



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**ESTUDIO TEÓRICO DE LOS SISTEMAS: MONTMORILLONITA CON  $\text{Cu}^+$  Y  
CON  $\text{Au}_n$  COMO CATALIZADORES EN LA OXIDACIÓN DE MONÓXIDO DE  
CARBONO**

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE DOCTORA EN CIENCIAS

PRESENTA:

M. C. CLAUDIA BRIONES JURADO

TUTOR: DR. PABLO DE LA MORA Y PALOMAR ASKINASY  
FACULTAD DE CIENCIAS

MÉXICO, D. F. JUNIO DEL 2014.



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco profundamente

a la Universidad Nacional Autónoma de México

a mi tutor Dr. Pablo de la Mora y Palomar Askinasy

a mi Comité Tutor Dr. Juan Manuel Aceves Hernández y Dr. Miguel Francisco Castro Martínez por sus aportaciones y revisiones en cada evaluación semestral

a CONACyT por la beca (No. Registro 191596)

a los sinodales Dr. Armando Cabrera Ortíz, Dr. Miguel Francisco Castro Martínez, Dr. Ricardo Gaitán Lozano, Dr. Jose Manuel Martínez Magadán y Dr. Gustavo Tavizón Alvarado por su revisión y comentarios que enriquecieron este trabajo

y a todos los que de manera indirecta contribuyeron en esta tesis.

Un agradecimiento muy especial a la Dra. Esther Agacino Valdés, quien junto con el Dr. Pablo de la Mora, fue una guía para mí en el desarrollo del trabajo de tesis. Creo que los tres hicimos un buen equipo de trabajo.

*“The principles of physics, as far as I can see,  
do not speak against the possibility  
of manoeuvring things atom by atom”*

Richard Feynman (1959) in the lecture  
“There’s plenty of room at the bottom”

Este trabajo se realizó en la Facultad de Ciencias, UNAM y parte de los resultados se publicaron y presentaron en:

C. Briones-Jurado, P. de la Mora and E. Agacino-Valdés, "*Density functional theory study of Au<sub>n</sub> (n=1-5) clusters supported on montmorillonite*", Int. J. Quantum Chem. 2012, 112, 3646.

Estudio teórico del oro soportado en montmorillonita. XXV Congreso de Químicos Teóricos de Expresión Latina del 18 al 22 de septiembre de 2009 en San Andrés, Colombia.

## CONTENIDO

<b>ABSTRACT</b> .....	1
<b>RESUMEN</b> .....	2
<b>CAPÍTULO 1. CATALIZADORES Y CONTAMINACIÓN DEL AIRE</b> .....	3
<b>CAPÍTULO 2. MONTMORILLONITA Y TEORÍA DE LOS FUNCIONALES DE LA DENSIDAD</b> .....	13
<b>CAPÍTULO 3. OXIDACIÓN DE CO EN EL SISTEMA CATALÍTICO Cu-MMT</b> .....	26
<b>CAPÍTULO 4. CÚMULOS DE ORO Au<sub>n</sub> (n=1-5) SOPORTADOS EN MONTMORILLONITA</b> .....	34
<b>CAPÍTULO 5. OXIDACIÓN DE CO EN Au<sub>4</sub>-MMT Y Au<sub>5</sub>-MMT</b> .....	49
<b>CONCLUSIONES</b> .....	56
<b>REFERENCIAS</b> .....	60

## ABSTRACT

Fossil fuels are by far the most common source of energy used by humans, but their partial oxidation produces a gas mixture containing CO, which is a toxic pollutant found indoors and outdoors. In the last two decades of the 20<sup>th</sup> century, automobiles were equipped with catalytic converter and as a result, the CO levels were lowered. Catalytic converters consist of a ceramic structure coated with metal catalyst, usually platinum, rhodium and palladium and many efforts have been made in order to improve the performance of these systems. The discovery of catalytic activity by gold nanoparticles in the CO oxidation at room temperature resulted in the design of catalytic converters and gas masks with certain success. Gold nanoparticles are supported on a variety of oxides and also on zeolites and montmorillonite, which are environmental friendly materials.

In this work,  $\text{Cu}^+$  and  $\text{Au}_n$  ( $n=1-5$ ) clusters supported on montmorillonite are studied using the Density Functional Theory and also CO oxidation is performed on these catalytic systems. The gold nucleation on montmorillonite was carried out with the Full Potential Linearized Augmented Plane Wave method as implemented in the WIEN2k package. The optimized structures, interaction energies and band structure were obtained for the  $\text{Au}_n$ -montmorillonite systems. The CO oxidation on the catalytic systems Cu-MMT and  $\text{Au}_n$ -MMT were performed with a molecular model using the ADF package and the charge transfer and the reaction potential energy profile was analyzed. Parts of this thesis have been published in:

C. Briones-Jurado, P. de la Mora and E. Agacino-Valdés, “*Density functional theory study of  $\text{Au}_n$  ( $n=1-5$ ) clusters supported on montmorillonite*”, Int. J. Quantum Chem. 2012, 112, 3646.

## RESUMEN

Los combustibles fósiles constituyen la principal fuente de energía en las actividades del ser humano, sin embargo se lleva a cabo de manera incompleta y se produce una mezcla de gases que contiene CO, que es un gas tóxico y puede estar presente en espacios abiertos y cerrados. Los convertidores catalíticos implementados en los autos a finales del siglo pasado han ayudado a abatir los niveles de los gases contaminantes. En su gran mayoría estos dispositivos están basados en platino, rodio y paladio soportados en alúmina, pero estos sistemas se pueden mejorar desde el punto de vista económico y de funcionamiento. En este sentido, desde que se reportó que las nanopartículas de oro soportadas pueden catalizar la oxidación de CO a temperatura ambiente, se ha trabajado para aplicar este descubrimiento en convertidores catalíticos y máscaras de gases con cierto éxito. Las nanopartículas de oro se han soportado en varios óxidos y también en zeolitas y minerales arcillosos, siendo éstos últimos, materiales más amigables con el medio ambiente.

En este trabajo se presentan los resultados del estudio teórico con la teoría de los funcionales de la densidad, de la interacción de  $\text{Cu}^+$  y cúmulos de oro  $\text{Au}_n$  ( $n=1-5$ ) con montmorillonita, un mineral arcilloso que tiene diversas aplicaciones por sus propiedades fisicoquímicas. Además se estudia la oxidación de CO sobre estos sistemas catalíticos. La nucleación del oro sobre la montmorillonita se llevó a cabo utilizando el método de ondas planas aumentadas y linealizadas con potencial completo (FP-LAPW) como se encuentra implementado en el paquete WIEN2k. Con esto se pudo obtener la estructura de los sistemas  $\text{Au}_n\text{-MMT}$ , así como las energías de interacción y su densidad de estados. La oxidación de CO en los sistemas catalíticos Cu-MMT y Au-MMT se estudió con el método de cúmulo, y usando también la teoría de los funcionales de la densidad con el paquete ADF, el cual incluye explícitamente efectos relativista. Se obtuvieron los orbitales frontera de los sistemas catalíticos y un perfil de energía potencial de las reacciones de oxidación. Parte del contenido de esta tesis se publicó en:

C. Briones-Jurado, P. de la Mora and E. Agacino-Valdés, “Density functional theory study of  $\text{Au}_n$  ( $n=1-5$ ) clusters supported on montmorillonite”, Int. J. Quantum Chem. 2012, 112, 3646.



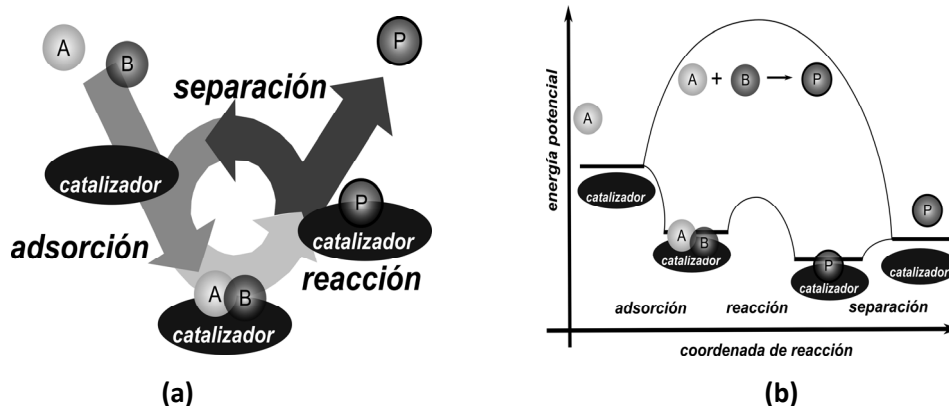
## CAPITULO 1

### CATALIZADORES Y CONTAMINACIÓN DEL AIRE

Durante la primera parte del siglo XIX se observó que algunas reacciones químicas ocurrían debido a la presencia de cantidades pequeñas de sustancias que no tomaban parte en la reacción. Para describir estos hallazgos, el científico sueco J. J. Berzelius acuñó el término *poder catalítico* para definir aquellas sustancias que “*son capaces de despertar las afinidades que se encuentran dormidas a esta temperatura por su mera presencia...*” y por analogía con la palabra *análisis* sugirió la palabra *catálisis* que aplicó para aquellos fenómenos en los cuales ciertas sustancias movían las barreras de las reacciones químicas. En los años que siguieron a Berzelius se encontraron más reacciones catalizadas, pero fue en la segunda mitad del siglo XIX, con el avance en las ciencias experimentales y teóricas que F. W. Ostwald pudo definir catalizador como “*una sustancia que incrementa la velocidad con la cual un sistema químico se acerca al estado de equilibrio, sin que se consuma en el proceso*”. Hasta el momento, esta definición ha descrito bien el fenómeno y engloba la esencia del efecto catalítico [1]. En la figura 1.1 se muestra un esquema general del funcionamiento de un catalizador. Actualmente se sabe que la catálisis es un fenómeno de gran importancia para la vida y también en la industria. Por ejemplo, la vida de todo ser vivo depende de la acción de las enzimas, catalizadores biológicos que son la cúspide del poder catalítico y por ello los investigadores que preparan catalizadores tratan de imitarlos. Los catalizadores han sido vitales para el crecimiento de la industrias químicas fina y de base, aproximadamente entre 85 y 90% de la producción de la industria química está basada en procesos catalíticos debido a que su uso disminuye los costos de producción al poder llevar a cabo las reacciones químicas bajo condiciones más flexibles de temperatura y presión [2,3].

Además, el uso de catalizadores es primordial para evitar la contaminación ya que previene la formación de desechos y productos secundarios no deseados, lo cual es consistente con las demandas de la sociedad de que las tecnologías tengan el mínimo impacto posible en el medio ambiente. En ese sentido, existe un tipo de catalizadores que no se utilizan precisamente en el proceso químico industrial de interés, sino que se emplean para reducir los gases tóxicos producidos por el mismo y que contaminan el aire. Actualmente se reconoce un área llamada catálisis ambiental, que estudia los catalizadores y reacciones catalizadas que impactan en el medio ambiente [4].

El problema de la contaminación del aire se volvió más grave a partir de la Revolución Industrial, en la cual el trabajo manual fue reemplazado por maquinaria a través de la introducción de tecnologías que empleaban el vapor como principal fuente de energía y

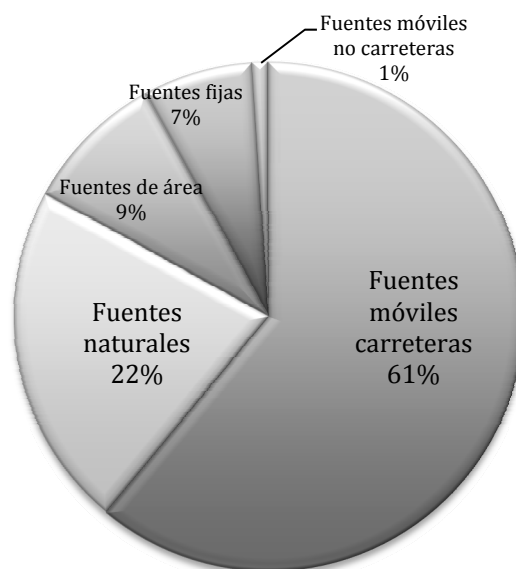


**Figura 1.1** (a) Una reacción catalizada es una secuencia de pasos elementales, en los cuales una o todas las moléculas de reactantes (A y B) se unen al catalizador, donde reaccionan formando un producto (P) que se separa del catalizador y lo deja listo para el siguiente ciclo. (b) Perfil de energía potencial de una reacción general catalizada (curva inferior) y no catalizada (curva superior), la primera tiene una barrera energética mucho más baja.

que hicieron crecer los niveles de producción. Con esto aumentó el uso de combustibles como el carbón mineral y el petróleo, esenciales para el funcionamiento de la nueva maquinaria, y que al consumirse emitían grandes cantidades de contaminantes a la atmósfera. No menos importantes son las emisiones que generan los medios de transporte, que junto con la industria han llegado a ser las fuentes principales de contaminación del aire. Actualmente, para expresar de una manera más cuantitativa la contaminación del aire se utiliza el término *calidad del aire* que se refiere a las características del aire con relación al tipo de sustancias, la concentración de las mismas y período en que se presentan en un lugar y tiempo determinado [5,6]. Los principales contaminantes relacionados con la calidad del aire son:  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$ , partículas suspendidas<sup>†</sup>, compuestos orgánicos volátiles (COV) y el ozono. Particularmente, el  $\text{CO}$  es producto de la oxidación incompleta de los combustibles fósiles, y los  $\text{NO}_x$ 's se generan durante la oxidación del combustible a altas temperaturas (aproximadamente de  $250^\circ\text{C}$ ). El uso de catalizadores es indispensable para transformar estos gases tóxicos en especies menos peligrosas como  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2$ . La gestión de la calidad del aire requiere información de diversos tipos, destacando la que se refiere a la identificación de los principales generadores de emisiones, el volumen y composición de éstas, así como de la concentración de los contaminantes en la atmósfera [7]; por ejemplo, la contaminación que afectó a Londres en el invierno de 1952 causó problemas de salud en la población y la muerte de miles de personas, derivándose de ese hecho, el Clean Air Act de 1956 y de

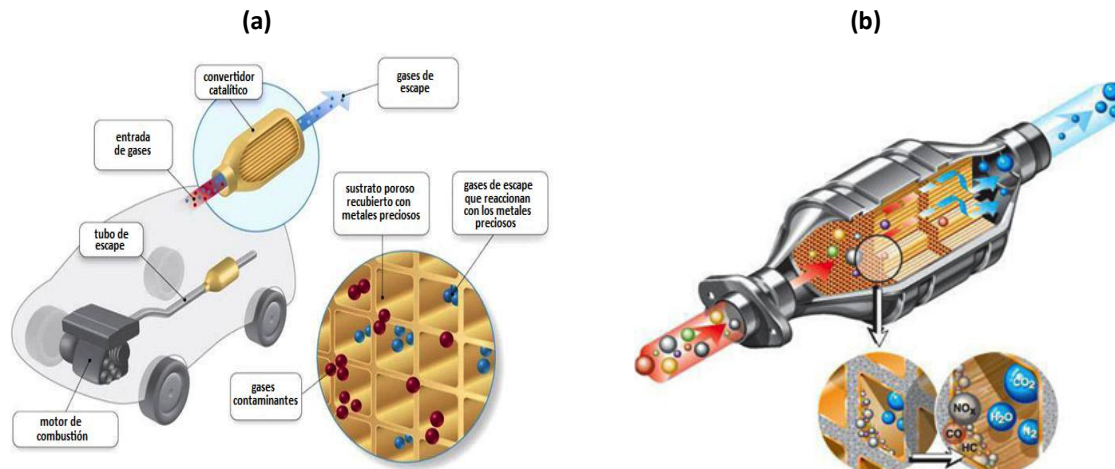
<sup>†</sup> Consiste en acumulación de diminutas piezas de sólidos o gotitas de líquidos en la atmósfera ambiental, generada a partir de alguna actividad antropogénica (causada por el hombre) o natural.

1968 que restringía el uso de combustibles [3]. Posteriormente, en países como Japón, Alemania y Estados Unidos se introdujeron legislaciones para limitar las emisiones provenientes de las plantas de electricidad y como resultado comenzó el desarrollo de los catalizadores para llevar a cabo la reducción de los anhídridos de nitrógeno y la oxidación de anhídrido carbónico (CO) e hidrocarburos [8]. Es decir, desde hace muchos años se ha reconocido que la contaminación atmosférica proviene en buena medida por la combustión de los combustibles fósiles, a lo cual se debe agregar la contaminación que es producida por fuentes naturales. Actualmente se distinguen las siguientes fuentes emisoras de contaminantes: fuentes de punto o estacionarias (industrias), fuentes móviles (vehículos automotores que circulan por calles y carreteras), fuentes de área (comercios, servicios, casas habitación y vehículos automotores que no circulan por carreteras), y fuentes naturales (erosión de suelo, y emisiones biogénicas, entre otras) [7]. Durante 2005, de acuerdo con el Inventario Nacional de Emisiones de México (INEM), se emitieron alrededor de 71.2 millones de toneladas de contaminantes en este país, de los cuales 22% fueron emitidos por fuentes naturales y 78% por fuentes antropogénicas. El contaminante emitido en mayor proporción fue CO con 76% del total. Como se muestra en la figura 1.2, las principales fuentes fueron los vehículos automotores que circulan en calles y carreteras. Las medidas de control del nivel de CO e hidrocarburos en las emisiones de los tubos de escape de los automóviles comenzaron en 1960 por medio de la modificación del sistema del manejo del combustible; sin embargo, el salto importante en esta dirección se produjo de 1975 a 1977 con el surgimiento de los convertidores catalíticos.



**Figura 1.2.** Emisión nacional de contaminantes por fuente, 2005. Fuente: SEMARNAT. Inventario Nacional de Emisiones de México 2005. México, 2012.

En estos dispositivos el manejo de combustible es esencial, para así oxidar el CO y los hidrocarburos antes de ser liberados de los automóviles. Durante esta etapa no existía una regulación sobre las emisiones de  $\text{NO}_x$ , pero a partir de 1977 se introdujeron y esto precisó del mejoramiento de los catalizadores, así como un control más estricto en la relación aire/combustible (A/F) en el motor utilizando sensores de oxígeno e incorporando rodio a los catalizadores. Se pueden distinguir dos tipos de catalizadores: el catalizador de dos vías, que solamente cataliza reacciones de oxidación y el de tres vías, que tiene la capacidad de reducir  $\text{NO}_x$  para transformarlo en  $\text{N}_2$ . Los metales Pt, Pd y Rh resultaron los más eficientes y activos, además de tener más resistencia al envenenamiento<sup>††</sup> en comparación con otros metales y ser duraderos bajo condiciones tanto oxidantes como reductoras. El corazón de un convertidor catalítico es un monolito de cerámica o de metal el cual tiene la forma de un panel que se recubre con el sistema catalítico, el cual consta de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (70-85%), óxido de cerio (19-30%), óxido de lantano o de bario. Solo 1-2% del recubrimiento del monolito corresponde a los metales nobles (Pt, Pd, Rh), siendo aproximadamente el 87% de la producción mundial de rodio la que se utiliza en la fabricación de catalizadores. La forma de panel permite el paso de los gases, evitando la obstrucción del convertidor catalítico (ver Figura 1.3).

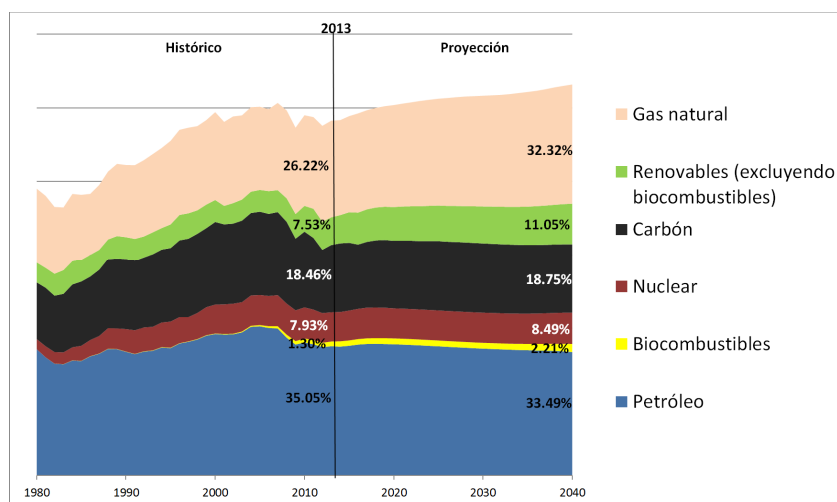


**Figura 1.3** (a) Posición del convertidor catalítico en un auto. (b) Esquema general de un convertidor catalítico en donde se observa la estructura monolítica en forma de panel por donde pasan los gases contaminantes los cuales con la participación de los metales preciosos Pt, Pd y Rh como catalizador, son transformados en especies no tóxicas. Imagen: <http://www.autocatalyst-recycling.umicore.com/catalyticConverter/>. [10]

<sup>††</sup> El envenenamiento de un catalizador se produce cuando algunas moléculas presentes en el fluido se quimisorben permanentemente sobre los centros activos, disminuyendo el número de éstos [12].

Como se observa en la figura 1.4, se proyecta que el consumo de combustible fósiles seguirá aumentando en los siguientes años y por lo tanto se requiere continuar trabajando por disminuir los problemas ambientales que genera su uso [11].

Actualmente la catálisis ambiental es estratégica en las siguientes aplicaciones: en procesos industriales a gran escala, en el sector del transporte y en las campanas de las cocinas de los restaurantes para descomponer moléculas aromáticas generadas en las parrillas. Una dificultad que todavía se tiene utilizando Pt, Pd y Rh, es que el catalizador no ha alcanzado la temperatura en la cual funciona de manera más efectiva durante los primeros segundos de funcionamiento [1]. El descubrimiento de que el oro

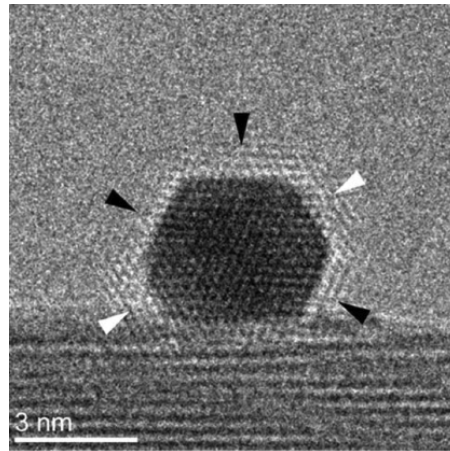


**Figura 1.4** Consumo de diferentes fuentes de energía de 1980 al presente y proyecciones al año 2040. Se puede observar que los combustibles fósiles seguirán siendo las principales fuentes de energía en los siguientes años. Imagen: [http://www.eia.gov/forecasts/aeo/er/early\\_fuel.cfm](http://www.eia.gov/forecasts/aeo/er/early_fuel.cfm). [11]

puede catalizar la oxidación de CO a temperatura ambiente e incluso a  $-70^{\circ}\text{C}$  cuando se encuentra como nanopartícula (NP) [13] condujo, en las últimas décadas del siglo pasado, a un número importante de estudios porque lo convertían en un buen candidato para resolver el problema mencionado. En la figura 1.5 se muestra la fotografía de una nanopartícula de oro soportada en  $\text{TiO}_2$ , que fue el primer soporte que se utilizó para estabilizarlas y probar su actividad catalítica en la oxidación del CO.

De manera general se acepta que un tamaño de nanopartícula de oro inferior a 5nm es suficiente para tener actividad catalítica [15]. La primera aplicación que tuvo el oro como catalizador fue en la manufactura del monómero acetato de vinilo [16]. Actualmente existen métodos económicamente viables para producir catalizadores de oro utilizando

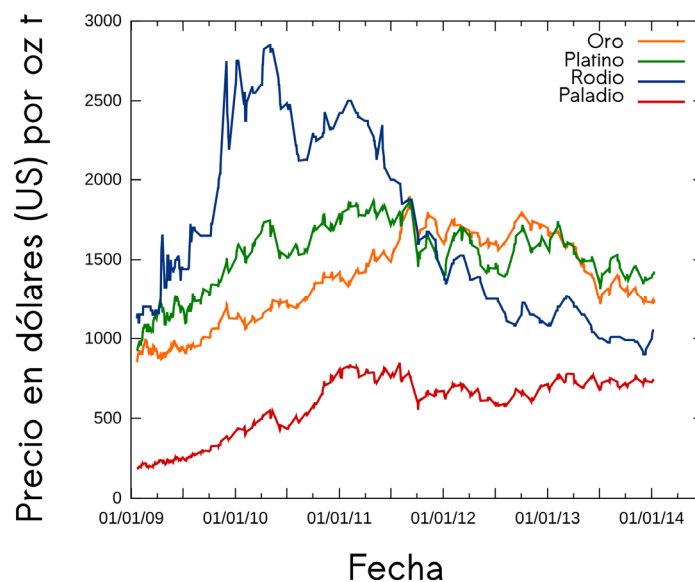
técnicas de solución y deposición de vapor del metal, pudiéndose depositar hasta 20 kg de oro sobre el soporte utilizado. Una de las ventajas que ofrece el oro en comparación con otros metales preciosos es su menor costo y la mayor estabilidad en su precio, además de que se encuentra en mayor abundancia que el platino y su actividad catalítica mejora con la humedad. Cuando se comenzó este trabajo, el oro tenía un costo menor al de Pt y Rh sin embargo, como se aprecia en la figura 1.6 el precio del oro subió hasta rebasar el precio de los metales mencionados.



**Figura 1.5** Fotografía de microscopía de transmisión electrónica de una nanopartícula de oro soportada en  $\text{TiO}_2$  [14].

En el último año esta tendencia se revirtió y el platino se convirtió en el metal precioso más caro del mundo. A principios de 2014 se observa que el rodio también comienza a subir de precio. El hecho de que el oro se haya convertido durante un año en el metal más caro, es el resultado de la última crisis económica mundial donde la demanda del oro aumentó ante la inestabilidad de las monedas. El reto más importante para una aplicación exitosa de los catalizadores basados en oro es poder evitar la desactivación causada por la acumulación de contaminantes sobre el catalizador o la sinterización de las partículas. A pesar de esto, ya existen prototipos que utilizan catalizadores a base de oro para controlar la calidad del aire a bajas temperaturas. Además, los catalizadores basados en oro también son prometedores como purificadores del aire por ejemplo en máscaras de gases o como filtros colocados en diversos ambientes cerrados como oficinas, submarinos y naves espaciales para proteger al sistema respiratorio de las personas. Los laboratorios químicos Unión de Taiwan desarrollaron máscaras para bomberos basadas en nanopartículas de oro de 2 nm soportadas en óxidos [1], que duran hasta 100h y funcionan a temperatura ambiente. En cuanto a su uso en autos, Anglo American Research Laboratories en Sudáfrica diseñó un material que funciona como convertidor

catalítico de tres vías que consta de 1% Au soportado en  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{TiO}_2$ , y además contiene 1%  $\text{CoO}_x$ , 0.1% Rh, 2% ZnO y 2% BaO; este convertidor funcionó a 773 K por 157h, después de lo cual sufrió un poco de desactivación [1].



**Figura 1.6** Precios de Au, Pt, Rh y Pd desde 2009. El rodio ha tenido mayores variaciones en su precio con respecto a los otros metales. Datos: <http://www.engelhard.com> (Enero de 2014).

Una variedad de óxidos se han utilizado para soportar y estabilizar nanopartículas de oro. El soporte puede proveer de sitios activos en la frontera entre el soporte y la nanopartícula e influye en el estado de oxidación del oro. Los soportes para NP's del oro se pueden clasificar en dos tipos: los reducibles ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) y los irreducibles ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ) [17].

Con ayuda de cálculos teóricos, principalmente con la teoría de los funcionales de la densidad (DFT), se ha cuantificado un número de factores que contribuyen al mejoramiento de la reactividad de los cúmulos de oro; entre estos podemos señalar: átomos de oro de bajo número de coordinación [18, 19], actividad de la interfaz oro-soporte [20], donación de carga por parte del soporte [21], efectos de tensión [22] y la transición de metal a aislante al llegar a cierto tamaño de cúmulo. De estos factores, la baja coordinación de los átomos de oro y las propiedades de la interfaz oro-soporte son las que tienen mayor influencia en el mejoramiento de la actividad catalítica. Sobre el factor de la baja coordinación de los átomos de oro, una explicación que se sugirió es que en los cúmulos y superficies rugosas, los orbitales ocupados de mayor energía (HOMO) se encuentran más localizados que en superficies planas y por lo tanto la densidad de carga sobresale del cúmulo facilitando por ejemplo, la transferencia de carga del oro al orbital  $\pi^*$  del  $\text{O}_2$  y facilitando la adsorción de esta molécula al cúmulo de oro [23,24]. Dos son los

tipos de mecanismos por medio de los que se lleva a cabo la oxidación del CO:

(i) El mecanismo bimolecular Langmuir-Hinshelwood (LH) [25], en el cual una molécula de CO se une a un átomo de oro de la nanopartícula y reacciona con los oxígenos también adsorbidos en la superficie del oro o en la interfaz oro/soporte.

(ii) El mecanismo unimolecular Eley-Rideal (ER) [25], donde la molécula de CO ataca directamente al oxígeno unido a la nanopartícula de oro para formar  $\text{CO}_2$ , sobre un solo sitio activo del catalizador.

El conocimiento que proporcionan los estudios sobre cúmulos ayuda a entender en más detalle el comportamiento catalítico de las nanopartículas de oro y la influencia del soporte. Los trabajos sobre cúmulos de oro han sido cubiertos, entre otros, por Bonačić-Koutecký et al., Garzón, Remacle y Kryachko, Häkkinen, Johansson y Schooss et al. En este sentido, se ha estudiado la influencia de la carga sobre la quimisorción de las moléculas de CO y  $\text{O}_2$ ; encontrándose que la molécula de CO se une fuertemente a cúmulos catiónicos [26], mientras que la molécula de oxígeno se une mejor a cúmulos aniónicos [27-29]. Por ello, debemos esperar que el mecanismo de reacción probablemente se lleve a cabo de manera preferencial, dependiendo de la carga del cúmulo de oro. Bürgel et al. [30] mostraron que en los cúmulos aniónicos la oxidación procede de acuerdo con el tipo de mecanismo ER, con el ataque de CO al oxígeno; mientras que en los cúmulos catiónicos el mecanismo puede proceder por medio de ER o LH. Una característica particular de los cúmulos de oro neutros y cargados ( $\text{Au}_n^q$ ,  $q = -1, 0, +1$ ) es su geometría molecular, en general, los cúmulos de oro tienen estructuras planas (2D) hasta aproximadamente  $n=11$ , 10 y 7 para las cargas -1, 0 y 1, respectivamente. Un comportamiento muy diferente a los cúmulos de plata, donde la transición de cúmulos bidimensionales a tridimensionales (transición 2D $\rightarrow$ 3D) se da antes, en  $n=5, 6$  y 5 en cúmulos con cargas -1, 0 y 1, respectivamente [31]. Los efectos relativistas que son más pronunciados en el oro son la explicación que se tiene para esta diferencia de comportamiento. Dirac consideró que utilizar una función de onda relativista para el átomo de hidrógeno, no cambiaría significativamente las propiedades ya calculadas para este átomo sin efectos relativistas. Lo anterior resultó correcto, pero en los elementos más pesados, los electrones internos se encuentran expuestos a una gran carga nuclear y para mantener el balance con el campo eléctrico al que están sometidos, adquieren una velocidad comparable con la de la luz. De acuerdo con la teoría especial de la relatividad, lo anterior causa un incremento en la masa de la partícula de acuerdo con la ecuación:



$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

donde  $m$  es la masa en reposo,  $v$  es la velocidad de la partícula y  $c$  es la velocidad de la luz. Por ejemplo, el electrón  $1s$  de oro ( $Z=79$ ) y de mercurio ( $Z=80$ ) tienen velocidades de alrededor de 58% la velocidad de la luz y su masa se incrementa aproximadamente en un 20%. Por lo tanto, el orbital  $1s$  se contrae, y los electrones  $s$  con número cuánticos mayores también se contraen, de hecho, el orbital  $6s$  se contrae relativamente más que el  $1s$ . El fenómeno también afecta, con menor intensidad, a los electrones  $p$ , pero los electrones  $d$  y  $f$  difícilmente son perturbados por ser menos penetrantes. Además, su potencial efectivo se encuentra más apantallado debido a la contracción de los orbitales  $s$  y  $p$ , por lo que su energía aumenta y se mueven hacia fuera, a este fenómeno se le llama expansión orbital relativista indirecta. La estabilización energética de los electrones  $s$  y  $p$  y la desestabilización de los electrones  $d$  y  $f$  se encuentra acompañada del desdoblamiento de estos orbitales para estos orbitales con  $l$  mayor que cero. De ahí que los efectos relativistas disminuyen la diferencia de energía de los orbitales  $5d$  y  $6s$  en el oro, facilitando así la hibridación de los mismos y esta hibridación es la causante de la estabilidad de las estructuras planas. Mientras que la hibridación entre orbitales  $4d$  y  $5s$  de la plata no se favorece debido a que su diferencia de energía es mayor, estabilizando más a las estructuras 3D [32]. En este sentido Bonačić-Koutecký y colaboradores [33], analizaron las contribuciones de  $s-p$  y  $d$  a la densidad de estados (DOS) en el cúmulo  $Au_8$  2D y 3D. Estos autores concluyeron que la gran estabilidad de las estructuras planas de  $Au_8$  es debida a la gran contribución de los electrones  $d$  al HOMO en comparación con la estructura tridimensional. Por su parte, Hakkinen et al.[34] y Lee et al. [35] encontraron también que la tendencia de los cúmulos Au de formar estructuras planas y lineales se encuentra relacionado con la fuerte hibridación de los orbitales  $5d$  y  $6s$ . Fernández et al. [36] encontraron que la hibridación  $s-d$  siempre es más grande en  $Au_7$  que para  $Cu_7$  dentro de la misma geometría, ya sea 2D o 3D. Además, en ambos cúmulos  $Au_7$  y  $Cu_7$ , la hibridación  $d_{z^2}-s$  es mayor en las estructuras 2D que en las 3D. Adicionalmente compararon la hibridación  $d_{z^2}-s$  en los cúmulos  $Au_7^+$ ,  $Au_7$  y  $Au_7^-$  con geometría plana resultando que la hibridación disminuye del anión al catión. De esto concluyeron que la planaridad de los cúmulos se debe a la hibridación del orbital semilleno  $6s$  y el orbital lleno  $5d_{z^2}$ ; con estos tres electrones se forma un orbital en forma de tipo cilindro con una especie de cintura en el centro. En otros metales nobles con efectos relativistas pequeños, el enlace se debe a la participación de los electrones  $s$  y sus propiedades físicas y químicas son más parecidas a la de los metales alcalinos. Otra característica interesante que se ha observado en los cúmulos de oro libres, es la tendencia oscilatoria que tienen algunas de

sus propiedades; por ejemplo, se ha encontrado una gran estabilidad en los cúmulos de oro metálicos con número de átomos par y una tendencia similar se observa en el brecha HOMO-LUMO ya que en los cúmulos con número de átomos par el gap es más grande que en los que tienen un número impar de átomos [31].

Recientemente, dentro de la llamada química verde, se ha comenzado a utilizar algunos aluminosilicatos para soportar nanopartículas de oro debido a que son soportes que causan menos daños al medio ambiente, ejemplos de éstos son: las sílicas, las zeolitas, los minerales arcillosos y los polímeros sintéticos y naturales. Se cuenta ya con estudios experimentales y teóricos de oro soportado sobre zeolitas, siendo los resultados que destacan, la capacidad de estos sistemas para llevar a cabo la oxidación de CO y la estimación de las distancias entre los átomos de oro y los átomos de oxígeno de la zeolita en cuestión [37-55]. Antes de soportar nanopartículas de oro, las zeolitas probaron actividad catalítica en la forma  $\text{Cu}^+$ -zeolita. El cobre adsorbido en los poros de las zeolitas cataliza las reacciones de oxidación de CO y de reducción de NO [56-58]. Un material similar a las zeolitas son las arcillas y dentro de ellas la bentonita, la cual contiene un aluminosilicato novedoso por sus propiedades fisicoquímicas: la montmorillonita (MMT). La MMT es uno de los minerales arcillosos más utilizados en catálisis y, con el objetivo de mejorar sus propiedades catalíticas, se han llevado a cabo modificaciones a su estructura, tales como la activación ácida, la fijación de cationes o combinaciones de éstas [59]. Una modificación interesante es la generación de cúmulos metálicos en el espacio interlamilar de la MMT. Ejemplos de metales de transición soportados sobre MMT son Cu[60,61], Ni[60,62], Ru[63,64], Pd[65-68], Pt[64,69], Ag[62,69], Au[71-74] y Rh[68,76]. De éstos, el oro es de especial interés por las razones expuestas arriba. En los experimentos en los cuales se generan cúmulos de oro sobre MMT se ha visto que la reducción del oro ocurre sobre la superficie de la MMT y, en general, los resultados muestran que la MMT juega un papel relevante en la estabilización de las nanopartículas de oro [71-75]. Por tratarse de un material amigable con el ambiente y no muy estudiado teóricamente como soporte de cúmulos de oro, en los siguientes capítulos se presentan los resultados del estudio teórico de la oxidación de CO sobre el sistema catalítico Cu-MMT y del proceso de nucleación del oro soportado en MMT desde uno hasta cinco átomos de oro utilizando la teoría de los funcionales de la densidad. Se han investigado además, la transición de cúmulos bidimensionales a tridimensionales (2D→3D) de oro soportados en MMT, por ser esta transición una característica relevante en los cúmulos de oro en fase gas y que podría ser influenciada por la MMT. También se ha evaluado si los cúmulos de oro soportados en MMT presentan tendencias oscilatorias en algunas de sus propiedades electrónicas, como el gap entre la banda de valencia y de conducción y las energías de adsorción. Finalmente, la pertinencia de que el sistema Au/MMT pueda ser utilizado para abatir los niveles de CO en forma de convertidor catalítico fue también evaluada.

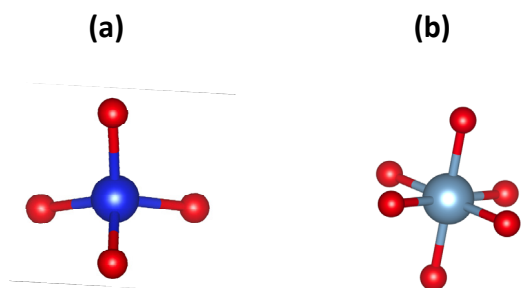
## CAPITULO 2

### MONTMORILLONITA Y TEORÍA DE LOS FUNCIONALES DE LA DENSIDAD

#### Montmorillonita

Dentro del conjunto de los minerales, la montmorillonita (MMT) pertenece a la clase de los silicatos que contienen  $\text{SiO}_4^{4-}$  como una unidad estructural básica en su estructura. Se encuentra en la subclase de los filosilicatos que tienen una estructura laminar y a su vez, los filosilicatos se encuentran divididos en grupos y en esta clasificación la MMT es una esmectita. A los filosilicatos naturales se les conoce como minerales arcillosos y estos imparten plasticidad a las arcillas cuando se encuentran húmedas y causan la dureza una vez que el material se seca. La MMT tiene numerosas aplicaciones: en las arenas de moldeo, en los lodos de perforación, como agente aglutinante en la industria peletera, como absorbente se utiliza para clarificar aceites, vinos, sidras, cervezas y purificación de aguas, como material de sellado, en la fabricación de jabones y en la catálisis de diversas reacciones químicas [77].

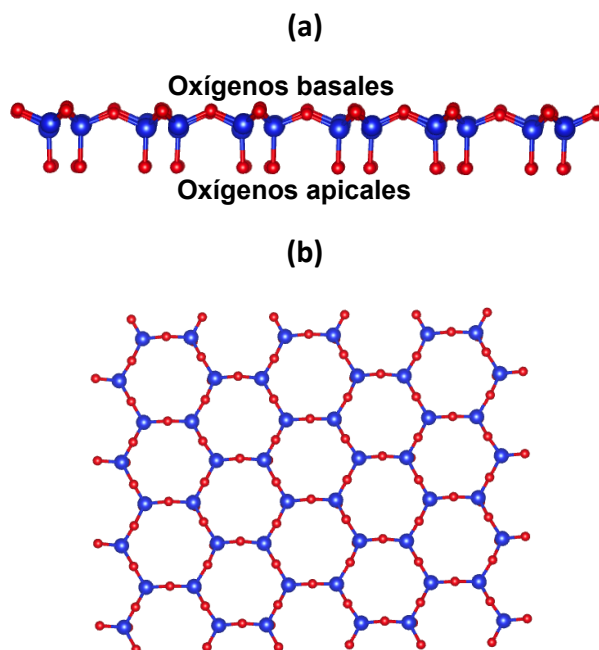
La estructura de la MMT es compleja a primera vista, sin embargo estudiarla a través de sus diferentes niveles de organización puede ayudar a visualizarla mejor. Las unidades básicas son los tetraedros de silicio y los octaedros de aluminio; los primeros son arreglos de cuatro oxígenos rodeando a un átomo de silicio y los segundos son cationes  $\text{Al}^{3+}$  coordinados octaédricamente a átomos de oxígeno (Figura 2.1).



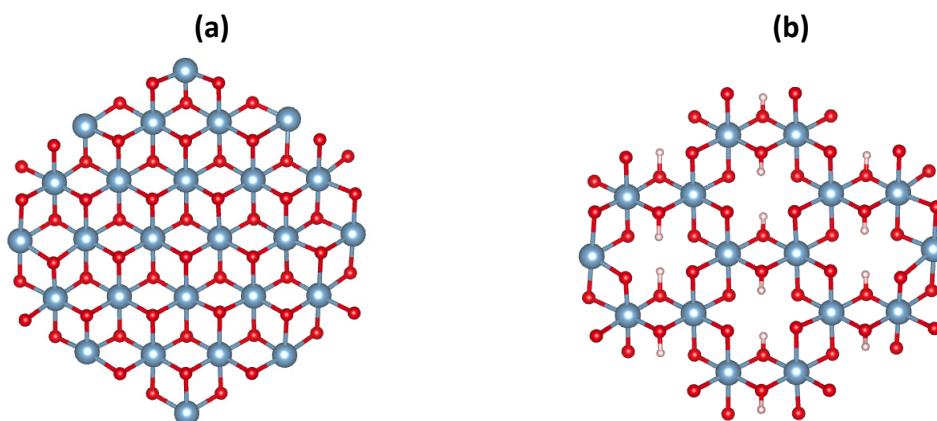
**Figura 2.1** Unidades básicas de la estructura de la MMT. El tetraedro  $\text{SiO}_4^-$  y el octaedro de aluminio  $\text{AlO}_6^{3-}$ .

Cada tetraedro se une con otros compartiendo tres de sus átomos de oxígeno con tetraedros vecinos como se puede observar en la figura 2.2a, estos son los llamados oxígenos basales que forman un plano basal que tiene un patrón hexagonal que se puede apreciar en la figura 2.2b y cada una de las unidades hexagonales se llama cavidad

hexagonal. Una hoja tetraédrica (Ts) es el resultado de la repetición la cavidad hexagonal a lo largo de los ejes  $x$  y  $y$ ; por su parte, la unión de octaedros de aluminio da como resultado una hoja octaédrica (Os), en el caso de la MMT solo están ocupadas dos tercios de las posiciones octaédricas y el tercio restante está vacante como se puede observar en la figura 2.3b.

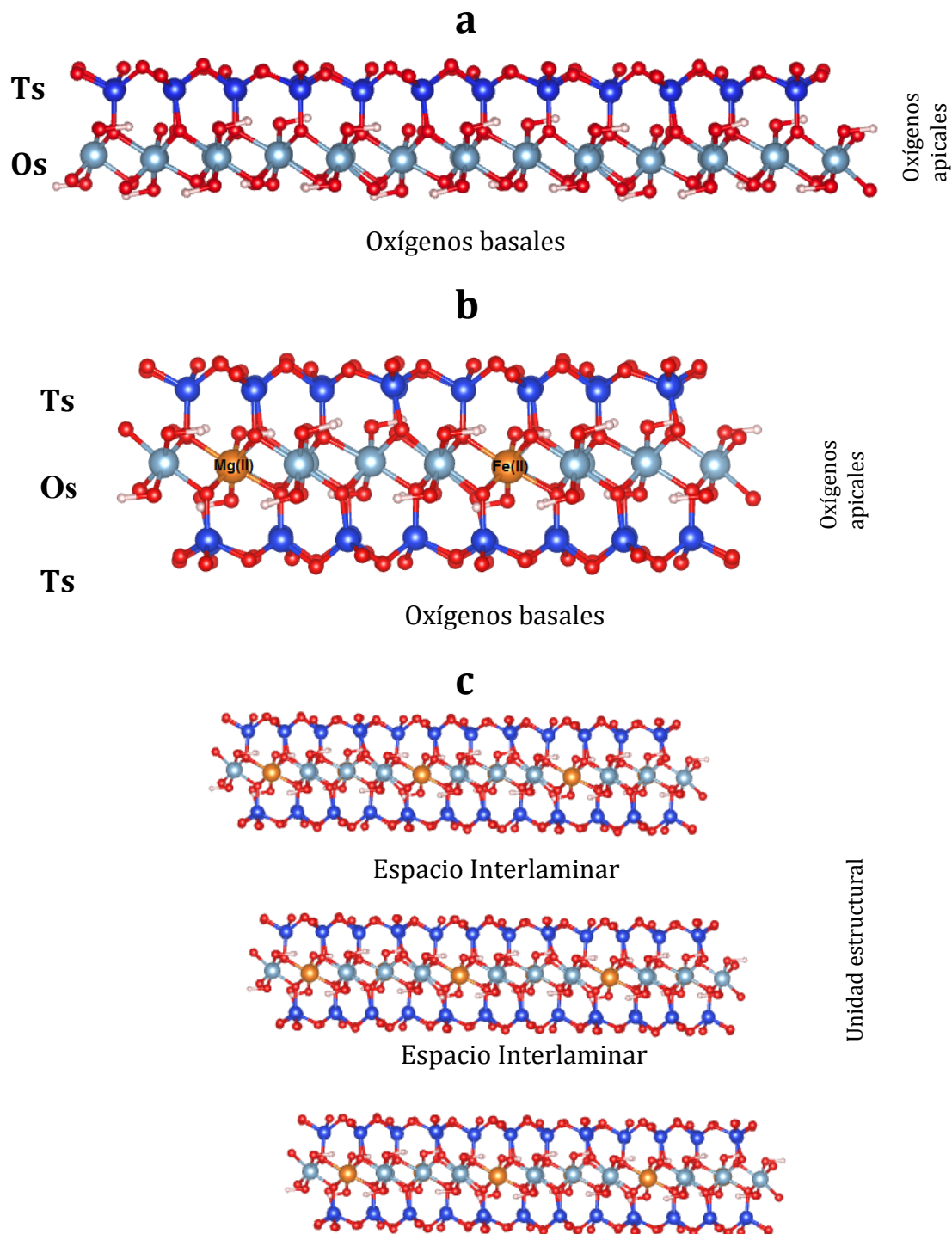


**Figura 2.2** Hoja tetraédrica (a) vista lateral y (b) vista superior. Se puede apreciar la cavidad hexagonal. Los oxígenos basales son los únicos que se pueden visualizar en (b) y los oxígenos de la parte superior en (a). Los oxígenos apicales no están compartidos entre los tetraedros como se puede ver en (a).



**Figura 2.3** (a) Hoja trioctaédrica, donde todas las posiciones del catión están ocupadas y (b) hoja dioctaédrica, donde dos terceras partes de los sitios del catión están ocupados, siendo esta estructura la que presenta la hoja octaédrica de la MMT.

En los minerales arcillosos, las hojas Ts y Os se pueden enlazar a través de un plano de unión entre ambas hojas formado por los oxígenos apicales. Se pueden encontrar materiales arcillosos con capas 1:1 (Ts-Os) formadas por una hoja tetraédrica y una octaédrica y capas 2:1 (Ts-Os-Ts) formadas por una hoja octaédrica entre dos hojas tetraédricas como lo muestran las figuras 2.4a y 2.4b. Los minerales del grupo de las esmectitas están constituidos por capas tipo Ts-Os-Ts y el espacio que hay entre las capas Ts-Os-Ts es denominado espacio interlaminar como se observa en la figura 2.4c, este espacio llega a tener diferentes valores de longitud, dependiendo de la hidratación o de los materiales que se encuentren en éste. En algunos materiales se pueden encontrar sustituciones de Al(III) por Si(IV) en la hoja octaédrica y de Mg(II) o Fe(II) por Al(III) en la hoja octaédrica, en la figura 2.4b se aprecian sustituciones de Mg(II) por Al(III); a estas sustituciones se les llama sustituciones isomorfas. La carga negativa que se genera por las sustituciones isomorfas se neutraliza principalmente por medio de los cationes  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  y  $Mg^{2+}$ . La capacidad de intercambio catiónico es una medida de la carga negativa total del mineral arcilloso y se define como la cantidad de cationes intercambiables que un mineral arcilloso puede absorber. La MMT se caracteriza por sus sustituciones isomorfas en la hoja octaédrica y tiene un intervalo de valores de capacidad de intercambio iónico de entre 60 y 150 mEq/g [77,78]. Por sus propiedades fisicoquímicas, la MMT es uno de los minerales arcillosos más utilizados en catálisis y con el objetivo de mejorar sus propiedades catalíticas se han llevado a cabo modificaciones a su estructura, tales como la activación ácida, la fijación de cationes o combinaciones de estas modificaciones [79]. Como se ha descrito, la MMT es un sólido cristalino, y en cuanto sistema macroscópico, contiene un número infinito de átomos y su estudio teórico es, en principio, complejo. Para un caso como este se puede utilizar un método de cúmulo, minimizando los efectos de borde, lo que permite describir la fisorción o quimisorción con el lenguaje típico de la química, el lenguaje de los orbitales y la posibilidad de tratar defectos aislados que se presentan en el material. Sin embargo, este método tiene algunas limitaciones debido a la ausencia de condiciones de frontera periódicas. Precisamente la existencia de periodicidad en un cristal y su explotación como elemento de simetría permite la consideración de un sólido como tal, a través de un método periódico. Con éste se pueden estudiar algunas propiedades que no tienen carácter local, sino que se fundamentan precisamente en la naturaleza del sistema como entidad macroscópica. Por las ventajas y desventajas que ofrece cada modelo, se pueden utilizar ambos para obtener información de diferente tipo y que se complementen entre sí. Los resultados que se presentan en los capítulos siguientes se realizaron con el formalismo de la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT) empleando el método periódico y el método de cúmulo. Para el primero se utilizó el paquete WIEN2k y para el segundo el paquete Amsterdam Density Functional (ADF).



**Figura 2.4** (a) Capa tipo 1:1 (Ts-Os) formada por una hoja tetraédrica y una hoja octaédrica. (b) Capa tipo 2:1 (Ts-Os-Ts) formada por una hoja octaédrica entre dos hojas tetraédricas. Se encuentran señalados oxígenos tipo apical y basal. Los oxígenos basales se encuentran expuestos en la superficie de la capa y se encuentran compartidos entre los tetraedros de silicio, mientras que los oxígenos apicales se encuentran en la parte interior manteniendo unida la hoja octaédrica y octaédrica. (c) Las capas tipo 2:1 se encuentran separadas por un espacio llamado espacio interlaminar.

## Teoría de los funcionales de la densidad

Alrededor de 1980 se comenzaron a hacer predicciones cuantitativas de las propiedades de diversos materiales utilizando métodos de primeros principios, mientras que anteriormente solamente se habían utilizado modelos que incorporaban datos empíricos. Uno de los propósitos de un cálculo de primeros principios consiste en obtener valores de propiedades fisicoquímicas que, comparadas con las medidas experimentales, tengan valores muy cercanos entre sí dentro del error experimental. En el desarrollo histórico de los métodos de primeros principios, la aparición de la teoría de los funcionales de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) en 1964 y 1965, tuvo un gran impacto; sin embargo, solo hasta finales de los setenta pudo ser explotada cuando se fabricaron computadoras más rápidas. Antes de la DFT, en la función de onda exacta de un sistema de muchos cuerpos, se tenía que especificar la posición de cada electrón. Esto es, si se tienen  $N$  electrones, entonces la función de onda es una función de  $3N$  variables, que es alrededor de  $10^{23}$  variables en un centímetro cúbico de un metal típico.

En 1964 Hohenberg y Kohn [80] probaron el siguiente teorema:

*Todos los aspectos de la estructura electrónica de un sistema de electrones interactuantes en un potencial externo  $v(r)$ , en su estado fundamental, están completamente determinados por la densidad de carga electrónica  $\rho(r)$ .*

Lo conveniente de este teorema es que la densidad de carga electrónica es función únicamente de tres variables. Entonces la densidad de carga se vuelve la cantidad central que debe ser encontrada, en lugar de la función de onda de los  $N$  electrones. Hohenberg y Kohn también probaron que la energía del estado fundamental de un gas de electrones interactuantes es un funcional único de  $\rho(r)$ . Desafortunadamente el funcional no es conocido, pero cualquiera que éste sea, tiene un valor mínimo cuando corresponda a la densidad de carga verdadera. Matemáticamente esto quiere decir que existe un principio variacional para encontrar la densidad de carga.

El siguiente paso se dio cuando en 1965 Kohn y Sham [81] derivaron un sistema de ecuaciones de una partícula para describir el estado fundamental electrónico. Por lo tanto, el problema de  $N$  electrones se convirtió exactamente en  $N$  ecuaciones de una sola partícula. Esto significa que cada electrón se mueve de manera independiente de los otros, experimentando un potencial efectivo que emula todas las interacciones que tiene con el resto de los electrones. Posteriormente, Kohn y Sham demostraron que el potencial efectivo es un funcional único de la densidad de carga.

Para entender un poco más la importancia de la DFT y también para llegar a la expresión de Kohn-Sham, se comenzará con una breve descripción de la aproximación de Hartree. En la aproximación de Hartree cada electrón se mueve de manera independiente en un campo electrostático promedio, resultado de los demás electrones y de los potenciales electrostáticos nucleares. El potencial electrostático debido a la densidad de carga electrónica  $\rho(r)$  está dada por la ecuación de Poisson:

$$\nabla^2 V_H(r) = -\frac{\rho(r)}{\epsilon_0} \quad (1)$$

$$V_H(r) = \int \frac{\rho(r')}{4\pi\epsilon_0|r-r'|} dr' \quad (2)$$

donde  $V_H(r)$  es el potencial de Hartree. El potencial efectivo en cada electrón independiente es

$$V_{eff}(r) = V_H(r) + V_N(r) \quad (3)$$

donde  $V_N(r)$  es el potencial electrostático debido a los núcleos

$$V_N(r) = \sum_i \frac{Z_i e}{4\pi\epsilon_0|r-R_i|} \quad (4)$$

$Z_i e$  es la carga del  $i$ -ésimo núcleo y  $R_i$  es su posición. La ecuación de Schrödinger para el  $j$  electrón independiente es:

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \nabla^2 \psi_j(r) + V_{eff}(r) \psi_j(r) = \epsilon_j \psi_j(r). \quad (5)$$

Una vez que esta ecuación se resuelve, los eigenestados se llenan con electrones (a 0K). Una nueva densidad de carga es entonces calculada de los estados ocupados como sigue:

$$\rho(r) = \sum_{j \text{ ocupados}} \psi_j(r) \psi_j^*(r). \quad (6)$$



Las funciones de onda  $\Psi_j(r)$  están definidas por el potencial efectivo en (5), el cual es un funcional de la carga de la densidad electrónica según la ecuación (2) y que a su vez está definida por las funciones de onda de (6). Esto es un problema de campo auto-consistente y queda resuelto cuando la densidad de carga de la salida es igual a la de entrada dentro de un intervalo de confianza especificado.

Otra forma de plantear el problema de Hartree es empezar con la energía total del sistema como un funcional de la densidad de carga y minimizarla con respecto a la densidad electrónica. Esto es un problema variacional. De esta manera, la energía total del estado fundamental se expresa como:

$$E_G[\rho(r)] = T[\rho(r)] + \int \rho(r)V_N(r)dr + \frac{1}{2} \int \rho(r)V_H(r)dr \quad (7)$$

donde  $T[\rho(r)]$  es la energía cinética de los electrones. La minimización de esta energía, sujeta a la condición de que se conserve el número total de electrones,

$$\int \rho(r)dr = N \quad (8)$$

es equivalente a resolver las ecuaciones 3, 5 y 6.

La aproximación de Hartree produce resultados muy pobres. La razón es que la energía de Hartree,  $\frac{1}{2} \int \rho(r)V_H(r)dr$ , sobrestima la repulsión de Coulomb entre los electrones. La aproximación de Hartree ignora el hueco de intercambio y correlación con el que cada electrón está vestido.

Kohn y Sham demostraron que la energía del estado fundamental se puede escribir en una forma similar a la expresión (7)

$$E_G[\rho(r)] = T[\rho(r)] + \int \rho(r)V_N(r)dr + \frac{1}{2} \int \rho(r)V_H(r)dr + E_{XC}[\rho(r)] \quad (9)$$

donde el nuevo término es  $E_{XC}[\rho(r)]$ , el cuál es la energía de corrección que resulta del hueco de intercambio y correlación. La minimización de esta energía, sujeta también a la condición de conservación de la carga, ecuación (8), conduce a las ecuaciones de Kohn-Sham

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \nabla^2 \Psi_j(r) + V_{eff}(r)\Psi_j(r) = \epsilon_j^{KS} \Psi_j \quad (10)$$

$$V_{eff}(r) = V_H(r) + V_N(r) + V_{XC}(r) \quad (11)$$

$$\rho(r) = \sum_{j \text{ ocupados}} \Psi_j(r) \Psi_j^*(r) \quad (12)$$

donde  $V_{XC}(r)$  es el potencial de intercambio y correlación. Estas ecuaciones se resuelven iterativamente hasta que se alcanza la auto-consistencia entre las densidades de entrada y salida.

Las ecuaciones 10-12 son la solución exacta al problema de la interacción electrónica, pero se tiene la dificultad de que el funcional de la energía de intercambio y correlación,  $E_{XC}$ , no es conocida para una densidad de carga que cambia en el espacio. Sin embargo, la energía de intercambio y correlación tiene la propiedad de que disminuye con la distancia, por lo que se puede utilizar la llamada aproximación local de densidad (LDA). En esta aproximación se utiliza una densidad homogénea; y resulta que para esta situación, es decir, para un gas homogéneo de electrones,  $E_{XC}$  se puede calcular con la exactitud que se deseé. Para aplicar la LDA se toma un elemento de volumen en el sólido y se mide la densidad de carga y se encuentra que su valor es  $\rho_0$ . La energía de intercambio y correlación que se asigna a este elemento de volumen es entonces aproximado a la energía de intercambio y correlación de un elemento de volumen en un gas de electrones uniforme que tiene la misma densidad. Esto es una aproximación porque se ignora el hecho de que la densidad de carga cambia de un elemento de volumen a otro. La LDA se puede mejorar incorporando el gradiente de la densidad, obteniéndose la Aproximación Generalizada de Gradiente (GGA).

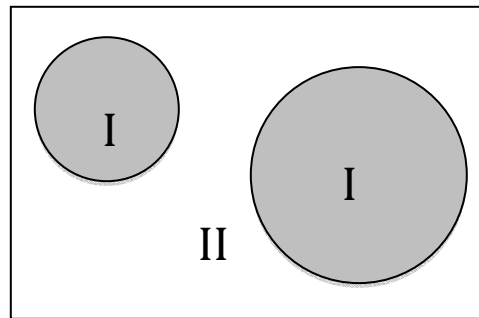
En este trabajo se presentan cálculos en los cuales se emplean, tanto el método periódico como el método finito. Para los cálculos de método periódico, se utilizó el paquete WIEN2k [82] y para los cálculos del método finito, el paquete Amsterdam Density Functional (ADF) [83].

### **WIEN2k**

El paquete WIEN2k puede hacer cálculos de estructura electrónica de sólidos usando la DFT. Está basado en el método de ondas planas aumentadas y linealizadas de potencial completo, que es uno de los formalismos más exactos para cálculos de estructura de bandas. Además, WIEN2k maneja un esquema que incluye todos los electrones y efectos relativistas.

El método de ondas planas aumentadas linealizadas (LAPW) es uno de los más exactos para los cálculos de estructura electrónica de cristales. Se basa en la DFT para el tratamiento del intercambio y correlación. Como la mayoría de los métodos de energía de bandas, el método LAPW es un procedimiento para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham para la densidad del estado fundamental, la energía total, y los eigenvalores (energías de las bandas) de sistemas de muchos electrones, un cristal en este caso.

El método LAPW tiene como antecedente el método APW propuesto por J. C. Slater en 1937, en el cual la celda unitaria se divide en dos zonas: esferas atómicas y espacio intersticial. Esta adaptación se logra dividiendo la celda unitaria en esferas atómicas que no se traslapan, región I, centrada en los sitios atómicos y la región II, llamada región intersticial. (Figura 2.5).



**Figura 2.5** Partición de la celda unitaria en dos regiones: esferas atómicas (I) y espacio intersticial (II).

En el esquema de Slater, dentro de las esferas atómicas se utilizan funciones tipo hidrogenoide, es decir, se utilizan coordenadas esféricas;

$$\sum_{lm} A_{lm}^K u_l(r, \varepsilon) Y_{lm}(\hat{r}) \quad (13)$$

donde  $u_l(r, \varepsilon)$  son las soluciones numéricas a la ecuación de Schrödinger radial en un potencial esférico para un valor particular de energía  $\varepsilon$ . Y para el espacio intersticial los conjuntos base son las ondas planas

$$e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} \quad (14)$$

donde  $\vec{K}$  son los vectores de la red recíprocos y  $\vec{k}$  es el vector de onda dentro de la primera zona de Brillouin. Los coeficientes  $A_{lm}^K$  cumplen la condición de empatar la zona

donde termina la esfera atómica con el espacio intersticial. El procedimiento consiste en buscar la energía para la cual, el determinante  $|H - ES|$  se anula, donde  $S$  es la matriz de traslape y  $H$  las matrices de Coulomb y de Resonancia. Debido a que las funciones de las esferas atómicas dependen de la energía, éste se trata de un problema de valores propios no lineal que es computacionalmente muy demandante.

En 1975, Andersen [84] realizó una expansión de las funciones  $u_l$  fijando la energía  $E_L$  y adicionando la derivada de la energía,  $\partial u_l / \partial \varepsilon$ . Por lo tanto, se pudo linealizar la dependencia de la energía y a este método se le llama ondas planas aumentadas y linealizadas (LAPW). En este caso, los conjuntos base de las esferas atómicas son:

$$\phi_{k_n} = \sum_{lm} [A_{lm,k_n} u_l(r, E_l) + B_{lm,k_n} \dot{u}_l(r, E_l)] Y_{lm}(\hat{r}) \quad (15)$$

Los coeficientes de 15 empanan las ondas planas del espacio intersticial y las esferas atómicas en valor y pendiente. LAPW requiere más ondas planas que el método APW, por las restricciones adicionales que se requieren.

Con el propósito de mejorar la linealización es decir, aumentar la flexibilidad de las bases y asegurar la ortogonalidad, se pueden agregar funciones base independientes de  $k_n$ . Éstas se llaman orbitales locales (LO) [85] y consisten de una combinación lineal de dos funciones radiales a dos diferentes energías (por ejemplo la energía de 3s y 4s) y una derivada de la energía (de una de estas energías).

$$\phi_{lm}^{LO} = [A_{lm} u_l(r, E_{1,l}) + B_{lm} \dot{u}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm} u_l(r, E_{2,l})] Y_{lm}(\hat{r}) \quad (16)$$

Los coeficientes  $A$ ,  $B$ , y  $C$  se determinan con la condición de los orbitales  $\phi^{LO}$  deben estar normalizados y tanto su valor como su pendiente deben ser cero en la frontera de la esfera atómica.

Otra posibilidad para mejorar la convergencia de las ondas planas, es utilizar APW pero fijando la energía y agregando más funciones base, a este método se le llama APW+lo [86]. Tomando en cuenta estas aportaciones, en el paquete WIEN2k se utilizan ambas bases: APW+lo para estados difíciles de convergir (estados  $f$  o  $d$  y átomos con esferas pequeñas) y LAPW+LO para los demás átomos y estados.

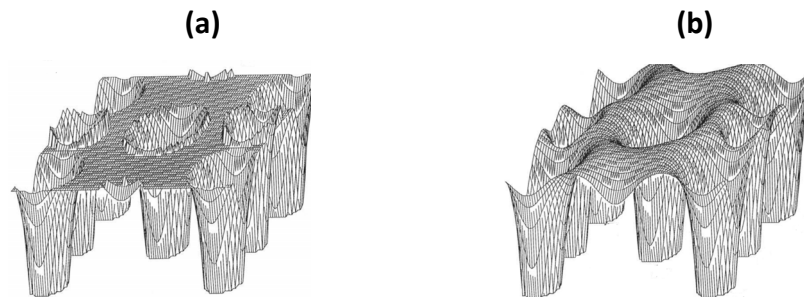
La convergencia de los conjuntos base se determina por el parámetro  $R^{MT} K_{\max}=6-9$ , donde  $R^{MT}$  es el radio de la esfera atómica más pequeño que se tiene en la celda unitaria y  $K_{\max}$  es la magnitud del vector  $K$  más grande de la ecuación (14). El término MT se refiere al

"Muffin Tin" o "la charola de panqueques" porque el potencial que se utilizó en los primeros cálculos se parecía a este molde; dentro de la esfera el potencial se hundía y afuera se tomaba como constante.

De manera general, en el método LAPW (APW+lo) el potencial se expande de la siguiente manera

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{LM} V_{LM}(r) Y_{LM}(\hat{r}) & \text{esfera atómica} \\ \sum_K V_K e^{iK \cdot r} & \text{espacio intersticial} \end{cases} \quad (17)$$

Por lo que no se hacen aproximaciones en la forma del potencial y a este procedimiento se le conoce como método de potencial completo.



**Figura 2.6** (a) Potencial Muffin Tin en el cual, el potencial fuera de las esferas atómicas es constante. (b) Potencial completo en el cual no se hacen aproximaciones en la forma del potencial.

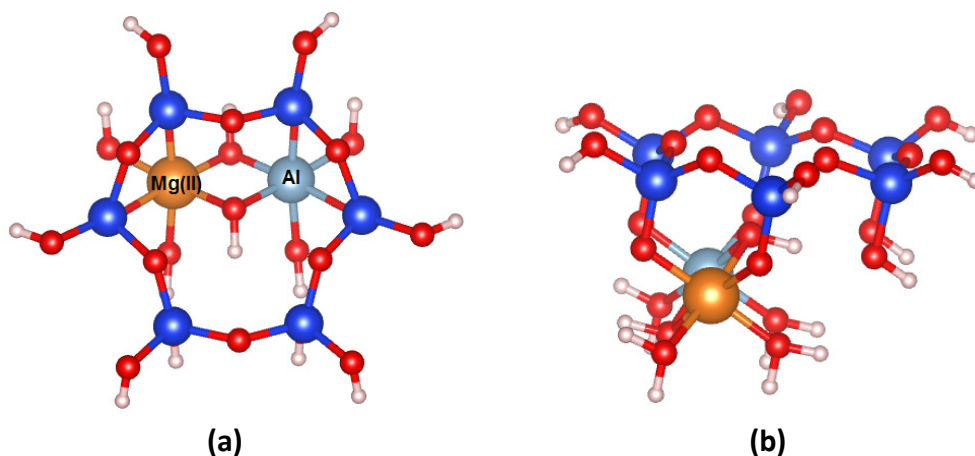
## ADF

El paquete ADF está enfocado a estudiar la estructura electrónica de sistemas moleculares basándose en la DFT. Para tratar los efectos relativistas en los metales de transición pesados, tiene implementada una aproximación de la ecuación de Dirac llamada ZORA [87] (aproximación regular de orden cero). En cuanto a las funciones base, este paquete cuenta con orbitales tipo Slater para todos los elementos de la tabla periódica.

## Metodología

### Sistema Cu-MMT

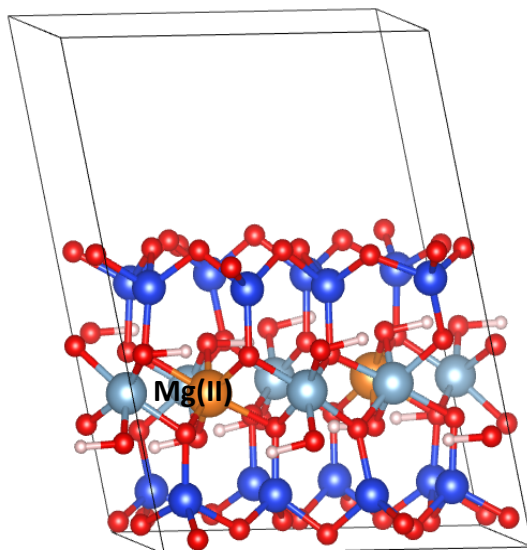
Para estudiar este sistema se utilizó el método finito empleando el cúmulo  $\text{AlMgSi}_6\text{O}_{24}\text{H}_{18}$  de MMT que se muestra en la figura 2.6 y en el cual las valencias insaturadas se saturaron con hidrógeno. El cúmulo tiene una sustitución de Al por Mg en la hoja octaédrica representativa de este material y ha sido empleado en otros trabajos [88,89]. Se empleó el funcional PBE [90] que ha probado ser un funcional adecuado para cálculos de cristales y que no contiene parámetros empíricos; además, este funcional ha dado buenos resultados tanto para sistemas finitos como periódicos [91]. La función base utilizada fue la TZP que es doble zeta en el core, triple zeta en la valencia e incluye funciones de polarización.



**Figura 2.6** Cúmulo de MMT empleado para el método de cúmulo. (a) Vista superior y (b) vista lateral.

La nucleación del oro en MMT se estudió con el método periódico con el paquete WIEN2k empleando el funcional PBE. Para esto se utilizó la supercelda  $\text{Si}_{16}\text{Al}_7\text{MgO}_{40}(\text{OH})_8$  en la figura 2.7, conformada por dos celdas unitarias de MMT y que corresponde a una capacidad de intercambio catiónico (CEC) de 70 mEq/100g. Experimentalmente, MMT tiene valores de CEC en el intervalo 60-150 mEq/100g. [77,78]

En este caso no es necesario elegir una función base porque la parte radial de las funciones de onda dentro de las esferas atómicas es numérica como se mencionó anteriormente. Los radios muffin tin ( $R^{\text{MT}}$ ) en Bohr fueron; Mg: 1.69, Al: 1.69, Si: 1.82, O: 1.15, H: 0.59 y Au: 2.00.



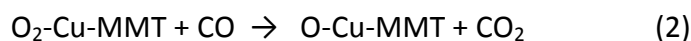
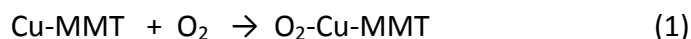
**Figura 2.7** Supercelda de MMT empleada para los cálculos de método periódico.

El número de puntos  $k$  usado fue de 10 y para el número de ondas planas se utilizó el criterio  $R^{MT}K_{max}=3.3$ ; estos valores pequeños se deben al gran tamaño de la supercelda y al radio pequeño del átomo de hidrógeno. Se incluyeron los tratamientos relativistas para los estados del core y de valencia [92-94]. La optimización de los sistemas  $Au_n$ -MMT estudiados consiste en desplazar las posiciones de los átomos en la dirección en la que las fuerzas del sistema se reducen y se vuelven pequeñas ( $<5$  mRy/u.a.) Debido a que existe un espacio interlaminar entre las capas 2:1 de MMT, se consideró una distancia adecuada entre capas para minimizar los efectos debidos a su interacción. La oxidación de CO en el sistema  $Au_n$ -MMT se realizó con el método de cúmulo empleando el cúmulo descrito para el estudio del sistema Cu-MMT. La aproximación ZORA y funciones base TZP.

### CAPITULO 3

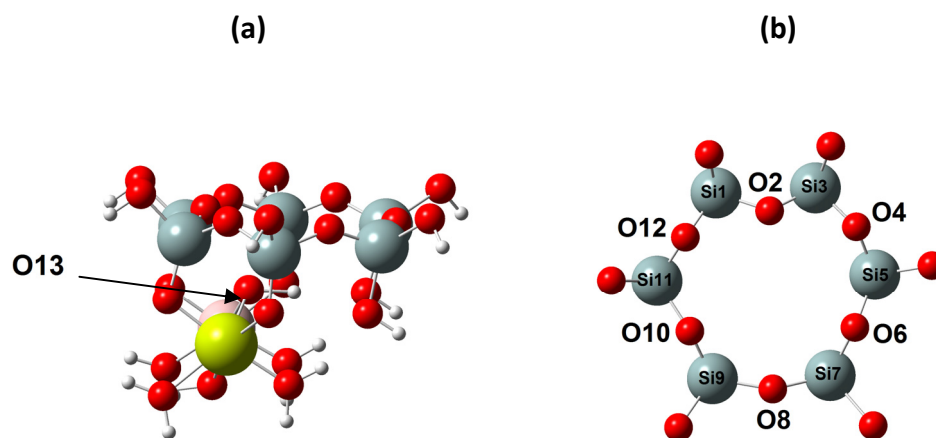
#### OXIDACIÓN DE CO EN EL SISTEMA CATALÍTICO Cu-MMT

La oxidación de CO a CO<sub>2</sub> es una reacción fundamental en los convertidores catalíticos de tres vías y su mecanismo en metales nobles ha sido estudiado extensamente. La reacción se describe por medio del mecanismo bimolecular Langmuir-Hinshelwood: CO y O<sub>2</sub> se coadsorben sobre la superficie, éste último de manera disociativa y se combinan para dar CO<sub>2</sub>. Este mecanismo ha sido planteado para el caso de una nanopartícula de oro depositada sobre TiO<sub>2</sub> y es adecuado porque sobre estas superficies metálicas se tienen disponibles sitios para la adsorción de CO y O<sub>2</sub>. Sin embargo, este no es el caso de un sistema tipo Cu-MMT, donde el sitio activo son los iones cobre que se encuentran más bien separados en la superficie de la MMT, por lo tanto en este capítulo se propone evaluar el mecanismo unimolecular tipo Eley-Rideal en el cual se adsorbe primero la molécula O<sub>2</sub>, y sobre ésta se acerca la primera molécula de CO, pudiendo inducirse la adsorción disociativa de O<sub>2</sub>, tras lo cual ocurre la extracción de O por parte de esa molécula de CO del complejo O<sub>2</sub>-Cu-MMT formando O-Cu-MMT y una molécula de CO<sub>2</sub>. El átomo de oxígeno que queda adsorbido en el complejo O-Cu-MMT, a su vez puede reaccionar con una segunda molécula de CO, y formar la segunda molécula de CO<sub>2</sub>; los pasos del proceso son:

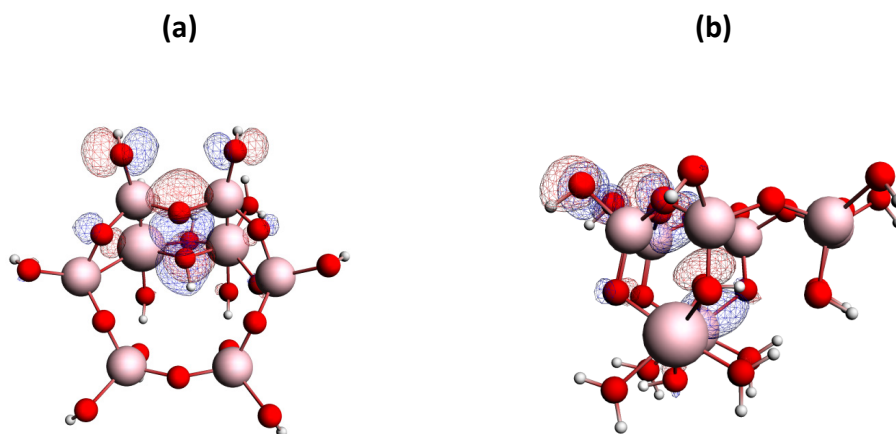


Para estudiar la oxidación de CO empleando como catalizador el sistema Cu-MMT se utilizó el método de cúmulos y el mecanismo que se plantea, como ya se apuntó, es el de Eley-Rideal. Se empleó el cúmulo que se describió en la figura 2.6 y que tiene una carga (-1), resultado de la sustitución isomorfa de aluminio por magnesio en los octaedros. Primero se relajaron las posiciones de los átomos de la cavidad hexagonal del cúmulo de MMT, etiquetados del 1-12, como se muestra en la figura 2.1b, para obtenerse la estructura que se presenta en la figura 3.1a. Además, en la figura 3.2 se aprecia el orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO), el cual tiene contribuciones principalmente de los orbitales *p* de los átomos de oxígeno 2 y 13. Por su parte el orbital LUMO muestra una pequeña contribución del átomo de oxígeno O13 y contribuciones en los oxígenos más alejados de la sustitución isomorfa, como se muestra en la figura 3.3. Los mapas de los orbitales HOMO y LUMO mostrados en las figuras 3.2 y 3.3 nos indican que la MMT puede adsorber, preferentemente, moléculas de adsorbato electroceptoras, a través de los átomos de oxígeno O2 y O13, aunque para éste último se tendría un efecto estérico, ya que la molécula o átomo, tendría que entrar por la cavidad hexagonal.

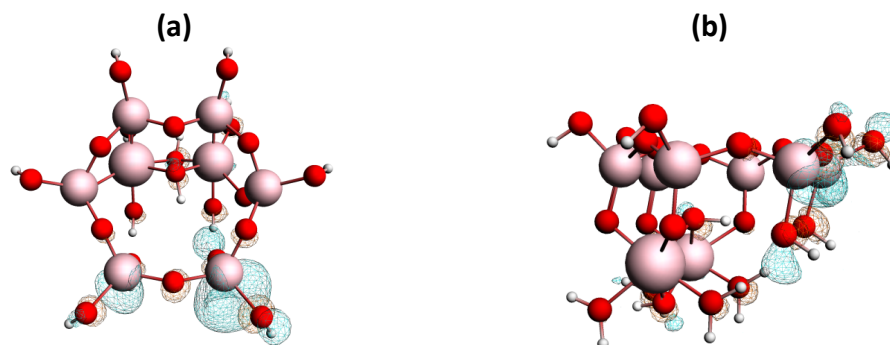




**Figura 3.1** (a) Cúmulo empleado para el estudio de la adsorción de Cu sobre la MMT y la posterior oxidación de anhídrido carbónico. (b) Se relajaron los átomos etiquetados 1-12 de la cavidad hexagonal.



**Figura 3.2** Orbital molecular ocupado de más alta energía de cúmulo MMT. (a) Vista superior y (b) vista lateral. El orbital HOMO tiene contribución principalmente de los orbitales p de los átomos de oxígeno 2 y 13.



**Figura 3.3** Orbital molecular vacío de más baja energía (LUMO) de cúmulo MMT. (a) Vista superior y (b) vista lateral. El átomo de oxígeno 13 contribuye al LUMO y los átomos de oxígeno lejanos a la sustitución isomorfa tienen las principales contribuciones.

El átomo de cobre se colocó en el centro de la cavidad hexagonal ya que según estudios se ha encontrado que en este sitio es en donde se adsorben los cationes sobre MMT en condiciones anhidras [95]. Adicionalmente, en los resultados anteriores se observó que el HOMO se encuentra en los átomos de oxígeno de la cavidad hexagonal, lo cual reafirma que éste sería el sitio donador de electrones más reactivo. La carga formal del átomo de cobre es de 1+, que sumada a la carga formal del cúmulo de MMT da como resultado un sistema eléctricamente neutro. Después de relajar los átomos etiquetados del 1-12 junto con el átomo de cobre se obtiene la estructura que se observa en la figura 3.4. El átomo de cobre se sitúa cerca de los átomos de oxígeno O2, O10 y O12 que son cercanos al sitio de sustitución isomorfa. Además el átomo de cobre también tiene coordinación con O13 de la zona de la hoja octaédrica Mg-OH-Al. El cálculo de la energía de adsorción de Cu sobre la cavidad hexagonal de MMT se efectuó con la siguiente operación:

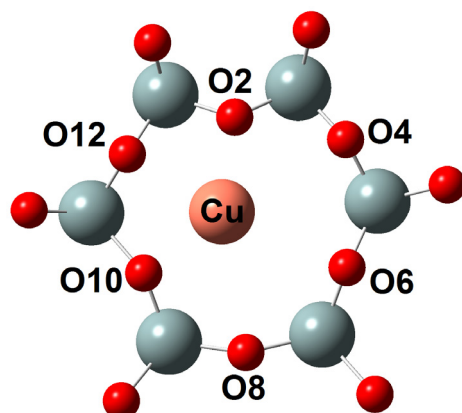
$$E_{ads} = E_{Cu-MMT} - (E_{MMT} + E_{Cu^+})$$

donde  $E_{Cu-MMT}$ ,  $E_{MMT}$ , y  $E_{Cu^+}$  son las energías totales de los sistemas Cu-MMT, MMT y  $Cu^{1+}$ . La energía de adsorción de  $Cu^{1+}$  en MMT es de -7.87 eV. Es una energía de adsorción grande, resultado de la alta coordinación del  $Cu^{1+}$  con los seis oxígenos de la cavidad hexagonal (etiquetados 2, 4, 6, 8, 10 y 12 en figura) y además al oxígeno puente de Mg-OH-Al de la región de la hoja octaédrica. Las distancias Cu-O se muestran en la tabla 3.1; el átomo de cobre se sitúa más cerca de los átomos de oxígeno O2 y O10 y su carga es de 0.35 por lo tanto, el átomo de cobre se encuentra reducido en 0.65 unidades de carga con respecto a la carga formal.

**Tabla 3.1** Energía de adsorción, distancias y cargas de Hirshfeld.

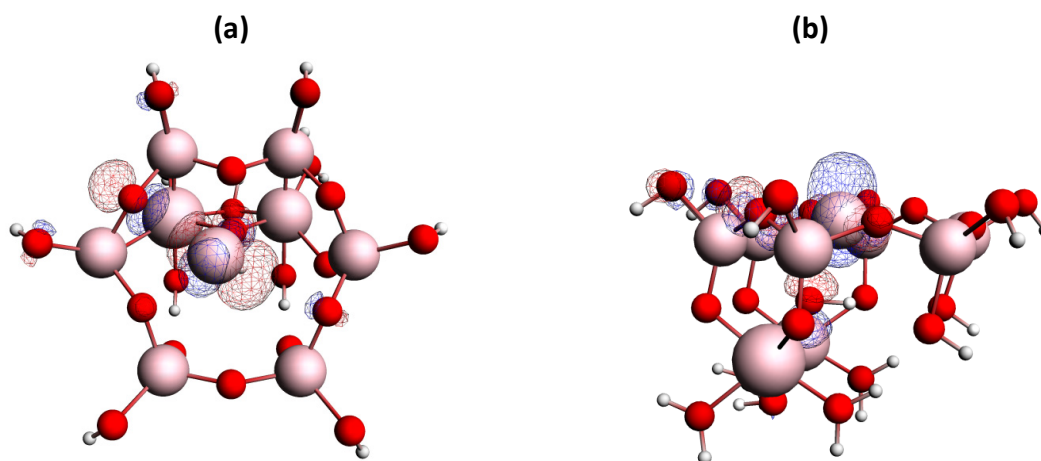
Sistema	Energía de adsorción (eV)	Cargas de Hirshfeld	Distancia (Å)
<b>Cu-MMT</b>	$Cu^{1+} + MMT \rightarrow Cu-MMT$ -7.87	$q_{Cu}$ 0.3517	Cu-O2 2.03 Cu-O4 3.04 Cu-O6 2.91 Cu-O8 3.03 Cu-O10 2.11 Cu-O12 2.36 Cu-O13 2.16
<b>O<sub>2</sub>-Cu-MMT</b>	$Cu-MMT + O_2 \rightarrow O_2-Cu-MMT$ -0.37	$q_{Cu}$ 0.4068 $q_{O14}$ -0.0346 $q_{O15}$ -0.0340	Cu-O14 1.89 O14-O15 1.25*

\*Distancia O-O en la molécula libre: 1.22 Å



**Figura 3.4** Posición relajada del átomo de cobre y los átomos 1-12 que forman la cavidad hexagonal. Los oxígenos 2 y 10 se encuentran ligeramente desplazados hacia el centro de la cavidad para mejorar su interacción con el cobre. Los hidrógenos de saturación y los octaedros no se muestran para tener una imagen más clara.

Como se puede ver en la figura 3.5, el orbital tipo *d* del cobre junto con el átomo de oxígeno O12, son los que contribuyen principalmente al HOMO del sistema Cu-MMT. Por lo tanto el centro metálico podría actuar como donador de electrones. Como siguiente paso se aproximó la molécula de oxígeno que puede actuar como la especie receptora de electrones.



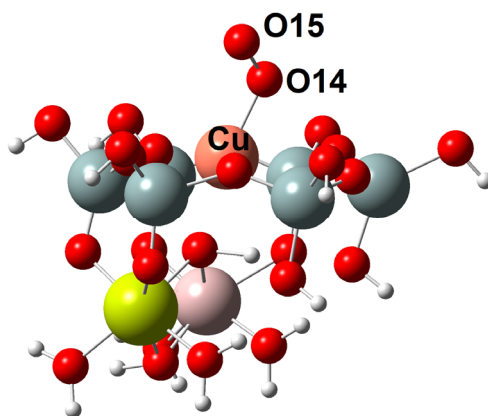
**Figura 3.5** Orbital HOMO del cúmulo Cu-MMT. (a) Vista superior y (b) vista lateral.

La molécula de oxígeno se acercó en posición perpendicular al átomo de cobre y a la cavidad hexagonal, y fue relajado junto con la molécula de O<sub>2</sub>. Se consideró una

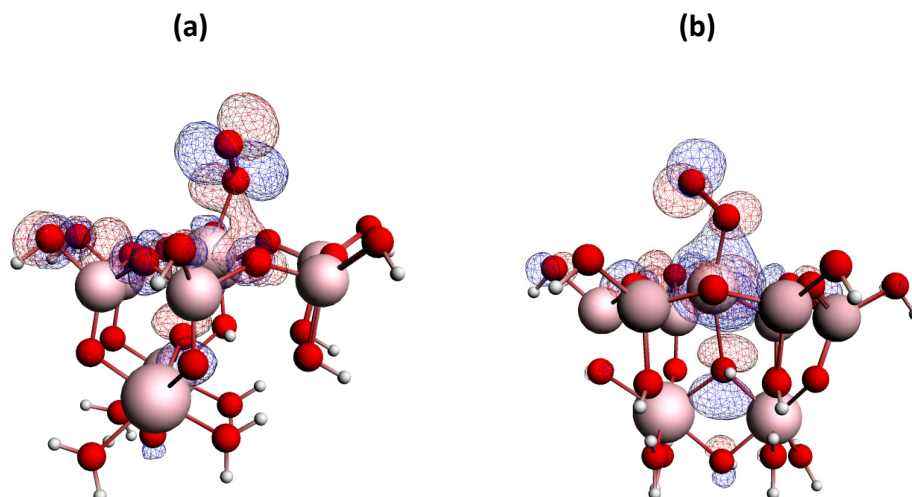
multiplicidad de triplete en este cálculo debido a la molécula de oxígeno. La estructura optimizada muestra que la molécula es adsorbida sobre Cu con una distancia Cu-O14 de 1.89 Å y O14-O15 de 1.25 Å (figura 3.6) como se muestra en la tabla 3.1. La molécula libre O<sub>2</sub> optimizada con la misma metodología tiene una distancia O-O de 1.22 Å, por lo tanto, la molécula adsorbida tiene una distancia O-O ligeramente mayor y se forma un ángulo O15-Cu-O14 de 118°. Además, el orbital HOMO del sistema O<sub>2</sub>-Cu-MMT tiene contribuciones de algunos de los átomos de oxígeno de la cavidad hexagonal, de los orbitales tipo π de la molécula de oxígeno adsorbida y del átomo de cobre como se puede ver en la figura 3.7. Los átomos de cobre y oxígeno comparten densidad internuclear en el orbital HOMO y los orbitales π del oxígeno, se muestran por lo tanto como un sitio reactivo del cúmulo. La posición del átomo de cobre no cambió notablemente al adsorber la molécula de oxígeno, pero perdió carga de 0.35 a 0.41; dicha carga fue transferida a la molécula oxígeno y alojada en el orbital π\* (LUMO) de éste, razón por la que se favorece en este caso la adsorción disociativa. La energía de adsorción del oxígeno en el sistema Cu-MMT se calculó con la siguiente ecuación:

$$E_{ads} = E_{O_2-Cu-MMT} - (E_{Cu-MMT} + E_{O_2})$$

Donde  $E_{O_2-Cu-MMT}$ ,  $E_{Cu-MMT}$ , y  $E_{O_2}$  son las energías totales de los sistemas O<sub>2</sub>-Cu-MMT, Cu-MMT y O<sub>2</sub>. La energía de adsorción de O<sub>2</sub> en Cu-MMT es de -0.37 eV. Para sistemas Cu-Zeolita se ha encontrado con cálculos que la energía de adsorción es de -0.103 eV [96], la cual es mayor en valor absoluto a la del sistema Cu-MMT



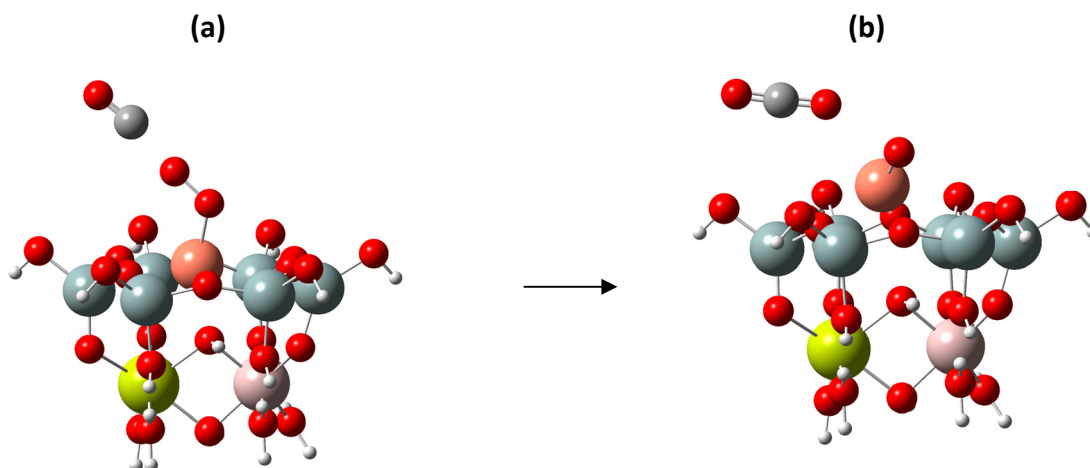
**Figura 3.6** Adsorción de la molécula O<sub>2</sub> sobre el sistema Cu-MMT. Se relajaron el átomo de cobre y la molécula de oxígeno.



**Figura 3.7** Orbital HOMO del sistema  $O_2$ -Cu-MMT. La molécula de  $O_2$  adsorbida contribuye notablemente y comparte densidad internuclear con el átomo de cobre.

Por otra parte, y para reafirmar el planteamiento de la adsorción disociativa del  $O_2$ , se calculó, con la misma metodología, la vibración de estiramiento de la molécula de oxígeno libre, encontrándose en  $1580\text{ cm}^{-1}$  mientras que en el cúmulo  $O_2$ -Cu-MMT es de  $1383\text{ cm}^{-1}$ . La disminución de la frecuencia de vibración es un indicador de que la molécula de oxígeno sufre un debilitamiento en su enlace químico al adsorberse sobre Cu-MMT.

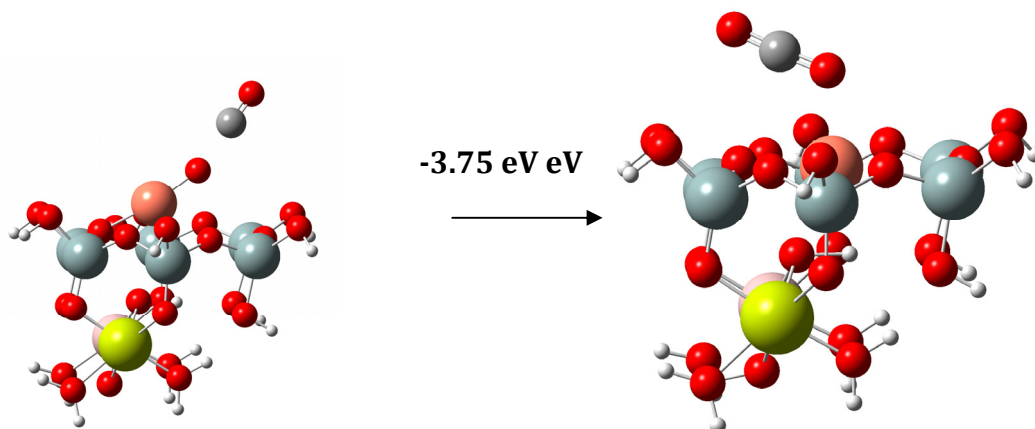
Como siguiente paso dentro del mecanismo Eley-Rideal, la molécula de CO se acercó al oxígeno adsorbido sobre el sistema catalítico Cu-MMT. Se optimizaron el átomo de cobre, la molécula de oxígeno y de anhídrido carbónico; las estructuras inicial y final se muestran en la figura 3.8. Se produce  $CO_2$  y el átomo de oxígeno remanente es estabilizado por el átomo de cobre adsorbido en MMT.



**Figura 3.8** (a) Estructura inicial del acercamiento de CO a la molécula de oxígeno adsorbida en Cu-MMT y (b) estructura optimizada donde se observa la formación de  $CO_2$ .

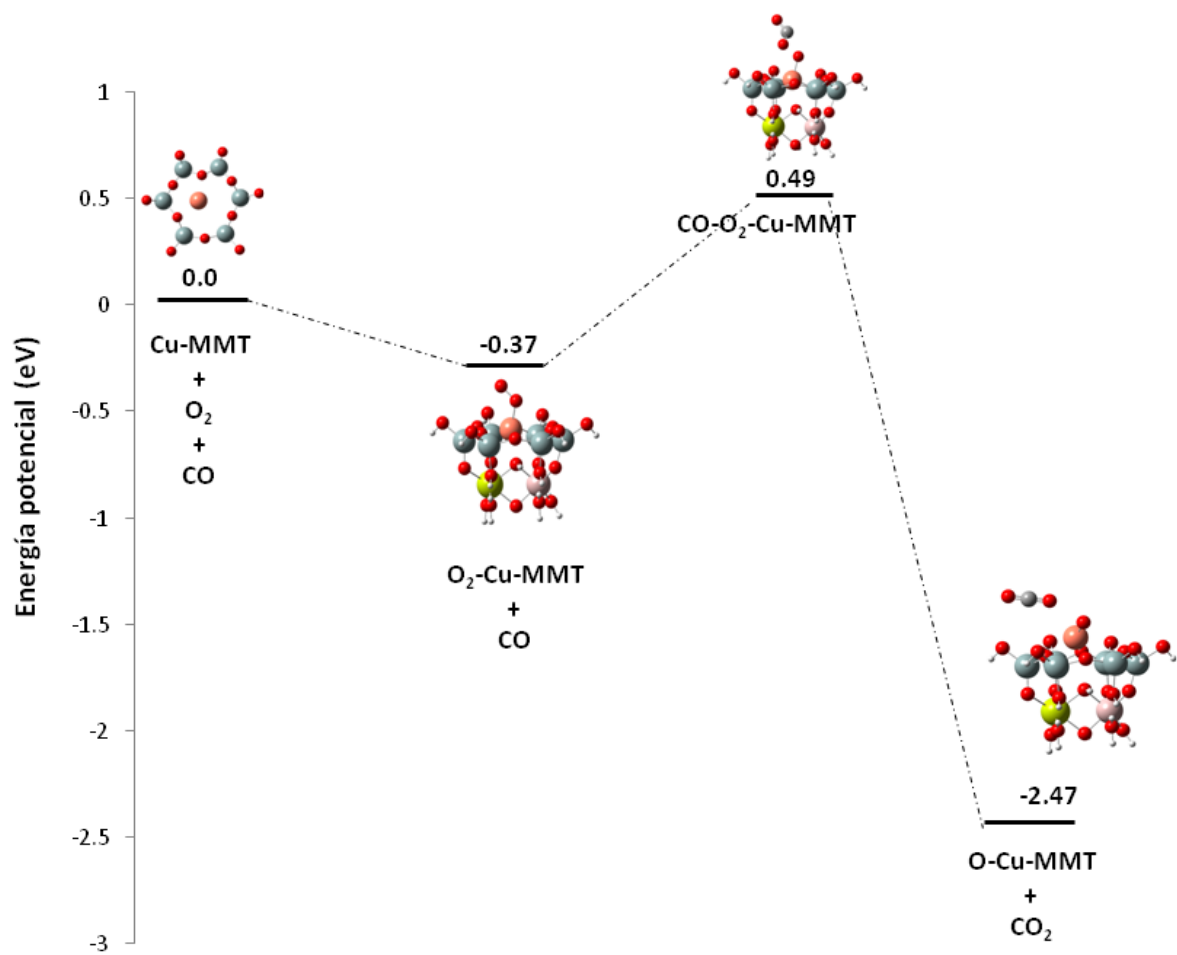
En la figura 3.9 se presenta el esquema de la energía potencial para la reacción de oxidación de CO con O<sub>2</sub> en Cu-MMT. La reacción es exotérmica y tiene una barrera de 0.49 eV, la cual es muy pequeña (11.29 kcal/mol).

La regeneración del sistema catalítico, Cu-MMT, consiste en la reacción de O-Cu-MMT con otra molécula de CO: O-Cu-MMT + CO → Cu-MMT + CO<sub>2</sub> y es una reacción exotérmica con un cambio de energía potencial de -3.75 eV.



**Figura 3.10** Regeneración del sistema catalítico a través de la reacción entre el átomo de oxígeno en la superficie con una nueva molécula de CO.

Con lo anterior, se confirmó que el mecanismo de Eley-Rideal puede conducir a la conversión de dos moléculas de CO a CO<sub>2</sub> a través de la adsorción disociativa de O<sub>2</sub> y posterior reacción con CO.



**Figura 3.9** Esquema de energía potencial para la reacción Cu-MMT + CO + O<sub>2</sub>.

## CAPITULO 4

### CÚMULOS DE ORO $Au_n$ ( $n=1-5$ ) SOPORTADOS EN MONTMORILLONITA

En este capítulo se presentan los resultados del estudio teórico de la nucleación del oro soportado en MMT, utilizando un método periódico, a través de la DFT implementada como FP-LAPW en el paquete WIEN2k y la supercelda en la figura 2.7. Con el propósito de estudiar los primeros momentos de la nucleación del oro en este soporte de mineral arcilloso, los átomos de oro se depositaron *uno por uno* a la superficie de la capa 2:1 de la MMT. Después de cada adición de átomo de oro, se relajó la estructura completa.

El primer átomo de oro se colocó en el centro de la cavidad hexagonal porque como se mencionó en el capítulo 3, este sitio es favorecido cuando los cationes son adsorbidos en condiciones anhidras. La metodología de agregar los átomos de oro *uno por uno* es una estrategia de modelado de la nucleación ya utilizada anteriormente para la nucleación de oro sobre  $CeO_2$  [97], y no es inconsistente con los métodos experimentales de preparación de las nanopartículas de oro como el de precipitación-deposición y el de deposición química de vapor.

#### 4.1 Energía, geometría y densidad de carga de sistemas $Au_n$ -MMT

Como se puede observar en la tabla 4.1, todas las energías de interacción de los cúmulos de oro con la MMT son negativas indicando que los sistemas  $Au_n$ -MMT son estables y por lo tanto, el proceso de nucleación inicial está favorecido. El sistema Au-MMT tiene una energía de adsorción de valor alto (-13.3 eV) en comparación con el resto, lo cual se debe a que el átomo de oro, a diferencia del resto de los cúmulos, se encuentra coordinado a los seis átomos de oxígeno de la cavidad hexagonal. La distancia Au-O más corta, 2.12 Å, se da entre el átomo de oro y los átomos de oxígeno etiquetados como 1 y 4 en la figura 4.1A; también se encuentra coordinado con el resto de los oxígenos basales con distancias Au-O que se encuentran en el intervalo 2.47 a 2.60 Å y además, tiene una distancia de 2.47Å con el átomo de oxígeno puente entre Mg y Al en la hoja octaédrica (Mg-OH-Al). En la figura 4.1b se observa que los enlaces de mayor fortaleza son Au-O1 y Au-O4, pues la densidad se extiende a lo largo de su distancia internuclear. En la tabla 4.1 se puede apreciar que los cúmulos de oro con número impar tienen una energía de adsorción más negativa con respecto a la de los cúmulos con número de átomos par, mostrando una tendencia oscilatoria impar-par.

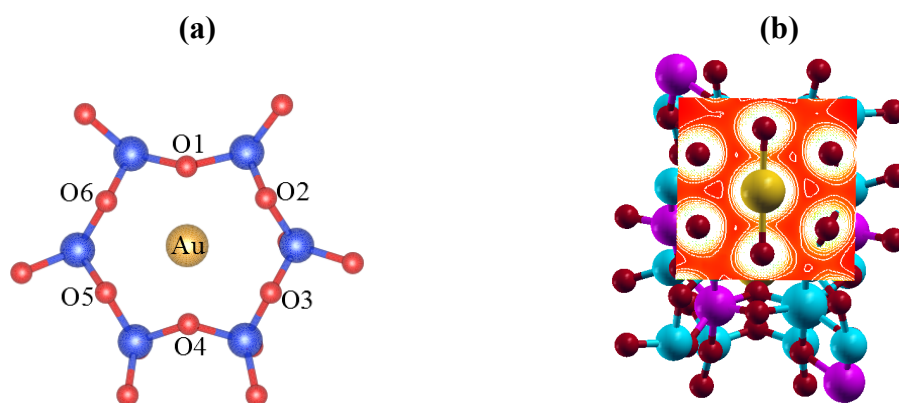


**Tabla 4.1** Energía de interacción  $Au_n$ -MMT (eV), distancia Au-O (Å), distancia Au-Au (Å), brecha o gap de energía (eV) y momento magnético para los sistemas  $Au_n$ -MMT con  $n=1-5$ .

Sistema	Geometría del cúmulo de oro	E ads (eV)	Au-O (Å)	Au-Au (Å)	Energía del gap (eV)	Momento magnético
<b>Au-MMT</b>	--	-13.3	Au-O1 2.12 Au-O2 2.61 Au-O3 2.49 Au-O4 2.12 Au-O5 2.47 Au-O6 2.52	--	3.5	0.00
<b>Au<sub>2</sub>-MMT</b>	--	-0.72	Au1-O1 2.62 Au1-O2 2.43 Au1-O3 2.50	Au1-Au2 2.58	Up 5.07 Down 4.87	1.00
<b>Au<sub>3</sub>-MMT</b>	Triangular	-1.12	Au1-O3 2.19 Au2-O6 2.26	Au1-Au2 2.70 Au1-Au3 2.59 Au2-Au3 2.58	4.58	0.00
<b>Au<sub>4</sub>-MMT</b>	Tetraedro	-0.43	Au1-O6 2.07 Au1-O3 2.32 Au2-O2 2.07 Au2-O4 2.16	Au1-Au2 2.61 Au1-Au3 2.55 Au1-Au4 2.49 Au2-Au3 2.59 Au2-Au4 2.50 Au3-Au4 2.63	Up 5.00 Down 4.87	1.00
<b>Au<sub>5</sub>-MMT</b>	Bipiramide trigonal	-0.69	Au1-O6 2.32 Au2-O2 2.31	Au1-Au2 2.72 Au1-Au3 2.82 Au1-Au4 2.77 Au1-Au5 2.66 Au2-Au3 2.80 Au2-Au4 2.84 Au2-Au5 2.67 Au3-Au5 2.71 Au4-Au5 2.67	4.75	0.00

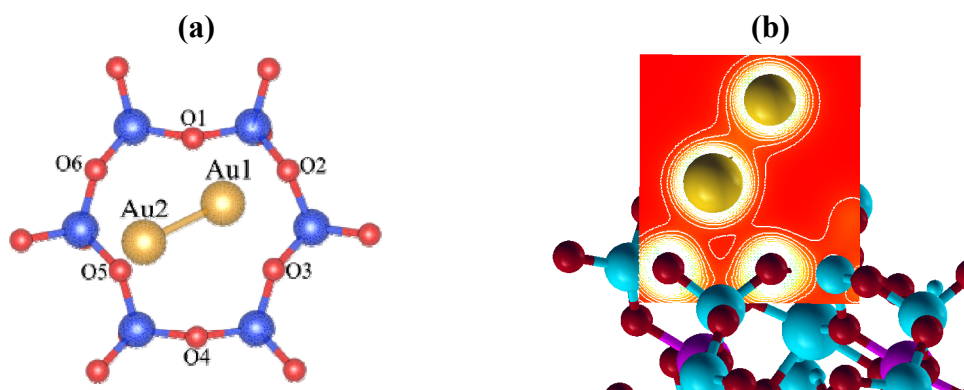
El segundo átomo de oro se colocó sobre el primer átomo de oro en la estructura optimizada Au-MMT, y la geometría final se muestra en la figura 4.2a. En este nuevo sistema, Au<sub>2</sub>-MMT, se ha formado un dímero de oro con distancia Au-Au de 2.58 Å. Los dos átomos de oro se encuentran fuera del plano de la cavidad hexagonal y la distancia promedio Au-O es mayor (2.52Å) que en el sistema Au-MMT (2.39Å). El átomo Au<sub>2</sub>, presenta la mayor interacción con el átomo de Au<sub>1</sub>, manteniendo una distancia de 2.75 Å con el oxígeno O<sub>5</sub>, que es el más cercano al dímero de oro. En suma, la entrada del

segundo átomo de oro produce la salida del primer átomo de oro de la cavidad para formar el dímero. Es importante resaltar que, aunque las distancias Au-O aumentaron, la coordinación Au1-O sigue existiendo como lo muestra la proyección de densidad de carga en el plano mostrada en la figura 4.2b que incluye al átomo de oro Au1 y a los oxígenos O1 y O2. distancia Au-Au del dímero en MMT ( $2.58\text{\AA}$ ) es ligeramente mayor que en el dímero libre ( $2.52\text{\AA}$ ), debido a que la coordinación del átomo de Au1 con los oxígenos O1 y O2 debilita el enlace Au-Au. La tendencia del primer átomo de oro de salir fuera de la cavidad hexagonal es un indicador de la competencia entre las dos interacciones: Au-Au y Au-O; esta es una de las razones que explican la disminución tan significativa en la energía de adsorción (ver valor absoluto) al pasar de Au-MMT a Au<sub>2</sub>-MMT.



**Figura 4.1** (a) Estructura relajada de Au-MMT e (b) isosuperficies de densidad de carga en el plano que contiene al átomo de oro y los oxígenos basales de la cavidad hexagonal.

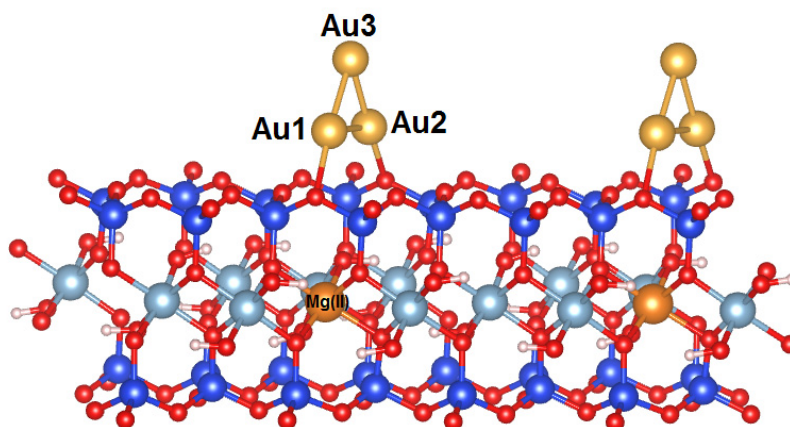
El tercer átomo de oro se acercó en una posición puente con respecto al dímero y al relajar la estructura lo que se obtuvo fue un triángulo de átomos de oro casi perpendicular al plano de oxígenos basales de la cavidad hexagonal, con una distancia promedio Au-Au de  $2.62\text{\AA}$ , como puede constatarse en la figura 4.3 y la tabla 4.1.



**Figura 4.2** (a) Estructura relajada de Au<sub>2</sub>-MMT e (b) isosuperficies de densidad de carga en el plano que contiene a los átomos de oro y los oxígenos basales O1 y O2 de la cavidad hexagonal.

Adicionalmente, se ensayó una estructura donde el triángulo de átomos de oro fuera paralelo a la superficie de MMT, pero esta estructura no convergió. El hecho de que el tercer átomo de oro no se encuentre en interacción directa con la MMT, sino que se una a los dos átomos de oro que lo preceden, formando una nueva capa, es un indicio de la manera en la que crecería el cúmulo de oro en este soporte: el tercer átomo de oro comienza una nueva capa en lugar de extender la primera capa de átomos de oro. Como resultado de lo anterior, los átomos de Au1 y Au2 solo estarán coordinados de forma directa cada uno, a un átomo de oxígeno basal de MMT. La distancia promedio Au-Au es 2.62 Å, ligeramente mayor que en el sistema anterior de Au<sub>2</sub>-MMT; sin embargo, la entrada del tercer átomo de oro, acercó más los átomos Au1 y Au2 al plano de la cavidad hexagonal de la MMT (como en Au-MMT), observándose distancias de 2.19 y 2.26 Å entre Au1-O3 y Au2-O6, respectivamente.

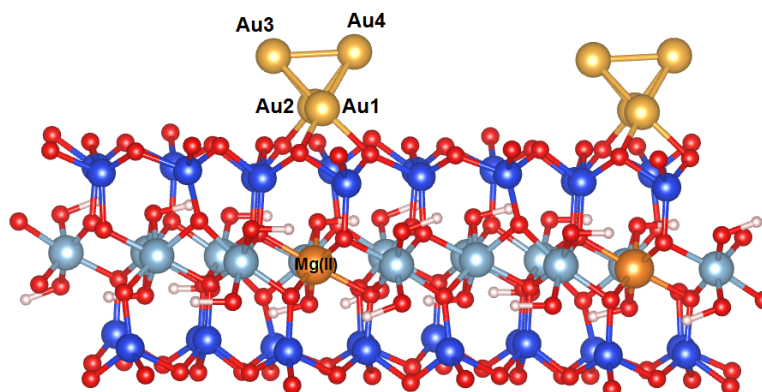
El cuarto átomo de oro se colocó cercano al átomo de oxígeno 2 y en interacción con los tres átomos de oro del triángulo Au<sub>3</sub>-MMT. Después de la relajación, se obtiene la estructura mostrada en la figura 4.4, en donde se observa que la interacción del cúmulo de oro con los oxígenos basales, se lleva a cabo a través de dos átomos de oro, como en el caso del trímero, pero a diferencia de éste, cada átomo de oro se ha coordinado con dos oxígenos.



**Figura 4.3** Vista lateral de la estructura relajada de Au<sub>3</sub>-MMT, la imagen tiene dos superceldas. Se observa que al entrar un tercer átomo de oro al sistema, se mejora la interacción del cúmulo a través de la coordinación entre dos átomos de oro con los oxígenos basales de la cavidad hexagonal.

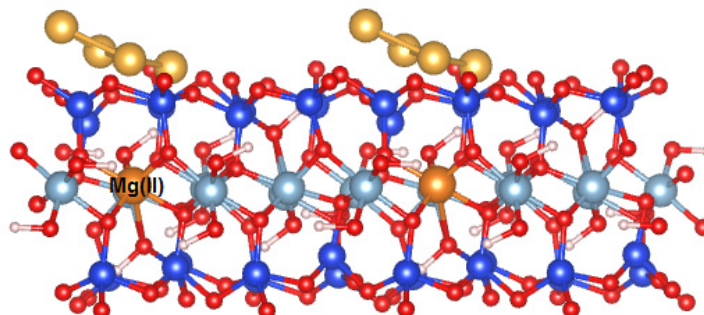
El cuarto átomo de oro que entra al sistema, sigue con la formación de la segunda capa de oro. El tetrámero soportado tiene una distancia promedio Au-Au de 2.57 Å, que es más pequeña que la distancia promedio del dímero y trímero soportados. Además, las

distancias Au-O también decrecen, siendo las distancias Au1-O6 y Au2-O2 de las más cortas obtenidas, con una distancia de 2.07 Å. También las coordinaciones A1-O3 y Au2-O4 son pequeñas, con distancias de 2.32Å y 2.16Å respectivamente. Por tanto, la formación del tetrámero mejora las interacciones oro-oro y acerca el cúmulo más al soporte.



**Figura 4.4** Vista lateral de la estructura relajada de Au<sub>4</sub>-MMT, la imagen contiene dos superceldas. La geometría del cúmulo de oro corresponde a la de un tetraedro distorsionado, y por tanto es 3D. La transición 2D→3D en cúmulos de oro sobre MMT se da al pasar del trímero al tetrámero.

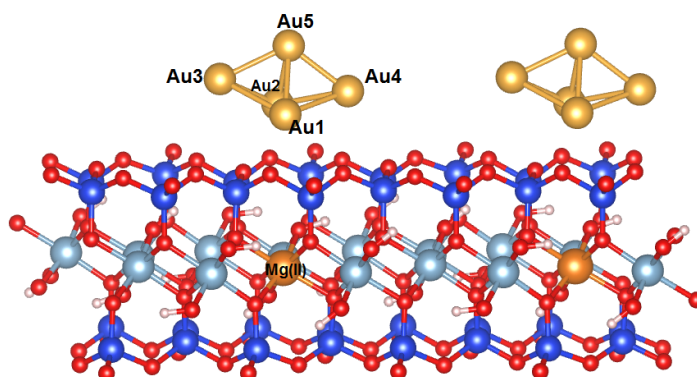
Siendo el tetrámero de una geometría correspondiente a un tetraedro no perfecto, se trata de un cúmulo 3D por lo que la transición 2D→3D se encuentra al pasar el cúmulo Au<sub>3</sub> al Au<sub>4</sub>. Para confirmar este resultado, se ensayó una estructura tipo rombo plana en posición paralela a la cavidad hexagonal y la estructura fue relajada completamente con el resultado que se muestra en la figura 4.5. Obsérvese que la estructura de la MMT sufre una deformación significativa manteniendo tres átomos de oro más cercanos a los oxígenos basales, siendo la energía de adsorción de este cúmulo positiva (0.16 eV). Se puede apreciar además en la figura, que el cúmulo durante la optimización “intenta” sin éxito, abandonar la estructura 2D y formar una estructura 3D.



**Figura 4.5** Estructura relajada del tetrámero de oro Au<sub>4</sub> plano sobre MMT. El cúmulo tiene una geometría parecida a la de un rombo.

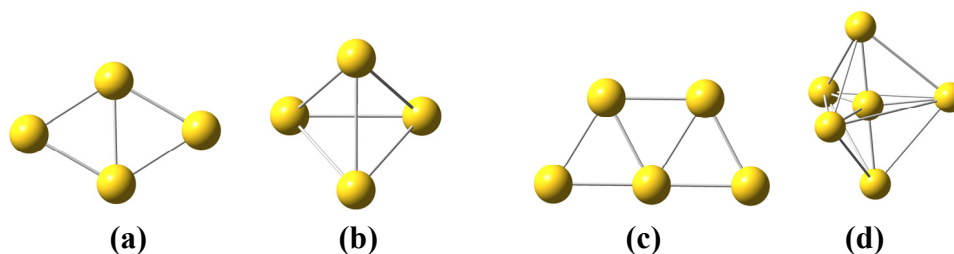
El resultado anterior indica, que un cúmulo tetrámero plano de oro no tiene una interacción favorable con la MMT, reforzándose la idea de que la nucleación inicial de un cúmulo de oro se da a través de dos átomos de oro anclados a la cavidad hexagonal, y que la transición 2D  $\rightarrow$  3D ocurre para  $\text{Au}_3\text{-MMT} \rightarrow \text{Au}_4\text{-MMT}$ .

El quinto átomo de oro se agregó al tetrámero en posición tal que tuviera interacción con dos átomos de oro. Como se muestra en la figura 4.6, la geometría final relajada es muy parecida a una bipirámide trigonal. Los átomos de Au1 y Au2 han reducido su coordinación, manteniéndose coordinados únicamente a los átomos de oxígeno 2 y 5 con distancias de 2.31 y 2.33 Å, respectivamente.



**Figura 4.6** Vista lateral de la estructura relajada de  $\text{Au}_5\text{-MMT}$ , la imagen contiene dos superceldas. La geometría del cúmulo de oro corresponde a la de una bipirámide trigonal. La adsorción sobre MMT se lleva a cabo principalmente mediante la interacción de dos átomos de oro con los átomos de oxígeno de la cavidad hexagonal, de la misma manera que ocurre con el trímero y el tetrámero.

Finalmente, y con el objetivo de confirmar que el resultado no es dependiente del método empleado, sino que hay un efecto del soporte presente, se optimizaron los cúmulos de oro  $\text{Au}_4$  y  $\text{Au}_5$  aislados con el mismo método y nivel de teoría que para los cúmulos adsorbidos en MMT. Los resultados indicaron que los cúmulos de  $\text{Au}_4$  adquirieron geometrías 2D en forma de rombo y 3D en forma de tetraedro encontrándose que la 2D es más estable por 1.31 eV que la 3D. Para el cúmulo  $\text{Au}_5$ , la geometría 2D formada por tres triángulos compartiendo aristas es más estable 0.83 eV que la forma 3D de bipirámide trigonal. Los cúmulos aislados se muestran en la figura 4.7. Por lo tanto la MMT podría estabilizar cúmulos 3D desde cuatro átomos de oro, los cuales son más estables en 2D cuando se encuentran libres.



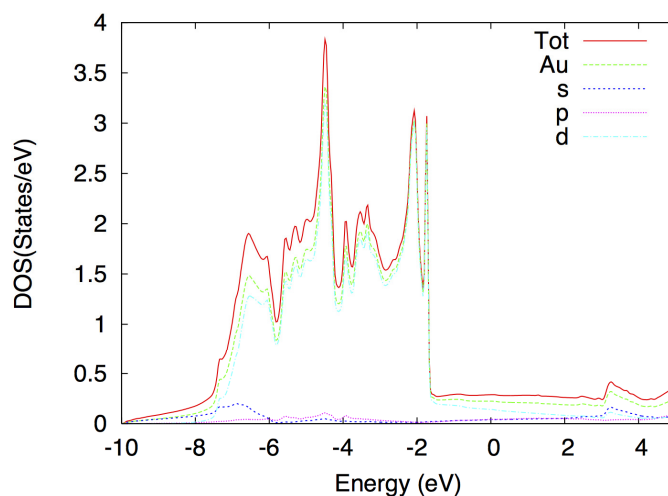
**Figura 4.7** Cúmulos de oro aislados. (a) Rombo  $Au_4$  y (b) tetraedro  $Au_4$  donde el cúmulo plano es más estable que el tetraedro por 1.31 eV. (c)  $Au_5$  plano y (d)  $Au_5$  bipirámide trigonal, donde el plano es más estable por 0.83 eV.

En todos los cúmulos  $Au_n$ , las distancias Au-Au se encuentran en el intervalo 2.63-2.75 Å, que son distancias más cortas que las distancias Au-Au en el oro en volumen (2.88 Å). Las distancias Au-O, resultado de estos cálculos se encuentran entre 2.0 y 2.33 Å; sin embargo, no se cuenta con resultados experimentales hasta este momento que permitan realizar una comparación, aunque sí se dispone de información de distancias Au-O en materiales parecidos a la MMT. En este sentido, se han reportado distancias Au-O en sistemas de zeolitas con un átomo de oro catiónico entre 2.04 y 2.05 Å [46] y con cálculos DFT, se encontró que para la faujasita con un cúmulo de oro  $Au_6$ , las distancias Au-O están entre 2.14-1.17 Å [54].

## 4.2 Densidad de estados y magnetismo

La densidad de estados del oro a nivel macroscópico, se muestra en la figura 4.8 observándose un ancho de 6 eV para la banda 5d, que comienza 2 eV por debajo del nivel de Fermi; resultados muy parecidos encontraron Christensen y Serafin [98] también por medio del método de ondas planas aumentadas, siendo el ancho de la banda  $d$  por ellos reportado de 5.44 eV. Los resultados muestran que no es un material magnético como ya ha sido confirmado experimentalmente. Alrededor del nivel de Fermi pueden observarse una banda con contribución de los orbitales  $s$ ,  $p$  y  $d$  del Au de muy baja intensidad. Citrin et al. [99] utilizando fotoemisión de rayos X midieron las diferencias entre los átomos de oro de la superficie y los de las capas internas del material. La reducción del número de coordinación en los átomos en la superficie hace que la banda de valencia sea más estrecha que en las capas internas; este estrechamiento es el resultado de dos efectos combinados: (i) la disminución en la deslocalización de los orbitales  $d$  y (ii) la hibridación  $s$ - $d$ . Por tanto, estos dos efectos se esperarían que los observáramos en cúmulos pequeños, debido a que en estos, los átomos de oro tienen una baja coordinación de la misma manera que los átomos de oro de la superficie de un lingote de oro. Considerando esta

hipótesis, se analizará a continuación, la evolución de la densidad de estados en la nucleación de oro sobre MMT.



**Figura 4.8** Densidad de estados del oro a nivel macroscópico. Se observa una banda ancha de estados  $5d$ .

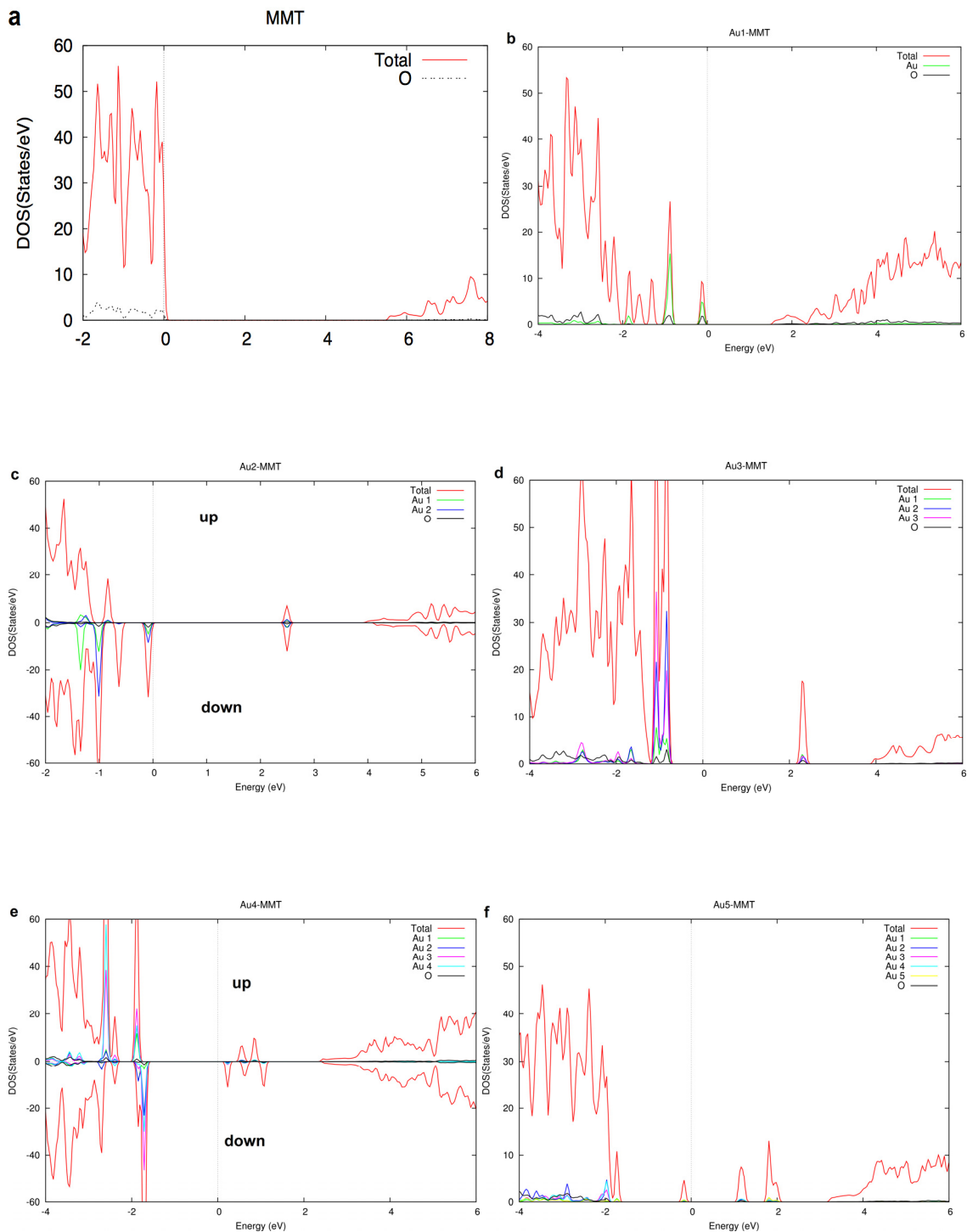
En la figura 4.9 se muestran las gráficas de densidad de estados de la MMT sin oro (a) y con los cúmulos de  $Au_n$  (b-f). La densidad de estados de la MMT muestra una banda de valencia ancha e intensa, que está separada por 5.5eV de la banda de conducción, también ancha pero no intensa. Estas bandas corresponden esencialmente a los estados  $s$  y  $p$  de los átomos de silicio, oxígeno y aluminio presentes en la estructura de la MMT. El sistema Au-MMT (figura 4.9b) presenta brecha de 3.5eV, una disminución de 2eV con respecto a MMT y a diferencia de ésta, aparecen tres estados localizados en el brecha que tienen contribuciones importantes del oro y de los oxígenos basales y por lo tanto pueden asignarse a la coordinación del átomo de oro con los seis oxígenos de la cavidad hexagonal. Los estados localizados se deben en gran medida a la poca hibridación que tienen los orbitales  $d$  del átomo de oro en este sistema, como se puede observar en la figura 4.10a. Cuando el segundo átomo de oro entra para formar el dímero, éste se aleja de la cavidad y se observan también estados localizados con contribuciones de los átomos de oro y de oxígeno. En este sistema se encontró un momento magnético de 1, es decir un electrón desapareado y el brecha es de 5.07 eV para el estado  $up$  y 4.87 eV para el estado  $down$ . A diferencia del sistema anterior, en la figura 4.9b se observa una contribución importante del orbital  $s$  de los átomos de oro a los estados localizados del brecha ocupados y desocupados de mayor y menor energía, respectivamente. También se pueden apreciar dos estados localizados con gran contribución de orbitales  $d$ . En la figura 4.9d se observa la densidad de estados de  $Au_3$ -MMT que muestra una disminución del

brecha, siendo ésta de 4.58 eV, y además, se encontró que este sistema no es magnético. Los estados localizados y desocupados de menor energía se deben principalmente a los orbitales *s* de los átomos de oro. El sistema Au<sub>4</sub>-MMT, al igual que Au<sub>2</sub>-MMT, tiene un electrón desapareado. En la figura 4.9e se aprecia que este sistema tiene estados muy localizados en el brecha, el cual tiene un valor de 5eV para al estado *up* y 4.87 eV para el estado *down*. Los estados localizados, tanto ocupados como desocupados, que se encuentran en el brecha tienen contribución importante de los átomos de oro. Del mismo modo que los sistemas anteriores con número impar de átomos de oro, el sistema Au<sub>5</sub>-MMT con un brecha de 4.75, no es magnético y presenta como los cuatro sistemas anteriores, estados localizados en el brecha, pero de menor intensidad que los sistemas Au<sub>3</sub>-MMT y Au<sub>4</sub>-MMT.

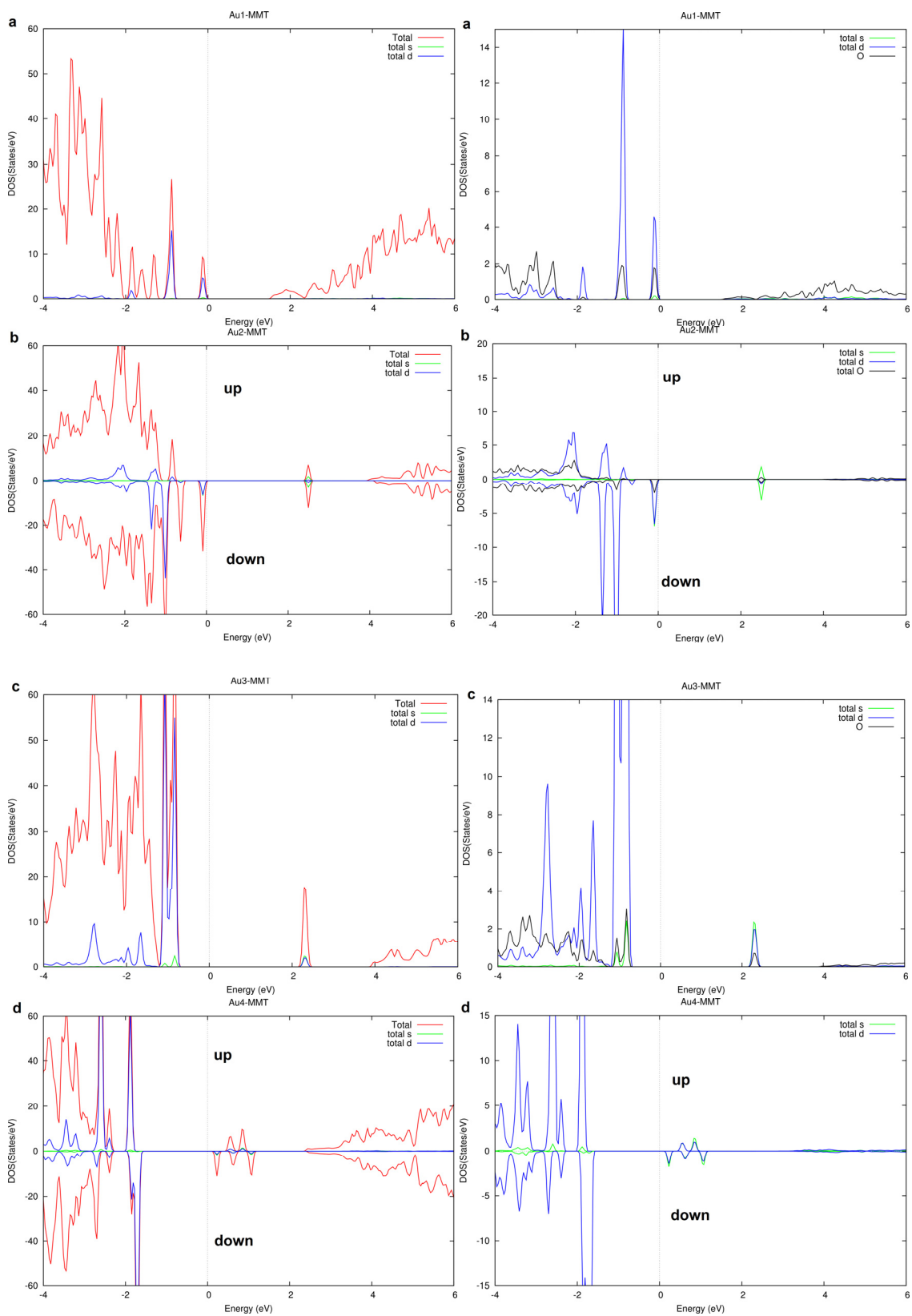
En resumen, se presenta una oscilación par-impar en los valores del brecha, cuyo valor es de alrededor de 5 eV para los cúmulos soportados con número de átomos de oro par y de 4.6 eV para número de átomos de oro impar, a excepción del sistema Au<sub>1</sub>-MMT que tiene un brecha 1.5 eV menor que el resto de los sistemas. Los sistemas Au<sub>n</sub>-MMT con n=1-4, presentan estados muy localizados en el brecha con contribución principalmente de orbitales *d* de los átomos de oro. En contraste, en la figura 4.10e se observó que en el sistema Au<sub>5</sub>-MMT la banda *d* es más bien ancha y deslocalizada. Esto último puede ser resultado del aumento en el número de coordinación que tienen los átomos de oro en el sistema Au<sub>5</sub>-MMT. En todos los sistemas estudiados, las contribuciones más importantes a los estados de mayor y menor energía ocupados y desocupados, respectivamente la dan los átomos de oro, por lo que se espera que sean los sitios más susceptibles de interactuar con adsorbatos.

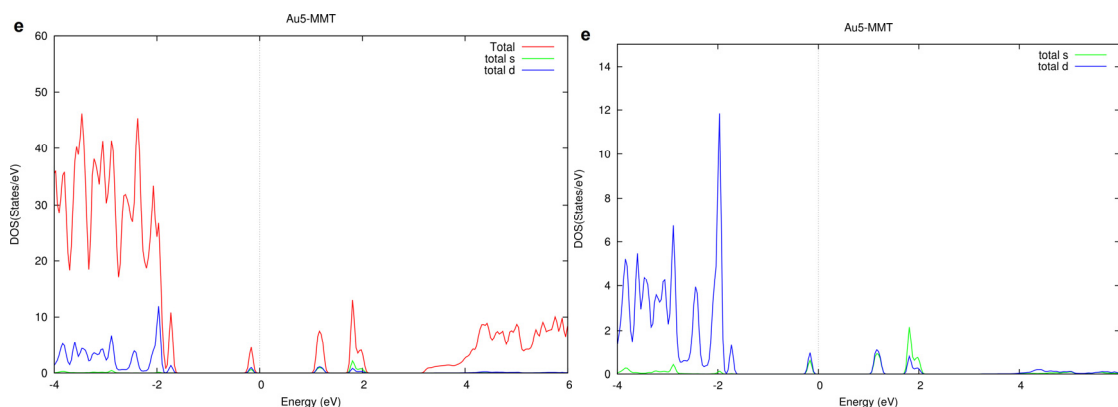
El oro a nivel macroscópico no es un material magnético debido a la hibridación *s-d* y a la deslocalización de los orbitales *s* y *d*. En cúmulos de oro aislados y eléctricamente neutros, los que tienen número par de átomos de oro no presentan magnetismo mientras que los de número de átomos impar sí presentan magnetismo [100]. En el caso de la MMT, la presencia de la sustitución isomorfa de Mg por Al tiene como efecto una carga negativa en la capa 1:2 de la MMT y los cúmulos de oro tienen que tener una carga formal 1+ para compensar esta carga negativa y conformar en suma, un sistema Au<sub>n</sub>-MMT eléctricamente neutro. Debido a esa carga formal +1, los cúmulos con número impar de átomos de oro soportados en MMT no presentan magnetismo.





**Figura 4.9** a) Densidad de estados (DOS) de MMT, resaltando la contribución de los átomos de oxígenos de la cavidad hexagonal. DOS total y contribución del oro y oxígenos basales de los sistemas b) Au-MMT, c) Au<sub>2</sub>-MMT, d) Au<sub>3</sub>-MMT, e) Au<sub>4</sub>-MMT y f) Au<sub>5</sub>-MMT.





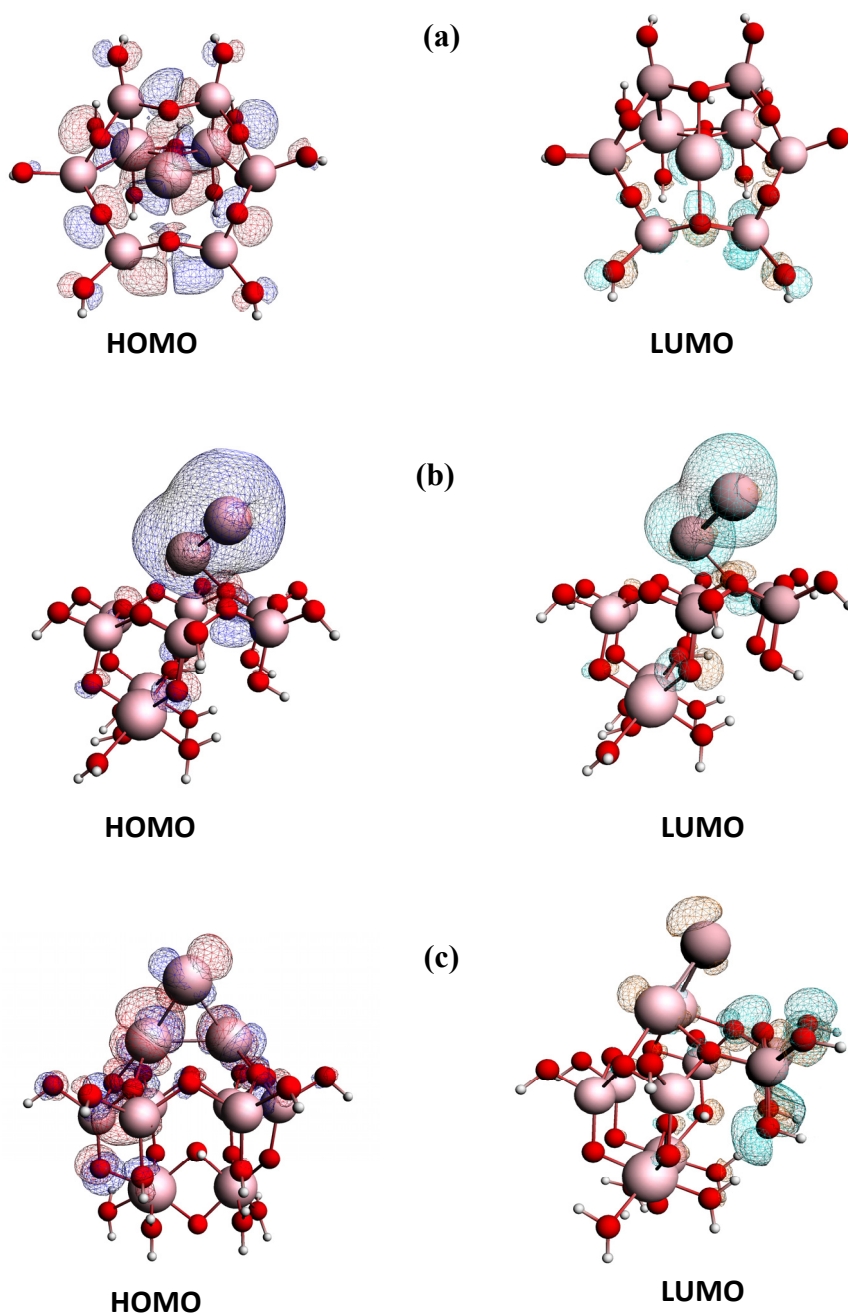
**Figura 4.10** Contribuciones de estados 5d y 6s a la DOS total de los sistemas a) Au-MMT, b) Au<sub>2</sub>-MMT, c) Au<sub>3</sub>-MMT, d) Au<sub>4</sub>-MMT y e) Au<sub>5</sub>-MMT.

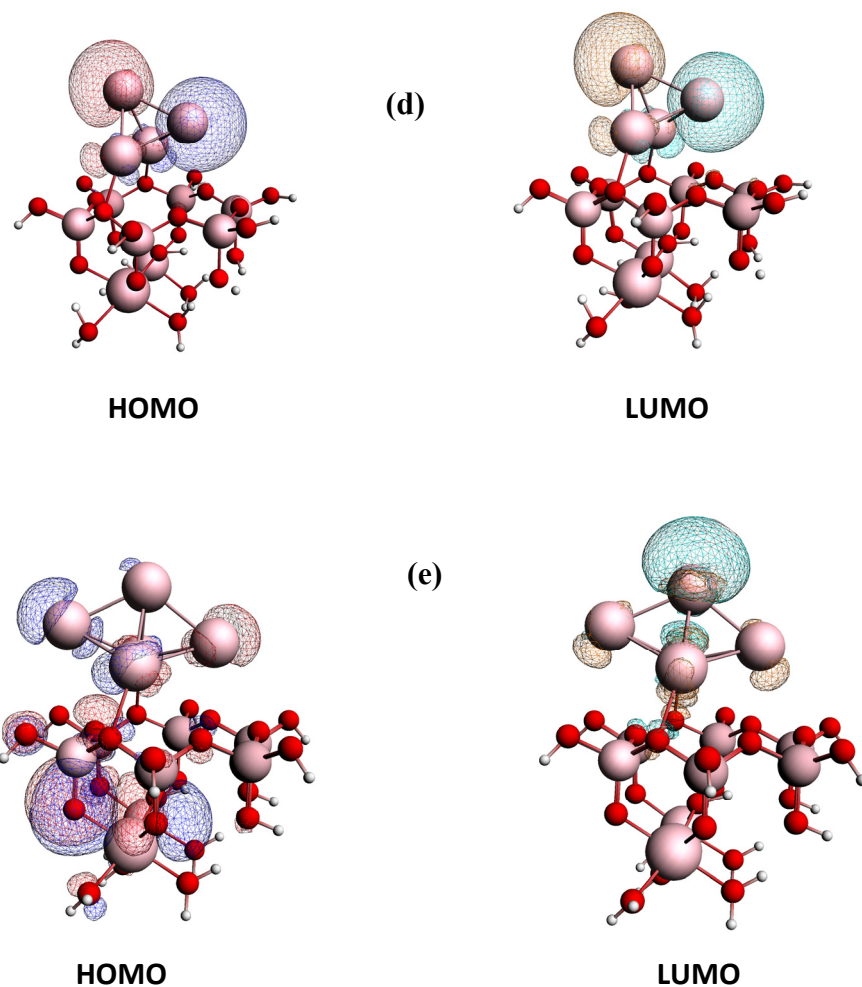
### 4.3 Cargas de Hirshfeld y orbitales frontera HOMO y LUMO

En esta sección se presentan las cargas de Hirshfeld y los orbitales HOMO que se obtuvieron con el método molecular, empleando el cúmulo ya descrito en el capítulo 2 y utilizado en el sistema Cu-MMT. La geometría y la multiplicidad utilizadas en estos cálculos fueron los obtenidos por medio del método periódico. En la tabla 4.2 se encuentran las cargas de Hirshfeld de cada uno de los átomos de oro en los diferentes sistemas soportados y el total de carga de los cúmulos de oro. Se observa que en la medida en que aumenta el número de átomos de Au en el cúmulo, la diferencia entre las cargas de los átomos de Au disminuye, así como la suma de las cargas totales. La carga formal asociada inicialmente al cúmulo de oro es 1+, sin embargo la MMT reduce esta carga a un valor de alrededor de 0.4 en los cúmulos Au<sub>4</sub> y Au<sub>5</sub>. Por otra parte también se observa, que los átomos de Au que presentan mayor coordinación con los oxígenos y por tanto están más cerca de la cavidad hexagonal, son los de mayor estado de oxidación. La distribución de la carga en los cúmulos de oro no es homogénea ya que los átomos de oro más externos presentan cargas ligeramente negativas, lo cual puede influir en su reactividad. En este aspecto, se observa una tendencia oscilatoria par-impar porque en los cúmulos Au<sub>3</sub> y Au<sub>5</sub> soportados se tiene que los átomos de oro más externos tienen una carga más negativa que los átomos más externos de los cúmulos Au<sub>2</sub> y Au<sub>4</sub>.

En la figura 4.11 se presentan los orbitales HOMO y LUMO de los sistemas Au<sub>n</sub>-MMT. Tanto los cálculos del método periódico como los cálculos del método finito dan como resultado que los estados frontera tienen una gran contribución de los átomos de oro y de

los oxígenos basales de la MMT. Como se puede observar, en los sistemas Au-MMT, Au<sub>3</sub>-MMT y Au<sub>5</sub>-MMT, los orbitales *d* son los que contribuyen principalmente al HOMO, mientras que en los sistemas Au<sub>2</sub>-MMT y Au<sub>4</sub>-MMT es el orbital tipo *s*. Esto se encuentra relacionado con el magnetismo que tienen los cúmulos con número de átomos de oro par, en los cuales el electrón desapareado parece ocupar estados *s*. El cúmulo Au<sub>4</sub> soportado es el que presenta una gran localización del orbital molecular ocupado de más alta energía (HOMO), con una gran contribución de los orbitales *s* de los átomos de oro externos.





**Figura 4.11** HOMO de los sistemas  $Au_n$ -MMT. El átomo de oro y los oxígenos basales tienen una gran contribución al orbital HOMO en la mayoría de los sistemas.

De acuerdo con los resultados obtenidos, en el siguiente capítulo se estudiará la oxidación de CO a  $CO_2$  en los cúmulos  $Au_4$ -MMT y  $Au_5$ -MMT, con el propósito de encontrar diferencias de comportamiento entre los sistemas magnéticos y no magnéticos de oro soportados en MMT; de los cuales, cada uno de estos cúmulos es representativo.

**Tabla 4.3** Análisis de cargas de Hirshfeld y multiplicidad de los cúmulos calculados.

<b>Cúmulo</b>	<b>Multiplicidad</b>	<b>Carga</b>
<b>Au-MMT</b>	Singlete	Au 0.349
<b>Au<sub>2</sub>-MMT</b>	Doblete	Au1 0.319 Au2 0.239 Total 0.558
<b>Au<sub>3</sub>-MMT</b>	Singlete	Au1 0.227 Au2 0.205 Au3 -0.207 Total 0.225
<b>Au<sub>4</sub>-MMT</b>	Doblete	Au1 0.190 Au2 0.186 Au3 0.007 Au4 0.017 Total 0.400
<b>Au<sub>5</sub>-MMT</b>	Singlete	Au1 0.198 Au2 0.191 Au3 -0.011 Au4 -0.015 Au5 0.069 Total 0.432

## CAPITULO 5

### OXIDACIÓN DE CO EN Au<sub>4</sub>-MMT Y Au<sub>5</sub>-MMT

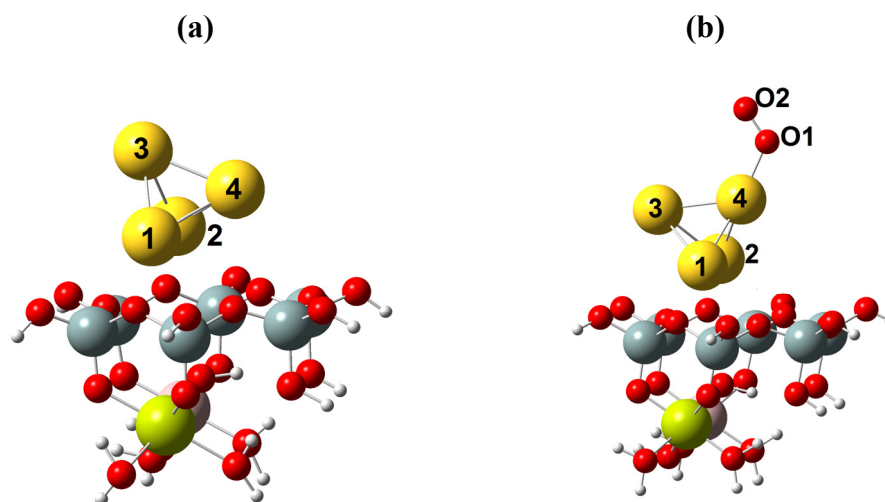
En este capítulo se presenta la oxidación del CO tomando como modelo el mecanismo de Eley-Rideal. Varias son las razones que se tienen para plantear un mecanismo tipo Eley-Rideal para esta reacción, una de ellas es que no existen evidencias contundentes de que este mecanismo se pueda descartar totalmente en las reacciones de oxidación del CO y por otra parte, se ha señalado que la carga de la nanopartícula puede favorecer más un tipo de mecanismo sobre otro. En particular si el cúmulo tiene una carga negativa, se favorece el mecanismo tipo Eley-Rideal [30] y como se vio en el capítulo anterior los cúmulos Au<sub>4</sub> y Au<sub>5</sub> soportados en MMT tienen cargas prácticamente neutras y ligeramente negativas, respectivamente, en sus átomos de oro más externos. Por otra parte, Au<sub>4</sub>-MMT es magnético y Au<sub>5</sub>-MMT no lo es, por esta razón, se estudiará la oxidación de CO en estos dos sistemas catalíticos para comparar el comportamiento que presentan.

Como primer paso dentro del mecanismo de Eley-Rideal, se encuentra la adsorción de la molécula de oxígeno. En la figura 4.1a se presenta el cúmulo Au<sub>4</sub>-MMT utilizado para estudiar la oxidación de CO. La molécula de oxígeno se aproximó al cúmulo de oro soportado en una posición tipo puente sobre los átomos etiquetados Au<sub>3</sub> y Au<sub>4</sub> en la figura 4.1 porque son los que tienen una gran contribución en el orbital HOMO. El cúmulo de oro junto con la molécula de oxígeno se optimizaron considerando los dos electrones desapareados del oxígeno y el electrón desapareado del sistema Au<sub>4</sub>-MMT, es decir con una multiplicidad cuarteto, la geometría final se presenta en la figura 4.1b. Los átomos de oro Au<sub>3</sub> y Au<sub>4</sub> son los que modifican su posición para adsorber la molécula de oxígeno, de tal manera que la alejan de la superficie de la cavidad hexagonal de MMT.

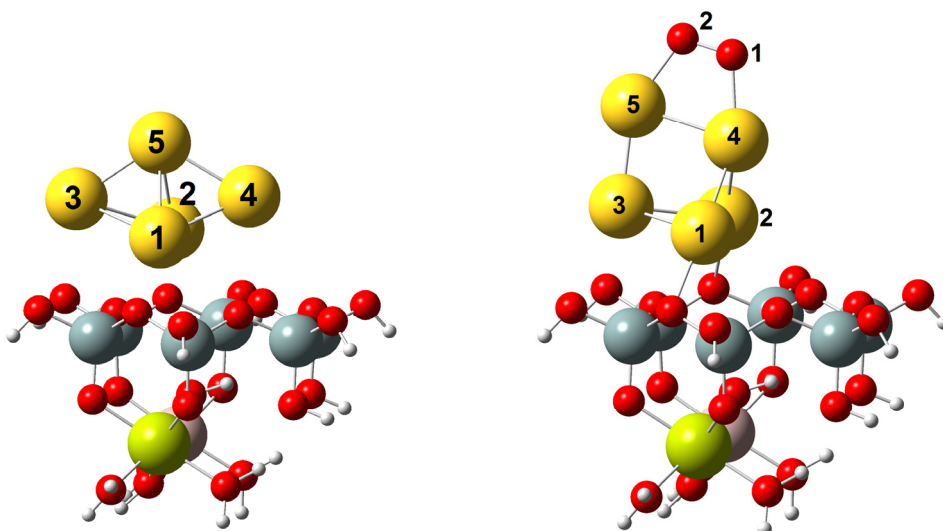
Para el sistema Au<sub>5</sub>-MMT, la molécula de oxígeno se aproximó también en una posición tipo puente sobre los átomos etiquetados Au<sub>4</sub> y Au<sub>5</sub> de la figura 4.2a. En este caso, el sistema tiene dos electrones desapareados por la molécula de oxígeno y después de la optimización se obtuvo la estructura de la figura 4.2b.

En la tabla 4.1 se encuentran las energías de adsorción y las distancias Au-O y O-O, así como las cargas de Hirshfeld de los átomos de oro y oxígeno de las estructuras optimizadas O<sub>2</sub>-Au<sub>4</sub>-MMT y O<sub>2</sub>-Au<sub>5</sub>-MMT. La molécula de oxígeno aislada tiene una distancia O-O de 1.22 Å, una vez adsorbida sobre el cúmulo magnético Au<sub>4</sub>-MMT esta distancia aumenta a 1.26 Å y el ángulo O<sub>1</sub>-O<sub>2</sub>-Au<sub>4</sub> es de 122.6. Sobre el cúmulo no magnético, Au<sub>5</sub>-MMT, la molécula de oxígeno es adsorbida en una posición tipo puente en contacto con los átomos de oro Au<sub>4</sub> y Au<sub>5</sub> y el cúmulo pierde la estructura tipo bipirámide

trigonal que tenía antes de la adsorción, sufriendo una distorsión para mejorar la adsorción del  $O_2$ .



**Figura 4.1** (a) Cúmulo Au<sub>4</sub>-MMT, estado doblete. (b) Adsorción de la molécula de oxígeno sobre el cúmulo, estado cuarteto.



**Figura 4.2** (a) Cúmulo Au<sub>5</sub>-MMT, estado singulete . (b) Adsorción de la molécula de oxígeno sobre el cúmulo, estado triplete.

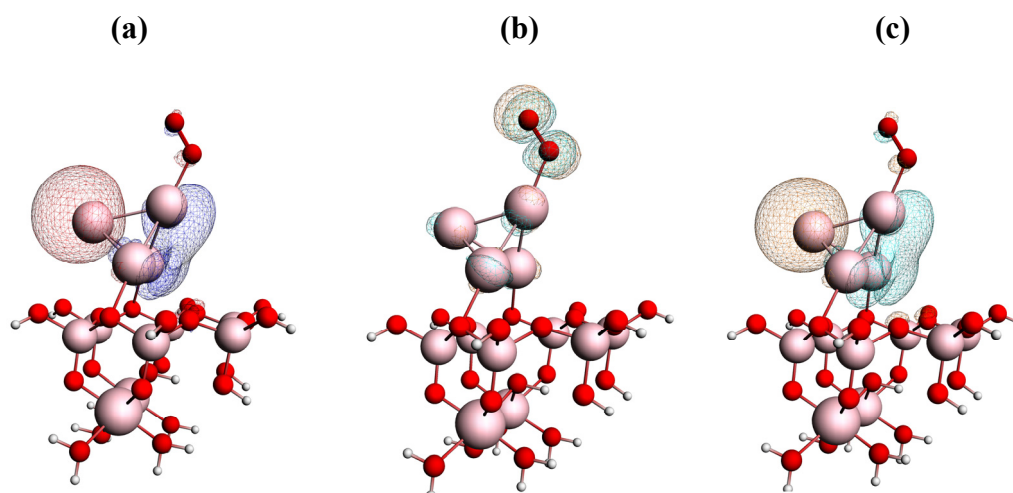
La molécula de oxígeno aumenta más la distancia O-O, 1.32 Å, sobre el sistema Au<sub>5</sub>-MMT. La energía de adsorción de la molécula de  $O_2$  es de -0.25 eV y -0.45eV para Au<sub>4</sub>-MMT y Au<sub>5</sub>-MMT, respectivamente. Las cargas de Hirshfeld muestran que existe una transferencia de carga de los cúmulos de oro soportados hacia la molécula de oxígeno, la cual debe tratarse de una transferencia del orbital HOMO al orbital antienlazante de la molécula de oxígeno. El cúmulo Au<sub>5</sub>-MMT transfiere más carga a la molécula de oxígeno,



logrando una mayor disociación del enlace O-O y por ello se tiene una energía de adsorción más negativa, con respecto al sistema magnético. A pesar de que la molécula de oxígeno obtiene carga del cúmulo de oro soportado, éste prácticamente no cambia su estado de oxidación después de la adsorción, por lo tanto la MMT tiene la capacidad de donar carga al cúmulo de oro y favorecer así, la adsorción de la molécula de oxígeno.

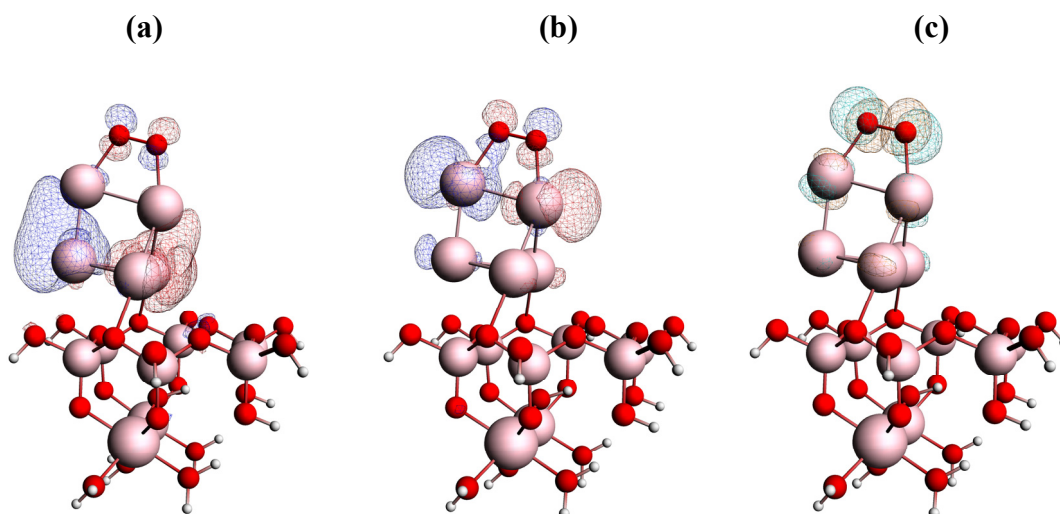
**Tabla 4.1** Energía de adsorción de la molécula de oxígeno sobre los sistemas Au<sub>4</sub>-MMT y Au<sub>5</sub>-MMT, distancias Au-O y O-O (Å), cargas de Hirshfeld de los átomos de oro y oxígeno.

Cúmulo	Multiplicidad	Energía de adsorción (eV)	Distancias Au-O (Å)	Distancia O-O (Å)	Cargas de Hirshfeld
O <sub>2</sub> -Au <sub>4</sub> -MMT	Cuarteto	-0.25	Au4-O1 2.08	1.26	q <sub>Au1</sub> 0.189 q <sub>Au2</sub> 0.176 q <sub>Au3</sub> -0.070 q <sub>Au4</sub> 0.116 Total 0.411  q <sub>O1</sub> -0.053 q <sub>O2</sub> -0.069
O <sub>2</sub> -Au <sub>5</sub> -MMT	Triplete	-0.45	Au4-O1 2.12 Au5-O2 2.08	1.32	q <sub>Au1</sub> 0.185 q <sub>Au2</sub> 0.182 q <sub>Au3</sub> 0.011 q <sub>Au4</sub> 0.049 q <sub>Au5</sub> -0.011 Total 0.515  q <sub>O1</sub> -0.114 q <sub>O2</sub> -0.096

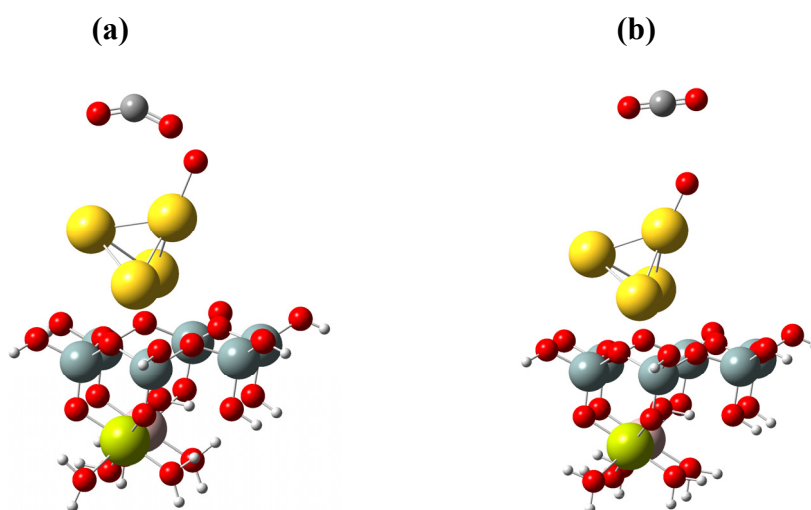


**Figura 4.3** Orbitales (a) HOMO (b) HOMO-1 y (c) LUMO del los sistema O<sub>2</sub>-Au<sub>4</sub>-MMT. En la figura 4.3 se aprecia el orbital HOMO y HOMO-1.

Las figuras 4.3 y 4.4 muestran los orbitales frontera de los sistemas  $O-Au_4$ -MMT y  $O_2-Au_5$ -MMT. En los dos sistemas magnético y no magnético, los orbitales frontera HOMO y LUMO tienen una contribución importante de los átomos de oro y la molécula de oxígeno. Los orbitales  $\pi^*$  de la molécula de oxígeno adsorbida contribuyen a la densidad del HOMO y HOMO-1, por lo que éste puede ser un sitio reactivo del sistema. Se continuó entonces con el mecanismo Eley-Rideal, acercando la molécula de CO al  $O_2$  adsorbido en  $Au_4$ -MMT las geometrías finales muestran la formación de  $CO_2$  dejando un átomo de oxígeno adsorbido en el cúmulo de oro (figura 4.5b). Se encontró una barrera de energía, con una estructura intermedia mostrada en la figura 4.a.

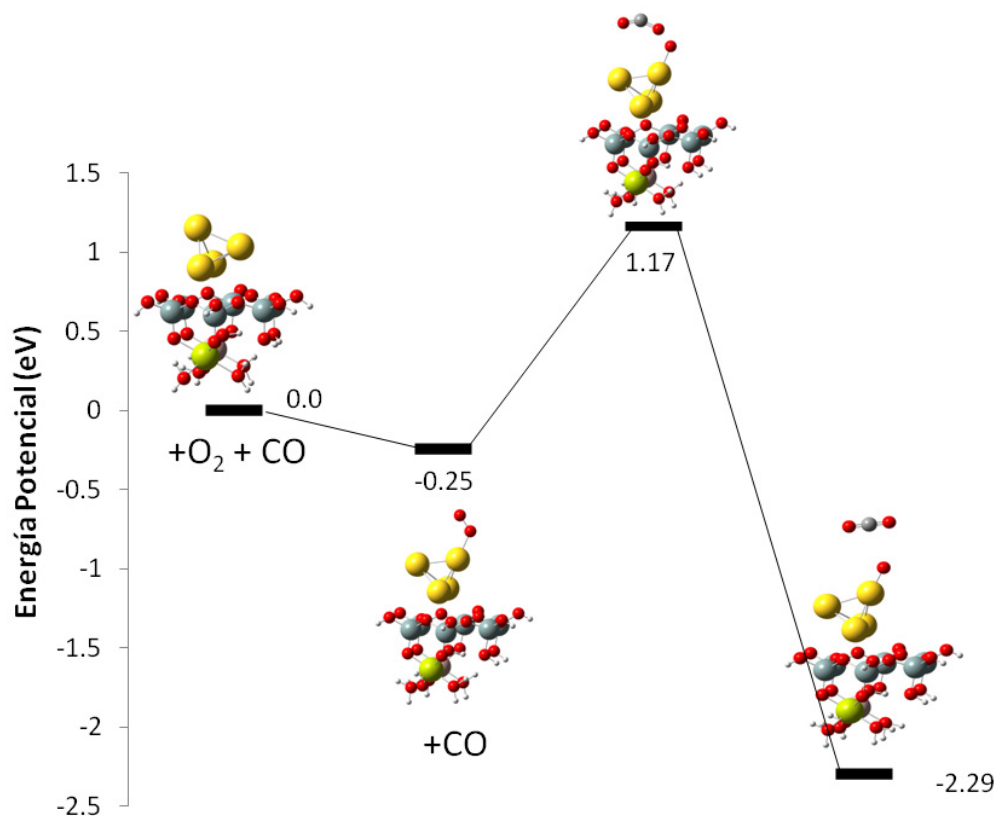


**Figura 4.4** Orbitales (a) HOMO (b) HOMO-1 y (c) LUMO del los sistema  $O_2-Au_5$ -MMT.



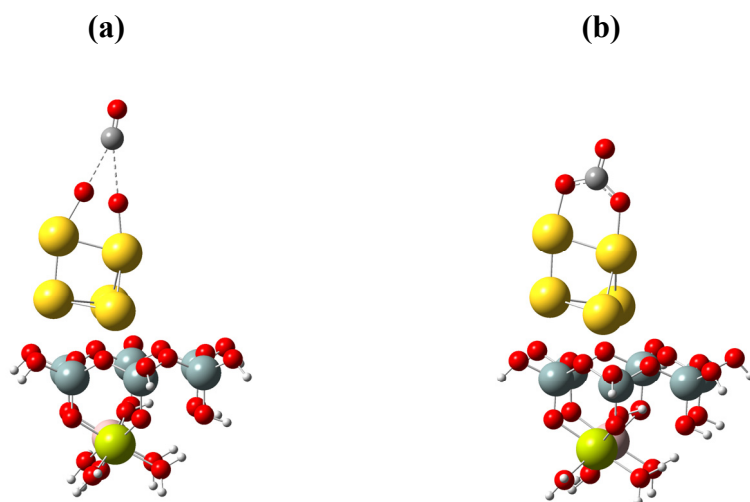
**Figura 4.5** Estructuras (a) intermedia y (b) final del acercamiento de CO al sistema  $O_2-Au_4$ -MMT, que da como resultado la formación de  $CO_2$ .

El perfil de energía potencial presenta la reacción de oxidación de CO sobre el sistema catalítico Au<sub>4</sub>-MMT, donde se observa que es exotérmica con una barrera de energía pequeña de 1.17 eV (27 kcal/mol).

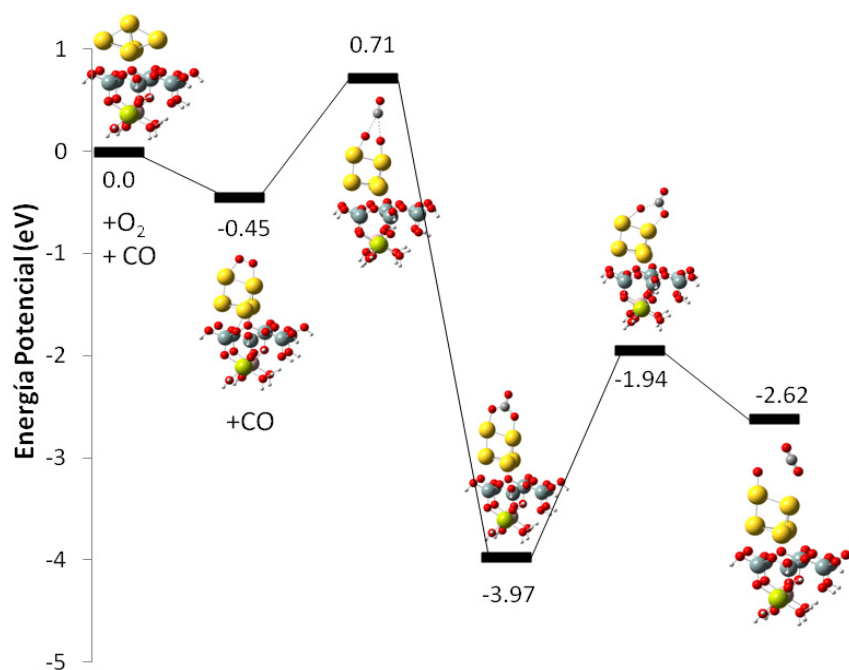


**Figura 4.6** Perfil de energía potencial de para la reacción Au<sub>4</sub>-MMT + CO +O<sub>2</sub>.

En el sistema catalítico no magnético Au<sub>5</sub>-MMT se tienen dos barreras con dos estructuras que se muestran en la figura 4.7a y 4.7b. El perfil de la figura 4.8 muestra que la reacción de conversión de CO a CO<sub>2</sub> es más exotérmica que en el sistema magnético, lo que puede ser resultado de la adsorción más disociativa de O<sub>2</sub> que se lleva a cabo en el sistema no magnético. La primera barrera tiene una energía de 0.71 eV (16.37 kcal/mol) y la segunda barrera de 2.03 eV (46.81 kcal/mol).



**Figura 4.7** Estructuras de (a) la primera barrera y (b) la segunda barrera.



**Figura 4.8** Perfil de energía potencial de para la reacción  $\text{Au}_5\text{-MMT} + \text{CO} + \text{O}_2$ .

Con estos resultados, la MMT puede considerarse un soporte adecuado para cúmulos de oro y de acuerdo con estos resultados teóricos, se esperaría que pudiera catalizar la

reacción de oxidación de CO con la posibilidad de que se lleve a cabo mediante el mecanismo tipo Eley-Rideal.

## CONCLUSIONES

A partir de los resultados y el análisis de los mismos, se pueden extraer las siguientes conclusiones con respecto a la oxidación de CO en el sistema catalítico Cu-MMT:

- i. El átomo de Cu se adsorbe sobre MMT con una energía de  $-7.87$  eV, una energía con valor absoluto grande, como resultado de la alta coordinación de ión metálico con los átomos de oxígeno de la cavidad hexagonal de la arcilla. El átomo de cobre en la MMT tiene una carga ligeramente positiva de  $0.35$  y las distancias Cu-O se encuentran entre  $2.03$  y  $3.04$  Å. El orbital HOMO en el sistema catalítico Cu-MMT, tiene una gran contribución de los orbitales *d* del átomo de cobre y del átomo de oxígeno de la cavidad hexagonal más cercano al átomo de cobre.
- ii. La adsorción de O<sub>2</sub> en Cu-MMT se lleva a cabo con una energía de  $-0.37$  eV formando el complejo O<sub>2</sub>-Cu-MMT, en el cual la distancia O-O aumenta ligeramente con respecto a la molécula de oxígeno libre. La adsorción de la molécula de oxígeno ocurrió a expensas de la transferencia de carga del átomo de cobre al orbital  $\pi^*$  de la molécula de O<sub>2</sub> adsorbida con una distancia Cu-O de  $1.89$  Å y un ángulo O-O-Cu de  $118^\circ$ . El HOMO del complejo O<sub>2</sub>-Cu-MMT tiene una contribución de la molécula de oxígeno y de algunos átomos de oxígeno de la cavidad hexagonal. La frecuencia de vibración de la molécula de oxígeno adsorbida es de  $1383$  cm<sup>-1</sup>, la cual es menor que la correspondiente a la molécula libre ( $1580$  cm<sup>-1</sup>). Esto último es un indicador del debilitamiento del enlace O-O.
- iii. La reacción de oxidación de CO en el complejo O<sub>2</sub>-Cu-MMT es exotérmica con una barrera de energía potencial pequeña de  $-0.49$  eV.
- iv. El mecanismo Eley-Rideal puede conducir a la conversión de dos moléculas de CO a CO<sub>2</sub>.

Sobre los sistemas  $Au_n$ -MMT con  $n=1-5$ :

- i. La adsorción de uno a cinco átomos de oro sobre MMT se encuentra favorecida. La energía de adsorción de un átomo de oro tiene un valor absoluto grande, de -13.3 eV, porque de la misma manera que el átomo de cobre en MMT, el átomo de oro se coordina con los átomos de oxígeno de la cavidad hexagonal. Al aumentar el número de átomos de oro, el valor absoluto de las energías de adsorción disminuye y se encuentra dentro de los valores -1.12 y -0.43 eV.
- ii. Se encontró que la energía de adsorción de los sistemas  $Au_n$ -MMT con  $n=2-5$  presenta una oscilación par-impar, donde los cúmulos con número de átomos de oro impar presenta las energías de adsorción más negativas. También las energías del brecha tienen una tendencia oscilatoria, donde los cúmulos con número de átomos impar tiene los valores de brecha más pequeños. Con respecto al magnetismo de los sistemas, se encontró que los cúmulos con número de átomos de oro impar no son magnéticos y los pares, magnéticos con un electrón desapareado.
- iii. El primer cúmulo tridimensional soportado en MMT es el tetrámero, que resulta importante debido a que el tetrámero libre calculado con la misma metodología es más estable en geometría plana. El cúmulo soportado  $Au_5$  también es tridimensional, mientras que aislado es bidimensional. La MMT parece tener un efecto de estabilización de esta geometría tridimensional de los cúmulos de oro.
- iv. El análisis de la densidad de estados (DOS) de los sistemas  $Au_n$ -MMT, mostró que los estados de mayor energía ocupados tiene una gran contribución de los átomos de oro y los cúmulos  $Au_n$ -MMT con  $n=1-4$  son los que presentan estados muy localizados con principal aportación de los orbitales del oro posiblemente por la baja coordinación que tienen estos átomos, mientras que el sistema  $Au_5$ -MMT presenta estados localizados pero no tan intensos porque en este sistema la

coordinación de los átomos de oro aumentó. Es importante resaltar que todos los sistemas tienen estados localizados en el brecha con importante aportación de estados *s* y *d* del oro.

- v. En el análisis de cargas de Hirshfeld en los cúmulos Au<sub>n</sub>-MMT, se encontró que la MMT transfiere carga a los cúmulos de oro soportados. En estos cálculos se aprecia que los cúmulos con número de átomos impar presentan en sus átomos de oro más externos cargas ligeramente negativas.
- vi. La oxidación de CO se llevó a cabo en el cúmulo magnético Au<sub>4</sub>-MMT y en el no magnético Au<sub>5</sub>-MMT. El mecanismo Eley-Rideal probó ser un posible camino de esta reacción. En el sistema Au<sub>4</sub>-MMT se lleva a cabo con una barrera de 1.17 eV y en Au<sub>5</sub>-MMT ocurre con dos barreras, de manera global la barrera es de 0.71 eV.
- vii. La molécula de oxígeno se adsorbe en una posición "*α-top*" sobre el cúmulo sobre el cúmulo magnético Au<sub>4</sub>-MMT, donde el ángulo O-O-Cu es de 122.6° y la distancia O-O aumenta ligeramente con respecto a la molécula de oxígeno aislada. En el cúmulo no magnético Au<sub>5</sub>-MMT, la molécula de oxígeno se disocia más que en el caso anterior, y se adsorbe en posición puente sobre uno de los enlaces Au-Au del cúmulo de oro. La energía de adsorción sobre Au<sub>5</sub>-MMT es más negativa (-0.45 eV) que en Au<sub>4</sub>-MMT (-0.25 eV). En ambos casos la adsorción de O<sub>2</sub> ocurre con una transferencia de carga del sistema Au<sub>n</sub>-MMT a la molécula de oxígeno.
- viii. Con los resultados obtenidos, se puede concluir también, que la MMT puede transferir carga a los cúmulos de oro soportados y éstos a su vez a la molécula de oxígeno adsorbida.



- ix. La oxidación de CO sobre los cúmulos Au<sub>4</sub>-MMT y Au<sub>5</sub>-MMT por medio del mecanismo Eley-Rideal es una reacción exotérmica con una barrera de energía pequeña, de 1.17 y eV, respectivamente.
  
- x. La MMT puede considerarse un soporte adecuado para las nanopartículas de oro y de acuerdo con estos resultados teóricos, se esperaría que presente propiedades catalíticas.

**REFERENCIAS**

1. Bond, G. C., Louis, C., Thompson, D. T. (2006) *Catalysis by Gold. Catalytic Science Series Vol. 6*. Sinbrechaore. Imperial College Press.
2. Chorkendorff, I., & Niemansverdriet, J. W. (2003) *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. Weinheim. Wiley-VCH.
3. Lloyd, Lawrie. Handbook of Industrial Catalysts. Fundamental and Applied Catalysis. Springer. 2011. pp 1-5.
4. Grassian, Vicki H. Environmental Catalysis. Taylor & Francis USA Boca Raton 2005
5. Moulijn, J. A.; van Leeuwen P. W. N. M.; van Santen, R. A. editores. Catalysis. An integrated Approach to Homogeneous, Heterogeneous and Industrial Catalysis. Elsevier.1993. Amsterdam, The Netherlands. pp 3-8.
6. <http://www.epa.gov/region4/air/sips/ky/KY-Ch-53.pdf>,
7. (revisado 18-12-2013)
8. [http://app1.semarnat.gob.mx/dgeia/informe\\_12/05\\_atmosfera/cap5\\_1.html](http://app1.semarnat.gob.mx/dgeia/informe_12/05_atmosfera/cap5_1.html)  
(revisado 18-12-2013)
9. Silver, R. G.; Sawyer, J. E.; Summers, J. C. editors. Catalytic Control of Air Pollution. American Chemical Society, Washington DC 1992. pag
10. Umit S. Ozkan. Design of heterogeneous catalysts. New approaches based on synthesis, characterization and modeling. Wiley-VCH. 2009. Weinheim, Alemania.
11. <http://www.autocatalyst-recycling.unicore.com/catalyticConverter/> (Imagen de convertidor catalítico)
12. <http://www.eia.doe.gov>, [http://www.eia.gov/forecasts/aeo/er/early\\_fuel.cfm](http://www.eia.gov/forecasts/aeo/er/early_fuel.cfm)
13. Rothenberg, Gadi. Catalysis. Concepts and Green Applications. Wiley-VCH. 2008. Weinheim, Alemania.
14. Haruta, M., Kobayashi, T., Sano, H., Yamada, N. *Chem. Lett.* **1987**, *16*, 405-408

15. Kuwauchi, Y. Yoshida, H.; Akita, T. Haruta, M.; Takeda, S. *Angewandte Chemie International Edition*. **2012**, 51, 7729.
16. Chen, Y., Crawford, P., Hu, P. *Catal. Lett.* **2007**, 119, 21.
17. Bartley, W. J., Harkreader, G. G., Kitson, M., Lemanski, M. F. Catalysts and processes for the manufacture of vinyl acetate. BP Chemicals Limited. Londres Inglaterra. 5185308. 9 de febrero de 1993.
18. Zanella, R., Sandoval, A., Santiago, P., Basiuk, V. A. Saniger, J. M. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 8559.
19. Lopez, N., Nørskov, J. K., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 11262.
20. Lopez, N., Janssens, T. V. W., Clausen, B. S., Xu, Y., Mavrikakis, M., Bligaard, T., Nørskov, J. K. *J. Catal.* **2004**, 223, 232.
21. Liu, Z., Gong, X., Kohanoff, J. Sanchez, C., Hu, P. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 91, 266102.
22. Sanchez, A., Abbet, S., Heiz, U., Schneider, W. D., Häkkinen, H., Baenett, R. N., Landman, U. *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 9573.
23. Mavrikakis, M., Stoltze, P., Nørskov, J. K. *Catal. Lett.* **2000**, 64, 101.
24. Mills, G., Gordon, M. S., Metiu, H. *J. Chem. Phys.* **2003**, 118, 4198.
25. Häkkinen, H., Abbet, S., Sanchez, A., Heiz, U. Landman, U. *Angew. Chem, Int. Ed.* **2003**, 42, 1297.
26. Suib, S. L. Editor. (2013) New and future developments in catalysis. Catalysis for remediation and environmental concerns. Elsevier. Polonia.
27. Neumaier, M., Weigend, F., Hampe, O. *J. Chem. Phys.* **2005**, 122, 104702.
28. Ding, X., Li, Z., Yang, J., Hou, J. G., Zhu, Q.
29. Yoon, B., Häkkinen, H., Landman, U. *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 4066.
30. Bürgel, C., Reilly, N. M., Johnson, G. E., Mitrić, R., Kimble, M. L., Castleman Jr., A. W., Bonačić-Koutecký, V. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 1694.

31. Häkkinen, H., Moseler, M., Landman, U. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 89, 033401-1.
32. Pyykkö, P. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2012**, 63, 45.
33. Bonačić-Koutecký, V. Burda, J., Mitrić, R., Ge, M., Zampella, G., Fantucci, P. *J. Chem. Phys.* **2002**, 117, 3120.
34. Häkkinen, H., Landman, U. *Phys. Rev. B* **2000**, 62, R2287.
35. Lee, H. M., Ge, M., Sahu, B. R., Tarakeshwar, P., Kim, K. S. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 9994.
36. Fernández, E. M., Soler, J. M., Garzón, I. L., Balbás, L. C. *Phys. Rev. B* **2004** 70, 165403.
37. Stolcic, D., Fisher, M., Kim, Y. D., Sun, Q., Jena, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, , 2848.
38. Salama, T., Shido, T., . Minagawa, H., Ichikawa, M. *J. Catal.* **1995**, 152, 322.
39. Mohamed, M. M., Salama, T. M., Ichikawaz, M. *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, 224, 366.
40. Horváth, D., Polisset-Thfoin, M., Fraissard, J., Guzzi, L. *Solid State Ionics* **2001**, 141–142, 153.
41. Lin, J. N., Chen, J. H., Hsiao, C. Y., Kang, Y. M., Wan, B. Z. *Appl. Catal., B* **2002**, 36, 19.
42. Riahi, G., Guillemot, D., Polisset-Thfoin, M., Khodadadi, A. A., Fraissard, J. *Catal. Today* **2002**, 72, 115.
43. Mohameda, M. M., Mekkawy, I. *J. Phys. Chem. Solids* **2003**, 64, 299.
44. Lin, J. N., Wan, B. Z. *Appl. Catal., B* **2003**, 41, 83.
45. Kuge, K., Calzaferr, G., *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, 66, 15.
46. Fierro-Gonzalez, J. C., Gates, B. C. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 16999.

47. Chen, J. H., Lin, J. N., Kang, Y. M., Yu, W. Y., Kuo, C. N., Wan, B. Z. *Appl. Catal., A* **2005**, *291*, 162.
48. Vayssilov, G. N., Rosch, N. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 4019.
49. Anderson, B. G., Fierro-Gonzalez, J. C., Ramesh, K., Vinod, C. P., Niemantsverdriet, J. W., BGates, C. *Langmuir* **2006**, *22*, 4310.
50. Simakov, A., Tuzovskaya, I., Pestryakov, Bogdanchikova, A. N., Gurin, V., Avalos, M., Farías, M. H. *Appl. Catal., A* **2007**, *331*, 121.
51. Joshi, A. M., Delgass, W. N., Thomson, K. T. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 11424.
52. Shor, E. A. I., Nasluzov, V. A., Shor, A., Vayssilov, G. N., Rosch, N. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 12340.
53. Sierraalta, A., Alejos, P., Ehrmann, E., Rodriguez, L. J., Ferrer, Y. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, *301*, 61.
54. Deka, R. C., Deka, A., Miyamoto, A. *Catal. Lett.* **2009**, *131*, 155.
55. Griffe, B., Brito, J. L., Sierraalta, A. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2010**, *315*, 28.
56. Deka, A., Deka, R. C., Choudhury, A. *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *490*, 184.
57. Iwamoto, M., Hamada, H. *Catalysis Today*. *10*, 1991, 57.
58. Iwamoto, M.; Yahiro, H. *Catalysis Today*. *22*, 1994, 5.
59. Sengupta, D.; Schneider, W. F.; Hass, K. C.; Adams, J. B. *Catalysis Today*. *61*, 1999, 179.
60. Komadel, P. *Clay Miner.* **2003**, *38*, 127.
61. Ahmed, O. S., Dutta, D. K., *Thermochim. Acta* **2003**, *395*, 209.
62. Ravindranathan, P., Malla, P. B., Komarneni, S., Roy, R. *Catal. Lett.* **1990**, *6*, 401.

63. Ayyappana, S., Subbanna, G. N., Srinivasa, R. C. N. R. Rao, *Solid State Ionics* **1996**, *84*, 271.
64. Miao, S., Liu, Z., Han, B., Zhenyu, J. H., Zhang, J., Jiang, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 266.
65. Manikandan, D., Divakar, D., Sivakumar, T. *Catal. Lett.* **2008**, *123*, 107.
66. Mitsudome, T., Nose, K., Mori, K., Mizugaki, T., Ebitani, K., Jitsukawa, K., Kaneda, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 3288.
67. Király, Z., Dékány, I., Mastalir, Á., Bartók, M. *J. Catal.* **1996**, *161*, 401.
68. Szücsa, A., Berger, F., Dékány, I. *Colloids Surf., A* **2000**, *174*, 387.
69. Patel, H. A., Bajaj, H. C., Jasra, R. V., *J. Nanopart. Res.* **2008**, *10*, 625.
70. Manikandan, D., Divakar, D., Rupa, A. V., Revathi, S., Preethi, M. E. L., Sivakumar, T. *Appl. Clay Sci.* **2007**, *37*, 193.
71. Michalik, J., Yamada, H., Brown, D. R., Kevan, L. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 4213.
72. Chen, C. C., Kuo, P. L. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *293*, 101.
73. Carriazo, J.G., Martínez, L.M., Odriozola, J. A., Moreno, S., Molina, R., Centeno, M.A. *Appl. Catal., B* **2007**, *72*, 157.
74. Zhu, L., Letaief, S., Liu, Y., Gervais, F., Detellier, C. *Appl. Clay Sci.*, **2009**, *43*, 439.
75. Borah, B. J., Dutta, D., Dutta, D. K. *Appl. Clay Sci.*, **2010**, *49*, 317.
76. Papp, S., Szél, J., Oszkó, A., Dékány, I. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1674.
77. Auerbach, S. M., Carrado, K. A., Dutta, P. K., Editores. (2004) *Handbook of Layered Materials*. New York. Marcel Dekker.
78. Sposito, G., Skipper, N. T., Sutton, R., Park, S. H., Soper, A. K. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1999**, *96*, 3358.
79. Komadel, P. *Clay Miner.* **2003**, *38*, 127.

80. Hohenberg, P., Kohn, W. *Phys Rev* **1964**, 136, B864.
81. Kohn, W., Sham, L. J. *Phys Rev* **1965**, 140, A1133.
82. P. Blaha, K. Schwarz G. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz Inst. f. Materials Chemistry, TU Vienna. *Comp. Phys. Commun.* **147**, 71-76 (2002).
83. a) ADF2010, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>; b) G. te Velde, F.M. Bickelhaupt, S.J.A. van Gisbergen, C. Fonseca Guerra, E.J. Baerends, J.G. Snijders and T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* **2001**, 22, 931-967; c) C. Fonseca Guerra, J.G. Snijders, G. te Velde and E.J. Baerends, *Theor. Chem. Acc.* **1998**, 99, 391 -403.
84. Andersen, O. K. *Phys. Rev. B* **1975**,12, 3060.
85. Singh, D. J. *Phys. Rev. B* **1991**, 43, 6388.
86. Sjöstedt, E., Nordström, L., Singh, D. J. *Solid State Commun.* **2000**, 114, 15.
87. a) van Lenthe, E., Baerends, E. J., Snijders, J. G. *J. Chem. Phys.* **1994**, 101, 9783.; b) van Lenthe, E., Baerends, E. J., Snijders, J. G. *J. Chem. Phys.* **1994**, 105, 6505. c) van Lenthe, E., van Leeuwen, R., Baerends, E. J., Snijders, J. G. *J. Int. J. Quantum Chem.* **1996**, 57, 281. d) van Lenthe, E. Baerends, E. J. , Snijders, J. G. *J. Chem. Phys.* **1999**, 99, 4597.
88. Chatterjee, A., Iwasaki, T., Ebina, T. Hayashi, H. *J. Mol. Graphics.* **1996**, 14, 302.
89. Briones-Jurado, C., Agacino-Valdes, E. *J. Phys. Chem. A.* **2009**, 113, 8994.
90. Perdew, J. P., Burke, K., Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865.
91. Haa, P., Tran, F., Blaha, P., Schwarz, K. Laskowski, R. *Phys. Rev. B: Condesn. Matter Matter. Phys.* **2009**, 80, 195109-1.
92. Koelling, D. D., Harmon, B. N. *J. Phys. C: Sol. St. Phys.* **1977**, 10, 3107.
93. MacDonald, A. H., Pickett, W. E., Koelling, D. D. **1980**, *J. Phys. C: Sol. St. Phys.* 13, 2675.

94. Desclaux, J. P. **1969**, *Comp. Phys. Commun.* 1, 216.
95. Brown, D. R., Kevan, L. J. *Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 2743.
96. Sengupta, D., Schneider, W. F., Hass, K. C., Adams, J. B. *Catal. Lett.* **1999**, 61, 179.
97. Zhang, C.; Michaelides, A.; King, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 2175.
98. Christensen, N. E.; Seraphin, B. O. *Phys. Rev. B: Solid State.* **1971**, 4, 10.
99. Citrin, P. H.; Wertheim, Baer, Y. *Phys. Rev. Lett.* **1978**, 41, 1425.
100. Ayuela, A., Crespo, P., García, M. A., Hernando, A., Echenique, P. M. *New J. Phys.* **2012**, 14, 013064.