



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

**“ESTUDIO DE PROPIEDADES ELECTRÓNICAS Y CATALÍTICAS DE CÚMULOS
BI-METÁLICOS (Au-Rh)”**

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

PRESENTA:
FERNANDO BUENDIA ZAMUDIO

TUTOR PRINCIPAL:
DRA. MARCELA REGINA BELTRÁN SÁNCHEZ
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

COMITÉ TUTOR:
DR. IGNACIO LUIS GARZÓN SOSA
INSTITUTO DE FÍSICA
DR. FRANCISCO MIGUEL CASTRO MARTÍNEZ
FACULTAD DE QUÍMICA

CIUDAD UNIVERSITARIA, CIUDAD DE MÉXICO, MARZO, 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Agradecimientos

A Mariana por compartir y apoyar todas mis ideas y sueños.

A mi mamá y a mi papá por apoyarme toda la vida y enseñarme el camino de la ciencia.

A Ceci por mostrarme que siempre se debe privilegiar el lado humano y a Paloma por mostrarme cada día que siempre hay en el mundo algo nuevo que se puede descubrir.

A mi asesora la Dra. Marcela Beltrán por todo el apoyo y los consejos brindados a lo largo de la maestría y el doctorado y a Jorge Vargas por las discusiones y las ideas brindadas a lo largo del doctorado.

Al Dr. Roy Johnston y al Dr. Minh Tho Nguyen quienes me permitieron trabajar con sus grupos y con ello obtener una gran experiencia.

A mis amigos Pedro, Roxana, Yadira, Lalo, Alan, Christian, Roxana y Denisse por brindarme su amistad que hicieron este camino formativo algo muy divertido.

A los miembros de mi comité tutorial por los consejos otorgados a lo largo del doctorado.

A los miembros de mi jurado por las sugerencias y correcciones realizadas a la tesis.

A la UNAM por brindarme educación, experiencias, amigos y muchas otras cosas durante tantos años.

Al CONACYT por el apoyo brindado.

A todos aquellos que fueron parte en mayor o menor medida de este camino.

Resumen

En este trabajo se estudiaron las propiedades catalíticas y electrónicas de cúmulos de oro-rodio de manera teórica. Los cúmulos muestran propiedades diferentes a las que muestran sus componentes en el sólido, esto se debe a la gran cantidad de átomos que son parte de la superficie y que poseen un entorno electrónico único y muy diferente a aquellos átomos que se encuentran en el interior de un sólido. Los cúmulos de rodio aunque poco estudiados muestran interesantes propiedades como la presencia de momento magnético distinto de cero para sistemas menores a 100 átomos y que no se presentan en el rodio de manera macroscópica. Por otro lado, el estudio de los cúmulos de oro es amplio tanto desde el punto de vista teórico como experimental, esto debido a las peculiares propiedades electrónicas de este elemento (efectos relativistas en sus electrones más internos). Las características encontradas en estos cúmulos han sido muy interesantes desde la formación de cúmulos planos para sistemas con menos de 13 átomos hasta propiedades catalíticas en distintas reacciones. Por último, los cúmulos bimetálicos han comenzado a ser estudiados debido a que se cree y se ha demostrado que permite modificar paulatinamente las propiedades del sistema modificando la relación de composición de este.

Desde el punto de vista teórico existen varios métodos para modelar a los átomos en cúmulos en moléculas ya sea desde un punto de vista clásico o cuántico. Dentro de estas últimas se encuentra la teoría de funcionales de la densidad o DFT por sus siglas en inglés el cual es ampliamente utilizado debido a su confiabilidad para encontrar resultados similares los experimentales y su relativa rapidez comparada con otros métodos mecánico-cuánticos. Con el uso de esta herramienta y otras desarrolladas a lo largo de este trabajo buscamos encontrar y entender las propiedades de los cúmulos de oro-rodio, la interacción que estos cúmulos tienen con una molécula de oxígeno y como pueden ayudar estos a disociar la molécula.

El primer paso fue encontrar el funcional que mejor modelará el comportamiento de los cúmulos. Para esto se hizo una comparación de nuestros resultados con datos experimentales desarrollados en colaboración del investigador Kit Bowen, estas comparaciones fueron para cúmulos de rodio puros de 1 a 9 átomos y cúmulos de Au-Rh menores a 4 átomos. De esta validación se obtuvo que para sistemas mayores a 6 átomos de rodio puro solo algunos funcionales de tipo híbrido (PBE0, B3LYP) son capaces de modelarlos de manera correcta.

Por otro lado para los cúmulos de oro-rodio pequeños se encontró que el funcional PBE reproducía de manera correcta los resultados experimentales.

En el primer estudio que realizamos se estudiaron sistemas entre 6 y 10 átomos con todas las posibles composiciones de oro y rodio, esto para observar cómo cambia la transición 2D-3D con la composición además de analizar el comportamiento del momento magnético. Debido a que la cantidad de isómeros posibles con 2 diferentes elementos en la composición aumenta en gran medida se empleó un algoritmo genético desarrollado por el grupo para encontrar el isómero de más baja energía para cada caso. Entre los principales resultados a destacar se encuentra la existencia de momento magnético en los cúmulos mezclados y el aumento con el tamaño de sistemas bimetálicos favorecidos energéticamente respecto a los sistemas puros. Las geometrías de los sistemas muestran estructuras centrales formadas por átomos de rodio decorados por átomos de oro, esto se puede explicar por la mayor energía de enlace entre los átomos de rodio, este hecho genera que se formen estructuras similares 3 dimensionales que genera que los orbitales atómicos del rodio contribuyan en mayor medida a la formación de los orbitales moleculares ocupados. Este último hecho se puede ver en la carga presente en cada átomo donde por ejemplo el caso de Au₇Rh (2D) existe una transferencia de 1.22e del rodio a losoros, mientras en el caso 3 dimensional la transferencia es de 0.09e de los átomos de oro al rodio.

En el segundo estudio se analizó cómo interactúan los cúmulos de oro-rodio con una superficie de óxido de magnesio así como el cambio en la geometría de estos sistemas. Se observó que existe un cambio importante en la geometría de los cúmulos cuando estos son generados en la superficie ya que la presencia de la superficie genera que la geometría cambie para que los átomos de rodio formen la mayor cantidad de enlaces con los aniones de la superficie. Sin embargo se encontró que esta transferencia de carga no es lo suficientemente grande para reducir a los magnesios de la superficie y oxidar los átomos de rodio, esto es debido a la gran diferencia de electronegatividad entre los magnesios(1.31) y los rodios (2.28). Otro resultado interesante fue la reducción del momento magnético cuando los cúmulos son depositados, esto se debe a que los electrones desapareados se involucran en enlaces con la superficie y que las estructuras nuevas tienen menor simetría que los de fase gas lo cual reduce la degeneración de los orbitales.

En el último estudio se analizó la interacción de cúmulos de oro y un átomo de rodio con una molécula de oxígeno y como estos ayudan a catalizar la disociación de la molécula. El primer resultado interesante es el hecho de que la molécula se adhiere al átomo de rodio en todos los casos debido a la menor electronegatividad del átomo de rodio respecto a los de oro. Este proceso genera una pequeña transferencia de carga del cúmulo a la molécula la cual ocasiona un aumento en la distancia de enlace de la última y con lo cual el debilitamiento de dicho enlace. Las barreras de activación obtenidas son menores a las encontradas anteriormente para cúmulos de oro debido a que el átomo de oro actúa como un donador de carga en el cúmulo. Los sistemas con la energía de activación más baja son los aniones y esta energía es menor a la de enlace entre la molécula de oxígeno con el cúmulo, esto permite sugerir que la disociación es una reacción más probable a que la molécula se desligue del cúmulo. Desde el punto de vista experimental todas estas etapas se pueden observar en el espectro infrarrojo los cuales fueron calculados teóricamente y muestran un desplazamiento de 1700cm^{-1} a un menor valor cuando la molécula pasa de estar libre a cuando se liga al cúmulo, el valor de este desplazamiento nos muestra que tanto se debilita el enlace en el proceso de adsorción de la molécula.

INDICE GENERAL

Índice general.....	6
Introducción.....	8
1. Marco teórico.....	12
1.1 Teoría de funcionales de la densidad	12
1.1.1 Primer Teorema de Hohenberg-Kohn	13
1.1.2 Segundo Teorema de Hohenberg-Kohn	14
1.1.3 Método de Kohn-Sham	15
1.2 Aproximación de densidad local (LDA)	17
1.3 Aproximación de densidad de espín local (LSDA)	18
1.4 Aproximación de gradiente generalizado (GGA)	18
1.5 Forma de representar las funciones de onda	20
1.5.1 Representación de la función de onda con funciones de base	20
1.5.2 Representación de la función de onda con ondas planas	22
1.5.3 Potenciales internos efectivos	25
1.6 Espectroscopia fotoelectrónica	28
1.7 Catálisis	31
1.8 Método de arrastre de la coordenada de reacción	33
1.9 Algoritmo genético	34
2. Metodología	38
2.1 Metodología empleado para los trabajos basados en funciones base.....	38
2.2 Metodología VASP (Ondas planas).....	39
2.3 Metodología para encontrar el camino de mínima energía	40
2.4 Colocación de la molécula de oxígeno en los cúmulos.....	42
2.5 Algoritmo genético (MEGA).....	43
2.5.1 Generación de estructuras	44
2.5.2 Reglas de selección	48
2.6 Metodología para Au_mRh_n ($m+n=6-10$)	49
2.7 Cálculo de propiedades físicas y químicas	50
3. Resultados	54
3.1 Resultados para cúmulos de Au_nRh_m ($n+m=8$ y $m=1-2$)	54
3.1.1 Resultados experimentales Au_nRh_m (elaborados por el grupo del investigador Kit Bowen).....	54
3.1.2 Resultados teóricos Au_nRh	55
3.1.3 Resultados teóricos Au_nRh_2	59
3.1.4 Análisis de resultados	60
3.2 Adsorción y disociación de O_2 en Au_nRh	62
3.2.1 Au_nRhO_2	62
3.2.2 $Au_nRhO_2^-$	65
3.2.3 $Au_nRhO_2^+$	68
3.2.4 Análisis de resultados	69
3.3 Adsorción de cúmulos de Au_nRh_m en $MgO(100)$	73
3.3.1 Análisis de resultados	80
3.4 Resultados de Au_nRh_m ($n+m=10$)	82
3.4.1 Sistema de 6 átomos	83
3.4.2 Sistema de 7 átomos	84
3.4.3 Sistema de 8 átomos	84

Índice

3.4.4	Sistema de 9 átomos	85
3.4.5	Sistema de 10 átomos	86
3.4.6	Análisis de resultados	87
4.	Conclusiones	91
4.1	Conclusiones (Au-Rh).....	91
4.2	Conclusiones (AuRhO ₂).....	91
4.3	Conclusiones (AuRh:MgO)	92
4.4	Conclusiones (AunRhm con n+m=6-10)	93
4.5	Conclusiones generales	93
	Apéndice	95
	Bibliografía	101

Introducción

Los cúmulos atómicos han sido sujetos de estudio en las últimas décadas debido a las interesantes propiedades que presenta la materia cuando es llevada a escala nanométrica. Esto ha generado que la cantidad de literatura científica que surge diariamente sea inmensa y ha dado lugar a hablar del surgimiento de una nueva rama de la ciencia, la llamada nano-ciencia, que comprende todos los sistemas que se encuentran en la escala de unos pocos átomos hasta unos cuantos miles de ellos.

Una de las cualidades que hace distintos a estos cúmulos de los sólidos es la gran cantidad de átomos de frontera con los que cuentan. Al existir una gran cantidad de átomos en la superficie de los cúmulos se pueden encontrar algunas características en común con ciertas superficies de elementos o compuestos, los átomos de la superficie tienen por definición, números de coordinación menores (pocos vecinos cercanos o primeros vecinos) que los átomos internos. Esto hace de los cúmulos una herramienta muy útil para ayudarnos a comprender los fenómenos que ocurren en la superficie de la materia, como lo son el magnetismo y la catálisis. La reactividad de los átomos de la superficie en los cúmulos es de gran interés, por ejemplo como modelos para conocer los mecanismos de reacción en la superficie de los metales. Algunos cúmulos metálicos finamente dispersos soportados en sustratos de óxidos suelen ser usados como catalizadores. [1,2]

En particular en el área de la nano-ciencia, los cúmulos de oro han sido ampliamente estudiados desde el punto de vista experimental y teórico. Estos estudios han encontrado resultados de gran interés, el primero es la planaridad de cúmulos neutros de oro con menos de 12 átomos. Este resultado ha sido encontrado de forma teórica y ha sido corroborado por varios experimentos tal como la técnica de FIR-MPD [3-6]. Otros resultados que se han obtenido de forma teórica y que posteriormente han sido corroborados experimentalmente son la estructura tetraédrica para Au₂₀ [7], el cálculo de la energía de ionización y la afinidad electrónica de los cúmulos de oro de entre 20 y 30 átomos [8-11]. Otros resultados interesantes son los relacionados con la actividad catalítica de los cúmulos y nano-partículas de oro. Haruta y sus colaboradores fueron pioneros en el estudio de nano-partículas de oro dispersas en una superficie, en estos sistemas se observa que ciertas reacciones se ven favorecidas por la presencia de oro [12-15]. Estos resultados han motivado una serie de estudios posteriores tanto teóricos como experimentales, donde se observa que la presencia

Introducción

de cúmulos y nano-partículas de oro ayudan como catalizadores en reacciones de moléculas tales como O_2 , CO , NO_x , etcétera [16-21]. Estos estudios también han mostrado que el efecto del tamaño del cúmulo es de suma importancia ya que en algunos casos la adición de un solo átomo modifica completamente las propiedades catalíticas del sistema. Todos estos resultados han mostrado la sinergia que se ha generado entre los estudios teóricos y experimentales, donde la parte teórica hace la función de explicar y en algunos casos de predecir las propiedades en nuevos materiales.

En el caso del oro las propiedades en la nano-escala se han explicado con el bajo número de coordinación de los átomos en las nano-partículas y por el entre juego que se da por los marcados efectos relativistas de los electrones en capas internas que producen la hibridación tan particular que ocurre entre los orbitales *s* y *d* [22].

Por otro lado, los cúmulos de rodio también han sido estudiados ampliamente debido a sus bien conocidas propiedades como catalizador heterogéneo cuando se encuentra a granel [23]. Los estudios que se han hecho para los cúmulos de rodio han encontrado varios resultados interesantes. El primero es que existen propiedades magnéticas para cúmulos menores a 100 átomos, este resultado se ha encontrado de manera tanto experimental como teórica por medio de estudios de Stern-Gerlach [24-26]. En cuanto a su geometría existen algunas controversias desde el punto de vista teórico sobre la verdadera estructura de mínima energía para cúmulos entre 8 y 15 átomos, ya que bajo una cierta aproximación se obtienen estructuras tipo cubicas parecidas a las estructuras del mismo tamaño de iridio [27], mientras que con otra aproximación se obtienen estructuras más parecidas a la familia octaédrica [28]. Este punto ha sido de gran interés para varios grupos teóricos, sin embargo resultados experimentales recientes de multi-dispersión de fotones en el infra-rojo lejano (FIR-MPD) [29] ha arrojado cierta luz acerca de las verdaderas estructuras de más baja energía y este resultado parece inclinarse por las estructuras de la familia octaédrica. Finalmente, también existen estudios de las propiedades catalíticas de los cúmulos de rodio en donde se ha encontrado que estos sistemas son útiles en reacciones relacionadas con CO y NO_x [30-39]. Otro subtema más en el área de nano-ciencia lo conforman cúmulos formados a partir de más de un elemento: los llamados cúmulos bimetálicos o nano-aleaciones. Estos son considerados de gran interés, debido al hecho de que un cúmulo pequeño de un metal de transición dopado con otro metal sufre cambios muy significativos en sus propiedades

Introducción

originales. Existe gran cantidad de evidencia previa que ha demostrado que las impurezas de estos diferentes metales influyen fuertemente en cambios geométricos, electrónicos y de enlace en estos nuevos cúmulos [40-44]. Los cúmulos de metales nobles (cobre, plata y oro) han sido los más estudiados. Sin embargo en el caso de los cúmulos de oro-rodio existen pocos estudios previos en la literatura y estos se enfocan principalmente en cúmulos de mayor tamaño en los cuales las propiedades sub-nanométricas ya no existen, sin embargo se observan propiedades catalíticas importantes [45-47]. Por otro lado el único estudio enfocado en los cúmulos de menor tamaño ha encontrado resultados interesantes tanto en su estructura como en sus propiedades magnéticas, las cuales parecen prevalecer aún con la introducción de oro [48]. Aunque los resultados son pocos parecen ser bastante interesantes, a estos dos puntos se debe nuestro interés en estos sistemas.

La gran mayoría de los resultados teóricos y experimentales arriba descritos se desarrollaron para cúmulos en fase gas, esto es debido a las ventajas que esta técnica ofrece. Entre las principales ventajas experimentales se encuentra el hecho de que se puede seleccionar el tamaño de los cúmulos que se quiera estudiar y se pueden realizar estudios en especies iónicas. Ahora bien, desde el punto de vista teórico, el estudio de cúmulos en fase gas es mucho más simple ya que la introducción de una superficie o un solvente genera que el problema a resolver se vuelva más complejo, lo cual se ve reflejado en el tiempo de cómputo necesario para realizar dicho cálculo. En el caso de la superficie se requieren aproximaciones que reduzcan la complejidad del sistema, ya que en estricto sentido los cúmulos deberían ser estudiados sobre una superficie cuasi-infinita para evitar la interacción con los bordes. Aún con la ayuda de estas aproximaciones el tamaño del sistema se eleva en gran medida, lo cual da como resultado el uso de mayor tiempo computacional. Sin embargo, experimentalmente y para fines tecnológicos es necesario estabilizar los cúmulos y/o depositarlos sobre una superficie. Esto ha dado como resultado que en los últimos años existan múltiples estudios teórico-experimentales de cúmulos depositados en superficie [49-63]. Este punto de convergencia entre teoría y experimento es muy importante ya que permite hacer un análisis más profundo de las propiedades de los sistemas y encontrar una explicación a estos comportamientos. Esta relación teoría-experimento existente en la nano-ciencia ha sido fructífera ya que por el tamaño de los sistemas se pueden usar aproximaciones más precisas y con ello predecir y entender las propiedades resultantes.

Introducción

Este trabajo se divide en 4 secciones, la primera donde se expone y explica el marco teórico sobre el cual nos hemos basado para desarrollar este trabajo. En la segunda sección se expone la metodología empleada en esta tesis y se explica brevemente el funcionamiento de las herramientas desarrolladas por el grupo. En la tercera sección mostramos nuestros resultados. En esta sección se muestran los 4 estudios más relevantes que se han desarrollado a lo largo del doctorado. El primero es un estudio teórico-experimental de cúmulos de oro dopados con rodio en tamaños menores a 8 átomos, la parte experimental fue desarrollada por el investigador Kit Bowen y su grupo de trabajo en la universidad John Hopkins. En la segunda sección de resultados se muestra el estudio analiza el papel que juegan cúmulos de oro con un átomo de rodio como dopante en la disociación de una molécula de O_2 y se muestra una comparación de esto con un estudio previo desarrollado en cúmulos de oro puro del mismo tamaño. En la tercera sección de resultados se muestra cómo cambia la geometría y las propiedades de los cúmulos cuando son depositados en una superficie de óxido de magnesio. Finalmente en la última sección se intenta encontrar una relación entre las estructuras de mínima energía y su razón de composición Au/Rh.

1. Marco teórico

El estudio de cúmulos atómicos es particularmente difícil, ya que requiere el modelado de un sistema de $N+M$ partículas (con N el número de electrones y M el número de núcleos atómicos). Bajo el formalismo Hamiltoniano, el sistema debe incluir los términos de interacción entre núcleos y electrones, núcleos y núcleos y electrones y electrones. Además de esto, deben considerarse los efectos relativistas que son importantes en los átomos pesados como es el caso de los cúmulos que contienen oro. Ante la complejidad que puede representar un sistema de varios átomos se puede recurrir a modelos alternativos, tal como el uso de potenciales semi-empíricos. Estos potenciales convierten un problema de índole cuántico en un problema clásico con parámetros que son obtenidos de cálculos cuánticos o de resultados experimentales. Sin embargo este tipo de métodos no pueden calcular propiedades como el momento magnético y no cuentan con la precisión de los métodos mecánico-cuánticos ya que están basados en funciones con parámetros fijos. En cuanto a los métodos mecánico-cuánticos, se han desarrollado varias aproximaciones para obtener resultados de una manera más eficiente. El método más difundido en la comunidad de científica dedicada a estudiar cúmulos de manera teórica es la Teoría de los Funcionales de la Densidad o *DFT* por sus siglas en inglés.

La primera parte de este capítulo explica brevemente los principios detrás de la teoría de funcionales de la densidad, seguido de esto se explica cómo funcionan 2 métodos que ayudan a obtener la densidad electrónica con la cual se calculan las propiedades de los cúmulos. En la subsección siguiente se explica brevemente el concepto de catálisis y como se estudia esta desde el punto de vista teórico. Finalmente en la última subsección se explica brevemente que es un algoritmo genético que en esta tesis es empleado para encontrar los isómeros de más baja energía.

1.1 Teoría de funcionales de la densidad

La Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) se deriva a partir de la ecuación de Schrödinger para n -cuerpos, esto sin tomar en cuenta los efectos relativistas y la dependencia de la ecuación con el tiempo:

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

Donde el Hamiltoniano y la función de onda del sistema dependen tanto de los electrones como de los núcleos atómicos:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (2)$$

Sin embargo el número de valores esperados a encontrar es demasiado grande, por lo que se recurre a la aproximación de Born-Oppenheimer para reducir el número de operadores dentro del Hamiltoniano. Esta aproximación propone considerar a los núcleos atómicos como estáticos dada la gran diferencia de masa que existe entre estos y los electrones.

De esta forma los valores esperados para \hat{T}_N y \hat{V}_{NN} se vuelve cero y una constante aditiva respectivamente. Ahora el Hamiltoniano solo depende de los electrones y tiene la siguiente forma:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (3)$$

Mientras la función de onda Ψ se convierte en dependiente solo de los N electrones del sistema.

$$\Psi = \Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) \quad (4)$$

Sustituyendo los operadores de (3) en la ecuación (1) tenemos que la ecuación de Schrödinger tiene la forma siguiente:

$$\left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_j \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \right) \Psi = E\Psi \quad (5)$$

El problema a resolver ha reducido su complejidad de manera significativa, sin embargo no incluye términos tales como la correlación electrónica dentro del Hamiltoniano e introducirlos dentro de la función de onda genera un problema que requiere mayor tiempo de cómputo y que no será revisado dentro de esta tesis. Un método alternativo para incluir la correlación electrónica y con ello encontrar de manera más precisa las propiedades de los sistemas es la teoría de funcionales de la densidad. Esta teoría se basa en 2 teoremas postulados por Hohenberg y Kohn, los cuales se explican brevemente a continuación.

1.1.1 Primer Teorema de Hohenberg-Kohn

Pierre Hohenberg y Walter Kohn demostraron que para una molécula con un estado fundamental no degenerado, la energía molecular del estado fundamental, la función de onda

y todas las demás propiedades electrónicas, están determinadas unívocamente por la densidad electrónica del estado fundamental $\rho_0(x,y,z)$. La $\rho_0(x,y,z)$ es sólo una función de tres variables x, y, z . La energía fundamental, E_0 , es un funcional de ρ_0 y se escribe de la forma $E_0[\rho_0(x,y,z)]$, esta densidad debe estar normalizada a la cantidad total de electrones del sistema.

$$N = \int \rho_0(\vec{r}) d\vec{r} \quad (6)$$

Seguido de esto se sugiere que:

“El potencial externo V_{ext} está determinado hasta una constante aditiva, por la densidad electrónica $\rho(r)$ ”

De esta manera los valores esperados para el potencial externo, la energía cinética y la interacción entre electrones dependen de unos nuevos operadores dependientes de la densidad:

$$\begin{aligned} \bar{V}_{ext} &= \int \rho_0(\vec{r}) V_{ext}[\rho_0] d\vec{r} \\ \bar{T} &= \bar{T}[\rho_0] \\ \bar{V}_{ee} &= \bar{V}_{ee}[\rho_0] \end{aligned} \quad (7)$$

En las ecuaciones en (7) se muestra que $\bar{V}_{ext}[\rho_0]$ está bien definido, mientras $\bar{T}[\rho_0]$ y $\bar{V}_{ee}[\rho_0]$, son desconocidos. De esta forma E_0 queda definida de la siguiente manera:

$$E_0 = E[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r}) V_{ext}[\rho_0] d\vec{r} + \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r}) V_{ext}[\rho_0] d\vec{r} + \bar{F}[\rho_0] \quad (8)$$

Donde el funcional $F[\rho_0]$ es independiente del potencial externo y contiene a todos los términos desconocidos. La ecuación (8) no muestra una vía práctica de encontrar E_0 .

1.1.2 Segundo Teorema de Hohenberg-Kohn

En este segundo teorema demostrado por Hohenberg y Kohn se muestra que al sugerir una densidad $\tilde{\rho}(\vec{r})$ normalizada al número de electrones del sistema, la energía obtenida será siempre mayor o igual a la energía del estado basal:

$$\int \tilde{\rho}(\vec{r}) d\vec{r} = N$$

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] \quad (9)$$

Con $E[\rho_0]$ el funcional de la energía descrito en (8) .

1.1.3 Método de Kohn-Sham

El primer teorema de Hohenberg y Kohn nos dice que si conocemos la densidad electrónica del estado fundamental es posible calcular las propiedades moleculares del estado fundamental a partir de ρ_0 sin tener que obtener la función de onda de la molécula. El teorema no nos dice como calcular E_0 a partir de ρ_0 , y tampoco nos dice como obtener ρ_0 sin obtener primero la función de onda.

En este aspecto se dio un gran paso, cuando en 1965 Kohn y Sham idearon un método práctico para obtener ρ_0 y para obtener E_0 a partir de ρ_0 . Su método es capaz, en principio, de obtener resultados exactos, pero debido a que las ecuaciones del método de Kohn-Sham (KS) contienen un funcional desconocido que debe aproximarse, este resultado no es del todo exacto, por lo que el valor de la energía E_0 también es un valor aproximado.

La primera propuesta de Kohn-Sham para encontrar $F[\rho]$ es tomar en cuenta un sistema “s” donde los electrones no interactúan entre sí. El Hamiltoniano de este sistema tiene la forma:

$$\hat{H} = \hat{T}_s + V_{ext} \quad \text{con} \quad \hat{T}_s = -\frac{1}{2}\nabla^2 \quad (10)$$

Entre los valores esperados del sistema ficticio y el real existirá una diferencia de la forma:

$$\Delta\bar{T} = \bar{T}[\rho] - \bar{T}_s[\rho] \quad (11)$$

Por otro lado, la interacción Coulombiana es la predominante entre los electrones y está definida por:

$$J = -\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_i)\rho(\vec{r}_j)}{r_{ij}} d\vec{r}_i d\vec{r}_j \quad (12)$$

Sin embargo este valor no es la energía potencial total de los electrones y la diferencia entre la energía del sistema real y esta se puede escribir como:

$$\Delta\bar{V}_{ee}[\rho] = \bar{V}_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_i)\rho(\vec{r}_j)}{r_{ij}} d\vec{r}_i d\vec{r}_j \quad (13)$$

Sustituyendo la ecuación (11) y (13) en la definición de $F[\rho]$ tenemos que:

$$F[\rho] = \bar{T}_s[\rho] + \Delta\bar{T}[\rho] + J[\rho] + \Delta\bar{V}_{ee}[\rho] \quad (14)$$

En esta ecuación los términos desconocidos $\Delta\bar{T}[\rho]$ y $\Delta\bar{V}_{ee}[\rho]$ se pueden sumar para formar el término llamado energía de intercambio y correlación $\bar{E}_{ci}[\rho]$. Con este nuevo valor para $F[\rho]$ la energía del estado basal queda definida como:

$$E_0 = E[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} + \bar{T}_s[\rho_0] + \bar{J}[\rho_0] + \bar{E}_{ci}[\rho_0] \quad (15)$$

Con esto tenemos del lado derecho de la igualdad tres términos que son fáciles de evaluar a partir de ρ_0 y que incluyen las principales contribuciones del estado fundamental, más una cuarta cantidad, E_{ci} . Esta es la energía de intercambio y correlación, que surge como compensación al hecho de no tomar en cuenta la interacción entre los electrones, este término es difícil de evaluar y existen muchos métodos sugeridos para encontrarla. La clave para hacer un cálculo preciso con el método de Kohn-Sham es encontrar una buena aproximación para E_{ci} .

Para poder evaluar los términos de la ecuación 15, necesitamos obtener la densidad electrónica del estado fundamental. El sistema ficticio de electrones no interactuantes se define por tener la misma densidad electrónica que el estado fundamental de la molécula $\rho_s = \rho_0$. La densidad de probabilidad electrónica de un sistema de N-partículas cuya función de onda es un determinante de Slater de los spin-orbitales $u_i^{KS} = \theta_i^{KS} \sigma_i$ está dado por:

$$\rho = \rho_s = \sum_{i=1}^N |\theta_i^{KS}|^2 \quad (16)$$

Los orbitales de Kohn-Sham son orbitales para el sistema de referencia ficticio de electrones no interactuantes, de forma que, estrictamente hablando, estos orbitales no tienen ningún significado físico más que el de permitir calcular ρ del estado fundamental molecular exacto, a partir de la ecuación 16.

Los orbitales de Kohn-Sham que minimizan la energía molecular del estado fundamental satisfacen:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \frac{dJ[\rho(\vec{r})]}{d\rho} + \frac{dE_{ci}[\rho(\vec{r})]}{d\rho} + v[\rho(\vec{r})] \right] \theta_i^{KS} = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS}(\vec{r}) \quad (17)$$

Donde la derivada funcional $\frac{dE_{ci}[\rho]}{d\rho}$ es el potencial de correlación e intercambio $v_{ci}[\rho]$.

La función de onda molecular obtenida por el funcional de la densidad no es un determinante de Slater de spin-orbitales. Inclusive, *no hay función de onda molecular, esto debido a que en la forma en la que se plantea el problema por Kohn y Sham, se obtiene la densidad de carga ρ , mientras que en otros problemas de la mecánica cuántica se obtiene la función de onda Ψ . En la práctica, se obtienen los orbitales ocupados de Kohn-Sham que son parecidos a los orbitales obtenidos por el método de Hartree-Fock, pero estos solo se pueden usar para discusiones cualitativas de las propiedades moleculares y reactividades [64].*

1.2 Aproximación de densidad local (LDA)

Esta primera aproximación que permite la solución de problemas prácticos comienza con la suposición de que los N electrones se encuentran confinados en un volumen V, por lo que la densidad (ρ) del sistema es constante ($\rho=N/V$). Dado que la densidad es constante en todo el volumen, el potencial externo v_{ext} debe de ser constante, para fines prácticos y sin pérdida de generalidad se supone $v_{ext} = 0$. Otras suposiciones son que el volumen es cubico con lado L y $L \rightarrow \infty$. Después de aplicar el formalismo matemático necesario se llega a que el potencial de intercambio y correlación tiene la forma:

$$v_{ci}^{LDA}[\rho(r)] = -\left(\frac{1}{3}\right)^{1/3} \rho(r)^{1/3} \quad (18)$$

Por lo que la energía de intercambio y correlación está dada por:

$$E_{ci}^{LDA}[\rho(r)] = -\left(\frac{3}{4}\right)\left(\frac{1}{3}\right)^{1/3} \rho(r)^{4/3} \quad (19)$$

De esta forma la energía del estado basal queda determinada por:

$$E_0 = E[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} + \bar{T}_s[\rho_0] + J[\rho_0] - \left(\frac{3}{4}\right)\left(\frac{1}{3}\right)^{1/3} \rho(r)^{4/3} \quad (20)$$

Y los orbitales de Kohn-Sham que minimizan la energía molecular del estado fundamental deben satisfacer:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \frac{dJ[\rho(\vec{r})]}{d\rho} + \frac{dE_{ci}[\rho(\vec{r})]}{d\rho} - \left(\frac{1}{3}\right)^{1/3} \rho(r)^{1/3} \right] \theta_i^{KS} = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS}(\vec{r}) \quad (21)$$

1.3 Aproximación de densidad de espín local (LSDA)

En los casos en los que se tienen moléculas de capa abierta y geometrías moleculares próximas a la disociación, es más preciso el método de aproximación de densidad de espín local (LSDA). Recordando que en la LDA, los electrones con espín opuesto, apareados entre sí, tienen el mismo orbital espacial KS, la LSDA permite que tales electrones tengan diferentes orbitales espaciales KS, $\theta_{i\alpha}^{KS}$ y $\theta_{i\beta}^{KS}$. Los teoremas de Hohenberg, Kohn y Sham no requieren usar diferentes orbitales espaciales para electrones con diferentes espines, pero esto solo se aplica si el funcional exacto $E_{ci}[\rho]$ fuera conocido.

La generalización de la teoría del funcional de la densidad que toma diferentes orbitales espaciales para los electrones con diferentes espines se denomina teoría de funcionales de la densidad de espín polarizado. En esta se trata de manera separada las densidades $\rho^\alpha(\mathbf{r})$ y $\rho^\beta(\mathbf{r})$ con lo que $E_{ci}[\rho]$ se convierte en $E_{ci}[\rho_\alpha, \rho_\beta]$.

Cuando todos los electrones se encuentran apareados y la geometría molecular se encuentra en la región de equilibrio, podemos esperar que $\rho_\alpha = \rho_\beta$ y con esto LSDA se reducirá a LDA.

1.4 Aproximación de gradiente generalizado (GGA)

En este caso a diferencia de la aproximación de densidad local, se considera que la densidad $\rho(r)$ es de la forma:

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0 + \delta\rho(\vec{r}) \quad (22)$$

Donde ρ_0 es una constante y $\delta\rho(\vec{r})$ es una función que varía muy lento en el espacio, además de que la integral sobre todo el espacio de $\delta\rho(\vec{r})$ es cero. Dadas estas dos condiciones se puede tratar el nuevo problema con una expansión en serie de Taylor alrededor de ρ_0 . Siguiendo el formalismo matemático se llega a que la energía del sistema no solo dependerá de la densidad sino también del gradiente de esta [65].

$$E_{ic}^{GGA}[\rho(r), \nabla\rho(r)] = \int f(\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r), \nabla\rho_\alpha(r), \nabla\rho_\beta(r)) d\vec{r} \quad (23)$$

Después de un largo formalismo matemático se obtiene que la energía de intercambio está dada por:

$$E_i^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_i^{unif}(\rho(r)) F_x(s) d\vec{r} \quad (24)$$

Donde $\varepsilon_i^{unif}(\rho(r))$ es la energía de intercambio para el gas uniforme y $F_x(s)$ es una función que depende del parámetro $s = |\nabla\rho(r)|/(2k_F\rho(r))$.

Y la energía de correlación está dada por:

$$E_c^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_c^{unif}(\rho(r)) F_c(r_s, \zeta, t) d\vec{r} \quad (25)$$

Donde $\varepsilon_c^{unif}(\rho(r))$ es la energía de correlación para el gas uniforme y $F_c(r_s, \zeta, t)$ es una función que depende de los parámetros $r_s = \left[\frac{4\pi}{3}\rho(r)\right]^{1/3}$, $\zeta = \frac{(\rho_\alpha(r) - \rho_\beta(r))}{\rho(r)}$ y $t = |\nabla\rho(r)|/(2gk_s\rho(r))$. Aquí $g = \frac{[(1+\zeta)^{2/3} + (1-\zeta)^{2/3}]}{2}$ es un factor de espín, finalmente $k_s = \left(\frac{4k_F}{\pi}\right)^{1/2}$.

Si ambas funciones F_c y F_i son igualadas a 1 se recupera la solución del gas uniforme.

Existen muchas formas de definir las funciones $F_x(s)$ y $F_c(r_s, \zeta, t)$ haciendo algunas suposiciones en la forma de la densidad electrónica. Esto ha dado origen a la gran cantidad de funcionales de tipo gradiente generalizado que existen [66].

Uno de ellos es PBE [67] que empleamos en esta tesis y define dichas funciones de la siguiente forma:

$$F_x^{PBE}(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{\left(1 + \frac{\mu}{\kappa}s^2\right)} \quad (26)$$

$$\text{Con } \kappa = 0.804 \text{ y } \mu = 0.219$$

$$F_c^{PBE}(r_s, \zeta, t, \alpha, \beta) = 1 + \frac{g^3\beta^2}{2\alpha} \ln \left[1 + \frac{2\alpha}{\beta} \frac{t^2 + At^4}{1 + At^2 + A^2t^4} \right] \quad (27)$$

$$\text{Con } \alpha = 0.716 \text{ y } \beta = 0.066$$

Al tomar el gradiente de la densidad se obtienen mejores resultados para sistemas donde existen cambios en la densidad en el espacio. En la mayoría de los casos, esta nueva aproximación obtiene mejores resultados en las energías totales, la energía de atomización, barreras de energía, diferencia de energía estructural, sin embargo se debe de hacer notar que esto no sucede en todos los sistemas, la utilidad de esta aproximación se observa solo cuando la densidad varía de manera no homogénea.

1.5 Forma de representar las funciones de onda

1.5.1 Representación de la función de onda con funciones de base

Para poder emplear la teoría de funcionales de la densidad de manera práctica es necesario resolver las ecuaciones de Kohn-Sham de manera numérica. Para lo cual debemos encontrar un método que pueda resolver esto de una manera eficiente y que al mismo tiempo mantenga la precisión que nos permita obtener valores fiables para las propiedades de los sistemas.

En los primeros dos estudios empleamos una metodología de funciones de base para representar la función de onda, en donde la “verdadera” función de onda se intenta representar como una combinación lineal de funciones base.

Esta representación es incompleta ya que la cantidad de funciones necesarias para representar un orbital debería de ser infinita, sin embargo se ha encontrado que conforme el número de funciones aumenta la diferencia de energía se reduce drásticamente en cada iteración. Por ello aunque sólo se tomen en consideración unas pocas funciones para representar a la función de onda, la aproximación resulta ser bastante buena.

Las funciones base pueden ser de varios tipos, en este trabajo explicamos brevemente las 2 tipos principales.

La primera forma de las funciones base es con funciones de tipo Slater, las cuales son similares a las del átomo de hidrógeno:

$$\chi(r) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\alpha(r-R)} \quad (28)$$

Donde N es un término de normalización, $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ son las funciones armónicas del átomo de hidrogeno. El principal problema de este tipo de funciones es que aunque su integración se puede llevar a cabo de forma analítica, el producto de dos de ellas centradas en diferentes puntos da como resultado una función que no se puede integrar analíticamente. Además de esto los valores esperados de los operadores contenidos en el Hamiltoniano solo se pueden encontrar de forma numérica, lo cual incrementa en gran medida el tiempo de cómputo.

La segunda forma de representar las funciones base son las funciones gaussianas que son de la forma:

$$\varphi(r) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{2n-2-l}e^{-b(r-R)^2} \quad (29)$$

Estas funciones se pueden integrar analíticamente también. Sin embargo, su ventaja radica en que el producto de dos gaussianas centradas en diferentes puntos da como resultado una tercera gaussiana y que los valores esperados de los operadores del Hamiltoniano también se pueden encontrar de forma analítica

Sin embargo estas funciones son menos parecidas a la función “real” que las funciones de tipo Slater. Entre las diferencias se encuentra que la derivada de la función gaussiana es cero en el origen, mientras la función de tipo Slater es distinta de cero en el mismo punto. Otra divergencia entre ambas funciones es que la función de tipo Slater decae mucho más lento que la gaussiana.

Estos problemas tratan de minimizarse tomando la función base como una combinación lineal de gaussianas:

$$\varphi(r) = \sum_{i=1}^N NY_{l,m}(\theta, \varphi) r^{2n-2-l} e^{-b_i(r-R)^2} \quad (30)$$

Los términos c_i y b_i se modifican hasta que la integral de la función traslape entre ambas se maximice:

$$S = \int \chi(r) \left(\sum_{i=1}^N NY_{l,m}(\theta, \varphi) r^{2n-2-l} e^{-b_i(r-R)^2} \right) dr \quad (31)$$

y la integral del cuadrado de la diferencia se minimice:

$$I = \int \chi(r) - \left(\sum_{i=1}^N NY_{l,m}(\theta, \varphi) r^{2n-2-l} e^{-b_i(r-R)^2} \right) d r \quad (32)$$

Lo ideal para que la similitud entre ambas funciones sea máxima es considerar una suma infinita de funciones gaussianas, sin embargo esto es imposible por fines prácticos [68].

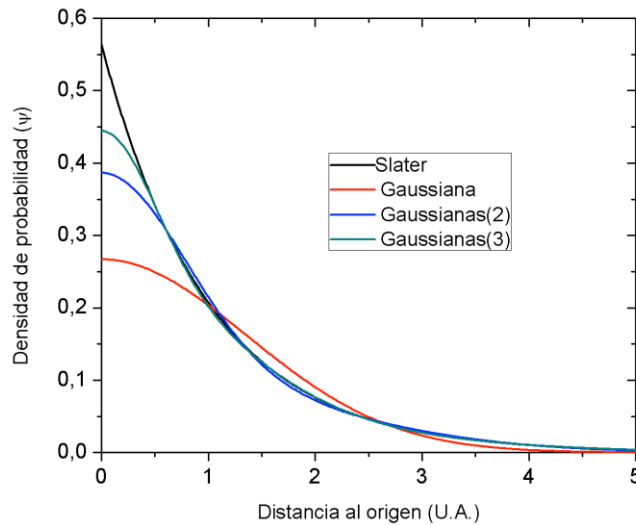


Figura 1.1 Comparación entre la función de tipo Slater para el orbital 1s del hidrogeno (línea negra) y la combinación lineal de gaussianas, 1 (línea roja), 2 (línea azul) 3 (línea verde), se observa claramente que el aumento de gaussianas con los coeficientes adecuados generan una función más parecida a la de tipo Slater

Turbomole, Gaussian y la mayoría de paqueterías de cálculos mecánico-cuánticos emplean las funciones gaussianas para representar la función de onda [69]. Por otro lado, el software más conocido que hace uso de las funciones de tipo Slater es ADF [70].

Sin importar que tipo de funciones base se usen para representar a los orbitales siempre existirá la limitante que la dirección de los orbitales no puede cambiar y solo se modificará su tamaño. Una forma que se emplea para reducir este problema es introducir en los cálculos orbitales con mayor momento angular.

1.5.2 Representación de la función de onda con ondas planas

En los últimos 2 sistemas estudiados se empleó la metodología de ondas planas para simular las funciones de onda, con esta se pueden estudiar sistemas periódicos. Los sistemas periódicos se definen por una red y una base, la red es un objeto matemático que está definido como:

$$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \quad \text{con } n_1, n_2 \text{ y } n_3 \text{ enteros} \quad (33)$$

Por otro lado la base se define como el artefacto que es colocado en las posiciones generadas por la red. De esta forma si nos colocamos en un punto del sistema y nos trasladamos un vector \vec{R} , el entorno será el mismo que en el punto original. Esta suposición se puede aplicar al potencial $V(\vec{r})$ que sienten los electrones, el cual es periódico ($V(\vec{r} + \vec{R}) = v(\vec{r})$). Para que propiedades periódicas como esta puedan ser descritas de manera matemática se debe generar una nueva red llamada recíproca que cumple:

$$\vec{G} = m_1\vec{b}_1 + m_2\vec{b}_2 + m_3\vec{b}_3 \quad \text{con } m_1, m_2 \text{ y } m_3 \text{ enteros} \quad (34)$$

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (35)$$

Por lo tanto:

$$\vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi(m_1n_1 + m_2n_2 + m_3n_3) \quad (36)$$

De esta forma las propiedades periódicas se pueden representar como una serie de Fourier:

$$F(\vec{r}) = a_0 + \sum_G \left(a_G \text{sen}(G \cdot \vec{r}) + b_G \text{cos}(G \cdot \vec{r}) \right) \quad (37)$$

$$\text{o } F(\vec{r}) = \sum_G c_G e^{iG \cdot r} \quad (38)$$

Por otro lado la función de onda de los electrones para un sistema periódico está definida por el teorema de Bloch:

$$\psi_{j,k}(r) = u_j(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (39)$$

Marco teórico

Donde $u_j(\vec{r})$ es una función periódica con el mismo periodo que la red. Por lo que aplicando la definición de la ecuación 38, $u_j(\vec{r})$ tiene la forma:

$$u_j(r) = \sum_G c_{j,G} e^{iG \cdot r} \quad (40)$$

La función $e^{iG \cdot r}$ puede ser vista como una función de una onda plana con energía:

$$E = \frac{\hbar^2 |G|^2}{2m} \quad (41)$$

Mientras más ondas planas sean agregadas a la suma la precisión en la función de onda es mayor, pero para llegar a la función de onda exacta son necesarias una cantidad infinita de ondas planas. Sin embargo como se muestra en la figura 1.2 para el caso de la función 1s del átomo de hidrogeno una cantidad finita de términos nos da una buena aproximación a la solución exacta.

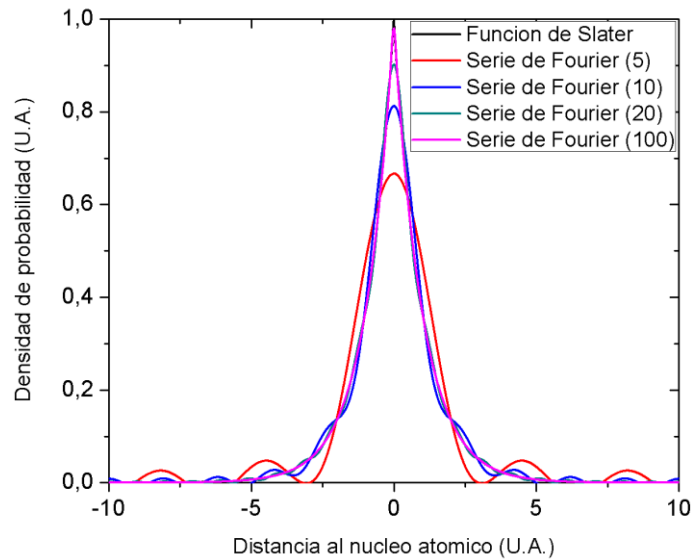


Figura 1.2 Comparación entre la función de tipo Slater para el orbital 1s del hidrogeno (línea negra) y la serie de Fourier con 5 términos (línea roja), 10 términos (línea azul) 20 términos (línea verde) y 100 términos (línea rosa), se observa claramente que el aumento de términos en la serie generan una función más parecida a la de tipo Slater

La energía de la onda plana con mayor energía empleada para encontrar la forma de la función de onda es llamada energía de corte.

$$E_{corte} = \frac{\hbar^2 |G|_{max}^2}{2m} \quad (42)$$

Esta energía de corte en situaciones prácticas debe ser obtenida mediante un análisis de convergencia en la energía total del sistema.

Cuando empleamos ondas planas como base para obtener la función de onda, las ecuaciones de Kohn-Sham toman la forma:

$$\sum_{G'} \left[\frac{\hbar^2 |k+G|^2}{2m} \delta_{GG'} + v_{ef}(G - G') \right] c_n(k + G') = \varepsilon c_n(k + G) \quad (43)$$

Estas son las funciones que habrá que minimizar para obtener la energía basal del sistema. Como hemos descrito a lo largo de esta subsección esta aproximación fue desarrollada para estudiar sistemas periódicos, sin embargo existe una técnica que nos permite estudiar sistemas discretos con este tipo de aproximación. Esta técnica se basa en colocar el sistema que deseamos estudiar en el centro de una super-celda que permita que la distancia mínima entre los vecinos sea lo suficientemente grande para que los sistemas discretos no interactúen con sus vecinos generados por la condición de frontera periódica.

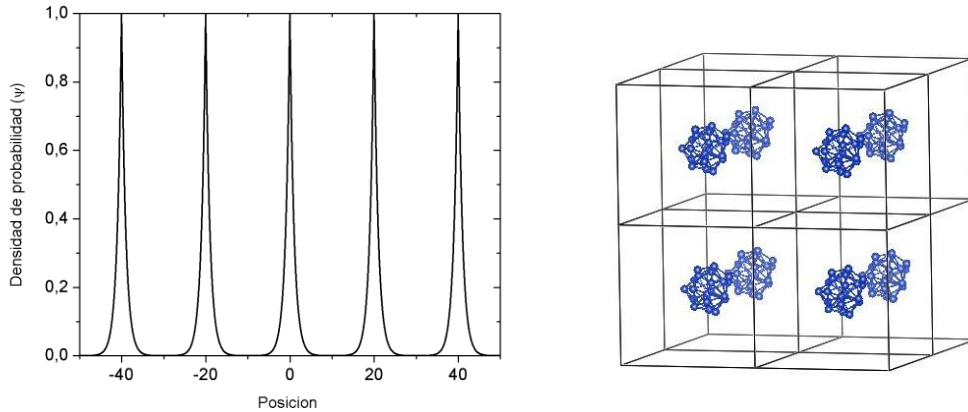


Figura 1.3 Representación de funciones 1s periódicas el tamaño de la celda es elegida para evitar interacción entre vecinos (izquierda). Representación de cúmulos de Cu_{20} donde se muestra que la super-celda es mucho mayor que el tamaño de los átomos para evitar la interacción entre vecinos.

Esta técnica requiere una exploración del tamaño de la súpercelada ya que si esta es muy pequeña habrá interacción entre los sistemas discretos, por otro lado si es muy grande se incrementara el número de ondas necesarias para resolver el problema.

Esto último se deriva de que si $E_{\text{corte}} = \text{cte.}$ y s.p.g. consideramos dos súperceladas cubicas de lado $a_1 > a_2$, sus súperceladas reciprocas tendrán de lado $b_1 < b_2$, esta situación también es aplicable a sus normas ($|b_1| < |b_2|$).

Por otro lado, la energía de la k-esima ondas está dada por:

Marco teórico

$$E_k = \frac{\hbar^2 |G|^2}{2m} = \frac{\hbar^2 |kb|^2}{2m} \quad (44)$$

Aplicando la ecuación anterior a la desigualdad de las normas obtenemos que:

$$E_1 = \frac{\hbar^2 |kb_1|^2}{2m} < \frac{\hbar^2 |kb_2|^2}{2m} = E_2 \quad (45)$$

Por lo tanto, son necesarias más ondas planas en el sistema con la súpercelda de mayor tamaño para llegar a la energía de corte.

1.5.3 Potenciales internos efectivos

Un último inconveniente acerca de representar la función de onda con una combinación lineal de funciones (gaussianas u ondas planas) es el hecho de que para sistemas con muchos electrones, la cantidad de funciones se hace también grande y esto se ve reflejado en el tiempo de cómputo necesario para encontrar la energía del estado basal de los sistemas. Como se sabe los electrones de valencia son los que dictan las propiedades químicas de los materiales, mientras que los electrones más internos no están tan involucrados. Esto permite el uso de potenciales internos, los cuales representan a los electrones más internos y a los núcleos en forma de un potencial. Esta aproximación es bastante útil, eficiente y brinda muy buenos resultados.

Esta nueva aproximación genera un pseudo-Hamiltoniano para los electrones de valencia que tiene la siguiente forma:

$$H_v = \left(-\frac{1}{2} \sum_i^{n_v} \nabla_i^2 + \sum_{i<j}^{n_v} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i^{n_v} \sum_a^{N_c} \left[V_{PP}^a(r_{ai}) - \frac{Q_a}{r_{i\alpha}} \right] + \sum_{a<b}^{N_c} \frac{Q_a Q_b}{r_{ab}} \right) \quad (46)$$

Con n_v el número de electrones de valencia, N_c los electrones más internos y el valor de $Q_a = Z_a - N_a$, siendo Z_a la carga del núcleo y N_a el número de electrones internos. Por otro lado el valor de V_{PP} es el operador pseudopotencial de un electrón, que mantiene fuera a los electrones de valencia (de tal forma que es repulsivo en distancias cortas y atractivo a largas distancias). La selección de los electrones internos y de valencia está basado en estudios previos. Una vez que se tiene esto, se procede por el método de Phillips-Kleinman, que toma en cuenta un electrón de valencia y $n_c/2$ orbitales internos.

Usando la ecuación de Hartree-Fock tenemos:

Marco teórico

$$F\varphi_V = \varepsilon_V\varphi_V \quad \text{con} \quad \langle \varphi_V | \varphi_C \rangle = 0 \quad (47)$$

Ahora generamos un nuevo orbital de pseudo-valencia (χ_V), formado de una combinación lineal de orbitales internos, de tal forma que:

$$\chi_V = \varphi_V + \sum_C a_{CV}\varphi_C \quad \text{con} \quad a_{CV} = \langle \varphi_C | \chi_V \rangle \quad (48)$$

Por lo tanto:

$$\langle \chi_V | F | \chi_V \rangle = \varepsilon_V + \sum_C a_{CV}\varepsilon_C \quad (49)$$

Al escoger con completa libertad la combinación lineal de los distintos orbitales podemos escogerlos de tal forma que los nuevos orbitales no tengan nodos (suaves) en la dirección radial. Al aplicar el operador de Fock al nuevo orbital tenemos:

$$F\chi_V = \varepsilon_V\varphi_V + \sum_C a_{CV}\varepsilon_C\varphi_C = \varepsilon_V\varphi_V + \varepsilon_V(\chi_V - \varphi_V) + \sum_C a_{CV}\varepsilon_C\varphi_C \quad (50)$$

Acomodando términos y usando la identidad 39:

$$F\chi_V = \varepsilon_V\chi_V + \varepsilon_V(\varphi_V - \chi_V) + \sum_C a_{CV}\varepsilon_C\varphi_C = \varepsilon_V\chi_V + \sum_C \langle \varphi_C | \chi_V \rangle (\varepsilon_C - \varepsilon_V)\varphi_C \quad (51)$$

Separando el término $\varepsilon_V\chi_V$ tenemos:

$$\left[F + \sum_C (\varepsilon_C - \varepsilon_V) |\varphi_C\rangle \langle \varphi_C| \right] \chi_V = [F + P_C] \chi_V = F^{PK} \chi_V = \varepsilon_V \chi_V \quad (52)$$

Donde el nuevo término P_C , es el operador que asegura que los electrones de valencia no colapsen en la parte interior y F^{PK} es el operador de Phillips-Kleinman. Ahora ya podemos separar el operador de Fock en uno interior y otro para el orbital de valencia ($F = F_C + F_V$).

Pero debemos recordar que hay una contribución interior de valencia actuando sobre el orbital de valencia. De esta forma el operador pseudo-potencial no-local para los electrones de valencia queda dado por:

$$V_{PP} = F_C + P_C = -\frac{n_c}{r} + \sum_C (2J_C - K_C) + P_C \quad (53)$$

Existen dos aproximaciones para obtener V_{PP} , en la primera se emplea directamente el modelo de potencial no-local de Hartree-Fock, para los orbitales de valencia, mientras los nodos internos de los orbitales de valencia se mantienen, pero los niveles de los orbitales internos se modifican a niveles de mayor energía para evitar la ocupación de electrones. En el segundo caso, llamada aproximación de pseudo-potencial semi-local se usan orbitales suaves y sin nodos para la función radial de corto alcance, esta aproximación es la usada para los resultados que se obtuvieron a lo largo de este trabajo.

El empleo de estos pseudo-potenciales es muy útil ya que además del tiempo ahorrado para desarrollar los cálculos, se pueden introducir los efectos relativistas dentro del pseudo-potencial sin usar forzosamente formalismos cuántico-relativistas como la ecuación de Dirac. Prueba de ello es la capacidad de encontrar estructuras planas para cúmulos pequeños de oro con el uso de pseudo-potenciales y sin la necesidad de cálculos cuántico-relativistas.

1.6 Espectroscopia fotoelectrónica

La espectroscopia fotoelectrónica es un caso particular de la espectroscopia de absorción electrónica, en esta última se estudian todas las posibles transiciones entre los distintos estados electrónicos del sistema.

$$E_2 - E_1 = h\nu \quad (54)$$

Por otro lado, la espectroscopia fotoelectrónica solo se centra en los procesos de fotoionización para obtener información sobre la composición y el estado electrónico de sólidos, cúmulos y moléculas.

$$M + h\nu \rightarrow M + e^- \quad (55)$$

Cuando la energía del fotón es mayor a la energía de ionización (E_i), el resto de esta energía es transformada en energía cinética (E_c) como se muestra de manera esquemática en la figura 1.4.

Marco teórico

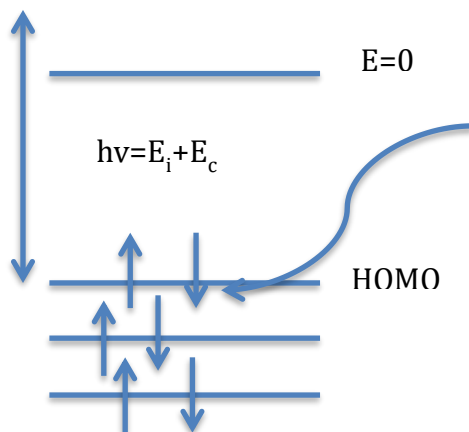


Figura 1.4 Representación de la absorción de un fotón con frecuencia ν por parte de un electrón del estado HOMO de un sistema atómico. Este fenómeno ocurre siempre y cuando la energía del fotón sea igual o mayor a la energía de ionización del sistema (E_i). En caso de que la energía del fotón sea mayor que la energía de ionización el exceso de energía se transformará en energía cinética (E_c) del electrón.

En la espectroscopia fotoelectrónica existe la posibilidad de que varios fotones sean absorbidos por la muestra, sin embargo este fenómeno no será considerado en esta tesis ya que para que este fenómeno suceda se requiere que la fuente sea de gran intensidad [71].

Esta técnica usa diferentes regiones del espectro electromagnético para estudiar distintas propiedades de los materiales. La región de los rayos X (200-2000eV) se emplea para conocer la energía de los electrones más internos, la radiación ultra violeta (5-45eV) ayuda a conocer la energía de los electrones de valencia o algunos de capas un poco más internas, la radiación que pertenece a la luz visible (1.8-3.1eV) se utiliza para conocer propiedades químicas de los materiales ya que en esta región se encuentra la energía de los electrones de valencia [72]. Finalmente un fenómeno analizado por la espectroscopia, pero que no genera la remoción de un electrón de la muestra ocurre cuando se emplean microondas y radiación infrarroja, estos fotones poseen la energía necesaria para excitar los modos normales de vibración y con ello se pueden saber ciertas cuestiones relacionadas con la estructura espacial del sistema.

La probabilidad de que una muestra absorba radiación electromagnética va más allá de que la energía del fotón coincida con la energía de amarre de un electrón o con un modo normal de vibración. Esta probabilidad está relacionada con la forma en que la parte eléctrica y magnética de la onda interactúa con la densidad electrónica tanto del estado final como inicial del sistema. La forma en la muestra interactúa con la radiación electromagnética está definida por la siguiente integral:

Marco teórico

$$P_{12} = \int \Psi_2 \hat{\mu} \Psi_1 d\sigma d^3r \quad (56)$$

Donde Ψ_2 y Ψ_1 son las funciones de onda del estado final y del estado inicial, μ es el operador de momento dipolar eléctrico, de tal forma que para un sistema de n partículas, el operador tiene la forma:

$$\hat{\mu} = \sum_{i=1}^N Q_n \hat{x}_n \quad (57)$$

Donde Q_n es la carga presente en cada átomo y \hat{x}_n es el operador de posición.

Este operador toma en cuenta el cambio instantáneo en el dipolo eléctrico en el sistema, por lo que aunque la solución de la integral es complicada y solo se puede resolver por métodos numéricos, se puede observar de la ecuación que si el estado inicial y final tienen un momento dipolar diferente existirá una probabilidad distinta de cero para que la transición ocurra. Esto explica porque en sistemas como las moléculas homo-nucleares la probabilidad de que un fotón excite un modo normal de vibración es cero [73].

En cuanto a la parte magnética de la onda también pueden existir transiciones dipolares o multipolares que dan origen a otro tipo de efectos que no serán analizados en esta tesis.

Una vez que hemos analizado a grosso modo el fenómeno que está detrás de esta técnica, explicaremos brevemente la técnica de modo práctico.

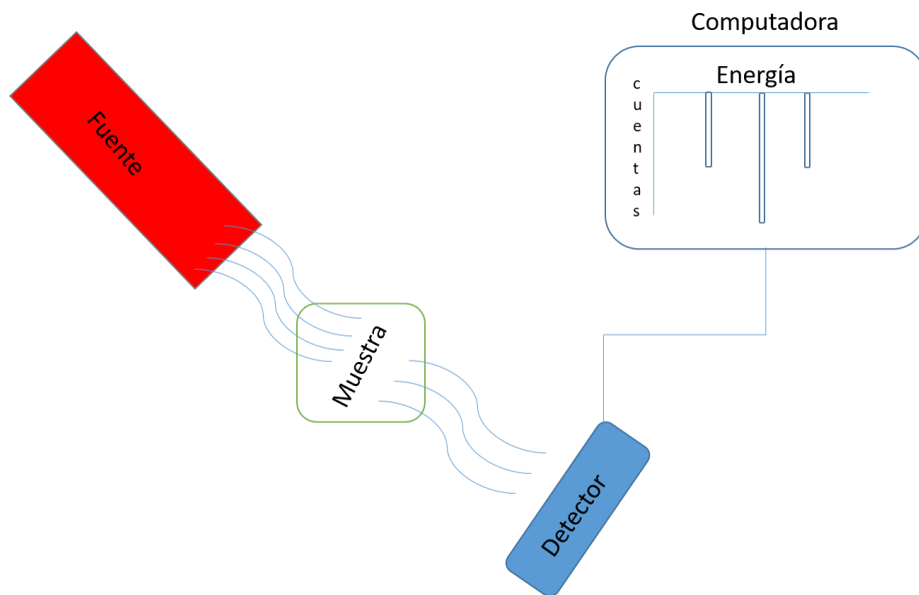


Figura 1.5 Representación esquemática de un dispositivo experimental para la obtención de un espectrómetro foto-electrónico

La forma en la que un análisis de este tipo se lleva a cabo es la siguiente:

Marco teórico

Se hace incidir una fuente de luz variable sobre la muestra que se desea analizar seguido de un detector, la energía de los fotones se hace variar en una cierta región. Cuando la energía de los fotones emitidos por la fuente coincide con la energía de ionización de los electrones de la muestra, se observa una disminución en los fotones que llegan al detector, esto se ve reflejado como un valle en el espectro. Sin embargo como ya se había explicado previamente, estos electrones con un cierto nivel energético (E_1) pueden absorber fotones con un poco más de energía ($E_1 + \Delta E$) y convertir el excedente de esta en energía cinética, este fenómeno da como resultado que los valles tengan un cierto ancho, esto está mostrado de manera esquemática en la figura 1.6. Comúnmente el resultado mostrado es el inverso de las cuentas resultantes.

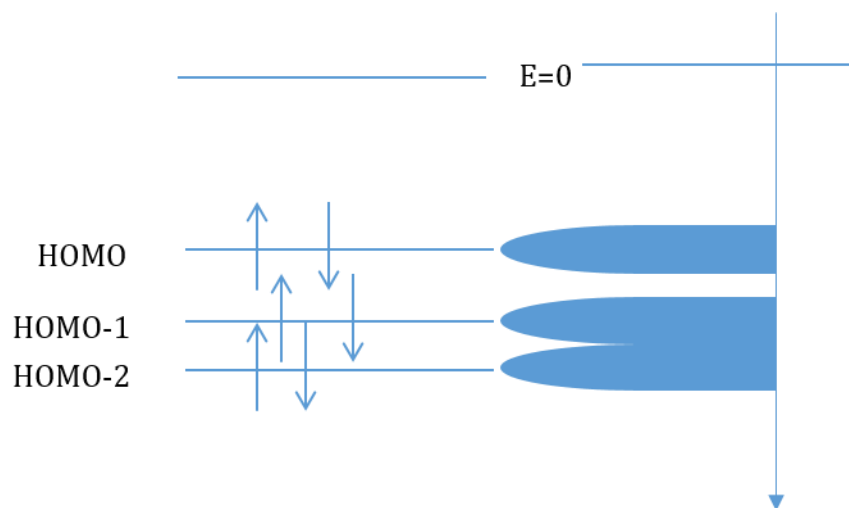


Figura 1.6 Representación de los estados electrónicos en un sistema (derecha) y su representación en forma de picos de un espectro fotoelectrónico

En el caso de los cúmulos que se estudiaron en esta tesis, la técnica nos permitió comprobar que la geometría calculada es la correcta ya que cada binomio de estructura geométrica y multiplicidad tiene sus propios niveles electrónicos.

1.7 Catálisis

La catálisis se puede definir como un proceso cíclico en el que una especie, catalizador, aumenta la velocidad de conversión de los reactantes en productos y se regenera constantemente. Desde el punto de vista energético, una reacción bajo el efecto de un catalizador disminuye la energía de activación del sistema, de esta forma la cantidad de

Marco teórico

reactivos que logran reaccionar aumenta respecto al mismo sistema sin catalizador en las mismas condiciones. Los mecanismos que llevan a la catálisis son complejos y muy variados. Muchos procesos biológicos son llevados a cabo con la ayuda de catalizadores (enzimas). La investigación en catálisis es uno de los principales campos en ciencia aplicada e involucra muchas áreas de la química, especialmente en química órgano-metálica y ciencia de materiales. La catálisis es importante para muchos aspectos de las ciencias ambientales, por ejemplo, el convertidor catalítico de los automóviles y la dinámica del agujero de ozono. Muchos metales de transición y los complejos de los metales de transición se utilizan en la catálisis. Esto los convierte en un importante factor en procesos industriales.

El catalizador funciona proporcionando un camino de reacción alternativo para llegar al producto de la reacción. La velocidad de la reacción aumenta a medida que esta ruta alternativa tiene una menor energía de activación que la ruta de reacción no mediada por el catalizador.

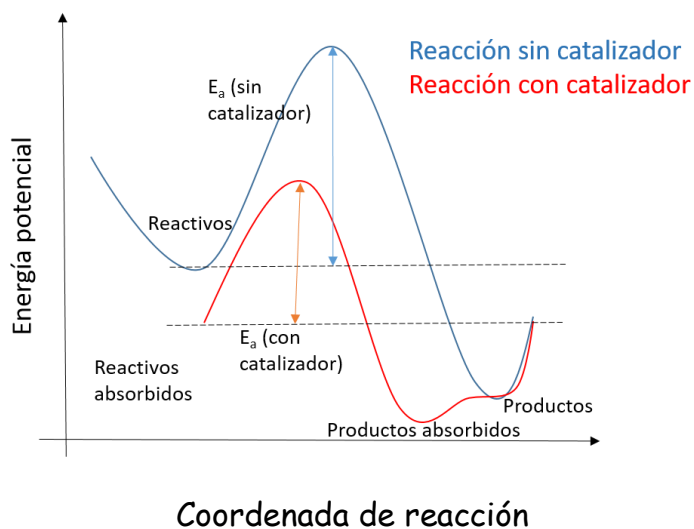
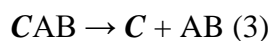
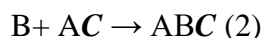
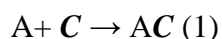


Figura 1.7 Representación en la superficie de energía de una reacción química sin catalizador (línea azul) y de una reacción ayudada por un catalizador donde se observan los procesos intermedios y finalmente el proceso de separación de la superficie.

La característica general de la catálisis es que la reacción catalítica tiene un menor cambio de energía libre de la etapa limitante hasta el estado de transición que la reacción no catalizada correspondiente, resultando en una mayor velocidad de reacción a la misma temperatura. Sin embargo, el origen mecánico de la catálisis es complejo.

Los catalizadores pueden afectar favorablemente al entorno de reacción, por ejemplo, los catalizadores ácidos para las reacciones de los compuestos carbonílicos forman compuestos intermedios específicos que no se producen naturalmente, tales como los ésteres de Osmio en la dihidroxilación de alquenos catalizadas por el tetróxido de osmio, o hacer la ruptura de los reactivos a formas reactivas, como el hidrógeno atómico en la hidrogenación catalítica [74].

Los catalizadores generalmente reaccionan con uno o más de los reactivos para formar productos intermedios que, posteriormente, conducen al producto final de reacción. En el proceso se regenera el catalizador. El siguiente esquema es típico de una reacción catalítica, donde C representa el catalizador, A y B son los reactivos, y AB es el producto de la reacción:



Aunque el catalizador se consume en la reacción (1), este se regenera en la (3), de esta forma la reacción se ve de la forma $A + B \rightarrow AB$.

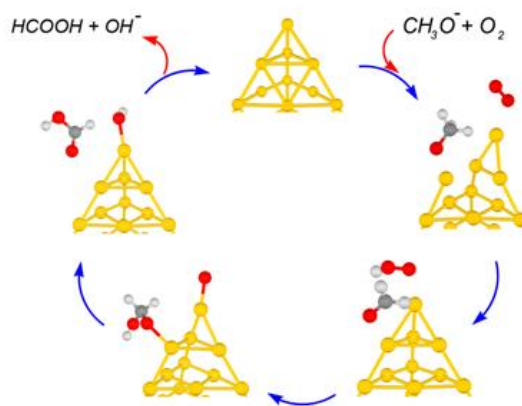


Figura 1.8 Representación de un proceso catalítico donde el catalizador es un cúmulo de Au_{10}

1.8 Método de arrastre de la coordenada de reacción

El método empleado para encontrar el camino de mínima energía para la reacción se basa en hacer una interpolación lineal entre las coordenadas iniciales y finales del sistema (específicamente en la parte que se desee hacer reaccionar). Esta interpolación se lleva a cabo de la siguiente manera:

Marco teórico

1. Se toma la estructura inicial y se modifican ligeramente ($R=R_{\text{inicial}}+dR$) las coordenadas de la parte del sistema que se quiera reaccionar. Seguido de esto se relaja todo el sistema a excepción de la parte que se deseé hacer reaccionar.
2. Una vez relajado el sistema, se repite este proceso hasta llegar nuevamente a un mínimo, el cual debe de coincidir con la estructura final. El proceso de relajar los otros grados de libertad ayuda a que solo tengamos el máximo respecto a un grado de libertad aunque esto no siempre es cierto y a veces la trayectoria no es la deseada.

Este modelo consiste en fijar este grado de libertad, en particular mientras se minimizan los otros $3N-1$ grados de libertad sin restricciones geométricas.

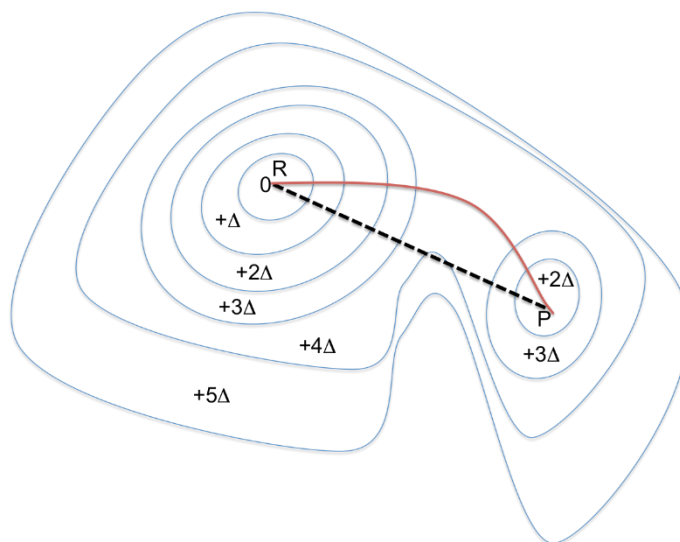


Figura 1.9 Representación del camino de energía mínima sobre la superficie de energía potencial entre los puntos meta-estables R y P (línea roja) y del camino vía interpolación lineal (línea negra punteada), el cual se muestra que no pasa por el camino de mínima energía.

Este método funciona bien para casos simples, para sistemas más complejos muchas veces falla ya que el camino generado suele ser discontinuo y muchas veces la curva puede depender de la dirección en la que hagamos la reacción ya sea de P-R o de R-P (Histéresis de la reacción). En particular, muchas veces cerca del punto silla se pueden perder algunas configuraciones.

1.9 Algoritmo genético

Marco teórico

Un algoritmo genético es un proceso inspirado en la evolución biológica que permite la solución de un problema determinado. Este tipo de algoritmo toma una población de individuos (posibles soluciones) que poseen distintos genes (distintas características).

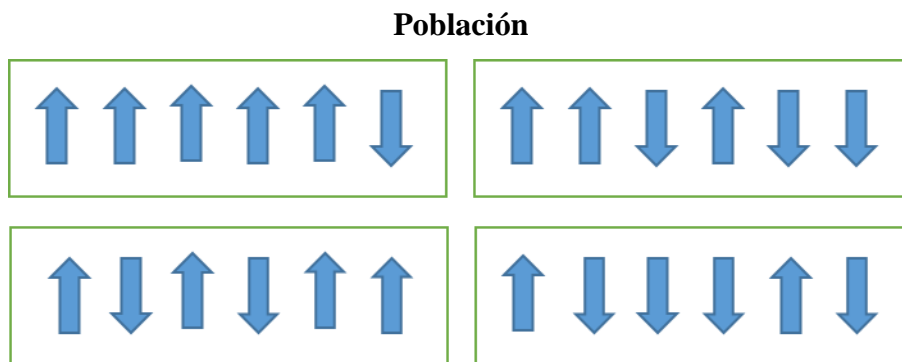


Figura 1.10 Población dentro de un algoritmo genético, cada rectángulo naranja con 6 flechas en su interior representa un individuo (posible solución), mientras que cada flecha representa un gen (característica).

Esta población se hace evolucionar por 2 operadores distintos, el primero es el operador de mutación, el cual se aplica sobre un individuo y se define como un cambio aleatorio en uno o varios genes de un individuo (cambio en una o varias características de una solución). El segundo es el operador de apareamiento en el cual se escogen ciertos genes (características) aleatorios de 2 individuos de la población y se combinan para dar origen a un nuevo individuo que contiene una mezcla de genes de los individuos “padres”.

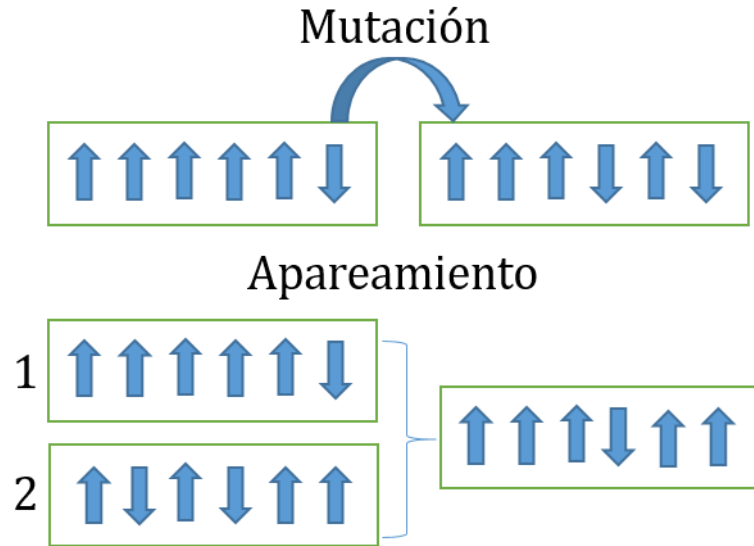


Figura 1.11 Proceso de mutación (arriba) se muestra un cambio en la dirección del gen 4, proceso de apareamiento (abajo) se toman los primeros tres genes del individuo 1, se colocan en las primeras 3 posiciones del nuevo individuo y se combinan con los últimos 3 genes del individuo 2 que se colocan en las 3 últimas posiciones del nuevo individuo.

Estos operadores son aplicados a la población de manera iterativa, sin embargo no todos los individuos generados ni los preexistentes en la población serán parte de la nueva población. Para definir quienes forman parte de la nueva población se evalúa la aptitud de cada uno de los individuos. Esta cantidad llamada aptitud estará relacionada con la solución al problema que deseamos resolver.

En el problema ilustrativo de las figuras 1.11 y 1.12 si suponemos que la aptitud deseada es que la mayor cantidad de flechas apunten hacia arriba, después de un número finito de pasos (N) se llegará a que todos los individuos tienen las flechas hacia arriba como se muestra en la figura 1.13.

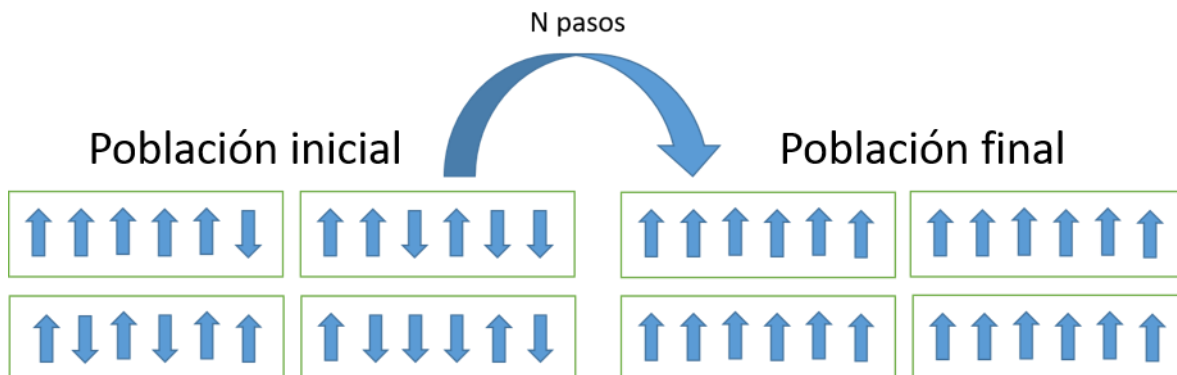


Figura 1.13 Representación de una población de 4 individuos donde la aptitud está determinada por la mayor cantidad de flechas apuntando hacia arriba, se muestra que después de un número suficiente de pasos todos los individuos tendrán la máxima aptitud.

Marco teórico

En el caso de los cúmulos, encontrar la estructura de mínima energía es un problema muy complicado de resolver. Existen diferentes maneras para obtener el mínimo global, entre ellos están métodos de tipo Monte Carlo, dinámica molecular y algoritmo genético. Sin embargo en este trabajo nos vamos a enfocar en el algoritmo genético.

En nuestro caso de estudio (cúmulos metálicos) tenemos una superficie multi-dimensional que está dada por las $3N$ coordenadas de los átomos y queremos obtener el individuo más apto (cúmulo de menor energía). Dadas estas consideraciones podemos intentar usar un algoritmo genético para resolver el problema en cuestión, siempre que se sepa la forma adecuada de traducir e interpretar cada concepto. A continuación se muestra la traducción de cada concepto:

Individuos → Cúmulos
Código genético → Posiciones atómicas
Genes → Subestructuras
Aptitud → Menor energía
Apareamiento → Combinación de estructuras
Mutación → Modificación al azar
Selección natural → Reglas de selección

En la Figura 1.14 se muestra una población inicial de 5 cúmulos, las flechas azules representan la generación de nuevos individuos (isómeros). En la parte superior se muestra el proceso de apareamiento, donde se toman dos cúmulos de la población inicial para “aparearlos” y obtener un cúmulo nuevo que cuenta con características de ambos cúmulos. En la parte inferior se observa un cúmulo generado por “mutación” que significa la modificación aleatoria de alguna de sus características como pueden ser cambiar una posición atómica o un grupo de ellas. Finalmente las líneas rojas representan la “selección natural” que serán las reglas para saber si el nuevo cúmulo será parte de la población. La aptitud necesaria en nuestro caso es la energía del nuevo isómero. Los detalles acerca de cómo se llevan a cabo las operaciones de apareamiento, mutación, selección y algunas otras especificaciones del algoritmo MEGA son explicadas con mayor profundidad en la sección de metodología.

Marco teórico

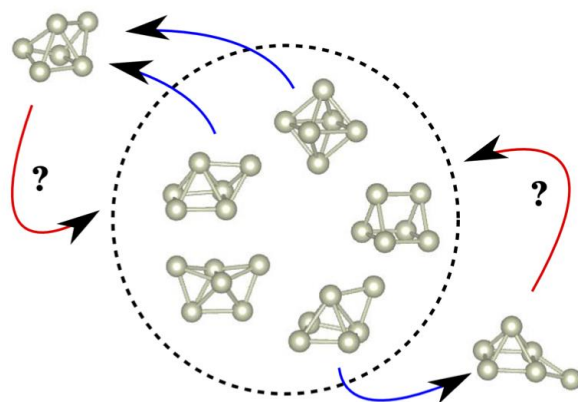


Figura 1.14 Representación de un algoritmo genético con su reservorio de isómeros de mayor aptitud, flechas azules representando los procesos de generación de nuevas estructuras y las flechas rojas los procesos de selección.

2. Metodología

La metodología empleada para los estudios descritos en esta tesis estuvo basada en la teoría de funcionales de la densidad, sin embargo las 2 primeras subsecciones de resultados fueron realizadas empleando funciones base de tipo gaussianas para encontrar la forma de la densidad electrónica, mientras en el tercero se emplearon ondas planas para el mismo fin, por último en la subsección final de resultados se utilizan ambos métodos. Las dos formas de resolver el problema de eigen-valores fueron explicados en el capítulo anterior y en éste se explicarán los parámetros y procedimientos que se emplearon para hacer fiables los resultados. Más adelante en este capítulo se explica la forma en la que se propusieron las geometrías para el primer estudio y los parámetros empleados en el dispositivo experimental con el cual se compararon los resultados teóricos. En la siguiente subsección se explica la metodología desarrollada y empleada para encontrar el camino de mínima energía para el segundo estudio. Después de esto se muestra la metodología llamada MEGA, el algoritmo genético que se desarrolló por el grupo durante el transcurso de éste trabajo para obtener nuestros resultados. Seguido de esto en la siguiente subsección se explica la doble minimización realizada para los cúmulos de oro-rodio de mayor tamaño. Finalmente en la última subsección se muestran las ecuaciones necesarias para calcular las cantidades físico-químicas empleadas a lo largo de la sección de resultados.

2.1 Metodología empleada para los trabajos basado en funciones base

Las primeras dos partes de la sección de resultados se realizaron utilizando el programa Turbomole, el cual se basa en la teoría de funcionales de la densidad y que utiliza funciones base de tipo gaussianas para encontrar la densidad electrónica de los sistemas a estudiar [69]. Los cálculos presentados se realizaron utilizando el funcional PBE [59] que está basado en la aproximación de gradiente generalizado. Las funciones base utilizadas son del tipo def2-TZVP, lo que significa TZVP es que por cada orbital se emplean 3 funciones de tipo Slater (STO) con diferentes exponentes representadas como sumas de funciones primitivas gaussianas, pero esto sólo para los orbitales de valencia, mientras que para los orbitales más internos solo se representara por un orbital de tipo Slater, por último la letra “P” significa que se suman funciones de polarización [75]. Por otro lado “def2” significa que es una versión revisada en años recientes de una primera versión de los mismos autores [76].

Metodología

Dado el gran tamaño del sistema y la falta de contribuciones relativistas dentro del Hamiltoniano, la base tiene asociado un potencial interno el cual fue calculado tomando en cuenta los efectos relativistas (def2-ecp). En el caso de oro se tomaron 19 electrones de valencia los cuales pertenecen a las capas 6s, 5d, 5p y 5s y se dejaron congelados en forma de un potencial interno 60 electrones de las capas restantes, para los átomos de rodio se tomaron 17 electrones de valencia de las capas 5s, 4d, 4p y 4s y el potencial interno fue de 28 electrones, por último en el caso de los átomos de oxígeno, se consideraron todos los electrones como de valencia.

Se emplearon hasta 30 ciclos en la búsqueda del mínimo local geométrico con un criterio de convergencia de 1.0×10^{-3} U.A para los desplazamientos geométricos, además se emplearon un máximo de 300 ciclos de auto consistencia por cada ciclo de optimización geométrica con un criterio de convergencia de 1.0×10^{-3} U.A para la energía [77].

Se aplicó el cálculo de frecuencias a las estructuras minimizadas, para corroborar que esta estructura sea al menos un mínimo local, ya que si alguna de las frecuencias obtenidas fuera imaginaria, entonces podemos decir que se encuentra en un punto silla de la sábana de la superficie de energía potencial.

2.2 Metodología VASP (Ondas planas)

El tercer y el cuarto estudio se elaboraron con el paquete VASP [78-81] el cual resuelve la ecuación de eigenvalores por medio de ondas planas y aunque este método está desarrollado para sistemas periódicos, el uso de una super-celda lo suficientemente grande permite el estudio de sistemas discretos como lo son cúmulos y moléculas. En esta serie de resultados se empleó el funcional PBE que es un funcional de intercambio y correlación de tipo gradiente generalizado [67], usando ondas proyectadas aumentadas (por sus siglas en inglés PAW). La energía de corte para las ondas planas fue de 400 eV para una adecuada convergencia. Se empleó el método de Methfessel-Paxton [82] para mejorar la convergencia de los cálculos del ciclo auto-consistente para cúmulos metálicos, el valor de sigma fue de 0.01. Se usaron los cálculos con el punto gamma del espacio k. El uso de esta metodología ha dado buenos resultados comparados con los espectros fotoelectrónicos. En el caso de los cúmulos en fase gaseosa se tiene una distancia mínima de 10 \AA entre los átomos más cercanos entre celdas vecinas para evitar interacción debido a las condiciones de frontera periódica.

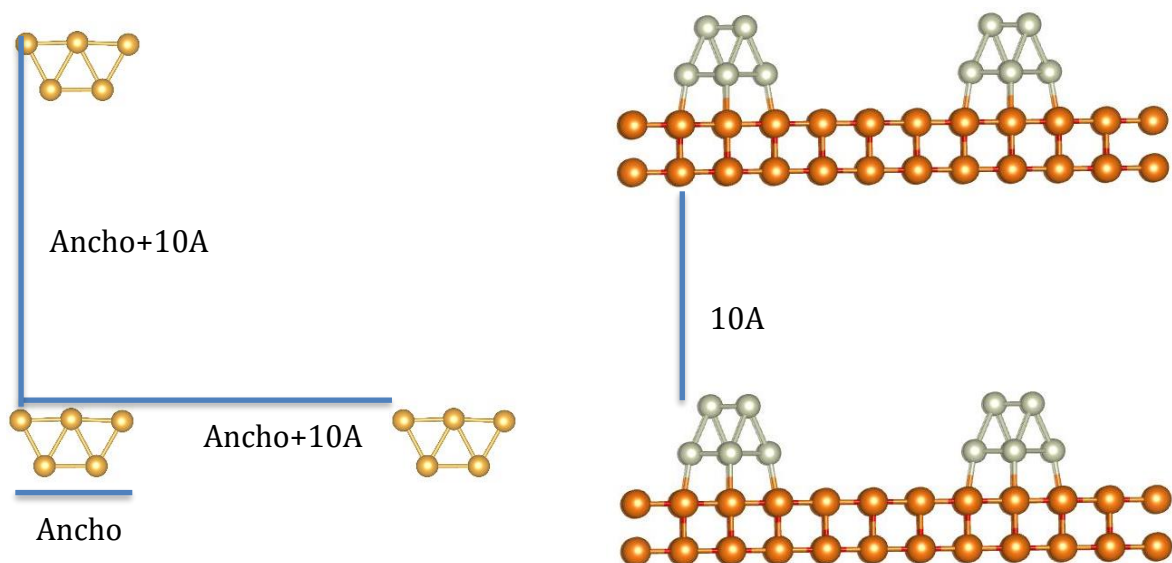


Figura 2.1 Arreglo del tamaño de la súpercelda para evitar interacción entre los sistemas generados por la propiedad de periodicidad con que fue resuelto el sistema.

Por otro lado, para los cúmulos depositados en la superficie de óxido de magnesio, la superficie fue representada por una lámina de $6 \times 6 \times 2$ átomos, mientras que en la dirección perpendicular a la superficie se impone un vacío de 10 \AA entre la parte más alta del cúmulo y la parte más baja de la superficie contigua generada por las condiciones de frontera periódica. La razón por la que solo se consideraron 2 átomos de grosor para la superficie, fue que al comparar la superficie antes y después de la adsorción del cúmulo no se observaron cambios importantes en la geometría de la superficie variando el número de capas. El modo en el que se obtuvieron las estructuras de mínima energía tanto en fase gas como depositados en la superficie fueron mediante la búsqueda global y sin restricciones utilizando nuestro programa basado en la técnica de algoritmo genético llamado MEGA y que se explica en la subsección del algoritmo genético más adelante.

2.3 Metodología para encontrar el camino de mínima energía

La trayectoria de mínima energía entre el cúmulo con la molécula de oxígeno adsorbida molecularmente y disociada fue obtenida con un código desarrollado por el grupo. Este se basa en el método de arrastre de la coordenada de reacción que fue explicado en la sección de marco teórico. La coordenada de reacción en nuestro caso es el movimiento de vibración de la molécula de oxígeno.

Metodología

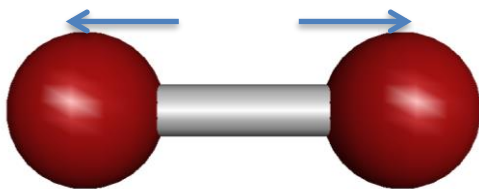


Figura 2.2 Vectores de disociación de una molécula de O_2 los cuales son la contribución principal en los eigen-vectores del modo normal de vibración que disocia la molécula sobre los cúmulos estudiados.

Debido al problema de histéresis se analizaron las 2 direcciones de la reacción: se barre la simulación con 240 puntos intermedios entre el punto con la molécula ligada hacia la molécula disociada ($R_j=R_{inicial}+jdR$ con $j=0,N$) y también 240 puntos en la dirección inversa ($R_j=R_{final}-jdR$ con $j=0,N$). Aun cuando la curva fue ligeramente diferente en varios casos se observó que los puntos inicial y final fueron los mismos y que la diferencia en energía entre los 2 puntos silla encontrados no fuera mayor al 10% de la energía de activación.

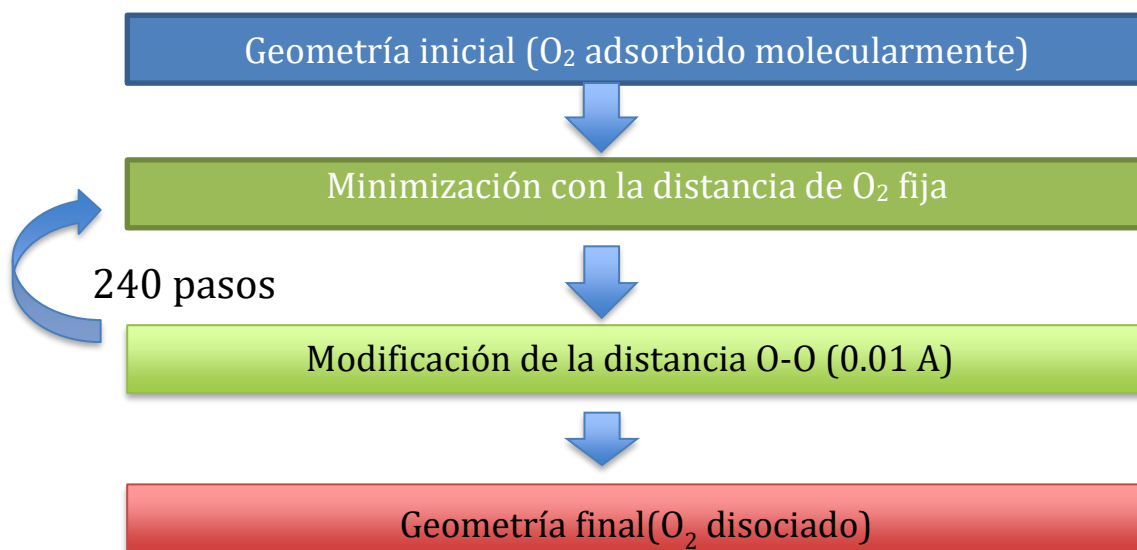


Figura 2.3 Diagrama del proceso de obtención del camino de energía mínima

Para calcular el tamaño de la barrera de energía se tomó la curva que pasaba por el punto silla de más baja energía. Finalmente se verificó que en este punto la estructura solo tuviera una frecuencia imaginaria y que este eigenvector coincidiera con el modo normal de vibración de la molécula de oxígeno.

2.4 Colocación de la molécula de oxígeno en los cúmulos

También se desarrolló una subrutina para evaluar diferentes posiciones en donde la molécula de oxígeno podía ser adsorbida. La forma en la que la molécula de O₂ fue colocada sobre la superficie del cúmulo siguió la siguiente metodología:

1. Se selecciona un átomo del cúmulo y a partir de su ubicación se genera un vector en coordenadas esféricas con ángulos θ_1 y ϕ_1 al azar, mientras el radio es igual a la suma del radio atómico del átomo de oxígeno y del átomo metálico (para esto previamente se obtuvo un promedio del radio atómico de cada especie dentro del cúmulo) en este punto se coloca el primer átomo de oxígeno.
2. Se analizan las distancias entre el átomo de oxígeno y los átomos del cúmulo, si alguna de estas distancias es menor al 90% de la suma de los radios ($0.9(r_M+r_O)$) se regresa al paso 1. En caso de que todas las distancias sean mayores al valor arriba mencionado se procede al paso 3.
3. A partir de la ubicación del primer átomo de oxígeno se genera un nuevo vector en coordenadas esféricas con θ_2 y ϕ_2 al azar y el radio igual a dos veces el radio del oxígeno.
4. Se analizan las distancias entre este segundo átomo de oxígeno y los átomos del cúmulo, si alguna de estas distancias es menor al 90% de la suma de los radios ($0.9(r_M+r_O)$) se regresa al paso 3. En caso de que todas las distancias sean mayores al valor arriba dicho se sigue al paso 5.
5. Se toma esta geometría para relajar con la teoría de funcionales de la densidad. Una vez minimizada la energía de esta estructura se procede al paso 1, se emplea el mismo átomo del cúmulo como punto de origen durante 10 ciclos, una vez que se obtuvieron 10 estructuras relajadas con ese átomo, se cambia la selección del átomo, este proceso continúa hasta que se hayan probado todos los átomos posibles en la superficie del cúmulo.
6. Una vez que tenemos las 10 adsorciones por átomo del cúmulo analizamos los valores de la energía para los distintos puntos de adsorción. Se seleccionan los 2 de más baja energía y se procede a hacer 10 nuevas geometrías con el método antes descrito con la molécula ligada a los dos átomos del cúmulo donde se encontraron las energías más bajas.

El hecho de permitir un traslape de hasta 10% de la distancia de enlace entre el átomo metálico y el oxígeno permite que la molécula adsorbida explore en algunas ocasiones las posiciones entre 2 y 3 átomos, así como que ambos átomos estén ligados al mismo átomo. Para la búsqueda del mínimo geométrico con la molécula de O₂ disociada, solo se colocaron los átomos de oxígeno sobre el átomo donde se colocó O₂ en estado molecular.

2.5 Algoritmo genético (BPGA y MEGA)

Se trabajó inicialmente con el código BPGA [83-86] del investigador Roy Johnston y su grupo de trabajo. Posteriormente en nuestro grupo se desarrollaron varias mejoras y cambios al código original que dieron origen a MEGA, el cual será explicado a continuación. El diagrama de flujo de la figura 2.4 muestra el funcionamiento del código.

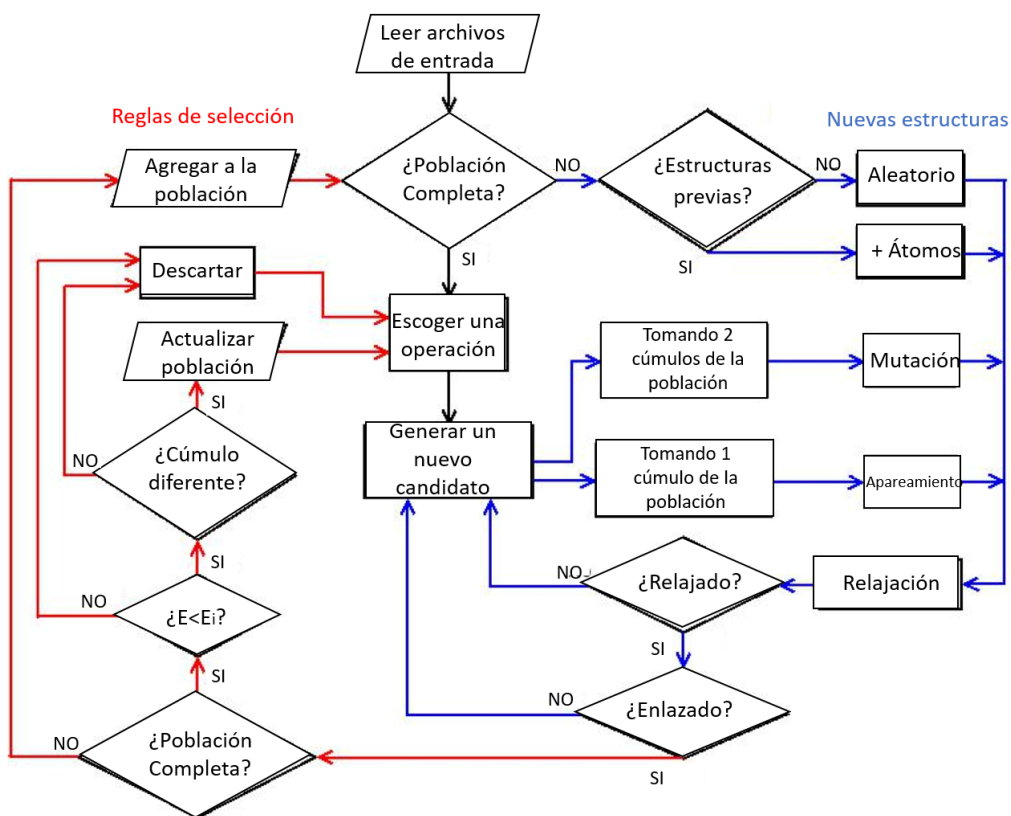


Figura 2.4 Diagrama del algoritmo genético empleado en esta tesis y que muestra bien diferenciada la sección que genera nuevas estructuras (azul) y las reglas de selección para estas nuevas estructuras relajadas (rojo)

En el diagrama de flujo se muestra que el código está formado por 2 partes, la primera es la parte con flechas azules que es la sección del código encargada de generar nuevos cúmulos,

mientras la sección con flechas rojas es la parte donde se encuentran las reglas de selección para saber si el nuevo cúmulo minimizado formará parte de la población.

2.5.1 Generación de estructuras

Primero nos enfocaremos en la sección azul, si el reservorio donde se colocan los cúmulos es nuevo o aún no está lleno, existen 2 formas de generar nuevos cúmulos. La primer forma de obtener cúmulos es colocando átomos de manera aleatoria dentro de una esfera de radio $R=2N^{1/3}r_a$ siendo N el número de átomos y r_a el radio atómico, de esta manera se obtendrá un factor de empaquetamiento de 1/8, lo cual permitirá a los cúmulos iniciales explorar la sabana de potencial de energía durante el proceso de minimización.

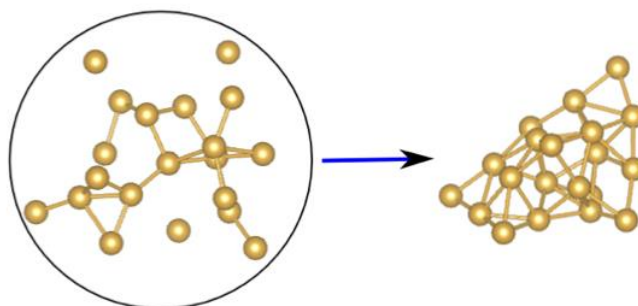


Figura 2.5 Representación de la generación de nuevas estructuras al azar dentro de una esfera de un radio $R=2N^{1/3}r_a$ (izquierda) y tras la minimización (derecha)

La segunda forma es brindando al programa estructuras de cúmulos de menor tamaño. El código adhiere átomos en posiciones al azar respetando la regla de que el cúmulo no sobrepase en tamaño al radio de la esfera arriba mencionada. En ambos casos después de la generación del nuevo cúmulo se procede a minimizarlo y encontrar su energía con el paquete DFT llamado VASP.

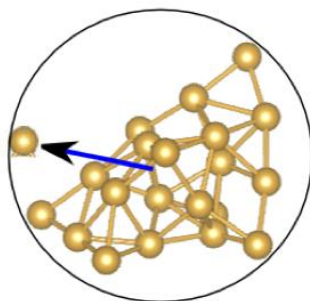


Figura 2.6 Generación de una nueva estructura a partir de una de menor tamaño por medio de la adición al azar de un nuevo átomo

Una vez que el reservorio está lleno de estructuras que se obtuvieron de la forma arriba descrita el método para obtener las nuevas estructuras estará basado en dos procesos que a continuación se describen:

I. Apareamiento

Este proceso se lleva seleccionando dos estructuras, de éstas se toma una parte de cada una, cuantos átomos se toman de cada estructura estará dado por la siguiente función:

$$f_i = \frac{[1 - \tanh(2\rho_i - 1)]}{2} \quad (1)$$

Donde $\rho_i = \frac{V_i - V_{min}}{V_{max} - V_{min}}$ (2)

De esta forma el cúmulo con menor energía de los seleccionados contribuirá en mayor medida a la nueva estructura, después de esto se rotarán ambas estructuras por un ángulo aleatorio, y finalmente se colocarán juntas para formar el nuevo cúmulo que será minimizado. El apareamiento es el proceso más importante de los 2 aquí descritos y será utilizado del 80% al 90% de las veces que generemos un nuevo cúmulo, mientras el otro 10% a 20% vendrá de la operación que se describe a continuación.

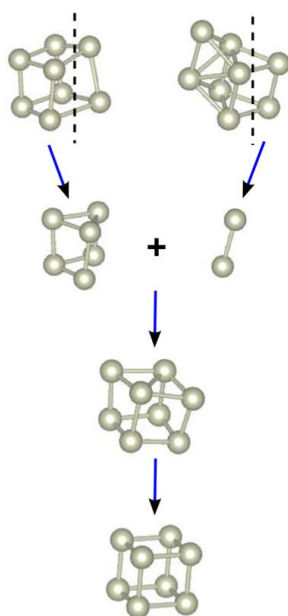


Figura 2.7 Representación del proceso de apareamiento entre 2 cúmulos

II. Mutación

Este proceso solo representa entre el 10% y el 20% de las estructuras generadas, sin embargo da una exploración de puntos lejanos en la sabana de potencial que el proceso de apareamiento no nos permite explorar. Existen muchas formas de realizar un cambio aleatorio a un cúmulo. Entre las empleadas en el código se encuentran “rotar”, donde se toma una parte del cúmulo y se rota por un ángulo al azar, otra es “mover”, donde se toma una parte del cúmulo y se mueve por una cierta distancia que es un submúltiplo del radio atómico, otra mutación que también se emplea es llamada “túnel” donde se mueve un átomo del cúmulo de un extremo de la estructura al otro. Finalmente para cúmulos bimetálicos se emplea la mutación “homótopo” donde se cambia la ubicación de dos átomos de distinta especie. Éstas son solo las mutaciones que existen en el código ya que existen otros grupos que han explorado muchas más.

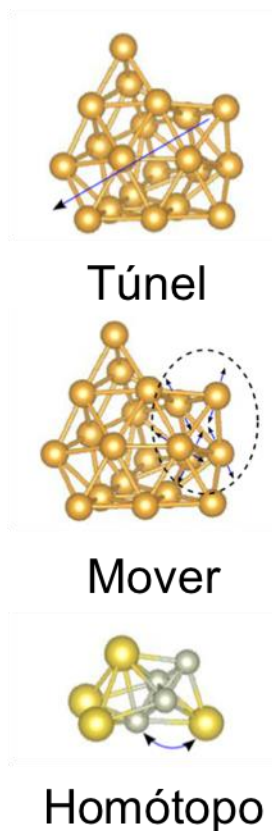


Figura 2.8 Representación de los 3 ejemplos de procesos de mutación

Metodología

Finalmente, antes de concluir la explicación acerca de cómo generar estructuras dentro del algoritmo debemos tomar en cuenta un punto que es muy importante y que a veces es imperceptible, el proceso de minimización con cualquier funcional de DFT será un proceso largo que empleará el 99% del tiempo dentro del diagrama. Por esto, debemos evitar introducir estructuras que tengan átomos muy dispersos, esta primera cuestión se resuelve con el tamaño que escogimos para el radio de la esfera donde ponemos los átomos, el otro problema que será tratado a continuación es cuando la estructura generada tiene dos átomos muy cercanos con $r < 0.8 r_a$. Este problema de traslape puede generar que el proceso de minimización sea muy lento o incluso que el cúmulo no pueda ser minimizado de manera correcta, por lo que hay que evitarlo.

El método que desarrollamos para lograr eliminar el traslape es el siguiente:

1. Se localiza el centro de masa de la estructura.
2. Las coordenadas de los átomos se ordenan de menor a mayor respecto a su distancia al centro de masa.
3. Se calcula la distancia del i -ésimo átomo más cercano al centro de masa con los $j=i-1$ átomos previos.
4. Si la distancia $d_{ij}=r_i-r_j$ es menor que un cierto umbral el i -ésimo átomo se desplaza radialmente hasta un valor en el que se evite el traslape.
5. Después de realizar el proceso 3 y 4 para los N átomos realizando el chequeo de $N(N-1)/2$ distancias todos los traslapes habrán sido reparados.

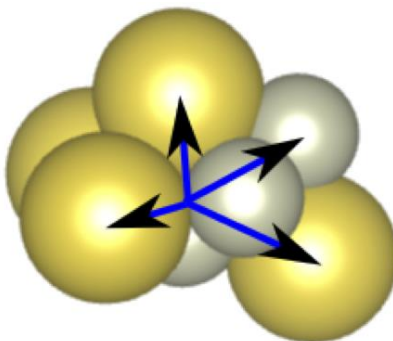


Figura 2.9 Representación de la expansión radial del cúmulo para evitar que exista traslape entre los átomos y esto lleve a procesos de relajación muy lentos.

Tras la generación de los nuevos cúmulos y arreglar los traslapes generados se procede a minimizar la nueva estructura con VASP.

2.5.2 Reglas de selección

Ya que sabemos cómo generar estructuras, nos enfocaremos en la parte con flechas rojas del diagrama. El proceso de selección comienza analizando si la población del reservorio está completa, si ésta no está completa el cúmulo relajado pasa directamente a formar parte del reservorio, en caso contrario pasará al primer criterio de selección. El primer criterio es la energía del cúmulo, si la nueva estructura tiene una energía mayor a la de todos los cúmulos en el reservorio, éste será rechazado y se volverá al punto de generar un nuevo cúmulo, en caso contrario, el nuevo cúmulo pasará al segundo y más importante punto de selección. En este último paso de selección se analiza si tiene una estructura diferente a los que se encuentran en el reservorio. Este análisis podría parecer fácil, sin embargo es bastante complicado ya que existen estructuras ligeramente distorsionadas que son difíciles de discernir. Nuestro criterio para discriminar estructuras diferentes se basa en las distancias entre los átomos. Se toman todas las posibles $N(N-1)/2$ distancias entre los átomos del nuevo cúmulo, se ordenan de menor a mayor en forma de lista y se compara con la misma lista de los cúmulos del reservorio, si todos los elementos de la lista divergen en menos de 5% con un cúmulo pre-existente se considera que esta estructura ya está presente en el reservorio por lo que se guarda la estructura que sea más baja en energía de las dos consideradas similares, mientras que la otra se deshecha. Por último, si las listas divergen en más del 5% con todos los cúmulos existentes se considera diferente y esta nueva estructura desplaza la estructura preexistente de más alta energía dentro del reservorio.

Existen diversos grupos que consideran dos cúmulos iguales si su diferencia de energía es menor que un umbral, sin embargo esto no siempre es cierto ya que existen isómeros muy cercanos en energía con geometrías muy distintas. Esto sucede con mayor frecuencia conforme el cúmulo aumenta de tamaño dado que las posibles formas de colocar átomos en el espacio aumenta. El hecho de emplear como criterio la diferencia geométrica es muy importante ya que ayuda a mantener la diversidad en el reservorio, su importancia radica en 2 puntos principales: el primero es que existen algunos experimentos en los que no solo se observa el mínimo global si no también algunos isómeros cercanos en energía. El otro punto importante es que si minimizamos los isómeros del reservorio final con otra aproximación aún más refinada puede haber reordenamientos en las energías mínimas de los distintos isómeros dentro del reservorio, pero muy probablemente el mínimo global con esa nueva

aproximación se encuentre ya dentro del reservorio. Este hecho ha sido de gran ayuda en casos en donde existe confirmación experimental confiable como es el caso de los cúmulos de oro y rodio.

2.6 Metodología para Au_mRh_n ($m+n=10$)

En el último trabajo presentado en esta tesis se empleó MEGA que es un algoritmo genético que comparte importantes características con BPGA desarrollado por el grupo de Roy Johnston en la universidad de Birmingham [83-86]. En la búsqueda inicial del mínimo global se empleó el programa VASP y los mismos parámetros para cúmulos en fase gaseosa descritos en la sección 2.2 [78-81]. Sin embargo, después de obtener el reservorio final con las 10 estructuras de más baja energía, estas se minimizaron nuevamente con un funcional diferente (PBE0) en TURBOMOLE, esto se debe a que se observó en un estudio previo del grupo (el cual se encuentra en el apéndice A) que los cúmulos de mayor tamaño estudiados con un funcional híbrido reproducen mejor los resultado experimentales [69,87]. El hecho de que se pueda emplear el reservorio final para encontrar la estructura de más baja energía bajo la nueva aproximación en lugar de rehacer la búsqueda de manera manual se debe a que la diversidad que se preserva gracias al uso de MEGA es suficientemente grande. Este punto se demostró con los cúmulos de rodio puro donde en el reservorio final con PBE la estructura de Rh_8 cubica se encontró como el mínimo y a 1.3eV de la estructura que tras la re-minimización con PBE0 se encontró como el nuevo mínimo, sin embargo estos dos y otros isómeros se encontraban dentro del reservorio final.

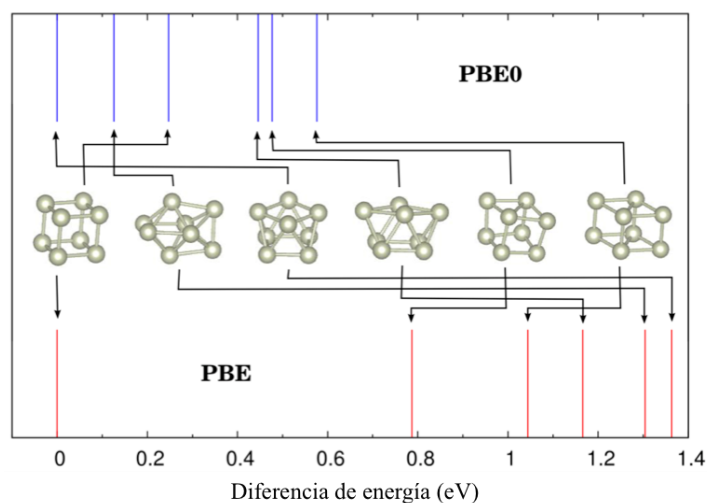


Figura 2.10 Isómeros de más baja con el algoritmo genético y el funcional PBE (flechas rojas), y reordenamiento tras la re-minimización con el funcional PBE0 de los isómeros presentes en la población final (flechas azules).

El proceso de re-minimización fue desarrollado con los mismos parámetros expuestos en 2.1 salvo por 2 cambios, el primer cambio fue el uso del funcional PBE0 el cual incluye una contribución del 20% de intercambio de Hartree-Fock y que se explica su uso por los resultados del Apéndice A, el otro cambio importante es que el análisis de cargas se desarrolló con la aproximación de orbitales naturales.

2.7 Cálculo de propiedades físicas y químicas

Energía de enlace (E_b)

La energía de enlace, es la energía promedio que se libera en la formación del cúmulo a partir de los constituyentes en su estado atómico. La fórmula usada para obtener la energía de enlace para los cúmulos es:

$$E_b = E(M_x N_y) - xE(M) - yE(N) \quad (3)$$

Donde M y N son los elementos que conforman al cúmulo, mientras “x” y “y” es el número de átomos de cada elemento contenidos en el cúmulo.

Afinidad electrónica adiabática (AE)

La afinidad electrónica adiabática, es la resta de la energía del cúmulo neutro en su estado base, menos la energía del cúmulo aniónico en su estado base.

$$EA = E(\text{cumulo}) - E(\text{cumulo}^-) \quad (4)$$

Energía vertical de disociación (VDE)

La energía vertical de disociación, es la resta de la energía del cúmulo neutro usando los parámetros geométricos obtenidos para el estado base del anión, menos la energía del cúmulo aniónico en su estado base.

$$EA = E^*(\text{cumulo}) - E(\text{cumulo}^-) \quad (5)$$

Metodología

Potencial de ionización (IP)

El potencial de ionización se define como la energía necesaria para remover un electrón de un sistema dado, en este caso el cúmulo. También se puede ver como la diferencia en energía entre el cúmulo neutro y el cúmulo cargado positivamente.

$$IP = E(M_x N_y) - E(M_x N_y^+) \quad (6)$$

Energía de fragmentación (ΔE)

La energía de fragmentación es la energía necesaria para separar un átomo de un cúmulo dado y se calcula de la siguiente forma:

$$\Delta E(N) = E(M_x N_y) - E(M_x N_{y-1}) - E(N) \quad (7)$$

Donde M y N son elementos mientras “x” y “y” son el número de átomos en el cúmulo.

Segunda derivada de la energía ($\Delta^2 E$)

Este valor de la energía permite ver la estabilidad de los cúmulos respecto a la cantidad de átomos de una especie y se encuentra de la siguiente forma:

$$\Delta^2 E(N) = 2E(M_x N_y) - E(M_x N_{y-1}) - E(M_x N_{y+1}) \quad (8)$$

Energía de enlace de una molécula de O_2 ($E_b(O_2)$)

Este valor calcula la energía de enlace que existe entre el cúmulo y la molécula de oxígeno:

$$E_b(O_2) = E(M_x N_y O_2) - E(M_x N_y) - E(O_2) \quad (9)$$

Energía de activación (E_{act})

Metodología

La energía de activación es la diferencia de energía entre el estado de transición (punto silla) de un sistema en una reacción y la energía en el estado basal con la molécula ligada adherida al cúmulo:

$$E_{act} = E_{ET}(M_xN_yO_2) - E_{MM}(M_xN_yO_2) \quad (10)$$

Esta cantidad nos permite conocer que tan favorable energéticamente será el proceso de disociación. Comparando esta cantidad con la energía de enlace de O_2 podemos observar que proceso es más probable, si la disociación o la desorción de la molécula.

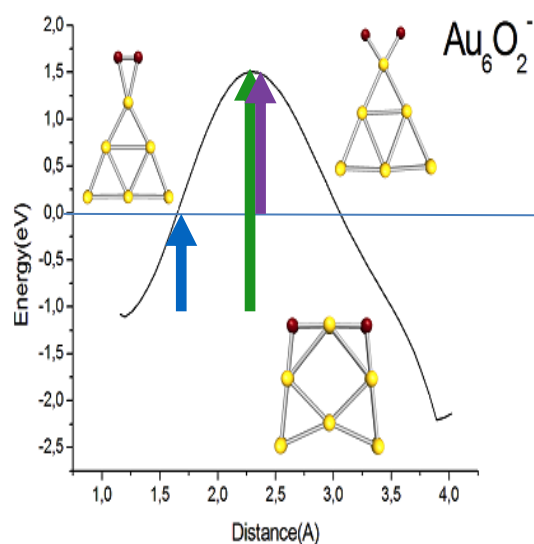


Figura 2.11 Representación de un proceso de disociación en donde se muestra la energía de enlace entre el cúmulo y O_2 (flecha azul), energía de activación (flecha verde) y energía de separación (flecha morada)

Energía de separación (E_{sep})

La energía de separación es la diferencia entre la energía del sistema en el estado de transición y la energía del cúmulo y la molécula de oxígeno

$$E_{sep} = E_{ET}(M_xN_yO_2) - E(M_xN_y) - E(O_2) \quad (11)$$

Metodología

Esta cantidad es muy importante ya que nos muestra que tanta diferencia existe entre el proceso de disociar la molécula y el proceso de separar la molécula del cúmulo.

Energía de adsorción (E_{ads})

Es la diferencia de energía entre el cúmulo minimizado en la superficie y el cúmulo relajado en fase gas y la energía de la superficie limpia, su forma matemática es la siguiente:

$$E_{ads} = E(M_xN_y: MgO) - E(M_xN_y) - E(MgO) \quad (12)$$

Este valor se puede ver como la energía que gana el cúmulo al ser depositado en la superficie. Otros datos analizados son la multiplicidad ($M=2S+1$) que está relacionado con la diferencia entre electrones con spin α y spin β . Los modos fundamentales de vibración (ν) y las intensidades de los mismos los cuales están relacionados con el dipolo generado por el cúmulo cuando la estructura se modifica por la vibración.

3. Resultados

3.1 Resultados para cúmulos de Au_nRh_m ($n+m=2-8$, $m=1,2$)

3.1.1 Resultados experimentales Au_nRh_m (elaborados por el grupo del investigador Kit Bowen)

En colaboración con el grupo experimental del investigador Kit Bowen se obtuvieron los espectros fotoelectrónicos para los cúmulos aniónicos de $AuRh^-$, Au_2Rh , $AuRh_2^-$ y $Au_2Rh_2^-$ que están presentados en la figura 3.1 en función de la energía de enlace. De estas graficas se pueden obtener fácilmente la afinidad electrónica y la energía vertical de disociación utilizando las fórmulas mostradas en la sección anterior. El primer caso de estudio es $AuRh^-$ donde observamos que el pico que corresponde a la energía vertical se encuentra en 1.40eV y es bastante parecido a los 1.38eV que encontramos en base a la teoría. Mientras para la afinidad electrónica tenemos 1.31 y 1.33 eV experimental y teóricamente respectivamente. Por último el segundo pico localizado en 1.96eV a 0.56eV del primer pico, esto está en concordancia con el GAP (0.57eV) encontrado teóricamente. El segundo caso Au_2Rh^- tiene el pico de la energía vertical en 3.33eV, mientras el predicho teóricamente es de 3.34eV. Por otro lado, los valores experimentales y teóricos para la afinidad electrónica también coinciden con 2.6 y 2.64 eV respectivamente, con esto se confirma que la estructura triangular es la correcta. El espectro de $AuRh_2^-$ nos muestra el pico de la energía vertical localizado en 1.60eV y la teoría nos da como resultado 1.57eV, por otro lado, el espectro muestra que la afinidad electrónica es de 1.4eV y la calculada es de 1.5eV.

Finalmente el último espectro que se pudo estudiar fue el de $Au_2Rh_2^-$, en este último caso hubo bastante ruido en el espectro, pero aún con esto, se puede ver que el pico que corresponde a la energía vertical está en 2.5eV, mientras la predicción teórica fue de 2.47eV.

Resultados

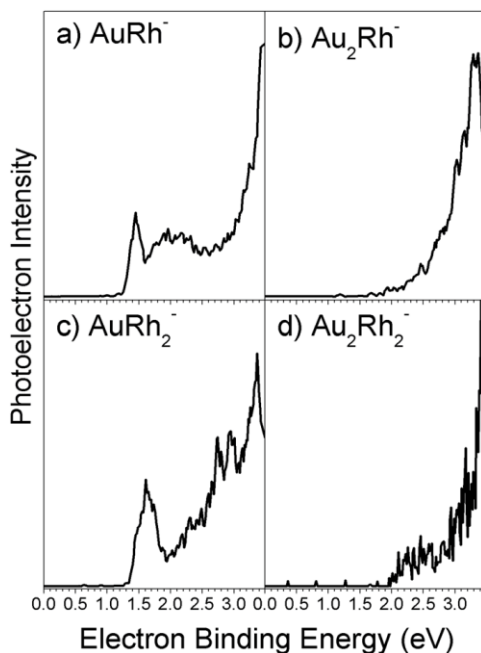


Figura 3.1 Espectros fotoelectrónicos obtenidos por el grupo del investigador Kit Bowen de los cúmulos Au_nRh_m para $n=1-2$ y $m=1-2$

En este mismo sistema se encontró la afinidad electrónica, la cual resulto ser de 2.1eV tanto desde el punto de vista experimental y teórico. Por último, también la distancia entre el primero y el segundo pico (0.54eV) es comparable con el GAP obtenido teóricamente (0.45eV). Otro resultado interesante es que la mayor diferencia en energía entre la afinidad electrónica y la energía vertical de disociación es para Au_2Rh , esto concuerda con que es éste el sistema que sufre el mayor cambio al pasar de neutro a anión.

Otro punto de comparación importante se muestra en la tabla 3.1 donde se comparan los resultados obtenidos en esta tesis y resultados experimentales previos.

Cúmulo	$\omega(\text{cm}^{-1})$			R(A)			$E_b(\text{eV})$		
	Exp.	Theo. ^a	Tesis	Exp.	Theo.	Tesis	Exp.	Theo. ^a	Tesis
Au_2	191 ^b	170	171	2.47 ^b	2.54	2.53	2.29 ^b	2.30	2.23
Rh_2	267 ^c	289	283	2.28 ^c	2.32	2.29		2.90	2.67
$AuRh$		199	196		2.52	2.50		2.64	2.41

Tabla 3.1 Comparación entre resultado experimentales (b ver referencia 43 y c ver referencia 44) y teóricos previos (referencia 8) y los obtenidos en este trabajo para los dímeros Au-Au, Au-Rh y Rh-Rh.

Los resultados anteriores nos permitieron corroborar la fiabilidad de nuestra metodología.

3.1.2 Resultados teóricos para Au_nRh

En el caso de los cúmulos Au_nRh neutros el primer punto a notar es que todos los sistemas son planos salvo por el caso de Au_7Rh que es tridimensional y la diferencia de energía con

Resultados

el sistema plano más cercano es de solo 0.02eV, esta energía se encuentra por debajo de la energía térmica a temperatura ambiente ($k_B T = 0.027\text{eV}$). Estos resultados son diferentes a los obtenidos con anterioridad por Yang, Ji-Xian y sus colaboradores quienes encontraron que el sistema de más baja energía para Au_5Rh es plano [16]. El mismo sistema que ellos encontraron como mínimo en este trabajo está 0.16eV más arriba en energía respecto al mínimo aquí reportado.

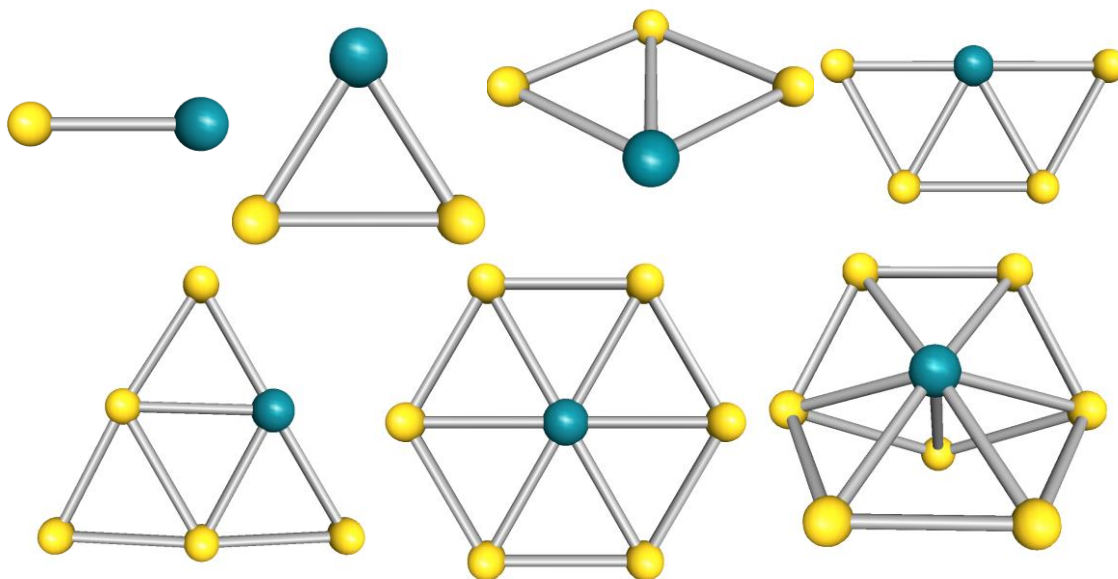


Figura 3.2 Estructuras geométricas de los mínimos para los cúmulos neutros Au_nRh ($n=1-7$).

La diferencia en energía entre los cúmulos planos y los no-planos disminuye conforme el tamaño del cúmulo aumenta, este comportamiento es análogo a lo que sucede en los cúmulos de oro donde la transición de 2D a 3D se lleva a cabo con 13 átomos (estos resultados se pueden ver en la figura 3.2). En nuestro caso los cúmulos con un átomo de rodio la transición se da cuando tenemos 8 átomos en su composición, aunque para Au_7Rh la diferencia en energía entre isómero plano y no-plano se encuentra por debajo de la energía térmica a temperatura ambiente ($k_B T_{\text{amb}}$).

Resultados

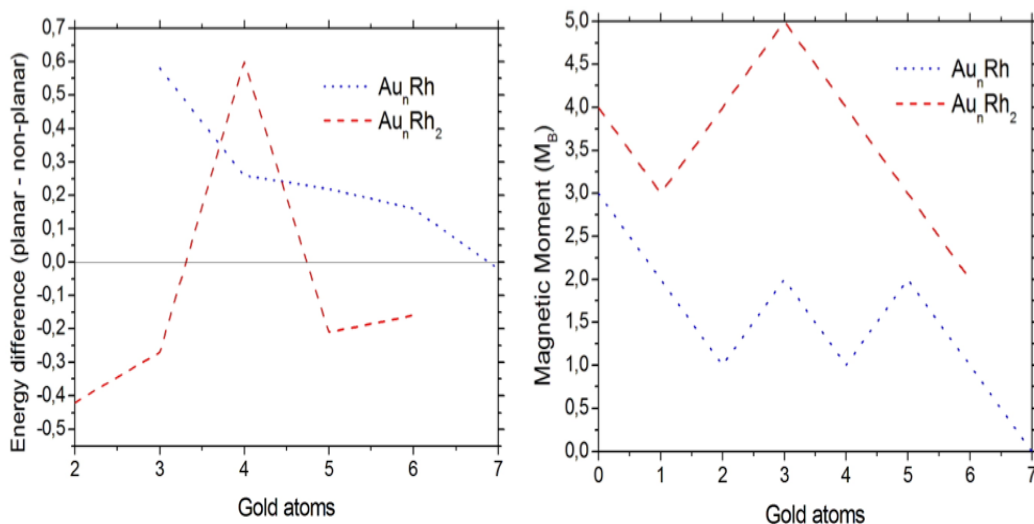


Figura 3.3 Grafica que muestra el comportamiento de la diferencia de energía entre los cúmulos planos y los no planos con el aumento de concentración de oro (izquierda) y como cambia el momento magnético con el aumento de concentración de oro (derecha).

Basados en el cálculo de la primera y segunda derivada discretas de la energía respecto al número de átomos de oro, se encontró que los cúmulos más estables son aquellos que tienen un número par de átomos, esto es bastante parecido a lo que se encuentra con los cúmulos de oro puro. Este resultado es consistente con el tamaño del GAP que es mayor en el caso de los cúmulos con un número par de átomos. En el caso de la energía de enlace por átomo se observa un aumento conforme el tamaño del cúmulo aumenta y se espera que este tienda al valor del oro a granel con una pequeña desviación por el átomo de rodio.

La energía de fragmentación es más alta para rodio que para oro en todos los sistemas, el valor más grande es para Au_5Rh que requiere una energía de 3.65 y 2.75 eV para remover un rodio y un oro respectivamente.

Resultados

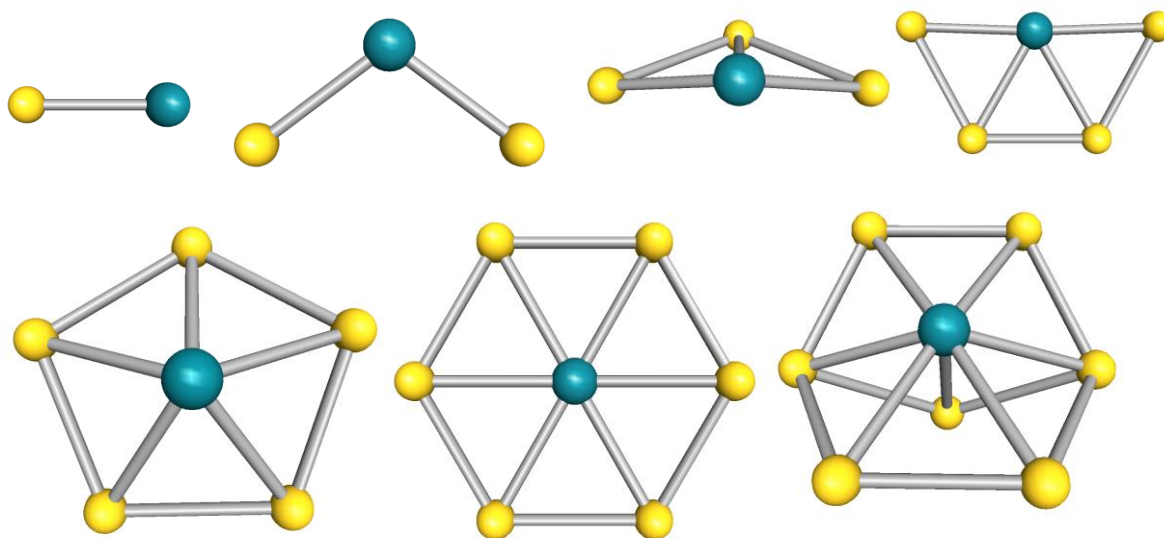


Figura 3.4 Estructuras geométricas de los mínimos para los cúmulos aniónicos Au_nRh ($n=1-7$).

En el caso de los cúmulos aniónicos, Au_5Rh^- y Au_7Rh^- no son planos, este resultado si coincide con el estudio previo de Yang et al. También se calcularon energías verticales de adiabáticas de disociación como se explica en la sección experimental previa. Estos resultados que fueron comparados con resultados experimentales sirven como referencia para corroborar nuestra metodología. Por otro lado también nos muestran que la energía necesaria para retirar un electrón de los sistemas cargados negativamente es equiparable con la energía necesaria para remover un átomo de oro del cúmulo. Todas las geometrías de más baja energía colocan al átomo de rodio en la posición central tanto en aniones y neutros.

Cúmulo	ADE	VDE	IP	$E_e/\text{átomo}$	ΔE	$\Delta^2 E$
AuRh	1.33	1.38	8.44	1.20	2.41	0.51
Au ₂ Rh	2.64	3.34	7.37	1.43	1.90	-1.37
Au ₃ Rh	2.18	2.35	7.70	1.68	2.41	0.33
Au ₄ Rh	2.55	2.76	7.13	1.76	2.08	-0.47
Au ₅ Rh	2.65	2.72	7.02	1.93	2.75	0.18
Au ₆ Rh	2.64	2.87	7.70	2.02	2.81	-0.84
Au ₇ Rh	2.91	3.08	7.08	2.01	1.84	

Tabla 3.2 Energía de separación adiabática (ADE), Energía de separación vertical (VDE) potencial de ionización (IP) Energía de enlace por átomo ($E_e/\text{átomo}$), Energía de fragmentación para oro (ΔE) y segunda derivada de la energía respecto a la cantidad deoros ($\Delta^2 E$) para los cúmulos Au_nRh ($n=1-7$), todas las energías se encuentran en eV.

3.1.3 Resultados teóricos para Au_nRh_2

Resultados

Las estructuras geométricas de más baja energía se muestran en la figura 3.5. La primera cosa que se puede notar de ellas es que, opuestas al caso de los cúmulos con un átomo de rodio, éstas en su mayoría son tridimensionales. Sólo la estructura de más baja energía de Au_4Rh_2 es plana y forma una estructura similar a la de oro puro (Au_6). Otro punto que se puede observar es que los átomos de rodio tienden a estar ligados entre ellos y tratan de estar ligados a la mayor cantidad de átomos de oro posibles, esto se puede explicar por la diferencia de energía de enlace entre los átomos donde $E_e(\text{Rh-Rh}) > E_e(\text{Au-Rh}) > E_e(\text{Au-Au})$.

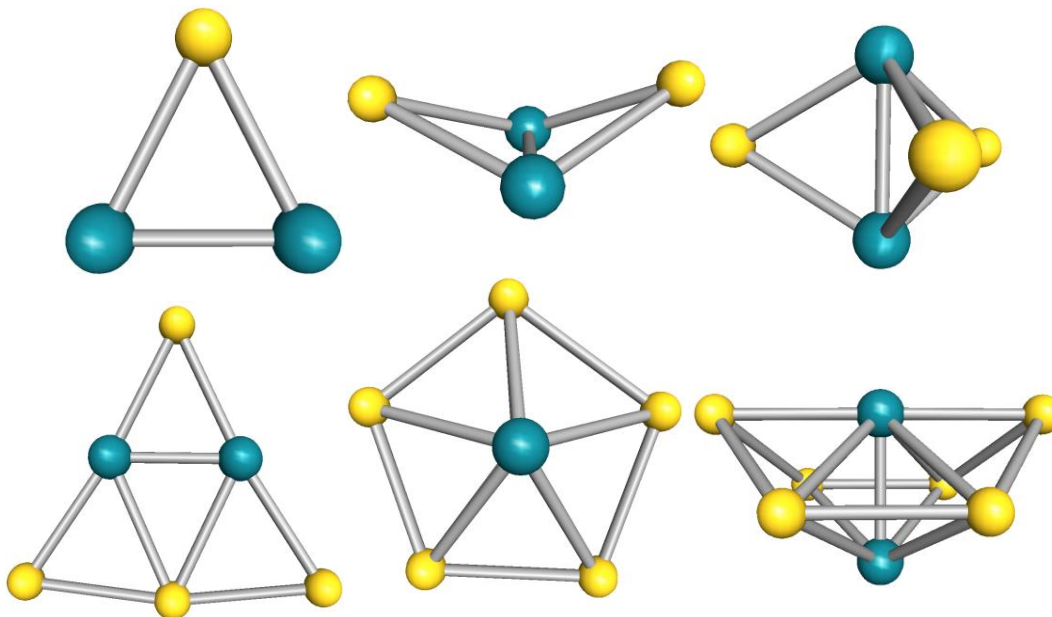


Figura 3.5 Estructuras geométricas de los mínimos para los cúmulos neutros Au_nRh_2 ($n=1-6$).

Este punto es muy visible en el caso de Au_3Rh_2 donde incluso no existen enlaces entre los átomos de oro, sin embargo los átomos de rodio están ligados a todos los átomos de oro. Esto también explica porque las estructuras con 2 átomos de rodio tienen al menos una operación de simetría respecto al eje formado por los átomos de rodio. La diferencia de energía entre los cúmulos planos y no planos decrece conforme éste aumenta de tamaño, esto se debe al aumento en el número de átomos de oro. En el caso del momento magnético, la cantidad de electrones desapareados se mantiene con el aumento de tamaño del cúmulo, esto es similar al comportamiento de aquellos con un sólo rodio y es aproximadamente $2\mu_B$ mayor. Una vez más podemos ver que la energía necesaria para separar un átomo de rodio es mayor que la necesaria para hacerlo con un átomo de oro. La estructura con la energía de fragmentación más grande es Au_4Rh_2 con 4.00 eV para rodio y 2.68 eV para oro. Los cálculos de primera y

Resultados

segunda derivada discreta nos muestran que los cúmulos más estables son aquellos con un número par de átomos.

Para el caso de los cúmulos aniónicos no se observan demasiados cambios en las estructuras geométricas aunque las distancias interatómicas aumentan un poco.

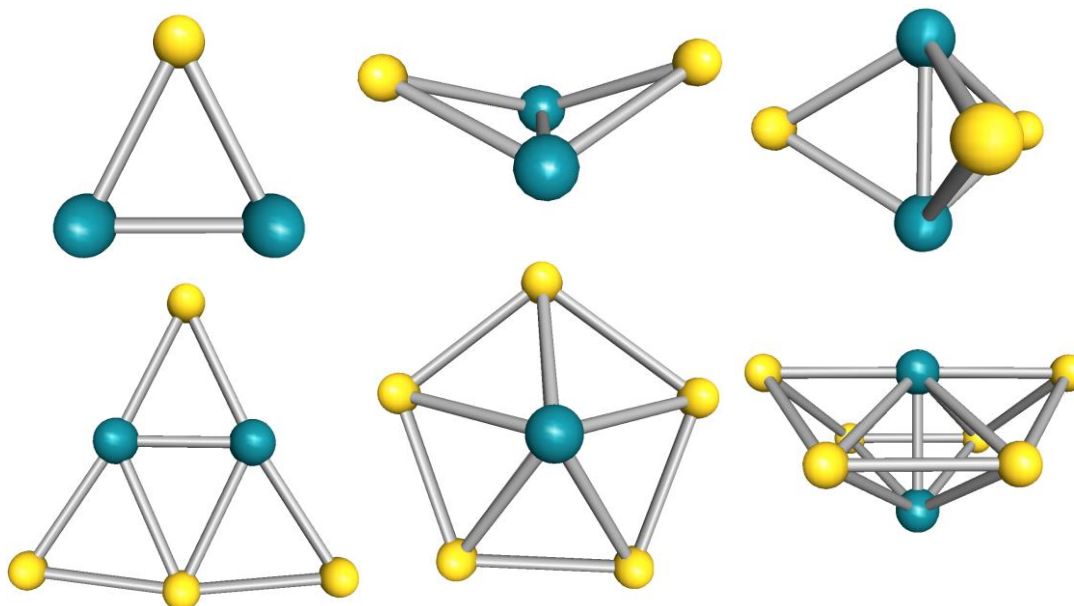


Figura 3.6 Estructuras geométricas de los mínimos para los cúmulos aniónicos Au_nRh_2 ($n=1-7$).

Cúmulo	ADE	VDE	IP	$E_e/\text{átomo}$	ΔE	$\Delta^2 E$
$AuRh_2$	1.52	1.57	7.00	1.86	2.31	-0.16
Au_2Rh_2	2.15	2.47	7.15	1.99	2.48	0.32
Au_3Rh_2	2.35	2.53	7.07	2.02	2.15	-0.53
Au_4Rh_2	2.54	2.59	7.59	2.13	2.68	0.46
Au_5Rh_2	2.78	2.99	7.10	2.14	2.21	-0.44
Au_6Rh_2	2.57	2.61	6.68	2.17	2.39	

Tabla 3.3 Energía de separación adiabática (ADE), Energía de separación vertical (VDE) potencial de ionización (IP) Energía de enlace por átomo ($E_e/\text{átomo}$), Energía de fragmentación para oro (ΔE) y segunda derivada de la energía respecto a la cantidad deoros ($\Delta^2 E$) para los cúmulos Au_nRh_2 ($n=1-6$), todas las energías se encuentran en eV.

3.1.4 Análisis de resultados

Se encontró una muy buena concordancia entre los resultados teóricos y experimentales que nos permitió tener confianza en nuestra metodología, incluso la concordancia de nuestros resultados teóricos es buena cuando los comparamos con los resultados previos de radio atómico, frecuencia de vibración y energía de enlace. Es interesante como la capacidad para

Resultados

producir cúmulos planos del oro se ve reducida y en muchos casos anulada por la presencia de los átomos de rodio, esto se debe a que al estar el (los) átomo(s) de rodio en una posición(es) central(es), la estructura debe adoptar una forma que favorezca la minimización de la energía del cúmulo y esto está altamente influenciado por la forma de los orbitales del átomo central, en este caso el rodio. Otro punto que se debe hacer notar es que los cúmulos mantienen el momento magnético característico de los átomos y cúmulos de rodio en esta escala, incluso cuando la concentración de oro es alta. Finalmente las distintas cantidades energéticas muestran que existe una mayor estabilidad para los cúmulos neutros con un número de átomos par, este resultado es similar para los cúmulos de oro neutros, esto se debe a que la estabilidad de estos sistemas es mayor cuando el número de electrones es par. Esto se puede entender directamente a partir del llamado modelo de jellium.

3.2 Adsorción y disociación de O₂ en Au_nRh

En esta subsección presentamos el estudio desarrollado en adsorción y disociación de O₂ en

Resultados

cúmulos de Au_nRh neutros, aniones y cationes. Para los cúmulos de Au_nRh tenemos la confianza de que el funcional PBE da buenos resultados para estos tamaños y proporciones Au/Rh. Para la molécula de O_2 sabemos por resultados experimentales que su multiplicidad es 3 y su distancia de enlace es 1.207 Å. Por otro lado los resultados obtenidos para la misma molécula según nuestra aproximación son una multiplicidad de 3 y una distancia de enlace de 1.217 Å. Estos 2 hechos y la comparación realizada para la misma disociación con cúmulos de oro puro con un funcional de tipo GGA, nos permite sugerir que la metodología es adecuada para los sistemas aquí descritos.

Para los cúmulos aquí mostrados procedimos de la siguiente manera; minimizamos los cúmulos con la molécula de O_2 adsorbida de forma molecular y de forma disociada de manera independiente tal y como se explicó en la sección de metodología, seguido de esto buscamos el camino en la superficie de energía potencial que nos lleve de un punto a otro basados en la metodología de coordenada de reacción misma que ha sido ya descrita. Todas las geometrías fueron analizadas por medio del análisis de los modos normales de vibración para discernir si nos encontramos en un mínimo o en un estado de transición.

3.2.1 Au_nRhO_2

Las geometrías de los cúmulos neutros Au_nRhO_2 con la molécula adsorbida tanto de manera molecular (MA) como disociada (DA) se muestran en la figura 3.7. Las geometrías obtenidas son bastante parecidas a las obtenidas en la subsección anterior para cúmulos de Au_nRh , la molécula es adsorbida en el átomo de rodio en todos los casos. Un efecto que se puede observar es que en los cúmulos más pequeños la molécula asociada se coloca de manera paralela al plano generado por el cúmulo ($AuRh$, Au_2Rh y Au_3Rh) y de manera perpendicular en los sistemas más grandes. En el caso de los que contienen la molécula disociada de O_2 , los cuatro sistemas más pequeños siguen siendo planos con la molécula fuera del plano, por otro lado Au_5RhO_2 sufre cambios importantes respecto a la geometría de Au_5Rh , incluso existe la formación de nuevos enlaces entre los átomos de oro vecinos y los átomos de oxígeno. Desde el punto de vista energético se observa que la energía de ligadura del cúmulo con la molécula es mayor cuando esta se encuentra disociada. Por otro lado se observa que esta cantidad disminuye cuando la cantidad de átomos de oro aumenta. Este último comportamiento es similar al obtenido en estudios previos para cúmulos de oro [88-90]. El siguiente paso fue estudiar la trayectoria de reacción sobre la superficie de energía potencial

Resultados

para cada cúmulo. Este fue obtenido con 240 puntos entre el estado O_2 molecular y O_2 disociado para las multiplicidades en ambos estados (en el caso en el que los dos estados tuvieron diferente multiplicidad se estudiaron ambas curvas). La energía de activación para estos cúmulos está en el rango de 1.16 a 1.64eV.

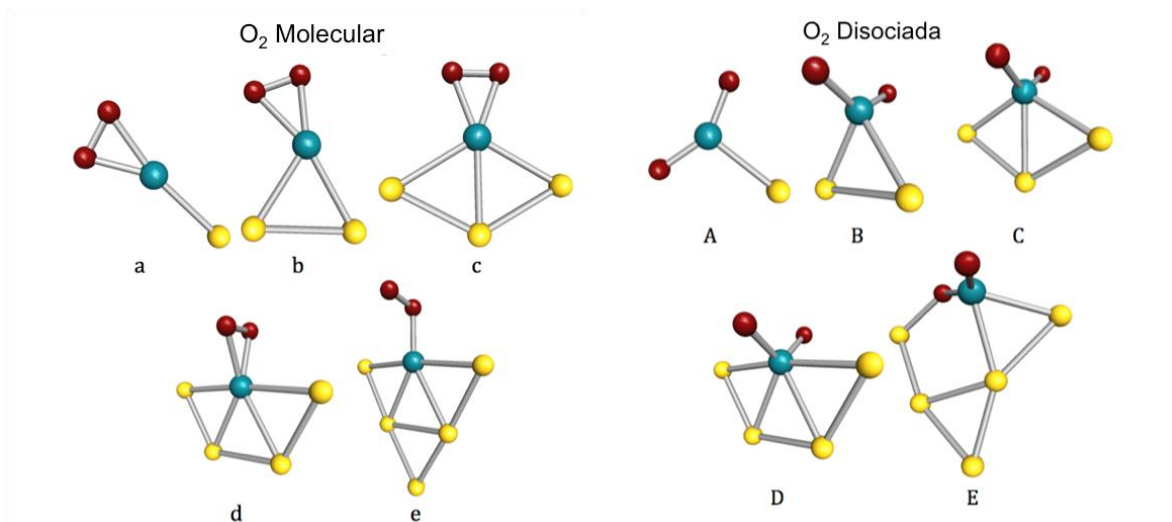


Figura 3.7 Estructuras geométricas de los cúmulos neutros Au_nRhO_2 con la molécula de O_2 adherida de manera molecular y disociada.

Estos resultados son muy interesantes ya que estos valores son la mitad que los obtenidos por el grupo del investigador Hannu Hakkinen et al en estudios previos para cúmulos de oro puro del mismo tamaño [88] dando a entender que los cúmulos de AuRh son mucho mejores candidatos para hacer este proceso. Por otro lado para muchos sistemas el camino de energía mínima está por debajo de la línea que marca la energía del sistema cúmulo+ O_2 . A continuación se discuten las diferentes trayectorias en la superficie de potencial basado en cómo se comporta la multiplicidad a lo largo de la misma, estos pueden categorizarse en los tres siguientes escenarios:

- I) En los sistemas $AuRhO_2$ y Au_5RhO_2 la multiplicidad es diferente cuando la molécula de oxígeno esta disociada ($M=1$) y molecular ($M=3$). La disociación trae una disminución en los electrones desapareados así como un aumento en el GAP. Este tipo de reacciones se muestra en la parte (a) de la figura 3.8. La energía de activación para $AuRhO_2$ es de 1.62eV.
- II) Los cúmulos Au_2RhO_2 y Au_4RhO_2 tienen la más baja multiplicidad posible ($M=2$) a lo largo de la trayectoria. Estos sistemas muestran una energía de activación

Resultados

más baja que los del caso anterior (1.64eV para Au_2RhO_2 y 1.35eV Au_2RhO_2). La gráfica correspondiente se puede ver en la parte (b) de la figura 3.8.

- III) Solo Au_3RhO_2 tiene 2 electrones desapareados a lo largo de toda la trayectoria, otro resultado importante es que la energía de activación es la más baja de todos los cúmulos neutros (1.16eV). La gráfica correspondiente se puede ver en la parte (c) de la figura 3.8.

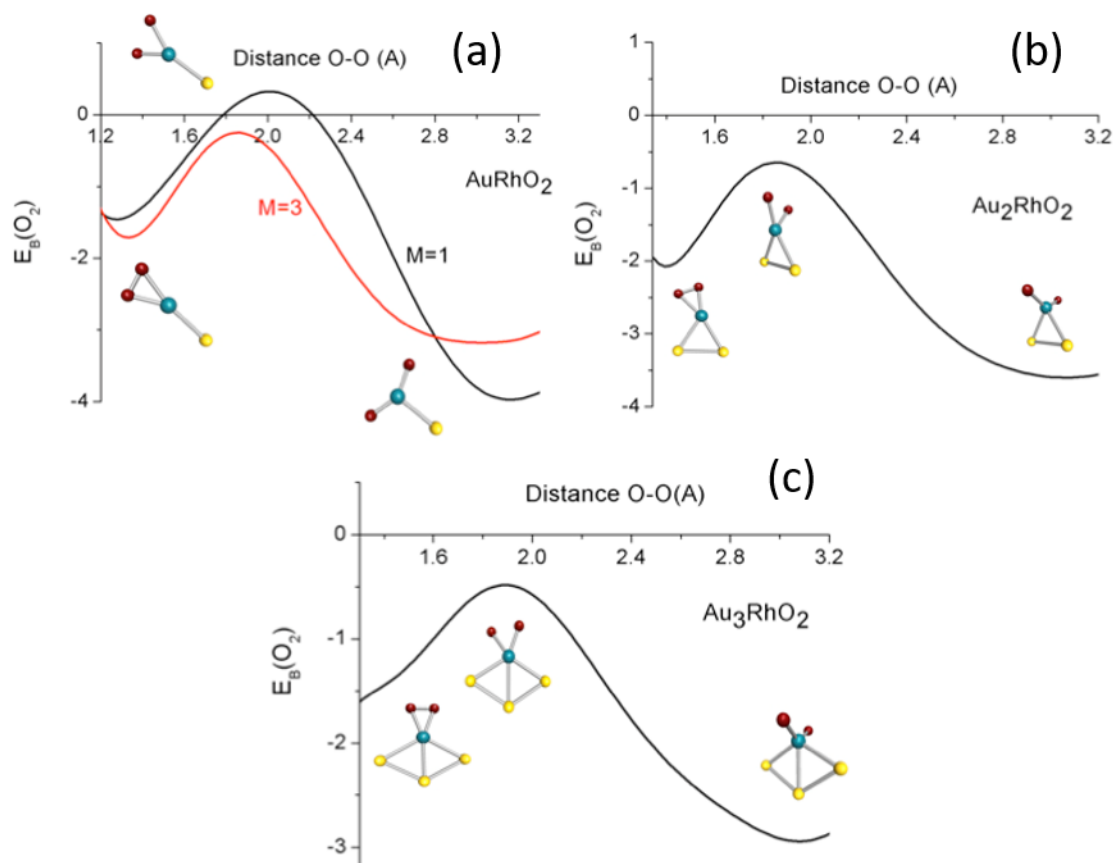


Figura 3.8 Curvas representativas de la disociación de O_2 en los cúmulos neutros de Au_nRh donde se muestran las estructuras geométricas iniciales, finales y de transición. La energía de enlace se encuentra en eV y la distancia en Angstroms.

El cálculo de carga electrónica en cada átomo también se realizó basado en la aproximación de Mulliken y se muestra en la tabla 3.4. De ella se puede observar que existe una pequeña transferencia de carga del cúmulo a la molécula antes de la disociación, lo cual permite el debilitamiento del enlace de dicha molécula. Finalmente tras el proceso de disociación la carga transferida del cúmulo a la molécula aumenta como es de esperarse ya que es más fácil para los átomos de oxígeno atraer carga del cúmulo. El análisis de frecuencias que corroboro que los mínimos no tenían frecuencias imaginarias y que el punto silla del camino de mínima

Resultados

energía solo tenía una, nos mostró más resultados que se explican a continuación.

Cúmulo	O ₂ Molecular (Carga)			O ₂ Disociada (Carga)			Cambio de carga		
	O	Rh	Au _n	O	Rh	Au _n	O	Rh	Au _n
AuRhO₂	-0.12	0.27	-0.03	-0.44	0.71	0.17	-0.32	0.44	0.2
Au₂RhO₂	-0.15	0.03	0.27	-0.48	0.47	0.49	-0.33	0.44	0.22
Au₃RhO₂	-0.13	-0.01	0.36	-0.49	0.2	0.78	-0.36	0.3	0.42
Au₄RhO₂	-0.09	-0.35	0.53	-0.44	0.02	0.86	-0.35	0.37	0.33
Au₅RhO₂	-0.09	-0.24	0.42	-0.42	0.1	0.74	-0.33	0.34	0.32

Tabla 3.4 Cargas localizadas en cada átomo de oxígeno, rodio y en el resto de los átomos de oro para la molécula de oxígeno en antes y después de la disociación así como el cambio que cada uno experimenta para los cúmulos neutros Au_nRh

En los espectros de infrarrojo generados por el análisis de frecuencias pudimos observar que los picos de mayor intensidad se encuentran en la región entre 500-1500cm⁻¹ y son debidos principalmente a las vibraciones de la molécula de O₂ (esto también era de esperarse dado que la frecuencia es inversa a la masa de los átomos involucrados y la intensidad es proporcional al dipolo generado). En el caso MA el modo “stretching” de O-O está localizado entre 1000 y 1200 cm⁻¹ que al compararlo con el de la molécula de O₂ (1555cm⁻¹) vemos que este valor es un poco más bajo debido a que el enlace se debilita ligeramente por la transferencia de carga del cúmulo a la molécula. Por otro lado cuando la molécula de O₂ se disocia el pico de mayor frecuencia se desplazad a valores entre 700 y 900 cm⁻¹ y está vibración es la del “stretching” simétrico y anti-simétrico.

También pudimos observar que el valor de la energía de ligadura cúmulo-O₂ es mayor que el reportado con anterioridad con la misma metodología para los cúmulos de oro puro. Además de que la energía de activación es de la mitad que la de los cúmulos de oro, esto permite que el proceso de disociación sea un camino más viable. La disminución en la barrera de potencial se puede deber a que la transferencia de carga del átomo de rodio a la molécula de oxígeno es más fácil debido a la menor electronegatividad de este átomo comparado con el oro.

3.2.2 Au_nRhO₂⁻

Las geometrías de mínima energía para los cúmulos anicónicos Au_nRhO₂⁻ son mostrados en la figura 3.9. En todos los casos donde la molécula de O₂ está ligada de forma molecular, se puede observar que el cúmulo permanece plano con la molécula fuera del plano formado por el cúmulo. De nuevo pudimos observar que el sitio preferido por la molécula es en el átomo de rodio. En cuanto a la energía de enlace cúmulo-O₂ se observa que esta cantidad es mayor que para los mismos sistemas neutros. En este caso los estados disociados también son

Resultados

favorecidos sobre los moleculares, esto basado en la energía de enlace que se encuentra en la tabla 3.4. En cuanto a las estructuras geométricas del estado disociado se pudo observar que los cúmulos son bastante parecidos a los moleculares salvo por los casos de Au_3RhO_2 donde uno de los átomos de oro sufre un cambio drástico en su posición y Au_5RhO_2 donde se forman enlaces entre un átomo de oxígeno y un átomo de oro, este comportamiento es parecido al observado en los cúmulos neutros.

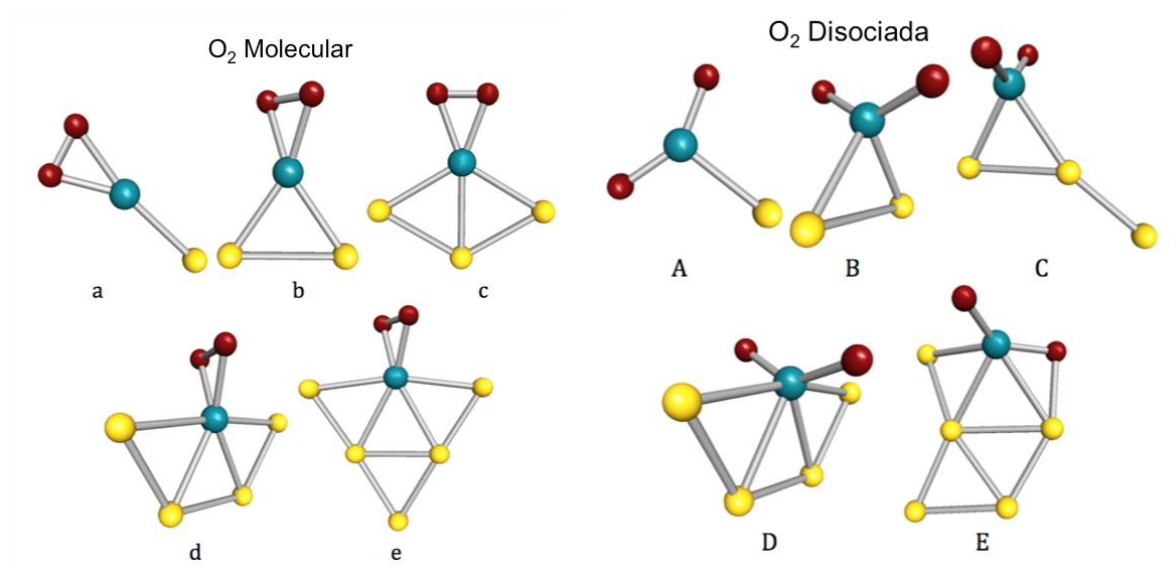


Figura 3.9 Estructuras geométricas de los cúmulos aniónicos $\text{Au}_n\text{Rh}_2\text{O}_2$ con la molécula de O_2 adherida de manera molecular y disociada. Con los mínimos locales encontrados para ambos estados procedimos a la búsqueda del camino entre estos dos estados, de esta búsqueda encontramos de nuevo 3 escenarios posibles los cuales se muestran a continuación:

- I) El primer caso es para $\text{Au}_4\text{RhO}_2^-$ donde la cantidad de electrones desapareados disminuye con la disociación. La energía de activación para este sistema es de 1.82eV y en la figura 3.10 se observa que el cruce de las curvas se encuentra después del estado de transición.
- II) Para el segundo caso hay tres cúmulos (AuRhO_2^- , $\text{Au}_3\text{RhO}_2^-$ y $\text{Au}_5\text{RhO}_2^-$) en los cuales la multiplicidad se mantiene a lo largo de la trayectoria ($M=2$) y sus energías de activación son de 1.29, 0,93 y 1.10 eV respectivamente. En la figura 3.10 se muestra la trayectoria de mínima energía de AuRhO_2^- .
- III) Finalmente $\text{Au}_2\text{RhO}_2^-$ a lo largo de toda su trayectoria cuenta con 2 electrones desapareados y cuenta con una de las energías de activación más bajas entre los aniones (0.95eV).

Resultados

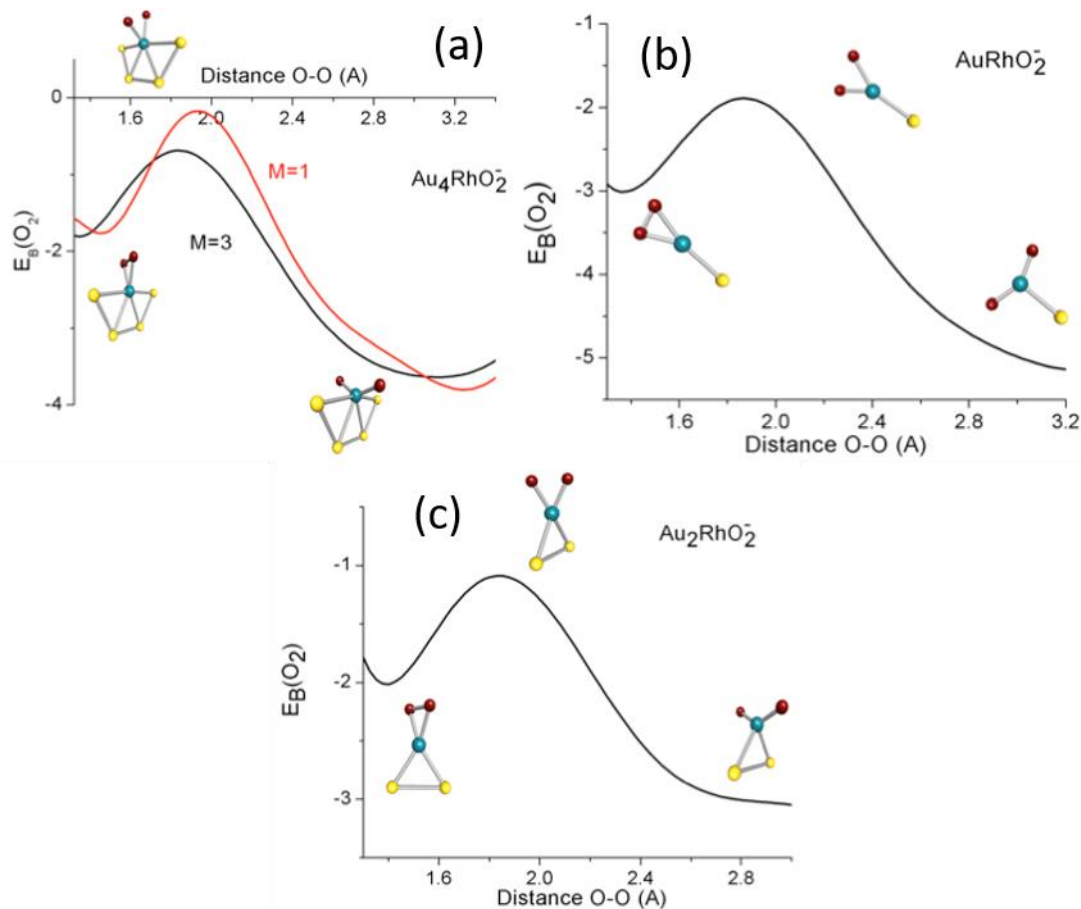


Figura 3.10 Curvas representativas de la disociación de O_2 en los cúmulos aniónicos de Au_nRh donde se muestran las estructuras geométricas iniciales, finales y de transición. La energía de enlace se encuentra en eV y la distancia en Angstroms.

Por último es interesante observar que en el caso de los aniones la curva de disociación se encuentra muy por debajo de la línea que nos señala la energía de enlace entre el cúmulo y la molécula de oxígeno.

Cúmulo	O_2 Molecular (Carga)			O_2 Disociada (Carga)			Cambio de carga		
	O	Rh	Au_n	O	Rh	Au_n	O	Rh	Au_n
$AuRhO_2^-$	-0.27	-0.24	-0.22	-0.64	0.42	-0.14	-0.37	0.66	0.08
$Au_2RhO_2^-$	-0.27	-0.17	-0.29	-0.57	0.34	-0.2	-0.3	0.51	0.09
$Au_3RhO_2^-$	-0.24	-0.36	-0.16	-0.58	0.35	-0.19	-0.34	0.71	-0.03
$Au_4RhO_2^-$	-0.18	-0.54	-0.1	-0.52	-0.03	0.07	-0.34	0.51	0.17
$Au_5RhO_2^-$	-0.21	-0.36	-0.22	-0.54	0.05	0.03	-0.33	0.41	0.25

Tabla 3.5 Cargas localizadas en cada átomo de oxígeno, rodio y en el resto de los átomos de oro para la molécula de oxígeno en antes y después de la disociación así como el cambio que cada uno experimenta para los cúmulos aniones Au_nRh

3.2.3 $Au_nRhO_2^+$

Las estructuras de los cúmulos catiónicos cambian bastante cuando introducimos la molécula de oxígeno son bastante diferentes a aquellas que se encontraron para los cúmulos de Au_nRh .

Resultados

En el caso de las estructuras con la molécula adsorbida encontramos que hay 2 estructuras que se vuelven tridimensionales ($\text{Au}_3\text{RhO}_2^+$ y $\text{Au}_4\text{RhO}_2^+$) y en todos los casos la molécula se adhiere al átomo de rodio. Por otro lado cuando se colocan los 2 átomos de oxígeno, todas las estructuras Au_nRh son planas y los átomos de oxígeno forman una línea perpendicular al plano formado por el cúmulo.

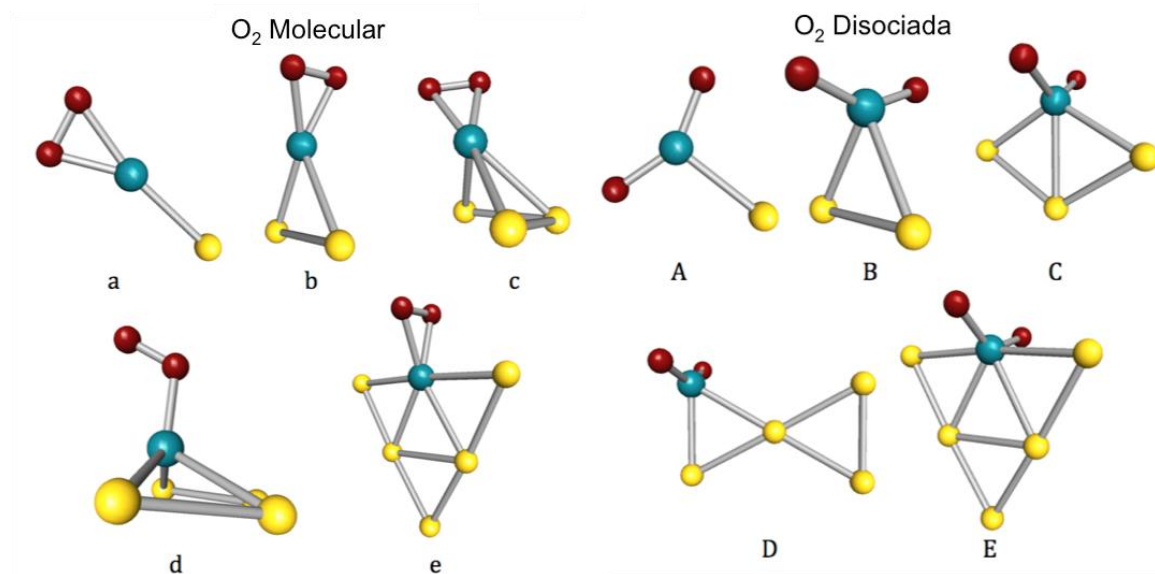


Figura 3.11 Estructuras geométricas de los cúmulos catiónicos $\text{Au}_n\text{Rh}_2\text{O}_2$ con la molécula de O_2 adherida de manera molecular y disociada.

La energía de enlace es menor para los cúmulos catiónicos que para los neutros y aniones, mientras la energía de activación se encuentra en un amplio rango (1.1-2.5eV). En el caso de las trayectorias de reacción encontramos sólo 2 posibles escenarios basados en la multiplicidad a lo largo de la disociación y se muestran a continuación:

- I) Sólo existe un caso en el que la cantidad de electrones desapareados disminuye conforme avanzamos en la disociación este caso es $\text{Au}_2\text{RhO}_2^+$ y este cambio sucede después del estado de transición ($M=3 \rightarrow M=1$). La energía de activación es la más alta si lo comparamos con los cúmulos aniónicos y neutros del mismo tamaño. La trayectoria de mínima energía de este cúmulo se muestra en la parte (a) de la figura 3.12.
- II) Los otros 4 sistemas (AuRhO_2^+ , $\text{Au}_3\text{RhO}_2^+$, $\text{Au}_4\text{RhO}_2^+$, $\text{Au}_5\text{RhO}_2^+$) tienen la misma multiplicidad a lo largo de toda la trayectoria, la cual a su vez es la mínima posible para cada sistema. Sus energías de activación son 2.42, 1.74, 2.48 y 1.18 eV respectivamente. La barrera más grande de todos los sistemas

Resultados

aquí estudiados es la correspondiente a $\text{Au}_4\text{RhO}_2^+$ y está casi 1.2eV por encima de la energía de enlace entre el cúmulo y la molécula de O_2 , esto dificulta que este proceso se pueda llevar a cabo. En la parte (b) de la figura 3.12 se muestra la trayectoria de mínima energía para $\text{Au}_3\text{RhO}_2^+$.

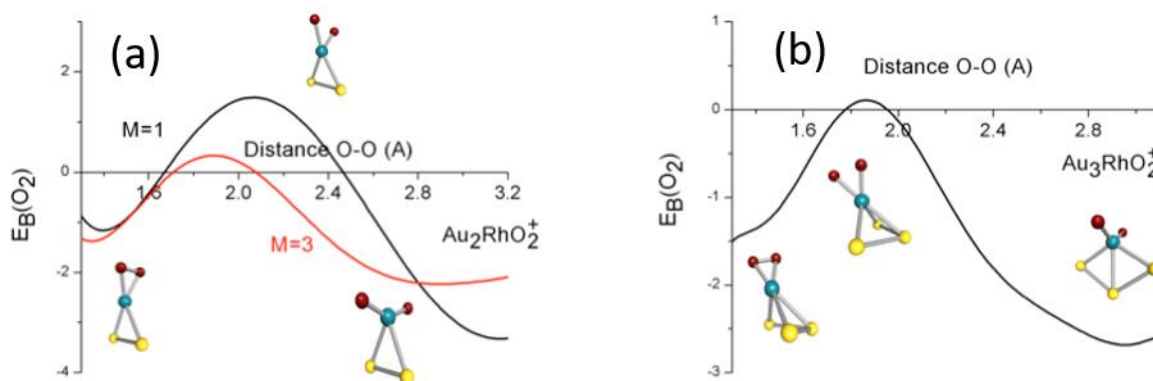


Figura 3.12 Curvas representativas de la disociación de O_2 en los cúmulos catiónicos de Au_nRh donde se muestran las estructuras geométricas iniciales, finales y de transición. La energía de enlace se encuentra en eV y la distancia en Angstroms.

Cúmulo	O_2 Molecular (Carga)			O_2 Disociada (Carga)			Cambio de carga		
	O	Rh	Au_n	O	Rh	Au_n	O	Rh	Au_n
AuRhO_2	0.01	0.48	0.5	-0.28	0.91	0.65	-0.29	0.43	0.15
Au_2RhO_2	-0.02	0.21	0.83	-0.32	0.58	1.06	-0.3	0.37	0.23
Au_3RhO_2	-0.04	-0.14	-1.22	-0.35	0.22	1.48	-0.31	0.36	0.26
Au_4RhO_2	-0.04	-0.37	1.45	-0.31	-0.06	1.68	-0.27	0.31	0.23
Au_5RhO_2	-0.02	-0.27	1.31	-0.28	0.04	1.52	-0.26	0.31	0.21

Tabla 3.6 Cargas localizadas en cada átomo de oxígeno, rodio y en el resto de los átomos de oro para la molécula de oxígeno en antes y después de la disociación así como el cambio que cada uno experimenta para los cúmulos catiónicos Au_nRh

3.2.4 Análisis de resultados

Lo primero que pudimos observar es que la energía de enlace entre el cúmulo y la molécula de oxígeno es mayor para cuando la molécula se encuentra disociada que cuando está ligada, esto era de esperarse ya que en estado molecular la molécula no genera realmente enlaces con el cúmulo, mientras al disociarse se ve que existe un enlace entre el cúmulo y los átomos de oxígeno. Este punto se puede corroborar con la cantidad de carga transferida del cúmulo a los átomos de oxígeno.

En cuanto a la geometría de los cúmulos con la molécula ligada, podemos ver que los neutros y aniones son planos con la molécula fuera de este plano, mientras los cationes no todos son planos y sufren grandes cambios respecto a cuándo los cúmulos están solos. Otro punto que debemos remarcar es el aumento de la distancia de enlace oxígeno-oxígeno, esto nos habla

Resultados

de que este enlace se ve debilitado por la carga que es transferida del cúmulo a la molécula. Los cúmulos que más aumentan el tamaño del enlace O-O son los aniónicos seguidos de los neutros y por último los catiónicos, este debilitamiento del enlace se ve reflejado en los valores de la energía de la barrera de disociación siendo los sistemas con mayor cambio en el tamaño del enlace los que tienen la barrera más baja.

Cúmulo	Distancia O-O		
	Anión	Neutro	Catión
AuRh	1.35	1.32	1.28
Au ₂ Rh	1.37	1.32	1.29
Au ₃ Rh	1.35	1.33	1.30
Au ₄ Rh	1.31	1.32	1.25
Au ₅ Rh	1.33	1.33	1.30

Tabla 3.7 Distancia de enlace entre oxígenos para la molécula adsorbida de manera ligada para aniones, neutros y cationes, todas las distancias mostradas están en angstroms.

En el caso de los cúmulos con los átomos de oxígeno (molécula disociada) se pudo observar que la estructura es bastante similar a la de los cúmulos solos, sin embargo existe un caso interesante que es el de Au₅RhO₂^{0/-} donde empieza a existir una cierta interacción entre los átomos de oro y los de oxígeno, este comportamiento es similar al descrito para sistemas de mayor tamaño, donde se observa que ciertos átomos no metálicos son adsorbidos por el cúmulo [91]. La baja energía de las barreras aunado a la alta energía de enlace entre la molécula y el cúmulo nos permite decir que estos sistemas son buenos candidatos para esta reacción. Específicamente los cúmulos en estado aniónico son los mejores entre todos, mientras los cúmulos cargados positivamente muestran valores en su barrera mayores a la energía de enlace molécula-cúmulo, lo cual los coloca como no muy buenos candidatos para coadyuvar en la reacción. Por otro lado, al comparar nuestros resultados con los de oro puro, se pudo observar que existe una disminución de la barrera a casi la mitad y un aumento de la energía de enlace a casi el doble. Por otro lado no todo es positivo, ya que en dado caso de querer separar los átomos de oxígeno del cúmulo para otra reacción, sería complicado despegarlos por su alta energía de enlace, sin embargo este estudio no analiza esto y sólo es un punto que también se debe hacer notar.

Resultados

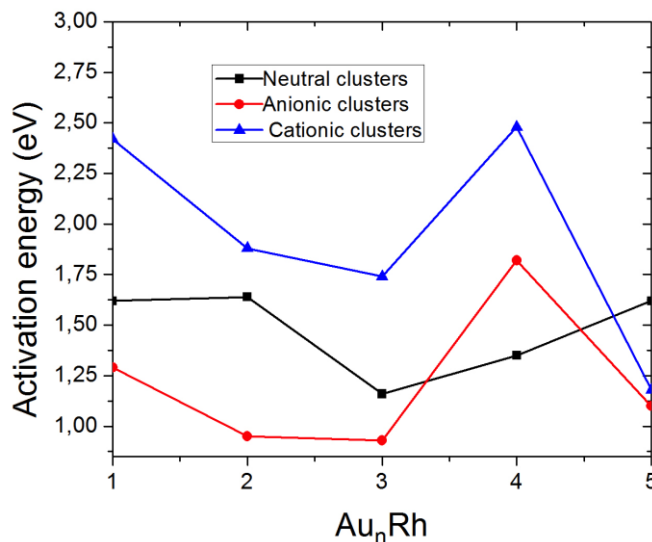


Figura 3.13 Grafica de energía de activación para neutros (línea negra), aniones (línea roja) y cationes (línea azul) respecto a la concentración de oro en el cúmulo

El aumento en la energía de enlace entre la molécula y el cúmulo respecto a los cúmulos de oro puro se puede deber a la mayor facilidad de retirar carga del átomo de rodio. Otro resultado interesante es que los cúmulos de oro mostraban mayor estabilidad en el caso de los neutros cuando existían un número par de átomos esto se sigue aplicando para los cúmulos de oro-rodio. Para la disociación existe un comportamiento similar de tal forma que la reacción se ve favorecida cuando existe un número par de átomos en el cúmulo puro, sin embargo en los cúmulos bimetalicos no encontramos este comportamiento.

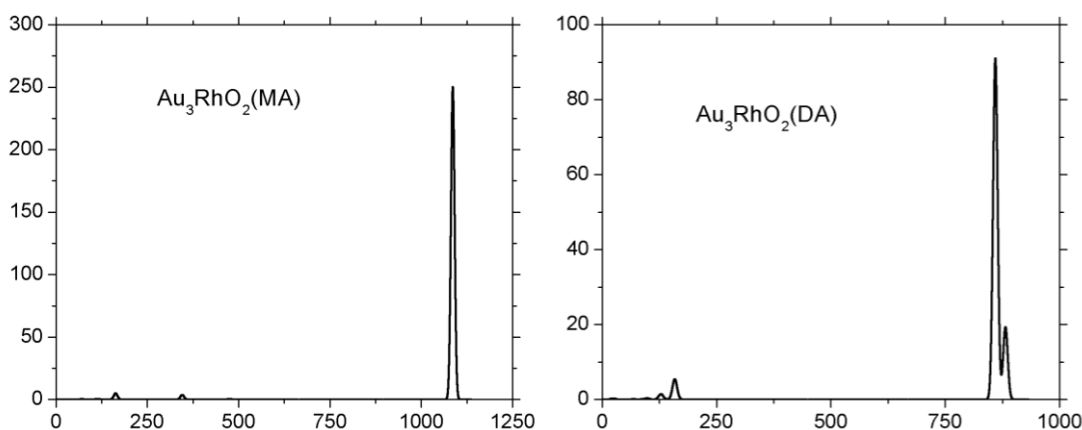


Figura 3.14 Espectro infrarrojo simulado para Au₃RhO₂ con la molécula adherida molecularmente (izquierda) y con la molécula después del proceso de disociación (derecha).

Finalmente podemos decir que el espectro de infra-rojo es de gran utilidad ya que permite no

Resultados

solo saber si la molécula está disociada o no, también nos permite identificar que tanto se debilita el enlace por la presencia del cúmulo, todo esto con el desplazamiento del pico presente en 1655cm^{-1} para la molécula sola.

3.3 Adsorción de cúmulos de Au_nRh_m en $\text{MgO}(100)$

Los isómeros de más baja energía para los cúmulos de $\text{Au}_{N-n}\text{Rh}_n$ ($N=4-6$) son mostrados en la figura 3.15, 3.18 y 3.21 para $N=4,5$ y 6 respectivamente. En la parte (a) se muestra la estructura en fase gas, en la parte (b) se observa de manera frontal soportado en la superficie de MgO y por último en (c) sobre la superficie de MgO desde una vista superior.

Para los sistemas de 4 átomos obtuvimos una disminución en el momento magnético con el número de átomos de oro y con la presencia de la superficie. Mientras la energía de enlace aumenta con la presencia de rodio, dado que la energía de enlace entre los átomos de rodio es mayor que entre los oros, como se puede ver en la energía de amarre para el metal a granel donde $E(\text{Rh-Rh})=5.75\text{eV}/\text{átomo}$ y $E(\text{Au-Au})=3.81\text{eV}/\text{átomo}$.

Resultados

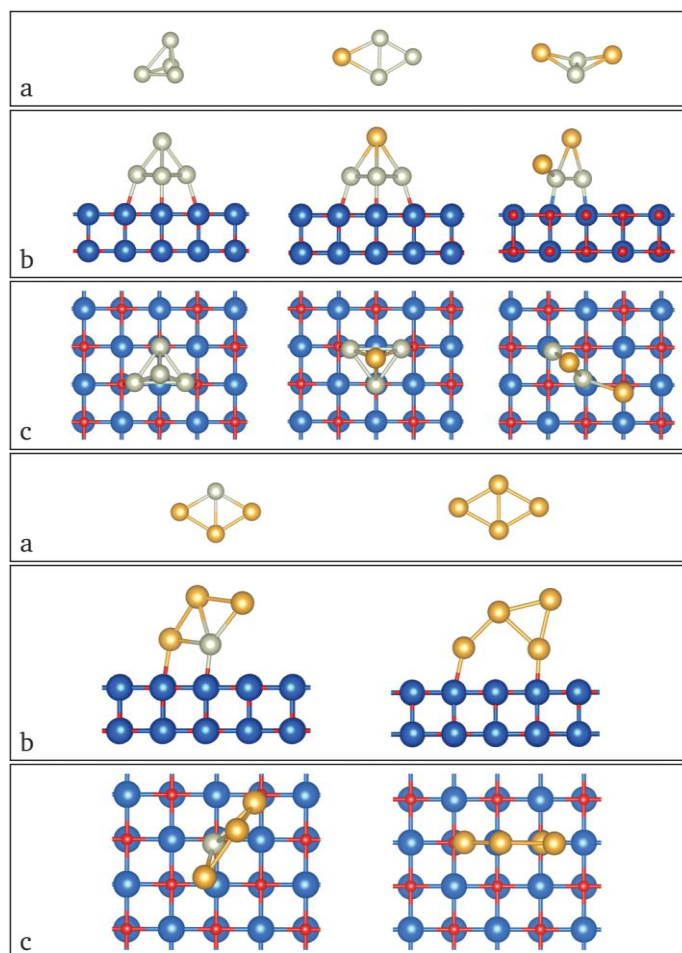


Figura 3.15 Estructura geométrica para (a) la fase gas de los cúmulos neutros $Au_{4-n}Rh_n$ ($n=1-4$) y las correspondientes vistas (b) frontales y (c) superiores de los cúmulos soportados y minimizados en la superficie de MgO (100).

Los cúmulos más estables minimizados en la superficie en muchos casos son diferentes a aquellos de la fase gas, ya que el cúmulo se modifica para crear la mayor cantidad de enlaces entre el rodio y la superficie, esto depende en gran medida de la cantidad de rodios disponibles. Para Rh_4 la estructura es similar entre la de fase gas y la adsorbida por la superficie, su energía de adsorción es 2.16eV y el momento magnético del cúmulo disminuye en $4\mu_B$. $AuRh_3$ tiene una estructura de rombo para el estado gas que cambia a un tetraedro cuando está soportado, con los 3 átomos de rodio sobre la superficie con la más alta energía de enlace de todos los cúmulos de 4 átomos, mientras el momento magnético del cúmulo se reduce en $2\mu_B$ tras ser depositado.

Resultados

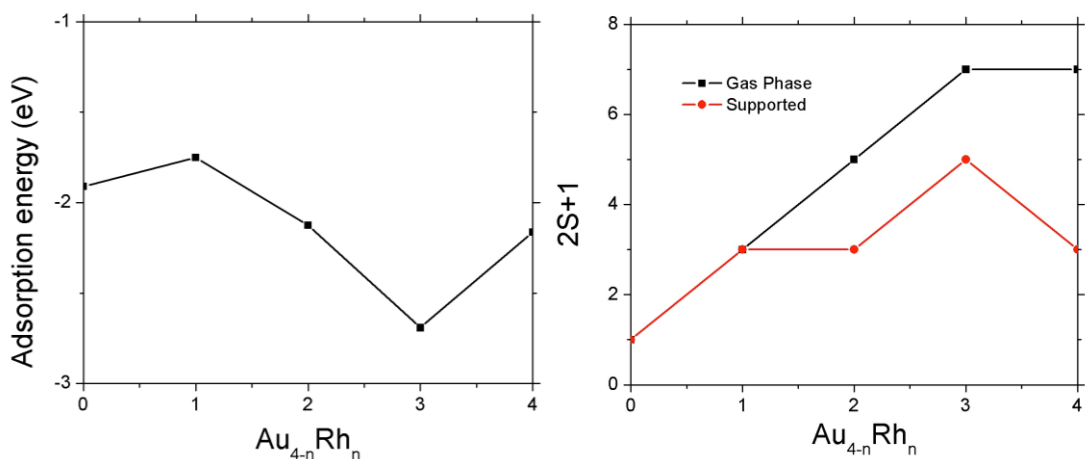


Figura 3.16 Energía de adsorción en eV para $Au_{4-n}Rh_n$ y multiplicidad ($2S+1$) para los cúmulos en fase gas y depositados de $Au_{4-n}Rh_n$

El cambio más drástico en la geometría es para Au_2Rh_2 que en estado gas tienen una geometría de un rombo distorsionado, mientras el mínimo depositado es más parecido a un rombo plano, por otro lado el sistema soportado reduce en $2\mu_B$ el momento magnético respecto al de fase gas. Por último los 2 cúmulos con mayor concentración de oro (Au_3Rh y Au_4) tienen las menores energías de enlace a la superficie, 1.75 y 1.9eV respectivamente, su geometría no muestra muchas diferencias entre su fase gas y cuando están depositados, al igual que su momento magnético que se mantiene igual para ambos casos. Como referencia se estudiaron los cúmulos minimizados en fase gas depositados en la superficie. Esta deposición se realizó rotando al azar el cúmulo para después depositarlo. De estos estudios se encontró que estas estructuras no cambian mucho al ser depositadas, con lo que se pudo concluir que el mínimo local en el que se encuentran es lo bastante estable para no salir de él a pesar del proceso. La diferencia de energía entre los cúmulos en fase gas depositados y los minimizados en la superficie es máxima para el sistema $AuRh_3$ y Au_2Rh_2 con 0.33 y 0.41eV respectivamente, para el resto de los sistemas la diferencia de energía es mínima ($\Delta E < 0.02eV$). Un último valor a considerar es la energía de exceso, el cual fue definido en la sección anterior y el cual permite saber que tan estable es el cúmulo mezclado respecto a los cúmulos puros del mismo tamaño. En estos casos solo el cúmulo Au_3Rh soportados es favorable respecto a los cúmulos puros soportados.

Resultados

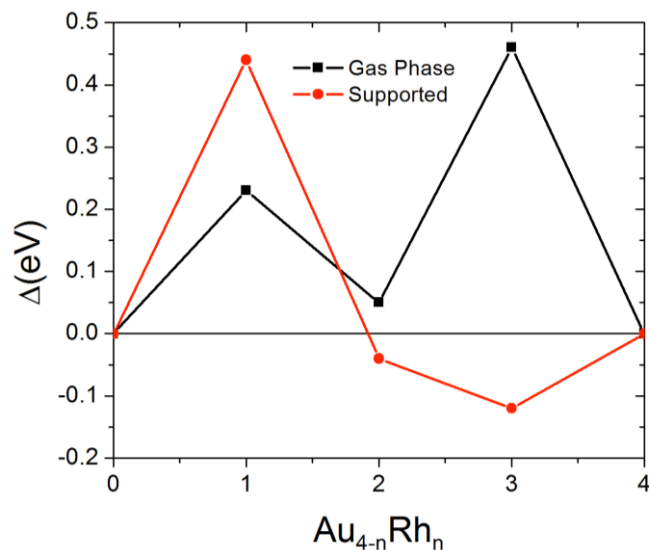


Figura 3.17 Exceso de energía de $Au_{4-n}Rh_n$ en fase gas (línea negra) y soportados en la superficie (línea roja)

Para los sistemas con 5 átomos existen grandes diferencias entre los mínimos en fase gas y los soportados en la superficie. En el caso de los cúmulos en fase gas, 4 son tridimensionales, mientras para los soportados solo Rh_5 es tridimensional, este cúmulo también es el que tiene la mayor energía de adsorción y conserva la más alta multiplicidad ($M=5$). El estado basal de $AuRh_4$ muestra un cambio en la estructura entre la fase gas y el depositado, mientras en fase gas la estructura es un tetraedro capeado, cuando se minimiza depositado se obtiene un cuadrado decorado, también el momento magnético es $2\mu_B$ menor en este último caso. Au_2Rh_3 y Au_3Rh_2 también muestran estructuras tridimensionales en fase gas y bidimensionales cuando son minimizados en la superficie y los 2 tienen una disminución en el momento magnético de 4 cuando se busca su mínimo depositados en la superficie.

Resultados

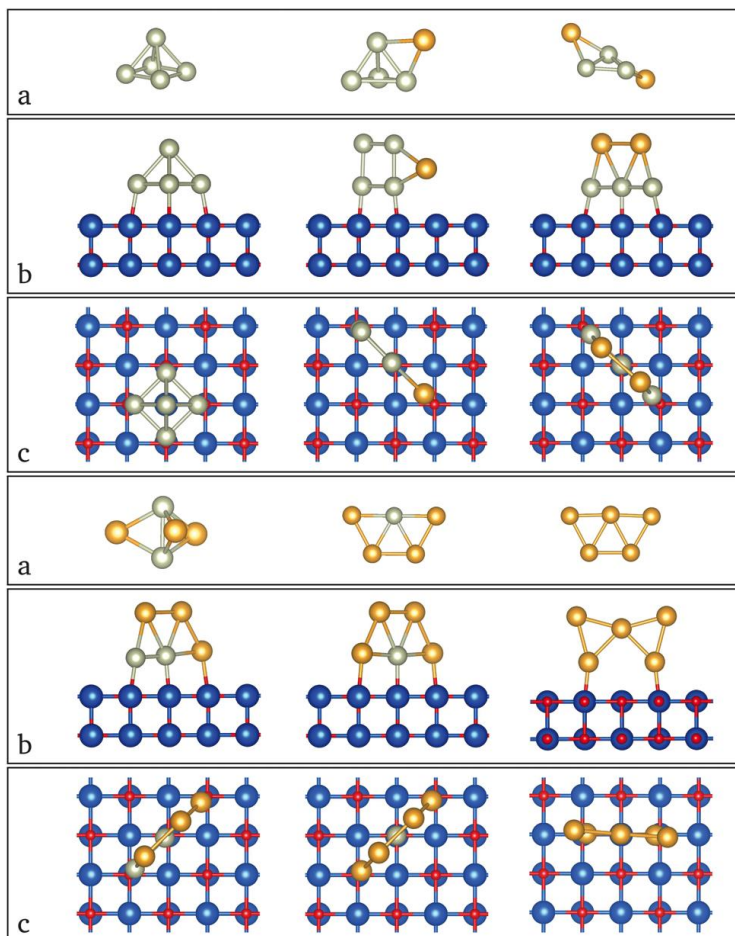


Figura 3.18 Estructura geométrica para (a) la fase gas de los cúmulos neutros $Au_{5-n}Rh_n$ ($n=1-5$) y las correspondientes vistas (b) frontales y (c) superiores de los cúmulos soportados y minimizados en la superficie de $MgO(100)$.

En ambos casos la estructura de más baja energía es un trapecio perpendicular a la superficie. Esta misma estructura de trapecio es la de mínima energía para Au_4Rh soportado, sin embargo en este caso esta estructura coincide con la de fase gas. Ambas estructuras tienen sólo un electrón desapareado y la energía ganada al ser depositado es de 2.1 eV.

Resultados

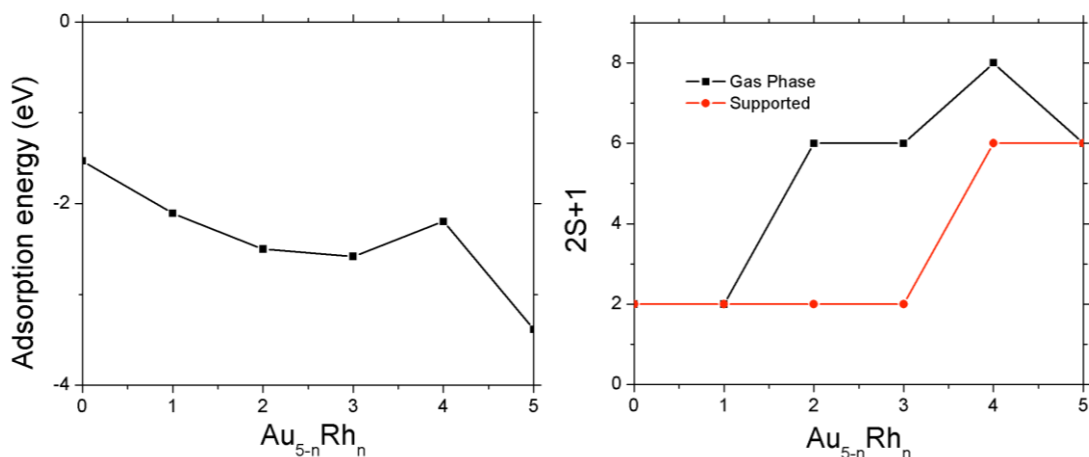


Figura 3.19 Energía de adsorción en eV para $Au_{5-n}Rh_n$ y multiplicidad ($2S+1$) para los cúmulos en fase gas y depositados de $Au_{5-n}Rh_n$

Finalmente Au_5 tiene una estructura de trapecio para ambos casos (fase gas y depositado), sin embargo, a diferencia de los cúmulos anteriores este último se coloca con la base menor sobre la superficie, también es el que cuenta con la menor energía de adsorción a la superficie. En estos sistemas también comparamos los resultados con los cúmulos en fase gas solo rotado y depositado. La mayor diferencia en energía entre estas 2 formas de generar los cúmulos depositados es para Au_3Rh_2 (0.51 eV), esto se torna evidente al observar la gran diferencia entre ambas geometrías, por otro lado las que muestran menor diferencia de energía son Rh_5 , Au_4Rh y Au_5 ya que estas estructuras prácticamente no sufren cambio y el mínimo en el que se encuentran en fase gas es el mismo que cuando son generados sobre la superficie. Por último en cuanto al análisis de la energía de exceso podemos concluir de ella que ningún cúmulo mezclado es favorecido en términos energéticos sobre los cúmulos puros, teniendo como cúmulos menos favorecidos a generar arreglos aquellos que tienen una proporción 50%/50% en el caso de los soportados y el cúmulo de Au_4Rh para los de fase gaseosa.

Resultados

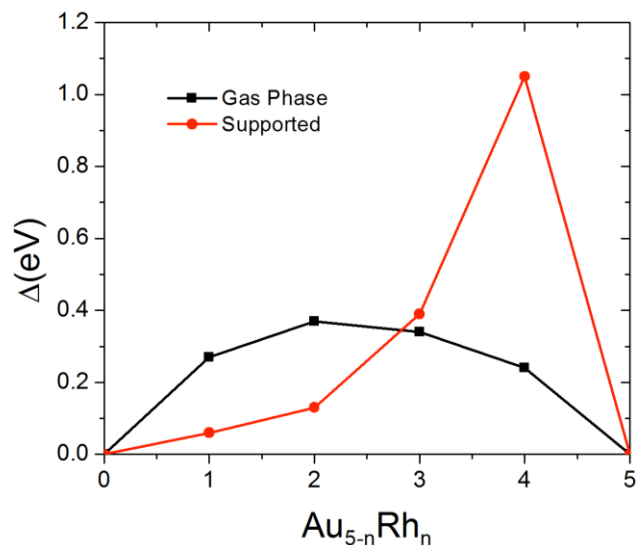


Figura 3.20 Energía de exceso de $Au_{5-n}Rh_n$ en fase gas (línea negra) y soportados en la superficie (línea roja)

Los sistemas más grandes aquí estudiados fueron los de 6 átomos, se observa en cuanto a sus geometrías que son bidimensionales en fase gas hasta que la proporción entre oro y rodio es del 50 %, mientras que para los generados en la superficie las estructuras tridimensionales aparecen hasta Au_4Rh_2 . El estado basal de Rh_6 en ambos casos es un prisma trigonal y con 6 electrones desapareados, ganando 3.4eV de energía en el proceso de adsorción, esta cantidad es la mayor de todos los cúmulos aquí estudiados. De la misma forma $AuRh_5$ tiene la misma estructura de pirámide cuadrada capeada para el isómero de más baja energía, aunque en este caso el momento magnético es $2\mu_B$ mayor para el de fase gas sobre el minimizado depositado. El mínimo para Au_2Rh_4 es bastante diferente en fase gas y depositado incluso existen rompimiento de enlaces Rh-Rh con el objetivo de permitir la mayor cantidad de enlaces con la superficie, esto le brinda una energía de adsorción de 2.51eV, pero también una diferencia en momento magnético entre las dos estructuras de $4\mu_B$. La diferencia de estructuras entre el depositado y el de fase gas es muy interesante en el caso de Au_3Rh_3 ya que contrario a lo sucedido en los otros cúmulos donde pasaba de ser 3D en fase gas a 2D depositado, en este caso el cambio es inverso y creemos que se debe a que la estructura triangular que existe en fase gas reduce la posibilidad de interacción entre los rodios del cúmulo y la superficie. Este cambio provoca que la energía de adsorción sea de apenas 1.96eV la segunda más baja de los sistemas de 6 átomos y su multiplicidad pasa de un septeto a un triplete del cúmulo en fase gas al minimizado depositado.

Resultados

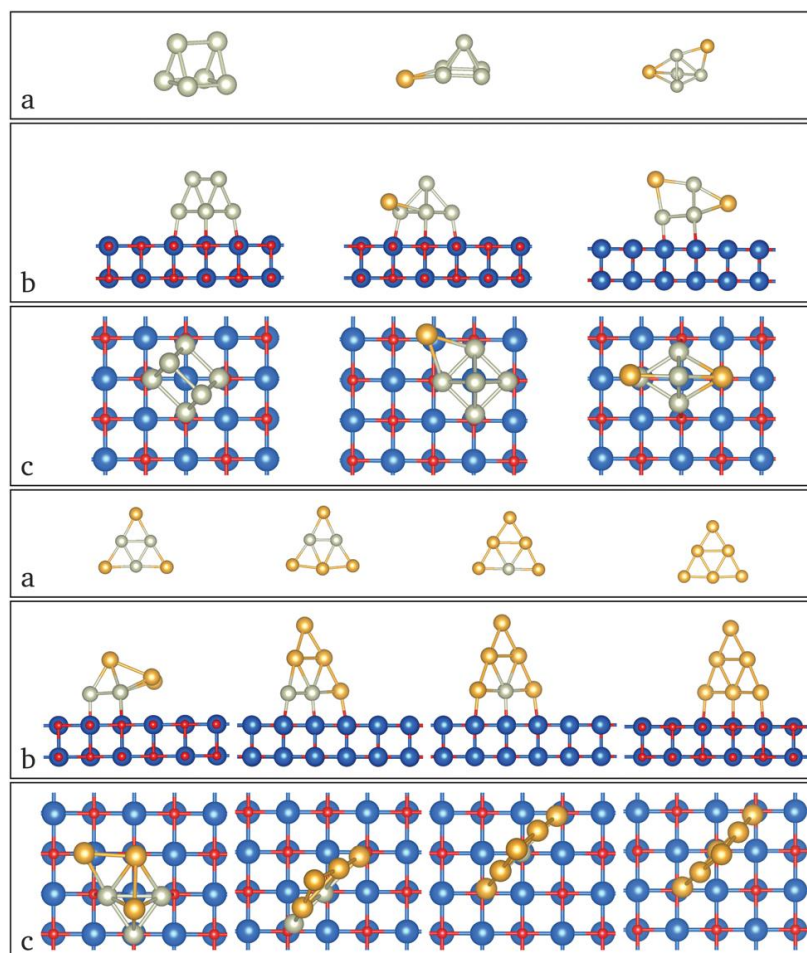


Figura 3.21 Estructura geométrica para (a) la fase gas de los cúmulos neutros $Au_{6-n}Rh_n$ ($n=1-6$) y las correspondientes vistas (b) frontales y (c) superiores de los cúmulos soportados y minimizados en la superficie de $MgO(100)$.

Los últimos 3 cúmulos (Au_4Rh_2 , Au_5Rh y Au_6) presentan estructuras triangulares similares tanto en fase gas como depositados en la superficie, en todos los casos los átomos de rodio se colocan en posiciones de alta coordinación. El único que sufre un pequeño cambio es Au_4Rh_2 el cual cambia la posición de los átomos de rodio promoviendo la interacción de estos con la superficie y también reduciendo la simetría del sistema. Las estructuras planas de los cúmulos se posan perpendicularmente a la superficie y la energía ganada por este proceso para cada cúmulo es de 2.05eV para Au_4Rh_2 , 1.97eV para Au_5Rh y 1,59eV para Au_6 . La diferencia más grande en energía entre los cúmulos en fase gas depositados y los minimizados en la superficie es máxima para los cúmulos que sufren los mayores cambios geométricos (Au_2Rh_4 con 0.43eV y Au_3Rh_3 con 0.38eV).

Resultados

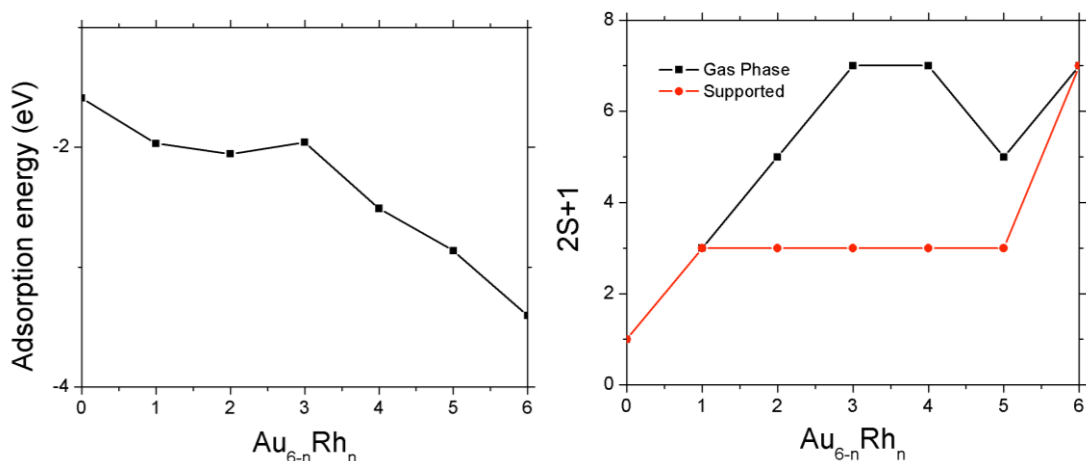


Figura 3.22 Energía de adsorción en eV para $Au_{6-n}Rh_n$ y multiplicidad ($2S+1$) para los cúmulos en fase gas y depositados de $Au_{6-n}Rh_n$

Finalmente respecto a la energía de exceso todos los valores de estos son positivos, lo cual nos permite decir que la probabilidad de obtener estos cúmulos es menor que los cúmulos puros, al menos desde el punto de vista energético, en este caso los menos viables para los cúmulos soportados son lo que tienen proporción 50/50 mientras para los de estado gas $AuRh_5$ tiene el valor más grande, mientras Au_5Rh casi es cero.

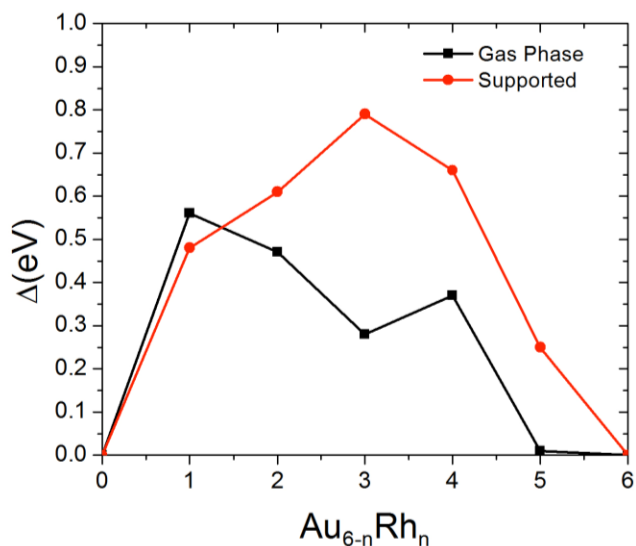


Figura 3.23 Energía de exceso de $Au_{6-n}Rh_n$ en fase gas (línea negra) y soportados en la superficie (línea roja)

3.3.1 Análisis de resultados

De los resultados aquí expuestos se puede observar que hay una tendencia de las estructuras a ser planas para la fase gas cuando la concentración de oro predomina (más grande que el 50%). En el caso de los cúmulos depositados existe la persistencia de cúmulos planos y la

Resultados

mayoría de las geometrías generan la mayor cantidad de enlaces entre los átomos de rodio del cúmulo y la superficie. En el caso de las estructuras planas depositadas también se observó que se colocan de manera perpendicular a la superficie de MgO, este efecto ya había sido encontrado para otros cúmulos de distintas composiciones en la misma superficie [49-55]. Otro resultado que es importante y que ya habíamos notado en una subsección anterior, pero ahora con otras concentraciones de rodio es que la introducción de rodio en los cúmulos de oro aumenta el momento magnético del sistema. Sin embargo, cuando los cúmulos se depositan en la superficie el momento magnético disminuye, esto se debe a que la deposición modifica la estructura y en muchos casos hubo una reducción de la simetría, lo cual rompe la degeneración de estados electrónicos cambiando la población de los orbitales. Por ejemplo, Au_4Rh_2 y Au_3Rh_3 muestran grandes diferencias geométricas entre el los cúmulos en fase gas y soportados, esto va acompañado por una disminución importante del momento magnético, mientras otros sistemas como Rh_6 , Au_5Rh , Rh_5 y Au_3Rh no sufren cambios y mantienen el momento magnético. La magnitud de la energía de adsorción es similar a la energía de enlace por átomo del cúmulo en la fase gas y esta energía de adsorción aumenta de manera monótona con la presencia de rodio salvo en aquellos casos donde existe un cambio drástico en la geometría del cúmulo tras la deposición como es el caso de Au_3Rh_3 y $AuRh_4$. Por otro lado, también se pudo observar que al depositar los cúmulos minimizados en fase gas, los cambios son mínimos, esto nos da un indicio de que estas estructuras también son mínimos al menos locales después de la deposición. Por último en base al estudio de la energía de exceso podemos concluir que los cúmulos mezclados no son más estables energéticamente hablando que aquellos cúmulos puros ya sean de oro o de rodio.

3.4 Resultados de Au_nRh_m ($n+m=6-10$)

Resultados

Como se demostró en estudios previos de Rh_n mostrados en el apéndice, el uso de un funcional híbrido para sistemas de mayor tamaño es necesario si queremos obtener resultados similares a los resultados experimentales, es por esto que el uso de PBE0 es indispensable en este trabajo donde tenemos tamaños entre 6 y 10 átomos y concentraciones muy altas de rodio [29]. Para tener una idea de que tan buena es la metodología empleada se estudiaron los cúmulos de oro y rodio puros, en el primer caso se encontraron las típicas estructuras planas y también se encontró que la multiplicidad de los isómeros de más baja energía es la más baja posible, esto concuerda con los resultados experimentales [92]. En el caso de los cúmulos de rodio tenemos estructuras no planas, sin embargo estas estructuras son diferentes a las obtenidas primeramente con PBE, las cuales tienen formas cúbica parecidas a las de iridio.

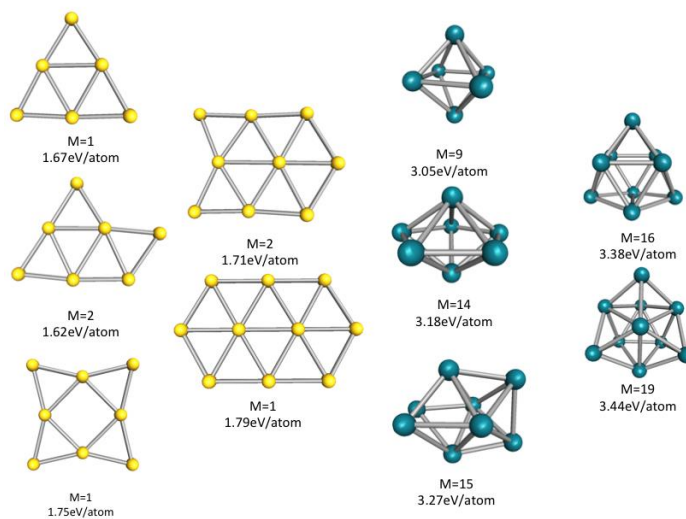


Figura 3.24 Estructuras de mínima energía para los cúmulos de Au_n y Rh_n

El hecho de que las estructuras obtenidas con PBE0 sean no-cúbicas es similar a los resultados obtenidos experimentalmente con técnicas de multiabsorción de fotones en el infra-rojo lejano [29]. Por otro lado el momento magnético aumenta de manera casi monótona, lo cual es esperado para este tamaño de cúmulos de rodio. Con este conjunto de resultados podemos asegurar que la metodología de re-evaluar el reservorio final de PBE con el funcional PBE0 es válida para nuestro estudio.

3.4.1 Sistemas de 6 átomos

Resultados

En el caso de los cúmulos con 6 átomos, los isómeros de más baja energía para los cúmulos con mayor concentración de oro (Au_5Rh y Au_4Rh_2) son triángulos planos, debido a la bien conocida contribución de la hibridación s-d del oro para formar este tipo de estructuras planas. Por otro lado los cúmulos con mayor concentración de rodio (Au_2Rh_4 y AuRh_5) son estructuras tridimensionales. El caso de Au_3Rh_3 es de especial interés ya que la estructura de más baja energía es un triángulo distorsionado, en este caso también se probó la estructura plana, la cual estuvo 0.21 eV arriba en energía. Los segundos isómeros en energía se encuentran lejos en todos los cúmulos de este tamaño ($\Delta E > 0.2\text{eV}$). La energía de enlace por átomo aumenta conforme la proporción de rodio aumenta, de la misma forma que el momento magnético del sistema. Este último comportamiento está relacionado con los electrones de los orbitales d del rodio que permanecen semivacíos. En casi todos los casos estudiados la energía de exceso es positiva salvo en el caso de Au_3Rh_3 donde el valor es de -0.08eV , esto nos muestra que los cúmulos puros tanto de oro como de rodio están energéticamente favorecidos, esto se debe a que tanto el Au_6 triangular como el Rh_6 octaédrico cuentan con una cantidad de electrones que corresponde a un número mágico.

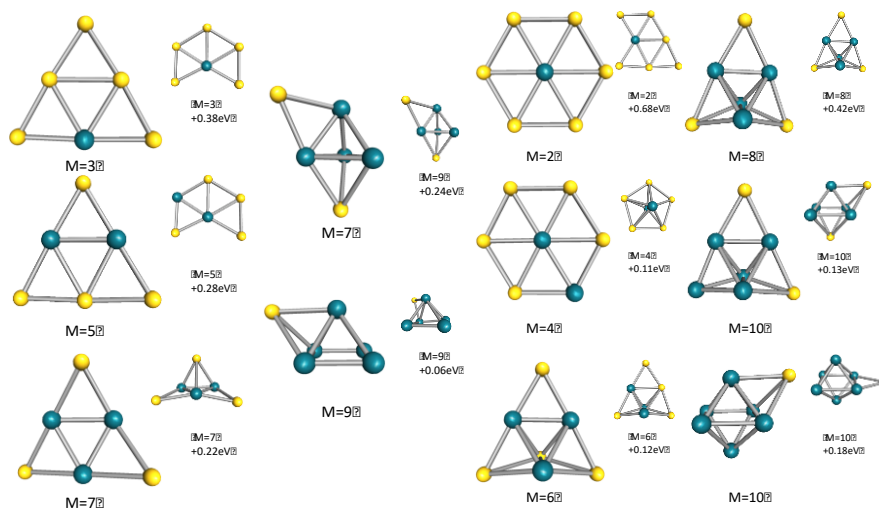


Figura 3.25 Primera y segunda estructura geométrica de más baja energía para los cúmulos de $\text{Au}_{6-n}\text{Rh}_n$ y $\text{Au}_{7-n}\text{Rh}_n$ en fase gas con la multiplicidad ($M=2S+1$) y diferencia de energía del segundo al primer isómero en electrón-volts.

3.4.2 Sistemas de 7 átomos

Resultados

Los 2 sistemas con más alta concentración de oro (Au_6Rh y Au_5Rh_2) tienen estructuras planas para los isómeros de más baja energía, la diferencia de energía entre estas estructuras y las más cercanas tridimensionales son de 0.76 y 0.13 eV respectivamente. Las estructuras de más baja energía para Au_4Rh_3 , Au_3Rh_4 y Au_2Rh_5 son parecidas y tienen al menos una simetría de espejo. Finalmente el cúmulo de AuRh_6 forma un octaedro formado por átomos de rodio con un oro en una de sus caras. Tres sistemas tienen un isómero a menos de 0.15eV del isómero de más baja energía. De igual manera que los cúmulos de 6 átomos, la multiplicidad aumenta casi de manera monótona desde $M=2$ hasta $M=10$ conforme aumenta la concentración de rodio en el sistema. Los sistemas mezclados se ven favorecidos energéticamente ya que 6 sistemas muestran un exceso de energía negativa. La energía de fragmentación para el rodio es de 3.3-4.3eV que es mucho mayor que para el oro (1.3-2.9eV).

3.4.3 Sistemas de 8 átomos

Para estos sistemas solo Au_7Rh muestra una estructura plana para el isómero de más baja energía, se observa la disminución de isómeros de más baja energía planos conforme el cúmulo crece. Incluso la diferencia entre la estructura plana y no-plana es de 0.15eV para Au_7Rh . Para Au_6Rh_2 , Au_5Rh_3 y Au_4Rh_4 tenemos estructuras tridimensionales similares, con los átomos de rodio localizados en posiciones centrales. La diferencia entre la estructura plana de más baja energía y la estructura tridimensional es de apenas 0.04eV. En el caso de las estructuras que contienen de 3 a 6 átomos de rodio se observa la formación de estructuras internas de rodio, similares a las de rodio puro y los átomos de oro se colocan rodeando esta estructura. En este caso solo se observan cuatro estructuras con energía de exceso negativa, esto muestra una menor capacidad de formar cúmulos mezclados que los cúmulos de 7 átomos, esto es debido a la alta estabilidad de Au_8 y Rh_8 , los cuales contienen una cantidad de electrones llamado número mágico. De la misma manera que en cúmulos de menor tamaño el momento magnético aumenta casi de manera monótona con el aumento en la proporción de rodio presente en el cúmulo.

Resultados

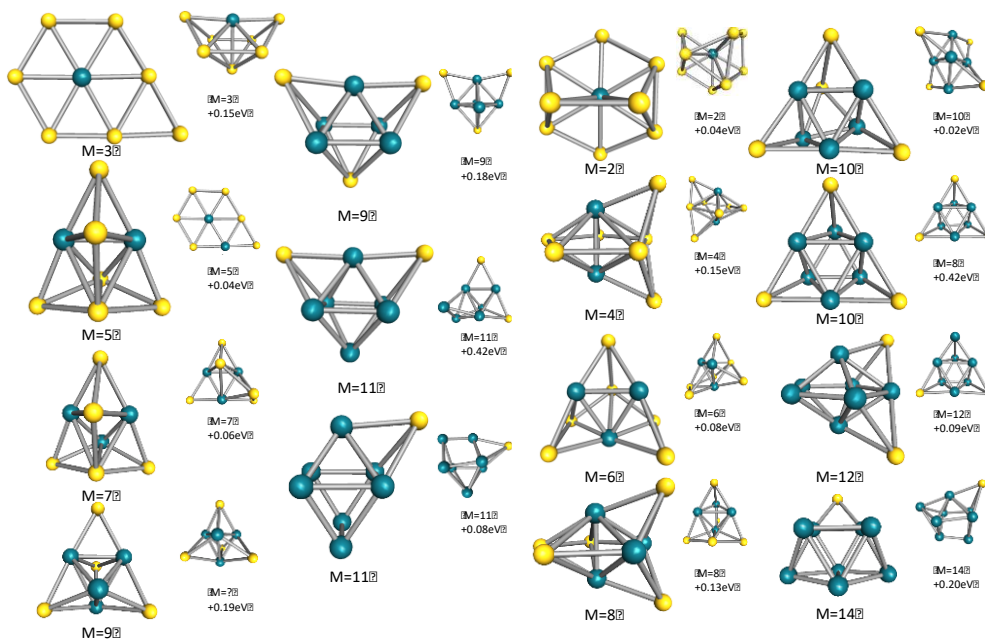


Figura 3.26 Primera y segunda estructura geométrica de más baja energía para los cúmulos de $Au_{8-n}Rh_n$ y $Au_{9-n}Rh_n$ en fase gas con la multiplicidad ($M=2S+1$) y diferencia de energía del segundo al primer isómero en electrón-volts.

3.4.4 Sistemas de 9 átomos

Para los sistemas de 9 átomos encontramos varios cúmulos para los cuales existen isómeros por debajo de la energía térmica a temperatura ambiente del isómero de más baja energía ($\Delta E > k_B T$), esto podría generar que en un experimento varios isómeros estuvieran presentes dentro de la muestra a analizar. En cuanto a su forma geométrica, se encontró que todos los sistemas de este tamaño son tridimensionales, incluso el isómero 3D más cercano de Au_8Rh se encuentra 0.2eV por encima de la energía del mínimo bi-dimensional. Tres cúmulos (Au_7Rh_2 , Au_5Rh_4 y Au_2Rh_7) muestran una estructura similar con un bipirámide pentagonal como estructura interna, esto es diferente a todos los casos aquí estudiados ya que no se encuentran en una región similar de concentración como en los otros casos (\dots , $Au_{n+1}Rh_{m-1}$, Au_nRh_m , $Au_{n-1}Rh_{m+1}$, \dots). Por otro lado para estructuras con mayor concentración de rodio observamos una estructura interna de los átomos de rodio, este comportamiento es similar a los sistemas con 8 átomos. Todas las estructuras obtenidas tienen pocos elementos de simetría ya que al ser diferentes las distancias interatómicas de Au-Au, Au-Rh y Rh-Rh las estructuras se encuentran distorsionadas. En este caso casi todos los sistemas muestran ser más favorables energéticamente que Au_9 y Rh_9 , sólo un cúmulo muestra una energía de

Resultados

exceso positivo. Predecir el tamaño donde todos los cúmulos de oro-rodio tienen una energía de exceso negativa podría ser útil para explotar las propiedades de los cúmulos mezclados.

3.4.5 Sistemas de 10 átomos

En este último caso de estudio, solo Au_9Rh tiene como mínimo geométrico una estructura plana. Al realizar el análisis de cargas se encontró que en la estructura plana existe una transferencia de carga del átomo de rodio a los átomos de oro de $0.09e$, mientras que en la primera estructura tridimensional se observa el caso contrario ya que existe una transferencia de $1.22e$ en la otra dirección. Esto se podría deber a que en el caso tridimensional los orbitales de rodio contribuyen de manera más importante en los orbitales moleculares ocupados. Esta tendencia se mantiene para los isómeros de Au_8Rh_2 donde el cúmulo tridimensional muestra una transferencia de carga de losoros a los rodios de $0.54e$, mientras el isómero 2D tiene un valor de $-0.12e$, en este caso la estructura de mínima energía es no-plana. Au_6Rh_4 muestra una estructura similar a un tetraedro distorsionado, esta distorsión genera que uno de los átomos de rodio se coloque en un lugar de alta coordinación. Conforme aumenta la concentración de rodio, encontramos tres sistemas (Au_5Rh_5 , Au_4Rh_6 y Au_3Rh_7) que tienen como mínimo global una estructura tetraédrica ligeramente distorsionada debido a las diferentes distancias de enlace. En estos cúmulos se observa una transferencia de carga de la estructura interior de rodio hacia los átomos aislados de oro, esto es debido a la mayor electronegatividad de estos últimos. Finalmente los dos cúmulos con mayor concentración de rodio (Au_2Rh_8 y AuRh_9) también forman también estructuras internas de rodio, sin embargo estas estructuras internas no son parecidas a las de rodio puro. Se pudo observar que en todos los sistemas de 10 átomos existen varios isómeros muy cercanos en energía respecto al mínimo global, esto se puede deber a que el aumento del tamaño del sistema aumenta en gran medida las configuraciones geométricas posibles. Tanto la energía de enlace por átomo como la multiplicidad aumenta conforme la concentración de rodio aumenta siendo Au_2Rh_8 y AuRh_9 los sistemas con la mayor cantidad de electrones desapareados de todos los sistemas mezclados estudiados en este trabajo. En este caso todos los sistemas presentan un exceso de energía negativa aun cuando la cantidad de átomos es par y esto le brinda una estabilidad mayor a los cúmulos puros.

Resultados

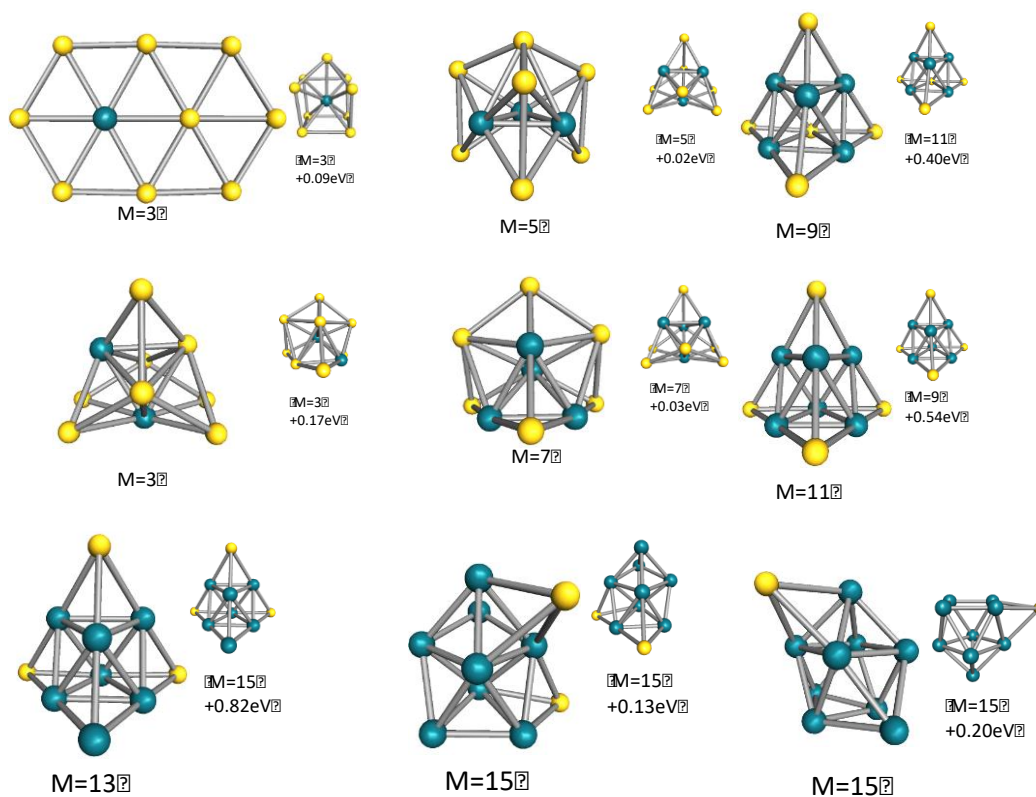


Figura 3.27 Primera y segunda estructura geométrica de más baja energía para los cúmulos de $Au_{8-n}Rh_n$ y $Au_{9-n}Rh_n$ en fase gas con la multiplicidad ($M=2S+1$) y diferencia de energía del segundo al primer isómero en electrón-volts.

3.4.6 Análisis de resultados

Se observó que el aumento en el tamaño de los cúmulos de Au-Rh genera estructuras tridimensionales para los isómeros de más baja energía, incluso para los sistemas con 9 átomos no se encuentran cúmulos planos como mínimo global sin importar la concentración de oro. El estudio de cargas electrónicas explica porque estas transiciones ocurren antes con la introducción de rodio en el sistema, en cúmulos como Au_3Rh_3 se observa como el carácter d del enlace se reduce del cúmulo cuando existe la transformación del 2D al 3D.

Resultados

Cúmulo	Transferencia de carga (e^-)	
	2D	3D
Au ₆ Rh ₂	-0.14	-0.41
Au ₇ Rh	0.06	-0.03
Au ₇ Rh ₂	0.14	-0.16
Au ₈ Rh	0.49	0.14
Au ₈ Rh ₂	0.54	0.12
Au ₉ Rh	1.22	-0.09

Tabla 3.8 Transferencia de carga de los átomos de rodio a oro (signo positivo significa transferencia electrónica del rodio a oro y signo negativo transferencia de oro a rodio)

Los sistemas de 8, 9 y 10 átomos con baja concentración de rodio (1 a 2 átomos) muestran como las estructuras 3D tienen una transferencia electrónica de los átomos de oro a los de rodio debido a la mayor contribución de los orbitales de rodio en los orbitales del cúmulo, mientras en el caso de los cúmulos bidimensionales ocurre la transferencia en dirección contraria debido a la minimización más estricta que ocurre en los orbitales del átomo de rodio, esto aunado a que los átomos de rodio ocupan una posición central genera que la forma de los orbitales de rodio modifiquen en gran medida la cantidad de átomos donde se genera la transición 2D-3D. Las estructuras geométricas de los cúmulos con mayor concentración de átomos de oro son similares a las que tienen los cúmulos de oro puro del mismo tamaño como se puede observar en la siguiente figura.

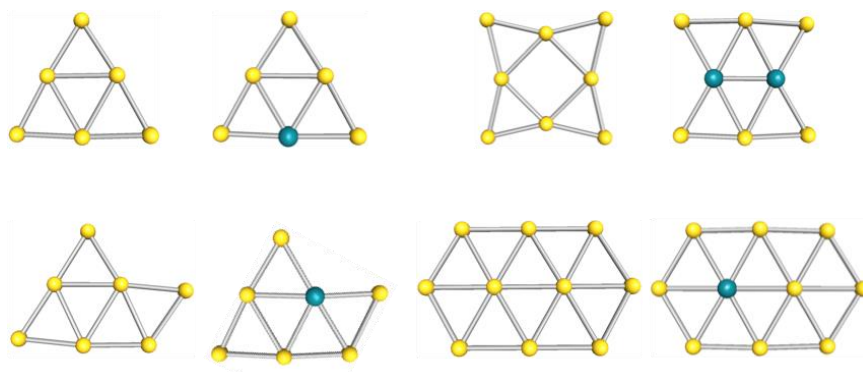


Figura 3.28 Estructura geométrica de cúmulos con baja concentración de rodio

Por otro lado los cúmulos con mayor concentración de rodio forman estructuras internas de rodio similares a las de rodio puro con átomos de oro rodeando esta estructura central, esto se muestra en la siguiente figura.

Resultados

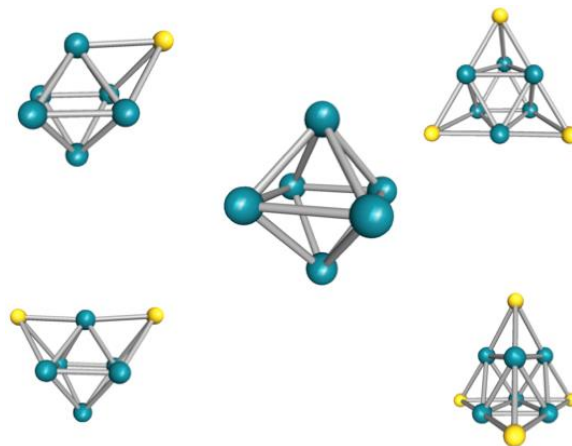


Figura 3.29 Estructura geométrica de cúmulos con baja concentración de oro

La forma en la que se comporta la estabilidad de los cúmulos mezclados comparado con los cúmulos puros se puede dividir en dos partes una para los cúmulos con un número de átomos par y la segunda para los cúmulos con número de átomos impar. Primero para los cúmulos con 6, 8 y 10 átomos se puede observar que la cantidad de cúmulos con energía de exceso positiva son 4, 3 y 0 respectivamente. Por otro lado, los cúmulos con un número impar de átomos muestran ganancia energética para los cúmulos mezclados. Esto se debe a que los cúmulos puros con número par de átomos presentan gran estabilidad. Los cúmulos de 10 átomos Au_5Rh_5 , Au_4Rh_6 y Au_3Rh_7 tienen el mayor valor de energía de exceso y comparten la misma estructura, esto es interesante ya que se forma una nueva estructura de gran estabilidad que no existe en los cúmulos Au_{10} y Rh_{10} .

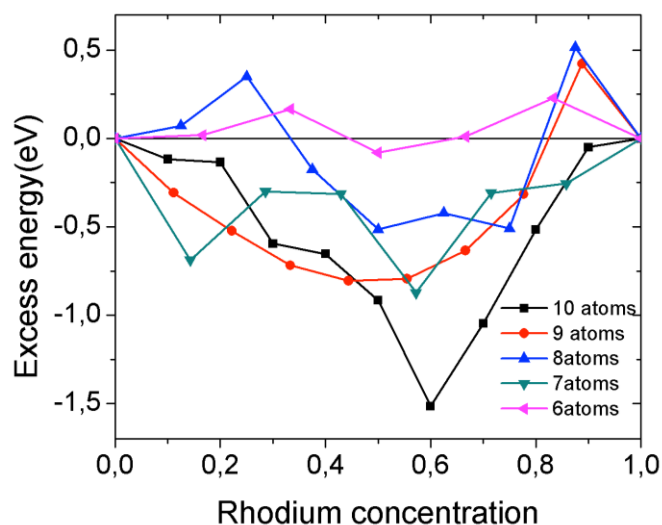


Figura 3.30 Gráfica de exceso de energía en electrón-volts respecto a la concentración de rodio para $Au_{N,n}Rh_n$ (con $N=6-10$)

Resultados

En todos los sistemas se observa que la concentración donde los cúmulos mezclados están más favorecidos energéticamente es alrededor de Au/Rh=50%/50%. Cuando esta proporción está presente también se observan la mayor cantidad de isómeros más cercanos en energía al mínimo global. En el caso de la multiplicidad y de la energía de enlace por átomo se puede observar que aumentan con el aumento de la concentración de rodio, el primer aumento es debido a la diferencia en energía de enlace que se comporta de la siguiente manera: $E_c(\text{Rh-Rh}) > E_c(\text{Au-Rh}) > E_c(\text{Au-Au})$, mientras el aumento en el valor de la multiplicidad está relacionado con la presencia de propiedades magnéticas presentes en cúmulos menores a 20 átomos de rodio.

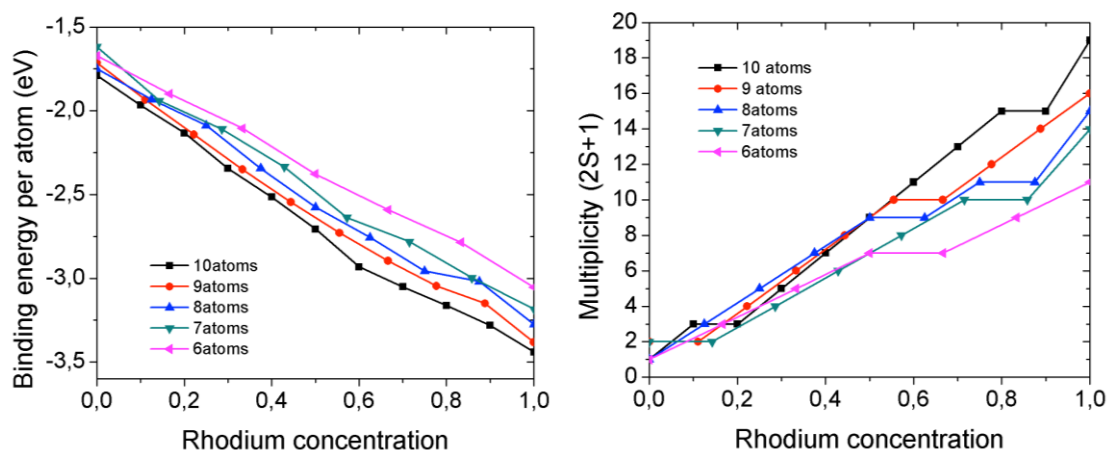


Figura 3.31 Graficas de energía de enlace por átomos en electrón-volts y multiplicidad $(2S+1)$ del sistema respecto a la concentración de rodio para $\text{Au}_{N-n}\text{Rh}_n$ (con $N=6-10$)

El uso del algoritmo genético MEGA nos permitió dos cosas, la primera fue que pudimos explorar varios puntos que pudieran parecer distantes en la sabana $3N$ dimensional de energía potencial y que se podrían haber perdido por algún otro método de búsqueda y la segunda razón es que la nueva implementación mantiene la diversidad dentro del reservorio permitiéndonos minimizar con una nueva aproximación (en nuestro caso un nuevo funcional: PBE0) y encontrar el nuevo mínimo solo estudiando el reservorio final de la primera aproximación. Este último punto pudo ser corroborado al estudiar los cúmulos puros de oro y principalmente de rodio que presenta cambios significativos cuando son estudiados con distintos funcionales [93-97].

4. Conclusiones

4.1 Conclusiones (Au-Rh)

Realizamos un estudio exhaustivo acerca de las posibles configuraciones posibles para los cúmulos de Au_mRh_n ($m=1-7$, $n=1-2$) y se pudieron comparar algunos de estos cúmulos con resultados experimentales que no habían sido publicados anteriormente y que ayudo a validar la metodología empleada en este estudio para encontrar los isómeros de más baja energía. Se calcularon las energías verticales de disociación, afinidades electrónicas, energías de enlace, energías de fragmentación así como las brechas energéticas de los cúmulos de más baja energía. La estabilidad y la dependencia de esta con el tamaño del cumulo también fue analizada y se encontró que existe una mayor estabilidad para aquellos cúmulos que contienen un numero par de átomos. Por otro lado podemos decir que la planaridad de los sistemas presente para los cúmulos de oro puro se ve drásticamente modificada por la presencia de 1 o 2 átomos de rodio ya que esta desaparece mucho antes (7 átomos de oro) en el caso de los cúmulos con un rodio y en los cúmulos con 2 rodios solo 2 cúmulos son planos. Otro resultado muy interesante es que el momento magnético se mantiene en casi todos los sistemas sin importar la concentración de oro. Finalmente debemos hacer notar que el estudio combinado de una técnica experimental como lo es el espectro foto-electrónico y el cálculo de estructuras vía teoría funcionales de la densidad es relativamente nuevo para sistemas binarios, especialmente para sistemas con oro y rodio. En estudios posteriores se han desarrollado estudios para cúmulos más grandes de AuRh con el uso del algoritmo genético encontrando resultados muy interesantes como la generación de estructuras tipo “core-shell”, sin embargo a la fecha de la escritura de esta tesis esos resultados aún no se encontraban publicados.

4.2 Conclusiones (AuRhO₂)

En esta sección realizamos un trabajo sistemático e exhaustivo desarrollando y utilizando algunas de nuestras propias herramientas tanto para encontrar el mejor sitio de enlace para la molécula de O₂ como su camino en la superficie de energía para el proceso de disociación. Podemos concluir que la introducción de un dopante (átomo de rodio) a los cúmulos de oro aumenta la capacidad de estos para disociar O₂. Los cúmulos cargados negativamente presentaron las barreras más bajas entre todos los sistemas, sin embargo no encontramos un comportamiento respecto al tamaño como si es visto en los cúmulos de oro puro [88]. Por

Conclusiones

otro lado los cúmulos cargados positivamente y neutros enlazan fuertemente a la molécula de oxígeno, sin embargo la interacción es más débil y la eficiencia para disociar la molécula es menor. Con esto y con el análisis de cargas que nos muestra que hay un exceso de carga en el átomo de rodio, podemos ver que el mecanismo de disociación requiere la transferencia de carga del cumulo a la molécula de O₂. Una última cosa importante que se debe hacer notar es que para el cumulo más grande (5 átomos) se empiezan a formar enlaces entre los átomos de oxígeno y los átomos de oro, no se sabe si esto es una tendencia ya que no se hicieron cúmulos más grandes. Finalmente se pudo observar que la forma en la que los picos en los espectros infrarrojos se colocan revelan la forma en la que molécula de oxígeno esta adsorbida (molecular o disociada).

4.3 Conclusiones (AuRh:MgO)

Al comparar los resultados entre los cúmulos minimizados en la superficie y los cúmulos minimizados en fase gas y depositados encontramos resultados muy diferentes en tanto a su geometría con su energía y su momento magnético, esto es una razón por la que concluimos que el uso de el algoritmo genético en los cúmulos soportados es muy importante ya que dependiendo la forma en la que el cumulo se genere en la superficie se obtendrán distintos cúmulos y uno de los más probables por adhesión átomo por átomo será el mínimo en la superficie y no solo el del estado gas depositado. En muchos casos las estructuras en estado gas depositadas y las generadas en la superficie no están tan alejadas energéticamente hablando sin embargo no podemos decir que con la energía térmica se pueda llegar de una a otra ya que esto requiere analizar la barrera que separa a ambas. El efecto que muestra que los cúmulos se posan de manera perpendicular a la superficie es muy importante ya que esto maximiza el área disponible del cumulo y podría ser útil para cuestiones como adsorción de ciertas moléculas o catálisis. Finalmente se puede observar que aunque el rompimiento de simetría genera la disminución del momento magnético al ser depositados se mantiene una pequeña parte de este, lo cual podría ser útil para distintas aplicaciones. En estudios posteriores se desarrollaron cálculos con distintas combinaciones de metales como oro y plata también depositándolos en superficies de óxido de magnesio pero removiendo un átomo de oxígeno para generar un punto de anclaje para el cumulo ya que algunos estudios sugieren que la ausencia de este provoca que los cúmulos se propaguen y formen partículas más grandes, siguiendo el tenor del segundo estudio y combinándolo con este adsorbimos

Conclusiones

moléculas de oxígeno y vimos cómo se modificaba el enlace O-O con la presencia de la superficie. De igual manera este estudio no fue incluido en esta tesis ya que al final de la escritura de la misma el estudio no estaba publicado.

4.4 Conclusiones (Au_nRh_m con $n+m=6-10$)

De este estudio se puede concluir que existe la aparición de nuevas estructuras de alta estabilidad que son diferentes a los cúmulos de oro y rodio puros, ejemplo de esto es el tetraedro generado para los cúmulos de 10 átomos. Esto es debido a la aparición de sistemas “core-shell” y que se ha estudiado para sistemas de mayor tamaño, en nuestro caso los átomos de rodio forman una estructura central y son rodeados por átomos de oro. Un punto que es importante notar, fue la capacidad que nos dio MEGA para encontrar la transición 2D-3D para distintas concentraciones de rodio y basado en estos ejemplos poder explicar la razón de esta transformación. Otro punto de interés fue encontrar como el tamaño y la concentración en los cúmulos bimetalicos modifica su capacidad para formar sistemas mezclados. Todos estos puntos muestran la importancia del algoritmo genético para encontrar los mínimos en sistemas mono y bimetalicos.

4.5 Conclusiones generales

En el primer estudio se pudieron hacer comparaciones teórico-experimentales para distintos tamaños de cúmulos, esto es muy importante ya que tanto nos permitió validar nuestra metodología como nos permitió explicar los primeros picos presentes en los resultados experimentales. En el caso de la adsorción de O_2 por parte de los cúmulos de oro dopados por rodio, este estudio nos permitió profundizar en la teoría de búsqueda de estados de transición y desarrollar nuestra propia metodología para encontrar caminos de mínima energía entre dos estados estables. También encontramos que los cúmulos bimetalicos reducen la barrera energética respecto a los cúmulos de oro puro.

El tercer estudio nos permitió colaborar con un grupo de renombre internacional y explorar nuevos métodos de búsqueda de mínimos locales como es el método de algoritmo genético, así como comenzar el estudio de cúmulos en superficie que era hasta ese punto un tema inexplorado por el grupo.

El último estudio nos permitió mostrar la fiabilidad del algoritmo genético para sistemas bimetalicos de mayor tamaño y con ello dar una visión más completa del comportamiento estructural y energético de estos sistemas.

Conclusiones

De estos estudios se han desprendido algunos otros trabajos que también emplean el algoritmo genético, adsorción de cúmulos en superficies y adsorción de distintas moléculas como O₂, CO y NO.

Apéndice

Resultados previos de Rh_n

Para este trabajo se realizó una comparación entre resultados experimentales y teóricos de Rh_n ($n=1-9$) de la energía vertical de disociación (VDE) como de la energía adiabática de disociación (ADE), y esto dio como resultado la obtención de los mínimos geométricos para los cúmulos aniónicos y neutros. El primer caso es el de Rh para el cual encontramos un valor de la energía vertical de disociación de 1.2eV, recordemos que en este caso no existe la energía adiabática ya que no existe reordenamiento geométrico. En la figura A.1 se muestran los distintos espectros fotoelectrónicos de los distintos cúmulos. Las geometrías de los cúmulos neutros y los cúmulos aniónicos se encuentran en las figuras A.2 y A.3 respectivamente, en algunos casos se muestra 2 geometrías ya que la diferencia en energía fue demasiado pequeña. El espectro fotoelectrónico es de gran importancia ya que si los resultados obtenidos de manera teórica son iguales a los experimentales se puede decir que tanto la geometría como la multiplicidad están bien definidos por los cálculos teóricos ya que distintas geometrías con distintas multiplicidades dan distintos valores tanto de ADE como de VDE. Tanto la geometría como la multiplicidad de los isómeros de mínima energía para Rh_n han sido objeto de debate en los últimos años.

Cúmulo	Estructura	Experimental		Calculado	
		ADE	VDE	ADE	VDE
Rh			1.10		1.20
Rh ₂	Dímero	1.50	1.65	1.64	1.65
Rh ₃	Triángulo isósceles	1.0	1.2	1.16	1.27
Rh ₄	Rombo deformado	0.7	0.9	1.02	1.12
Rh ₅	Bipirámide triangular	1.4	1.47	1.32	1.59
Rh ₅	Pirámide cuadrada	1.4	1.47	1.40	1.51
Rh ₆	Octágono	1.4	1.5	1.44	1.46
Rh ₇	Bipirámide pentagonal	2.1	2.2	2.33	2.74
Rh ₇	Prisma capeado	2.1	2.2	2.07	2.10
Rh ₈	Octaedro bi-capeado	2.1	2.3	2.17	2.20
Rh ₈	Prisma capeado	2.1	2.3	2.11	2.13
Rh ₉	Anti-prisma capeado	2.2	2.4	2.41	2.42

Tabla A.1 Resultados experimentales y teóricos para la energía adiabática de disociación (ADE) y la energía vertical de disociación (VDE).

Apéndice

El primer caso, Rh_3 tanto anión como neutro encontramos que el mínimo es un triángulo isósceles con multiplicidades 6 y 5 respectivamente, al comparar la ADE de 1.16eV y la VDE de 1.27eV encontramos que los valores son cercanos a los experimentales (1.0 y 1.2 respectivamente). Para Rh_4 neutro, varias estructuras son propuestas como mínimo, nosotros encontramos que la estructura de mínima energía es un rombo deformado con una multiplicidad de 7, el tetraedro ligeramente deformado estuvo a tan solo 0.02eV del mínimo global. Los resultados para la ADE y la VDE son 1.0 y 1.1 respectivamente, mientras los resultados experimentales dieron como resultado 1.0 para la ADE y 1.2 para la VDE. Sin embargo existe un pico previo en 0.8eV el cual no fue posible explicar con las estructuras obtenidas.

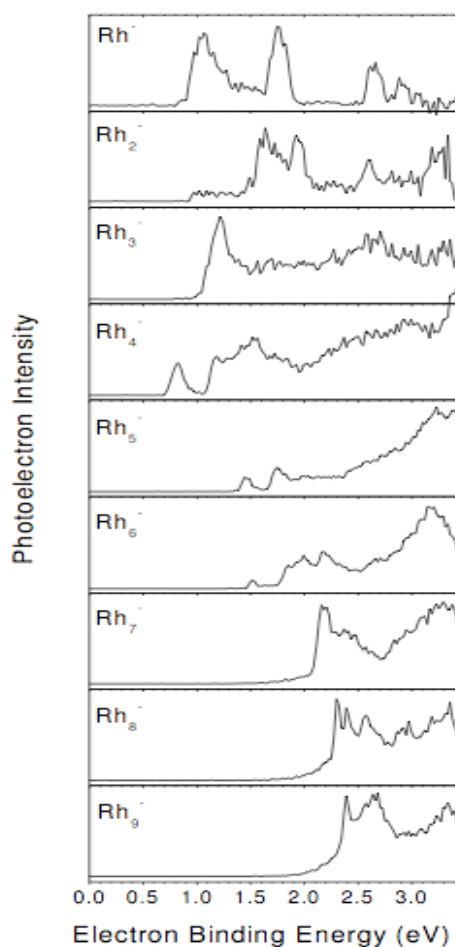


Figura A.1 Espectros foto-electrónicos para los cúmulos de Rh_n^-

Apéndice

Para el cúmulo de Rh₅ neutro obtuvimos como mínimo global una bipirámide triangular con M=8, mientras el segundo isómero fue una pirámide cuadrada con M=6 que está a tan sólo 0.06eV. Esto concuerda con la mayoría de los estudios previos [23,26,98,99]. Para el caso del cúmulo anión tenemos que la pirámide cuadrada con M=7 está 0.12eV por debajo de la bipirámide triangular. Los resultados teóricos para la ADE y la VDE son 1.40 y 1.47 eV respectivamente, mientras los resultados experimentales son de 1.32 y 1.59eV, ambos resultados están en concordancia. Tanto el neutro como el anión de Rh₆ tienen como mínimo global un octaedro en el caso del neutro M=7 y del anión M=8. Estudios previos han encontrado el mismo octaedro pero con diferente multiplicidad [98,100] y otros un prisma triangular con M=7 [27]. Los estudios experimentales de infra-rojo lejano para el cúmulo catiónico Rh₆⁺, en este estudio también analizamos el cúmulo cargado positivamente y obtuvimos buena concordancia con este estudio sin embargo la multiplicidad fue un poco diferente ya que obtuvimos M=10, mientras el resultado teórico-experimental obtuvo M=8, esto se puede deber a que se usó un funcional diferente (PBE0) que introduce un 25% de energía de intercambio de Hartree-Fock, mientras el funcional que nosotros empleamos (B3LYP) solo un 20% del mismo.

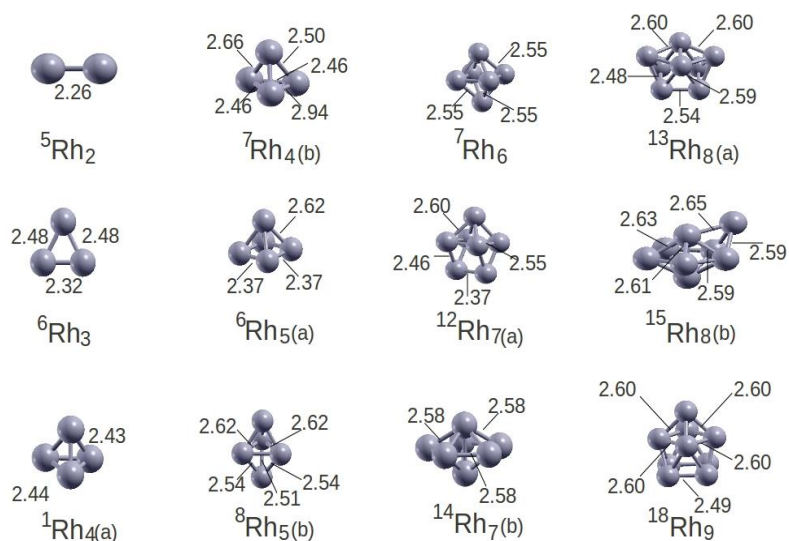


Figura A.2 Estructuras geométricas de los cúmulos neutros Rh_n junto con su multiplicidad en superíndice y las distancias en Armstrong.

Apéndice

En el caso de Rh_7 encontramos como mínimo una bipirámide pentagonal con $M=14$, este resultado está en concordancia con casi todos los estudios previos [29,98,100,101] salvo con [27] quienes encontraron un prisma capeado con multiplicidad 12 como mínimo. El valor que encontramos para la ADE es de 2.33eV y para la VDE de 2.74, estos resultados son diferentes a los obtenidos experimentalmente que son de 2.1 para la ADE y 2.2 para la VDE, sin embargo esto concuerda con la segunda geometría más baja que es el prisma capeado con $M=12$ que tan sólo está a 0.2 eV del mínimo global y que tiene unos valores para la ADE y VDE de 2.07 y 2.10 eV respectivamente. Por otro lado al comparar el catión obtenido en el estudio teórico experimental de espectro de infrarrojo lejano, podemos ver que nuestra geometría obtenida es la misma que la obtenida por ellos (bipirámide pentagonal), de nuevo existe una pequeña discrepancia en cuanto al número de electrones desapareados obtenida por ellos y los que encontramos en este trabajo.

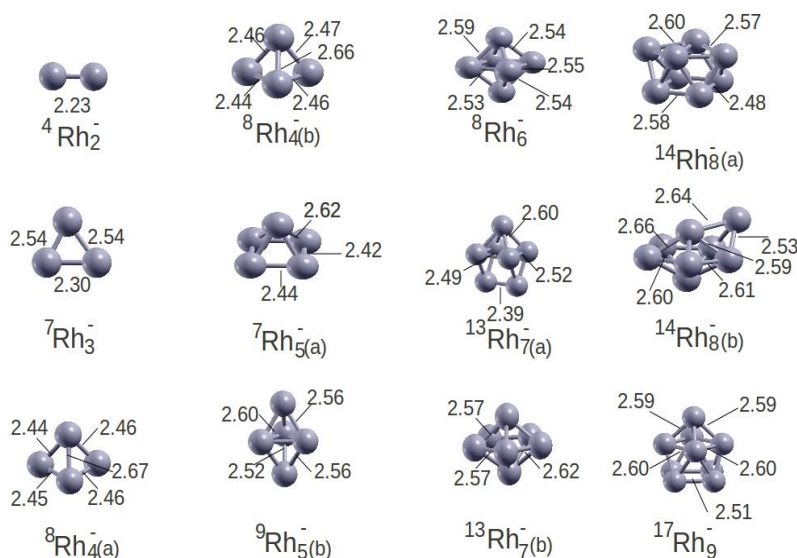


Figura A.3 Estructuras geométricas de los cúmulos aniónicos Rh_n junto con su multiplicidad en superíndice y las distancias en Armstrong.

El caso del cúmulo de Rh_8 fue muy importante en este estudio y también para estudios que vinieron posteriormente ya que con el uso del funcional híbrido como en este caso B3LYP se obtuvo una estructura de octaedro bi-capeado, esta estructura se encuentra en concordancia con estudios previos que usaron funcionales híbridos tales como [28,29] así como con el

Apéndice

trabajo previo teórico experimental de Fielicke para el cúmulo catiónico. Por otro lado, existen otro grupo de resultados teóricos que proponen como estructura de mínima energía un cubo, sin embargo al analizar la estructura cúbica con nuestra aproximación encontramos que el cubo se encontraba 0.61eV arriba que nuestro mínimo. En el caso de los resultados experimentales de ADE y VDE se obtuvieron 2.1 y 2.3 eV respectivamente, estos resultados son parecidos a los obtenidos teóricamente que fueron de 2.07 y 2.10 eV respectivamente.

Cúmulo	Estructura	Energía de enlace/ átomo	2S+1		H-L (GAP)	
			Neutral	Anión	Neutral	Anión
Rh ₂	Dímero	0.8	5	4	1.38	1.34
Rh ₃	Triángulo isósceles	1.38	6	5	2.26	1.42
Rh ₄	Rombo deformado	1.72	7	8	2.15	0.91
Rh ₄	Tetraedro	1.71	7	6	2.59	1.01
Rh ₅	Bipirámide triangular	1.82	8	9	1.30	1.36
Rh ₅	Pirámide cuadrada	1.85	6	7	1.81	1.10
Rh ₆	Octaedro	2.05	7	8	1.67	0.78
Rh ₇	Bipirámide pentagonal	2.13	14	13	1.51	1.49
Rh ₇	Prisma capeado	2.09	12	13	1.04	0.99
Rh ₈	Octaedro bi-capeado	2.24	13	14	1.40	0.84
Rh ₈	Prisma capeado	2.21	13	14	1.11	1.84
Rh ₉	Anti-prisma capeado	2.39	18	17	1.47	1.74

Tabla A.2 Resultados teóricos para la energía de enlace por átomo, la multiplicidad para los cúmulos neutros y aniones y la energía de la brecha prohibida para los cúmulos neutros y aniones.

Para Rh₉⁻ se obtuvo un anti-prisma cuadrado capeado (o trigonal capeada) con multiplicidad M=17, mientras en el caso del cúmulo neutro tenemos la misma estructura con M=18. Por último para el cúmulo catiónico obtuvimos el mismo cúmulo con M=15, seguido de esto se calculó el espectro infrarrojo y al compararlo con los resultados experimentales de infrarrojo lejano se observó una muy buena concordancia. Existen resultados previos que proponen un cubo capeado con multiplicidad M=12, sin embargo tanto en el análisis teórico experimental como en este estudio se encontró que esa estructura estaba muy arriba en energía (1.24eV en el presente trabajo) y que el espectro de infrarrojo simulado no coincidía con el experimental.

Apéndice

El resultado obtenido para la VDE 2.42 eV concuerda con los resultado experimentales (2.4eV), por otro lado el resultado de la ADE es de 2.41eV.

Bibliografía

- [1] P. Jena, S. N. Khana, B. K. Rao, *Physics and Chemistry of Finite Systems: From Clusters to Crystals* Editorial Kluwer Academia Publishers, Holanda (1992)
- [2] R. S. Berry, *Eur. Phys. J. D* 43, 5 (2007)
- [3] M. P. Johansson, I. Warnke, A. Le, F. Furche, *J. Phys. Chem. C* 118, 29370 (2014).
- [4] D. Schooss, P. Weis, O. Hampe and M. M. Kappes, *Philos. Trans. R. Soc. A* 368, 1211 (2010).
- [5] L.-M. Wang and L.-S. Wang, *Nanoscale* 4, 4038 (2012).
- [6] P. Gruene, B. Butschke, H. T. Lyon, D. M. Rayner and A. Fielicke, *Z. Phys. Chem.* 480, 337 (2014).
- [7] J. Li, H.-J. Zhai, L.-S. Wang, *Science* 299, 864, (2003).
- [8] P. Gruene, D. M. Rayner, B. Redlich, A. F. G. van der Meer, J. T. Lyon, G. Meijer and A. Fielicke, *Science* 321, 674 (2008).
- [9] L. M. Ghiringhelli, P. Gruene, L. T. Lyon, D. M. Rayner, G. Meijer, A. Fielicke and M. Scheffler, *New J. Phys.* 15, 083003 (2013).
- [10] J. Jackschath, I. Rabin and W. Schulze, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 96, 1200 (1992).
- [11] B. Yoon, P. Koskinen, B. Huber, O. Kostko, B. v. Issendorff, H. Häkkinen, M. Moseler, U. Landmann, *Chem. Phys. Chem.* 8, 157 (2007).
- [12] M. Haruta, *Catal. Today* 36, 153 (1997).
- [13] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, *J. Catal.* 115, 301 (1989).
- [14] M. Haruta, S. Tsubota, S. Kobayashi, H. Kageyama, M.J. Genet, B.J. Delmon, *J. Catal.* 144, 175 (1993).
- [15] M. Daté, M. Haruta, *J. Catal.* 201, 221 (2001).
- [16] V. Bonacíc-Koutecky, J. Burda, R. Mitríc, M. Ge, G. Zampella, P. Fantucci *J. Chem. Phys.* 117, 3120 (2002)
- [17] C. Bürgel, N.M. Reilly, G.E. Johnson, R. Mitríc, M.L. Kimble, A.W. Castleman Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 130, 1694 (2008)
- [18] G. E. Johnson, R. Mitríc, V. Bonacíc-Koutecky, A.W. Castleman Jr., *Chem. Phys. Lett.* 479, 1 (2009).
- [19] B. Yoon, H. Häkkinen, U. Landman, A.S. Wörz, J.M. Antonietti, S. Abbet, K. Judai, U. Heiz, *Science* 307, 403 (2005).
- [20] A. Fielicke, P. Gruene, G. Meijer, D.M. Rayner, *Surface Science* 603, 1427 (2009).
- [21] P. Gruene, B. Butschke, H.T. Lyon, D.M. Rayner, A. Fielicke, *Z. Phys. Chem.* 480, 337 (2014).
- [22] H. Hakkinen, M. Moseler, A. Landman, *Phys. Rev. Lett.* 89, 033401 (2002).
- [23] P. Ghosh, R. Pushpa, S. de Gironcoli, S. Narasimhan., *J Chem. Phys.* 128, 194708 (2008).
- [24] A.J. Cox, J. G. Louderback, L. A. Bloomfield, *Phys. Rev. Lett* 71, 923, (1993).
- [25] B. V. Reddy, S. N. Khanna and B. I. Dunlap, *Phys. Rev. Lett.* 70, 3323 (1993).
- [26] B. V. Reddy, S. K. Nayak, S. N. Khanna, B. K. Rao and P. Jena, *Phys. Rev. B* 59, 5214 (1999).
- [27] Y.-C. Bae, H. Osanai, V. Kumar, Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B* 70, 195413 (2004).
- [28] D.J. Harding, T.R. Walsh, S.M. Hamilton, W.S. Hopkins, S.R. Mackenzie, P. Gruene, M. Haertelt, G. Meijer, A. Fielicke, *J. Chem. Phys.* 132, 011101 (2010).
- [29] D.J. Harding, P. Gruene, M. Haertelt, G. Meijer, A. Fielicke, S.M. Hamilton, W.S. Hopkins, S.R. Mackenzie, S.P. Neville, T.R. Walsh, *J. Chem. Phys.* 133, 214304 (2010).
- [30] S.M. Hamilton, W.S. Hopkins, D.J. Harding, T.R. Walsh, P. Gruene, M. Haertelt, A.

Bibliografía

- Fielicke, G. Meijer, S.R. Mackenzie, *J. Am. Chem. Soc.* 132, 1448 (2010).
- [31] M.S. Ford, M.L. Andreson, M.P. Barrow, D.P. Woodruff, T. Drwello, P.J. Derrick, S.T. Mackenzie, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7, 975 (2005).
- [32] S.L. Romo-Ávila, R.A. Guirado-López, *J. Phys. Chem. A* 116, 1059 (2012).
- [33] S. M. Hamilton, W. S. Hopkins, D. J. Harding, T. R. Walsh, P. Gruene, M. Haertelt, A. Fielicke, G. Meijer and S. Mackenzie, *J. Am. Chem. Soc.* 132, 1448 (2010).
- [34] S. M. Hamilton, W. S. Hopkins, D. J. Harding, T. R. Walsh, M. Haertelt, C. Kerpál, P. Gruene, G. Meijer, A. Fielicke and S. Mackenzie, *J. Phys. Chem. A* 115, 2489 (2011).
- [35] A. Fielicke, G. von Helden, G. Meijer, D. B. Pedersen, B. Simard and D. M. Rayner, *J. Phys. Chem. B* 108, 14591 (2004).
- [36] A. Fielicke, P. Gruene, G. Meijer and D. M. Rayner, *Surf. Sci.* 603, 1427 (2009).
- [37] H. Francisco, V. Bertin, J. R. Soto and M. Castro, *Journal of Phys. Chem. C* 120, 23648 (2016).
- [38] M.L. Anderson, M.S. Ford, P.J. Derrick, T. Drewello, D.P. Woodruff, S.R. Mackenzie, *J. Phys Chem. A* 110, 10992 (2006).
- [39] M.S. Ford, M.L. Andreson, M.P. Barrow, D.P. Woodruff, T. Drwello, P.J. Derrick, S.T. Mackenzie, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7, 975 (2005).
- [40] P. Liu, K. Song, D. Zhang, C. Liu, *J. Mol. Model* 18, 1809 (2012).
- [41] S. Chrétien, M. S. Gordon, H. Metiu, *J. of Chem. Phys.* 121, 9931 (2004).
- [42] A. M. Joshi, M. H. Tucker, N. Delgass, K. T. Thomson, *J. of Chem. Phys.* 125, 194707 (2006).
- [43] D. W. Yuan, C. Liu, Z. R. Liu, *Phys. Lett. A* 378, 408 (2014)
- [44] L. Ma, K. Laasonen, J. Akola, *J. Phys. Chem. C* 121, 10876 (2017).
- [45] R. L. Chantry, I Atanasov, W. Siriwatcharapiboon, B. P. Khanal, E. R. Zubarev, S. L. Horswell, R. L. Johnston, Z. Y. Li, *Nanoscale* 5, 7452 (2013).
- [46] I. Demiroglu, Z. Y. Li, L. Piccolo, R. L. Johnston, *Cat. Sci. & Tech* 6, 6916 (2016).
- [47] L. Piccolo, Z. Y. Li, I Demiroglu, F. Moyon, Z. Konuspayeva, G. Berhault, P. Afanasiev, W. Lefebvre, J. Yuan, R. L. Johnston, *Sci. Rep.* 6, 35226 (2016).
- [48] J.-X. Yang, C. F. Wei and J. J. Guo, *Phys. B* 405, 4892 (2010).
- [49] S. García, L. Zhang, G. W. Piburn, G. Henkelman and S. M. Humphrey, *ACS Nano* 8, 11512–11521 (2014).
- [50] R. Ferrando and A. Fortunelli, *J. Phys.: Condens. Matter* 21, 264001 (2009).
- [51] L. Xu, G. Henkelman, C. T. Campbell and H. Jonsson, *Surf. Sci.* 600, 1351–1362 (2006).
- [52] G. Barcaro, A. Fortunelli, F. Nita and R. Ferrando, *Phys. Rev. Lett.* 95, 246103 (2005).
- [53] V. Musolino, A. Selloni and R. Car, *Phys. Rev. Lett.* 83, 3242 (1999).
- [54] L. B. Vilhelmsen and B. Hammer, *Phys. Rev. Lett.* 108, 126101 (2012).
- [55] R. Ferrando, G. Barcaro and A. Fortunelli, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 83, 045418 (2011).
- [56] A. V. Matveev, K. M. Neyman, I. V. Yudanov and N. Rösch, *Surf. Sci.* 426, 123 (1999).
- [57] I. Yudanov, G. Pacchioni, K. Neyman and N. Rösch, *J. Phys. Chem. B* 101, 2786 (1997).
- [58] A. Bogicevic and D. R. Jennison, *Surf. Sci.* 437, L741 (1999).
- [59] V. A. Nasluzov, V. V. Rivanenkov, A. B. Gordienko, K. M. Neyman, U. Birkenheuer, N. Rösch, *J. Chem. Phys.* 115, 8157 (2001).
- [60] L. Giordano, C. D. Valentin, G. Pacchioni and J. Goniakowski, *Chem. Phys.* 309, 41

Bibliografía

- (2005).
- [61] L. Giordano and G. Pacchioni, *Surf. Sci.* 575, 197 (2005).
- [62] L. O. Paz-Borbón, G. Barcaro, A. Fortunelli and S. V. Levchenko, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 85, 155409 (2012).
- [63] V. Musolino, A. Dal Corso and A. Selloni, *Phys. Rev. Lett.* 83, 2761–2764 (1999).
- [64] J. Garza, J. A. Nichols, D. A. Dixon, *J. Chem. Phys.* 113, 6029 (2000).
- [65] R. V. Leeuwen, *Introduction to density functional theory* (2008).
- [66] X. Xu, W. A. Goddard III, *J. Chem. Phys.* 129, 4068 (2004).
- [67] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [68] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, New York: Dover Publications, 1996.
- [69] R. Ahlrichs, M. Bar, M. Haser, H. Horn, C. Kolmel, *Chem. Phys. Lett.* 162, 165 (1989)
- [70] E. van Lenthe, E. J. Baerends, *J. Comp. Chem.* 24, 1142 (2003).
- [71] A. Ellis, M. Feher, T. Wright, *Electronic and photoelectron spectroscopy*, Cambridge University Press, 2005.
- [72] K. Narahari Rao, C. Weldon Mathews, *Molecular spectroscopy: modern research*, Academic Press, 1972.
- [73] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy*, Springer, 1995.
- [74] Masel, Richard I. *Chemical Kinetics and Catalysis*, Wiley-Interscience, (2001).
- [75] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58, 1200 (1980).
- [76] F. Weigend and R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7, 3297 (2005).
- [77] H. B. Schlegel, *J. Comp. Chem.* 3, 214 (1982).
- [78] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 47, 558 (1993).
- [79] G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 49, 14251 (1994).
- [80] G. Kresse and J. Furthmaller, *Comput. Mater. Sci.* 6, 15 (1996).
- [81] G. Kresse and J. Furthmaller, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 54, 11169 (1996).
- [82] M. Methfessel and A. T. Paxton, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 40, 3616 (1989).
- [83] S. Heiles, A. J. Logsdail, R. Schafer and R. L. Johnston, *Nanoscale* 4, 1109 (2012).
- [84] J. B. A. Davis, S. L. Horswell and R. L. Johnston, *J. Phys. Chem. A* 118, 208 (2014).
- [85] J. B. A. Davis, S. L. Horswell and R. L. Johnston, *J. Phys. Chem. C* 120, 3759 (2016).
- [86] J. B. A. Davis, A. Shayeghi, S. L. Horswell and R. L. Johnston, *Nanoscale* 7, 14032 (2015).
- [87] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, and K. Burke, *J. Chem. Phys.* 105, 9982 (1996).
- [88] H. Häkkinen, U. Landman, *Phys. Rev. B* 62, R2287 (2000).
- [89] A.P. Woodham, A. Fielicke, *Angew. Chem. Int. Ed.* 53, 6554 (2014).
- [90] L.M. Molina, B. Hammer, *J. Chem. Phys.* 123, 161104 (2005).
- [91] Yong Pei, Nan Shao, Yi Gao, and Xiao Cheng Zeng, *ACS Nano* 4, 2009 (2010).
- [92] H. Häkkinen and U. Landman, *Phys. Rev. B* 62, R2287 (2000).
- [93] P. Gruene, B. Butschke, J. Lyon, D. M. Rayner, and A. Fielicke, *Z. Phys. Chem.* 228, 337 (2014).
- [94] P. Gruene, D. M. Rayner, B. Redlich, A. F. G. Van der Meer, J. T. Lyon, G. Meijer, A. Fielicke, *Science* 321, 674 (2008)

Bibliografía

- [95] L. M. Ghiringhelli, P. Gruene, J. T. Lyon, D. M. Rayner, G. Meijer, A. Fielicke, M. Scheffler, *N. J. of Phys* 15, 083003 (2013).
- [96] C. Jakschath, I. Rabin, and W. Schulze, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 96, 1200 (1992).
- [97] D. Schooss, P. Weis, O. Hampe, and M. M. Kappes, *Phil. Trans. of the Roy. Soc. of London A: Math., Physical and Engineering Sciences* 368, 1211 (2010).
- [98] Y. Jinlong, F. Toigo, W. Klein, *Phys. Rev. B* 50, 7915 (1994).
- [99] D. Dai, K. Balasubramanian, *Chem. Phys. Lett.* 195, 207 (1992).
- [100] Y. Jinlong, X. Chuanyun, X. Shangda, W. Klein, *Phys. Rev. B* 48, 8253 (1993).
- [101] T. Futschek, M. MArsmann, J. Hafner, *J. Phys Condens. Matter* 17, 5927 (2005).