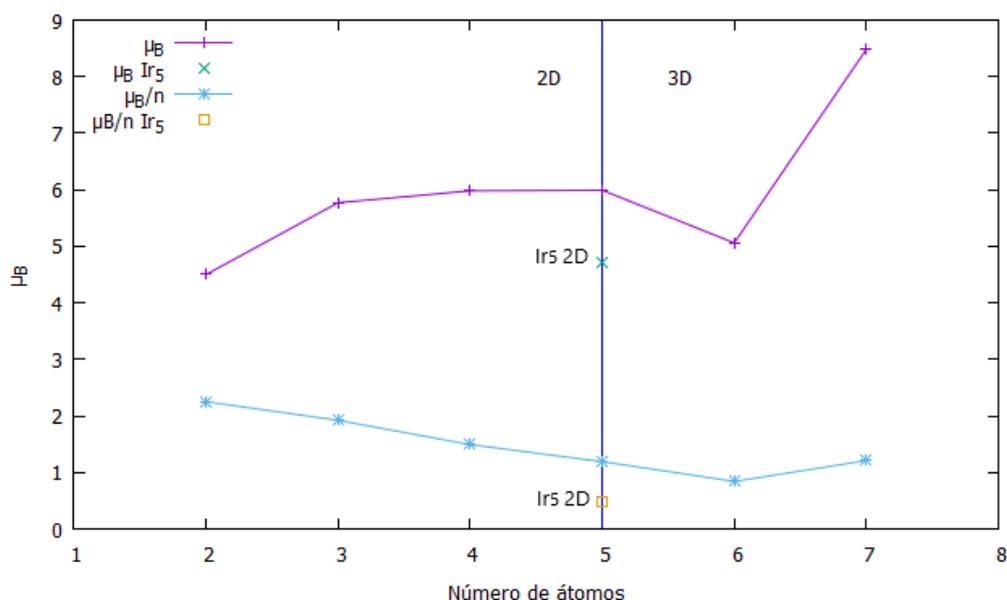


Figura 29: Gráfica de momento magnético total y por átomo de los cúmulos de iridio.

tabla 13. En este sentido, se observa que dentro de los cúmulos bidimensionales, Ir_3 e Ir_4 tienen más átomos de iridio salientes en su estructura geométrica que los cúmulos Ir_2 e Ir_5 . En la misma tabla se observa que el momento magnético total es mayor en los cúmulos que tienen más átomos salientes. Sin embargo, el momento magnético por átomo en los cúmulos bidimensionales disminuye conforme aumenta el número de átomos de iridio, distribuyendo el momento magnético total en todos los átomos de iridio del cúmulo.

En cuanto a los cúmulos tridimensionales se observa una tendencia similar, los cúmulos

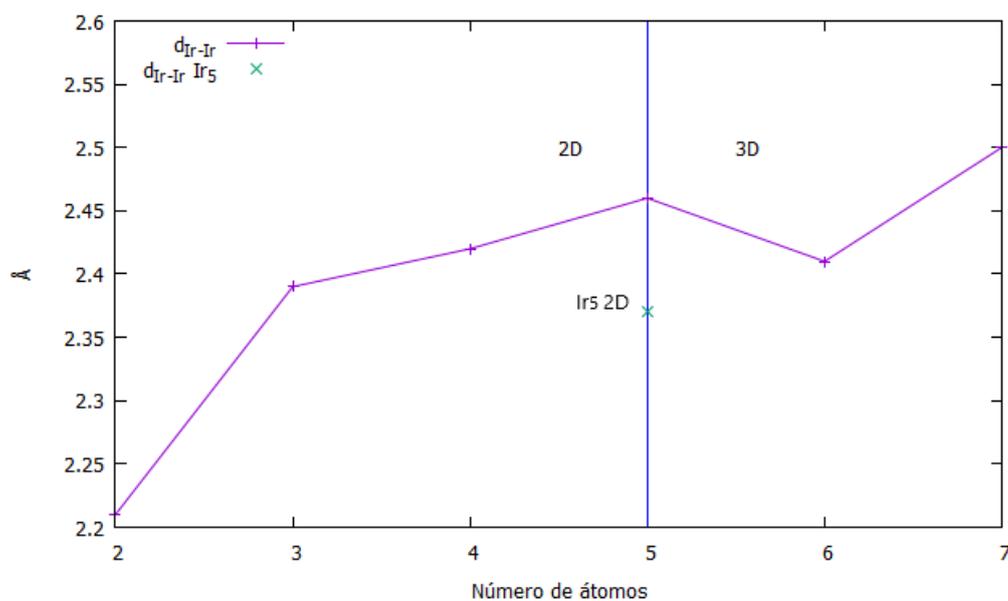


Figura 30: Gráfica de la distancia promedio iridio-iridio en cúmulos fase gas.

Ir_5c2 e Ir_7 tienen más átomos salientes en su estructura geométrica y presentan los momentos magnéticos más altos dentro de este grupo. En este caso se observa que los momentos magnéticos por átomo no disminuyen como sucede con los cúmulos bidimensionales, sino que tienen una tendencia parecida a la de los momentos magnéticos totales. Es decir, los cúmulos Ir_5c2 e Ir_7 tienen mayor valor de momento magnético por átomo que el cúmulo Ir_6 . Esto parece indicar que los átomos salientes de los cúmulos 3D tienen mayor dificultad para distribuir los electrones desapareados debido a que el traslape de orbitales atómicos se complica debido a las diferentes direcciones de orientación que puedan presentar los orbitales atómicos.

El promedio de las distancias Ir-Ir aumenta conforme aumenta el número de átomos de iridio. Sin embargo se observa una disminución de esta distancia en los cúmulos Ir_5 2D e Ir_6 que presentan los momentos magnéticos más bajos. Estos cúmulos son muy simétricos y tienen pocos átomos salientes, propiedades que están ayudando a contraer los cúmulos.

3.3.2. Parámetros de celda para sistemas $NaMMT - Ir_n$ con $n=2-7$

Los parámetros de celda para los sistemas optimizados, así como la información sobre la brecha de energía y la energía de Fermi, se muestran en la tabla 14 .

Sistema	2a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	Brecha (eV)	E_F (eV)
$NaMMT$	10.28	8.84	10.23	114.14	4.47	-2.26
$NaMMT - Ir$	10.29	8.89	10.10	114.68	1.14	7.22
$NaMMT - Ir_2$	10.45	9.00	11.27	108.48	0.75	5.88
$NaMMT - Ir_3$	10.46	8.98	12.36	108.54	0	5.62
$NaMMT - Ir_4$	10.46	8.99	13.20	104.01	0	5.15
$NaMMT - Ir_5$	10.42	8.97	14.83	104.54	0	4.45
$NaMMT - Ir_5c2$	10.41	8.97	14.59	103.54	0	4.28
$NaMMT - Ir_6$	10.43	9.03	14.41	105.98	0	4.55
$NaMMT - Ir_7$	10.41	8.97	15.38	107.01	0	4.41

Tabla 14: Resultados de los parámetros de celda para los sistemas $NaMMT - Ir_n$ con $n = 2 - 7$ así como la brecha de energía y la energía de Fermi.

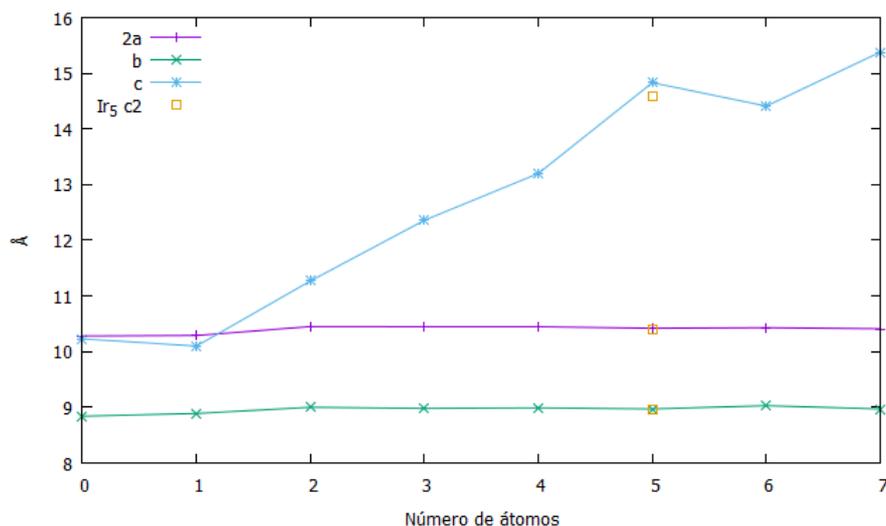


Figura 31: Gráfica de parámetros geométricos para los sistemas $NaMMT - Ir_n$ con $n=2-7$ optimizados. Los resultados para la estructura menos favorecida energéticamente de Ir_5 se presenta como un cuadrado en la gráfica.

Como se puede observar, en la tabla 14 y figura 31, los parámetros a y b muestran ligeras variaciones, mientras que el parámetro c presenta un incremento con cada nuevo átomo de iridio que se agrega al sistema, a excepción de $NaMMT - Ir_6$ que presenta una ligera disminución. El cúmulo soportado Ir_5 tridimensional muestra un parámetro c ligeramente menor al cúmulo Ir_5 bidimensional.

3.3.3. $NaMMT - Ir_2$

La formación del dímérico se llevó a cabo colocando un segundo átomo de iridio sobre el que ya se encontraba optimizada en la cavidad hexagonal A, con una distancia inicial Ir-Ir de 2.21 Å. Todo el sistema se relajó incluyendo, posiciones atómicas y parámetros de celda.

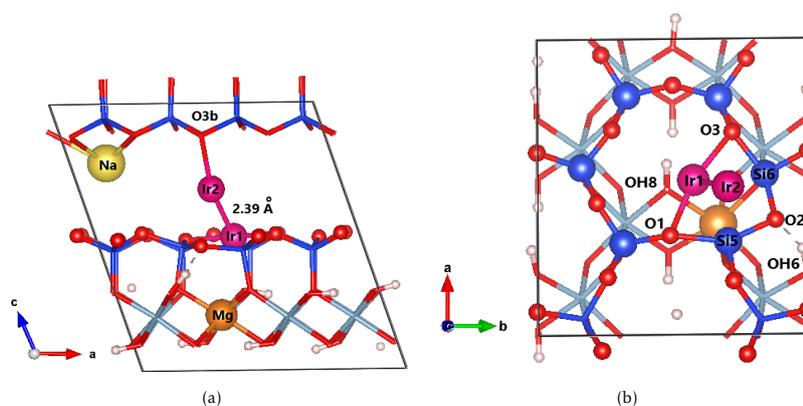


Figura 32: Estructura optimizada del sistema $NaMMT - Ir_2$. (a) El átomo de iridio, Ir1, se encuentra en la cavidad hexagonal en el mismo plano de los oxígenos basales, cercano a la zona de sustitución isomorfa. El átomo Ir2 se encuentra coordinado con el átomo O3b y con el átomo Ir1, formando una especie de puente entre las capas 2:1, por su parte el átomo de sodio se ubica en el espacio interlamilar. (b) El átomo Ir1 se encuentra coordinado con dos átomos de oxígeno O1 y O3 con distancias 2.06 Å y 2.11 Å, respectivamente. La presencia del átomo Ir1 genera una repulsión entre este y el oxígeno O2 que resulta en una deformación del ángulo Si5-O2-Si6 que cambia de 133.41° en $NaMMT - Ir$ a 103.98° en $NaMMT - Ir_2$. Resultado de la deformación en la cavidad hexagonal, el oxígeno O2 forma un puente de hidrógeno con el grupo OH6.

La figura 32 muestra la estructura optimizada del sistema $NaMMT - Ir_2$ y la tabla 15 los parámetros geométricos más importantes de este. El átomo Ir1 depositado en la cavidad hexagonal se mantiene cercano a la sustitución isomorfa con una distancia Ir-Mg= 3.26 Å, la cual es menor que la que presentaba en el sistema $NaMMT - Ir$ (Ir-Mg= 3.65 Å). El átomo Ir2 se une al primer átomo de iridio, con una distancia de 2.39 Å pero también se coordina de manera importante con un átomo de oxígeno de la superficie T inferior, el átomo O3b, con una distancia de 2.25 Å. El enlace Ir-O es más corto que el Ir-Ir, indicando una notable interacción entre los átomos de oxígeno del soporte con el iridio, además la distancia entre los átomos de iridio aumentó respecto a su distancia optimizada en fase gaseosa. Esto quiere decir que el soporte debilita ligeramente el enlace Ir-Ir.

Por su parte, el átomo de sodio se encuentra en el espacio interlaminar coordinado con 4 átomos de oxígeno de la superficie T inferior, siendo la distancia Na-O10b la más corta (2.50 Å).

El átomo Ir1 se encuentra coordinado principalmente con dos átomos de oxígeno de la cavidad hexagonal, O1 y O3 con distancias 2.06 y 2.11 Å, respectivamente. Mientras que la distancia Ir2-O3b presenta un enlace de 2.25 Å. Las distancias de enlace Ir-O para el sistema *NaMMT - Ir₂* son ligeramente mayores a las que se presentan en el sistema *NaMMT - Ir*. En un trabajo similar en donde se estudia la nucleación de iridio sobre óxido de magnesio, se encontraron distancias Ir-O dentro del intervalo 2.13-2.32 Å [89], valores muy cercanos a los encontrados en este trabajo. En la superficie T superior se aprecia una deformación en la cavidad hexagonal, generada por la repulsión entre el átomo O2 con el átomo Ir1. La deformación consiste en variaciones de las distancias Si5-O2 y Si6-O2 y una disminución del ángulo \angle Si5-O2-Si6, como se puede ver en la tabla 15. Como resultado el átomo O2 forma un puente de hidrógeno con el átomo de hidrógeno del grupo OH6 con una distancia de 1.57 Å. La presencia del segundo átomo de iridio genera también una repulsión en el hidrógeno del grupo OH8, ya que este ve aumentado su ángulo \angle *ab-OH8_{Al-Mg}* de 343.33° a 350.04°.

La distancia Ir1-Ir2 aumenta, de 2.21 Å para el cúmulo libre *Ir₂* a 2.39 Å en el sistema *NaMMT - Ir₂*, este aumento en la distancia de enlace se ve influenciada por la coordinación del átomo Ir2 con el oxígeno de la superficie T inferior, mientras que el átomo Ir1 se mantiene prácticamente en la posición original.

Distancias de enlace	$NaMMT - Ir$ Å	$NaMMT - Ir_2$ Å
Si5-O2	1.65	1.75
Si6-O2	1.76	1.69
O2-H(OH6)	3.12	1.57
Na-O1b	2.44	2.66
Na-O10b	2.28	2.50
Na-O12b	2.75	2.86
Na-O15b	2.43	2.66
Ir1-O1	3.38	2.06
Ir1-O3	2.92	2.11
Ir2-O3b	-	2.25
Ángulo de enlace		
\angle Si5-O2-Si6	133.41°	103.98°
\angle ab -OH _{8Al-Mg}	343.33°	350.04°

Tabla 15: Comparación de distancias (Å) y ángulos (°) más importantes entre los sistemas $NaMMT - Ir$ y $NaMMT - Ir_2$.

La densidad de estados para este sistema muestra una disminución de la brecha de energía de 1.14 eV para el sistema $NaMMT - Ir$ a 0.75 eV para $NaMMT - Ir_2$. Existen estados disponibles en el nivel de Fermi como se puede observar en la figura 33.

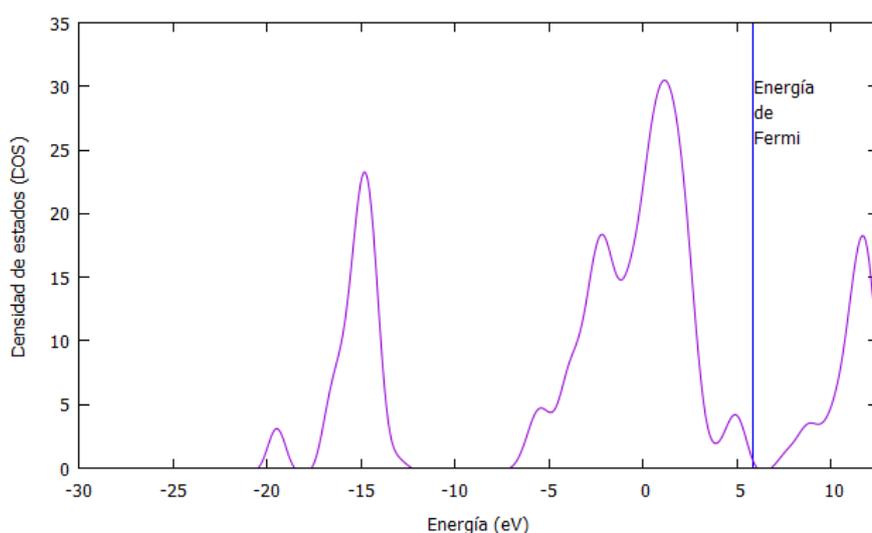


Figura 33: Densidad de estados para el sistema $NaMMT - Ir_2$ optimizado. Este sistema presenta una brecha de energía menor a la $NaMMT - Ir$. La energía de Fermi se encuentra a 5.88 eV.

Para el análisis de población de cargas, una comparación entre las cargas de Löwdin más importantes entre el sistema $NaMMT - Ir$ y $NaMMT - Ir_2$ se encuentra en la tabla 16.

Átomo	$NaMMT - Ir$	$NaMMT - Ir_2$
O1	-0.79	-0.65
O2	-0.66	-0.72
O3	-0.75	-0.64
O1b	-0.80	-0.82
O3b	-0.78	-0.71
O10b	-0.81	-0.81
O12b	-0.78	-0.80
O15b	-0.81	-0.81
Na	0.81	0.87
Ir1	-0.30	-0.23
Ir2	-	-0.16

Tabla 16: Comparación entre las cargas totales q_T para el sistema $NaMMT - Ir$ y $NaMMT - Ir_2$.

La interacción que existe entre los átomos O1 y O3 con el átomo Ir1 se lleva a cabo con transferencia de carga negativa de estos átomos hacia el átomo de iridio. Por su parte, la interacción entre Ir2-O3b también presenta una transferencia de carga negativa por parte del átomo de oxígeno al átomo de iridio. El átomo de oxígeno O2 presenta una ligera ganancia de carga negativa, debido a la formación del puente de hidrógeno con el hidrógeno del grupo OH6. Las cargas totales de los átomos de oxígeno (O1b, O10b, O12b y O15b) de la superficie T inferior que se encuentran coordinados con el átomo de sodio presentan una ligera variación ante la presencia de dos átomos de iridio. También se puede observar que el átomo de iridio Ir1 pierde carga negativa compartiéndola con el segundo átomo de iridio, Ir2.

3.3.4. $NaMMT - Ir_3$

Se agregó un nuevo átomo de iridio al sistema optimizado $NaMMT - Ir_2$ de tal manera que se formara un cúmulo Ir_3 como el mostrado en la figura 27. La optimización y relajación de $NaMMT - Ir_3$ se observa en la figura 34 y los parámetros geométricos más importantes en la tabla 17.

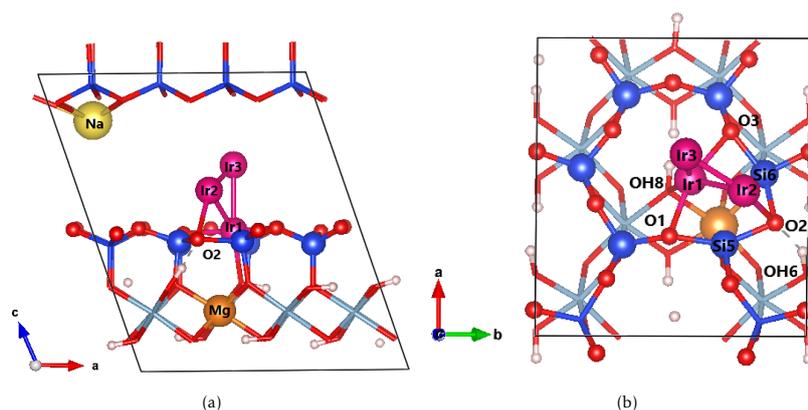


Figura 34: Estructura optimizada del sistema $NaMMT - Ir_3$ (a) El átomo Ir1 se encuentra en la cavidad hexagonal A en el mismo plano de los oxígenos basales, cercano a la zona de sustitución isomorfa. El átomo Ir2 se encuentra enlazado con los átomos Ir1 e Ir3 así como con el átomo O2. El átomo Ir3 presenta coordinación únicamente con los otros dos átomos de iridio. (b) El átomo Ir1 se encuentra coordinado con los átomos O1 y O3 con distancias 2.08 y 2.11 Å respectivamente. El átomo Ir1 genera una repulsión entre este y el átomo O2 que resulta en una deformación del ángulo Si5-O2-Si6 que cambia de 103.09° en $NaMMT - Ir_2$ a 101.54° en $NaMMT - Ir_3$. Resultado de la deformación de la cavidad hexagonal, el oxígeno O2 forma un puente de hidrógeno con el grupo OH6.

El átomo Ir1 depositado en la cavidad hexagonal A se encuentra cercano a la zona de sustitución isomorfa con una distancia Ir-Mg= 3.32 Å, distancia ligeramente mayor a la presentada en $NaMMT - Ir_2$ (Ir-Mg= 3.25 Å). El átomo Ir2 se coordina con los átomos Ir1 e Ir3 con distancias 2.58 y 2.35 Å, respectivamente, así como con el átomo de oxígeno O2 de la superficie T superior con una distancia de 2.22 Å, mientras que el átomo Ir3 presenta una distancia de 2.58 Å con el átomo Ir1. Las distancias Ir-Ir en el cúmulo soportado son mayores a la distancia promedio en el cúmulo en fase gaseosa. Por su parte el átomo de sodio se encuentra próximo a la superficie T inferior coordinado con 5 átomos de oxígeno de esta superficie, siendo la distancia Na-O15b la más corta (2.48 Å).

El átomo Ir1 se encuentra coordinado con dos átomos de oxígeno de la cavidad hexagonal, O1 y O3 con distancias 2.08 y 2.11 Å, respectivamente. El enlace Ir1-O1 se encuentra más próximo a los valores de enlace Ir-O reportados en [89]. Se observa que la deformación de la cavidad hexagonal se mantiene debido a las variaciones en las distancias Si5-O2 y Si6-O2, mientras que el ángulo que se forman entre estos tres átomos presentan una variación mínima, con respecto al sistema anterior. El segundo átomo de iridio no afecta en el grupo OH8. Pese al aumento de las distancias promedio Ir-Ir en el cúmulo, este conserva la forma triangular que tiene en fase gaseosa (figura 27).

Distancias de enlace	$NaMMT - Ir_2$ Å	$NaMMT - Ir_3$ Å
Si5-O2	1.75	1.82
Si6-O2	1.69	1.78
O2-H(OH6)	1.57	1.58
Na-O1b	2.66	2.51
Na-O10b	2.50	2.49
Na-O12b	2.86	2.82
Na-O13b	3.05	2.83
Na-O15b	2.66	2.48
Ir1-O1	2.06	2.08
Ir1-O3	2.11	2.11
Ir2-O2	2.78	2.22
Ángulo de enlace		
\angle Si5-O2-Si6	103.98°	101.54°
\angle ab -OH8 _{Al-Mg}	350.04°	350.51°

Tabla 17: Comparación de distancias (Å) y ángulos (°) más importantes entre los sistemas $NaMMT - Ir_2$ y $NaMMT - Ir_3$.

La densidad de estados para este sistema muestra una disminución significativa de la brecha de energía, dado que los resultados obtenidos con DFT muestran una brecha inexistente para el sistema $NaMMT - Ir_3$. Existen estados disponibles en el nivel de Fermi, como se puede observar en la figura 35.

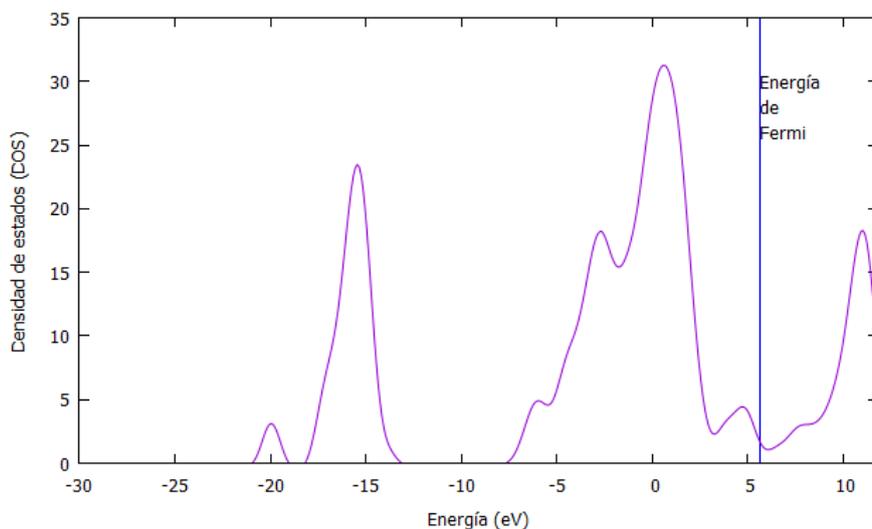


Figura 35: Densidad de estados para el sistema $NaMMT - Ir_3$ optimizado. No se aprecia brecha de energía. La energía de Fermi se encuentra a 5.62 eV.

Para el análisis de población de cargas, una comparación entre las cargas de Löwdin más importantes entre los sistemas $NaMMT - Ir_2$ y $NaMMT - Ir_3$ se encuentra en la tabla 18.

Átomo	$NaMMT - Ir_2$	$NaMMT - Ir_3$
O1	-0.65	-0.64
O2	-0.72	-0.66
O3	-0.64	-0.64
O1b	-0.82	-0.82
O10b	-0.81	-0.82
O12b	-0.80	-0.80
O13b	-0.80	-0.80
O15b	-0.81	-0.82
Na	0.87	0.87
Ir1	-0.23	-0.21
Ir2	-0.16	-0.22
Ir3	-	-0.03

Tabla 18: Comparación entre las cargas totales q_T para el sistema $NaMMT - Ir_2$ y $NaMMT - Ir_3$.

La interacción electrónica entre O1 y O3 con el átomo Ir1 no presentan variación considerable respecto al sistema $NaMMT - Ir_2$, estableciendo que estas interacciones son muy estables. Por otra parte, el átomo O2 pierde carga negativa debido a que ya no solo se encuentra formando un puente de hidrógeno con el grupo OH6, sino que también está siendo carga para interactuar con el átomo Ir2, esta pérdida de carga muestra que es más fuerte la

interacción Ir-O que la del puente de hidrógeno. Los átomos de oxígeno de la superficie T inferior (O1b, O10b, O12b, O13b y O15b) coordinados con el átomo de sodio no presentan una variación significativa, tampoco el átomo de sodio sufre un cambio importante, esta zona parece ser altamente estable para el átomo de sodio. Respecto a los átomos de iridio, el átomo Ir2 presenta una ganancia de carga negativa debido a su interacción con el átomo O2, mientras que el átomo Ir3, que solo presenta interacción con los átomos de iridio tiene una carga negativa más baja.

3.3.5. $NaMMT - Ir_4$

Para generar el sistema $NaMMT - Ir_4$ se agregó un átomo de iridio al sistema $NaMMT - Ir_3$ optimizado, de tal forma que se tuviera un cúmulo Ir_4 como el mostrado en la figura 27. La optimización y relajación de $NaMMT - Ir_4$ se observa en la figura 36 y los parámetros más importantes en la tabla 19.

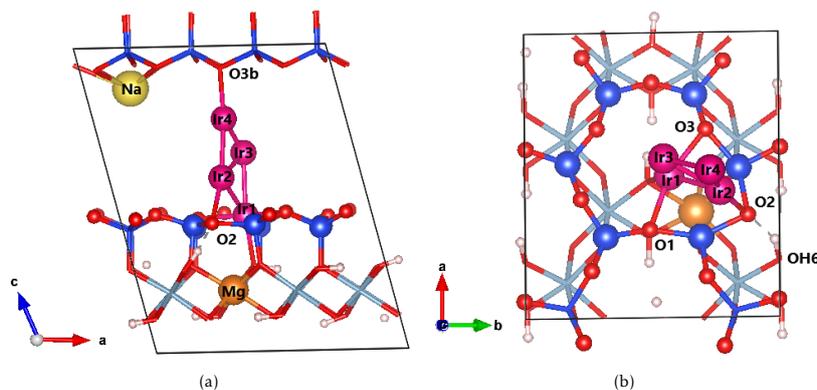


Figura 36: Estructura optimizada del sistema $NaMMT - Ir_4$. (a) El átomo Ir1 se encuentra en la cavidad hexagonal A en el mismo plano de los oxígenos basales, cercano a la sustitución isomorfa. El átomo Ir2 se encuentra coordinado con los átomos Ir1, Ir3, Ir4 y O3. El átomo Ir3 presenta coordinación con los átomos Ir1, Ir2 e Ir4, siendo las distancias más cortas los enlaces Ir3-Ir2 e Ir3-Ir4. El átomo Ir4 se encuentra coordinado con los átomos Ir2, Ir3 y O3b. (b) El átomo Ir1 se encuentra coordinado con los átomos O1 y O3 con distancias de 2.08 y 2.10 Å respectivamente. El átomo Ir1 presenta repulsión con el átomo O2, lo cual resulta en una deformación del ángulo Si5-O2-O6 que cambia de 101.54° en $NaMMT - Ir_3$ a 104.92° en $NaMMT - Ir_4$. Resultado de la deformación de la cavidad hexagonal, el oxígeno O2 forma un puente de hidrógeno con el grupo OH6.

El átomo Ir1 depositado en la cavidad hexagonal A se encuentra cercano a la zona de la sustitución isomorfa con una distancia Ir-Mg= 3.28 Å, distancia menor a la que presenta el sistema $NaMMT - Ir_3$ (Ir-Mg= 3.32 Å). El átomo Ir2 se coordina con los átomos de iridio Ir1 e Ir4 con distancias 2.60 y 2.48 Å, respectivamente, así como con el átomo de oxígeno O2 de la superficie T superior con una distancia de 2.17 Å. El átomo Ir3 presenta su menor distancia de enlace con el átomo Ir4 (2.33 Å) mientras que su mayor distancia se encuentra con el átomo Ir1 (2.63 Å). El átomo Ir4 además de coordinarse con los átomos Ir2 e Ir3, presenta un enlace con un oxígeno de la superficie T inferior, O3b, con una distancia 2.17 Å. La distancia promedio Ir-Ir en el cúmulo soportado es mayor a la distancia Ir-Ir en el cúmulo en fase gaseosa. Por su parte el átomo de sodio se encuentra próximo a la superficie T inferior coordinado con 5 átomos de oxígeno, siendo la distancia Na-O15b la más corta (2.49 Å).

El átomo Ir1 se encuentra coordinado con dos átomos de oxígeno de la cavidad hexa-

gonal, O1 y O3 con distancias de 2.08 y 2.10 Å, respectivamente. El enlace Ir1-O1 es igual al del sistema $NaMMT - Ir_3$ mientras que la distancia Ir1-O3 presenta una variación despreciable respecto al mismo sistema. Las distancias Ir-Ir son mayores a las distancias Ir-O y, entre estas últimas interacciones las distancias que presentan Ir2-O2 e Ir4-O3b son idénticas (2.17 Å) es decir, estos átomos de iridio encontraron sus posiciones más energéticamente favorables a la misma distancia de las superficies T más cercanas. La deformación en la cavidad hexagonal A no sufre cambios significativos respecto al sistema anterior. La presencia Ir4 no afecta significativamente al grupo OH8. Pese al aumento de las distancias Ir-Ir en el cúmulo, este mantiene la misma geometría que en fase gaseosa, con un ángulo diedro Ir1-Ir2-Ir3-Ir4 de 2.51° muy cercano a una geometría plana.

Distancias de enlace	$NaMMT - Ir_3$ Å	$NaMMT - Ir_4$ Å
Si5-O2	1.82	1.84
Si6-O2	1.78	1.78
O2-H(OH6)	1.58	1.61
Na-O1b	2.51	2.56
Na-O10b	2.49	2.49
Na-O12b	2.82	2.85
Na-O13b	2.83	2.89
Na-O15b	2.48	2.42
Ir1-O1	2.08	2.08
Ir1-O3	2.11	2.10
Ir2-O2	2.22	2.17
Ir4-O3b	-	2.17
Ángulo de enlace		
\angle Si5-O2-Si6	101.54°	104.92°
\angle <i>ab</i> -OH8 _{Al-Mg}	350.51°	351.35°
Ángulo diedro		
Ir1-Ir2-Ir3-Ir4	-	2.51°

Tabla 19: Comparación de distancias (Å) y ángulos (°) más importantes entre los sistemas $NaMMT - Ir_3$ y $NaMMT - Ir_4$.

La densidad de estados para este sistema presenta una ausencia de brecha energética para el sistema $NaMMT - Ir_4$. Existen estados energéticos disponibles en el nivel de Fermi, como se puede observar en la figura 37.

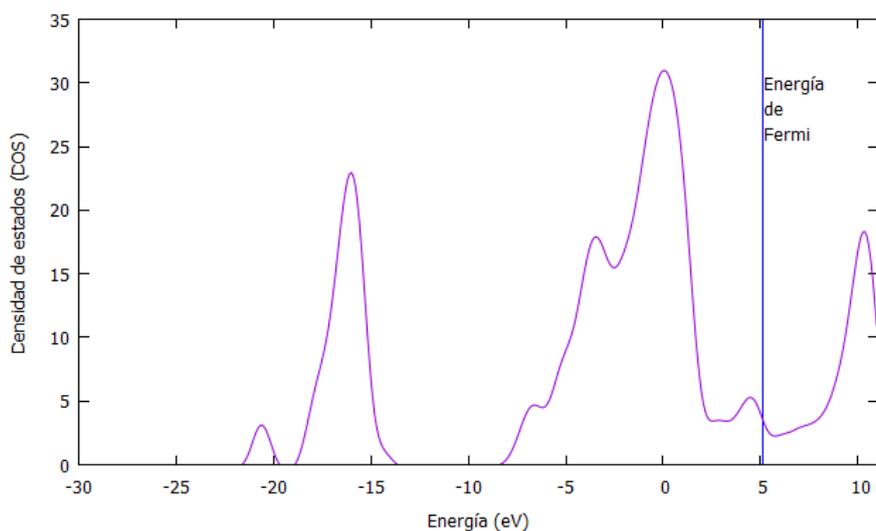


Figura 37: RES25 Densidad de estados para el sistema $NaMMT - Ir_4$ optimizado. No se aprecia brecha de energía. La energía de Fermi se encuentra a 5.15 eV.

Para el análisis de población de cargas, una comparación entre las cargas de Löwdin más importantes entre los sistemas $NaMMT - Ir_3$ y $NaMMT - Ir_4$ se encuentra en la tabla 20

Átomo	$NaMMT - Ir_3$	$NaMMT - Ir_4$
O1	-0.64	-0.65
O2	-0.66	-0.65
O3	-0.64	-0.63
O1b	-0.82	-0.82
O3b	-0.77	-0.70
O10b	-0.82	-0.81
O12b	-0.80	-0.80
O13b	-0.80	-0.80
O15b	-0.82	-0.82
Na	0.87	0.87
Ir1	-0.21	-0.20
Ir2	-0.22	-0.26
Ir3	-0.03	0.01
Ir4	-	-0.13

Tabla 20: Comparación entre las cargas totales q_T para el sistema $NaMMT - Ir_3$ y $NaMMT - Ir_4$.

Los átomos O1, O2 y O3 que presentan enlaces Ir-O y un puente de hidrógeno (O2-OH6) en ambos sistemas presentan ligeras variaciones en sus cargas ante la presencia del nuevo átomo de iridio. El átomo O3b pierde carga negativa al momento de coordinarse con el átomo Ir4, mientras que este último presenta una ligera ganancia de carga negativa. El átomo Ir3, el cual no se coordina con ningún átomo de oxígeno, es ligeramente positivo. Tanto en este cúmulo como en los anteriores se observa que los átomos de iridio que no tienen un enlace con algún átomo del soporte tienen una carga eléctrica prácticamente de cero, mientras que aquellos que tienen una distancia de enlace con oxígenos (distancia promedio 2.3 Å) ganan carga negativa del soporte. El átomo más expuesto, Ir3 es prácticamente neutro, situación contraria a la que se ha observado en cúmulos de oro soportados en MMT [90] en donde los átomos de oro menos enlazados presentan una mayor carga negativa transferida del soporte. Los átomos de oxígeno de la superficie T inferior (O1b, O10b, O12b, O13b y O15b) coordinados con el átomo de sodio no presentan variación significativa mientras que el átomo de sodio mantiene la misma carga.

3.3.6. *NaMMR* – *Ir*₅

El primer sistema para el cúmulo *Ir*₅ soportado sobre *NaMMT* se generó agregando un nuevo átomo de iridio al sistema *NaMMT* – *Ir*₄ optimizado de manera tal que se asemeje al cúmulo *Ir*₅ mostrado en la figura 27. El sistema optimizado *NaMMT* – *Ir*₅ se observa en la figura 38 y los parámetros más importantes en la tabla 21. La geometría inicial en la cual se tenía la forma más estable de un cúmulo plano *Ir*₅ como el de la figura 27 cambió al relajar esta estructura sobre la *NaMMT*. Este cambio facilita que el átomo Ir1 siga embebido en la cavidad hexagonal A sin que exista mucho impedimento estérico por parte de los átomos de iridio del resto del cúmulo. Además, este cambio estructural también favorece la conexión entre las capas 2:1.

El átomo Ir1 depositado en la cavidad hexagonal A se encuentra cercano a la zona de sustitución isomorfa con una distancia Ir-Mg= 3.48 Å, distancia mayor a la que se observa en el sistema *NaMMT* – *Ir*₄ (Ir-Mg= 3.28Å). El átomo Ir2 se coordina con los átomos Ir1, Ir3 e Ir4 con distancias 2.45, 2.31 y 2.30 Å, respectivamente. Los átomos Ir3 e Ir4 presentan coordinación con el átomo Ir5 con distancias 2.32 Å en ambos casos. El átomo Ir4 también se coordina con un átomo de oxígeno de la superficie T inferior, O3b con una distancia Ir4-O3b = 2.19 Å. El átomo de sodio se encuentra próximo a la superficie T inferior coordinado con 5 átomos de oxígeno, siendo la distancia Na-O15b la más corta (2.43 Å).

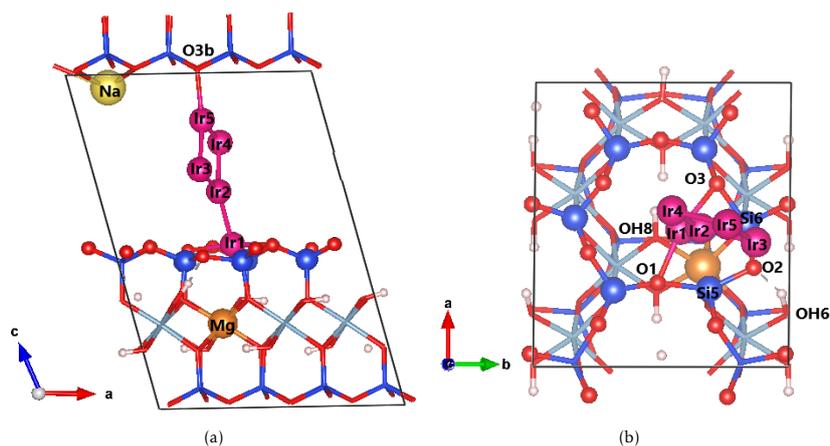


Figura 38: Estructura optimizada del sistema $NaMMT - Ir_5$. (a) El átomo Ir1 se encuentra en la cavidad hexagonal A ligeramente por arriba del plano de los oxígenos basales, cercano a la sustitución isomorfa. El átomo Ir2 forma una especie de puente entre el resto del cúmulo con el átomo Ir1 depositado en la superficie T superior. Las distancias Ir-Ir entre los átomos Ir2, Ir3, Ir4 e Ir5 son de 2.30 en promedio, formando una estructura casi cuadrada entre ellos. El átomo Ir5 presenta coordinación con el átomo O3b de la superficie T inferior. (b) El átomo Ir1 se encuentra coordinado con los átomos O1 y O3 con distancias 2.06 y 2.11 Å, respectivamente. La deformación del ángulo Si5-O2-Si6 es prácticamente igual y se mantiene el puente de hidrógeno.

El átomo Ir1 se encuentra coordinado con dos átomos de oxígeno de la cavidad hexagonal, O1 y O3 con distancias 2.06 y 2.11 Å, respectivamente. Estas distancias son similares a las del sistema $NaMMT - Ir_4$. La distancia Ir5-O3b es de 2.19 Å, distancia similar a la que se presentaba entre Ir4-O3b en el sistema $NaMMT - Ir_4$ (2.17 Å). Respecto al sistema anterior, la deformación de la cavidad hexagonal tiene una ligera modificación en las distancias entre Si5-O2 y Si6-O2, el ángulo entre estos tres átomos es prácticamente idéntico. La presencia del átomo Ir5 genera una pequeña repulsión con el grupo OH8. Al analizar los ángulos diedros se puede concluir que prácticamente el cúmulo de iridio es plano.

Distancias de enlace	$NaMMT - Ir_4$ Å	$NaMMT - Ir_5$ Å
Si5-O2	1.84	1.73
Si6-O2	1.78	1.69
O2-H(OH6)	1.61	1.63
Na-O1b	2.56	2.50
Na-O10b	2.49	2.46
Na-O12b	2.85	2.86
Na-O13b	2.89	2.84
Na-O15b	2.42	2.43
Na-Ir5	-	4.77
Ir1-O1	2.08	2.06
Ir1-O3	2.10	2.11
Ir5-O3b	-	2.19
Ángulo de enlace		
\angle Si5-O2-Si6	104.92°	104.78°
\angle <i>ab</i> -OH8 _{Al-Mg}	351.35°	353.83°
Ángulo diedro		
Ir1-Ir2-Ir3-Ir5	-	178.19°
Ir1-Ir2-Ir4-Ir5	-	178.13°
Ir5-Ir3-Ir2-Ir4	-	0.29°

Tabla 21: Comparación de distancias (Å) y ángulos (°) más importantes entre los sistemas $NaMMT - Ir_4$ y $NaMMT - Ir_5$.

La densidad de estados muestra ausencia de una brecha de energía para el sistema $NaMMT - Ir_5$. Existen estados de energía disponibles en el nivel de Fermi, como se puede observar en la figura 39.

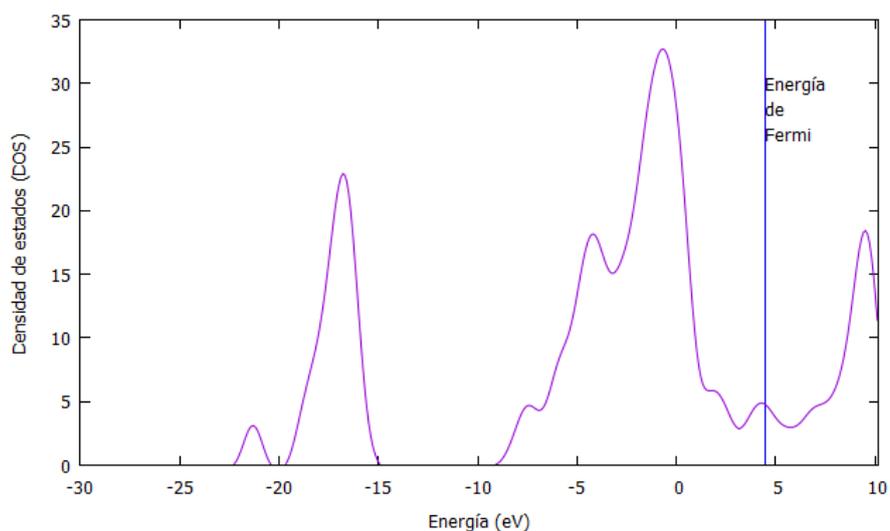


Figura 39: RES28 Densidad de estados para el sistema $NaMMT - Ir_5$ optimizado. No se aprecia brecha de energía. La energía de Fermi se encuentra a 4.45 eV.

Para el análisis de población de cargas, una comparación entre las cargas de Löwdin más importantes entre los sistemas $NaMMT - Ir_4$ y $NaMMT - Ir_5$ se encuentra en la tabla 22

Átomo	$NaMMT - Ir_4$	$NaMMT - Ir_5$
O1	-0.65	-0.64
O2	-0.65	-0.74
O3	-0.63	-0.64
O1b	-0.82	-0.82
O3b	-0.70	-0.69
O10b	-0.81	-0.81
O12b	-0.80	-0.80
O13b	-0.80	-0.80
O15b	-0.82	-0.82
Na	0.87	0.87
Ir1	-0.20	-0.29
Ir2	-0.26	-0.08
Ir3	0.01	6×10^{-3}
Ir4	-0.13	-0.03
Ir5	-	-0.12

Tabla 22: Comparación entre las cargas totales q_T para el sistema $NaMMT - Ir_4$ y $NaMMT - Ir_5$.

Los átomos de iridio Ir2, Ir3 e Ir4 presentan únicamente enlaces Ir-Ir y es notorio que estos tres átomos presentan cargas de Löwdin próximas a cero, debido a que no se encuentran cercanos a especies que puedan transferirles carga negativa como es el caso de los átomos Ir1 e Ir5 que presentan coordinación con átomos de oxígeno. Los átomos de oxígeno de la

superficie T inferior (O1b, O10b, O12b, O13b y O15b) coordinados con el átomo de sodio, así como el átomo de sodio mismo, no ven afectadas sus cargas ante la presencia del átomo Ir5.

3.3.7. $NaMMT - Ir_5c2$

El segundo caso para el sistema conformado por $NaMMT$ e Ir_5 se ha denominado $NaMMT - Ir_5c2$, este se generó agregando un nuevo átomo de iridio al sistema $NaMMT - Ir_4$ optimizado de manera tal que el cúmulo soportado se asemeje al cúmulo tridimensional Ir_5c2 de la figura 27 inciso e.

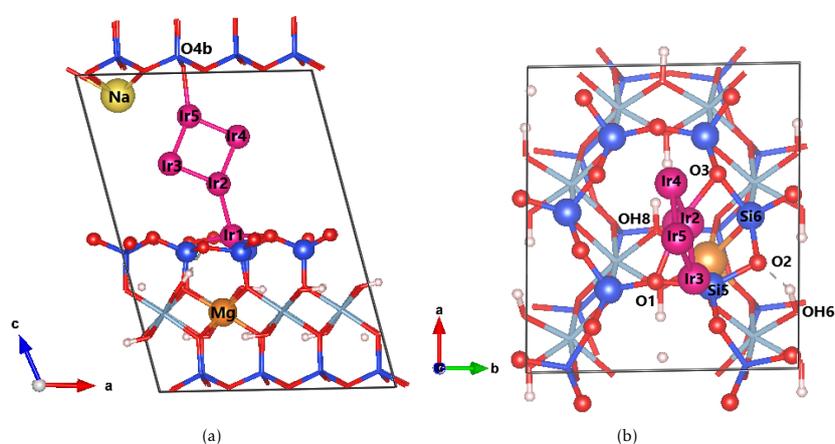


Figura 40: Estructura optimizada del sistema $NaMMT - Ir_5c2$. (a) El átomo Ir1 se encuentra en la cavidad hexagonal A ligeramente por arriba del plano de los oxígenos basales. El átomo Ir2 forma una especie de puente entre el resto de los átomos de iridion con Ir1. Las distancias Ir-Ir son menos simétricas que en el caso anterior sin embargo, se mantiene la forma casi cuadrada del cúmulo. El átomo Ir5 se coordina con el oxígeno O4b de la superficie T inferior. (b) El átomo Ir1 se encuentra coordinado con los átomos O1 y O3 con distancias 2.06 y 2.12 Å, respectivamente. La deformación en la cavidad hexagonal A se mantiene prácticamente idéntica, así como el puente de hidrógeno entre O2 y OH6.

En la figura 40 se puede observar que la geometría inicial del cúmulo Ir_5 soportado es tridimensional; sin embargo, al permitir que se relaje la estructura esta toma una geometría planar muy parecida a la obtenida en el caso anterior. Este sistema tiene una energía de 19.077 kJ/mol por arriba del sistema anterior $NaMMT - Ir_5$. Por lo tanto se concluye que el cúmulo Ir_5 planar soportado es más estable que el tridimensional.

Es importante comparar los parámetros más importantes de este sistema con $NaMMT - Ir_4$ y $NaMMT - Ir_5$.

La tabla 23 permite observar lo parecidos que son los sistemas de montmorillonita con cúmulos de 5 átomos de iridio aun cuando se comience de dos estructuras diferentes: una

Distancias de enlace	<i>NaMMT - Ir₄</i>	<i>NaMMT - Ir₅</i>	<i>NaMMT - Ir_{5c2}</i>
	Å	Å	Å
Si5-O2	1.84	1.73	1.72
Si6-O2	1.78	1.69	1.69
O2-H(OH6)	1.61	1.63	1.65
Na-O1b	2.56	2.50	2.56
Na-O10b	2.49	2.46	2.57
Na-O12b	2.85	2.86	2.94
Na-O13b	2.89	2.84	2.91
Na-O15b	2.42	2.43	2.56
Na-Ir5	-	4.77	3.27
Ir1-O1	2.08	2.06	2.06
Ir1-O3	2.10	2.11	2.12
Ir5-O4b	-	3.52	2.22
Ángulo de enlace			
∠ Si5-O2-Si6	104.92°	104.78°	105.36°
∠ <i>ab</i> -OH8 _{Al-Mg}	351.35°	353.83°	353.36°
Ángulo diedro			
Ir1-Ir2-Ir3-Ir5	-	178.19°	160.91°
Ir1-Ir2-Ir4-Ir5	-	178.13°	157.19°
Ir5-Ir3-Ir2-Ir4	-	0.29°	0.08°

Tabla 23: Comparación de distancias (Å) y ángulos (°) más importantes entre los sistemas *NaMMT - Ir₄*, *NaMMT - Ir₅* y *NaMMT - Ir_{5c2}*.

bidimensional y una tridimensional.

La densidad de estados para el *NaMMT - Ir_{5c2}* muestra una ausencia de brecha de energía, así como estados energéticos disponibles en el nivel de Fermi, como se puede observar en la figura 41.

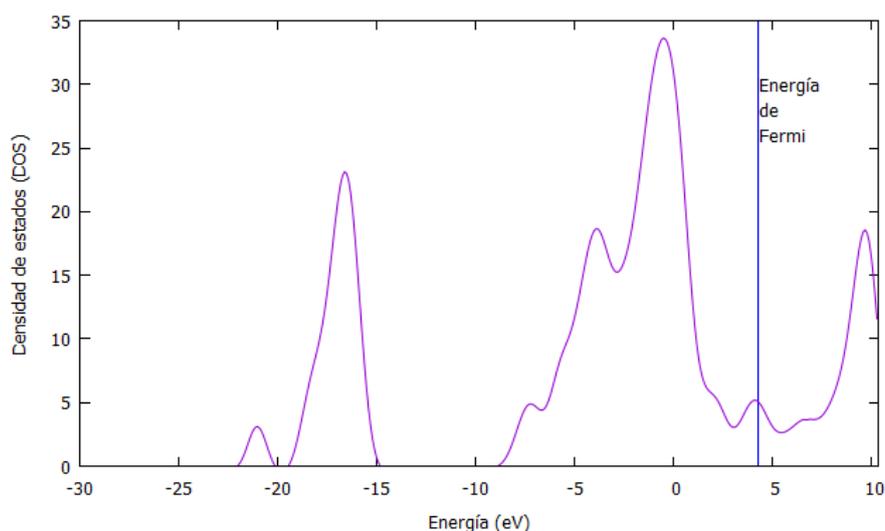


Figura 41: RES28 Densidad de estados para el sistema *NaMMT - Ir_{5c2}* optimizado. No se aprecia brecha de energía. La energía de Fermi se encuentra a 4.28 eV.

Para el análisis de población de cargas, una comparación entre las cargas de Löwdin más importantes entre los sistemas *NaMMT - Ir₄*, *NaMMT - Ir₅* y *NaMMT - Ir_{5c2}* se encuentra

en la tabla 24

Átomo	<i>NaMMT - Ir₄</i>	<i>NaMMT - Ir₅</i>	<i>NaMMT - Ir₅c2</i>
O1	-0.65	-0.64	-0.64
O2	-0.65	-0.74	-0.74
O3	-0.63	-0.64	-0.65
O1b	-0.82	-0.82	-0.82
O4 b	-0.79	-0.79	-0.71
O10b	-0.81	-0.81	-0.80
O12b	-0.80	-0.80	-0.80
O13b	-0.80	-0.80	-0.80
O15b	-0.82	-0.82	0.80
Na	0.87	0.87	0.85
Ir1	-0.20	-0.29	-0.27
Ir2	-0.26	-0.08	-0.03
Ir3	0.01	6×10^{-3}	-0.03
Ir4	-0.13	-0.03	5×10^{-3}
Ir5	-	-0.12	-0.23

Tabla 24: Comparación entre las cargas totales q_T para el sistema *NaMMT - Ir₄*, *NaMMT - Ir₅* y *NaMMT - Ir₅c2*.

Los átomos de iridio Ir2, Ir3 e Ir4 presentan solamente enlaces Ir-Ir y como en el caso anterior poseen valores de carga próximos a cero. Los átomos Ir1 e Ir5 tienen mayor carga negativa, debido a que están coordinados con átomos de oxígeno.

Entre los sistemas *NaMMT - Ir₅* y *NaMMT - Ir₅c2* optimizados, existen una gran cantidad de similitudes tanto en cuestiones geométricas como en su análisis de población, siendo los cambios más notorios las distancias entre Ir5-Na y Na-O ya que incluso las cargas de Löwdin muestran poca variación de un sistema a otro. Un dato de gran interés es la tendencia del cúmulo, cuando se encuentra soportado, a una geometría planar y parece ser que para cúmulos de 5 átomos de iridio soportados en *NaMMT* la estructura preferencial a formarse es un cuadrado con un átomo formando un puente con la superficie de la arcilla. Debido a la mayor estabilidad del sistema *NaMMT - Ir₅*, este fue el elegido para continuar con los análisis de cúmulos de iridio soportados en *NaMMT*.

3.3.8. $NaMMT - Ir_6$

Para general el sistema $NaMMT - Ir_6$ se agregó un átomo de iridio al sistema $NaMMT - Ir_5$ optimizado, de tal forma que se tuviera un cúmulo Ir_6 como el mostrado en la figura 27 inciso f. El sistema optimizado $NaMMT - Ir_6$ se observa en la figura 42 y los parámetros más importantes en la tabla 25.

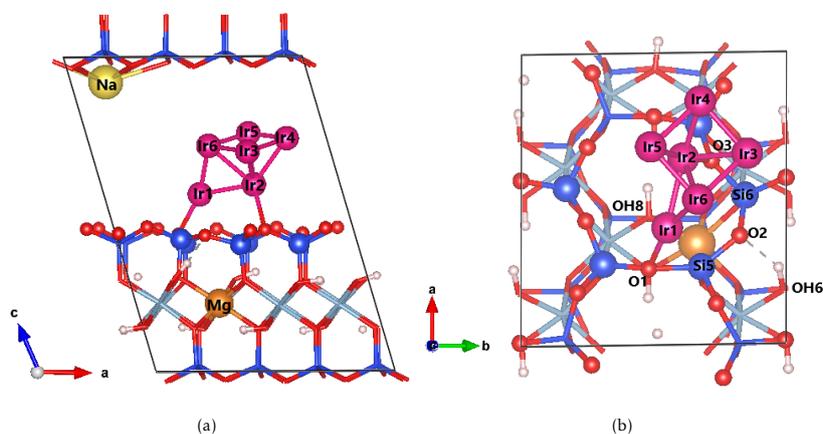


Figura 42: RES30 Estructura optimizada del sistema $NaMMT - Ir_6$. (a) El átomo Ir1 se encuentra fuera de la cavidad hexagonal A, por arriba del plano de los oxígenos basales. Los átomos Ir1 e Ir2 se encuentran coordinados con los átomos O1 (Ir1-O1= 2.10 Å) y O3 (Ir2-O3= 2.24 Å), respectivamente. (b) Los átomos Ir2, Ir3, Ir4, Ir5 e Ir6 forman un cúmulo similar al cúmulo Ir_5c_2 y a este se encuentra unido el átomo Ir1. A pesar de no haber átomo de iridio en la cavidad hexagonal A, continua existiendo la deformación del ángulo Si5-O2-Si6, así como el puente de hidrógeno entre O2 y el grupo OH6.

Lo más notable es que en este sistema es la primera ocasión que se observa que el átomo de Ir1 sale de la cavidad hexagonal y se posiciona sobre la superficie T superior, alejándose de la zona de sustitución isomorfa con una distancia Ir-Mg= 4.95 Å, una distancia Ir-Mg superior a la que se observa en todos los sistemas previamente estudiados en esta investigación. El átomo Ir2 se coordina con todos los átomos de iridio del cúmulo, así como con un átomo de oxígeno de la superficie T superior, O3, con una distancia Ir2-O3= 2.24 Å. La distancia promedio de enlaces Ir-Ir para el cúmulo Ir_6 soportado es de 2.48 Å, distancia mayor a la del cúmulo en fase gaseosa. El átomo de sodio se encuentra próximo a la superficie T inferior coordinado con 6 átomos de oxígeno, siendo Na-O15b la distancia más corta (2.44 Å).

El átomo Ir1 se encuentra coordinado con un átomo de oxígeno de la superficie T superior, O1 con una distancia de 2.10 Å. Este átomo se coordina con los átomos Ir2 e Ir6, sin embargo, parece ser más bien un puente entre la superficie de la arcilla y un cúmulo Ir_5 tri-dimensional. El cúmulo Ir_6 soportado tiene una geometría diferente a la del cúmulo en fase

gaseosa, para minimizar la energía expulsa a uno de los átomos para formar una pirámide de base cuadrada como la que presenta el cúmulo libre Ir_5c2 . La deformación en la cavidad hexagonal A continua apareciendo como en los sistemas anteriores.

Debido a que Ir1 sale de la cavidad el átomo de hidrógeno del grupo OH8 apunta hacia la superficie T superior, a diferencia de los sistemas anteriores.

Distancias de enlace	$NaMMT - Ir_5$ Å	$NaMMT - Ir_6$ Å
Si5-O2	1.73	1.69
Si6-O2	1.69	1.61
O2-H(OH6)	1.63	1.94
Na-O1b	2.50	2.49
Na-O4b	2.96	2.89
Na-O10b	2.46	2.53
Na-O12b	2.86	2.76
Na-O13b	2.84	2.85
Na-O15b	22.43	2.44
Ir1-O1	2.06	2.10
Ir2-O3	4.66	2.24
Ángulo de enlace		
\angle Si5-O2-Si6	104.78°	131.58°
\angle $ab-OH8_{Al-Mg}$	353.83°	21.27°

Tabla 25: Comparación de distancias (Å) y ángulos (°) más importantes entre los sistemas $NaMMT - Ir_5$ y $NaMMT - Ir_6$.

La densidad de estados muestra ausencia de una brecha de energía para el sistema $NaMMT - Ir_6$. Existen estados disponibles en el nivel de Fermi, como se puede observar en la figura 43.

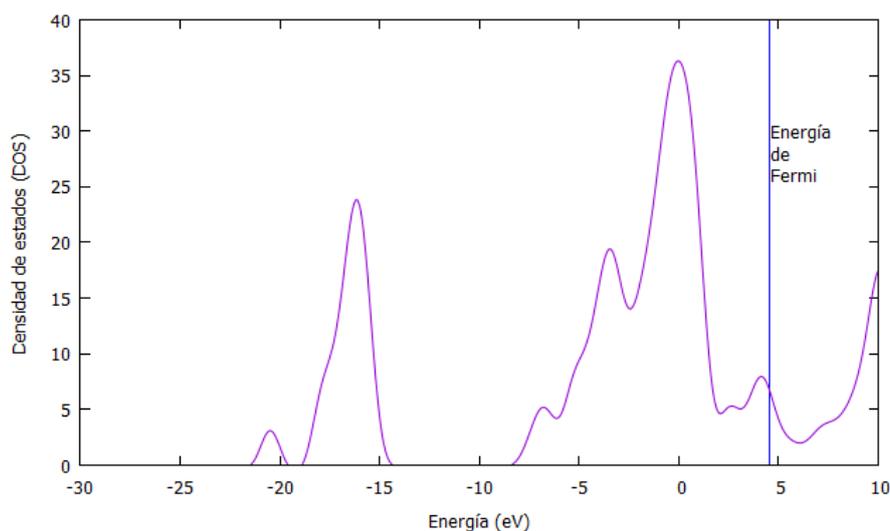


Figura 43: RES31 Densidad de estados para el sistema $NaMMT - Ir_6$ optimizado. No se aprecia brecha de energía. La energía de Fermi se encuentra a 4.55 eV.

Para el análisis de población de cargas, una comparación entre las cargas de Löwdin más importantes entre los sistemas $NaMMT - Ir_5$ y $NaMMT - Ir_6$ se encuentra en la tabla 26

Átomo	$NaMMT - Ir_5$	$NaMMT - Ir_6$
O1	-0.64	-0.67
O2	-0.74	-0.76
O3	-0.64	-0.69
O1b	-0.82	-0.81
O4b	-0.79	-0.81
O10b	-0.81	-0.82
O12b	-0.80	-0.79
O13b	-0.80	-0.80
O15b	-0.82	-0.81
Na	0.87	0.85
Ir1	-0.29	-0.10
Ir2	-0.08	-0.09
Ir3	6×10^{-3}	0.03
Ir4	-0.03	-0.09
Ir5	-0.12	-4×10^{-3}
Ir6	-	-0.03

Tabla 26: Comparación entre las cargas totales q_T para el sistema $NaMMT - Ir_5$ y $NaMMT - Ir_6$.

Los átomos Ir1 e Ir2 que se encuentran coordinados con átomos de oxígeno muestran una mayor carga negativa a comparación del resto de los átomos de iridio, sin embargo al

comparar su valores con los del sistema $NaMMT - Ir_5$ es notorio que al estar alejados de la superficie la ganancia de carga negativa es poca; de hecho, son los átomos de oxígeno los que han ganado carga negativa. Los otros átomos de iridio tienen valores cercanos a cero. Para el caso de O2, ha ganado carga negativa esto debido a que no tiene átomos de iridio cercanos y solo debe compartir carga mediante un puente de hidrógeno.

3.3.9. $NaMMT - Ir_7$

Para obtener el sistema $NaMMT - Ir_7$ se agregó un átomo de iridio al sistema $NaMMT - Ir_6$ optimizado, de tal forma que se tuviera un cúmulo Ir_7 como el mostrado en la figura 27 inciso g. El sistema optimizado $NaMMT - Ir_7$ se observa en la figura 44 y los parámetros más importantes en la tabla 27.

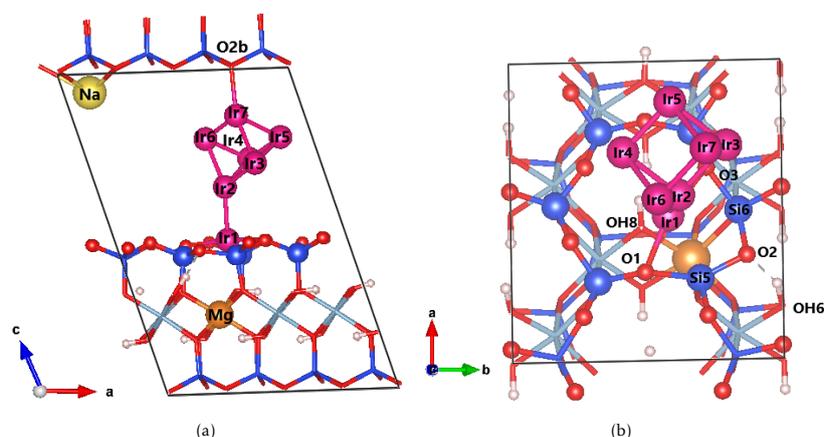


Figura 44: Estructura del sistema $NaMMT - Ir_7$ optimizado. (a) El átomo Ir1 se encuentra en la cavidad hexagonal A ligeramente por arriba de el plano de los oxígenos basales, cercano a al sustitución isomorfa. Los átomos Ir2 a Ir7 forman un cúmulo similar al cúmulo en fase gaseosa Ir_6 mostrado en la figura 14 inciso g), este cúmulo se encuentra coordinado con el átomo Ir1 en la superficie T superior y con el átomo O2b en la superficie T inferior. (b) El átomo Ir1 se encuentra coordinado con los átomos O1 y O3 con distancias 2.06 y 2.11 Å, respectivamente. La deformación se mantiene como en los casos anteriores.

En este sistema destaca el hecho de que el átomo Ir1 regresa a posicionarse dentro de la cavidad hexagonal a la altura de los oxígenos basales, cercano a la zona de sustitución isomorfa con una distancia Ir-Mg= 3.49 Å, distancia similar a la presentada en el sistema $NaMMT - Ir_5$. Los átomos Ir2, Ir3, Ir4, Ir5 e Ir6 se encuentran formando un cúmulo similar al cúmulo Ir_6 mostrado en la figura 27 inciso f, el cual se encuentra coordinado con ambas superficies T.

Por el lado de la superficie T superior se coordina mediante los enlaces Ir1-O1 e Ir1-O3 con distancias de 2.06 y 2.11 Å, respectivamente. Estas distancias son idénticas en el

sistema $NaMMT - Ir_5$. El átomo Ir7 se coordina con el átomo O2b de la superficie T inferior con distancia de 2.24 Å. La distancia promedio para los enlaces Ir-Ir es de 2.43 Å, distancia menor a la reportada para el cúmulo Ir_7 (2.50 Å) en fase gaseosa pero cercana a la reportada para el cúmulo Ir_6 (2.41 Å) en fase gaseosa.

El átomo de sodio se encuentra próximo a la superficie T inferior coordinado con 4 átomos de oxígeno, siendo la distancia más corta Na-O10b (2.55 Å).

La geometría optimizada de Ir_7 soportado muestra la forma del cúmulo Ir_6 en fase gaseosa unido al átomo Ir1. Como en el sistema $NaMMT - Ir_6$ el átomo Ir1 mantiene una fuerte interacción con el soporte y a su vez con el cúmulo Ir_6 . El átomo Ir7 se coordina con el átomo O2b de la superficie T inferior con una distancia Ir7-O2b= 2.24 Å, distancia mayor a la reportada en [88] para los enlaces Ir-O. La deformación de la cavidad hexagonal A, vuelve a presentar distancias Si-O cercanas a las del sistema $NaMMT - Ir_5$, esto mismo ocurre para el ángulo formado por $\angle Si5-O2-Si6$ y el ángulo $\angle ab-OH8_{Al-Mg}$. Pareciera que el sistema anterior ($NaMMT - Ir_6$) sale de la tendencia que presentan el resto de los sistemas analizados.

Distancias de enlace	$NaMMT - Ir_6$	$NaMMT - Ir_7$
	Å	Å
Si5-O2	1.69	1.72
Si6-O2	1.61	1.68
O2-H(OH6)	1.94	1.66
Na-O1b	2.49	2.59
Na-O10b	2.53	2.55
Na-O13b	2.85	2.93
Na-O15b	2.44	2.56
Ir1-O1	2.10	2.06
Ir1-O3	2.24	2.11
Ir7-O2b	-	2.24 Å
Ángulo de enlace		
$\angle Si5-O2-Si6$	131.58°	104.91°
$\angle ab-OH8_{Al-Mg}$	21.27°	353.88°

Tabla 27: Comparación de distancias (Å) y ángulos (°) más importantes entre los sistemas $NaMMT - Ir_6$ y $NaMMT - Ir_7$.

La densidad de estados muestra una ausencia de brecha de energía para el sistema $NaMMT - Ir_7$. Existen estados energéticos disponibles en el nivel de Fermi como se puede observar en la figura 45.

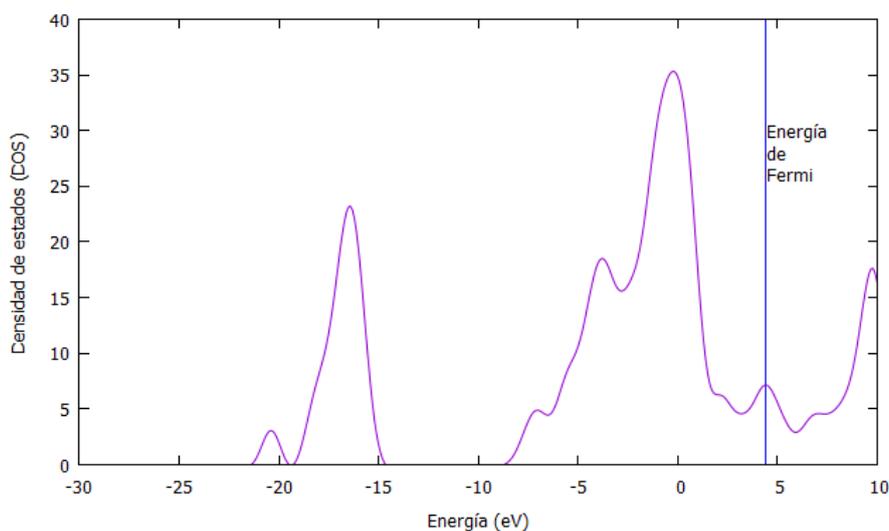


Figura 45: RES34 Densidad de estados para el sistema $NaMMT - Ir_7$ optimizado. No se aprecia brecha de energía. La energía de Fermi se encuentra a 4.41 eV.

Para el análisis de población de cargas, una comparación entre las cargas de Löwdin más importantes entre los sistemas $NaMMT - Ir_6$ y $NaMMT - Ir_7$ se encuentra en la tabla 28

Al comparar Ir1 para el sistema anterior se observa una ganancia de carga negativa, esto debido a que se encuentra coordinado con dos átomos de oxígeno en este sistema. Un caso interesante es el átomo Ir5 el cual presenta una ganancia de carga negativa aunque no se encuentra cercano a ningún átomo de oxígeno y, también se observa que el átomo de sodio presenta una variación en su carga, la distancia Ir5-Na es de 3.09 Å, distancia menor a la presentada en $NaMMT - Ir_5c2$ (3.27 Å), esta cercanía puede ser la causa del comportamiento en la carga para estos dos átomos. Por otra parte, el átomo Ir7 que se encuentra coordinado con un átomo de oxígeno presenta una ganancia de carga negativa menor a los dos átomos de Ir1 e Ir5 en este sistema, mientras que el átomo O2b pierde carga negativa la cual comparte con el átomo Ir7. Los átomos de iridio cuya mayor interacción es Ir-Ir muestran valores de carga cercanos a cero. Los átomos de oxígeno de la superficie T inferior (O1b, O10b, O13b y O15b) coordinados con el átomo de sodio presentan ligeras variaciones en sus cargas, todo parece indicar que la presencia de los átomos de iridio no afecta la forma en que estos átomos de oxígeno interactúan con el átomo de sodio.

Para tener un mejor panorama entre las distancias Ir-Na la tabla 29 muestra el comportamiento de la carga del átomo de iridio más cercano al sodio en cada uno de los sistemas

Átomo	$NaMMT - Ir_6$	$NaMMT - Ir_7$
O1	-0.67	-0.64
O2	-0.76	-0.75
O3	-0.69	-0.64
O1b	-0.81	-0.80
O2b	-0.76	-0.69
O10b	-0.82	-0.81
O13b	-0.80	-0.79
O15b	-0.81	-0.81
Na	0.85	0.82
Ir1	-0.10	-0.27
Ir2	-0.09	-0.02
Ir3	0.03	0.03
Ir4	-0.09	4×10^{-4}
Ir5	-4×10^{-3}	-0.22
Ir6	-0.03	0.01
Ir7	-	-0.06

Tabla 28: Comparación entre las cargas totales q_T para el sistema $NaMMT - Ir_6$ y $NaMMT - Ir_7$.

analizados.

Sistema	x	Distancia Ir $_x$ -Na (Å)	q_{Ir_x} Ir $_n$
$NaMMT - Ir_2$	2	4.61	-0.16
$NaMMT - Ir_3$	3	5.31	-0.03
$NaMMT - Ir_4$	4	4.53	-0.13
$NaMMT - Ir_5$	5	4.77	-0.12
$NaMMT - Ir_5c2$	5	3.27	-0.23
$NaMMT - Ir_6$	4	3.84	-0.09
$NaMMT - Ir_7$	5	3.09	-0.22

Tabla 29: Distancias Ir $_x$ -Na y carga de Löwdin Ir $_x$; donde x es la etiqueta del átomo de iridio con menor distancia a Na en cada uno de los sistemas analizados.

La tabla 29 muestra que si el átomo de iridio se encuentra cercano al átomo de sodio,

este tendrá una mayor carga negativa aún sin estar coordinado a algún átomo de oxígeno.

Conocidos los parámetros geométricos más importantes para cada uno de los sistemas $NaMMT - Ir_n$ con $n=1-7$, así como sus densidades de estados y análisis de poblaciones de carga, es necesario complementar la información obtenida con el comportamiento energético y de los momentos magnéticos de los sistemas.

3.4. Análisis energético y momento magnético de los sistemas $NaMMT - Ir_n$

Considerar varios mecanismos en el proceso de adsorción de los átomos de un metal sobre un soporte, tomando en cuenta los métodos de síntesis más comunes, es muy complejo desde el punto de vista de la modelación computacional. En este trabajo se consideran dos posibles vías de adsorción, el primer mecanismo consiste en depositar un cúmulo Ir_n de geometría optimizada sobre la supercelda de $NaMMT$. Este proceso se puede representar con la siguiente ecuación química:



La interacción que se da entre el cúmulo y el soporte, así como la atracción que existe entre los átomos que conforman el cúmulo se pueden cuantificar mediante la energía de adsorción (E_{ads}) y la energía de cohesión (E_{coh}), respectivamente.

La energía de adsorción describe la interacción entre el cúmulo metálico y la superficie del soporte, con base en la ecuación de Wang [52], la E_{ads} para los sistemas $NaMMT - Ir_n$ se calculó de la siguiente manera:

$$E_{ads} = -[E_{NaMMT-Ir_n} - (E_{NaMMT} + E_{Ir_n})]. \quad (113)$$

Considerando la ecuación propuesta por Su et al [51], la E_{coh} para $NaMMT - Ir_n$ se calculó de la siguiente manera:

$$E_{coh} = -[E_{NaMMT-Ir_n} - (nE_{Ir} + E_{NaMMT})]/n, \quad (114)$$

para E_{ads} y E_{coh} mayores valores indican interacciones más fuertes entre cúmulo-soporte y entre los átomos del cúmulo, respectivamente.

El segundo mecanismo considera el caso en el cual se agregan de uno en uno los átomos de iridio y la ecuación que representa este proceso es la siguiente:



La energía de nucleación E_{nuc} permite tener una idea sobre la posibilidad de que este proceso suceda, una energía E_{nuc} mayor indica que favorable energéticamente la adición de otro átomo más al sistema. La E_{nuc} se calculó de la siguiente manera:

$$E_{nuc} = -[E_{NaMMT-Ir_n} + E_{NaMMT} - E_{NaMMT-Ir_{n-1}} - E_{NaMMT-Ir_1}] \quad (116)$$

Una comparación de las energías, así como los momentos magnéticos para los sistemas $NaMMT - Ir_n$ se presentan en la tabla 30 y la figura 46:

$NaMMT - Ir_n$	Momento magnético μ_b	E_{ads} kJ/mol	E_{coh} kJ/mol	E_{nuc} kJ/mol
$NaMMT - Ir_1$	0.99	165.89	165.89	0
$NaMMT - Ir_2$	2.12	191.85	297.67	262.65
$NaMMT - Ir_3$	2.41	183.79	315.84	186.28
$NaMMT - Ir_4$	0.97	214.71	351.84	292.97
$NaMMT - Ir_5$	0.0	199.14	378.39	319.64
$NaMMT - Ir_6$	3.57	105.60	393.27	301.79
$NaMMT - Ir_7$	0.01	141.45	405.60	370.99

Tabla 30: Momento magnético en magnetones de Bohr, energías de adsorción, cohesión y nucleación para los sistemas $NaMMT - Ir_n$, donde n=1-7, en kJ/mol.

Observando la tabla 30 se puede considerar que en general E_{ads} y E_{nuc} dependen del momento magnético que presentan los cúmulos después de la relajación, entre menor sea el momento magnético, la adsorción y la nucleación se ven más favorecidas. Por ejemplo en el sistema $NaMMT - Ir_5$ se presenta uno de los valores más altos de energía de adsorción y de energía de nucleación, y bajo momento magnético. E_{ads} y E_{nuc} coinciden en que el sistema $NaMMT - Ir_6$ es el menos favorable energéticamente y presenta el momento magnético más grande. Otro detalle importante es que los sistemas $NaMMT - Ir_4$, $NaMMT - Ir_5$ y

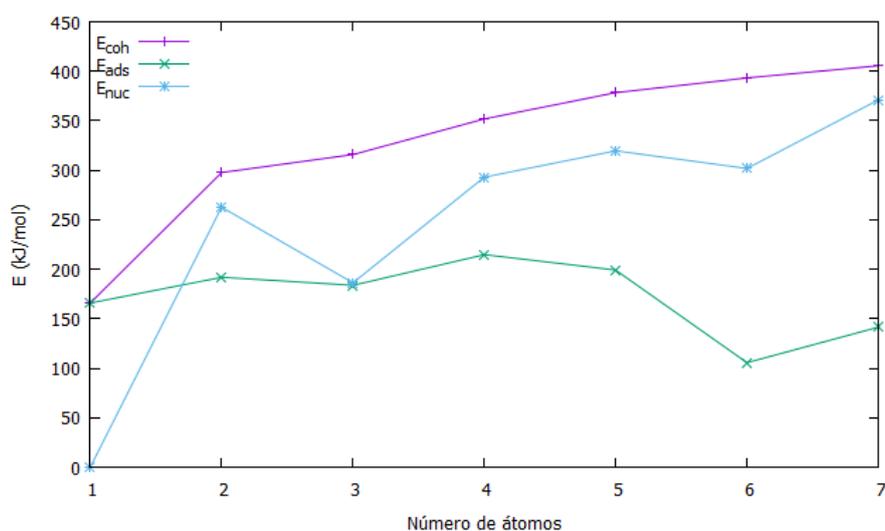


Figura 46: RES34 Grafica con E_{ads} , E_{coh} y E_{nuc} .

$NaMMT - Ir_7$ forman enlaces con los oxígenos basales de las capas 2:1 superior e inferior y presentan los menores momentos magnéticos.

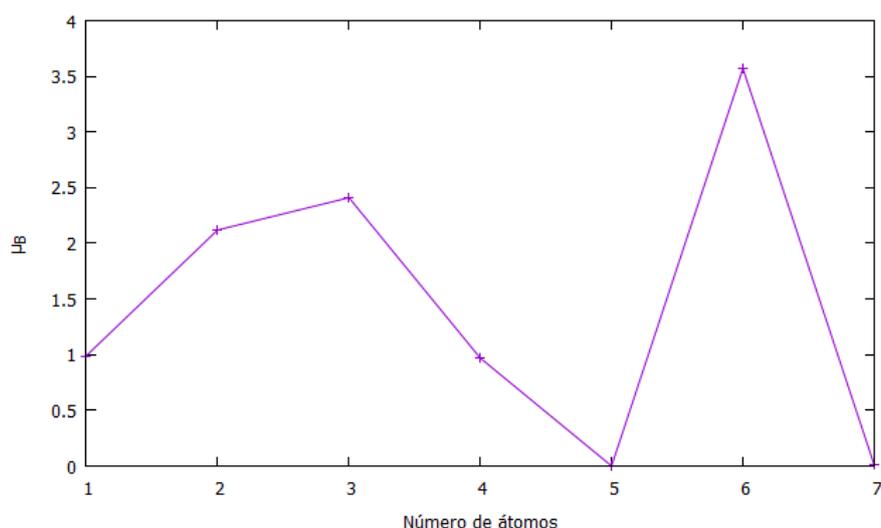


Figura 47: RES34 Gráfica de momento magnético (μ_B) en función del número de átomos de iridio.

Por otra parte, el comportamiento de los cúmulos cambia según se encuentren soportados o en fase gaseosa. Para los momentos magnéticos se puede observar en la figura 48 que una vez soportados los cúmulos, disminuyen su momento magnético, hasta llegar a valores próximos a cero. Mientras que en los cúmulos en fase gas se observa que aquellos que tienen más átomos salientes presentan los valores más altos de momento magnético, en el caso de los cúmulos soportados para que estos presenten valores altos de momento magnético influyen dos cosas: que el cúmulo sea tridimensional y que no se encuentre coordinado con ambas capas 2:1.

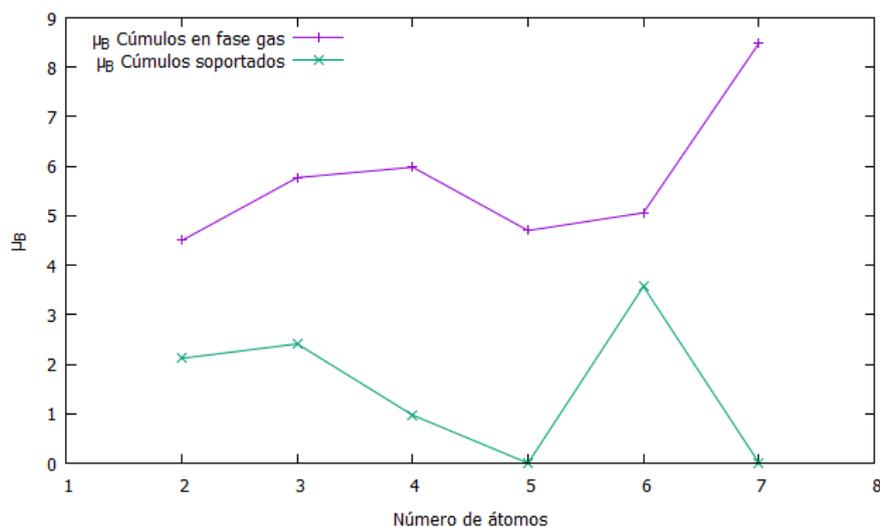


Figura 48: Momentos magnéticos para los cúmulos en estados gaseoso y soportados.

La energía de cohesión para los cúmulos en fase gaseosa y soportados, figura 49, muestran un comportamiento similar en ambos casos; es decir, conforme aumenta el número de átomos de iridio en el cúmulo, aumenta la energía de cohesión. En los cúmulos libres se observa que la energía de cohesión aumenta con una pendiente más pronunciada que en el caso de los cúmulos soportados y, en estos últimos se observa que los valores de energía de cohesión son mayores y la pendiente va disminuyendo desde la adición del cuarto átomo de iridio. Además, se observa que los cúmulos soportados y los cúmulos en fase gas tienden asintóticamente a cierto valor es decir, se llegara a un punto en el cual la adición de otro átomo de iridio no aumentará significativamente la energía de cohesión. Esto último contribuye a predecir el tamaño máximo del cúmulo o de la nanopartícula. La energía de nucleación tiene una tendencia similar a la de energía de cohesión, y su valor depende en gran medida de la geometría que puede adoptar entre las capas 2:1 y como consecuencia del momento magnético. Los cúmulos de Ir_6 e Ir_7 soportados son los que tienen menores valores de energía de adsorción lo cual puede ser un indicativo de que el espacio interlamilar de la *NaMMT* podría ejercer un control en el crecimiento del cúmulo, prefiriendo cúmulos de tamaños pequeños. Esta idea se ve reforzada por el hecho de que a pesar de que el cúmulo Ir_7 cuenta con un bajo valor de momento magnético y su estructura se encuentra coordinada con capas 2:1 superior e inferior, el cúmulo como un todo no tiene la mayor energía de adsorción.

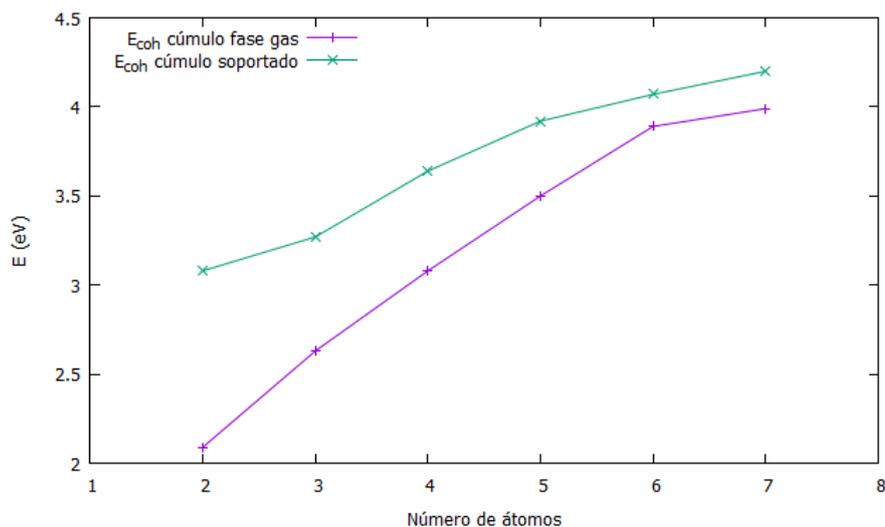


Figura 49: RES34 Gráfica de E_{coh} para cúmulos libres de iridio y cúmulos de iridio soportados.

La carga total del cúmulo se debe a la cercanía que presentan los átomos de iridio a la cavidad hexagonal, esta se puede cuantificar a través de las distancias de enlace Ir-O(OH8) y la distancia más corta entre Ir-O basal. El cúmulo Ir_6 presenta distancias más largas Ir-O y es el que tiene una menor carga negativa. También se puede observar que mientras el cúmulo se encuentre anclado a la cavidad hexagonal mediante un átomo de iridio y presente una distancia corta Ir-O(OH8), tendrá mayor carga negativa conforme crezca en tamaño, esto se pueden observar en la tabla 31, mientras que el comportamiento de las cargas para los cúmulos soportados se aprecia en la figura 50.

Sistema	Ir-O(OH8) Å	Ir-O Å	q_T
$NaMMT - Ir$	2.36	2.10	-0.30
$NaMMT - Ir_2$	2.34	2.06	-0.40
$NaMMT - Ir_3$	2.22	2.08	-0.47
$NaMMT - Ir_4$	2.26	2.08	-0.59
$NaMMT - Ir_5$	2.53	2.06	-0.54
$NaMMT - Ir_6$	4.09	2.10	-0.29
$NaMMT - Ir_7$	2.48	2.06	-0.50

Tabla 31: Distancias Ir-O(OH8), Ir-O más corta en la cavidad hexagonal y q_T para los sistemas $NaMMT - Ir_n$.

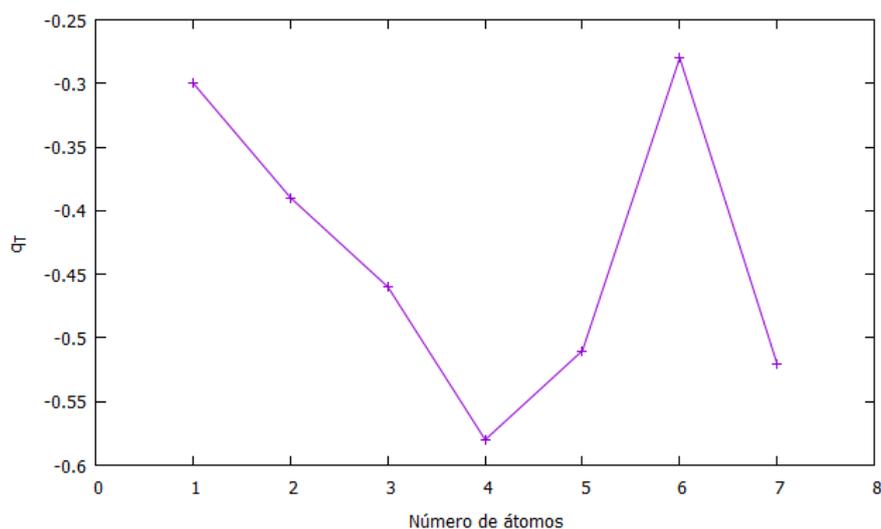


Figura 50: Cargas de Löwdin para los cúmulos soportados.

Observando el comportamiento que existe entre los diferentes cúmulos soportados y su interacción con el soporte, en este trabajo se sugiere que el efecto de confinamiento en el espacio interlaminar juega un papel importante en la formación de cúmulos planos en la montmorillonita. Además, la cavidad hexagonal juega un papel importante ya que mantiene anclado a un átomo de iridio en la mayoría de los sistemas. Por la razón anterior todo parece indicar que la interacción de un átomo de iridio con la cavidad hexagonal es particularmente fuerte, por lo que este sitio puede ser un gran estabilizador de especies monotómicas de iridio en la montmorillonita. El espacio interlaminar modifica las geometrías más estables de los cúmulos en fase gaseosa, ya que en varios casos se formaron cúmulos prácticamente planos que unen las capas 2:1.

4. Capítulo 4

4.1. Conclusiones

Con base en los resultados obtenidos mediante la optimización de los sistemas estudiados en esta investigación se presentan las siguientes conclusiones sobre la existencia de especies monoatómicas de iridio en montmorillonita y la nucleación de cúmulos de iridio sobre montmorillonita:

1. El catión intercambiable Na^+ originalmente se encuentra en el espacio interlamilar para el sistema $NaMMT$, conforme aumenta la cantidad de átomos de iridio en la arcilla este catión se aproxima a la superficie T inferior, manteniendo siempre coordinación con cuatro o cinco átomos de oxígenos basales de esa superficie.
2. Las diferencias que existen entre los parámetros de la supercelda de $NaMMT$ optimizada con los datos presentados por otros autores, tanto experimentales como teóricos, se deben principalmente al tipo de catión intercambiable y a la cantidad de sustituciones isomorfas por celda unitaria. Esto se ve reflejado principalmente en el parámetro c y el ángulo β de la supercelda. El cambio en los parámetros para los sistemas estudiados en esta investigación se encuentran en la tabla 14.
3. Es posible la existencia de especies monoatómicas de iridio depositadas en las cavidades hexagonales de la $NaMMT$, siendo para este trabajo la más favorecida energéticamente la denominada cavidad hexagonal A. En esta cavidad el átomo de iridio se coordina con oxígenos basales y con oxígeno del OH estructural de la hoja tetraédrica cercana a la zona de sustitución isomorfa.
4. Para los cúmulos de iridio en fase gaseosa la energía de cohesión de los cúmulos aumenta conforme aumenta la cantidad de átomos de iridio. El momento magnético de los cúmulos completos aumenta para los cúmulos 2D y 3D a excepción del cúmulo Ir_6 . Por otro lado, el momento magnético por átomo en los cúmulos en fase gaseosa va disminuyendo para los cúmulos 2D mientras que para los cúmulos 3D se comporta parecido al momento magnético del cúmulo entero.
5. Los parámetros de celda para los sistemas $NaMMT - Ir_n$ con $n=1-7$ presentan pequeñas variaciones, a excepción del parámetro c el cual aumenta conforme aumentan la cantidad de átomos de iridio presentes en el sistema. El sistema también modifica el ángulo β conforme cambia el parámetro c .

6. En todos los sistemas $NaMMT - Ir_n$ se aprecia una deformación en la cavidad hexagonal A debido a los átomos de iridio.
7. En todos los sistemas $NaMMT - Ir_n$, el átomo Ir1 se mantiene embebido en la cavidad hexagonal A a la altura de los átomos de oxígeno basales de la superficie T superior, a excepción del sistema $NaMMT - Ir_6$.
8. Las cargas de Löwdin en los diferentes sistemas muestran que existe una transferencia de carga negativa de la arcilla a los átomos de iridio con los cuales se encuentra directamente coordinada, mientras que los átomos de iridio que no están directamente coordinados tienen una carga muy próxima a cero. En el sistema $NaMMT - Ir_7$ se observó que la cercanía de un átomo de iridio al sodio resultó en una carga más negativa de este átomo de iridio a pesar de que no se encuentra directamente coordinado a ningún átomo de la arcilla.
9. Existe una relación entre el momento magnético y las energías de adsorción y cohesión. Una vez soportados los cúmulos, aquellos que presentan el menor momento magnético tienen las energías de adsorción y cohesión más grandes. Físicamente esto significa que son estructuras de mayor estabilidad energética.
10. La energía de nucleación en los cúmulos soportados, crece conforme aumenta la cantidad de átomos de iridio en el cúmulo; sin embargo, se observa una tendencia donde se llegará a un punto en el cual al aumentar un átomo extra de iridio no causará un cambio significativo en la energía de nucleación. Esto puede indicar que la arcilla ayuda a controlar el proceso de nucleación y así evitar el crecimiento no deseado del cúmulo. El único caso corroborado experimentalmente hasta el momento para un sistema de montmorillonita con un átomo de iridio es el presentado por Molina [53]; sin embargo, existen investigaciones de nanocúmulos de iridio sobre zeolitas, por mencionar un par de ejemplos: se han sintetizado nanocúmulos de iridio sobre zeolitas donde obtuvieron, en su mayoría, cúmulos de 6 átomos de iridio [98], y también se ha encontrado que sobre algunas zeolitas y a diferentes temperaturas los cúmulos de iridio son menores a 3 nm [99]. Es importante recalcar que estos dos últimos ejemplos no son en montmorillita.
11. La geometría del cúmulo juega un papel muy importante, así como la coordinación de los átomos de iridio con las superficies T. Los cúmulos que presentan geometría plana y cuentan con átomos de iridio enlazados oxígeno de las capas 2:1 superior e inferior

presentan los momentos magnéticos más pequeños y valores grandes para energías de adsorción y cohesión. Los cúmulos Ir_4 e Ir_5 soportados son prácticamente planos y forman una especie de puente entre las capas 2:1.

12. Los resultados de este trabajo están influidos por el tipo de catión intercambiable (Na^+) y la relación carga-volumen de la supercelda utilizada. A través de nuevos cálculos en los cuales se modifiquen estas variables se podría completar la información sobre este sistema catalítico.

Finalmente existe trabajo a futuro para esta investigación. Uno de los aspectos más importantes a revisar sería aumentar la cantidad de átomos de iridio en el cúmulo y observar el comportamiento de su geometría, las energías correspondiente y corroborar la existencia de un punto crítico para el crecimiento de cúmulos de iridio sobre montmorillonita. Por supuesto, puede resultar de interés realizar todos los cálculos nuevamente, variando la cantidad de sustituciones isomorfas, el tipo de catión intercambiable, cambiando la cavidad hexagonal donde se depositará el átomo de iridio inicial y diversas modificaciones al sistema dado a la complejidad natural que presenta la montmorillonita.

A. Energía de Fermi

Para una explicación sobre lo que es la energía de Fermi se puede tomar el ejemplo de un metal.

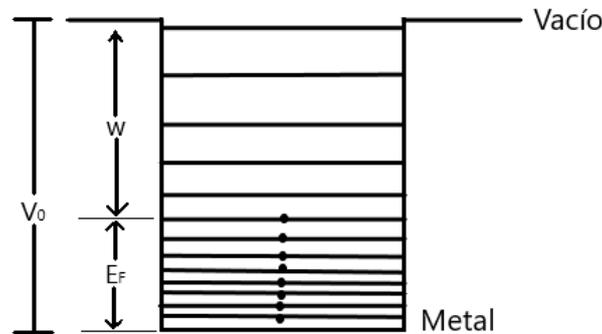


Figura 51: Representación de los niveles de energía en un metal. E_F es la energía de Fermi, W es la función de trabajo y V_0 es la profundidad del pozo de potencial. Los niveles desocupados se representan con líneas solas, mientras que los niveles ocupados con un par de electrones son líneas con un círculo negro.

Los metales presentan alta conductividad (eléctrica y térmica) debido a la cantidad de pares de electrones que poseen, los cuales pueden moverse libremente en el interior de material. Sin embargo, para poder extraer los electrones del metal se requiere de trabajo, el cual será la función de trabajo, W , del metal. El metal, por comodidad, se puede presentar como un pozo de potencial rectangular como se observa en la figura 51. En el estado base ($T = 0K$) los niveles de energía más bajos se encuentran ocupados hasta por dos electrones. Al aumentar la temperatura los niveles de mayor energía comienzan a llenarse y la distribución cambia, pasa de ser rectangular a ser una curva más suave, como se puede observar en la figura 52 b).

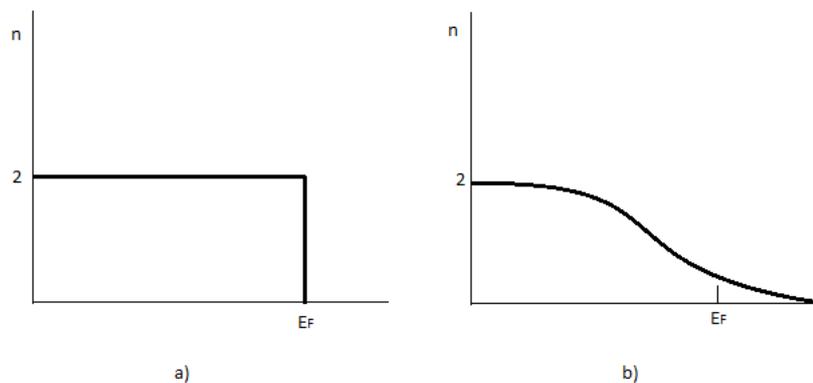


Figura 52: Distribución de los electrones en un metal. a) Se encuentran pares de electrones por estado hasta el punto en el cual $E = E_F$ a una $T = 0K$. b) El cambio de la distribución con el aumento de temperatura $T > 0K$.

El valor máximo E_F para los electrones libres en un metal a $T = 0\text{K}$ se conoce como *energía de Fermi* [25]. Entonces, se puede entender que el nivel de Fermí indica el máximo nivel de energía ocupado en el estado base.

Referencias

- [1] RIGHTOR, E. & TWAY, C. (2015) Global energy & emissions reduction potential of chemical process improvements. *Catalysis Today*, pp. 226-229. USA: Elsevier.
- [2] LAIDLER, K. & MEISER, J. (1998). Cinética química II. Mecanismos compuestos. *Fisico-química*, p. 441. México: CECSA.
- [3] LEVENSPIEL, O. (2002). Introducción. *Ingeniería de las reacciones químicas*, p. 5. México: Reverté.
- [4] VASHEASTA, A. (2009). Nanomaterials: Applications, Risks, Ethics and Society. *Nanomaterials: Risks and Benefits*, p.397. USA: Springer.
- [5] BOND, G., LOUIS, C., THOMPSON, D.T. (2006) Catalysis by Gold. *Catalytic Science Series*. Vol. 6. Sinbrechaore. Imperial College Press.
- [6] HARUTA, M., KOBAYASHI, T., SANO, H., YAMADA, N. *Chem. Lett.* 1987, 16, pp. 405-408.
- [7] TOUMEY, C. (Fall 2008). Reading Feynman into nanotechnology: A text for new science. *Techné*, 3, pp. 133-167.
- [8] DREXLER, K. (2004, febrero). Nanotechnology: From Feynman to funding. *Bulletin of science, technology & society*, 24, pp. 21-27.
- [9] HERNÁNDEZ, C. (2014). *Estructura y reactividad de nanopartículas de Ir y AuIr soportadas en TiO₂*. México: UNAM.
- [10] MARTÍNEZ, R. (2011). *Síntesis de nanopartículas bimetálicas oro-iridio como catalizadores para la oxidación de CO*. México: UNAM.
- [11] BENNETT, H. & HULBERT, M. (1986). Clay Microstructure. USA: D. Reidel Publishing Company.
- [12] SOBERANIS, L. (2000). *Síntesis y caracterización de catalizadores a base de arcillas pilareadas con óxido de circonio para la producción de Tame*. México: UNAM.
- [13] PARKER, A. & RAE, J. (1998). Environmental interactions of clays. USA: Springer-Verlag.
- [14] CASTILLO, N. (2009). *Preparación y caracterización química y estructural de las nanopartículas bimetálicas de platino y paladio depositadas en sílice*. México: UNAM.

- [15] MADSEN, F. (1997, enero 20). Clay mineralogical investigations related to nuclear waste disposal. *Clay Minerals*, 33, pp.109-129.
- [16] BAGCHI, B., THAKUR, P., KOOL, A., DAS, S. & NANDY, P. (2014, noviembre 7). In situ synthesis of environmentally benign montmorillonite supported composites of Au/Ag nanoparticles and their catalytic activity in the reduction of p-nitrophenol. *Royal Society of Chemistry*, 4, pp. 6114-61123.
- [17] MANIAS, E., TOUNY, A., WU, L., STRAWHECKER, K., LU, B. & CHUNG, C. (2001). *Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites. Review of the Synthetic Routes and Materials Properties*. En Chem. Mater. (pp 3516-3523). USA: American Chemical Society.
- [18] PERREIRA, L. (2008). *Síntesis de nanopartículas bimetálicas basadas en oro como catalizadores de oxidación de CO*. México: UNAM.
- [19] MATTHIAS, B. et al. (2010). *Iridium Catalysis*. Topics in Organometallic Chemistry, 34, pp 11-31.
- [20] CRESCENCIO, F. (2009). *Síntesis de nanopartículas de iridio(0) en ausencia de disolventes. Obtención de dendrones base triazina y la interacción NP-Dendrón*. México: UNAM.
- [21] PAWLUK, T., HIRATA, Y., & WANG, L. (2005). *Studies of Iridium Nanoparticles Using Density Functional Theory Calculations*. J. Phys. Chem. B, 109, pp. 20817-20823.
- [22] LU, J., AYDIN, C., BROWNING, N., WANG, L. & GATES, B. (2012). *Sinter-Resistant Catalysts: Supported Iridium Nanoclusters with Intrinsically Limited Sizes*. Catal Lett, 142, 1445-1451.
- [23] RAVEENDRAN, P., FU, J. & WALLEN, S. (2002, Noviembre 8). Completely "Green" Synthesis and Stabilization of Metal Nanoparticles. *Journal American Chemical Society*, 125, pp. 13940-13941.
- [24] EISBERG, R. & RESNICK, R. (2011). *Física cuántica: Átomos, moléculas, sólidos, núcleos y partículas*. México: Limusa.
- [25] PEÑA, L. (2006). *Introducción a la mecánica cuántica*. México: FCE, UNAM.
- [26] PIELA, L. (2014). *Ideas of quantum chemistry*. Reino Unido: Elsevier.
- [27] LEVINE, I. (2001). *Química cuántica*. Madrid: Pearson educación.

- [28] REQUENA, A. & BRAQUEHAIS, R. (2019). *La aproximación de Born-Hoppenheimer*. España: Universidad de Murcia.
- [29] SHERRILL, C. (2001). *A Brief Review of Elementary Quantum Chemistry*. EEUU: Georgia Institute of Technology.
- [30] TEIXEIRA, R. (2011). *The Hartree-Fock Method*. Brasil: Universidad de Sao Paulo.
- [31] TDESHMUK, P., BANIK, A. & ANGOM, D. (2011). *Hartee-Fock Self-Consistent Field Method for Many-Electron Systems*. En DST-SERC-School publication(pp.1-14). Pilani: Birla Institute of Technology.
- [32] RAGHAVACHARI, K. & ANDERSON, J. (1996). *Electron Correlation Effects in Molecules*. J. Phys. Chem.(pp. 12960-12973). EEUU: American Chemical Society.
- [33] AVARESTOV, R. (2007). *Quantum Chemistry of Solids The LCAO First Principles Treatment of Crystals*. EEUU: Springer .
- [34] ROHWEDDER, T.& SCHNEIDER, R. (1994). *Coupled-cluster Methods in Quantum Chemistry.. En Roos B.O. (eds) Lecture Notes in Quantum Chemistry II*. Lecture Notes in Chemistry(pp. 1- 11). Berlin: Springer.
- [35] ENGEL, E. & DREIZLER, R. (2010). *Density Functional Theory An Advanced Course*. Frankfurt: Springer.
- [36] YIN, M. & COHEN, M. (1982). *Theory of ab initio pseudopotential calculations*. Physical review b, pp. 7403-7412. EEUU: University of California.
- [37] ZUNGER, A. & COHEN, M. (1978). *First-principles nonlocal-pseudopotential approach in the density-functional formalism: Development and application to atoms*. Physical review b, pp. 5449-5471. EEUU: University of California and Materials and Molecular Research Division.
- [38] TULIP,P. (2004). *Computational Physics: Empirical versus ab initio Methods*. En *Dielectric and Lattice Dynamical Properties of Molecular Crystals via Density Functional Perturbation Theory: Implementation within a First Principles Code*.Durham, Inglaterra: Durham University.
- [39] TOKARSKÝ, J. ČAPKOVÁ, P., KLEMM, V., RAFAJA, D & KUKUTSCHOVÁN, J. (2010) *Adhesion of silver nanoparticles on the montmorillonite surface* . Journal of Physics and Chemistry of Solids, pp. 34-67. EEUU: Elsevier.

- [40] NEWTON, A., LEE, J & KWON, K. (2017) *Na-Montmorillonite Edge Structure and Surface Complexes: An Atomistic Perspective*. Minerals(pp: 78-97).
- [41] SYLVIAN, CADARS., RÉGIS, GUÉGAN., MOUNESHA, N GARAGA., XAVIER, BOURRAT., LYDIE, LE FORESTIER,et al.. *New Insights into the Molecular Structures, Compositions, and Cation Distributions in Synthetic and Natural Montmorillonite Clays*. Chemistry of Materials, American Chemical Society, 2012, 24, pp.4376-4389. < 10.1021/cm302549k > . < hal – 00749159 >
- [42] PENG, C., MIN, F., LIU, L & CHEN, J. (2016) *A periodic DFT study of adsorption of water on sodium-montmorillonite (001) basal and (010) edge surface*. Applied Surface Science 387(308-316). EEUU: Elsevier.
- [43] DAVIS, J., HORSWELL, S & JOHNSTON, R. (2014) *Global Optimization of 8-10 Atom Palladium-Iridium Nanoalloys at the DFT level*. The Journal of Physical Chemistry(pp: 208-214). EEUU: ACS Publications.
- [44] WISNIAK, J. (2010). The History of Catalysis. From the Beginning to Nobel Prizes. *Educ. quím*, 21, pp. 60-69.
- [45] AHMAD,M., SHAMELI, K., YUNUS, W., IBRAHIM, N. & DARROUDI, M. (2010). Synthesis and Characterization of Silver/Clay/Starch Bionanocomposites by Green Method. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 4, pp. 2158-2165.
- [46] VELDE, B.(1992). Introduction to clay minerals, chemistry, origins, uses and environmental significance. Reino Unido: Springer-Science + Business Media, B.V.
- [47] ANASTAS, P., KIRCHHOFF, M. & WILLIAMSON, T. (2001). Catálisis como un pilar foundational de química verde. *Catálisis aplicada A: general* , 221, pp. 3-13.
- [48] RODRÍGUEZ, A. & RAMOS, L. (2011). CATÁLISIS HETEROGÉNEA: PREPARACIÓN DE CATALIZADORES SÓLIDOS (PARTE I). RTQ, 3, pp.70-74.
- [49] TSIPURSKY, S. & DRITS, V. (1984). THE DISTRIBUTION OF OCTAHEDRAL CATIONS IN THE 2:1 LAYERS OFDIOCTAHEDRAL SMECTITES STUDIED BY OBLIQUE-TEXTURE ELECTRON DIFFRACTION . *Clay Minerals*, 19, pp. 177-193.
- [50] MAO, J. (2014). Atomic Charges in Molecules: A Classical Concept in Modern Computational Chemistry. *PostDoc Journal: Reviews*, 2, pp. 15-18.

- [51] SU, YA., FILOT, I. & HENSEN, E. (2017). Theoretical Study of Ripening Mechanisms of Pd Clusters on Ceria. *Chem. Mater.*, 29, pp. 9456-9462.
- [52] WANG, Y., SU, Y., ZHU, M. & KANG, L. (2015). Ni cluster nucleation and growth on the anatase $TiO_2(101)$ surface: a density functional theory study. *RSC Adv*, 5, pp. 16582-16591.
- [53] MOLINA, T. (2019). Síntesis y caracterización de iridio soportado en montmorillonita. TESIS. México: UNAM.
- [54] BRIONES, C., ARREDONDO, Y. & VEGA, M.(2019). Single atom iridium on montmorillonite: A DFT approach. En proceso.
- [55] ZHANG, G., AL-SAIDI, W., MYSHAKIN, E. & JORDAN, K. (2012). Dispersion-Corrected Density Functional Theory and Classical Force Field Calculations of Water Loading on a Pyrophyllite(001) Surface. *J. Phys. Chem*, 116,pp. 17134-17141.
- [56] STÉPHANE TESSON, MATHIEU SALANNE, BENJAMIN ROTENBERG, SAMI TAZI, VIRGINIE MARRY. A Classical Polarizable Force Field for Clays: Pyrophyllite and Talc. *Journal of Physical Chemistry C, American Chemical Society*, 2016, 120 (7), pp.3749–3758. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jpcc.5b10181ff>. [ffhttp://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jpcc.5b10181ff](http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jpcc.5b10181ff). [ffal-01515664f](http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jpcc.5b10181ff)
- [57] VOORA, V., AL-SAIDI, W. & JORDAN, K. (2011). Density Functional Theory Study of Pyrophyllite and M-Montmorillonites (M = Li, Na, K, Mg, and Ca): Role of Dispersion Interactions *J. Phys. Chem. A*, 115, pp. 9695-9703.
- [58] LEE, J. & GUGGENHEIM, S. (1981). Single cristal X-ray refinement of pyrophyllite-1Tc. *American Mineralogist*, 66, pp. 350-357.
- [59] LI, H., KANG, T., ZHANG, B. & REN, J. Influence of interlayer cations on structural properties of montmorillonites: A dispersion-corrected density functional theory study. (2016). *Computational Materials Science*, 117, pp. 33-39.
- [60] BRIONES, C., DE LA MORA, P. & AGACINO, E. Density Functional Theory Study of Aun (n = 1–5) Clusters Supported on Montmorillonite.(2012). *International Journal of Quantum Chemistry*,112, pp. 3646–3654.
- [61] RUTH M. & HANNON B. (1997) Catalyzed Product. In: Modeling Dynamic Biological Systems. *Modeling Dynamic Systems*. Springer, New York, NY

- [62] S.K. HALDAR & JOSIP TIŠLJAR, Chapter 2 - Basic Mineralogy, *Introduction to Mineralogy and Petrology*, Elsevier, 2014, pp. 39-79.
- [63] CRUZ, D., CHAMIZO, J., & GARRITZ, A.. (1986). ESTRUCTURA ATÓMICA UN ENFOQUE QUÍMICO. FONDO EDUCATIVO INTERAMERICANO.
- [64] HEE, I., SEO, H., PARK, E, WOOK, S & KIM, Y. (2017). Low Temperature CO oxidation over Iron Oxide Nanoparticles Decorating Internal Structures of a Mesoporous Alumina. *Scientific Reports*. 7. 40497. 10.1038/srep40497.
- [65] SHEN, L., NIEUWLAAR, E., WORREL, E. & PATEL, M. (2011). Life cycle energy and GHG emissions of PET recycling: change-oriented effects. *Int J Life Cycle Assess*, 16, pp. 522–536
- [66] REIS, J., CHIANELLI, R., CARDOSO, J. & MARINHO, F. (2011). Effect of recycled PET in the fracture mechanics of polymer mortar. *Construction and Building Materials*, 25, pp. 2799–2804
- [67] JIMÉNEZ, U. (2013) Análisis de Ciclo de Vida de las botellas de PET que se recolectan como residuo en el Municipio de Ecatepec de Morelos. UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA *Ingeniería Ambiental – Residuos Sólidos*
- [68] BECK, C.W. & BRUNTON, G. *Clays Clay Miner.* (1959) 8: 22. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1959.0080106>
- [69] NORRISH, K. The swelling of montmorillonite (1954). *Discuss. Faraday Soc.* (18), pp. 120-134.
- [70] ALBERTO VIANI, ALESSANDRO F. GUALTIERI & GILBERTO ARTIOLI; The nature of disorder in montmorillonite by simulation of X-ray powder patterns. *American Mineralogist* ; 87 (7): 966–975.
- [71] DRITS, V., GUGGENHEIM, S., ZVIAGINA, B. & KOGURE, T. (2012) STRUCTURES OF THE 2:1 LAYERS OF PYROPHYLLITE AND TALC. *Clays and Clay Minerals*, 60, pp. 574–587.
- [72] RODRÍGUEZ, B. El análisis del ciclo de vida y la gestión ambiental. (2003). *Boletín IIE*. Instituto Nacional de Electricidad y Energías Limpias, México, pp. 91-97.
- [73] CASTELLAN, G. *Fisicoquímica* (1987). México: Pearson Educación

- [74] CHANG, R. Química (1999). México: Mc Graw Hill.
- [75] BROWNELL, W. Structural Clay Products (1976). Applied Mineralogy. USA: Springer
- [76] YANG, X., WANG, A., LI, J., LIU, J. & ZHANG, T. (2013). Single-Atom Catalysts: A New Frontier in Heterogeneous Catalysis. *ACCOUNTS OF CHEMICAL RESEARCH* (46), pp. 1740-1748.
- [77] PARKINSON, G. (2019) Single-Atom Catalysis: How Structure Influences Catalytic Performance. *Catalysis Letters*, 149, pp. 1137–1146.
- [78] XIAO, M. et al. (2019). A Single-Atom Iridium Heterogeneous Catalyst in Oxygen Reduction Reaction. *Angew. Chem*, 131, pp. 9742–9747
- [79] A. SZABO & N. S. OSTLUND. Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory. *Dover Publications*, 1996.
- [80] QIAO, B., ALLARD, L., YANG, X. & JIANG, Z. (2011). Single-atom catalysis of CO oxidation using Pt 1 /FeO x. *Nature Chemistry*, 3, pp. 634-641.
- [81] GIESE, R Hydroxyl orientation in pyrophyllite. (1973) *Nature physical science*, 241, p. 151.
- [82] Electrons and holes in a semiconductor, Editor(s): Serge Zhuiykov, Nanostructured Semiconductor Oxides for the Next Generation of Electronics and Functional Devices, Woodhead Publishing, 2014, Pages 1-49.
- [83] WARDLE, R. & BRINDLEY, G. (1972). The crystal structures of pyrophyllite, 1Tc, and of its dehydroxylate. *American mineralogist*, 57, pp. 732-750.
- [84] HIGHT, R., HIGDON, W., & SCHMIDT, P. (1960). Structure analysis of montmorillonite crystallites by convergent-beam electron diffraction *Clay Minerals*, 33, pp. 1656-1661.
- [85] BEERMANN, T. & BROCKAM, O. (2005). Small Angle X-ray Scattering Study of Sodium Montmorillonite Clay Suspensions. *The Journal of Chemical Physics*, 40, pp. 1-13.
- [86] BRUHN, G., DAVIDSON, E., MAYER, I. & CLARK, A. (2006). Löwdin Population Analysis With and Without Rotational Invariance. *International Journal of Quantum Chemistry*, 106, pp. 2065–2072.

- [87] LÖWDIN, P. On the Non-Orthogonality Problem Connected with the Use of Atomic Wave Functions in the Theory of Molecules and Crystals. *J. Chem. Phys.*, 18, pp. 365-375.
- [88] HÜPPAUF, M & LENGELER, B.(1993). Valency and Structure of Iridium in Anodic Iridium Oxide Films. *J. Electrochem. Soc.*, 140, pp. 598-602.
- [89] CHEN, Y., HUO, M., CHEN, T., LI, Q., SUN, Z. & SONG, L. (2015). The properties of Irn ($n = 2-10$) clusters and their nucleation on γ -Al₂O₃ and MgO surfaces: from ab initio studies. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17, pp. 1680-1687.
- [90] BRIONES, J. (2014) *Estudio teórico de los sistemas: Montmorillonita con Cu⁺ y con Au_n como catalizadores en la oxidación de monóxido de carbono*. TESIS. UNAM
- [91] BAILIE, J, HUTCHINGS, J., & LEARY, S. (2001). Supported Catalyst *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, pp. 8986-8991.
- [92] HERNÁNDEZ, O., ARENAS, J., DÍAZ, J., BAHENA, D. & YACAMÁN, M. (2015). High Resolution HAADF Characterization of Ir/TiO₂ Catalyst Reduced at 500 °C: Intensity Profile Analysis. *J. Phys. Chem. C*, 119, pp. 11672-11678.
- [93] HERNÁNDEZ, O, DÍAZ, G. & GÓMEZ, A. (2014). Effect of the Reduction Temperature on the Activity and Selectivity of Titania-Supported Iridium Nanoparticles for Methylcyclopentane Reaction. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53, pp. 10097-10104.
- [94] DÍAZ, G., GÓMEZ, A., HERNÁNDEZ, O., MURCIA, J., BORDA, G. & ROJAS, H. (2011). Hydrogenation of Citral Over IrAu/TiO₂ Catalysts. Effect of the Preparation Method. *Top Catal*, 54, pp. 467-473.
- [95] BOSHPAKOVA, I., LEFTEROVA, E. & SLAVCHEVA, E. (2018). Investigation of montmorillonite as carrier for OER. *International journal of hydrogen energy* In press.
- [96] AYDIN, C., LU, J., BROWNING, N. & GATES, B. (2012). A “Smart” Catalyst: Sinter-Resistant Supported Iridium Clusters Visualized with Electron Microscopy. *Angew. Chem. Int. Ed*, 51, pp. 5929-5934.
- [97] K. MOMMA & F. IZUMI, “VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data,” *J. Appl. Crystallogr.*, 44, 1272-1276 (2011).
- [98] ZHAO, A., JENTOFT, R. & GATES, B. (1997). Iridium Clusters in KLTL Zeolite: Synthesis, Structural Characterization, and Catalysis of Toluene Hydrogenation and n-Hexane Dehydrocyclization. *JOURNAL OF CATALYSIS*, 169, pp. 263-274.

[99] VUORI, H., SILVENNOINEN, R., LINDBLAD, M., ÖSTERHOLM H. & KRAUSE, A. (2009) Beta Zeolite-Supported Iridium Catalysts by Gas Phase Deposition. *Catal Lett*, 131, pp. 7-15.