



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

Adsorción de CO en Au₇ soportado por TiO₂

REPORTE DE
INVESTIGACIÓN

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICO

PRESENTA:

ENRIQUE KIYOSHI GARCÍA GARCÍA

TUTOR:

DR. JORGE RAMÓN SOTO MERCADO

2009





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS
Secretaría General
División de Estudios Profesionales

Votos Aprobatorios

ACT. MAURICIO AGUILAR GONZÁLEZ
Jefe de la División de Estudios Profesionales
Facultad de Ciencias
Presente

Por este medio hacemos de su conocimiento que hemos revisado el trabajo escrito titulado:

"Adsorción de CO en Au7 soportado por TiO2"

realizado por **García García Enrique Kiyoshi** con número de cuenta 0-9805126-7 quien ha decidido titularse mediante la opción de **actividad de apoyo a la investigación** en la licenciatura en Física. Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Propietario Dr. José Jesús Carlos Quintanar Sierra

Propietario Dr. Luis Antonio Pérez López

Propietario Dr. Jorge Ramón Soto Mercado
Tutor

Suplente Dra. Esther Agacino Valdés

Suplente Dra. Ana María Martínez Vázquez

Atentamente,

"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

Ciudad Universitaria, D. F., a 25 de junio de 2009

EL COORDINADOR DEL COMITÉ ACADÉMICO DE LA LICENCIATURA EN FÍSICA

M. EN C. MIRNA VILLAVICENCIO TORRES



DEPARTAMENTO DE FÍSICA
CONSEJO DEPARTAMENTAL DE FÍSICA

Señor sinodal: antes de firmar este documento, solicite al estudiante que le muestre la versión digital de su trabajo y verifique que la misma incluya todas las observaciones y correcciones que usted hizo sobre el mismo.

*nlm.

Tanto la pasión por las ciencias como la pasión por las artes nacen de un mismo impulso: captar la belleza del mundo en una visión propia.

Patricio T. Díaz Pazos

Agradecimientos:

*Agradezco a Dios.
Por ponerme en el camino
que él ha dispuesto para mí*

*Agradezco a mi Madre.
Por el apoyo que me ha brindado
durante toda mi vida*

*A la Facultad de Ciencias.
Mi más profundo agradecimiento
por abrirme una ventana hacia
horizontes que jamás pude imaginar*

*De manera especial agradezco al
proyecto PUNTA, sin cuyo apoyo
este proyecto no hubiera sido posible*

*Le doy gracias a mi asesor:
Jorge Ramón Soto Mercado, por su
constante esfuerzo para mi desarrollo
académico, y por su apoyo para hacer
que este trabajo saliera adelante*

*Agradezco también a mis sinodales:
Dr. José Jesús Carlos Quintanar Sierra, Dr. Luis Antonio Pérez López,
Dra. Esther Agacino Valdés, Dra. Ana María Martínez Vázquez
por formar parte de este proyecto
con sus apreciados comentarios*

Índice

1.- Introducción

- 1.1.- Estudios en Cúmulos de Oro soportados
 - 1.1.1.- Fases de la Titania
- 1.2.- Estudios en Cúmulos de Oro aislados (fase gaseosa)
- 1.3.- Adsorción de CO en Cúmulos de Oro soportado

2.- Metodología.

- 2.1.- La teoría TFD.
- 2.2.- Aproximaciones ADL y AGG.
 - 2.2.1.- Bases y pseudo-potenciales.
- 2.3.- Métodos de optimización de geometría.
- 2.4.- Cúmulo de Au₇.
- 2.5.- Cálculo del cristal de Rutilo (TiO₂) embebido.

3.- Sistemas de Au₇ y Rutilo aislados.

- 3.1.- Cúmulo Au₇ aislado.
- 3.2.- Superficie de Rutilo (TiO₂).
 - 3.2.1.- Cristal embebido.
 - 3.2.2.- Cristal hidrogenado (optimización de geometría).

4.- Sistema Au₇ “hexagonal” sobre la superficie de Rutilo (TiO₂).

- 4.1.- Utilizando una superficie estequiométrica.
- 4.2.- Utilizando una superficie con vacancia de oxígeno.
- 4.3.- Cúmulo de Au₇ optimizado, sobre la superficie de Rutilo (TiO₂).

5.- adsorción de CO en el cúmulo de Au₇ sobre la superficie de Rutilo (TiO₂).

- 5.1.- Adsorción de CO en el Cúmulo de Au₇ plano sobre el cristal de Rutilo (TiO₂).
- 5.2.- Adsorción de CO en el Cúmulo de Au₇ optimizado sobre el cristal de Rutilo (TiO₂).

6.- Conclusiones.

Referencias.

Apéndices.

Introducción

La finalidad de este trabajo es estudiar la adsorción de CO sobre un cúmulo de Au₇ soportado en la superficie (110) de TiO₂ en fase rutilo.

La nanocatálisis es uno de los temas de investigación más recurrentes en el área de la nanociencia. La principal diferencia entre la nanocatálisis y la catálisis macroscópica es que en ésta última la actividad catalítica aumenta proporcionalmente con la relación superficie a volumen del catalizador mientras que en la nanocatálisis no es escalable. La razón de esto es que sus componentes constan de unos cuantos átomos, por lo cual las propiedades cuánticas del sistema son dominantes.

Diversos estudios tanto teóricos como experimentales, realizados con oro a dimensiones nanométricas, han demostrado su poder catalítico hacia la oxidación de CO. No obstante las propiedades catalíticas de los cúmulos depositados en diversos sustratos, dependen de diversos factores no escalables: el número de átomos, morfología, número de sitios no equivalentes, el soporte, por mencionar algunos ejemplos.

En este trabajo se estudiaron los sitios de adsorción de CO más favorables en uno de los cúmulos más pequeños que ha mostrado reactividad sobre óxido de titanio: el Au₇.

La importancia del estudio de el sistema elegido recae principalmente en que se tendrá un punto de comparación entre la adsorción del CO del cúmulo en estado libre, que ha sido reportada anteriormente, con la adsorción del mismo contaminante en el estado soportado por TiO₂.

El cálculo de los sistemas se realizó mediante métodos basados en la Teoría del Funcional de Densidad. Se aplicaron modelos que permitieran describir el sistema dual: óxido + cúmulo de oro.

1.1.- Estudios en cúmulos de oro soportados.

La reactividad promovida por cúmulos de metales de transición es un tema ampliamente estudiado. Recientemente el oro ha llamado la atención de los grupos de investigación dedicados a la nanotecnología, dada su gran versatilidad y sus propiedades.

Como ejemplo, podemos citar algunos de los trabajos publicados en los cuales mediante estudios *ab-initio*¹ y de Teoría de funcional de la densidad (TFD, o DFT por sus siglas en inglés “*Density Functional Theory*”) se estudian las propiedades de cúmulos soportados.

Stefanovich y Thanh analizaron la adsorción de la molécula de agua sobre la superficie de rutilo. La dirección cristalográfica con la que los autores trabajaron fue la (110), la cual es utilizada en el presente trabajo. En este artículo el cristal fue estabilizado utilizando la técnica de hidrogenización del sistema, de la cual se hablará posteriormente. Ellos obtuvieron una adsorción óptima, de la molécula de agua, sobre un átomo de titanio (Ref. [1]).

Por otro lado, Chrétien y Metiu trataron los sitios de adsorción sobre el rutilo para diferentes cúmulos de oro pequeños (formados desde uno y hasta siete átomos) soportados por una superficie estequiométrica de rutilo, en la dirección cristalográfica (110). Ellos encontraron que las estructuras más estables para los cúmulos de oro, sobre la superficie de rutilo, diferían de aquellas correspondientes al estado gaseoso, particularmente la estructura de Au₇ se deforma hasta llegar a una estructura tridimensional (Ref. [2]).

En el estudio realizado por Fernandez et al, mediante la teoría TDF, se analizó la influencia del hidrógeno o el potasio en la adsorción del oro monoatómico sobre dióxido de titanio, en la dirección cristalográfica (110). Encontraron que uno de los sitios mayormente favorables para la adsorción de oro es sobre los oxígenos de coordinación dos, mismo que es estudiado en el presente trabajo (Ref. [3]).

1.1.1.- Fases de la Titania.

El Óxido de titanio (IV)², titania o dióxido de titanio es un compuesto cuya fórmula es TiO₂. Se presenta en la naturaleza en varias estructuras o fases: rutilo (estructura tetragonal), anatasa (estructura tetragonal) y brookita (estructura ortorrómbica). El dióxido de titanio rutilo y el dióxido de titanio anatasa se producen industrialmente en grandes cantidades y se utilizan como pigmentos y catalizadores y en la producción de materiales cerámicos.

El dióxido de titanio posee gran cantidad de propiedades fundamentales que lo hacen muy útil; a continuación se enlistan algunas de ellas:

¹ Los cálculos *ab initio* se realizan aplicando las fórmulas de la Termodinámica Estadística y de la Mecánica Cuántica (también denominados métodos de primeros principios).

Constan de tres etapas:

- (1) aproximación a la estructura molecular;
- (2) optimización para encontrar la geometría de energía mínima; y
- (3) cálculo de frecuencias de vibración, para determinar cómo se almacena la energía.

² El número romano IV se refiere al grupo de óxidos al cual pertenece la titania. Es una clasificación de los mismos basándose en sus propiedades.

- Es una de las sustancias químicas más blancas que existen: refleja prácticamente toda la radiación visible que le llega y mantiene el color de forma permanente.
- Es una de las sustancias con un índice de refracción más alto (2.4, como el diamante), incluso pulverizado o mezclado con otros materiales y por la misma razón, es muy opaco. Esta propiedad hace que refleje prácticamente toda la luz solar, incluso la ultravioleta, y la que no refleja la absorbe.
- Es un fotocatalizador muy eficaz. Esto quiere decir que acelera mucho las reacciones químicas provocadas por la luz. Hay varios proyectos en marcha para conseguir alternativas a los paneles solares fotovoltaicos, y todos ellos utilizan tintes mezclados con dióxido de titanio para producir una especie de fotosíntesis artificial.
- El dióxido de titanio es un semiconductor sensible a la luz, que absorbe radiación electromagnética cerca de la región UV. El dióxido de titanio es anfotérico³, muy estable químicamente y no es atacado por la mayoría de los agentes orgánicos e inorgánicos. Se disuelve en ácido sulfúrico concentrado y en ácido fluorhídrico

En el apéndice 1 se enlistan algunas de las características más importantes;

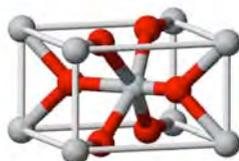


Figura 1.- Estructura del dióxido de titanio en fase de Rutilo, celda unitaria.

1.2.- Estudios en cúmulos de oro aislados.

Dentro de los estudios realizados sobre cúmulos de metales de transición, los de oro han tomado gran importancia, dadas las propiedades que estos cúmulos han mostrado y sus posibles aplicaciones dentro del área de la nanotecnología.

A continuación se citan algunos de los trabajos publicados en este ámbito.

En el trabajo publicado por de Xi-Bo Li et al, los autores estudiaron la estabilidad de cúmulos de oro compuestos hasta de 14 átomos, mediante TDF. Ellos encontraron que, en fase gaseosa, la transición de las moléculas con geometrías bidimensionales a las tridimensionales ocurre a partir de la molécula de Au₁₂, es decir cúmulos de oro con 12 o más átomos forman estructuras con geometría tridimensional (Ref. [4]).

Gruene et al estudiaron las propiedades catalíticas de los cúmulos Au₇, Au₁₉, y Au₂₀. Mostraron que la actividad catalítica está determinada por su estructura electrónica y la geometría del cúmulo. Encontraron también que las geometrías utilizadas en el presente trabajo tenían gran actividad catalítica (Ref. [5]).

³ Anfótero es la molécula que contiene un radical base y otro ácido, pudiendo así actuar como ácido, o bien como base, según el medio en que se encuentre, como sucede con los aminoácidos.

Por otra parte Ajanta y Ramesh Deka caracterizaron las propiedades electrónicas y estructurales de los cúmulos aislados de dos y hasta 13 átomos en estado gaseoso (aislados). Analizaron también algunas geometrías no propuestas anteriormente. Sus resultados muestran que, para las estructuras que fueron analizadas, la geometría de mínima energía resultó ser plana, y que en el caso de los cúmulos de 4 y 6 átomos existe una coexistencia con cúmulos de estructuras tridimensionales de ellos mismos (Ref. [6]).

En el estudio realizado por Dong y Springborg se utilizó la teoría TDF combinada con algoritmos genéticos en el estudio de cúmulos de oro aislados, constituidos desde dos hasta 58 átomos. En su estudio se encuentran clasificadas las características de los isómeros de Au₇ estudiados en el presente trabajo (Ref. [7]).

1.3.- Adsorción de CO en Cúmulos de Oro soportados.

La actividad catalítica que han mostrado los cúmulos de oro ha provocado un nuevo interés en cuanto al estudio de estas propiedades.

Actualmente existen varios trabajos de investigación en el tema, de los cuales se citan algunos de ellos.

Anette Irlanda Rojano Rosales analizó la reactividad de los cúmulos de 2, 3, y 4 átomos de oro en fase gaseosa con la molécula de monóxido de carbono. En este estudio, como en muchos otros realizados previamente, se encontró que la reactividad del cúmulo de oro depende del tamaño del mismo. También se encontraron las energías de interacción en estos sistemas, y que la adsorción del CO ocurría de una manera más favorable al ser adsorbido del lado del carbono. Estos resultados nos fueron de utilidad a modo de referencia (Ref. [8]).

El trabajo realizado por Bokwon Yoon, Hannu Häkkinen, y Uzi Landman consistió en un estudio sobre de la interacción de la molécula de O₂ con cúmulos de ocho átomos de oro. Basaron su estudio en la teoría de del funcional de la densidad, utilizando las correcciones AGG (de las cuales se hablará posteriormente). Encontraron que la adsorción molecular depende del número de átomos constituyentes del cristal (Ref. [9]).

Por último Steeve Chrétien y Horia Metiu, Utilizando la teoría TDF, examinaron si el dopar rutilo en la dirección cristalográfica (110) producía una mejor catálisis de oxidación en el monóxido de carbono. Dado que sus suposiciones fueron correctas, concluyeron que valía la pena analizar este tipo de estructuras como posibles catalizadores de oxidación (Ref. [10]).

2.- Metodología.

Encontrar las propiedades del sistema CO-Au₇-TiO₂ requiere la solución de un sistema de muchos cuerpos, descrito por la ecuación de Schrödinger (E.S), el cual se sabe que no tiene solución en forma exacta, por lo que se utilizan métodos aproximados. Una primera aproximación que nos ayuda a desacoplar la E.S. es la de Born-Oppenheimer¹ Entre los métodos que existen para abordar este tipo de problema se encuentran el de Hartree-Fock, Moller-Plesset, Post-Hartree-Fock y TDF, este último se utilizará en este estudio.

El problema con la mayoría de los métodos que resuelven la E.S. es la gran demanda de recursos computacionales que exigen, lo cual, en la mayoría de los casos, hace imposible aplicarlos a sistemas de muchas partículas. Es aquí donde la teoría TDF muestra una alternativa viable y mucho más versátil. La aproximación de del funcional de la densidad puede resumirse de la siguiente forma:

$$\rho(r) \rightarrow \Psi(r, r_2, \dots, r_N) \rightarrow v(r) \quad (1)$$

Es decir el hecho de conocer la densidad de partículas implica conocer la función de onda y el potencial de energía.

2.1.- La teoría TDF

En esta teoría las propiedades de sistemas moleculares o cúmulos pueden ser definidas de acuerdo a su densidad electrónica $\rho(r)$, a partir de la cual se pueden determinar muchos de los observables, la densidad electrónica se define como:

$$\rho(r) = N \int d^3 r_2 \int d^3 r_2 \dots \int d^3 r_N \Psi^*(r, r_2, \dots, r_N) \Psi(r, r_2, \dots, r_N) \quad (2)$$

Los teoremas de Hohenberg – Kohn

Se podría decir que la parte medular de la TDF son los teoremas de Hohenberg – Kohn (HK). Estos teoremas establecen esencialmente que el problema

$$\Psi(r, r_2, \dots, r_N) \rightarrow \rho(r) \quad (3)$$

es invertible, es decir dada la densidad en el estado base $\rho(r)$ es posible, en principio, calcular la correspondiente función de onda del estado base. Esto quiere decir que Ψ

¹ Una de las aproximaciones fundamentales de la mecánica cuántica es el desacoplamiento de los movimientos electrónicos y nucleares, conocida como *Aproximación de Born-Oppenheimer*. Al ser la masa del núcleo mucho mayor que la de los electrones, su velocidad es correspondientemente pequeña. De esta forma, el núcleo experimenta a los electrones como si estos fueran una nube de carga, mientras que los electrones sienten a los núcleos como si estos estuvieran estáticos. De esta forma, los electrones se adaptan 'instantáneamente' a cualquier posición de los núcleos.

Sin este desacoplamiento, resulta prácticamente imposible el trabajo en física molecular o física del estado sólido, por ser irresolubles problemas de más de dos cuerpos.

es un funcional¹ de ρ , y consecuentemente todos los demás observables son también funcionales de ρ . Este hecho nos sugiere que ambas funciones contienen la misma información, lo cual podría no parecer cierto ya que estaríamos diciendo que una función de una variable vectorial contiene la misma información que otra función de N variables vectoriales, lo cierto es que el conocimiento de $\rho(r)$ implica más que conocer sólo una función arbitraria $f(r)$, la función de onda en el estado base Ψ debe, no sólo reproducir la densidad electrónica $\rho(r)$, sino también debe minimizar la energía, es decir del funcional de la densidad no es arbitraria, es tal que hace mínima la energía, referida al estado base, lo cual significa que dada del funcional de la densidad queda definido el sistema en su estado base de manera única.

Los teoremas HK se presentan en el apéndice 2.

Método de Kohn y Sham

Tomando en cuenta que los teoremas HK no nos dicen la manera en que se puede calcular E_0 a partir de ρ_0 , ni tampoco cómo calcular ρ_0 sin tener la función de onda, Kohn y Sham (KS) encontraron un método para encontrar ρ_0 y E_0 a partir de ρ . Debido a que el funcional de Hohenberg-Kohn F_{HK} (ver Apéndice 2) no está determinado, el método KS debe ser aproximado.

Para este método se consideró un sistema equivalente ficticio de n electrones no interactuantes que experimentan el mismo potencial externo $v_s(r_i)$, el cual hace que la densidad electrónica del estado base $\rho_s(r)$ del sistema de referencia sea igual a la densidad electrónica exacta del estado base $\rho_0(r)$.

$$\rho_s(r) = \rho_0(r) \quad (4)$$

Por lo cual KS reescribieron la ecuación que representa la funcional de la energía total (Apéndice 2 ecuación 24) de la siguiente manera;

$$E_0 = E_v[\rho] = \int \rho(r) v_s(r) dr + T_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1) \rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{xc} \quad (5)$$

donde E_{XC} es el funcional de la energía de intercambio y correlación dado por:

$$E_{XC}[\rho] \equiv \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho] \quad (6)$$

Donde $\Delta T[\rho] \equiv T[\rho] - T_s[\rho]$, es la diferencia entre la energía cinética electrónica promedio del estado base entre la molécula y el sistema de referencia de electrones no interactuantes.

$\Delta V_{ee}[\rho]$ se define como:

$$\Delta V_{ee}[\rho] \equiv V_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1) \rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (7)$$

¹ Un funcional puede ser definido como una función, o una regla de correspondencia, que depende de otra función y le asocia un número real. Este tema es estudiado ampliamente en el cálculo de variaciones.

Donde r_{12} es la distancia entre dos puntos determinados. La expresión se refiere a la repulsión electrostática entre los electrones, considerando que éstos últimos están inmersos en una distribución con carga continua de densidad ρ .

La ecuación (8) se resuelve utilizando los orbitales KS, los cuales son para el sistema ficticio de electrones no interactuantes. Estos no tienen significado físico, sólo permiten que el estado base sea calculado mediante la ecuación:

$$\rho = \rho_s = \sum |\theta_i^{KS}|^2 \quad (8)$$

En este caso, por el segundo teorema HK podemos encontrar la densidad ρ variando los orbitales KS que determinan ρ por esta última ecuación.

El problema en el método KS es que no se conoce la forma de $E_{xc}[\rho]$, por lo que se deben añadir aproximaciones para su determinación. Los métodos más utilizados son:

- Aproximación de Densidad Local (ADL).
- Aproximación de Gradiente Generalizado (AGG, también llamado GGA por sus siglas en inglés *Generalized Gradient Approximation*).

2.2.- Métodos ADL y métodos AGG.

Aproximación ADL.

La aproximación de densidad local (ADL, o LDA por sus siglas en inglés Local Density Approximation) es una de las más importantes, tanto en su contexto histórico como en sus aplicaciones prácticas.

La energía cinética total se encuentra integrando sobre todo el espacio la densidad de energía cinética de un gas de electrones homogéneo (Thomas-Fermi);

$$T_s^{LDA} T_s^{LDA} [\rho] = \int d^3 r_3 t_s^{\text{hom}}(\rho(r)) = \frac{3\hbar}{10m} (6\pi)^{2/3} \int d^3 r_3 \rho(r)^{5/3} \quad (9)$$

Con respecto a la energía de intercambio, encontramos que el procedimiento para su obtención es sencillo, tomando en cuenta que la energía de intercambio por unidad de volumen de un gas electrónico¹ homogéneo es conocida de forma exacta:

$$E_x^{ADL}[\rho] = -\frac{3}{4} q^2 \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int d^3 r_3 \rho(r)^{4/3} \quad (10)$$

En el caso de la energía de correlación $E_c[\rho]$ la situación es un poco más complicada, ya que $e_c^{\text{hom}}(\rho)$ no se conoce de forma exacta. Independientemente de la parametrización, la aproximación ADL para $E_{xc}[\rho]$ formalmente consiste en:

$$E_{xc}[\rho] \approx E_{xc}^{ADL}[\rho] = \int d^3 r e_{xc}^{\text{hom}}(\rho) \Big|_{n \rightarrow n(r)} = \int d^3 r_3 e_{xc}^{\text{hom}}(\rho(r)) \quad (11)$$

¹ El gas electrónico es una aproximación utilizada usualmente en física para el estudio de interacciones entre los electrones. Los electrones se suponen moviéndose en un campo positivo homogéneo, el cual mantiene la carga total neutra.

Donde $e_{xc}^{\text{hom}} = e_x^{\text{hom}} + e_c^{\text{hom}}$, y el potencial viene dado por:

$$v_{xc}^{\text{ADL}}[\rho](r) = \left. \frac{\partial e_{xc}^{\text{hom}}(\rho)}{\partial n} \right|_{\rho \rightarrow \rho(r)} \quad (12)$$

Esta aproximación para $E_{xc}[\rho]$ ha dado resultados comparables a los experimentales, incluso en el caso de sistemas que difieren considerablemente del gas electrónico.

Una explicación del éxito de la aproximación ADL es la cancelación sistemática del error, típicamente ADL subestima E_c , pero sobreestima E_x , resultando en valores inesperadamente precisos para E_{xc} .

La teoría ADL ha sido aplicada en cálculos de estructuras de bandas, y energías totales en física del estado sólido. Es conveniente señalar que la aproximación ADL funciona exitosamente en el caso de que la densidad del sistema varíe lentamente, es decir; en la frontera del cristal estudiado la aproximación local no es tan exitosa como lo son algunas otras.

Aproximación AGG

En la aproximación ADL se utiliza la variación espacial de la densidad $\rho(r)$, en el caso de la aproximación AGG se utiliza también la información de la razón de cambio de esta variación en el funcional. Un primer intento de lograr lo anterior fueron las llamadas “aproximaciones de expansión de gradiente” o GEA (por sus siglas en inglés Gradient Expansion Approximations). En estas aproximaciones se calculan las correcciones de gradiente de la forma:

$$|\nabla\rho(r)|, |\nabla\rho(r)|^2, \nabla^2\rho(r), \dots \quad (13)$$

A principios de la década de los 80's se realizó un avance importante al notar que en lugar de la expansión en series de potencia como una expansión sistemática del gradiente, se podría utilizar funciones de $\rho(r)$ y $\nabla\rho(r)$, lo cuales no necesitaran proceder orden por orden. Estos funcionales serían de la siguiente forma;

$$E_{xc}^{\text{AGG}}[\rho] = \int d^3r f(\rho(r), \nabla\rho(r)) \quad (14)$$

A estos funcionales se les ha llamado “Aproximaciones de Gradiente Generalizado” (AGG o GGA por sus siglas en inglés Generalized Gradient Approximations). Los diferentes tipos de AGG difieren en la elección de la función: $f(\rho, \nabla\rho)$, actualmente las AGG más utilizadas son PBE (por el funcional propuesto por Perdew, Burke, y Ernzerhof en 1996) y BLYP (utilizando la combinación del funcional de intercambio de Becke con el funcional de correlación de Lee, Yang, y Parr), aunque por supuesto se siguen desarrollando nuevas AGG.

Debe mencionarse también una aproximación para la teoría TDF, tanto para la aproximación ADL como para la AGG, la cual toma en cuenta el espín Electrónico. Teoría se denomina TDFS (también conocida como SDFT, por sus siglas en inglés). En el apéndice 3 se encuentra una breve descripción de ella.

2.2.1.- Bases y pseudo-potenciales.

- *la combinación lineal de orbitales atómicos (CLOA)*

Con la finalidad de simplificar la simulación de los sistemas de estudio y facilitar el cálculo de los mismos, la función de onda que los describe usualmente se representa en términos de una base, es decir tomamos los orbitales moleculares y se sustituyen por una combinación lineal de los orbitales atómicos independientes:

$$\psi_i(r_1, r_2, \dots, r_n) = \sum_{\mu=1}^n C_{\mu i} \phi_{\mu}(r_{\mu}) \quad (15)$$

Donde ψ_i es el i -ésimo orbital molecular, $c_{\mu i}$ son los coeficientes de la combinación lineal, ϕ_{μ} es el μ -ésimo orbital atómico y n es el número de orbitales atómicos. Lo que se hace aquí es aproximar la función de onda de n electrones interactuantes con una combinación lineal de n orbitales atómicos para electrones independientes.

- *Funciones base tipo Slater*

Uno de los primeros casos de funciones base con buenos resultados, en el sentido de simplificar la determinación de las integrales de energía, fueron las funciones de tipo Slater (STO de sus siglas en inglés "Slater Type Orbitals"). Estas funciones presentan cierta semejanza con las funciones hidrogenoides. Su representación matemática corresponde a la mostrada en la siguiente ecuación;

$$\chi_{p\lambda\alpha}(r, \theta, \varphi) = N(n_{\lambda p}, \xi_{\lambda p}) r^{n_{\lambda p}-1} e^{-\xi_{\lambda p} r} Y_{\lambda\alpha}(\theta, \varphi) \quad (16)$$

Donde Y_{lm} son los armónicos esféricos y N es una constante de normalización dada por:

$$N(n_{\lambda p}, \xi_{\lambda p}) = [(2n_{\lambda p})!]^{-\frac{1}{2}} (2\xi_{\lambda p})^{n_{\lambda p} + \frac{1}{2}} \quad (17)$$

El subíndice p se refiere a las p -ésimas funciones de base de simetría λ , $n_{\lambda p}$ toma los valores (1, 2, 3, ...), $\xi_{\lambda p}$ son parámetros variacionales (ver principio variacional en el apéndice 4), y $Y_{\lambda\alpha}$ son los armónicos esféricos.

Dentro de este tipo de funciones de base existen diversas clases. Si es que se emplea una STO por cada subcapa atómica, tendremos las bases SIMPLE-ZETA, si se asignan dos, la DOBLE-Z, que da resultados muy próximos a los cálculos HF (Hartree-Fock), y por último, si se emplean más de 2 STO's por subcapa se denominan bases extendidas multi-Z.

El problema de no utilizar siempre la base mayor, es decir la que da la energía mejor aproximada del sistema, es debido al hecho de que el tiempo de cálculo depende del número de elementos de la base, elevada a alguna potencia de ésta.

- *Pseudo potencial.*

El pseudo potencial es una aproximación en la cual se trata de reemplazar los complicados efectos de los movimientos del núcleo y de los electrones cercanos a éste, por un potencial efectivo o pseudo potencial.

El pseudo potencial es un término que simplifica los cálculos; en éste modelo sólo los electrones de valencia químicamente activos son representados por términos de su comportamiento dinámico, mientras que el núcleo y sus electrones cercanos están “congelados”, siendo considerados en conjunto como un núcleo iónico rígido. Cuando uno considera un límite de radio para el pseudo potencial grande, se obtienen convergencias de los sistemas mucho más rápidas, sin embargo se pierde precisión en los cálculos, ya que el modelo se aleja más de un sistema real. A pesar de esto, un pseudo potencial con un límite de radio permite incluir otro tipo de efectos, como podría ser un efecto relativista entre otros.

2.3.- Métodos de optimización de geometría de una estructura.

La optimización de geometría suele hacerse en atención a la minimización energética, es decir la búsqueda de la configuración nuclear de mínima energía.

En la búsqueda de mínimos de energía existen dos tipos principales de métodos de optimización, los que hacen uso del gradiente y los que no hacen uso de éste. Para los del primer tipo generalmente estarán implicados los vectores gradiente, y en algunos casos el Hessiano.

Métodos que no usan el gradiente

En estos métodos se hace una búsqueda a lo largo de diversas direcciones, ajustando después una curva (en el caso unidimensional) que puede ser una parábola y estimando el mínimo por interpolación. Dentro de este esquema está el conocido Método SIMPLEX. (Por ejemplo en una superficie tridimensional - dos variables - coloca un triángulo sobre la superficie, y cada vértice va buscando el mínimo, si alguno lo encuentra "tira" del triángulo hasta llevarlo al mínimo). Este procedimiento es muy lento, aunque bien realizado suele ser seguro.

Métodos que emplean el gradiente

Cada vez son más los métodos que utilizan las derivadas de la energía, debido a la superioridad en que se colocan a la hora de buscar un mínimo. Estos métodos funcionan, a grandes rasgos, de la siguiente manera;

Si estamos en una posición X_n y necesitamos ir a otra de mínimo X_{n+1} incrementando h , y desarrollando en serie de Taylor:

$$E_{n+1} = E_n + g_n h + \frac{1}{2} h^T H_n h + \dots \quad (18)$$

Donde g_n es el vector gradiente y H_n es la matriz del hessiano. Tomando la aproximación a orden dos y aplicando la condición de mínimo tenemos:

$$\frac{dE_{n+1}}{dh} = 0 \quad (19)$$

Se llega a que el mejor h a tomar desde el punto n , para llegar al mínimo, es el paso de Newton-Raphson:

$$X_{n+1} = X_n + h \quad ; \quad h = -H^{-1}g \quad (20)$$

$$X_{n+1} = X_n - H^{-1}g \quad (21)$$

En general, se emplea la siguiente fórmula de recursiva:

$$X_{n+1} = X_n - \alpha_n A_n g_n \quad (22)$$

Para pasar de las coordenadas X_n a otras de menor energía X_{n+1} , siendo g_n el gradiente de la energía.

En la determinación de α_n , y de la matriz simétrica A_n , difieren los distintos métodos. Uno de ellos es el método "Steepest descent", que consiste en seguir el camino de gradiente negativo en el punto considerado, con variantes en cuanto a la estrategia para elegir la longitud del desplazamiento, por lo que la matriz A_n es la matriz unidad y el parámetro α_n es lo que se cambia para obtener la mínima energía. El método "simple steepest descent" tiene una convergencia muy lenta si hay algunas coordenadas fuertemente acopladas.

Existen otros métodos denominados cuasi-Newton, en los que se hace $\alpha_n=1$, y la matriz A_n se iguala a la inversa de la matriz de las derivadas segundas (Hessiano), a cada paso.

una capacidad de cómputo demasiado exigente, o poco práctica. Por esto se optó por utilizar una simplificación del sistema que afectara los resultados de manera despreciable, obteniendo así un resultado con una precisión aceptable.

La simplificación que se hizo fue considerar que los átomos que conforman la frontera del cristal son cargas puntuales, con una carga equivalente a la carga que proporcionan al cristal a través de los electrones de valencia. Estas cargas fueron colocadas en la posición original del átomo correspondiente.

El valor de las cargas puntuales se tomó de los datos experimentales disponibles, los valores de las cargas se muestran en la tabla 1.

Átomo	Carga debida a los electrones de valencia
Titanio (Ti)	4 e
Oxígeno (O)	-2 e

Tabla 1.- Carga de los átomos de Rutilo debida a los electrones de valencia

Las cargas se colocaron de forma que rodearan un cúmulo pequeño de dióxido de titanio (TiO_2) considerado como activo, con una extensión lo suficientemente grande para contener al cúmulo de oro en su superficie. Lo anterior puede entenderse de manera más clara con las ilustraciones mostradas a continuación.

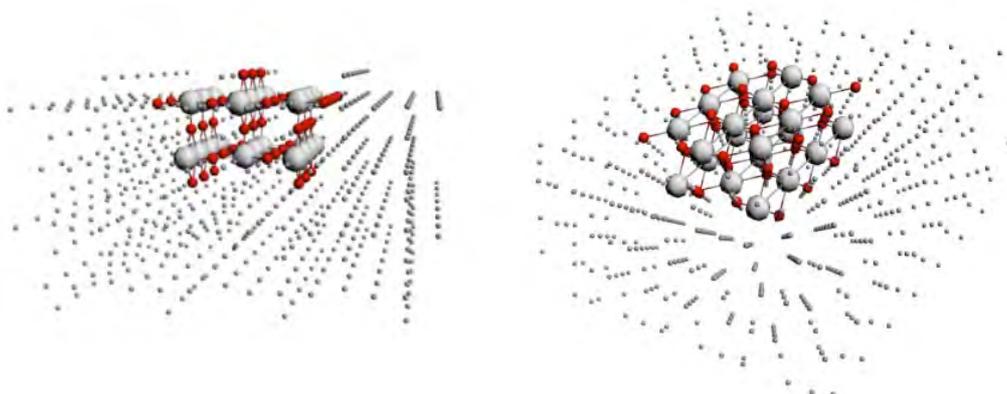


Figura 3.- Sistema de cúmulo embebido de rutilo. Las esferas pequeñas representan las cargas utilizadas, las esferas rojas los oxígenos, y las esferas grandes grises los titanios. Para fines de ilustración se muestra un cúmulo más pequeño que el utilizado en los cálculos de este trabajo.

Para generar la superficie de rutilo utilizada y el sistema de cargas mencionado, se realizó un programa en “C” que calcula las coordenadas de los átomos del cristal de rutilo y las guarda en un archivo de texto plano, asignando también el tipo de átomo del que se trate, o en el caso de las cargas, el valor la carga asignada a la carga puntual correspondiente.

Una vez generados los archivos que contienen la información de las posiciones atómicas, y de las cargas, se procedió a importar los datos al programa ADF (de sus siglas en inglés “*Amsterdam Density Functional*”), con el cual se realizaron los cálculos.

El programa ADF ha mostrado un gran desempeño en cuanto a cálculos de agregados atómicos que contienen metales de transición. Es importante señalar que ADF, a diferencia de otros programas que hacen este tipo de cálculos, no utiliza bases tipo Gaussianas, sino que utiliza bases de tipo Slater. Además utiliza una aproximación

llamada ZORA (de sus siglas en inglés: *Zeroth Order Regular Approximation*), la cual añade efectos relativistas que ocurren en algunos metales, como es el caso del oro.

Ya que el cúmulo de oro fue superpuesto en diferentes partes de la superficie de rutilo, es decir se colocó sobre diferentes átomos, se realizaron varios programas para generar la superficie de rutilo y las cargas, de manera que quedara centrado en el átomo de interés. A continuación se muestran algunas ilustraciones de las superficies mencionadas, inspiradas en las utilizadas en la Ref. [1]

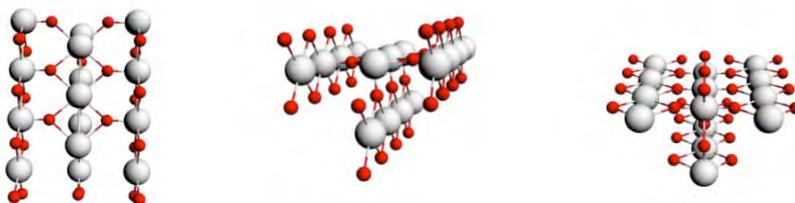


Figura 4.- Superficies de rutilo no simétricas utilizadas, la pérdida de simetría garantiza que sean estequiométricas.

Como se puede apreciar en las imágenes anteriores, las superficies no son simétricas con respecto a los ejes cartesianos. Con el fin de hacer más eficiente el cálculo, también se diseñaron cúmulos estequiométricos con dos planos de simetría perpendiculares a la superficie y que se muestran a continuación

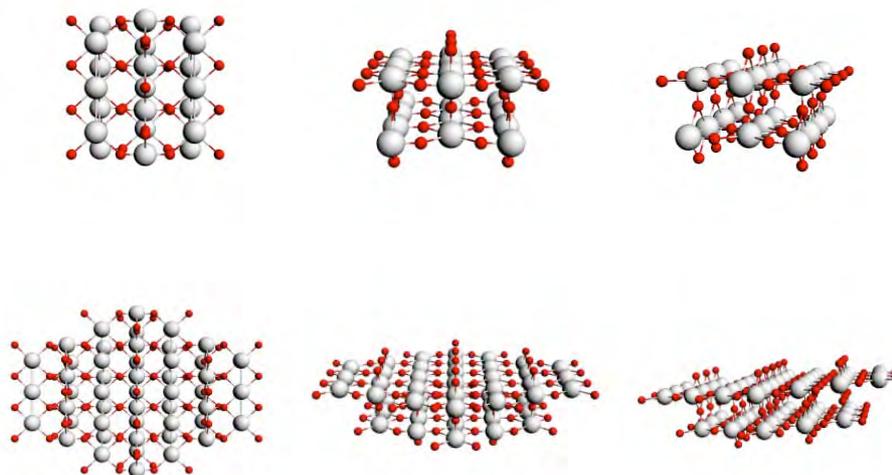


Figura 5.- Superficies simétricas de rutilo diseñadas para este reporte.

En éste caso la estequiometría de la superficie también se mantuvo mediante la restricción de generar superficies constituidas por un número par de planos cristalográficos, en la dirección mencionada.

La importancia de la simetría recae en que el número de cálculos que el programa realiza se reduce a una cuarta parte, lo cual reduce el tiempo de cómputo en esta misma proporción.

También se generaron algunos cristales pequeños de TiO_2 , cuyas estructuras fueron tomadas del estudio [1] y que fueron probadas para adsorción de agua sobre rutilo.

Esto se realizó a manera de guía, para encontrar la mejor manera de producir cristales más grandes que fueran igualmente estables. A continuación podemos ver algunas ilustraciones de la geometría de la superficie tomada de este estudio.



Figura 6.- Estructura de la superficie tomada del estudio [1].

Cálculo del cristal de Rutilo (TiO₂) hidrogenado.

Otra forma en la que se realizaron los cálculos fue “hidrogenando¹” la superficie, sin utilizar las cargas puntuales. Se añadieron a la superficie de TiO₂ los átomos de hidrógeno necesarios utilizando directamente el visor de ADF, y corrigiendo sus ubicaciones desde las coordenadas utilizadas para los átomos. Las superficies construidas sirvieron también para optimizaciones de geometría realizadas con el cúmulo de oro, de las cuales se hablará posteriormente.

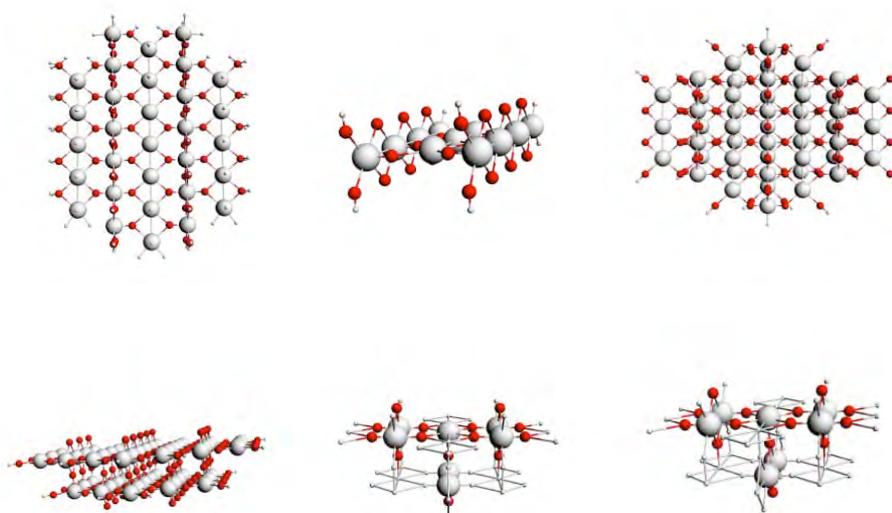


Figura 7.- Modelos de rutilo hidrogenado.

¹ Hidrogenar es un término utilizado para referirse a la técnica de agregar átomos de hidrógeno, en este caso, a un cristal, con el fin de neutralizar a los electrones desapareados, o de estabilizar el cristal reduciendo los efectos de frontera. Es una técnica muy popular y muy utilizada en este tipo de cálculos.

3.- Sistemas de Au₇ y Rutilo aislados.

En esta sección se simularon los sistemas constituyentes del sistema de interés por separado. Esto sirve a modo de guía y para calcular la energía de adsorción del sistema, de la cual se hablará más adelante.

3.1.- Cúmulo Au₇ aislado.

En este caso se realizó una optimización de geometría, y el cálculo de la energía en el estado base. Se realizaron cálculos con los dos tipos de cúmulos mencionados; el cúmulo C_s y el hexagonal. El cúmulo utilizado para los cálculos con la superficie de TiO₂ fue el hexagonal, esto debido a que comparte los planos de simetría de la superficie de TiO₂ lo cual favorece a la adsorción del cúmulo, y, como veremos a continuación, por haberse obtenido en este estudio una menor energía del estado base con respecto al primero.

Cúmulo de Au₇. Hexagonal

- Optimización de geometría

Para la optimización de geometría se construyó una estructura de Au₇ similar a la mencionada en la referencia [6]. Con esta estructura se realizó la optimización de geometría utilizando el programa ADF. Los resultados se muestran a continuación.



Figura 8.- Estructura-optimizada de Au₇ hexagonal, como se puede apreciar las distancias y los ángulos se mantienen constantes dentro del cúmulo.

En el cálculo de la energía del estado base para éste sistema se utilizó el potencial ADL, y una base DZ.

El espín utilizado en este y los siguientes cálculos de energía presentados en este trabajo, fue el más bajo, es decir un medio, dado que todos los elementos constituyentes de los sistemas tienen un número par de electrones, a excepción del oro que es impar, y dado que el cúmulo de oro es de siete átomos, el número de electrones total resulta impar. Por lo que se utilizó espín un medio.

El resultado del estudio se muestra en la siguiente sección ya que se toma la diferencia de energía entre las energías de los estados base para los cúmulos estudiados.

Las imágenes de los orbitales HOMO¹ y LUMO² se muestran en las figura 9.

¹ Cálculo de la energía del estado base. Se le llama HOMO al orbital ocupado de más alta energía, por sus siglas en inglés: Highest Occupied Molecular Orbital

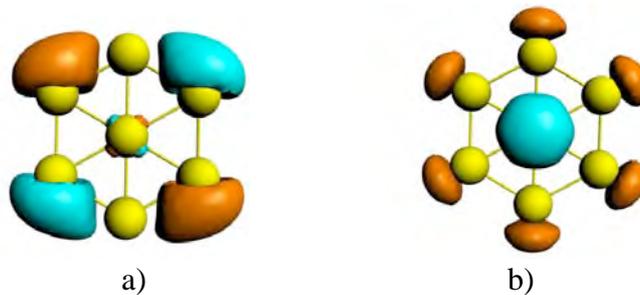


Figura 9.- Gráfica de los orbitales para el cúmulo hexagonal. a) HOMO b) LUMO

La energía del llamado “gap homo-lumo” o la diferencia de energía entre estos orbitales en ocasiones puede servir como una medida de la excitabilidad de la molécula, entre más pequeña sea la energía del gap más fácilmente puede ser excitada.

La expresión para obtener esta energía es simplemente: $E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}} = E_{\text{GAP}}$, con lo cual obtenemos un valor de: 0.63 eV.

Cúmulo C_s de Au_7 .

- Optimización de geometría

Para la optimización de geometría se utilizó una estructura construida con base en la publicada en el artículo de la referencia [5]. Esta estructura fue optimizada con el programa ADF. Los resultados se muestran a continuación.

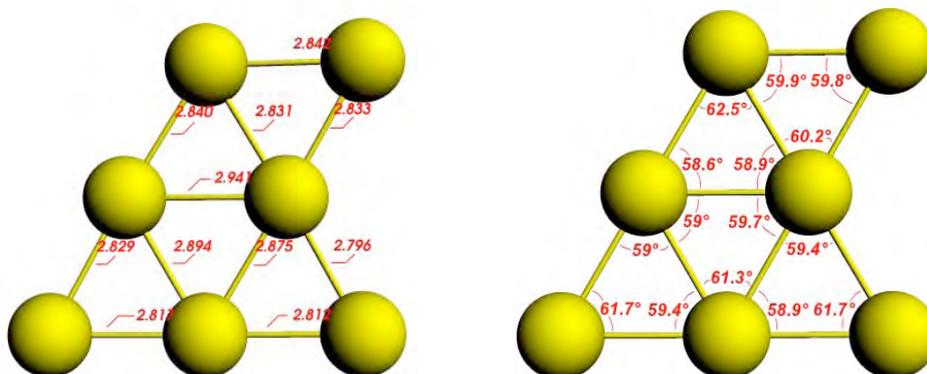


Figura 10.- Distancias y ángulos de la estructura optimizada de $Au_7 C_s$.

En este caso las distancias y ángulos variaron un poco entre sí, se perdió la simetría de las distancias en ésta estructura de menor energía. Sin embargo, las variaciones fueron pequeñas, la estructura mantiene su geometría original.

- Cálculo de la energía del estado base.

En el cálculo de la energía del estado base para este sistema se utilizó el potencial ADL, y una base DZ. Tomamos como referencia la energía del estado base del cúmulo hexagonal, sobre la cual el cúmulo C_s tuvo una energía de 0.256 eV. Por lo

² Se le llama LUMO al orbital desocupado de más baja energía, por sus siglas en inglés: Lowest Unoccupied Molecular Orbital.

que el cúmulo seleccionado para los modelos de estudio fue el hexagonal. Es importante señalar que la energía total de ambos sistemas fue negativa. Las imágenes de los orbitales HOMO y LUMO se muestran a continuación.



Figura 11.- Gráfica de los orbitales para el Cúmulo C_6 , a) HOMO b) LUMO.

En este caso nuestros resultados difieren de los obtenidos en el estudio [6], ya que ellos encontraron una energía menor para el cúmulo C_6 , por supuesto el cálculo difiere en que en el estudio [6] se utilizó una base DNP¹ y un potencial AGG. La energía del *gap homo-lumo* es de: 4.23 eV.

3.2.- Superficie de Rutilo (TiO_2).

3.2.1.- Cristal embebido.

El cálculo del cristal embebido se realizó tratando de estabilizar la estructura de rutilo, utilizando el sistema de cargas puntuales de manera que simularan el resto del cristal. En este caso sólo se realizaron los cálculos de obtención de la energía del estado base, ya que los cálculos de optimización de geometría que realiza ADF no toman en cuenta las cargas puntuales.

Se realizaron varios modelos de la superficie, así como del sistema de cargas, relajando los parámetros de red del cristal y siempre buscando el mínimo en la energía total del sistema; sin embargo, no se logró la convergencia del sistema de rutilo aislado. A pesar de esto, las estructuras modeladas sirvieron para construir el sistema oro-rutilo, del cual se hablará posteriormente, con el que sí se obtuvo una convergencia. Para la convergencia del sistema aislado se pueden proponer diferentes metodologías como la de Evjen (Ref. [12]) la cual no fue abordada en este trabajo.

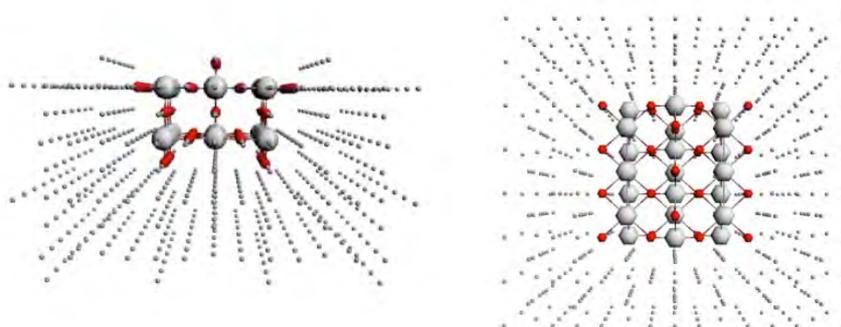


Figura 12.- Gráfica de la superficie de rutilo embebido en un sistema de cargas puntuales.

¹ Las funciones base DNP utilizan dos orbitales atómicos, con funciones polarizadas.

3.2.2 Cristal hidrogenado.

En la primera optimización de geometría la distancia de enlace no cambió mucho, como se observa en la figura 14. Ya que el cristal es simétrico sólo es necesario analizar las distancias no equivalentes (figura 13).

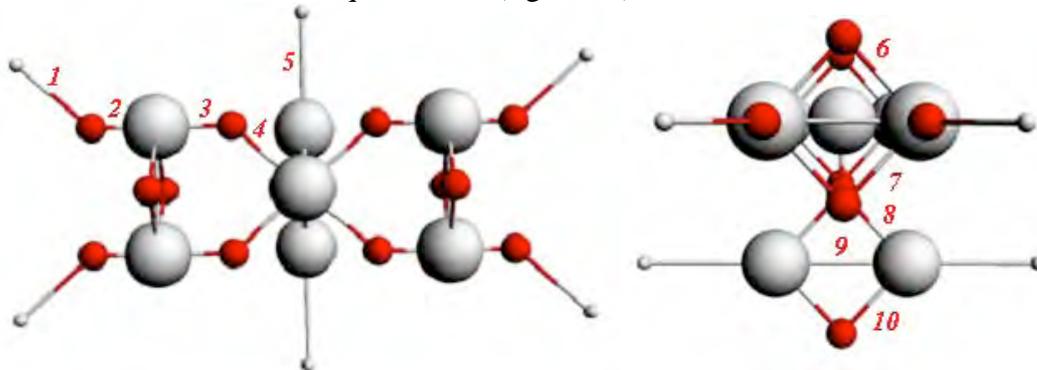


Figura 13. –Números asignados a las distancias de interés.

Como se mencionó anteriormente, la sección de la superficie utilizada se estabilizó mediante la hidrogenación del sistema.

En éste caso se realizó una optimización de geometría, la cual serviría como guía para construir un sistema de la superficie de rutilo estable, se realizaron dos optimizaciones de geometría, la segunda se realizó tomando como base la optimización de la primera. La geometría de la superficie de rutilo utilizado fue tomada de los estudios [1], [3] y [10]. Los parámetros de red utilizados fueron los experimentales.

Los hidrógenos fueron colocados en las posiciones de los átomos correspondientes dentro de la red cristalina.

A continuación se muestra la primera optimización de geometría de la estructura.

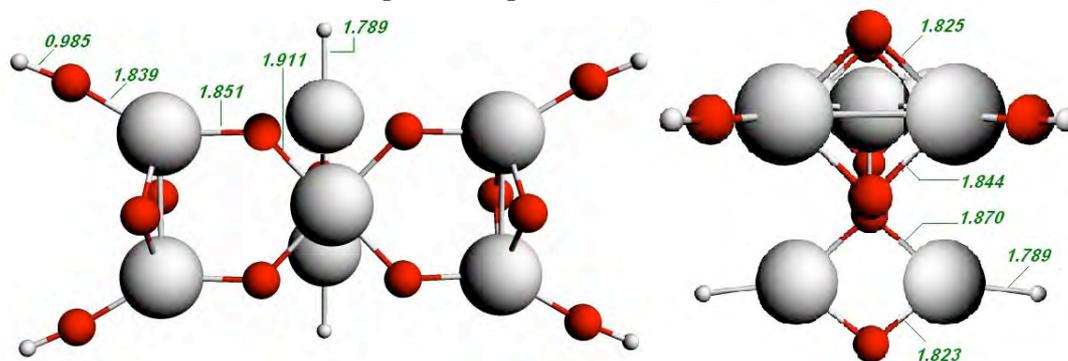


Figura 14.- Primera optimización de geometría del sistema utilizado.

En la tabla 2 se muestran las distancias ilustradas y en qué porcentaje cambiaron respecto a las distancias originales.

Distancia	Distancia original (en Å)	Distancia optimizada (en Å)	Cambio porcentual
1	2.27	0.99	230 %
2	1.50	1.84	23 %
3	1.75	1.85	6 %
4	2.20	1.91	15 %
5	2.96	1.79	65 %
6	2.20	1.83	20 %
7	2.20	1.84	19 %
8	2.20	1.87	17 %
9	2.96	2.78	6 %
10	2.20	1.82	20 %

Tabla 2.- Optimización de la superficie de rutilo hidrogenado.

Las posiciones de los oxígenos cerca del borde son las que presentan un mayor cambio. Esto se debe a que no se establecen condiciones de periodicidad cristalina en la frontera.

Al sistema optimizado se le aplicó nuevamente una optimización de geometría, debido a que la convergencia del sistema anterior fue lenta, y se llegó al máximo de iteraciones seleccionadas en el programa. Esto nos llevó a pensar que el sistema no tenía la geometría de mínima energía. Con la segunda optimización se obtuvieron los siguientes resultados.

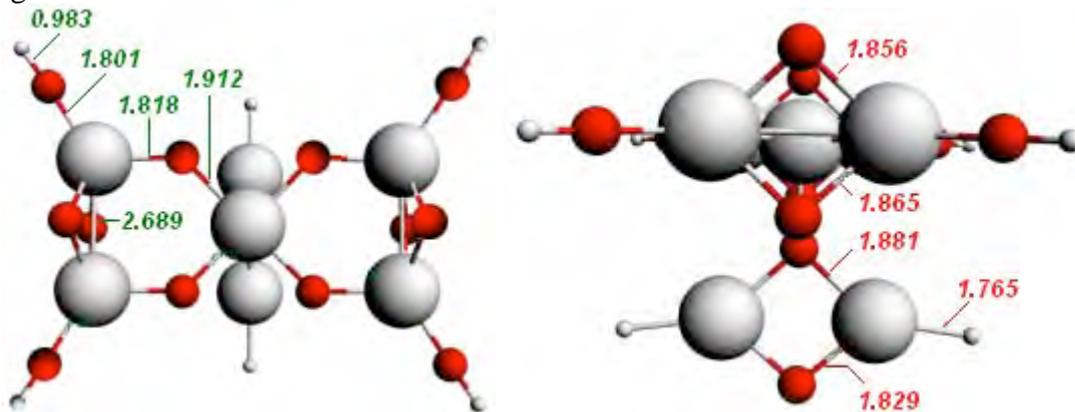


Figura 15.- Segunda optimización de geometría del sistema utilizado.

La deformación del sistema en este caso es mucho menor que en la optimización anterior. La posición de los oxígenos externos se vieron afectadas aún más por los efectos de borde ya mencionados. El resultado importante aquí es que la geometría del sistema se mantiene para una sección muy pequeña de la superficie, y los parámetros de red característicos de esta nueva geometría.

En la tabla 3 se muestran las distancias ilustradas y en qué porcentaje cambiaron respecto a las distancias optimizadas anteriormente.

Distancia	Distancia original (en Å)	Distancia optimizada (en Å)	Segunda optimización (en Å)	Cambio porcentual (respecto a la 1° optimización)
1	2.27	0.99	0.98	0.2 %
2	1.50	1.84	1.80	2 %
3	1.75	1.85	1.82	1 %
4	2.20	1.91	1.91	0.05 %
5	2.96	1.79	1.77	1.3 %
6	2.20	1.83	1.86	1.6 %
7	2.20	1.84	1.87	1.1 %
8	2.20	1.87	1.88	0.5 %
9	2.96	2.78	2.75	1.1 %
10	2.20	1.82	1.83	0.3 %

Tabla 3.- Segunda optimización de la superficie de rutilo hidrogenado, el cambio porcentual mostrado es con respecto a la optimización anterior.

Este estudio tuvo la finalidad principal de encontrar distancias características de red tales que sirvieran para generar un cristal de rutilo embebido en un sistema de cargas, de tal manera que el hecho de ser una sección del cristal no afecte la estabilidad del sistema.

4.- Sistema Au₇ “hexagonal” sobre la superficie de Rutilo (TiO₂).

En esta sección se analiza uno de los sistemas de principal interés para este trabajo; estudiamos la adsorción del Au₇ en el cristal de rutilo embebido en un sistema de cargas. Esto nos permitirá estudiar posteriormente la adsorción del CO en este sistema.

4.1.- Utilizando una superficie estequiométrica.

En este caso se procedió a generar el sistema rutilo – oro, embebido en un sistema de cargas. En la sección 3.2.1 se dijo que el sistema rutilo aislado embebido no resultó estable, sin embargo durante el estudio descrito en la sección 3.2.2 se encontró que un sistema de rutilo puede ser estabilizado por algún cúmulo, tal como se describe en el estudio de la referencia [1].

Tomando esto en cuenta, lo siguiente fue colocar nuestro cúmulo hexagonal de oro sobre la superficie de rutilo embebido en un sistema de cargas. Como era de esperarse, el cúmulo de oro mejoró notablemente las condiciones de estabilidad del sistema, aunque no fue completamente estable para todas las configuraciones entre el cúmulo y el cristal, por lo que la tarea era encontrar el mejor punto de adsorción para colocar al cúmulo, por lo cual se realizaron los dos modelos descritos a continuación.

- Cúmulo de Au₇ hexagonal sobre la superficie de rutilo embebido en un sistema de cargas, centrado sobre un átomo de titanio y paralelo a la superficie.

En este modelo el cúmulo de oro fue centrado sobre un titanio de la superficie, que mantenía sus bordes a una distancia relativamente simétrica de los bordes del cúmulo. El cúmulo de oro fue colocado de modo que el plano de simetría que pasaba por todos los átomos del mismo se mantuviera paralelo a la superficie de rutilo, dado que de esta forma la superficie de contacto es máxima. La ilustración de este sistema se muestra a continuación (figura 16).

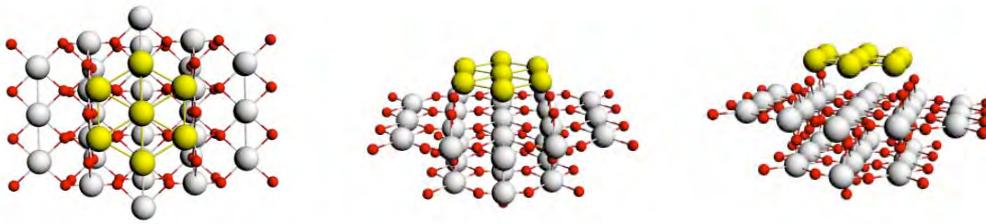


Figura 16.- Primer estructura del sistema Au₇ – Rutilo embebido.

Una vez armado el sistema se realizaron cálculos de la energía total del sistema para distintas distancias entre el cúmulo y la superficie. Las distancias a las que se hicieron los cálculos se tomaron entre los átomos centrales oro y titanio. Para este y los demás sistemas utilizamos el espín un medio por tener un número total impar de electrones. La energía total para cada distancia se reporta en la tabla 4, tomando como referencia la energía hallada para la distancia de 2.4 Å.

Distancia del átomo central del cúmulo de oro al átomo de titanio central (en Å)	Energía en el estado base del sistema (en eV)
2.4	0.00 *
2.45	1.69 *
2.5	4.79 *

Tabla 4.- Optimización del sistema Au₇ sobre un átomo de titanio, en rutilo embebido.

Los sistemas convergentes no cumplen con el principio de Aufbau, por lo que se les señaló con un asterisco.

Además de los cálculos reportados en la tabla 4 se realizaron otros cálculos de energía a distintas distancias, en los cuales el sistema no fue convergente. En la mayoría de los casos no hubo convergencia, y los sistemas convergentes no cumplieron con el principio de *Aufbau*¹ para los orbitales atómicos (por lo que se les señaló con un asterisco, en lo sucesivo el asterisco en las energías indica que el sistema no cumple con la regla de *Aufbau*), esto nos indica que no se alcanzó el estado de mínima energía. Se procedió a construir otro sistema de modo que el cúmulo de oro quedara centrado en un oxígeno. A continuación veremos éste sistema.

- Cúmulo de Au₇ sobre la superficie de rutilo embebido en un sistema de cargas, colocado sobre un átomo de oxígeno.

En este modelo el cúmulo de oro fue colocado sobre un oxígeno con coordinación² dos de la superficie. En este caso se utilizó una configuración de la superficie más compacta, que fuera lo suficientemente grande para contener al cúmulo, pero lo más pequeña posible, para disminuir el tiempo de cómputo. A este sistema se le agregaron cargas puntuales de forma análoga al sistema anterior. La ilustración de este sistema se muestra a continuación (figura 17).

¹ El principio de Aufbau contiene una serie de instrucciones relacionadas a la ubicación de electrones en los orbitales de un átomo. El modelo, formulado por el químico Niels Bohr, recibió el nombre de Aufbau del alemán *Aufbauprinzip*: principio de construcción

² La coordinación de un átomo en un cristal se refiere a la formación de ligaduras entre un átomo o Ion central y sus ligandos

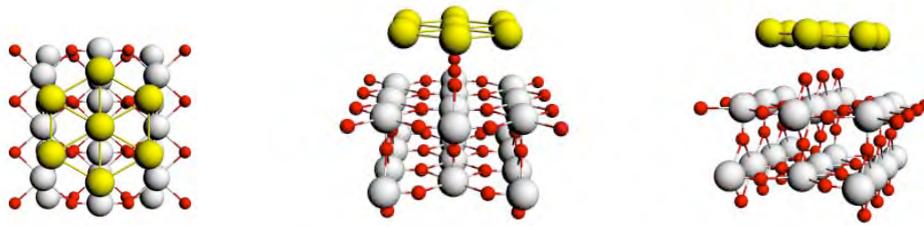
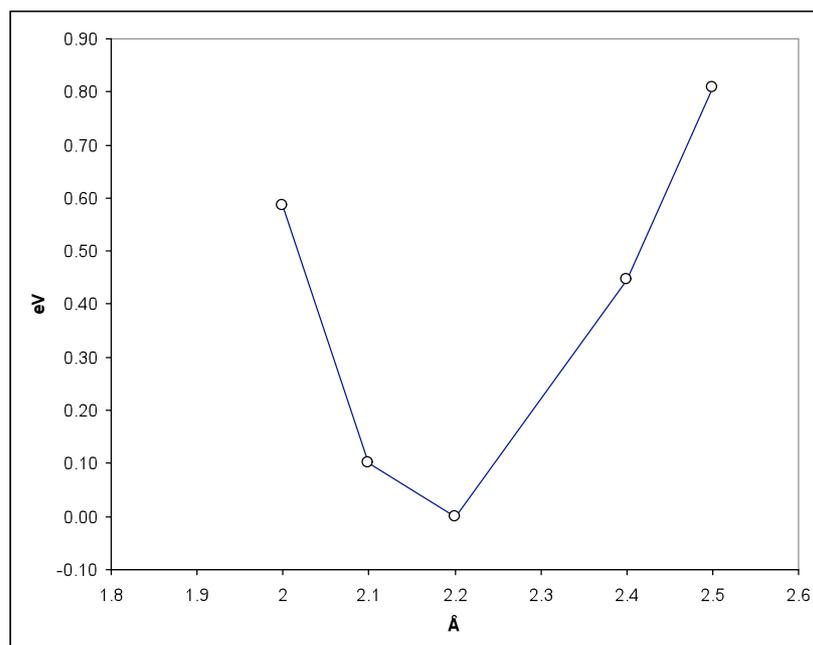


Figura 17.- Segunda estructura del sistema Au_7 – Rutilo embebido.

Nuevamente se realizó una optimización de la distancia. El sistema se comportó mejor con en esta estructura. Se obtuvo una convergencia para todas las distancias consideradas. Algo importante que señalar es que los sistemas estudiados a continuación cumplieron con el principio de *Aufbau* para los orbitales atómicos. A continuación podemos ver las energías obtenidas, correspondientes a las distancias señaladas, tomando como referencia el sistema de menor energía. Es importante aclarar que todas las energías obtenidas fueron negativas, lo cual es imprescindible ya que de otro modo no existiría una adsorción del cúmulo.

Distancia (en Å)	Energía (en eV)
2	0.58
2.1	0.10
2.2	0.00
2.4	0.45
2.5	0.81

Tabla 5.- Optimización del sistema Au_7 sobre un átomo de oxígeno, en rutilo embebido, las energías mostradas son con respecto a la menor, en este caso la correspondiente a la distancia de 2.2 Å.



Gráfica 1.- optimización del sistema Au_7 sobre un átomo de oxígeno, en rutilo embebido.

Como podemos ver la distancia de menor energía que se obtuvo fue de 2.2 Å, tomamos esta distancia para establecer la geometría del sistema de menor energía. Esta estructura será utilizada para el cálculo de la adsorción de la molécula de monóxido de carbono.

A continuación podemos ver los orbitales HOMO y LUMO para este sistema.



a) *Figura 18.- Gráfica de los orbitales. a) HOMO b) LUMO*

La energía del *gap homo-lumo* es de: 0.03 eV.

4.2.- Cúmulo de Au₇ “hexagonal” sobre la superficie de Rutilo (TiO₂), utilizando una superficie con vacancia de oxígeno.

Una vez encontrado el valor de la distancia, óptimo para la adsorción del cúmulo de oro, se realizó este cálculo utilizando una vacancia¹ de oxígeno. Esta vacancia se localizó en la posición del átomo central de oxígeno, en donde fue centrado el cúmulo (figura 19).

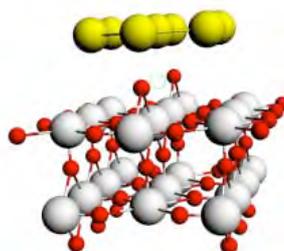


Figura 19.- Estructura del sistema Au₇ – Rutilo embebido, con una vacancia de oxígeno. El círculo verde muestra la localización del átomo removido

Se efectuó nuevamente la optimización de la distancia, haciendo los cálculos para encontrar la energía del estado base. Los resultados se muestran en la tabla 6.

¹ En el estudio de los cristales se le llama vacancia a algún defecto en la red cristalina, en este caso nos referimos a la ausencia de un oxígeno

Distancia (en Å)	Energía (en eV)
1.8	1.99 *
2	0.21 *
2.2	0.00 *
2.4	0.21 *

Tabla 6.- optimización del sistema Au₇ sobre oxígeno – rutilo embebido, la energía de referencia es la correspondiente a la distancia de 2.2 Å.

Como podemos ver la mínima energía se localiza nuevamente en el punto 2.2 Å. A pesar de haber obtenido sistemas convergentes en cada una de las distancias, los sistemas obtenidos no cumplieron con el principio de *Aufbau*, por lo que no corresponden al estado base del sistema. Por supuesto el hecho de que en este trabajo no se hayan incluido rotaciones o inclinaciones del cúmulo podría indicar que la geometría de mínima energía que cumpliera con el principio de *Aufbau* estuviera cerca del mínimo encontrado.

4.3.- Cúmulo de Au₇ optimizado, sobre la superficie de Rutilo (TiO₂).

Una vez que encontramos una estructura Au₇ – Rutilo estable, se realizó una optimización de geometría utilizando la estructura de mínima energía descrita en la sección 4.2.

En el primer sistema se realizó una optimización dejando fija la superficie de rutilo y permitiendo a los átomos de oro tomar la posición que minimizara la energía, sin embargo el cúmulo se fragmentó en dos pequeños cúmulos de tres y cuatro átomos respectivamente, por lo que se procedió a optimizar todos los átomos del sistema. Por supuesto se eliminaron las cargas puntuales ya que, como se había mencionado anteriormente, no es posible en ADF hacer este tipo de optimización y para estabilizar el sistema se hizo uso nuevamente de la hidrogenación. A continuación podemos ver la optimización del sistema mencionado.



Figura 20.- Estructura del sistema Au₇ – Rutilo, después de la Optimización de geometría.

Vemos que la estructura se deformó considerablemente, aún así la superficie mantuvo relativamente su geometría aunque muestra un arrugado apreciable (entre 0.1 y 0.5 Å).

En este caso lo que nos interesa es la estructura final del oro, ya que la utilizamos en la construcción de un nuevo sistema Au₇ – Rutilo, en el cual la superficie conservó su estructura original, pero sustituimos la estructura optimizada de Au₇ aislado por esta estructura de oro optimizada.

En el sistema mencionado anteriormente se realizó nuevamente una optimización de la distancia, entre el cúmulo optimizado y la superficie de rutilo. La distancia optimizada está entre el átomo central del cúmulo y el oxígeno central de la superficie. La variación de la distancia se hizo manteniendo el cúmulo rígido y trasladándolo en el eje Z. Se calculó la energía del estado base para cada una de las distancias (figura 21).

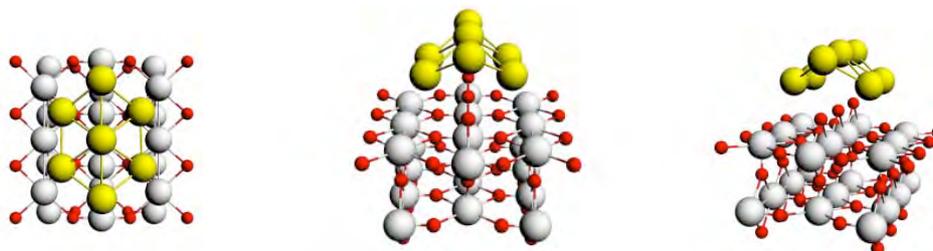
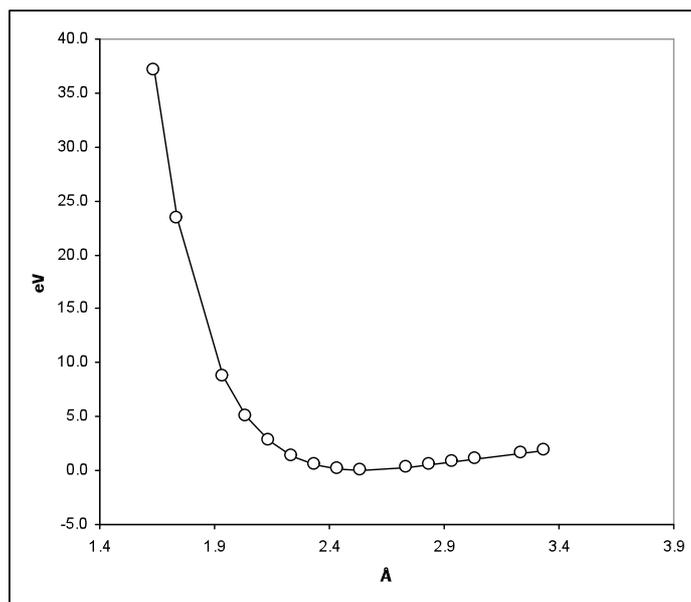


Figura 21.- Estructura del sistema Au₇ optimizado – Rutilo.

A continuación podemos ver los resultados de estos cálculos.

Distancia entre átomos centrales (en Å)	Energía (en eV)
1.64	37.14
1.74	23.41
1.94	8.74
2.04	5.06
2.14	2.77
2.24	1.32
2.34	0.55
2.44	0.15
2.54	0.00
2.74	0.24
2.84	0.49
2.94	0.77
3.04	1.05
3.24	1.63
3.34	1.89

Tabla 7.- Distancias a las que se calculó la energía del estado base, para la segunda posición, la energía de referencia es la correspondiente a la distancia de 2.539107 Å.



Gráfica 2.- Distancia contra energía del estado base, para la estructura Au₇ optimizado – Rutilo.

Podemos notar que la distancia óptima se alcanzó en la distancia de 2.54 Å. Las coordenadas del cúmulo de Au₇ se pueden encontrar en el apéndice 5 tabla 1.

A continuación podemos ver los orbitales HOMO y LUMO para este sistema.

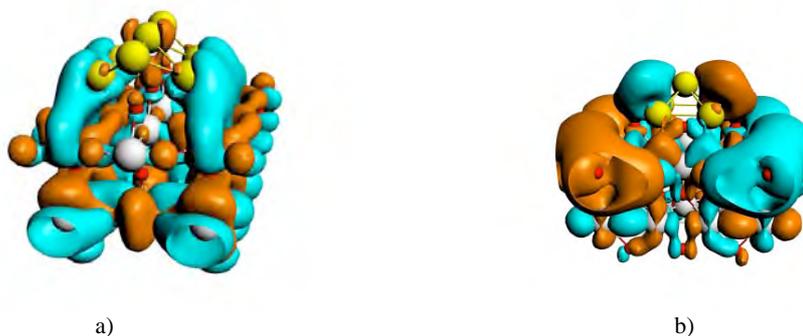


Figura 22.- Gráfica de los orbitales. a) HOMO b) LUMO.

La energía del *gap* *homo-lumo* para este sistema es de: 0.049 eV.

Esta estructura también será utilizada para el cálculo de la adsorción de la molécula de monóxido de carbono.

A modo de comparación podemos tabular los resultados correspondientes a las estructuras de menor energía;

Sistema	Energía total	Gap HOMO-LUMO	Distancia de adsorción
cúmulo Au ₇ + superficie 	0.0 eV	0.049 eV	2.2 Å
cúmulo Au ₇ optimizado + superficie 	0.45 eV	0.031 eV	2.54 Å

Tomando como base la energía del sistema que utiliza el cúmulo plano, vemos que la distancia correspondiente a la mínima energía es mayor, así como la energía del estado base, para el caso de la estructura optimizada. Tenemos entonces como sistema de menor energía al primero calculado. Lo cual podría implicar que es necesario tomar en cuenta la deformación en la superficie del rutilo para estabilizar esta configuración. Algo más que debemos considerar es que en este trabajo sólo nos ocupamos de optimizar la distancia del cúmulo a la superficie, dejando otros cambios en la geometría para un trabajo posterior (como podrían ser inclinaciones o rotaciones del cúmulo), esto podría implicar que los mínimos obtenidos fueran locales o relativos.

5.- Adsorción de CO en el Cúmulo de Au₇ sobre el cristal de Rutilo (TiO₂).

En esta sección analizaremos la adsorción del CO sobre el sistema Au₇ – rutilo, el objetivo fundamental del presente trabajo.

Antes de entrar en detalle de los cálculos hechos con CO y Au₇ sobre la superficie de rutilo, hablemos del cálculo realizado en la molécula de CO en fase gaseosa (aislada). La construcción de la molécula se realizó utilizando la distancia entre el carbono y el oxígeno reportada en la literatura, la cual es de 1.125 Å, la energía encontrada en este cálculo será utilizada a modo de comparación con el sistema CO – cúmulo de Au₇ – superficie de rutilo. A continuación podemos ver los orbitales HOMO – LUMO para el CO aislado.



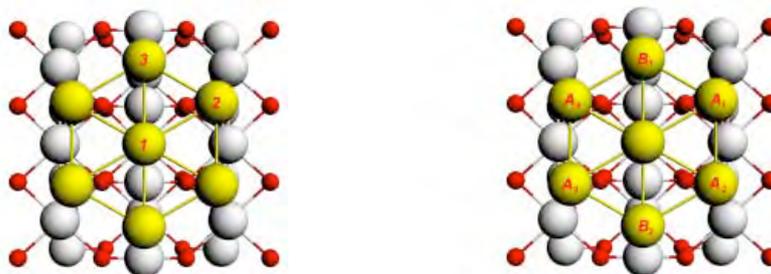
Figura 23.- Gráfica de los orbitales. a) HOMO b) LUMO.

En este caso el *gap homo-lumo* resulta de: 0.049 eV.

5.1.- Adsorción de CO en el Cúmulo de Au₇ plano sobre el cristal de Rutilo (TiO₂).

Utilizando la estructura descrita en la sección 3.3.1 se construyó un sistema CO - Au₇ – Rutilo, utilizando la estructura de mínima energía. Al igual que al sistema anterior, a este sistema se le añadió un sistema de cargas puntuales.

Tomando en cuenta la simetría del sistema existen tres lugares posibles diferentes para localizar la molécula de monóxido de carbono. Estos sitios se ilustran a continuación.



(a) (b)
Figura 24.- (a) Localización de la molécula de monóxido de carbono. Existen tres lugares posibles diferentes. (b) Ya que las posiciones A1, A2, A3, y A4 son simétricamente equivalentes entre sí, al igual que B1 y B2, se consideran sólo tres posiciones diferentes.

En este caso se optimizó la distancia de la molécula de monóxido de carbono al cúmulo de oro.

Se añadió la molécula de CO por el lado del átomo de carbono, ya que este último ha mostrado mayor estabilidad que aquellos enlazados por la molécula de oxígeno (véase la referencia [8])

En el caso de las posiciones número 1 y 3, los resultados, aunque convergentes, no cumplieron con el principio *Aufbau*. A continuación se muestran las distancias a las que se realizó el cálculo de la energía del estado base, y las ilustraciones correspondientes.

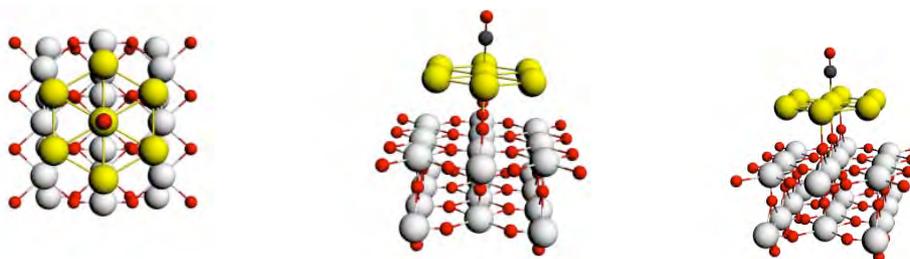


Figura 25.- Primera posición para la molécula de monóxido de carbono.

Distancia del Cúmulo al Monóxido de Carbono (en Å)	Energía (en eV)
1.8	167.69 *
2	0.09 *
2.3	0.20 *
2.4	0.00 *
2.5	0.35 *
2.6	0.32 *
2.7	0.38 *
2.8	0.44 *
2.9	0.49 *
3	0.50 *
3.1	0.52 *
3.2	0.32 *
3.5	0.38 *
4	0.72 *

Tabla 8.- Distancias a las que se calculó la energía del estado base, para la primera posición, la energía de referencia es la correspondiente a la distancia de 2.4 Å.

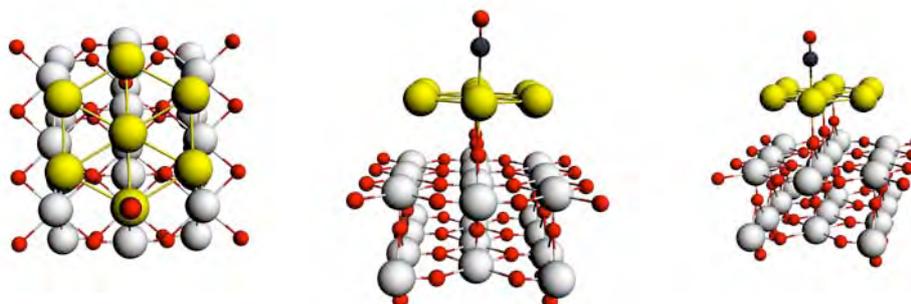


Figura 26.- Tercera posición para la molécula de monóxido de carbono.

Distancia del Cúmulo al Monóxido de Carbono (en Å)	Energía (en eV)
1.8	0.90 *
1.9	0.39 *
2	0.11 *
2.2	0.00 *
2.3	0.06 *
2.4	0.16 *

Tabla 9.- Distancias a las que se calculó la energía del estado base, para la tercera posición, la energía de referencia es la correspondiente a la distancia de 2.2 Å.

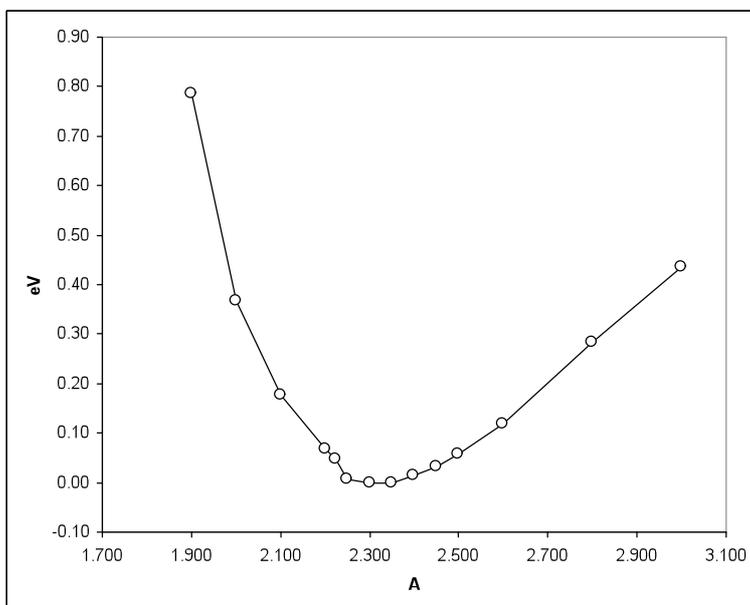
Sin embargo en la segunda posición además de que la convergencia fue mucho más rápida, todas las configuraciones electrónicas para las distancias calculadas cumplieron con el principio *Aufbau*. Los resultados se muestran a continuación.



Figura 27.- Segunda posición para la molécula de monóxido de carbono.

Distancia del Cúmulo al Monóxido de Carbono (en Å)	Energía (en eV)
1.900	0.78
2.000	0.37
2.100	0.18
2.200	0.07
2.225	0.05
2.250	0.01
2.300	0.00
2.350	0.00
2.400	0.01
2.450	0.03
2.500	0.06
2.600	0.12
2.800	0.28
3.000	0.43

Tabla 10.- Distancias a las que se calculó la energía del estado base, para la segunda posición. La energía de referencia es la correspondiente a la distancia de 2.3 Å.



Gráfica 3.- Distancia contra energía del estado base, para la segunda posición

Podemos notar que la distancia que minimiza la energía del estado base es de 2.2 Å. Las coordenadas del cúmulo de Au₇ y el CO se pueden encontrar en el apéndice 5 tabla 2.

Un dato que es de utilidad es la energía de adsorción, la cual está dada por la diferencia de energías; la del sistema en conjunto menos las energías de cada una de los elementos que lo constituyen, la del CO y el sistema Au₇ – rutilo, es decir:

$$E (\text{TiO}_2 + \text{Au}_7 + \text{CO}) - E (\text{TiO}_2 + \text{Au}_7) - E (\text{CO}) = E_{\text{AD}} \quad (23)$$

De donde obtenemos que la energía de adsorción es: - 1.15 eV, y para la energía del *gap homo-lumo* obtenemos: 0.0345 eV.

5.2.- Adsorción de CO en el Cúmulo de Au₇ optimizado sobre el cristal de Rutilo.

Utilizando la estructura descrita en la sección 4.1 se construyó un sistema CO - Au₇ optimizado – Rutilo, utilizando la estructura de mínima energía. Al igual que al sistema anterior, a este sistema se le añadió un sistema de cargas puntuales.

Nuevamente tomamos en cuenta la simetría del sistema, por lo que existen tres lugares diferentes para localizar la molécula de monóxido de carbono, mismos que se ilustran a continuación.

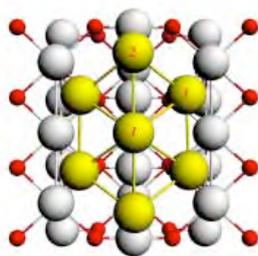


Figura 28.- (a) Localizaciones posibles para la molécula de monóxido de carbono

En este estudio encontramos que todas las localizaciones para la molécula de monóxido de carbono fueron convergentes, además de que casi todas cumplieron con el principio de *Aufbau*.

Empezaremos con la primera posición posible, la cual podemos ver en la figura 29.

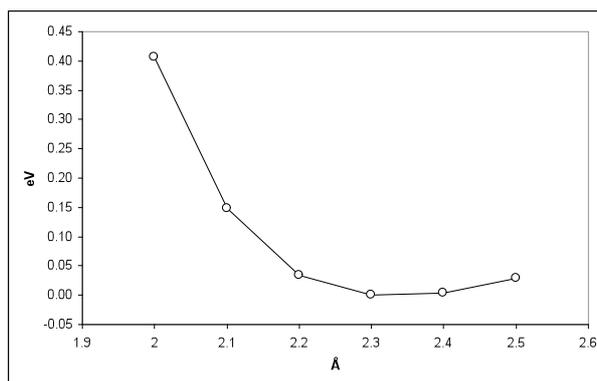


Figura 29.- Primera posición para la molécula de monóxido de carbono.

Este sistema tuvo un comportamiento adecuado, tomando en cuenta los demás sistemas modelados, en cuanto a la convergencia del sistema. Todas las distancias calculadas cumplieron con el principio de *Aufbau*. Los resultados se muestran a continuación.

Distancia del Cúmulo al Monóxido de Carbono (en Å)	Energía (en eV)
2	0.41
2.1	0.15
2.2	0.03
2.3	0.00
2.4	0.00
2.5	0.03

Tabla 11.- Distancias a las que se calculó la energía del estado base, la energía de referencia es la correspondiente a la distancia de 2.3 Å.



Gráfica 4.- Distancia contra energía del estado base, para la primera posición

Podemos notar que la distancia que minimiza la energía del estado base es de 2.3 Å. Comparándolo con el sistema utilizado en la sección 3.5, la distancia de mínima energía y la energía del estado base son mayores que las del sistema de la sección mencionada. En este caso podemos observar también que el C tiene una ligadura muy débil con el átomo de Au, ya que la diferencia de energía entre la mínima y las correspondientes a mayores distancias no es significativa, y a bajas temperaturas pudiera desorberse.

En este caso la energía de adsorción es de: - 1.022 eV. Para la energía del *gap homolumo* la energía correspondiente que se obtiene es de: 0.0494 eV.

Las coordenadas del cúmulo de Au₇ y el CO se pueden encontrar en el apéndice 5 tabla 3.

Ahora veremos el sistema correspondiente a la segunda posición, como puede verse en la figura 30.

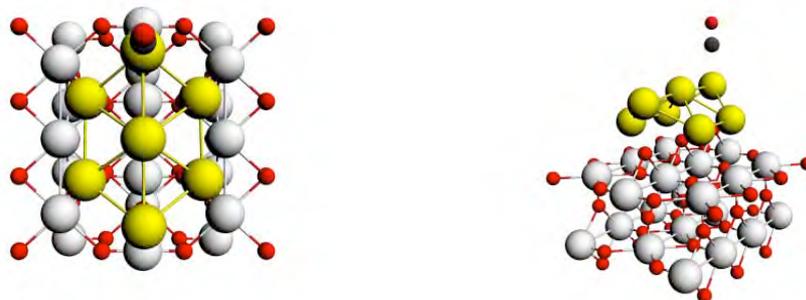


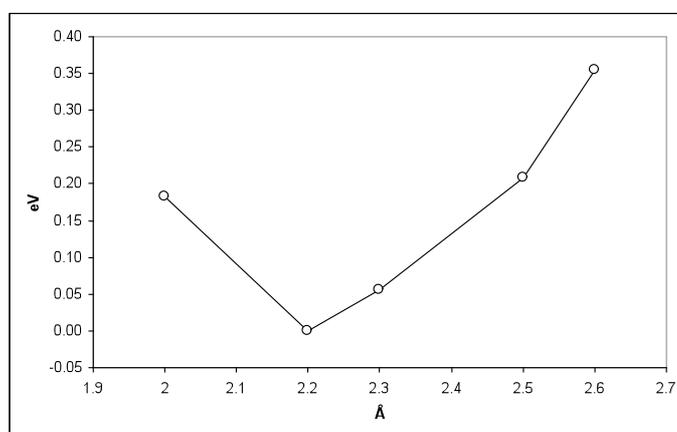
Figura 30.- Segunda posición para la molécula de monóxido de carbono.

Este sistema tuvo una convergencia no tan rápida como el sistema anterior; sin embargo, la adsorción de la molécula de monóxido de carbono fue exitosa en casi

todas las distancias propuestas. Las distancias calculadas cumplieron con el principio de *Aufbau*, a excepción de dos (señaladas con un asterisco), los resultados se muestran en la tabla 12.

Distancia del Cúmulo al Monóxido de Carbono (en Å)	Energía (en eV)
2	0.18
2.1*	0.09
2.2	0.00
2.3	0.06
2.4*	0.25
2.5	0.21
2.6	0.18

Tabla 12.- Distancias a las que se calculó la energía del estado base, la energía de referencia es la correspondiente a la distancia de 2.2 Å.



Gráfica 5.- Distancia contra energía del estado base, para la segunda posición

En este sistema la energía de adsorción obtenida es de: - 1.76 eV. Mientras que la energía del *gap homo-lumo* es de: 0.0524 eV.

Las coordenadas del cúmulo de Au₇ y el CO se pueden encontrar en el apéndice 5 tabla 4.

En el caso de la tercera posición la molécula no se utilizó de manera vertical, sino que se colocó en un ángulo igual al que forma la inclinación del cúmulo con respecto a la superficie de rutilo. Este ángulo fue de 49.27°. La ilustración correspondiente puede verse en la figura 31.

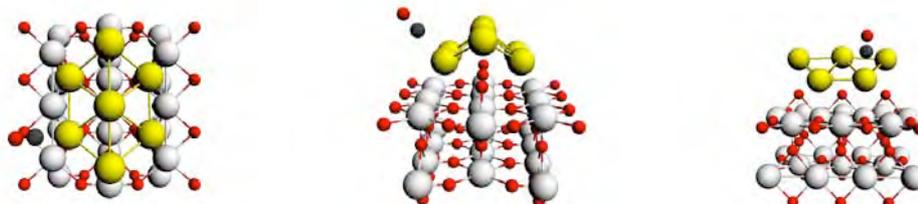


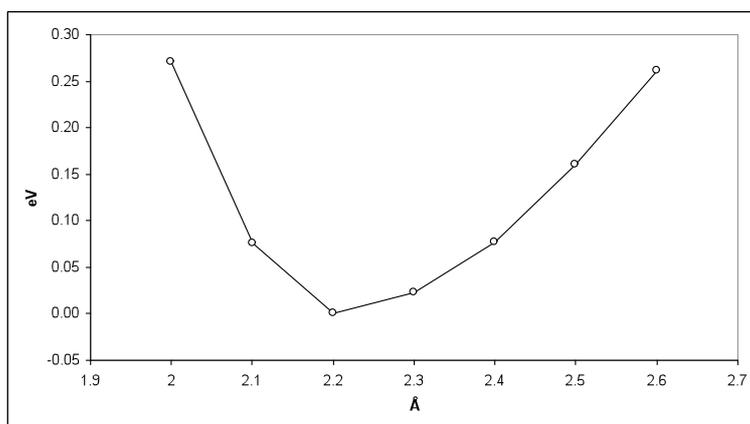
Figura 31.- Tercera posición para la molécula de monóxido de carbono.

La convergencia de este sistema se puede comparar con la del anterior, pero en este caso todas las posiciones propuestas cumplieron con el principio de *Aufbau*. Las

distancias de enlace se variaron manteniendo el ángulo de inclinación. Los resultados pueden verse en la tabla 13.

Distancia entre átomos (en Å)	Energía (en eV)
2	0.27
2.1	0.08
2.2	0.00
2.3	0.02
2.4	0.08
2.5	0.16
2.6	0.26

Tabla 13.- Distancias a las que se calculó la energía del estado base, la energía de referencia es la correspondiente a la distancia de 2.2 Å.



Gráfica 6.- Distancia contra energía del estado base, para la tercera posición

La energía de adsorción correspondiente para este sistema es: - 2.17 eV. Por otro lado la energía del *gap homo-lumo* resulta de: 0.0389 eV.

Las coordenadas del cúmulo de Au₇ y el CO se pueden encontrar en el apéndice 5 tabla 5. A modo de comparación podemos tabular los resultados correspondientes a las estructuras de menor energía;

Sistema	Energía total	Gap HOMO - LUMO	Distancia de adsorción	Energía de adsorción	Carga obtenida de la población de Mulliken
Au ₇ + TiO ₂ + CO 	0.57	0.035 eV	2.2 Å	-1.15 eV	C=0.3941 O=-0.2049
Au ₇ opt+ TiO ₂ + CO 1 ^a 	1.15	0.049 eV	2.3 Å	-1.02 eV	C=0.4098 O=-0.2094
Au ₇ opt+ TiO ₂ + CO 2 ^a 	0.41	1.757 eV	2.2 Å	-0.05 eV	C= 0.3949 O=-0.2055
Au ₇ opt+ TiO ₂ + CO 3 ^a 	0.00	0.039 eV	2.2 Å	-2.17 eV	C=0.4571 O=-0.1617

6.- Conclusiones.

Para los cúmulos de Au₇ aislados, corroboramos los resultados de estabilidad ya obtenidos previamente en otros estudios (referencias [6], [7]). Los valores de la energía difirieron de los obtenidos en el estudio [6], ya que ellos encontraron una energía menor para el cúmulo C_s, por supuesto el cálculo no es el mismo en que en este estudio, ya que en él se utilizó una base DNP y un potencial AGG, mientras que en el presente estudio se utilizó una base ADL y un potencial DZ (con el espín más bajo, un medio).

En el sistema Au₇-TiO₂ obtuvimos estabilidad en el sistema. El principal lugar de adsorción del Au₇ fueron los átomos de oxígeno de coordinación dos, estos lugares de adsorción fueron notablemente más estables que en el caso en el que se utilizaron átomos de titanio. Hay que precisar que cabe la posibilidad de que los mínimos sean relativos, dado que no se realizó una variación de la inclinación o de la orientación del cúmulo.

La diferencia de energías en el estado base entre los sistemas Au₇-TiO₂ y Au₇ optimizado-TiO₂ es de 0.46 eV, teniendo al cúmulo plano como el de menor energía.

La simulación del sistema CO - Au₇ - TiO₂, el cual se construyó a partir de los sistemas anteriores añadiendo la molécula de CO, mostró que la distancia que minimiza la energía del estado base es de alrededor de 2.2 Å, esta permanece casi constante en los diversos sistemas propuestos. Para las energías de adsorción, los anclajes más fuertes, y donde se obtuvo un mínimo más claro, fueron en la segunda y tercera posición del sistema CO - Au₇ optimizado - TiO₂.

A modo de comparación podemos citar los resultados obtenidos en otras investigaciones. En el estudio de las referencias [16] y [17], los autores encontraron una energía de adsorción para la molécula de Au₇ ionizada en estado gaseoso de 1.09 eV, y de 1.07 eV respectivamente. Por lo que podemos decir que tendremos una mejor adsorción en el cúmulo soportado.

Los resultados obtenidos en este trabajo nos indican que podría ser factible utilizar el Au₇ soportado por TiO₂ como catalizador en la reacción necesaria para oxidar el CO, dado que la adsorción es favorable.

Particularmente se recomendaría para un estudio posterior el estudio de la catálisis con el sistema CO - Au₇ optimizado - TiO₂, utilizando la segunda posición, dado que a pesar de que en la tercera posición se obtuvo un anclaje más fuerte, la molécula debe poder escapar del sistema una vez realizada la oxidación. También debo señalar que la posibilidad de hacer una optimización de geometría, del cúmulo de Au₇ y del sistema CO - Au₇ sobre la superficie de TiO₂, utilizando el sistema de cargas puntuales, mejoraría los resultados.

Referencias.

- [1] *Ab initio study of water adsorption on TiO₂ (110): molecular adsorption versus dissociative chemisorption.* Eugene V. Stefanovich y Thanh N. Truong, Chemical Physics Letters, 299, 623–629, 1999.
- [2] *Density functional study of the interaction between small Au clusters, Au_n (n = 1-7) and the rutile TiO₂ surface. i. adsorption on the stoichiometric surface.* Steeve Chrétien y Horia Metiu, the Journal of Chemical Physics, 127, 084704, 2007.
- [3] *Coadsorption of Gold with Hydrogen or Potassium on TiO₂ (110) Surface.* Sébastien Fernandez, Alexis Markovits, Christian Minot, the Journal of Chemical Physics C, 112, 14010–14014, 2008.
- [4] *Size dependence of the structures and energetic and electronic properties of gold clusters.* Xi-Bo Li, Hong-Yan Wang, Xiang-Dong Yang, Zhen-He Zhu, y Yong-Jian Tang. The Journal of Chemical Physics, 126, 084505, 2007.
- [5] *Structures of neutral Au₇, Au₁₉, and Au₂₀ Clusters in the Gas Phase.* Phillip Gruene, David M. Rayner, Britta Redlich, Alexander F. G. van der Meer, Jonathan T. Lyon, Gerard Meijer, y André Fielike. Science, 321, 1161166, 2008.
- [6] *Structural and electronic properties of stable Au_n (n = 2-13) clusters: A density functional study.* Ajanta Deka, Ramesh C. Deka. Journal of Molecular Structure; THEOCHEM, 870, 83–93, 2008.
- [7] *Unbiased Determination of Structural and Electronic Properties of Gold Clusters with up to 58 Atoms.* Yi Dong y Michael Springborg, the Journal of Physical Chemistry C, 111, 12528-12535, 2007.
- [8] *Estructura Electrónica de Cúmulos de Oro y su Interacción con Monóxido de Carbono.* Anette Irlanda Rojano Rosales. Trabajo de tesis, Facultad de Ciencias UNAM, 2007.
- [9] *Interaction of O₂ with Gold Clusters: Molecular and Dissociative adsorption.* Bokwon Yoon, Hannu Häkkinen, y Uzi Landman. The Journal of Physical Chemistry, 107, 4066-4071, 2003.
- [10] *Density functional study of the CO oxidation on a doped rutile. TiO₂ (110): effect of ionic Au in catalysis.* Steeve Chrétien y Horia Metiu, Catalysis Letters, 107, 2006.
- [11] *Efectos aureofilicos en compuestos de coordinación.* Jesús Muñoz Soria. Trabajo de tesis, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, 2008.

- [12] *Structural and Electronic Properties of Au and Au₂ on an MgO(100) Surface: A DFT Cluster Embedding Approach*. Reyna Caballero, Carlos Quintanar, Andreas M. Köster, Shiv N. Khanna y J. Ulises Reveles. The Journal of Physical Chemistry C, 112, 14919–14928, 2008.
- [13] *The effect of potassium on the adsorption of gold on the TiO₂(110)-1 × 1 surface*. Pingo Mutombo, Anna Maria Kiss, Andras Berko, y Vladimir Chab. Nanotechnology, 17, 205428, 2006.
- [14] *Bulk fragment and tubelike structures of Au_N, N=2-26*. Wei Fa, Chuanfu Luo, y Jinming Dong. Physical Review B, 72, 205428, 2005.
- [15] *ADF User's Guide. Scientific Computing & Modelling* NV Vrije Universiteit, Theoretical Chemistry De Boelelaan 1083; 1081 HV Amsterdam; The Netherlands
- [16] *Saturated adsorption of CO and coadsorption of CO and O₂ on Au_n (N = 2-7) clusters*. D. W. Yuan y Zhi Zeng. The journal of chemical physics. 120, 6574, 2004.
- [17] *Binding energies of CO on gold cluster cations Au_n⁺ (n = 1 - 65): A radiative association kinetics study*. Marco Neumaier, Florian Weigned, Oliver Hampe, Manfred Kappes. The journal of chemical physics, 122, 104702, 2005.
- [18] *A Bird's-Eye View of Density-Functional Theory*. Klaus Capelle, arXiv:cond-mat/0211443v5, 2006

Apéndice 1. Características generales del dióxido de titanio.

Dióxido de Titanio	
Nombre según IUPAC ¹	Dióxido de titanio Óxido de titanio (IV)
Otros nombres	Titania, Rutilo, Anatasa, Brookita
<i>Identificadores</i>	
Número CAS ²	13463-67-7
Número RTECS ³	XR2775000
<i>Propiedades</i>	
Formula Molecular	TiO ₂
Masa Molar	79.87 g/mol
Apariencia	Sólido, Blanco
Densidad	4.23 g/cm ³
Punto de fusión	1870 °C
Punto de ebullición	2972 °C
Solubilidad en el agua	Insoluble
<i>Riesgos</i>	
MSDS ⁴	ICSC 0338
Punto de ignición	No flamable
<i>Compuestos relacionados</i>	
Otros cationes	Dióxido de zirconio Dióxido de Hafnio
Óxidos de titanio relacionados	Óxido de titanio (II) Óxido de titanio (III)
Compuestos relacionados	Acido titánico
<i>Estructura en fase rutilo</i>	
Tipo de estructura cristalina	Tetragonal
Parámetros de red	a = 4.592 Å , b = 2.959 Å

Apéndice 2. Teoremas HK

-Primer teorema

En lugar de N y $v(r)$, el primer teorema HK garantiza el uso de la densidad electrónica $\rho(r)$ como una variable básica. El teorema establece lo siguiente:

El potencial externo v_r se determina por la densidad electrónica ρ_r , salvo por una constante aditiva. Ya que ρ determina el número de electrones, entonces también determina la función de onda del estado base ψ y el resto de las propiedades electrónicas del sistema.

¹ IUPAC, de sus siglas en inglés: *International Union of Pure and Applied Chemistry nomenclature*, es un sistema internacional de descripción y nombrado de compuestos químicos, así como de cuestiones relacionadas con la química en general.

² Números CAS, de sus siglas en inglés *Chemical Abstracts Services*, es un sistema de identificadores para elementos químicos.

³ RTECS, de sus siglas en inglés *Registry of Toxic Effects of Chemical Substances*, es una base de datos que contiene la información de toxicidad de gran variedad de elementos químicos.

⁴ MSDS, de sus siglas en inglés *Material Safety Data Sheet*, es una forma que contiene las propiedades referentes a una sustancia en particular

Entonces ρ determina N y v , y por lo tanto todas las propiedades del estado base; la energía cinética $T[\rho]$, la energía potencial $V[\rho]$ y la energía total $E_v[\rho]$ se relacionan entonces de la siguiente manera:

$$E_v[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] = \int \rho(r)v(r) dr + F_{HK}[\rho] \quad (24)$$

Donde V_{ne} y V_{ee} son los potenciales núcleo-electrón y electrón-electrón, respectivamente. $F_{HK} = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$, es el funcional de Hohenberg-Kohn. V_{ee} se puede escribir como sigue:

$$V_{ee} = J[\rho] + \text{término no clásico} \quad (25)$$

Donde $J[\rho]$ es el término clásico de repulsión. El término no clásico es la mayor parte de la energía de intercambio y correlación¹.

-Segundo teorema

Para una función de prueba $\rho^*(r)$ tal que $\rho^* \geq 0$ y que $\rho^*(n) dr = N$, tendremos que

$$E_0 \leq E_v[\rho^*] \quad (26)$$

Donde $E_v[\rho^*]$ es el funcional de energía aplicado a la función de prueba ρ^* . El funcional $F_{HK}[\rho]$ se define independientemente del potencial externo $v(r)$; esto significa que $F_{HK}[\rho]$ es un funcional universal de $\rho(r)$. Una vez que tenemos la forma explícita (aproximada o exacta) para F , es posible aplicar este método a cualquier sistema.

Apéndice 3. La teoría TDFS.

La teoría TDF tiene como una mejor aproximación a la TDFS o TDF-Spin, que no solamente toma en cuenta la densidad electrónica sino también el espín de los electrones en cuestión. A grandes rasgos se utilizan dos densidades electrónicas, $n_\uparrow(r)$ y $n_\downarrow(r)$, esta formulación de TDF utiliza una densidad para cada espín. Básicamente la relación con la densidad utilizada hasta ahora y con la magnetización de espín sería la siguiente:

$$\begin{aligned} n(r) &= n_\uparrow(r) + n_\downarrow(r) \\ m(r) &= \mu_0(n_\uparrow(r) - n_\downarrow(r)) \end{aligned} \quad (27)$$

En donde $\mu_0 = q\hbar/2mc$, es el magnetón de Bohr. El teorema de Hohenberg-Kohn, en el caso de TDFS, establece que en presencia de un campo $B(r)$, que se acople sólo al espín electrónico (mediante el término de Zeeman $\int d^3r m(r)B(r)$, la función de onda en el estado base, y todos los observables para el estado base son funcionales únicos de n y m , o equivalentemente de n_\uparrow y n_\downarrow . prácticamente toda la teoría formulada hasta ahora

¹ Intercambio y correlación

Estas corresponden a la interacción cuántica entre electrones, la primera debido al principio de exclusión de Pauli entre electrones del mismo espín y el segundo debido a la parte cuántica de la repulsión coulombiana.

puede ser reformulada añadiendo los subíndices de espín. Sin embargo para la energía de intercambio tenemos:

$$E_x^{TDFS}[n_\uparrow, n_\downarrow] = 1/2 (E_x^{TDF}[2n_\uparrow] + E_x^{TDF}[2n_\downarrow]) \quad (28)$$

Con esta relación podemos encontrar una expresión para E_x en TDFS dada la expresión en TDF. Los funcionales ADL y AGG satisfacen también esta relación.

Las ecuaciones de Kohn – Sham para la TDFS son:

$$\left[\frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v_{s\sigma}(r) \right] \varphi_{i\sigma}(r) = \varepsilon_{i\sigma} \varphi_{i\sigma}(r) \quad (29)$$

En donde $v_{s\sigma}(r) = v_\sigma(r) + v_H(r) + v_{xc,\sigma}(r)$. En presencia de un campo magnético externo:

$$v_\sigma(r) = v(r) - \sigma \mu_0 B \quad (30)$$

Donde $\sigma = \pm 1$. Entonces;

$$v_{xc,\sigma}(r) = \frac{\partial E_{xc}^{TDFS}[n_\uparrow, n_\downarrow]}{\partial n_\sigma(r)} \quad (31)$$

En la presencia de un campo magnético interno B_{xc} tendríamos: $v_{xc,\downarrow} - v_{xc,\uparrow} = \mu_0 B_{xc}$. El cual es el origen de del ferromagnetismo en los metales de transición.

TDFS es por mucho la formulación más utilizada de TDF, en el caso de aplicaciones prácticas.

Apéndice 4. Principio variacional.

El principio variacional se representa en términos del cálculo de variaciones. Según el Físico Cornelius Lanczos, toda ley física que pueda ser expresada como un principio variacional, se describe como una expresión que es autoadjunta. Estas expresiones son llamadas también Hermitianas. Dicha expresión describe un invariante ante transformaciones Hermitianas.

En mecánica cuántica se puede resumir como sigue. Supongamos que se tiene un sistema para el cual se conocen todos los parámetros de los que depende, es decir se conoce su Hamiltoniano H . En el caso en el que no se pueda resolver la ecuación de Schrödinger para encontrar la función de onda en el estado base, puede intentarse utilizar otra función normalizada cualquiera, digamos φ , entonces el valor esperado de la función de prueba será mayor o igual al valor de la verdadera función de onda en el estado base. Es decir:

$$E_{base} \leq \langle \varphi | H | \varphi \rangle \quad (32)$$

Esto se cumple para cualquier función de prueba φ , lo cual resulta obvio tomando en cuenta la definición de estado base de una función.

Apéndice 5. Coordenadas de los sistemas utilizados.

En este apéndice se muestran las coordenadas de los sistemas estudiados. Las unidades en que se describen dichas coordenadas son dadas en Angstroms.

Átomo	Coordenada X	Coordenada Y	Coordenada Z
Au	-2.03	1.44	1.00
Au	-0.02	2.94	2.40
Au	2.02	1.45	1.02
Au	2.10	-1.44	1.08
Au	0.02	-2.93	2.40
Au	-2.07	-1.46	1.05
Au	0.00	0.00	2.54

Tabla 1.- Coordenadas del sistema Au₇ optimizado - rutilo, colocado sobre oxígeno.

Átomo	Coordenada X	Coordenada Y	Coordenada Z
Au	-2.49	1.44	2.20
Au	0.00	2.88	2.20
Au	2.49	1.44	2.20
Au	2.49	-1.44	2.20
Au	0.00	-2.88	2.20
Au	-2.49	-1.44	2.20
Au	0.00	0.00	2.20
C	2.49	-1.44	4.40
O	2.49	-1.44	5.53

Tabla 2.- Coordenadas del sistema CO - Au₇ - rutilo.

Átomo	Coordenada X	Coordenada Y	Coordenada Z
Au	-2.03	1.44	1.00
Au	-0.02	2.94	2.40
Au	2.02	1.45	1.02
Au	2.10	-1.44	1.08
Au	0.02	-2.93	2.40
Au	-2.07	-1.46	1.05
Au	0.00	0.00	2.54
C	0.00	0.00	4.85
O	0.00	0.00	5.98

Tabla 3.- Coordenadas del sistema CO - Au₇ optimizado - rutilo, primera posición.

Átomo	Coordenada X	Coordenada Y	Coordenada Z
Au	-2.03	1.44	1.00
Au	-0.02	2.94	2.40
Au	2.02	1.45	1.02
Au	2.10	-1.44	1.08
Au	0.02	-2.93	2.40
Au	-2.07	-1.46	1.05
Au	0.00	0.00	2.54
C	-0.02	2.94	4.60
O	-0.02	2.94	5.73

Tabla 4.- Coordenadas del sistema CO - Au₇ optimizado - rutilo, segunda posición.

Átomo	Coordenada X	Coordenada Y	Coordenada Z
Au	-2.03	1.44	1.00
Au	-0.02	2.94	2.40
Au	2.02	1.45	1.02
Au	2.10	-1.44	1.08
Au	0.02	-2.93	2.40
Au	-2.07	-1.46	1.05
Au	0.00	0.00	2.54
C	-3.51	-1.46	2.72
O	-4.24	-1.46	3.57

Tabla 5.- Coordenadas del sistema CO - Au₇ optimizado - rutilo, tercera posición.