



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

Estudio teórico de la actividad catalítica para la oxidación del CO, de cúmulos trimetálicos de Au, Pd y Pt para  $n \leq 4$ , soportados en  $\text{TiO}_2$

T E S I S

Que para obtener el título de  
Licenciado en Química

Presenta

Jesús Alberto Pérez Angeles

Asesor: Dra. Esther Agacino Valdés

Cuautitlán Izcalli, Estado de México, 2021



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.



**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN  
SECRETARÍA GENERAL  
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES**

FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES CUAUTITLÁN

ASUNTO: VOTO APROBATORIO



**M. en C. JORGE ALFREDO CUÉLLAR ORDAZ  
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN  
PRESENTE**

**ATN: LA. LAURA MARGARITA CORTAZAR FIGUEROA**  
Jefa del Departamento de Exámenes Profesionales  
de la FES Cuautitlán.

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el: **Trabajo de Tesis**

**Estudio teórico de la actividad catalítica para la oxidación del CO, de cúmulos trimetálicos de Au, Pd y Pt para n≤4, soportados en TiO2.**

Que presenta el pasante: **Jesús Alberto Pérez Angeles**  
Con número de cuenta: **309699895** para obtener el título de: **Licenciado en Química**

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el **EXAMEN PROFESIONAL** correspondiente, otorgamos nuestro **VOTO APROBATORIO**.

**ATENTAMENTE**  
**"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"**  
Cuautitlán Izcalli, Méx. a 05 de Marzo de 2020.

**PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO**

	NOMBRE	FIRMA
<b>PRESIDENTE</b>	Dra. Yolanda Marina Vargas Rodríguez	
<b>VOCAL</b>	Dr. Rodolfo Gómez Balderas	
<b>SECRETARIO</b>	Dra. Esther Agacino Valdes	
<b>1er. SUPLENTE</b>	Dra. María Inés Nicolás Vázquez	
<b>2do. SUPLENTE</b>	Dra. Sandy María Pacheco Ortin	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 127).

LMCF/cga\*



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN  
SECRETARÍA GENERAL  
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES CUAUTITLÁN

ASUNTO: VOTO PROBATORIO



M. en C. JORGE ALFREDO CUÉLLAR ORDAZ  
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN  
PRESENTE

ATN: LA. LAURA MARGARITA CORTAZAR FIGUEROA  
Jefa del Departamento de Exámenes Profesionales  
de la FES Cuautitlán.

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el: **Trabajo de Tesis**

Estudio teórico de la actividad catalítica para la oxidación del CO, de cúmulos trimetálicos de Au, Pd y Pt para  $n \leq 4$ , soportados en TiO<sub>2</sub>.

Que presenta el pasante: **Jesús Alberto Pérez Angeles**  
Con número de cuenta: 309699895 para obtener el título de: Licenciado en Química

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro **VOTO APROBATORIO**.

ATENTAMENTE  
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"  
Cuautitlán Izcalli, Méx. a 05 de Marzo de 2020.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
<b>PRESIDENTE</b>	Dra. Yolanda Marina Vargas Rodríguez	_____
<b>VOCAL</b>	Dr. Rodolfo Gómez Balderas	_____
<b>SECRETARIO</b>	Dra. Esther Agacino Valdes	_____
<b>1er. SUPLENTE</b>	Dra. María Inés Nicolás Vázquez	_____
<b>2do. SUPLENTE</b>	Dra. Sandy María Pacheco Ortín	_____

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 127).

LMCF/cga\*



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN  
SECRETARÍA GENERAL  
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES CUAUTITLÁN

ASUNTO: VOTO APROBATORIO

M. en C. JORGE ALFREDO CUÉLLAR ORDAZ  
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN  
PRESENTE

ATN: LA. LAURA MARGARITA CORTAZAR FIGUEROA  
Jefa del Departamento de Exámenes Profesionales  
de la FES Cuautitlán.

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el: **Trabajo de Tesis**

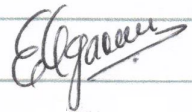
**Estudio teórico de la actividad catalítica para la oxidación del CO, de cúmulos trimetálicos de Au, Pd y Pt para  $n \leq 4$ , soportados en TiO<sub>2</sub>.**

Que presenta el pasante: **Jesús Alberto Pérez Angeles**  
Con número de cuenta: **309699895** para obtener el título de: **Licenciado en Química**

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el **EXAMEN PROFESIONAL** correspondiente, otorgamos nuestro **VOTO APROBATORIO**.

**ATENTAMENTE**  
**"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"**  
Cuautitlán Izcalli, Méx. a 05 de Marzo de 2020.

**PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO**

	NOMBRE	FIRMA
<b>PRESIDENTE</b>	Dra. Yolanda Marina Vargas Rodríguez	_____
<b>VOCAL</b>	Dr. Rodolfo Gómez Balderas	_____
<b>SECRETARIO</b>	Dra. Esther Agacino Valdes	
<b>1er. SUPLENTE</b>	Dra. María Inés Nicolás Vázquez	_____
<b>2do. SUPLENTE</b>	Dra. Sandy María Pacheco Ortín	_____

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 127).

LMCF/cga\*



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN  
SECRETARÍA GENERAL  
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES CUAUTITLÁN

ASUNTO: VOTO APROBATORIO



M. en C. JORGE ALFREDO CUÉLLAR ORDAZ  
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN  
PRESENTE

ATN: LA. LAURA MARGARITA CORTÁZAR FIGUEROA  
Jefa del Departamento de Exámenes Profesionales  
de la FES Cuautitlán.

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el: **Trabajo de Tesis**

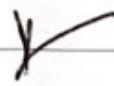
Estudio teórico de la actividad catalítica para la oxidación del CO, de cúmulos trimetálicos de Au, Pd y Pt para  $n \leq 4$ , soportados en TiO<sub>2</sub>.

Que presenta el pasante: **Jesús Alberto Pérez Angeles**  
Con número de cuenta: 309699895 para obtener el título de: Licenciado en Química

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro **VOTO APROBATORIO**.

**ATENTAMENTE**  
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"  
Cuautitlán Izcalli, Méx. a 05 de Marzo de 2020.

**PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO**

	NOMBRE	FIRMA
<b>PRESIDENTE</b>	Dra. Yolanda Marina Vargas Rodríguez	_____
<b>VOCAL</b>	Dr. Rodolfo Gómez Balderas	_____
<b>SECRETARIO</b>	Dra. Esther Agacino Valdes	_____
<b>1er. SUPLENTE</b>	Dra. María Inés Nicolás Vázquez	_____ 
<b>2do. SUPLENTE</b>	Dra. Sandy María Pacheco Ortín	_____

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 127).

LMCF/cga\*



**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN  
SECRETARÍA GENERAL  
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES**

FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES CUAUTITLÁN

ASUNTO: VOTO APROBATORIO



**M. en C. JORGE ALFREDO CUÉLLAR ORDAZ  
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN  
PRESENTE**

**ATN: LA. LAURA MARGARITA CORLAZAR FIGUEROA**  
Jefa del Departamento de Exámenes Profesionales  
de la FES Cuautitlán.

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el: **Trabajo de Tesis**

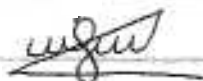
**Estudio teórico de la actividad catalítica para la oxidación del CO, de cúmulos trimetálicos de Au, Pd y Pt para nS4, soportados en TiO2.**

Que presenta el pasante: **Jesús Alberto Pérez Angeles**  
Con número de cuenta: **309699695** para obtener el título de: **Licenciado en Química**

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el **EXAMEN PROFESIONAL** correspondiente, otorgamos nuestro **VOTO APROBATORIO**.

**ATENTAMENTE**  
**"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"**  
Cuautitlán Izcalli, Méx. a 05 de Marzo de 2020.

**PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO**

	NOMBRE	FIRMA
<b>PRESIDENTE</b>	<u>Dra. Yolanda Marina Vargas Rodríguez</u>	_____
<b>VOCAL</b>	<u>Dr. Rodolfo Gómez Balderas</u>	_____
<b>SECRETARIO</b>	<u>Dra. Esther Agacino Valdes</u>	_____
<b>1er. SUPLENTE</b>	<u>Dra. María Inés Nicolás Vázquez</u>	_____
<b>2do. SUPLENTE</b>	<u>Dra. Sandy María Pacheco Ortín</u>	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 127)

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco a mi madre Gemma Angeles quien siempre ha confiado en mí, me ha cuidado y procurado amor, comprensión y fortaleza. Gracias por tu optimismo y tu alegría, gracias por tu esfuerzo y tu sabiduría; gracias a ti soy la persona que soy hoy.

Agradezco a mi padre Jesús Pérez por sus consejos, su enorme cariño y su apoyo constante. Por ser un padre fuerte, dedicado y trabajador. Gracias por los momentos de amigos, así como los de silencio.

Agradezco a mi hermana Paloma con quien siempre he compartido momentos de aventura, plática y, sobre todo, cariño. La verdad es que mi vida ha sido mejor contigo a mi lado. Gracias por, tu complicidad, tu calidez y tu fe en mí.

Gracias a ustedes por ser mi motor y por siempre apoyarme incondicionalmente; por creer en mí, aún en los momentos en los que yo no lo hacía. Gracias a ello estoy hoy cumpliendo esta meta.

Agradezco con mucho afecto a Irene Luna por ser mi amiga durante tantos años, por sus consejos, las risas interminables, las comidas, las fiestas, pero sobre todo por ser la mejor amiga que alguien pudiera tener. Gracias por estar conmigo y afrontar juntos las dificultades y enseñanzas a lo largo de la carrera, por compartir el trabajo duro y las horas de estudio, que nos han formado y encaminado a cumplir nuestras metas. Por compartir también el gusto por la Físicoquímica, el desinterés por la Orgánica y el esfuerzo para la Analítica, la cual, al final, terminamos entendiendo. ¡Lo logramos! Sin duda alguna, lo mejor de haber llegado a la FESC fue conocerte y hacernos amigos.

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán por permitirme ser parte de su comunidad, así como por los conocimientos adquiridos en sus aulas y laboratorios. También agradezco a los profesores que tuve durante la carrera, quienes contribuyeron de forma trascendente en mi formación y superación académica a lo largo de estos años; de entre ellos, agradezco de manera particular a la Dra. Esther Agacino por la dirección, confianza y entusiasmo en el desarrollo de este proyecto.



Querida mamá, *dos puntos...*

Dedicado a mis padres y hermana, mi grandiosa familia.

*“La química comenzó diciendo que transformaría los materiales comunes en oro,  
al no lograrlo, ha hecho cosas más grandes”.*  
Ralph Waldo Emerson

# Contenido

RESUMEN.....	1
INTRODUCCIÓN.....	2
<b>CAPÍTULO I ANTECEDENTES.....</b>	<b>6</b>
<b>1.1 Nanopartículas como catalizadores.....</b>	<b>6</b>
<b>1.2 El oro y su actividad catalítica.....</b>	<b>6</b>
<b>1.3 Aleaciones en nanopartículas y su desempeño catalítico.....</b>	<b>8</b>
<b>CAPÍTULO II OBJETIVOS E HIPÓTESIS.....</b>	<b>13</b>
<b>2.1 Objetivo general.....</b>	<b>13</b>
<b>2.2 Objetivos particulares.....</b>	<b>13</b>
<b>2.3 Hipótesis.....</b>	<b>14</b>
<b>CAPÍTULO III MARCO TEÓRICO.....</b>	<b>15</b>
<b>3.1 Catálisis.....</b>	<b>15</b>
<b>3.1.1 Desarrollo histórico de la catálisis.....</b>	<b>15</b>
<b>3.1.2 Definición y acción de un catalizador.....</b>	<b>16</b>
<b>3.1.3 Tipos de catálisis.....</b>	<b>18</b>
<b>3.1.4 Adsorción.....</b>	<b>19</b>
<b>3.1.5 Catálisis heterogénea y sus etapas.....</b>	<b>20</b>
<b>3.1.6 Mecanismos de reacción en catálisis heterogénea.....</b>	<b>22</b>
<b>3.2 Química teórica y computacional.....</b>	<b>25</b>
<b>3.2.1. Ecuación de Schrödinger para moléculas.....</b>	<b>26</b>
<b>3.2.3 Método de Hartree-Fock.....</b>	<b>28</b>
<b>3.2.4 Teoría de Funcionales de la Densidad.....</b>	<b>31</b>
<b>3.2.6 Funcionales DFT.....</b>	<b>33</b>
<b>3.3 Descriptores moleculares.....</b>	<b>36</b>
<b>3.3.1. Energía de cohesión como parámetro de estabilidad.....</b>	<b>37</b>
<b>3.3.2. Reactividad.....</b>	<b>38</b>
<b>CAPÍTULO IV DETALLES COMPUTACIONALES Y METODOLOGÍA.....</b>	<b>43</b>
<b>4.1 Detalles computacionales.....</b>	<b>43</b>
<b>4.2 Metodología.....</b>	<b>44</b>
<b>4.2.1 Validación de funcionales.....</b>	<b>44</b>
<b>4.2.2 Estabilidad y reactividad de cúmulos libres.....</b>	<b>46</b>
<b>4.2.3 Oxidación del CO en cúmulos libres.....</b>	<b>50</b>

4.2.4 Efecto del soporte en la oxidación del CO.....	52
4.3 Diseño del soporte TiO <sub>2</sub> .....	53
<b>CAPÍTULO V RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>58</b>
<b>5.1 Validación de funcionales.....</b>	<b>58</b>
5.1.1 Energías de ionización.....	58
5.1.2 Energías de disociación.....	61
<b>5.2 Estudio de cúmulos metálicos libres.....</b>	<b>63</b>
5.2.1 Selección de los cúmulos más estables.....	63
5.2.2 Análisis de estabilidad y reactividad de cúmulos.....	69
5.2.3 Selección de la composición óptima de cúmulos.....	77
<b>5.3 Desempeño catalítico de cúmulos metálicos libres.....</b>	<b>79</b>
5.3.1 Adsorción del O <sub>2</sub> .....	79
5.3.2 Oxidación del CO.....	84
<b>5.4 Efecto del soporte en la actividad catalítica de cúmulos metálicos.....</b>	<b>88</b>
5.4.1 Interacción de cúmulos con TiO <sub>2</sub> .....	88
5.4.2 Adsorción del O <sub>2</sub> sobre cúmulos soportados.....	89
5.4.3 Oxidación de CO en cúmulos soportados.....	90
CONCLUSIONES.....	94
REFERENCIAS .....	96
ANEXOS .....	111

# RESUMEN

En las últimas décadas, los avances en el diseño de convertidores catalíticos han estado dirigidos, al uso de aleaciones bimetálicas, trimetálicas y a la inclusión de oro; esto último, por las propiedades catalíticas excepcionales que presentan las nanopartículas de este metal. Por otra parte, se ha observado un efecto de sinergia entre los metales componentes de los catalizadores bimetálicos y trimetálicos, que podría ser la causa de su mejor actividad catalítica respecto de los sistemas monometálicos.

En este trabajo, se realiza un estudio teórico de la actividad catalítica de cúmulos bi y trimetálicos de baja nuclearidad ( $n \leq 4$ ) considerando oro, paladio y platino, para encontrar la composición que mejor catalice la reacción de oxidación del CO, explorando una metodología de eliminación de los cúmulos a través de filtros sucesivos y atendiendo a diversos descriptores. Para ello, primeramente se realizó un estudio en cúmulos libres considerando todas las posibles composiciones, geometrías y multiplicidades según la cantidad y tipo de metales componentes y, mediante descriptores de estabilidad (energía de cohesión) y reactividad (brecha HOMO-LUMO), se seleccionaron a los mejores; este primer estudio permitió además, comprender la naturaleza del efecto de sinergia en estos cúmulos con Au, Pd y Pt. Posteriormente, se incorporaron la energía de adsorción del O<sub>2</sub> y la energía de activación asociada a la reacción de oxidación del CO como descriptores, a través del mecanismo de Eley-Rideal, tanto en cúmulos libres como soportados sobre TiO<sub>2</sub>, lo que permitió realizar una segunda y tercera selección.

Como resultado de este estudio sistemático, se encontró que los cúmulos de composición AuPt<sub>3</sub> bimetálico y AuPdPt<sub>2</sub> trimetálico podrían ser los más recomendados para ser utilizados en convertidores catalíticos dirigidos a convertir el CO en CO<sub>2</sub>; posteriormente se halló que la composición trimetálica sugerida por este estudio teórico, también ya ha sido previamente reportada en estudios experimentales como una composición idónea para sistemas de nanopartículas utilizadas como catalizadores, lo que avala la metodología utilizada de eliminación sucesiva con el uso de descriptores.

# INTRODUCCIÓN

Actualmente la búsqueda de minimizar emisiones contaminantes a la atmósfera sigue siendo una problemática cada vez más seria y prioritaria a resolver en materia ambiental. Dentro de las distintas fuentes antropogénicas que emiten contaminantes a la atmósfera, las más destacadas por la cantidad de emisión son las fuentes fijas, como la industria, y las fuentes móviles, es decir los vehículos con motor a gasolina. Por consiguiente, ambas fuentes constituyen las principales responsables en la emisión de monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), óxidos de azufre (SO<sub>x</sub>), compuestos orgánicos volátiles (COV) y otro tipo de hidrocarburos (HC).

El acelerado uso de transportes con motores a gasolina en la segunda mitad del siglo XX ha propiciado el aumento descontrolado de estos compuestos contaminantes en el aire, generando, además del daño ambiental, afecciones importantes a la salud humana, sobre todo en zonas conurbadas; por ejemplo, el monóxido de carbono es producto de la combustión incompleta en motores a gasolina, se considera altamente tóxico ya que respirarlo a altas concentraciones lleva a una disminución del transporte de oxígeno por parte de la hemoglobina, causando efectos en la salud como afección al tiempo de respuesta, dolores de cabeza, aturdimiento, náuseas, vómitos, debilidad, alteración de la conciencia y, en concentraciones suficientemente altas y exposición lo suficientemente larga, la muerte.

Como una medida tecnológica, a partir de 1975, se implementaron los convertidores catalíticos en los escapes de vehículos con el propósito de minimizar la emisión de estos gases contaminantes. Un convertidor catalítico es un pequeño reactor instalado cerca del escape de los automóviles, formado por una carcasa de acero inoxidable que contiene en su interior un monolito cubierto por una superficie porosa que sostiene al catalizador; la Figura 1 muestra cómo está construido este sistema. La función del catalizador [1] es oxidar compuestos como CO e HC y reducir NO<sub>x</sub>, de manera activa y selectiva, por ejemplo, producir N<sub>2</sub> en vez de NH<sub>3</sub> a partir de NO. Uno de los convertidores catalíticos más utilizados es el de tres vías, llamado así porque remueve los tres principales compuestos no deseados del escape: CO, NO<sub>x</sub> e HC.

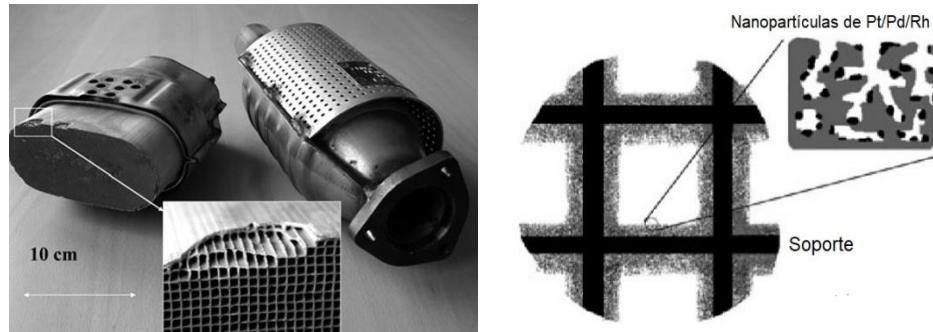
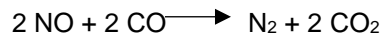
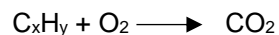
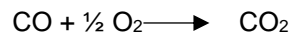


Figura 1. Convertidor catalítico típico. La imagen izquierda corresponde a un corte transversal al convertidor para observar la red del monolito (soporte). La imagen de la derecha representa la dispersión de las partículas metálicas sobre el monolito poroso. (Tomado y adaptado de Chorkendorff y Niemantsverdriet, 2017).

La fase activa consiste en partículas de metales nobles como rodio, platino y/o paladio, dispersadas que se encuentran dispersos sobre una fase no activa, que corresponde a una superficie necesariamente porosa y con un área superficial suficientemente grande que propicien la dispersión y el soporte de los agentes catalizadores. Ejemplos de esta fase no activa son  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [2, 3, 4].

La remoción de los tres compuestos contaminantes mencionados, tienen asociadas las siguientes reacciones químicas efectuadas por el convertidor:



En cuanto a la composición de la fase activa, se tiene que, de manera general, el rodio se utiliza para llevar a cabo la reducción de  $\text{NO}$  a  $\text{N}_2$ , siendo simultáneamente un promotor en la reacción de  $\text{NO} + \text{CO}$ ; no obstante, debido a su elevado costo en el mercado (su disposición en la corteza terrestre es de sólo 0.001 ppm), se considera necesario utilizar otros metales que pudieran suplirlo y repliquen su efecto. El platino, a pesar de que tiene un precio elevado, resulta más costeable que el rodio, y se emplea por su eficiencia en la oxidación de  $\text{CO}$  y  $\text{HC}$ . Finalmente, el paladio se considera el menos caro de la triada de los metales catalíticos, pero, de igual manera, es un buen agente catalizador en la oxidación de  $\text{CO}$  y de  $\text{HC}$ .

Pese a que todos los automóviles comercializados a partir de 1975 cuentan con un convertidor catalítico de tres vías, la reducción del monóxido de carbono no ha sido exitosa

en su totalidad, ya que se considera que para que el funcionamiento sea óptimo del convertidor catalítico se requieren temperaturas superiores a 250°C, lo que se traduce en que durante los primeros minutos del arranque del motor, el dispositivo catalítico no realiza su trabajo, permitiendo la generación de gases contaminantes. Aunado a esto, la situación actual de saturación de tráfico vehicular en las ciudades representa un aumento importante en la generación de contaminantes; por ejemplo, en un contexto más específico, en la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM), a partir de los datos de monitoreo de la calidad del aire [5] en el 2016, del total de emisiones contaminantes a la atmósfera (metano, CO, COV, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>), el 43% correspondió a la emisión de monóxido de carbono, lo que se traduce en 728,561 toneladas durante este periodo, además que las fuentes móviles fueron responsables de la emisión del 89% de dicho contaminante. En palabras concretas, durante el 2016 en la ZMVM las fuentes móviles emitieron cerca de 646,434 toneladas de monóxido de carbono.

Asimismo, en un contexto global, se ha estimado que en el 2019 la cantidad de vehículos en el mundo fue de casi tres mil millones, de los cuales el 84% corresponde a vehículos con motores a gasolina o diesel [6].

Este contexto lleva a la búsqueda de dispositivos catalíticos cada vez más óptimos, lo que ha incrementado las líneas de investigación científica y tecnológica en todo el mundo enfocadas al diseño y prueba de prototipos, para producir convertidores catalíticos cada vez más eficientes y con costos de producción bajos, con miras a aplicaciones no sólo en automóviles, sino también para su implementación en industrias o en la elaboración de filtros para la purificación de aire en espacios cerrados. Lo anterior, ha llevado a una búsqueda de funcionamiento de estos prototipos a temperaturas cercanas a 25°C.

Dentro de un enfoque nanométrico en la investigación de los sistemas catalíticos, las fases activas de los convertidores catalíticos mencionados también pueden ser llamados nanocatalizadores, al poder estar conformados por decenas de átomos metálicos hasta cientos de ellos. Los estudios recientes en torno al área de nanocatálisis corresponden al estudio de tamaño, estabilidad y reactividad de las nanopartículas, la naturaleza del soporte y su efecto, así como la relación composición-actividad del sistema.

Precisamente, este último enfoque comprende el campo de investigación sobre el cual se sitúa el presente trabajo, en el que mediante la química computacional se pretende aportar conocimientos al área de nanocatálisis en cuanto (i) al efecto de sinergia entre los componentes de cúmulos bimetálicos y trimetálicos, formados por Au, Pd y Pt, lo cual influye de forma importante en la eficiencia de estos dispositivos, y (ii) su actividad catalítica, particularmente en la oxidación del CO. La aplicación del conocimiento generado en esta área de investigación, permitirá dirigir el diseño e implementación de estos dispositivos por nuevos caminos con el propósito fundamental de abatir los niveles de gases contaminantes presentes en las grandes ciudades o también en espacios confinados.



# CAPÍTULO I

## ANTECEDENTES

### **1.1 Nanopartículas como catalizadores.**

Una nanopartícula se puede definir como cualquier conjunto de átomos que forman en su conjunto un material independiente con características particulares respecto a los mismos materiales en el bulto. En cuanto a las dimensiones, el límite con mayor aceptación es que una nanopartícula presenta un tamaño de 100 nm o menos; por tanto, al hablar de nanopartículas puede referirse a sistemas nanoestructurados variados como puntos cuánticos, sistemas coloidales, nanomateriales y nanocristales [7].

En los años recientes el papel de nanopartículas en ámbitos científicos y tecnológicos se ha visto favorecido, puesto que, al manejar sistemas de tamaño nanométrico, las propiedades electrónicas se ven modificadas, ocasionando que las nanopartículas interactúen de forma distinta con diversas sustancias, mostrando una reactividad diferente con respecto a sistemas más grandes [8]. Esto establece la relevancia en campos como la catálisis, en el que la activación de superficie aumenta en sistemas a nanoescala, generando selectividad y eficiencia a reacciones catalizadas [9, 10].

De manera general, existen dos factores importantes que influyen en la actividad catalítica de las nanopartículas: primero los métodos de preparación, los cuales determinan el tamaño, el grado de dispersión del soporte y la estabilidad; y segundo, el efecto del soporte, el cual contribuye, por un lado a una mejor dispersión y estabilización de la nanopartícula, y por otro lado, aumenta la efectividad de los sitios activos al participar en procesos de transferencia de carga.

### **1.2 El oro y su actividad catalítica.**

De manera general, los metales de transición son los más empleados en la rama industrial como catalizadores; sin embargo, sólo 12 elementos de este grupo son considerados con actividad catalítica importante, siendo específicamente el Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt y, recientemente, el Au. De todos estos elementos, el oro siempre fue considerado como el metal con el desempeño catalítico más limitado, debido a que posee un potencial de ionización alto y una afinidad química pequeña al reaccionar con moléculas [11]. Fue

hasta el trabajo de Haruta en la década de los años 90, que evidenció, las propiedades excepcionales del oro como un agente catalítico. Él encontró de manera experimental, que nanopartículas de oro depositadas en óxidos metálicos presentaban una actividad catalítica sobresaliente en la reacción de oxidación del CO a sólo 200K [12, 13, 14].

Fue así como despegaron distintas investigaciones para aplicaciones de oro en sistemas catalíticos, haciendo un gran esfuerzo para desarrollar catalizadores a nivel de nanopartículas con nuevas estructuras, la identificación de los sitios activos y su implementación en otros procesos relevantes.

Se ha establecido que la actividad catalítica del oro depende de factores como (i) el tipo de soporte [15, 16], (ii) el tamaño y forma de las nanopartículas [17], (iii) la interfase Au/soporte [18], (iv) los métodos de síntesis empleados [19] y (v) el efecto de los distintos estados de oxidación del oro [20].

Se ha estudiado experimentalmente la actividad catalítica de cúmulos de oro soportados sobre óxido férrico [21, 22, 23], óxido cérico [24] y óxido de magnesio [25]. Sin embargo, uno de los soportes más estudiados para esta reacción ha sido el dióxido de titanio [26, 27], ya que la combinación Au/TiO<sub>2</sub> genera una actividad catalítica muy alta en comparación con otros óxidos como soportes [28]. De manera particular, en cuanto al efecto del soporte, en 2018 Ziyauddin *et al.* [29] establecieron que la actividad de nanopartículas de oro soportadas en óxidos reducibles como TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO<sub>3</sub> es muy elevada en comparación con la actividad de las mismas nanopartículas con soporte no reducible como SiO<sub>2</sub>, a pesar de ser un soporte barato, inerte y conveniente.

En cuanto al tamaño, se ha buscado entender la relación entre la actividad catalítica y el tamaño de la nanopartícula, concluyéndose que nanopartículas metálicas con nuclearidad (*n*) baja, presentaban una actividad catalítica pobre, situación que se revertía al ir a nuclearidades mayores a 10 átomos de oro [30, 31, 32, 33]. Por otro lado, se tiene reportado que nanopartículas de Au sobre TiO<sub>2</sub> de tamaño de ~3.5 nm pierden su carácter metálico, lo que se deduce como una consecuencia de la mejora en su actividad catalítica [34].

Asimismo, Haruta reportó que el desempeño catalítico también está fuertemente relacionado con el efecto del soporte, al demostrar que la interfase Au/TiO<sub>2</sub> es un componente importante en el proceso de oxidación de estos sistemas [35]. Esto ha llevado

a la realización de estudios más detallados para entender el mecanismo por el cual se lleva a cabo la oxidación de CO con estas nanopartículas. Inicialmente se reportó que monocapas de oro metálico no adsorben el CO a temperatura ambiente [36], indicando que esta adsorción requiere de pasos y sitios específicos para que suceda. En cambio, se ha reportado que nanopartículas de oro soportadas en TiO<sub>2</sub> a T < 80°C llevan a cabo dicha reacción, mediante la formación de especies atómicas de oxígeno en la interfase Au/TiO<sub>2</sub>. [37, 38, 39].

Además de lo realizado de manera experimental, se han llevado a cabo estudios teóricos enfocados a la comprensión más detallada del proceso catalítico; por ejemplo, Remediakis *et al.* [40] estudiaron cúmulos de oro ( $n=10$ ) soportados sobre TiO<sub>2</sub> y encontraron que la presencia de sitios activos en el cúmulo es un paso crucial para la oxidación. También reportaron la presencia de dos mecanismos distintos; uno en el que toda la reacción se lleva a cabo sobre el cúmulo de oro, y otro en el que los centros activos se forman en la interfase Au/TiO<sub>2</sub>.

Otros estudios teóricos sobre la reacción de oxidación de nanopartículas de oro desde sus etapas fundamentales han establecido que la adsorción de O<sub>2</sub> es relativamente débil en superficies de oro [41, 42]. Por otro lado, en la oxidación del CO se estableció que se forma un complejo intermediario OOCO que posteriormente se descompone a CO<sub>2</sub> y quedando adsorbido un oxígeno atómico, el cual reacciona con otra molécula de CO para formar una segunda molécula de CO<sub>2</sub> [43]. Complementariamente, Liu *et al.* [44] establecieron que el paso clave para la oxidación de CO es la adsorción molecular de O<sub>2</sub> en la interfase Au/TiO<sub>2</sub>, debido a que el soporte mejora la transferencia electrónica del oro a los estados no enlazantes del O<sub>2</sub>, los cuales promueven la adsorción de O<sub>2</sub>, activándolo, favoreciendo la posterior oxidación.

### **1.3 Aleaciones en nanopartículas y su desempeño catalítico.**

En los últimos años, nanopartículas bimetálicas y trimetálicas han atraído mucha atención debido a su importancia en distintas aplicaciones tecnológicas. La creciente atención a estos sistemas novedosos se atribuye a que presentan mejoras o nuevas propiedades, y en algunos casos, una mejor estabilidad, que no son observadas en sus formas monometálicas [45, 46, 47, 48, 49]. Debido a la presencia de estas características singulares, se ha hecho un esfuerzo constante en afinar la forma y el tamaño de este tipo

de nanopartículas, como nano-aleaciones [50] heterodímeros [51] y del tipo *core-shell* [52] para mayores aplicaciones ópticas, magnéticas, electrónicas, biotecnológicas y, por supuesto, catalíticas.

La razón evidente en la mejora de propiedades de estas especies multimetálicas es que se lleva a cabo un efecto cooperativo mutuo o de sinergia entre los metales componentes como resultado de sus interacciones electrónicas [53], manteniendo la selectividad de la actividad y añadiendo eficiencia en los procesos.

La adición de otro metal a nanopartículas de oro ha traído mejoras en las distintas aplicaciones de estos sistemas. De manera particular, la adición de paladio a nanopartículas de oro ha generado mejoras significativas en los procesos de oxidación de alcoholes e hidrogenación de compuestos orgánicos [54, 55, 56]; y últimamente, se ha demostrado de manera experimental, la mejora sustancial en procesos de electrocatálisis de estos sistemas, con especial atención a reacciones de oxidación [57, 58].

En cuanto a la unión de Au con Pt, se ha estudiado el efecto como aplicación para un sensor electroquímico, mostrando una gran selectividad en la detección de distintos compuestos orgánicos [59], también como catalizador para la oxidación de hidrógeno en donde la actividad catalítica mejoró notablemente con respecto al catalizador de estudio de RuPt y al comercial de Pt/C [60], y como catalizador al soportarse en grafeno para la reducción de oxígeno, aumentando la actividad catalítica en comparación de nanopartículas de puro platino [61]. De manera reciente, se ha incrementado el interés en aplicaciones fotocatalíticas, para la oxidación de alcohol bencílico al estar soportados en TiO<sub>2</sub>, en las que se demuestra que el factor de sinergia mejora sustancialmente la eficiencia de la fotosíntesis [62]. Conjuntamente, se ha empleado como electrocatalizador en la oxidación de ácido fórmico en el que la nanopartícula bimetálica presenta una mayor tolerancia al CO y estabilidad que el platino por sí solo [63], y en la oxidación de metanol, en la que el desempeño electrocatalítico mejoró para electrodos bimetálicos con respecto a electrodos de platino puro en aplicaciones para celdas de combustible [64].

En cuanto al desarrollo de estudios teóricos de estos sistemas, se han realizado investigaciones a nivel DFT de nanopartículas bimetálicas como AuPd, por ejemplo, el trabajo de Zanti y Peeters [65] es relevante ya que han estudiado de manera teórica

cúmulos bimetálicos  $Pd_nAu_m$  de baja nuclearidad ( $n+m \leq 14$ ), empleando B3LYP y Lanl2DZ, en el que estudiaron las propiedades energéticas, estructurales y electrónicas de dichos cúmulos, encontrando la variación entre las proporciones de Au y Pd que determinan las interacciones electrónicas y, en consecuencia, el arreglo geométrico, además que los estados con mayor multiplicidad dependerán de una mayor presencia de paladio, caso contrario con el aumento de oro; en cuanto a la estabilidad, mencionan que una combinación 1:1 de paladio y oro genera los cúmulos más estables, aún para los correspondientes monometálicos. Con ello se demuestra que la composición y arreglo geométrico del cúmulo influye en su estabilidad y efectividad como catalizador, aspecto que fue importante en el diseño inicial de nuestra investigación.

Por otro lado, Wang *et al.* [66] estudiaron cúmulos bimetálicos de Au-Pt con nuclearidades menores a 13, empleando el funcional PW91, en el que la estabilidad de los cúmulos es mayor cuando se tiene una geometría 3D, y para la adsorción de la molécula de CO se obtuvo que la adsorción fue más fuerte sobre el platino que sobre el oro, y que, además, dicha molécula prefería adsorberse en forma *on-top* que en *bridge*.

También, Kilimis y Papageorgiou [67] realizaron un estudio teórico de cúmulos bimetálicos de Ag-Pd con nuclearidad no mayor a 5 átomos, pudiendo identificar que la adición del paladio al cúmulo genera estructuras tridimensionales, sin embargo, concluyen que no hay una correlación importante entre el efecto en propiedades electrónicas y la composición de los cúmulos.

Con lo anterior, ha quedado ejemplificada la mejora en la actividad de las nanopartículas bimetálicas con respecto a las compuestas por un solo metal; este efecto de cooperación entre componentes ha generado interés recientemente en aumentar la complejidad de estos sistemas, estudiando la síntesis y aplicación de especies trimetálicas. De esta forma es como se espera que la adición de un tercer átomo, aporte un mejor desempeño para efectos de una reacción determinada.

Sharma *et al.* [68] han establecido que nanopartículas trimetálicas presentan un desempeño elevado como catalizadores electroquímicos, en comparación con nanopartículas de un solo metal o bimetálicas. Por ejemplo, las nanopartículas trimetálicas Au-Pt-Pd con estructura triple capa *core-shell* exhiben un mejor desempeño catalítico para la oxidación

de alcoholes primarios comparadas con nanopartículas de platino y Au/Pt. Corroborando, una vez más, que cuando uno de los metales está conectado con otro metal en forma de aleación las propiedades del material son mejores con respecto a los metales puros.

Respecto a los estudios realizados de manera experimental sobre nanopartículas trimetálicas enfocados a la mejora de la actividad catalítica, se tiene que Margitfalvi y colaboradores [69] realizaron en el 2007 una caracterización catalítica y espectroscópica de un catalizador trimetálico de Au, Pd y Pt soportado en CeO<sub>2</sub> para la oxidación de metanol, obteniendo como resultado un incremento significativo en la conversión catalítica a través de un aumento en el área superficial, estableciendo además que la incorporación de Au y Pt promueven una mayor estabilidad para el paladio soportado como agente catalizador.

Dentro del estudio de la misma reacción de oxidación, Yamauchi *et al.* [70] realizaron la síntesis de nanopartículas tipo *core-shell* de Au/Pd y Pt con triple capa, permitiendo demostrar que dichos sistemas son mejores para la oxidación de metanol, sugiriendo a la nanopartícula con un potencial prometedor para aplicaciones en celdas de combustible.

Enfocados a una aplicación como sensor, Shin y colaboradores [71] fabricaron y probaron un catalizador trimetálico Au-Pd-Pt para la combustión de CO con aplicaciones para un sensor de gas termoeléctrico, el cual logró detectar una concentración de CO en el aire de 1ppm.

Hutchings *et al.* [72] reportaron que la adición de oro al sistema catalítico bimetálico Pd-Pt soportado en TiO<sub>2</sub>, de un tamaño menor a 5nm, para la oxidación de glicerol, trajo mejoras en la reacción, así como en su selectividad, no obstante, la estabilidad de la nanopartícula trimetálica quedaba comprometida. El mismo grupo de investigación desarrolló en 2017 [73] un microrreactor para la oxidación de alcoholes implementando el mismo catalizador AuPdPt/TiO<sub>2</sub>, lográndose un buen desempeño, con respecto a catalizadores más sencillos pero sufriendo una desactivación con el tiempo.

Por otro lado, Liu y colaboradores [74] estudiaron el efecto de sinergia de nanopartículas de AuPd/Pt dispersadas sobre nanotubos de carbono como catalizadores para la electrooxidación de metanol, mejorando significativamente la conversión, a través de una redistribución de carga favorable entre los metales; y concluyeron que el papel del oro está

relacionado con la estabilidad y que el paladio mejora la resistencia contra el envenenamiento por CO, estableciendo finalmente una proporción 1:3:2 de Au/Pd/Pt ideal para el proceso.

De manera más reciente, en el año 2019, el equipo de Sowwan [75] sintetizaron nanopartículas de Au-Pd-Pt a partir de un proceso de condensación de gas inerte y plasma, conocido como *magnetron-sputtering*; logrando conocer la dinámica de nucleación de estas nanopartículas y permitiendo formar diversas estructuras de las mismas, estableciendo un método de síntesis de dichos sistemas que permita un mejor control sobre el tipo de nanopartícula requerida.

También en el mismo año, Jafri *et al.* [76] establecieron que catalizadores a base de nanopartículas multimetálicas han atraído gran atención para reacciones de oxidación de alcoholes para formar dióxido de carbono, con aplicación potencial a celdas de combustibles.

# CAPÍTULO II

## OBJETIVOS E HIPÓTESIS

### 2.1 Objetivo general.

Realizar un estudio teórico a nivel DFT sobre la oxidación del CO en cúmulos trimetálicos de Au, Pd y Pt libres y soportados, para determinar su efectividad al implementarlos como componente activo en convertidores catalíticos.

### 2.2 Objetivos particulares.

- Utilizar datos experimentales disponibles para realizar una validación, que permita seleccionar el funcional DFT más adecuado para cúmulos metálicos pequeños.
- Realizar una selección de cúmulos mono, bi y trimetálicos  $n \leq 4$ , en función de su multiplicidad de espín más estable, así como su geometría y arreglo atómico.
- Analizar la sinergia entre los metales que componen los cúmulos metálicos estudiados, relacionada con su estabilidad y reactividad, para entender las ventajas de los catalizadores bimetálicos y trimetálicos sobre los monometálicos y, además, elegir los mejores.
- Estudiar la adsorción de la molécula de oxígeno sobre cúmulos libres, como paso inicial de la reacción de oxidación de CO mediante el mecanismo Eley-Rideal, atendiendo a la interacción metal-O<sub>2</sub>, su energía de adsorción y la elongación del enlace O-O.
- Estudiar la reacción de oxidación de CO en cúmulos metálicos seleccionados mediante el efecto que generan como catalizadores en la energía de activación del proceso.
- Analizar el efecto del soporte de TiO<sub>2</sub> tipo rutilo en el desempeño catalítico de los cúmulos libres ya seleccionados, a través de la interacción soporte-cúmulo, adsorción del O<sub>2</sub> en cúmulos soportados y oxidación de CO en los mismos sistemas.



### **2.3 Hipótesis.**

Los cúmulos bimetálicos, en general, presentan mejor desempeño catalítico que los correspondientes monometálicos, debido a un efecto cooperativo o de sinergia; por ello, es de esperarse que los cúmulos trimetálicos, presenten un desempeño igual o mejor en la oxidación del CO.

# CAPÍTULO III

## MARCO TEÓRICO

### 3.1 Catálisis.

#### 3.1.1 Desarrollo histórico de la catálisis.

A inicios del siglo XIX, la mejora de ciertas reacciones químicas ya había sido observada y demostrada al emplear una sustancia adicional, por ejemplo, Humphry Davy había demostrado que la combustión de gases se ve acelerada al emplear platino y Michael Faraday mostró que el mismo metal acelera la reacción de formación de agua a partir de los gases hidrógeno y oxígeno; no obstante, el entendimiento del porqué de la mejora en la velocidad de estos procesos estaba todavía muy limitado.

A partir de estas observaciones y otras propias, el químico sueco Jakob Berzelius en 1835 propuso la primera definición de estas especies participantes en una reacción química, acuñando el término catalizador, del griego *katálysis* que quiere decir 'disolver' o 'desmembrar' y estableciendo, de forma muy general, que un catalizador es un material que mejora una reacción química, pero que permanece sin cambios durante la misma reacción. Esta aportación no tuvo gran repercusión en el interés científico de la época; sin embargo, la aplicación industrial de reacciones químicas catalizadas empezaba a extenderse y un ejemplo de ello fue la producción comercial de cloro gaseoso a partir de ácido clorhídrico empleando sales de cobre como catalizador [77].

La fuerza de acción detrás de un catalizador quedaba no muy clara, generando un desacuerdo general en cuanto si la fuerza era de origen físico o químico. Así a finales de siglo, Wilhelm Ostwald, quien se le considera uno de los padres de la fisicoquímica, definió al catalizador en términos fisicoquímicos, estableciendo que un catalizador no altera el equilibrio entre productos y reactivos, sino que modifica el grado de la reacción [78]. Ostwald creía que un catalizador no es consumido por la reacción en cuestión, la cual se ve simplemente afectada en su velocidad sin promover la formación de un subproducto. Por otro lado, y desde un punto de vista químico, Paul Sabatier, a través de sus estudios acerca de la hidrogenación de etileno a etano, formuló una teoría química sobre la acción de un catalizador. Sabatier propuso que durante una reacción catalizada, era necesaria la

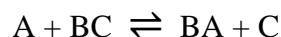
formación de compuestos químicos poco estables llamados complejos intermediarios, los cuales determinaban la selectividad y el grado catalítico de la reacción en cuestión.

De manera conjunta, los trabajos de Berzelius, Ostwald y Sabatier sobre la definición y acción de un catalizador constituyen los cimientos sobre los que se ha desarrollado el estudio y aplicación de las reacciones químicas catalizadas.

### **3.1.2 Definición y acción de un catalizador.**

Un catalizador es una sustancia que acelera una reacción química mediante la disminución de la energía de activación de la misma, haciendo que su participación en la reacción sea sólo de manera transitoria, por lo que no se le puede considerar como un reactivo o producto de la reacción en cuestión [79].

El mecanismo que corresponde a una reacción catalizada empieza con la formación de enlaces entre el catalizador y los reactivos, permitiendo que éstos últimos reaccionen formando un producto, el cual se separa del catalizador dejándolo inalterado como en la parte inicial de la reacción. Es decir, un catalizador juega un papel cíclico, ya que se regenera en su estado original después de que se completa la reacción. Esto se puede ejemplificar al considerar la siguiente reacción:



Sea A un átomo y BC una molécula, conforme A se acerca a BC, la interacción de los tres átomos genera una disminución en el intercambio energético, ocasionando que la atracción entre B y C se vea disminuida propiciando su disociación. Conforme A se va acercando cada vez más a BC se va generando un incremento en la energía potencial del sistema, debido al incremento de atracción de A por BC y la disminución de atracción entre B y C. Finalmente, se llega a un punto en que el átomo C comienza a ser repelido, mientras el enlace entre A y B se ve fortalecido, haciendo que la energía potencial del sistema disminuya.

La variación de la energía potencial durante el curso de la reacción puede ser esquematizada de forma cualitativa mediante un diagrama de energía potencial, tal como se muestra en la Figura 2-a para un caso general del efecto de un catalizador y 2-b para el ejemplo explicado.

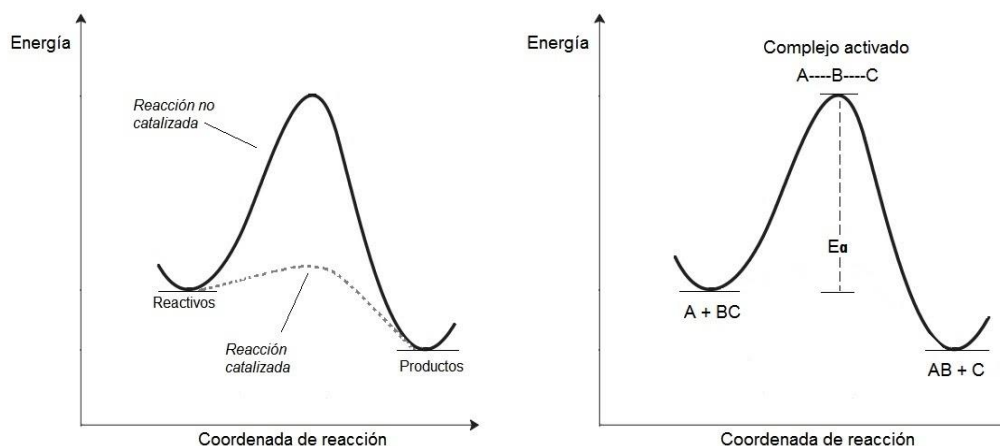


Figura 2. Diagramas de energía potencial.

Resulta evidente que antes de que el sistema en su configuración inicial pueda alcanzar  $AB+C$ , los reactivos deben adquirir la energía representada por el punto máximo de la curva. Este hecho puede demostrarse de forma figurativa estableciendo que los reactivos deben superar una barrera de energía. La diferencia en la energía entre el estado inicial y el punto máximo del gráfico se conoce como energía de activación ( $E_a$ ) de la reacción.

La configuración de  $A-B-C$  en el punto máximo se conoce como complejo activado de la reacción; en estas condiciones los átomos se encuentran dispuestos con referencia uno del otro de forma que  $B$  puede estar asociado tanto con  $A$  o con  $C$ , y un pequeño desplazamiento resultará tanto en la reacción para formar  $AB$  y  $C$  o, de forma inversa, al estado inicial.

Los diagramas de la Figura 2 permiten establecer de manera intuitiva algunos puntos importantes en cuanto al efecto de un catalizador:

- El catalizador ofrece una ruta alternativa para la reacción, el cual es energéticamente más favorable.
- La energía de activación de una reacción catalizada es significativamente más pequeña que aquella no catalizada, por tanto, el grado de la reacción catalítica es mucho mayor.
- El cambio global en la energía libre para una reacción catalítica es la misma que la misma reacción no catalizada. Por lo tanto, queda establecido que el catalizador no afecta la constante de equilibrio para la reacción global de  $A + BC \rightleftharpoons AB + C$ . Entonces, si una reacción no está favorecida termodinámicamente, un catalizador

no puede cambiar esta situación. Un catalizador modifica la cinética mas no la termodinámica de la reacción.

- El catalizador acelera tanto la reacción directa como su forma inversa en la misma medida. Es decir, si un catalizador acelera la formación del producto C a partir de A y B, lo hará de la misma manera para la descomposición de en A y B.

### **3.1.3 Tipos de catálisis.**

Existe una gran variedad de catalizadores, ya que pueden ser desde pequeñas moléculas hasta estructuras grandes como zeolitas o enzimas. Además, pueden ser empleados en varios entornos o medios: en líquidos, gases o en la superficie de sólidos. El tipo de catálisis que un catalizador realizará dependerá del medio en el que éste y los reactivos se encuentren, por tanto, se pueden establecer, de manera general, dos tipos distintos de catálisis: homogénea y heterogénea.

En la catálisis homogénea, tanto el catalizador como los reactivos se encuentran en una misma fase; por ejemplo, las moléculas en un gas o en una solución acuosa. Los catalizadores homogéneos son típicamente moléculas relativamente pequeñas que se disuelven en la misma solución que reactivos y productos. Estos sistemas son a menudo más simples de estudiar, ya que los sitios activos en las moléculas catalíticas pueden sintetizarse con precisión a escala atómica, por lo que se ha desarrollado una comprensión muy detallada de estos sistemas.

En la catálisis heterogénea, los sólidos son los que catalizan reacciones de moléculas en fase gas o en solución. Al ser compuestos sólidos, son típicamente materiales impenetrables y por tanto las reacciones catalíticas se llevan a cabo sobre su superficie; sin embargo, algunos catalizadores heterogéneos suelen ser materiales porosos ya que de esta forma se incrementa el área superficial de contacto. En algunos casos, el material catalítico tiene un área de superficie alta; mientras que en otros casos se utiliza un material inerte, el soporte, para estabilizar partículas de tamaño nanométrico que actúan como los catalizadores. Una característica importante es que los catalizadores heterogéneos permiten la separación más fácil de reactivos y productos al final de la reacción, haciéndolos realmente útiles en la industria de procesos químicos.

### 3.1.4 Adsorción.

Como ya se mencionó, las reacciones catalíticas heterogéneas suceden con la presencia de dos o más fases distintas, siendo la interfase el lugar donde se rompen y forman enlaces y en donde también se lleva a cabo el intercambio de cargas entre las especies. Esto establece la importancia de la comprensión del papel que juega una superficie en la promoción de la actividad catalítica. Al estudiar este efecto, se debe partir de que las reacciones catalizadas por sólidos, requieren invariablemente la adsorción de por lo menos una de las moléculas reaccionantes.

La adsorción es un fenómeno que se da en superficies sólidas debido a que presentan la característica de que sus átomos más externos, es decir los que se encuentran en contacto con el medio y/o el vacío, no tienen sus enlaces completamente saturados, generando una disminución de la tensión superficial del sólido y propiciando la acumulación de moléculas en una fase distinta sobre dicha superficie.

Atendiendo al tipo de interacción gas-superficie, la adsorción puede ser de dos tipos: adsorción química (o quimisorción) y adsorción física (o fisisorción).

- Fisisorción

La fisisorción involucra el balanceo de fuerzas débiles atractivas, por ejemplo, de tipo fuerzas de van der Waals entre la superficie y el adsorbato, con una fuerza repulsiva asociada a un contacto más cercano; es decir, se considera una interacción débil debido a la no formación de enlaces químicos. El proceso siempre es exotérmico, y la energía generada, conocida como energía o entalpía de adsorción, es baja, típicamente en la región de -10 a -40 kJ/mol [80]. Hablando de manera general, la fisisorción es un proceso no específico y cualquier átomo o molécula puede adsorberse en una superficie bajo determinadas condiciones experimentales.

- Quimisorción

La quimisorción describe el proceso por el cual un fuerte enlace químico es formado entre la superficie y el adsorbato e involucra, por tanto, un intercambio de electrones en la interfase. Las energías de adsorción para la quimisorción son generalmente más grandes que en la fisisorción, las cuales suelen estar en un rango entre -40 a -1000 kJ/mol [80]. Los enlaces formados tienden a ser iónicos y/o covalentes. Una diferencia significativa con la fisisorción es que existe un alto grado de especificidad con la interacción de diferentes adsorbatos con diferentes superficies.

Tabla 1. Principales diferencias entre adsorción química y física.

	<b>Quimisorción</b>	<b>Fisorción</b>
<b><math>E_{ads}</math></b>	~40-1000 kJ/mol	~10-40 kJ/mol
<b>Cinética de activación</b>	Puede ser activada	No es activada
<b>Extensión por la superficie</b>	Incompleta y limitada a una monocapa	Completa y aplicable a monocapas y multicapas
<b>Reactividad química</b>	Puede generar cambios en la reactividad en el adsorbato	Cambios pequeños en reactividad
<b>Especificidad</b>	Elevada y limitada a puntos activos sobre la superficie.	Baja, cualquier punto de la superficie es propenso a la adsorción física.
<b>Energía de activación</b>	Puede tener barrera	No se activa
<b>Tipo de interacción</b>	Débil (fuerzas de van der Waals/dipolos)	Fuerte (enlaces covalentes, metálicos o iónicos)
<b>Reversibilidad</b>	Comúnmente irreversible	Reversible

Una vez establecidas las diferencias entre los dos tipos de adsorción (Tabla 1), es necesario hacer mención que debido a que las reacciones catalíticas heterogéneas se llevan a cabo, por lo general, a temperaturas mayores que las críticas de los reactivos, la adsorción que tendrá importancia para dichas reacciones será la química.

### 3.1.5 Catálisis heterogénea y sus etapas.

Para que un reactivo gaseoso pueda ser convertido catalíticamente en productos, es necesario que se lleve a cabo una serie de pasos o etapas específicas durante el proceso:

1. La difusión de los reactivos hacia la superficie.
2. La adsorción de los reactivos en la superficie.
3. Reacción química en la superficie.
4. La desorción de los productos.
5. La difusión de los productos desde la superficie.

Se considera que las etapas 1 y 5 son procesos muy espontáneos que atienden a las características de flujo del sistema y por tanto no ejercen efecto en la actividad catalítica. Por otro lado, las etapas intermedias, al ser de carácter netamente químico, son determinantes en el proceso catalítico. De manera más específica estas etapas consisten en:

- Las moléculas se adsorben sobre la superficie del catalizador donde se activan y forman complejos intermediarios (Paso 2).
- Los complejos intermediarios se recombinan y rearrreglan entre sí (Paso 3).
- Se forma el producto final mediante la desorción de la superficie de las moléculas formadas, regenerando simultáneamente la superficie libre del catalizador (Paso 4).

De una forma más esquemática, estas etapas se pueden representar a modo de un ciclo catalítico, con su respectivo diagrama de energía potencial, como se muestra en la Figura 3.

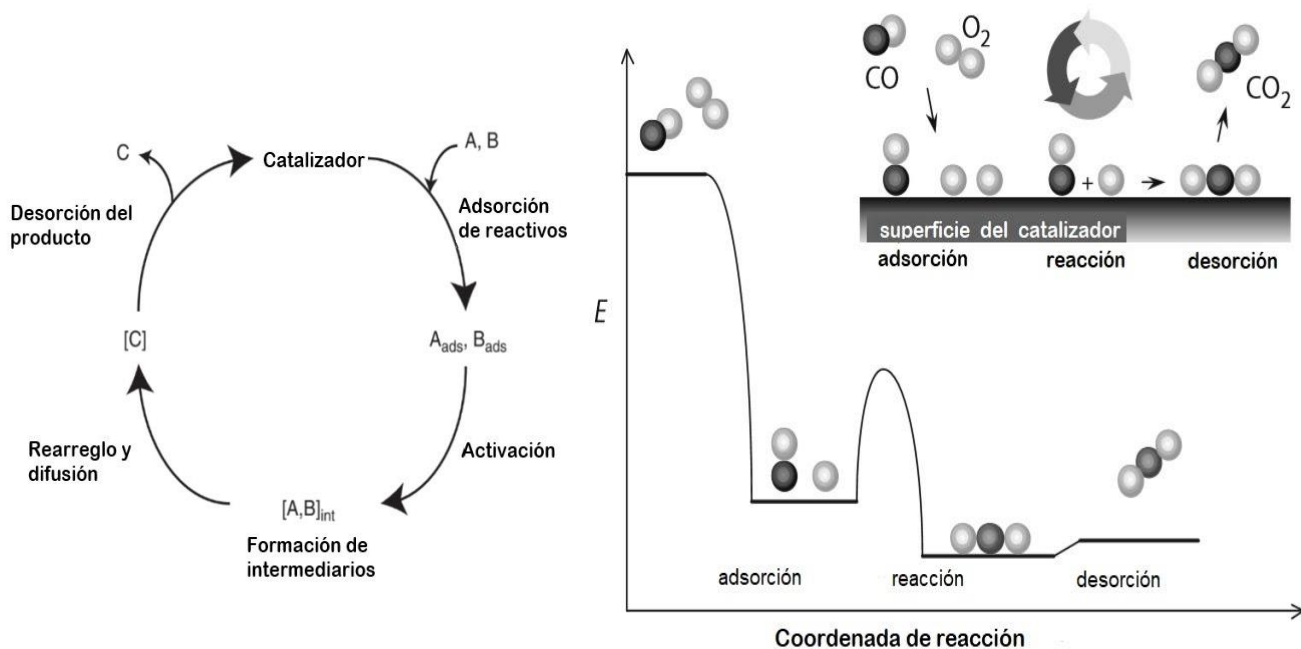


Figura 3. Ciclo catalítico y diagrama de energía potencial para la oxidación de CO. (Adaptado de Chorkendorff & Niemantsverdriet, 2017).

Al considerar todas estas etapas, existen varios factores que intervienen en el desempeño de la catálisis, como los grados de activación de los reactivos, la formación de moléculas como intermediarios y la desorción de los productos formados; debido a estas implicaciones en la actividad catalítica del sistema, es importante mencionar el principio de Sabatier, el



cual permite establecer la condición óptima de la actividad catalítica atendiendo a la estabilidad del intermediario formado en la interfase. Concretamente, establece que el complejo intermediario formado con los reactivos y el catalizador debe ser de estabilidad media, ya que si es demasiado estable no se descompondrá y, en consecuencia, se inhibirá la formación de los productos; por otro lado, si es muy inestable, las moléculas adsorbidas, es decir los reactivos, no serán activadas y por tanto el complejo intermediario no se formará, interrumpiendo la reacción catalítica.

De manera similar, el principio de Sabatier puede entenderse desde un punto de vista de la fuerza de interacción entre adsorbatos y el catalizador; ya que, en la parte inicial del ciclo, los reactivos deben de presentar una adsorción lo suficientemente fuerte con el sustrato que permita, de manera inmediata, el debilitamiento y/o la ruptura de enlaces entre los reactivos, y la formación de nuevos enlaces químicos con la superficie. Esto influye directamente la disociación subsecuente, favoreciéndola. Es decir, en términos energéticos, la energía de interacción superficie-reactivos debe superar la energía de enlace de los reactivos adsorbidos.

Además, las moléculas generadas en la superficie por la descomposición de los reactivos tienen que presentar una interacción lo suficientemente débil para poder desorberse de la superficie, para así regenerar los sitios activos libres del catalizador para continuar el ciclo. En caso contrario, una interacción demasiado fuerte afectaría directamente la desorción del producto, disminuyendo la velocidad de reacción, y por tanto, inhibiendo la actividad catalítica y además ocasionando el envenenamiento del sustrato.

### **3.1.6 Mecanismos de reacción en catálisis heterogénea.**

Dentro del estudio de la catálisis heterogénea, existen mecanismos por los cuales se llevan a cabo las reacciones sobre la superficie, así como su estudio cinético. Los dos mecanismos más generales e importantes que se han demostrado su existencia son el mecanismo Langmuir-Hinshelwood (LH) y el mecanismo Eley-Rideal (ER) [81]. En la Figura 4 se ilustran los distintos estados de transición de cada mecanismo, lo que permite diferenciarlos con base en las moléculas reactivas adsorbidas en la superficie, observándose que mientras el mecanismo LH es bimolecular, el ER es unimolecular.

- Mecanismo Langmuir-Hinshelwood

Es el mecanismo más común en sistemas de catálisis heterogénea y propone que todos los reactivos involucrados se adsorben conjuntamente en la superficie antes de llevarse a cabo la reacción; es decir, una vez adsorbidas, las moléculas se difunden de un centro activo a otro sobre la superficie hasta que se encuentren en posiciones vecinas y reaccionen. Por tanto, la presencia de sitios activos estará en función del número de reactivos. La adsorción, la desorción y la migración de los reactivos en la superficie desempeñan papeles esenciales en este mecanismo.

- Mecanismo de Eley-Rideal

Este mecanismo toma en consideración la posibilidad de que no todos los reactivos propios de la reacción se vean necesariamente adsorbidos en la superficie antes de llevarse a cabo la reacción. Es decir, existe la posibilidad de que una molécula B en fase gaseosa golpee a una molécula A ya adsorbida, y que dicha colisión provoque una reacción, generando un producto C que termine liberándose, según la ecuación química:

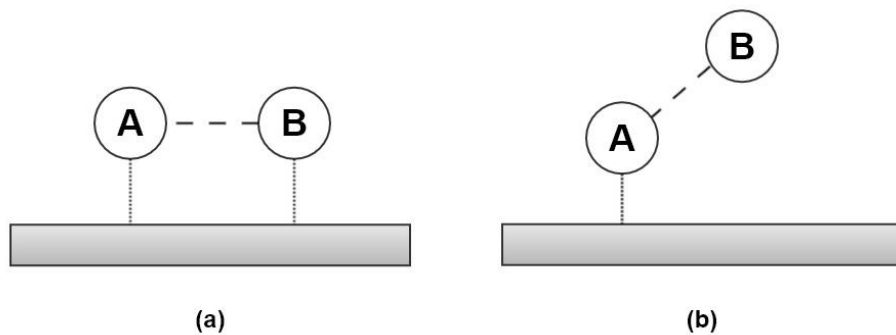
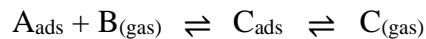
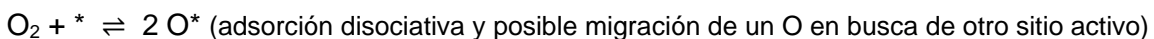
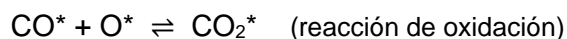


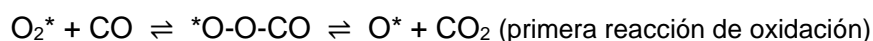
Figura 4. Esquema que representa el estado de transición formado en (a) el mecanismo Langmuir-Hinshelwood y (b) el mecanismo Eley-Rideal.

En cuanto al mecanismo empleado en la reacción de oxidación de CO estudiada en el presente trabajo, el mecanismo más aceptado es el bimolecular de Langmuir-Hinshelwood, que se formula de la manera siguiente: (el \* representa el sitio activo del catalizador):





No obstante, Liu *et al.* [82] han señalado que la adsorción disociativa del  $\text{O}_2$  no siempre es un proceso muy favorecido, aun cuando el catalizador sea una superficie o una nanopartícula de oro, por existir una barrera de activación. Por consiguiente, se sugiere la posibilidad de que la oxidación del CO a bajas temperaturas pudiera ocurrir por un mecanismo unimolecular de Eley-Rideal, como el que se muestra a continuación (formándose de forma global dos moléculas de  $\text{CO}_2$ ):



Contrariamente al mecanismo bimolecular, muy poco se ha estudiado la posibilidad de un mecanismo unimolecular, el cual, como se ha señalado, también pudiera ser probable [83]. Previamente se ha demostrado [84, 85] que la reacción general de oxidación de CO es energéticamente favorable sobre cúmulos bimetalicos de Au soportados en  $\text{TiO}_2$  según el mecanismo unimolecular (Eley-Rideal), y mientras que el mecanismo bimolecular (Langmuir-Hinshelwood) solo es factible en la interfase del soporte de  $\text{TiO}_2$  y el cúmulo. Esta última idea está acorde con los reportes realizados en su momento por Haruta [86] quien encontró tres comportamientos cinéticos a tres intervalos de temperatura con tres diferentes barreras de energías de activación, sugiriendo que a temperaturas por encima de 400 K la reacción de oxidación ocurre muy probablemente sobre la superficie de la nanopartícula, preferentemente en los bordes, con una energía de activación casi nula, de 2 kcal/mol, lo cual podría corresponder al mecanismo unimolecular de Eley-Rideal, pero que a temperaturas por encima de 350 K, dicha reacción ocurre preferentemente en la interfase entre el CO adsorbido sobre la superficie de la nanopartícula de Au y el  $\text{O}_2$ , con una energía de activación aproximada de 30 kcal/mol.

Considerando lo señalado anteriormente, en el presente trabajo se ha estudiado la reacción de oxidación de CO bajo las condiciones asociadas al mecanismo unimolecular de Eley-Rideal. Lo anterior por ser un camino unimolecular, al parecer más favorecido a bajas temperaturas, por tener una barrera de energía de activación despreciable, y por ser un mecanismo poco estudiado.

### **3.2 Química teórica y computacional.**

Una de las tareas fundamentales de la Química como ciencia natural es el estudio de la relación entre la estructura y la función de una molécula, esto tiene tal importancia ya que un entendimiento claro del ordenamiento e interacción de los átomos en una molécula permite mejorar las propiedades químicas y físicas de la misma, y así, su uso en aplicaciones de interés variado. Además de la investigación experimental dentro de un laboratorio, existe un campo alternativo e igualmente efectivo para el estudio de sistemas moleculares, éste es la Química teórica.

La Química teórica es el subcampo de la Química en donde los métodos matemáticos se combinan con leyes fundamentales de la Física, como mecánica cuántica y la mecánica estadística, para desarrollar teorías que permitan describir y estudiar sistemas de importancia química. En otras palabras, la Química teórica puede ser definida como la descripción matemática de la química [87], o, de forma más específica, es la descripción de la estructura de las moléculas y sistemas extendidos en términos de energía, geometría y configuración electrónica, a partir de un enfoque físico-matemático [88].

De esta manera, a través de la aplicación de la Mecánica cuántica a la Química, surge la Química cuántica como disciplina, la cual está ligada al desarrollo y aplicación de ecuaciones matemáticas cada vez más complejas a razón de sistemas químicos diversos. La búsqueda de resolución de dichas ecuaciones de una forma eficiente y precisa ha hecho necesaria la generación de algoritmos susceptibles a programarse en computadoras, surgiendo de esta manera la Química computacional, la cual está enfocada a obtener resultados relevantes para problemas químicos auxiliándose del modelado molecular, procesadores cada vez más potentes y también del desarrollo de interfaces gráficas.

Es importante establecer que existe un fuerte complemento entre la Química teórica y la Química computacional. Por ejemplo, el desarrollo de nuevos modelos matemáticos fortalece y extiende el estudio de problemas de interés químico cada vez más específicos, con resultados computacionales que a su vez corroboran y/o sugieren mejoras en la teoría empleada. Debe quedar claro que los cálculos en Química computacional generan resultados con variaciones a lo reportado de manera experimental, consecuencia de los distintos niveles de aproximación en sus métodos; no obstante, la confianza en los distintos métodos teóricos y sus resultados dependerá del nivel de exactitud empleado en el cálculo;

además, siempre será recomendable una validación del nivel de teoría y de función base utilizada para así conocer la confiabilidad de las predicciones que se realicen. Este último hecho, establece la importancia en la Química computacional de la selección del nivel de teoría adecuado para el estudio de un problema en específico, que permita manejar un nivel de exactitud y calidad del cálculo.

Asimismo, los métodos computacionales pueden ayudar a predecir y calcular propiedades moleculares tales como geometrías de equilibrio, energías, estructuras de estados de transición, momentos dipolares, propiedades espectroscópicas, magnitudes termodinámicas y parámetros cinéticos, entre otras.

Pese al elevado nivel de confiabilidad de los cálculos computacionales, la partición de la Química en experimental (como tradicionalmente se ha conocido) y teórica sólo debe establecerse de manera conceptual, ya que ambos enfoques deben estar estrechamente relacionados y considerarse complementarios en la resolución de problemas de interés químico.

### **3.2.1. Ecuación de Schrödinger para moléculas.**

El objeto de estudio de la Química cuántica es la aplicación del formalismo de la mecánica cuántica para establecer la geometría y estructura electrónica de moléculas o sólidos extendidos, y así poder explicar sus propiedades físicas, su reactividad química, o su función (catalítica, biológica o farmacológica, entre otras) en un entorno específico. Es importante aclarar que el estudio de propiedades y reactividades en Química, el tiempo no es una variable a considerar, por trabajar en estos casos en el estado base; por ello, la ecuación de Schrödinger empelada es en su forma independiente del tiempo [89], como se muestra a continuación:

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

En la ecuación 1 se presenta la función de onda,  $\Psi$ , misma que contiene toda la información que puede ser conocida sobre el sistema, ya que permite encontrar el conjunto de valores de energía espín-orbital y las respectivas regiones de probabilidad de los electrones, así como la energía total,  $E$ , del sistema molecular considerado. Y también se presenta el operador Hamiltoniano,  $\hat{H}$ , que es un operador diferencial que representa la energía total de un sistema molecular en ausencia de campos magnéticos o eléctricos. Dicho funcional

está formado por términos de energía cinética de los electrones y energía potencial, para, de esta manera, describir las interacciones electrón-electrón y electrón-núcleo en un átomo.

El Hamiltoniano para un sistema de  $M$  núcleos y  $N$  electrones en unidades atómicas, se escribe de la forma siguiente forma:

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \nabla_{\alpha}^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{r_{\alpha\beta}} \quad (2)$$

Donde:

- $\nabla_{\alpha}^2$  es el operador laplaciano ( $\nabla^2 = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$ ) respecto a las coordenadas del núcleo  $\alpha$  y  $\nabla_i^2$  opera respecto a las coordenadas del electrón  $i$ .
- $r_{i\alpha}$  es la distancia entre el electrón  $i$  y el núcleo  $\alpha$ , mientras que  $r_{ij}$  es la distancia entre los electrones  $i$  y  $j$ .
- $r_{\alpha\beta}$  es la distancia entre los núcleos  $\alpha$  y  $\beta$ , cuyas cargas nucleares son  $Z_{\alpha}$  y  $Z_{\beta}$  respectivamente; en los dos últimos términos, las sumas corren sobre todos los pares no repetidos.

Los dos primeros términos describen la energía cinética de los electrones y el núcleo afectada por el operador laplaciano. Los tres términos restantes definen la parte potencial relacionada con la atracción electrostática entre el núcleo  $M$  y los electrones, la repulsión electrostática electrón-electrón y núcleo-núcleo.

Esta ecuación puede ser simplificada aplicando la aproximación de Born-Oppenheimer, la cual plantea que a los electrones se mueven mucho más rápido que los núcleos debido a la enorme diferencia entre sus masas, teniendo como consecuencia práctica que los núcleos permanecen en una posición fija y su energía cinética respectiva es cero. Además, la energía potencial relacionada con la repulsión núcleo-núcleo se vuelve un valor constante. Como resultado, el segundo y el quinto término de la ecuación 2 pueden ser eliminados, quedando la formulación de un Hamiltoniano electrónico:

$$\hat{\mathcal{H}}_{elec} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (3)$$

Generándose una ecuación de Schrödinger netamente electrónica (ecuación 4), y que a partir de ella se puede determinar la energía total del sistema (ecuación 5).

$$\hat{H}_{elec} \Psi_{elec} = E_{elec} \Psi_{elec} \quad (4)$$

$$E_{Total} = E_{elec} + E_{nuc} = E_{elec} + \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{r_{\alpha\beta}} \quad (5)$$

No obstante, factores como la presencia de términos bielectrónicos, la distorsión del potencial y la presencia de más de dos partículas interactuantes (como en el átomo de helio) hace imposible resolver la ecuación de Schrödinger de manera exacta. Sin embargo, existen diversos métodos de aproximación.

Como es conocido, la búsqueda de soluciones de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para sistemas de  $N$  electrones, como los sistemas moleculares, requiere de métodos numéricos aproximados que han sido ampliamente utilizados por su elevada efectividad y confiabilidad [90]. Uno de ellos, y de mayor aplicabilidad en sistemas químicos, es el método variacional, en el que se busca una aproximación a la función de onda del estado basal del sistema, es decir, el estado que presenta la energía más baja; la estrategia del método consiste en formular una función de prueba con parámetros ajustables que permitan encontrar la geometría correspondiente al estado mínimo de energía, mediante un proceso iterativo de minimización energética.

### 3.2.3 Método de Hartree-Fock.

La aproximación realizada por Hartree y Fock mediante un método autoconsistente es de suma importancia, ya que se considera el primer cálculo de tipo *ab initio* (nombre en latín que se refiere a los cálculos derivados directamente de principios teóricos sin incluir datos experimentales) para resolver la ecuación de Schrödinger para sistemas de muchos cuerpos, abriendo el camino para el desarrollo de métodos de aproximación más exactos y eficientes.

La estrategia del método del campo autoconsistente, propuesto inicialmente por D. Hartree, consiste en comenzar con una aproximación de las funciones de onda para todos los orbitales atómicos a partir de los cuales se obtiene un operador  $h$  para cada electrón, al integrar la ecuación de Schrödinger, se obtienen un conjunto nuevo de funciones de onda, diferentes a la función de onda inicial. El ciclo de cálculo se realiza nuevamente, repitiéndose hasta que el conjunto mejorado de funciones de onda no difiera significativamente de las funciones de onda planteadas al inicio. Por ello, las funciones de

onda al converger se consideran autoconsistentes y se aceptan como buenas aproximaciones a la verdadera función de onda de un sistema de muchos electrones.

V. Fock, posteriormente propuso emplear este método, sustituyendo los orbitales atómicos por orbitales moleculares expresados como un producto antisimétrico de funciones espín-orbital,  $\phi_i$ , llamado determinante de Slater. De manera que el operador hamiltoniano es sustituido por un operador que considera que cada electrón mantiene una interacción promedio con todos los electrones del sistema, conocido como operador de Fock,  $\hat{F}$ .

El método de Hartree-Fock consiste en hallar los orbitales  $\phi_i$  que minimicen la energía del sistema,  $\varepsilon_i$ , según la ecuación:

$$\hat{F}(1)\phi_i(1) = \varepsilon_i\phi_i(1) \quad (6)$$

El operador de Fock se define como:

$$\hat{F}(1) = \hat{h}_i(1) + \sum_{j=1}^{N/2} [2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)] \quad (7)$$

El primer término de la ecuación anterior consiste en la suma de la energía cinética para un electrón, más la energía potencial de la atracción entre el electrón 1 y los núcleos. Los términos restantes son el operador coulombico  $\hat{J}_j$  y el operador de intercambio  $\hat{K}_j$ .

El operador de Coulomb  $\hat{J}_j$  establece la energía potencial de interacción entre el electrón 1 una nube de electrones con densidad electrónica  $|\phi_j(2)|^2$ ; el factor 2 en la ecuación 8 aparece debido a que hay 2 electrones en cada orbital

$$\hat{J}_i(1) = \int |\phi_j(2)|^2 \frac{1}{r_{12}} dv_2 \quad (8)$$

El operador  $\hat{K}_j$  se deriva de la propiedad de los electrones de intercambiar sus posiciones, debido al requerimiento de antisimetría del sistema, y se define como:

$$\hat{K}_i(1) = \phi_j(1) \int \frac{\phi_j(2)}{r_{12}} dv_2 \quad (9)$$

Para obtener la expresión de la energía, se multiplica la ecuación 9 por  $\phi_i^*$  y se integra sobre todo el espacio, obteniéndose el valor propio de la energía:

$$\varepsilon_i = \int \phi_i^* \hat{F}(1) \phi_i(1) dV_1 \quad (10)$$

Y sustituyendo el operador de Fock por su definición y recordando la presencia de dos electrones por orbital se realiza la sumatoria sobre N/2 orbitales ocupados, se tiene:



$$\sum_{i=1}^{N/2} \varepsilon_i = \sum_{i=1}^{N/2} \hat{h}_i + \sum_{j=1}^{N/2} [2\hat{J}_{ij} - \hat{K}_{ij}] \quad (11)$$

El cálculo de la energía del orbital  $\varepsilon_i$  se resuelve mediante un proceso iterativo empleando la ecuación de Schrödinger monoeléctronica. Al considerar la sumatoria de la energía del orbital se cuenta la repulsión interelectrónica dos veces por lo que es necesario restar el último término, quedando finalmente la expresión para calcular la energía de Hartree-Fock.

$$E_{HF} = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \varepsilon_i - \sum_{j=i}^{N/2} [2\hat{J}_{ij} - \hat{K}_{ij}] \quad (12)$$

Algunos años más tarde, C. Roothaan describió ecuaciones matriciales que permitieron realizar cálculos de Hartree-Fock utilizando una representación de los orbitales moleculares como una combinación lineal de una serie de funciones base  $\chi_s$  de un electrón. Una forma compacta de representar la expansión de las funciones base de los orbitales moleculares es la siguiente:

$$\phi_i = \sum_{s=1}^b C_{si} \chi_s \quad (13)$$

Donde  $C$  es el coeficiente  $s$  de funciones base del orbital molecular  $i$ , y  $b$  el número de funciones base. Sustituyendo las ecuaciones matriciales de la combinación lineal de funciones base en las ecuaciones de Hartree-Fock (ecuación 6) se obtiene la ecuación:

$$\sum_s C_{si} \hat{F} \chi_s = \varepsilon_i \sum_s C_{si} \chi_s \quad (14)$$

Al multiplicar esta ecuación por  $\chi_r^*$  e integrar sobre todo el espacio se llega a la siguiente ecuación

$$\sum_{s=1}^b C_{si} (F_{rs} - \varepsilon_i S_{rs}) = 0 \quad (15)$$

Donde  $r = 1, 2, 3, \dots, n$ , y  $F_{rs}$  y  $S_{rs}$  corresponden a la matriz de Fock y a la matriz de solapamiento, respectivamente:

$$F_{rs} = \int \chi_s^* \hat{F} \chi_r dv \quad \text{y} \quad S_{rs} = \int \chi_s^* \chi_r dv$$

Las ecuaciones anteriores forman un conjunto de ecuaciones  $b$  simultáneas con  $b$  incógnitas  $C_{si}$  que describen los orbitales moleculares  $\phi_i$ , cuyas raíces dan los valores de energía por una vía matricial mediante un cálculo autoconsistente, al cumplirse la expresión siguiente:

$$\det(F_{rs} - \varepsilon_i S_{rs}) = 0 \quad (16)$$

Las ecuaciones de Hartree-Fock-Roothaan juegan un papel muy importante en la Química cuántica de moléculas y, aunque constituyen una mejora, es todavía una aproximación a la verdadera función de onda. Como ya se mencionó, este método iterativo de cálculo se realiza considerando las repulsiones interelectrónicas de una manera promediada; sin embargo, los electrones no están exactamente moviéndose dentro de una distribución estadística de carga, sino que interactúan uno con otro de manera simultánea, acomodan constantemente sus posiciones para minimizar la energía del sistema (correlación electrónica) e intercambian sus posiciones. Estas interacciones electrón - electrón, generan un tipo de movimiento en el que los electrones a la vez que se repelen mutuamente, correlacionan sus movimientos para evitar estar próximos, e intercambian sus posiciones. Este efecto no tiene análogo clásico y debe ser descrito dentro del Hamiltoniano, por lo que se requiere de otros métodos más allá de Hartree-Fock.

### 3.2.4 Teoría de Funcionales de la Densidad.

Una alternativa ampliamente utilizada en cálculos moleculares es la Teoría de funcionales de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés *Density Functional Theory*), que emplea la densidad de probabilidad electrónica para calcular la energía del sistema.

#### 3.2.4.1 Los teoremas de Hohenberg y Kohn.

Los pilares sobre los cuales se basa la Teoría de funcionales de la densidad, como la conocemos hoy en día, son dos teoremas publicados por P. Hohenberg y W. Kohn en 1964 [91]. El primer teorema plantea que para moléculas en un estado fundamental no degenerado, la energía de ese estado (que a su vez es función de  $r$ ), la función de onda y todas las demás propiedades electrónicas son determinadas por la densidad electrónica de ese estado  $\rho_0(x, y, z)$ , por lo que se puede decir que la energía del estado fundamental,  $E_0$ , se formula como un funcional, o sea función de una función de la densidad electrónica  $E_0 = E_0[\rho_0]$ .

Hohenberg y Kohn demostraron que al considerar al hamiltoniano de una molécula de  $n$  electrones:

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n v(r_i) + \sum_j \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (17)$$

Donde  $v(r_i) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}}$  es la energía potencial entre el electrón  $i$  y los núcleos, que dependen de las coordenadas ( $\vec{r}$ ) del electrón y de las coordenadas nucleares, y se utiliza

un sistema de núcleos fijos, entonces, la energía potencial sólo dependerá de las coordenadas electrónicas, convirtiéndose en un potencial externo que actúa sobre el electrón  $i$ . Este potencial externo  $v(r_i)$  y el número de electrones  $n$ , se pueden establecer y a partir de ellos es posible determinar la función de onda y por ende poder calcular la energía del sistema. De ahí que se puede decir que la densidad electrónica  $\rho_0$  contiene toda la información necesaria del sistema.

Al reescribir la ecuación del Hamiltoniano electrónico como  $E = \bar{T} + \bar{V}_{ne} + \bar{V}_{ee}$ , donde  $\bar{T}$  es la energía cinética,  $\bar{V}_{ne}$  es el potencial de repulsión núcleo-electrón y  $\bar{V}_{ee}$  es el potencial electrón-electrón, cuando se introduce este primer teorema, se encuentra que todos los términos son dependientes de la densidad, por lo que se llega a:

$$E_0 = E_v[\rho_0] = \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{ne}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0] \quad (18)$$

Donde  $E_v$  es la energía dependiente del potencial externo. Al definir un operador de la energía potencial externa  $v(r_i)$  entre núcleos y electrones como  $\bar{V}_{ne} = \int \rho_0(r)v(r)dr$  y sustituyendo en la ecuación 18, se obtiene:

$$E_0 = E_v[\rho_0] = \bar{T}[\rho_0] + \int \rho_0(r)v(r)dr + \bar{V}_{ee}[\rho_0] \quad (19)$$

Sin embargo, los funcionales  $\bar{T}[\rho_0]$  y  $\bar{V}_{ee}[\rho_0]$  son desconocidos e independientes del potencial externo, por lo que debe hallarse, primero un procedimiento para encontrar su forma explícita, y segundo, un algoritmo para determinar la energía  $E_0$ .

En un segundo teorema, Hohenberg y Kohn establecieron que se puede encontrar la energía del sistema empleando el método variacional mediante la expresión:

$$\bar{T}[\rho_0] + \int \rho_0(r)v(r)dr + \bar{V}_{ee}[\rho_0] \geq E_v[\rho_0] \quad (20)$$

Esto permite calcular, en principio, la energía sin conocer la función de onda, no obstante, Hohenberg y Kohn no indican cómo calcular  $E_0$  a partir de  $\rho_0$  cuando se conoce  $E_v[\rho_0]$ .

### 3.2.4.2 El método de Kohn-Sham.

En 1965, Kohn y L. Sham idearon un método práctico para obtener  $\rho_0$  y para obtener  $E_0$  a partir de  $\rho_0$ , considerando la existencia de un funcional desconocido que debía aproximarse. El método de Kohn-Sham utiliza un sistema de referencia ficticio (denotado por la letra  $s$ ) de  $n$  electrones no interactuantes que experimentan la misma energía potencial  $v_s(r_i)$  y cuya densidad electrónica  $\rho_s(r)$  sea igual a la exacta  $\rho_0(r)$ .

Primero es necesario definir una diferencia del funcional  $\bar{T}[\rho_0]$  como una desviación de la energía cinética real del sistema de referencia, como:

$$\Delta T[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] \quad (21)$$

De la misma manera, se establece una diferencia para el funcional  $\bar{V}_{ee}[\rho_0]$ , quedando:

$$\Delta V_{ee}[\rho] = V_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (22)$$

Siendo el último término correspondiente a la expresión clásica para la energía potencial de repulsión electrostática entre los electrones, si se les consideran inmersos en una distribución de carga continua con densidad electrónica  $\rho$ .

Utilizando las ecuaciones 21 y 22, la ecuación 19 puede reescribirse como:

$$E_v[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr + T_s[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho] \quad (23)$$

En esta ecuación los funcionales  $\Delta T$  y  $\Delta V_{ee}$  no se conocen, y al sumarlas se llega a la definición de un nuevo funcional, el funcional de intercambio y correlación  $E_{XC}$  de la manera siguiente:

$$E_{XC}[\rho] = \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho] \quad (24)$$

En esta ecuación están ahora representados los términos relacionados con la energía de correlación cinética, la energía de intercambio y la energía de correlación coulombica o potencial. Finalmente, se puede reescribir el funcional de la energía  $E_v$  como:

$$E_v[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr + T_s[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{XC}[\rho] \quad (23)$$

Los tres primeros términos pueden ser evaluados fácilmente a partir de la densidad electrónica, pero el cuarto término  $E_{XC}$  no se puede evaluar con la misma facilidad [92].

El desarrollo de métodos para calcular este término de intercambio y correlación de manera precisa a partir del funcional de la densidad electrónica constituye la principal cuestión en la investigación de DFT, lo que se ha traducido invariablemente en el desarrollo y aplicación de varios funcionales con distintas aproximaciones.

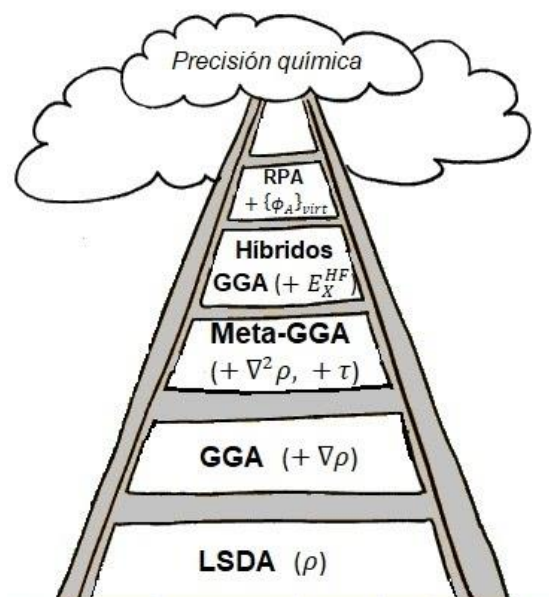
### 3.2.6 Funcionales DFT.

En el método de Kohn-Sham, la única parte que consiste en una aproximación es en la determinación de la energía de intercambio y correlación; por tanto, la mejora en el grado de aproximación es un factor clave para el éxito del método. Numerosos esquemas han sido desarrollados para mejorar dicha aproximación, lo que ha generado un amplio desarrollo de funcionales que generen cada vez una mayor precisión en la determinación

de la energía de intercambio y correlación; fortaleciendo la estructura de DFT para el estudio de sistemas químicos.

Con la finalidad de presentar una categorización de los distintos funcionales DFT existentes y demostrar la el grado de mejora en el cálculo según las variables a partir de las cuales se determina la energía de intercambio y correlación, se presenta el orden jerárquico de funcionales propuesto por Perdew [93], quien comparó el desarrollo en la mejora de funcionales haciendo una analogía con el ascenso de la escalera de Jacob partiendo del mundo de Hartree hacia una exactitud química en el cálculo DFT. En dicho esquema (Figura 5), al ir subiendo cada peldaño en la escalera se va haciendo una mejora en la aproximación de la energía de intercambio y correlación  $E_{xc}$ .

Figura 5. Representación de la escalera de Jacob para las distintas clases de funcionales según Perdew.



En los primeros tres peldaños sólo están funcionales locales, seguido de los funcionales que se consideran de naturaleza no local. Así, al ir subiendo la escalera, las aproximaciones se vuelven más y más complicadas, más sofisticadas y, típicamente, más exactas. Los tiempos de cómputo van incrementando modestamente desde el primer hasta el tercer nivel, y de manera más abrupta después del tercer nivel. Los componentes que se añaden con cada peldaño son empleados para satisfacer constantes de manera más exacta o para lograr un resultado equiparable al obtenido de manera experimental.

Primer peldaño: La aproximación local de densidad de espín (LSDA).

La aproximación más sencilla es la aproximación local de densidad o LDA, considera solamente las densidades locales dentro de un gas de electrones uniforme, eléctricamente neutro y de volumen finito. Así el valor de la  $E_{XC}$  en cualquier región puede ser calculada a partir del valor de la densidad  $\rho$  en esa posición. Como una extensión para moléculas de capa abierta se llegó a la aproximación local de la densidad del espín LSDA, el término densidad de espín es empleado ya que para el cálculo de  $E_{XC}$  se considera explícitamente, además de la densidad electrónica total, la existencia del espín. Sin embargo, al ser una aproximación simple similar al método de Hartree-Fock, la correlación electrónica es sobreestimada, y, por tanto, las propiedades químicas de los sistemas, como energías de enlace, con esta aproximación presentan valores desproporcionados.

Los funcionales de correlación LDA más utilizados son el Vosko-Wilk-Nusair (VWN) [94] y el Perdew-Wang [95].

#### Segundo peldaño: La aproximación de Gradiente Generalizado (GGA).

Esta aproximación añade los gradientes de las densidades locales a la energía de intercambio y correlación. Con LSDA quedó claro que el gas de electrones homogéneo es de uso limitado ya que la densidad electrónica en un átomo o molécula varía de un punto a otro. Así se hace una corrección añadiendo gradientes de densidad como una segunda variable a considerar.

En este grupo están algunos funcionales como Becke 1988 (B88) [96], Perdew-Wang 1991 (PW91) [95], Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [97] y el funcional PBE revisado (revPBE) [98].

#### Tercer peldaño: Meta-funcionales. (o meta-GGA)

Al emplear gradientes de densidad en GGA permitió extender el cálculo de la  $E_{XC}$  mediante derivadas de orden superior que la densidad electrónica, por ejemplo, el laplaciano ( $\nabla^2 r$ ), que es un término de segundo orden. Además, también se añadió a consideración la densidad de energía cinética,  $\tau$ , como una contribución a la densidad electrónica. Algunos funcionales representativos son el van Voorhis-Scuseria 1998 (VS98) [99], el Perdew-Kurt-Zupan-Blaha (PKZB) [100], el Tao-Perdew-Staroverov-Scuseria (TPSS) [101].

#### Cuarto peldaño: Funcionales híbridos.

Los funcionales híbridos mezclan de manera proporcional la integral de intercambio de Hartree-Fock con funcionales de intercambio GGA, basándose en el concepto de conexión adiabática que une el modelo de electrones independientes de Kohn-Sham con un modelo

de electrones totalmente interactuantes. Como funcionales híbridos, muchos han sido desarrollados, dependiendo de la proporción en la mezcla y en el número de parámetros, como: el funcional B3LYP [102], el funcional PBE0 [103], así como el funcional BHandHLYP [104].

Dentro de esta categoría también se incluyen los funcionales semiempíricos, los cuales incluyen parámetros experimentales optimizados; por ello se considera que son superiores a otros funcionales en términos de su capacidad de reproducir propiedades químicas y reacciones. Las series de los funcionales MX [105, 106], son funcionales híbridos meta-GGA, que combinan el funcional de intercambio PBE con el funcional de correlación B97, corrigiendo a ambos mediante términos de densidad de energía cinética. Esta serie de funcionales incluyen M05, M06-2x, M06-L, M06-HF.

#### Quinto peldaño.

En el quinto peldaño, se utiliza toda la información de los orbitales KS, es decir, no sólo los orbitales ocupados sino también de los virtuales. Este formalismo es empleado en la aproximación de fase aleatoria (*random phase approximation*, RPA), la cual puede ser descrita como una construcción de estados excitados en un sistema. Se piensa que la inclusión de este tipo de orbitales considerará de manera más real las interacciones de dispersión (como fuerzas de van der Waals), las cuales son un problema importante en la mayoría de los funcionales comunes.

Finalmente, debe hacerse énfasis en que los funcionales convencionales tienen sus propias ventajas y desventajas, y cada uno es utilizado dependiendo de esas características. Por tanto, la elección del “mejor” funcional de trabajo no debe estar en función de la escalera de Jacob, sino en las características del mismo funcional y las propiedades a medir en cada sistema de estudio.

### **3.3 Descriptores moleculares.**

Un principio fundamental en la Química establece que la estructura de las sustancias determina sus propiedades y estas, a su vez, direccionan sus aplicaciones. Entonces, al hablar de “estructura química” se debe pensar en un concepto que va desde la comprensión de la configuración electrónica de un sistema molecular (molécula o sólido extendido),

incluyendo la naturaleza de los enlaces entre los átomos que lo forman, hasta su geometría, estabilidad y distribución de la densidad electrónica.

Esta relación fue lo que llevó al diseño de los descriptores moleculares, índices numéricos que permitieran precisamente, cuantificar las relaciones entre la información estructural de un sistema molecular y ciertas propiedades físicas, químicas, fisicoquímicas o funcionales, como la actividad catalítica, farmacológica y la toxicidad, etcétera.

Uno de los primeros trabajos en esta dirección fue el desarrollado por Crum-Brown y Fraser entre 1868 y 1869 donde propusieron una correlación entre la actividad biológica de diversos alcaloides y su estructura molecular. A este trabajo, le siguieron otros como el publicado en 1874 por Mills acerca de la relación entre los puntos de fusión y ebullición y la estructura y composición molecular. Y es así, como a lo largo de más de 100 años, han surgido diversos descriptores de naturaleza topológica o químico-cuánticos entre otros, agrupados en metodología conocidas como QSAR (*Quantitative Structure Activity Relation*) y QSPR (*Quantitative Structure Property Relation*) [107, 108].

Cada descriptor establecido, tiene en cuenta una pequeña parte de toda la información química contenida en un sistema molecular y, en consecuencia, el número de descriptores va aumentando continuamente, conforme van surgiendo nuevos requerimientos en las investigaciones que se realizan. Se puede entonces decir, que los distintos descriptores son diferentes interpretaciones o perspectivas de ver una molécula, tomando en cuenta varias características de su estructura química.

En el presente trabajo se emplearon diversos descriptores ya conocidos, como la energía de cohesión, la energía de los orbitales frontera y, para reacciones químicas, las barreras de energía de activación; con el objetivo como ya ha sido señalado, de establecer predicciones sobre la actividad catalítica de cúmulos trimetálicos basados en Au-Pd-Pt. En este sentido, existen antecedentes del uso de descriptores para caracterizar la reactividad [109] y la actividad catalítica de cúmulos metálicos [110].

### **3.3.1. Energía de cohesión como parámetro de estabilidad.**

Como ya se mencionó previamente, la peculiaridad atractiva de los sistemas nanométricos es la mejora de las propiedades que presentan a diferencia de su tamaño en bulto. Un factor importante dependiente del tamaño es la estabilidad de los nanomateriales. Una manera de analizar esta dependencia es mediante el estudio de la energía de cohesión del sistema;



esta energía constituye un parámetro importante ya que busca explicar de manera cuantitativa la fuerza de unión de un sólido y, por tanto, su efecto en la estabilidad del mismo [111].

La energía de cohesión se define como la diferencia entre la energía promedio de los átomos en un sólido y la energía correspondiente a los mismos átomos de forma aislada, en función del número de átomos constituyentes del sistema [112]. La energía de cohesión puede ser medida de manera experimental o predicha por modelos termodinámicos [113] como el modelo de la gota líquida, el modelo de orden, fuerza y longitud de enlace (BOLS, por sus siglas en inglés), el modelo Shi-Jiang, el modelo Guisbier o el modelo de energía de enlace (BEM), entre otros.

En cuanto al estudio particular de cúmulos metálicos pequeños, Zanti y Peeters [65] proponen que la estabilidad de dichos sólidos se puede conocer a partir del cálculo de la energía liberada durante la formación de los cúmulos a partir de los átomos aislados, energía que se conoce como *binding energy* o energía de enlazamiento del cúmulo. Posteriormente, al dividir esta energía entre el número de átomos que forman al cúmulo, esto es la nuclearidad ( $n$ ), se puede obtener la energía de cohesión del sistema. Esta forma sencilla de calcular dicha energía es útil y lógica, ya que, para cualquier sólido estable, la energía promedio de enlazamiento debe ser menor que la energía de los átomos correspondientes libres.

### **3.3.2. Reactividad.**

La descripción de la reactividad química implica el estudio de la forma en la cual una molécula responde a la presencia de una molécula reactivo cercana, la cual propicia un cambio en su estructura electrónica.

Desde un enfoque teórico, la reactividad química inherente considera dos efectos importantes en la interacción de la molécula con un reactivo. El primero es el cambio del potencial externo ejercido sobre los electrones de la molécula, generado por los electrones y núcleos propios del reactivo; el segundo efecto contempla la transferencia de electrones entre molécula y reactivo, cambiando por consiguiente, el número total de electrones de la molécula en estado aislado [114]. Estos efectos se pueden relacionar, entre otros descriptores, con la energía de los orbitales frontera.

### 3.3.2.1 Brecha energética HOMO-LUMO.

En el estudio de la reactividad con la teoría de funcionales de la densidad, existe un parámetro variacional que minimiza la energía del sistema, conocido como potencial químico ( $\mu$ ) [116]. Esta cantidad se define como el cambio de energía con respecto al variación en el número de electrones del sistema a un potencial externo constante.

$$\mu = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{V(r)} \quad (24)$$

Donde  $E$  es la energía,  $N$  es el número de electrones y  $V(r)$  es el potencial externo aplicado en un punto  $r$ . Al derivar el potencial químico se provee de varias herramientas para analizar la reactividad química. Una de ellas es la dureza química ( $\eta$ ), que se define como la segunda derivada de la energía con respecto al número de electrones a un potencial externo constante:

$$\eta = \left( \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{V(r)} \quad (25)$$

De manera conceptual, el potencial químico describe la tendencia de los electrones a escapar, mientras que el índice de dureza está relacionado con la resistencia a un cambio o deformación del potencial químico [117]. El concepto de dureza fue introducido inicialmente como una herramienta para entender las reacciones ácido base.

Según este concepto, la dureza de una especie se puede aproximar de manera cuantitativa mediante:

$$\eta = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (26)$$

Donde  $E_{HOMO}$  y  $E_{LUMO}$  son las energías correspondientes a los orbitales HOMO (orbital molecular ocupado de más alta energía) y LUMO (orbital molecular desocupado de más baja energía).

En términos de orbitales moleculares, el punto medio de la brecha energética entre los orbitales HOMO-LUMO está relacionado con el potencial químico, mientras que la amplitud de dicha brecha corresponde al doble de la dureza química de la molécula [118]. Es por ello que mientras que la brecha HOMO-LUMO incrementa, su valor de dureza también aumenta, y, al considerar esta tendencia, se espera que a medida que incrementa el valor de la brecha energética HOMO-LUMO de una molécula, ésta será menos propensa a reaccionar frente a cualquier perturbación externa, o sea, será menos reactiva. Es así que

un parámetro simple y práctico para estudiar la reactividad de una molécula puede ser la determinación de la brecha energética HOMO-LUMO de una especie química.

### **3.3.2.2 Análisis de población de Hirshfeld.**

Además de parámetros energéticos, otra herramienta muy útil para estudiar la reactividad química en una molécula es mediante el análisis en la distribución de densidad electrónica.

La definición de cargas atómicas resulta un problema de arbitrariedad, ya que la carga de un átomo en una molécula, a diferencia del momento dipolar, no puede ser medida de manera experimental; es decir, las cargas atómicas no constituyen una variable observable experimentalmente porque no corresponden a una propiedad física en específico.

En términos de la Química cuántica, los sistemas moleculares se interpretan no como la unión de átomos, sino como un ensamble de núcleos positivos rodeados por electrones interactuantes con carga negativa, sin discernir entre electrones pertenecientes a cada átomo; por otra parte, las cargas atómicas no pueden considerarse cargas formales enteras, sino que son fracciones de un electrón relacionadas con el tiempo en que un electrón se encuentra cerca de un núcleo [119].

Por tanto, el problema de particionar o descomponer a la molécula en sus átomos constituyentes para estimar las cargas atómicas no ha sido un problema trivial, aunque sí muy útil y demandante por los químicos, puesto que puede ser un descriptor que permita:

- Describir a la molécula mediante su distribución de la densidad electrónica en términos de los átomos y evaluar cómo éstos difieren de los átomos libres.
- Visualizar mejor las interacciones entre moléculas en términos de transferencia de carga.
- Establecer cuáles regiones en la molécula son ricas en densidad electrónica y, por tanto, vulnerables a un ataque electrofílico y cuáles son más expuestas a un ataque nucleofílico.
- Comparar los valores esperados de ciertos observables como el momento dipolar de la molécula y el momento cuadrupolar, con el correspondiente valor experimental.

Otro concepto relacionado a la definición de cargas atómicas es que no existe un único método teórico correcto para calcular la carga de un átomo en una molécula. Como

consecuencia, existen diversos métodos teóricos que proponen un distinto grado de asignación de electrones a cada átomo; complementariamente, es importante mencionar que estos métodos, al auxiliarse de la densidad electrónica o en la “población de electrones”, son comúnmente llamados en Química computacional como análisis de población [91].

De manera general estos métodos pueden ser divididos en dos categorías, los métodos de la primer categoría están basados en la construcción matemática de los orbitales; es decir, estos esquemas busca distribuir los electrones entre los átomos de una molécula en términos de la ocupación de los orbitales atómicos, lo que genera una partición de la matriz de densidad de partícula asociada a la normalización de la función de onda [116], en esta categoría se encuentra el análisis de población de Mulliken, el análisis de población de Löwdin, el esquema AIM, la densidad de deformación de Voronoi, etc.

Una segunda categoría se basa en la separación de la densidad electrónica en el espacio real, en este grupo se encuentra el análisis de poblaciones de Hirshfeld (APH) [120]. Este método define un estado de *pro-molécula* donde la densidad total es la suma de las contribuciones bien definidas de todos los átomos constituyentes, y se modela esta composición atómica de la densidad de la *pro-molécula* asignando la densidad molecular real entre algunos átomos, para ello se divide la densidad molecular en cada punto entre los átomos de la molécula en proporción a su respectiva contribución a la densidad de la *pro-molécula* en ese punto [121].

Definiendo la densidad de la *pro-molécula* en el punto  $r$  como

$$\rho^{pro}(r) = \sum_i \rho_i^{at}(r) \quad (27)$$

Donde  $\rho_i^{at}$  es adecuadamente definida en el estado base, como una densidad atómica esférica promedio (fragmento atómico). Para cada átomo definimos la función fracción de densidad asignada como:

$$w_i(r) = \frac{\rho_i^{at}(r)}{\rho^{pro}(r)} \quad (28)$$

Finalmente, la densidad de carga de un átomo  $i$  enlazado es:

$$\rho_i^{enlaz}(r) = w_i(r)\rho^{mol}(r) \quad (29)$$

Donde  $\rho^{mol}(r)$  es la densidad molecular real y  $\rho_i^{enlaz}(r)$  es la densidad del átomo  $i$  enlazado.

Por otra parte, se define la densidad de deformación atómica como la diferencia de densidades entre el átomo enlazado y el átomo libre:

$$\delta\rho_i(r) = \rho_i^{enlaz}(r) - \rho_i^{at}(r) \quad (30)$$

Y la densidad de deformación molecular como la diferencia entre las densidades de la molécula real y la *pro-molécula*:

$$\Delta\rho(r) = \rho^{mol}(r) - \rho^{pro}(r) \quad (31)$$

Cumpléndose que ambas densidades de deformación se conectan por la función fracción de densidad asignada al átomo  $i$ , a través de:

$$\delta\rho_i(r) = w_i(r)\Delta\rho(r) \quad (32)$$

Finalmente, la carga electrónica total sobre nuestro átomo  $i$  enlazado será:

$$Q_i = - \int \rho_i^{enlaz}(r)dv \quad (33)$$

Y la carga atómica neta será la siguiente, donde  $Z_i$  es la carga nuclear:

$$q_i = Q_i - Z_i \quad (34)$$

En otras palabras, HPA asume que la densidad de carga molecular en cada punto es dividida para todos los átomos de la molécula en proporción a su respectiva contribución antes de la formación de la molécula (*pro-molécula*). Esto es típicamente ejemplificado como una contribución de inversionistas, donde a cada átomo le corresponde cierta carga en proporción directa a lo que comparte (invierte) en la formación de la *pro-molécula* (el capital).

A pesar de que se ha encontrado que para moléculas orgánicas pequeñas los valores de cargas de Hirshfeld son sobrestimados, sobre todo en interacciones de hidrógenos con cargas externas o en situaciones donde la deformación de densidad es mínima [121], el análisis de población de Hirshfeld posee una ventaja técnica en el cálculo, ya que al incluir un procedimiento iterativo autoconsistente, cuando la densidad de deformación molecular converge, entonces las cargas netas calculadas necesariamente convergerán [122].

# CAPÍTULO IV

## DETALLES COMPUTACIONALES Y METODOLOGÍA

### 4.1 Detalles computacionales.

Los cálculos se realizaron en el marco DFT cuyo fundamento teórico fue desarrollado en la sección 3.2.4. Este método está implementado en el paquete computacional ADF (*Amsterdam Density Functional*) y del que se utilizó la versión 2013.01.

El paquete ADF fue elegido ya que incluye explícitamente un término que describe los efectos relativistas a través del esquema de aproximación regular de orden cero (*Zero Order Regular Approximation, ZORA*) [123, 124, 125] para describir a los átomos de Pd ( $Z=46$ ), Pt ( $Z=78$ ) y Au ( $Z=79$ ). Esta consideración resulta fundamental cuando se calculan átomos pesados en los que se requiere de una corrección relativista, debido a que elementos con elevado número atómico presentan una alta carga nuclear efectiva que ocasiona que los electrones de valencia se vean obligados a moverse en un espacio cada vez más reducido soportando una mayor atracción nuclear, incrementando su velocidad hasta valores cercanos a la velocidad de la luz. Este hecho tiene repercusión en la forma y tamaño de los orbitales de valencia, particularmente en los elementos del bloque  $d$ , se ven modificados los orbitales  $(n-1)d$  y  $ns$ , haciéndose necesario corregir el momento angular de sus electrones de acuerdo a la teoría de la relatividad [126].

Los funcionales que se emplearon fueron PBE y PBE0, teniendo como sustento un trabajo de validación, el cual se describe primeramente en el capítulo de metodología y posteriormente, en el capítulo de resultados. Los funcionales utilizados fueron combinados con una función base triple zeta con doble polarización, TZ2P.

El cálculo de las frecuencias vibracionales de cada uno de los sistemas se realizó en el mismo nivel de teoría que la optimización, con el propósito de asegurar el mínimo global dentro de la superficie de energía potencial, corroborando valores reales y positivos de frecuencias.

Para la parte de determinación de barreras de activación, se llevaron a cabo cálculos de la coordenada de reacción del estado de transición (*Transition State Reaction Coordinate, TSRC*), manteniendo el mismo nivel de teoría.

## 4.2 Metodología.

### 4.2.1 Validación de funcionales.

Previo al desarrollo del estudio de cúmulos metálicos y su actividad catalítica, fue necesario establecer un funcional adecuado de trabajo, que permitiera un buen desempeño en los cálculos de cada etapa realizada; para evaluar esta idoneidad se llevó a cabo un análisis de validación de funcionales realizada con átomos y dímeros de platino, paladio y oro.

Con el fin de considerar distintos tipos de funcionales de correlación e intercambio, se propusieron ocho funcionales de distintas categorías:

- PBE (GGA)
- revTPSS (metaGGA)
- PW91 (metaGGA)
- PBE0 (Híbrido)
- B3LYP (Híbrido)
- BHandHLYP (Híbrido)
- TPSSh (metaHíbrido)
- M06-2X (metaHíbrido)

La validación consistió en evaluar el desempeño de cada uno de estos funcionales a través del cálculo de energías de ionización en el caso de los átomos y dímeros, y energías de disociación en el caso de dímeros de oro, paladio y platino, realizando así una comparación con los valores experimentales de energías reportados en la literatura.

En las Tablas 2 y 3 se presentan los valores experimentales encontrados en la literatura y que fueron utilizados como referencia en la comparación efectuada.

Tabla 2. Valores de energías de ionización experimentales

Átomo/Dímero	Energía de ionización reportada (eV)	Referencia
Au	9.22555	[127]
Pd	8.33686	[128]
Pt	8.95883	[129]
Au <sub>2</sub>	9.5 ± 0.3	[130]
Pd <sub>2</sub>	7.7 ± 0.3	[131]
Pt <sub>2</sub>	8.68 ± 0.02	[132]

Tabla 3. Valores de energías de disociación experimentales

Dímero	Energía de disociación reportada (eV)	Referencia
Au <sub>2</sub>	2.29	[133]
Pd <sub>2</sub>	1.58	[134]
Pt <sub>2</sub>	3.14	[132]

Como inicio del trabajo de validación, se determinaron las multiplicidades de espín posibles de cada sistema de átomos metálicos, información que es requerida para el archivo de entrada previo al cálculo. Para los átomos metálicos sólo se trabajó con la multiplicidad correspondiente a la de más baja energía, mientras para los dímeros, se realizó el estudio sobre las dos primeras multiplicidades más bajas. La Tabla 4 muestra las multiplicidades con las que se trabajó, a partir de las respectivas configuraciones electrónicas.

Tabla 4. Multiplicidades de los sistemas

Sistema	Distribución electrónica	Multiplicidad
Au	$[Xe] 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$	M= 2
Pd	$[Kr] 4d^{10}$	M= 1
	$[Kr] 4d^8 5s^2$	M= 3
Pt	$[Xe] 4f^{14} 5d^{10}$	M= 1
	$[Xe] 4f^{14} 5d^9 6s^1$	M= 3
Au <sub>2</sub>	$5d^{20} (1\sigma_g^2 \delta_g^4 \delta_u^4 \pi_u^4 \pi_g^4 1\sigma_u^2) 6s^2 (2g^2)$	M= 1, 3
Pd <sub>2</sub>	$4d^{19} (1\sigma_g^2 \delta_g^4 \delta_u^4 \pi_u^4 \pi_g^4 1\sigma_u) 5s^1 (2\sigma_g)$	M= 1, 3, 5
Pt <sub>2</sub>	$5d^{18} (1\sigma_g^2 \delta_g^4 \delta_u^4 \pi_u^4 \pi_g^4) 6s^2 (2g^2)$	M= 1, 3, 5

Los valores de multiplicidad se obtuvieron a partir de la fórmula  $M=2S+1$

#### 4.2.1.1 Energías de ionización.

Las primeras energías de ionización (EI) de los átomos y dímeros se obtuvieron a partir de la energía de enlazamiento o *bond energy* de cada sistema en electronvolts, en su forma neutra y catiónica. Esta *bond energy* fue tomada como energía total, a efectos de los cálculos siguientes. Asimismo, los valores fueron calculados a partir de la siguiente ecuación química, derivada del concepto de energía de ionización:  $M_{(g)} \rightleftharpoons M^+_{(g)} + 1 e^-$   
 Generando las siguientes ecuaciones:



$$EI(M) = E(M^+) - E(M), \quad \text{para átomos} \quad (35)$$

$$EI(M_2) = E(M_2^+) - E(M_2), \quad \text{para dímeros} \quad (36)$$

Donde  $M$  representa al metal en cuestión.

#### 4.2.1.2 Energías de disociación.

La energía de disociación ( $D_0$ ) es el proceso contrario a la energía de enlazamiento, o sea, en un dímero corresponde a la energía del enlace, por lo que podemos representarlo mediante la siguiente ecuación:

$$D_0(M_2) = E(M_2) - 2E(M) \quad (37)$$

Así, en función de estos dos indicadores energéticos, se seleccionó el funcional más adecuado para trabajar cúmulos metálicos, considerando los errores absolutos y relativos obtenidos en el cálculo de dichas energías.

#### 4.2.2 Estabilidad y reactividad de cúmulos libres.

El manejo de cúmulos con una nuclearidad menor o igual a cuatro, tres metales componentes con varias posibilidades para combinarse (monometálico, bimetálico y trimetálico en diversas composiciones), y distintas geometrías, generaron una gran cantidad de sistemas posibles a estudiar; para solucionar esta situación y optimizar el tiempo de trabajo, el análisis de los resultados estuvo basado en el uso secuencial de filtros, con los que en cada etapa se realizó una selección los sistemas más adecuados en función de la propiedad medida y los criterios considerados.

##### 4.2.2.1 Modelado y optimización de cúmulos.

Se modelaron los cúmulos monometálicos ( $Au_n$ ,  $Pd_n$  y  $Pt_n$  para  $n=2, 3$  y  $4$ ), bimetálicos ( $Au_nPd_m$ ,  $Au_nPt_m$  y  $Pd_nPt_m$  para  $n+m=2, 3$  y  $4$ ), y trimetálicos ( $Au_nPd_mPt_l$  para  $n+m+l=3$  y  $4$ ), considerándose para todos los sistemas sus primeras tres multiplicidades; además, para los sistemas bi y trimetálicos se consideraron todas las posibles composiciones y, dentro de cada una de estas, los distintos arreglos de átomos posibles, así como también las distintas geometrías.

Esta elevada variedad de sistemas se presenta en las siguientes Tablas (5-A y 5-B), en las que se ha pretendido sintetizar los diversos cálculos realizados para todos los cúmulos metálicos libres, con la intención de mostrar la variedad y cantidad de los cálculos realizados en esta etapa. Teniendo en cuenta tres multiplicidades de espín para cada sistema mostrado en dichas tablas, se llevaron a cabo en esta parte un total de 208 optimizaciones.

Como ya se mencionó, se consideró más de una geometría para los cúmulos de nuclearidad 3 y 4, siendo lineal, triangular, papalote y tetraedro las geometrías empleadas, como se muestra en la siguiente Figura:

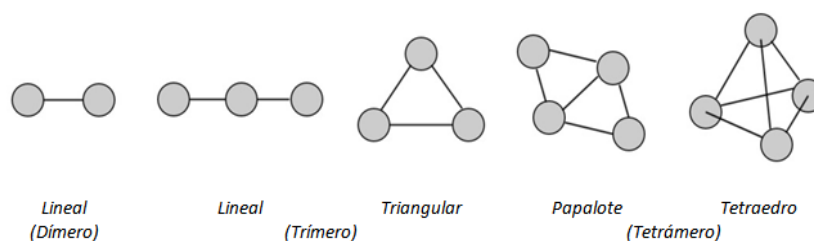


Figura 6. Diferentes geometrías utilizadas para los cúmulos  $n \leq 4$

Tabla 5-A. Cúmulos metálicos optimizados

Nuclearidad	Geometría	Composición		Multiplicidad	Arreglo
Dímeros	Lineal	Monometálicos	Au <sub>2</sub>	1, 3, 5	Au-Au
			Pd <sub>2</sub>		Pd-Pd
			Pt <sub>2</sub>		Pt-Pt
		Bimetálicos	AuPd	2, 4, 6	Au-Pd
			AuPt	2, 4, 6	Au-Pt
			PdPt	1, 3, 5	Pd-Pt
Trímeros	Lineal	Monometálicos	Au <sub>3</sub>	2, 4, 6	Au-Au-Au
			Pd <sub>3</sub>	1, 3, 5	Pd-Pd-Pd
			Pt <sub>3</sub>	1, 3, 5	Pt-Pt-Pt
		Bimetálicos	Au <sub>2</sub> Pd	1, 3, 5	Au-Pd-Au
					Au-Au-Pd
			Au <sub>2</sub> Pt	1, 3, 5	Au-Pt-Au
					Au-Au-Pt
			AuPd <sub>2</sub>	2, 4, 6	Pd-Au-Pd
					Pd-Pd-Au
			AuPt <sub>2</sub>	2, 4, 6	Pt-Au-Pt
					Pt-Pt-Au
			Pd <sub>2</sub> Pt	1, 3, 5	Pd-Pt-Pd
		Pd-Pd-Pt			
		PdPt <sub>2</sub>	1, 3, 5	Pt-Pd-Pt	
				Pt-Pt-Pd	
	Trimetálico	AuPdPt	2, 4, 6	Au-Pd-Pt	
				Pd-Au-Pt	
				Au-Pt-Pd	
	Triangular	Monometálicos	Au <sub>3</sub>	2, 4, 6	Au-Au-Au
			Pd <sub>3</sub>	1, 3, 5	Pd-Pd-Pd
			Pt <sub>3</sub>	1, 3, 5	Pt-Pt-Pt
Bimetálicos		Au <sub>2</sub> Pd	1, 3, 5	Au-Au-Pd	
		Au <sub>2</sub> Pt	1, 3, 5	Au-Au-Pt	
		AuPd <sub>2</sub>	2, 4, 6	Au-Pd-Pd	
		AuPt <sub>2</sub>	2, 4, 6	Au-Pt-Pt	
		Pd <sub>2</sub> Pt	1, 3, 5	Pd-Pd-Pt	
		PdPt <sub>2</sub>	1, 3, 5	Pd-Pt-Pt	
Trimetálico		AuPdPt	2, 4, 6	Au-Pd-Pt	

Tabla 5-B. Cúmulos metálicos optimizados

Nuclearidad	Geometría	Composición		Multiplicidad	Arreglo
Tetrámeros	Papalote	Monometálicos	Au <sub>4</sub>	1, 3, 5	Au-Au-Au-Au
			Pd <sub>4</sub>	1, 3, 5	Pd-Pd-Pd-Pd
			Pt <sub>4</sub>	1, 3, 5	Pt-Pt-Pt-Pt
		Bimetálicos	Au <sub>3</sub> Pd	2, 4, 6	Au-Au-Au-Pd
			Au <sub>3</sub> Pt	2, 4, 6	Au-Au-Au-Pt
			PdPt <sub>3</sub>	1, 3, 5	Pd-Pt-Pt-Pt
			AuPd <sub>3</sub>	2, 4, 6	Au-Pd-Pd-Pd
			AuPt <sub>3</sub>	2, 4, 6	Au-Pt-Pt-Pt
			Pd <sub>3</sub> Pt	1, 3, 5	Pd-Pd-Pd-Pt
			Au <sub>2</sub> Pd <sub>2</sub>	1, 3, 5	Au-Au-Pd-Pd
					Au-Pd-Au-Pd
			Au <sub>2</sub> Pt <sub>2</sub>	1, 3, 5	Au-Au-Pt-Pt
					Au-Pt-Au-Pt
			Pd <sub>2</sub> Pt <sub>2</sub>	1, 3, 5	Pd-Pd-Pt-Pt
		Pd-Pt-Pd-Pt			
		Trimetálicos	Au <sub>2</sub> PdPt	1, 3, 5	Au-Au-Pd-Pt
					Au-Pd-Au-Pt
			AuPd <sub>2</sub> Pt	1, 3, 5	Au-Au-Pt-Pt
	Au-Pd-Pt-Pd				
	AuPdPt <sub>2</sub>	2, 4, 6	Au-Pt-Pd-Pt		
			Au-Pt-Pt-Pd		
	Tetraedro	Monometálicos	Au <sub>4</sub>	1, 3, 5	Au-Au-Au-Au
			Pd <sub>4</sub>	1, 3, 5	Pd-Pd-Pd-Pd
			Pt <sub>4</sub>	1, 3, 5	Pt-Pt-Pt-Pt
		Bimetálicos	Au <sub>3</sub> Pd	2, 4, 6	Au-Au-Au-Pd
			Au <sub>3</sub> Pt	2, 4, 6	Au-Au-Au-Pt
			Au <sub>2</sub> Pd <sub>2</sub>	1, 3, 5	Au-Au-Pd-Pd
Au <sub>2</sub> Pt <sub>2</sub>			1, 3, 5	Au-Au-Pt-Pt	
AuPd <sub>3</sub>			1, 3, 5	Au-Pd-Pd-Pd	
AuPt <sub>3</sub>			2, 4, 6	Au-Pt-Pt-Pt	
Pd <sub>3</sub> Pt			1, 3, 5	Pd-Pd-Pd-Pt	
Pd <sub>2</sub> Pt <sub>2</sub>			1, 3, 5	Pd-Pd-Pt-Pt	
PdPt <sub>3</sub>		1, 3, 5	Pd-Pt-Pt-Pt		
Trimetálicos		Au <sub>2</sub> PdPt	2, 4, 6	Au-Au-Pd-Pt	
		AuPd <sub>2</sub> Pt	2, 4, 6	Au-Pd-Pd-Pt	
		AuPdPt <sub>2</sub>	1, 3, 5	Au-Pd-Pt-Pt	

#### 4.2.2.2 Selección de cúmulos más estables.

Para realizar el primer filtro, se calculó la energía de cohesión ( $E_C$ ) para cada cúmulo de la siguiente forma:

$$E_C = \frac{nE(Au) + mE(Pd) + lE(Pt) - E(Au_nPd_mPt_l)}{N}, \text{ donde } N = n + m + l \quad (38)$$

Donde  $E(Au) + E(Pd) + E(Pt)$  son las energías totales de los átomos, considerando la configuración de singulete, triplete y triplete, para los átomos de oro, paladio y platino, respectivamente, y  $E(Au_nPd_mPt_l)$  es la energía total del cúmulo considerado.

En esta selección se eligieron aquellos sistemas con la multiplicidad correspondiente al estado más estable, es decir, de mayor energía de cohesión, obteniéndose 70 cúmulos; posteriormente, dado que para una misma composición se presentaban dos geometrías distintas y además dos arreglos diferentes, se seleccionaron aquellos que tuvieran la energía de cohesión mayor, quedando entonces 34 cúmulos.

Estas consideraciones constituyeron el primer filtro para la elección de los cúmulos metálicos más estables de distinta nuclearidad.

#### 4.2.2.3 Efecto de sinergia con relación a la composición.

A los treinta y cuatro cúmulos metálicos estables, se les realizó un estudio para entender cómo influye la proporción de cada metal en la estabilidad y reactividad de cada uno de los cúmulos; dicho de otro modo, se analizó el efecto de sinergia entre el oro, paladio y platino. Así, además de la energía de cohesión calculada en la sección anterior, se determinó la brecha energética entre los orbitales HOMO-LUMO y también las cargas atómicas de Hirshfeld; siendo estos los descriptores establecidos para dicho análisis.

#### 4.2.3 Oxidación del CO en cúmulos libres.

##### 4.2.3.1 Adsorción del oxígeno.

Para el estudio de la adsorción del oxígeno, se realizó el modelado, la optimización y el cálculo de la energía de adsorción de la molécula de oxígeno. En el modelado y optimización se consideraron tres posiciones distintas para la entrada del oxígeno sobre el

cúmulo, siendo *on-top* (sobre un átomo), *in-bridge* (sobre un enlace) y *three-fold* (sobre un plano o cara), como se muestra en la Figura 7.

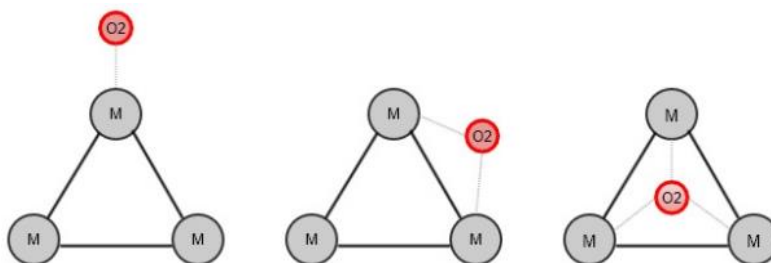


Figura 7. Esquematación de las distintas posiciones del oxígeno sobre el cúmulo. (M=metal), (a) *on-Top*, (b) *on-Bridge* y (c) *Three-fold*.

De esta manera, se optimizaron estas tres posiciones distintas dentro de cada uno de los 34 cúmulos libres resultantes de la etapa anterior, considerando todos los distintos sitios posibles, es decir, atendiendo a todos los átomos, enlaces y caras propios de cada cúmulo. A partir de la evaluación de la estabilidad energética de cada sistema, se eligió la posición de adsorción del oxígeno más favorecida dentro de cada cúmulo, pasando de 159 posibles posiciones a sólo 34 posiciones favorecidas para este proceso, constituyéndose el segundo filtro general de sistemas.

Posteriormente, para el estudio de la adsorción del oxígeno, se calculó la energía de adsorción del oxígeno empleando la siguiente fórmula

$$E_{ads} = (E_{O_2} + E_{cúmulo}) - E_{(cúmulo+O_2)} \quad (39)$$

Asimismo, de las estructuras optimizadas se obtuvo la distancia O-O después de la adsorción del O<sub>2</sub> sobre los cúmulos, lo que permitió obtener la elongación producida en este enlace como resultado de la adsorción de la molécula de oxígeno.

Estos dos parámetros, energía de adsorción del O<sub>2</sub> y elongación del enlace O-O del O<sub>2</sub>, fueron los dos descriptores asociados a la adsorción no disociativa del O<sub>2</sub> y por tanto constituyeron el tercer filtro.

#### 4.2.3.2 Oxidación del monóxido de carbono.

Se realizó la optimización de la entrada del CO a los sistemas cúmulo metálico-O<sub>2</sub> seleccionados; la entrada del monóxido de carbono se hizo sobre el átomo más externo de la molécula de oxígeno adsorbida, de acuerdo a un mecanismo unimolecular de Eley-Rideal. Así, para la reacción de oxidación del CO, se identificaron los correspondientes estados de transición y posteriormente fueron estimadas las barreras de energía de activación, lo cual constituyó el descriptor a utilizar como cuarto filtro. Las energías de activación para cada sistema, fueron determinadas mediante la ecuación:

$$E_a = E_{TS} - (E_{(\text{cúmulo}+\text{O}_2)} + E_{CO}) \quad (40)$$

Donde  $E_{TS}$  corresponde a la energía del estado de transición y  $E_{CO}$  a la energía relacionada a la molécula de monóxido de carbono.

#### 4.2.4 Efecto del soporte en la oxidación del CO.

Esta última etapa se llevó a cabo empleando el funcional PBE para todos los cálculos, ya que, con la adición del soporte, el funcional PBE0 complicaba la optimización de los sistemas, por tanto, se decidió trabajar con un funcional similar pero de menor categoría. Está de más decir que, para efectos comparativos y de unificación de valores en el análisis de resultados, se realizaron cálculos de tipo *single point* con el funcional PBE0 una vez hallada la geometría más estable generada por PBE.

##### 4.2.4.1 Interacción soporte-cúmulo.

Los cúmulos metálicos resultantes en la formación del CO<sub>2</sub> (etapa anterior) fueron soportados sobre un cúmulo de TiO<sub>2</sub> derivado de una superficie (110) tipo rutilo; la modelación de este soporte se explicará más adelante. En esta etapa se realizó una optimización parcial en la que únicamente se involucró a los cúmulos en cuestión y a los átomos centrales del soporte; es decir, cuatro átomos de titanio (2 átomos Ti-6c y 2 átomos Ti-5c) y cuatro átomos de oxígeno O-3c, todos ellos ubicados en el centro del soporte, manteniendo las coordenadas de los demás átomos del soporte fijas. Primeramente, se depositó un primer átomo (Au, Pd y Pt) en la vacancia del oxígeno de la superficie para determinar cuál metal producía un sistema con mayor estabilidad para que, posteriormente, otorgara mayor estabilidad a los cúmulos crecidos, utilizando el primero como semilla.

#### 4.2.4.2 Adsorción del oxígeno.

A los cúmulos ya soportados se le realizó la entrada de la molécula de oxígeno sobre cada uno de los metales no interactuantes con el soporte. Similarmente, se llevó a cabo una optimización parcial que involucró exclusivamente a los cúmulos metálicos soportados y la molécula de oxígeno. La energía de adsorción del oxígeno fue calculada por la ecuación siguiente:

$$E_{ads}(O_2) = E_{(TiO_2+cúmulo+O_2)} - E_{(TiO_2+cúmulo)} - E_{O_2} \quad (41)$$

De la misma forma que en el caso no soportado, de las estructuras optimizadas se obtuvo la distancia O-O después de la adsorción del  $O_2$ , esto permitió conocer la elongación producida en este enlace como resultado de la adsorción no disociativa del  $O_2$ .

#### 4.2.4.3 Oxidación del CO.

Para estudiar el efecto que otorga el soporte a la actividad catalítica de los cúmulos, se determinó la energía de activación de la reacción de oxidación, realizando una optimización parcial y utilizando la siguiente ecuación:

$$E_a = E_{TS} - E_{(TiO_2+cúmulo+O_2)} + E_{CO} \quad (42)$$

### 4.3 Diseño del soporte $TiO_2$ .

El dióxido de titanio tiene un arreglo octaédrico para los cationes ( $Ti^{4+}$ ) y trigonal plana para los aniones ( $O^{2-}$ ), generando una estructura octaédrica [ $TiO_6$ ], como se muestra en la Figura 8. En función del distinto ordenamiento espacial de dicha estructura cristalina, existen en la naturaleza tres estructuras polimorfas: rutilo, anatasa y brookita. En estas estructuras cada oxígeno se encuentra coordinado a tres átomos de titanio. En el caso de rutilo y anatasa, esta coordinación es tal que todos los oxígenos yacen en una unidad plana, mientras que la brookita posee dos sitios para el oxígeno con distinta valencia que ocasionan una ligera distorsión de la estructura plana.



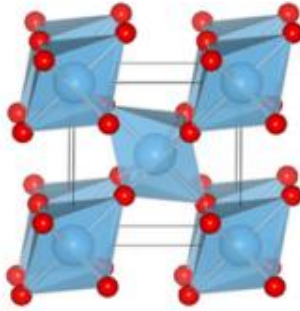


Figura 8. Estructura cristalina de  $\text{TiO}_2$   
(Tomada de Busca, 2014)

De estas fases, el rutilo es la mayormente empleada en sistemas catalíticos al ser la estructura termodinámicamente más estable, ya que la fase anatasa experimenta una transición exotérmica de fase a rutilo a temperaturas entre  $500\text{-}1000^\circ\text{C}$  [135].

Dentro del estudio de superficies para la fase rutilo, existen distintos arreglos superficiales para el monocristal de  $\text{TiO}_2$ , como (001), (100) y (110), según los índices de Miller. No obstante, la estabilidad de la superficie está directamente relacionada con el grado de coordinación de sus átomos, haciendo que la superficie con el índice (110) sea la más estable, al contener filas alternantes de átomos de Ti y O coordinados cada uno a cinco y dos átomos, respectivamente, en la primera fila, y que posteriormente aumenta a un número de coordinación de seis por debajo de los oxígenos. Debido a su alta estabilidad, la superficie (110) ha recibido la mayor atención en estudios de ciencia de superficies y ha sido considerada como un punto de referencia para otros óxidos metálicos empleados también como soporte [136].

En cuanto a la estequiometría de esta superficie, una primera capa está formada por una hilera de átomos de oxígeno (llamados oxígenos en puente u O-2c), los cuales están doblemente coordinados entre sí y coordinados por debajo -segunda capa- a los átomos de titanio de coordinación 6 (Ti-6c); en esta misma capa hay otros átomos de titanio (Ti-5c) coordinados a cuatro átomos de oxígeno planares (O-3c), y en una tercera capa, a otro átomo de oxígeno de tipo O2c, siendo su coordinación de 5. La Figura 9, muestra la superficie (110) de  $\text{TiO}_2$  en forma de una losa continua y en ella se pueden identificar los átomos señalados.

Considerando estas tres capas, se diseñó un cúmulo de óxido de titanio, como se muestra en la Figura 10, en la que están señalizados los oxígenos en puente y planares. Es importante establecer que los átomos de oxígeno situados en los bordes del cúmulo han sido saturados con hidrógenos con el fin de que gradientes de cargas no provoquen una sobreestimación en la reactividad del cúmulo. Además, para tratar de asemejar el desempeño del cúmulo de  $\text{TiO}_2$  como superficie, se diseñó el cúmulo con tres hileras de átomos de titanio, buscando así disminuir el efecto de borde en los oxígenos en puente; por otra parte, en el diseño se consideró que la vacancia más frecuente en estas superficies corresponde a la salida de un oxígeno en puente [137, 138, 139, 140], como resultado, el átomo de oxígeno central de la primera capa fue utilizado como vacancia para situar en ella a los cúmulos metálicos.

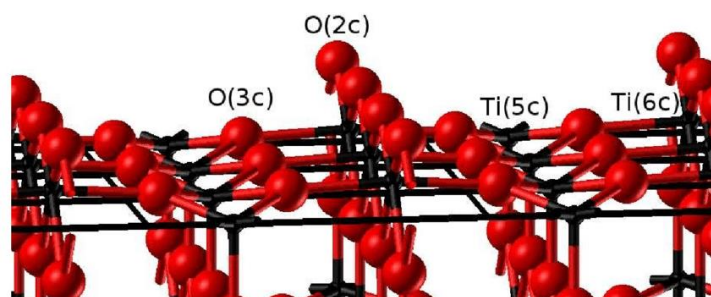


Figura 9. Losa de una superficie (110) de  $\text{TiO}_2$  tipo rutilo. Tomado de Sanches *et al.*, 2013 [141].

La relajación de una superficie es un hecho significativo estructuralmente, ya que al truncar el sólido y formar la superficie, los átomos superficiales quedan con sus valencias no saturadas corriendo el riesgo de que con esta insaturación exista una tendencia a la formación de enlaces entre la superficie y otras especies que pudieran quedar adsorbidas, este hecho obliga a cambiar las posiciones de los átomos de la superficie respecto a la que tienen en el sólido. Debido a la importancia de esto, en este trabajo la superficie fue modelada considerando datos experimentales [142], incluyendo por tanto la relajación interna del cúmulo.

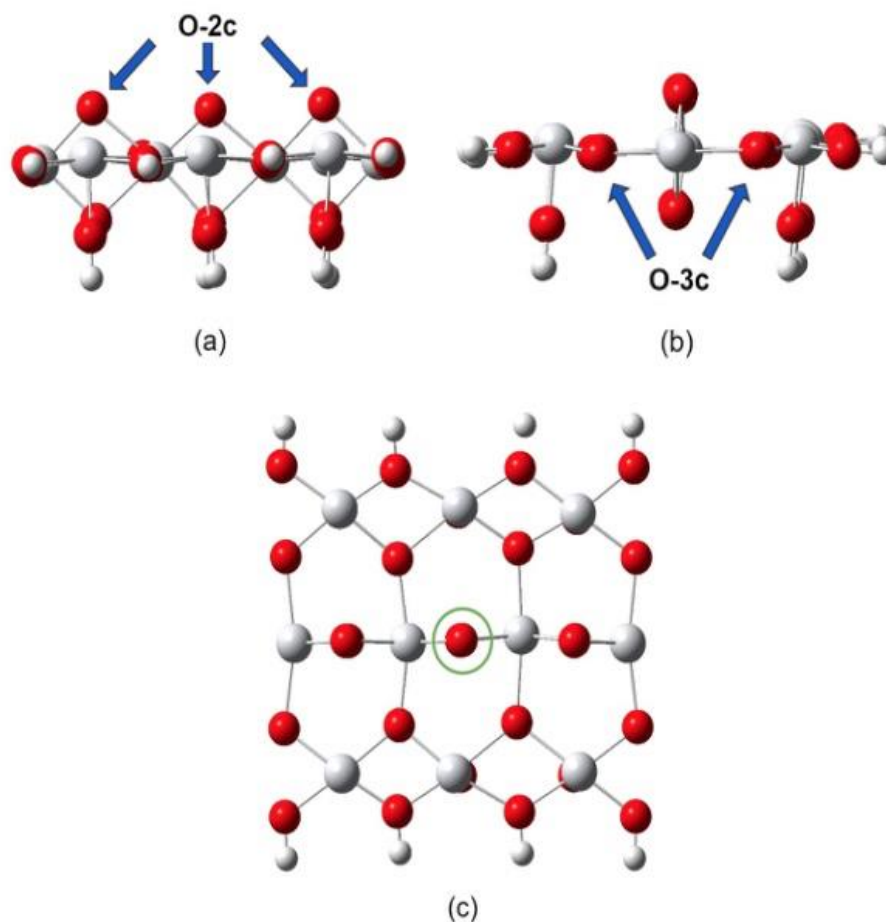


Figura 10. Cúmulo de  $\text{TiO}_2$  modelado. (a) vista frontal con los oxígenos en puente señalados, (b) vista lateral con los oxígenos planares señalados, (c) vista superior señalando el sitio de la vacancia.

Esta técnica empleada para el dióxido de titanio recibe el nombre de “método de cúmulo molecular” y constituye una alternativa en modelado de moléculas para estudiar superficies; en este método la superficie, que es un sólido extendido, es modelada como un sistema molecular finito, buscando de esta manera representar la región local inmediata del sitio activo del catalizador; esto bajo la premisa de que la quimisorción y la reactividad son fenómenos locales, afectados solamente por los átomos de la superficie y los átomos circundantes [79].

No obstante, la desventaja de tratar una red cristalina como un fragmento molecular es el efecto de borde que se presenta y que podría sobrevalorar la reactividad del sistema. Para mitigar este efecto, existen dos técnicas:

- Saturar los átomos de los bordes con hidrógenos o *pseudoátomos*.
- Embeber el cúmulo en un campo externo que semeje el entorno.

Las mencionadas desventajas pueden mitigarse con algunas reglas que deben seguirse, mismas que fueron aplicadas en el modelado del cúmulo de TiO<sub>2</sub>:

1. El cúmulo deberá ser preferentemente electroneutral.
2. Debe reflejar la estequiometría de la superficie correctamente.
3. Los átomos en la superficie del cristal deben ser equivalentes a los de la superficie del cúmulo excepto en los bordes.
4. La coordinación de los átomos de la superficie del cúmulo, debe ser lo más parecida a la de los átomos superficiales de la superficie real.

Un cúmulo algo parecido al sugerido en la Figura 9, ya ha sido trabajado por otros autores [143] y otros modelos de cúmulos de mayores dimensiones han sido también estudiados [144].

A modo de comentario, el método de cúmulo molecular para el estudio de superficies es un método práctico recomendado y efectivo, cuando se quieren realizar comparaciones o analizar tendencias; no obstante, la recomendación es evaluar su efectividad respecto a otros métodos periódicos.

# CAPÍTULO V

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1 Validación de funcionales.

#### 5.1.1 Energías de ionización.

Como ya fue mencionado en la parte de metodología, se calcularon las energías de ionización para cada funcional, valores que se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Primeras energías de ionización de átomos y dímeros para las diferentes multiplicidades (M) consideradas.

	M	Energías de Ionización (eV)							
		PBE	revTPSS	PW91	PBE0	B3LYP	BHandHLYP	TPSSh	M06-2X
Au	2	7.284	6.989	7.354	6.992	7.161	6.798	6.924	6.818
Pd	1	9.087	8.904	9.168	10.307	10.092	11.509	9.449	11.778
Pt	1	9.419	9.282	9.487	10.584	10.361	11.703	9.784	11.989
Au <sub>2</sub>	1	7.422	7.229	7.486	7.459	7.505	7.513	7.251	7.581
	3	5.881	5.667	5.949	6.075	6.069	6.220	5.769	6.298
Pd <sub>2</sub>	1	7.274	6.979	7.337	7.151	7.240	7.062	NC	9.283
	3	7.026	6.857	7.141	6.625	6.838	6.364	NC	NC
Pt <sub>2</sub>	1	7.514	7.287	7.575	10.278	7.538	11.434	NC	NC
	3	7.064	6.849	7.134	9.535	6.833	10.341	NC	NC

NC equivale a cálculos que no convergieron.

Cabe aclarar que dentro de los cálculos con los ocho funcionales seleccionados, las energías obtenidas de los sistemas Pd (M=3), Pt (M=3), Pd<sub>2</sub> (M=5) y Pt<sub>2</sub> (M=5) no fueron consideradas en la validación, al ser resultado de una distribución electrónica que no cumplía con el principio de *Aufbau* por ser configuraciones en las que los orbitales de más baja energía están parcialmente ocupados. Por otra parte, resultó que las energías de ionización calculadas con estas multiplicidades, presentaron una diferencia significativa con respecto a los valores obtenidos con multiplicidades menores y mucho menos cercana a los valores experimentales.

Como puede observarse en la Tabla 6, en los cálculos de los dímeros Pt<sub>2</sub> y Pd<sub>2</sub>, los funcionales TPSSh y M06-2X no lograron converger en energía, pese a que se ensayaron varias distancias de enlace, además de la reportada experimentalmente y probando la

alternativa de aumentar el número de iteraciones para los cálculos. Teniendo esto en cuenta y que los sistemas siguientes a estudiar consistirán en una mayor cantidad de átomos en los cúmulos metálicos, se decidió descartar dichos funcionales por dificultades con su desempeño, quedando seis funcionales sujetos al análisis estadístico.

Considerando los resultados presentados en la Tabla 6 y los valores experimentales presentados en la Tabla 2, se determinó el error absoluto en el cálculo de la primera energía de ionización. Para condensar esta información se presentan en la Tabla 7 los errores absolutos de cada átomo y dímero para los seis funcionales restantes, tomando como valor de error aquel correspondiente al descrito por la multiplicidad energéticamente más estable, así como el promedio de los errores absolutos por funcional.

De la misma Tabla, se concluye que el funcional que obtuvo un mayor error absoluto promedio es el funcional tipo híbrido, BHandHLYP, mientras que los demás funcionales presentan errores cercanos a 1. De esta forma, el error absoluto promedio puede ser ordenado de forma creciente como sigue, resaltando los valores más bajos:

$$\text{PW91} < \text{PBE} < \text{revTPSS} < \text{B3LYP} < \text{PBE0} \ll \text{BHandHLYP}$$

Tabla 7. Errores absolutos (EA) y promedios de errores absolutos (PEA) de las energías de ionización calculadas.

Átomo	M	Errores absolutos (EA)					
		PBE	revTPSS	PW91	PBE0	B3LYP	BHandHLYP
Au	2	1.941	2.236	1.871	2.233	2.064	2.427
Pd	1	-0.751	-0.568	-0.832	-1.970	-1.756	-3.172
Pt	1	-0.461	-0.324	-0.528	-1.626	-1.403	-2.745
Au <sub>2</sub>	1	2.078	2.270	2.013	2.041	1.994	1.986
	3	3.618	-3.833	3.550	3.425	3.431	3.280
Pd <sub>2</sub>	1	0.425	0.721	0.362	0.548	0.459	0.637
	3	0.674	0.843	0.558	1.074	0.862	1.335
Pt <sub>2</sub>	1	1.166	1.392	1.105	-1.599	1.141	-2.755
	3	1.615	1.830	1.546	-0.855	1.846	-1.662
PEA		1.137	1.252	1.118	1.669	1.4695	2.287

Los valores de PEA fueron obtenidos utilizando únicamente los valores más pequeños de EA para el caso de los dímeros.

Otro calculo adicional realizado para elegir el mejor funcional, fue determinar la dispersión en los valores del error absoluto; para ello se escogió por cada funcional los valores más altos y bajos del módulo del error absoluto.

Por otra parte, la dispersión de los valores del cálculo de los funcionales con respecto a lo reportado, consistió en la diferencia entre el valor mayor y el valor menor de error absoluto  $\Delta EA$ , datos que se presentan en la Tabla 8.

Tabla 8. Error absoluto máximo ( $EA_{M\acute{a}x.}$ ) y mínimo ( $EA_{M\acute{i}n.}$ ) de cada funcional, con su respectiva diferencia para la primera energía de ionización.

<b>PBE</b>		<b>revTPSS</b>		<b>PW91</b>		<b>PBE0</b>		<b>B3LYP</b>		<b>BHandHLYP</b>	
Máx.	Mín.	Máx.	Min.	Máx.	Min.	Máx.	Mín.	Máx.	Mín.	Máx.	Mín.
3.61	0.42	2.27	0.32	2.01	0.36	2.04	0.54	2.60	0.45	2.74	0.63
3.19		1.94		<b>1.65</b>		<b>1.49</b>		<b>1.60</b>		2.10	

A continuación, se muestra el ordenamiento de manera creciente del error máximo absoluto, mínimo absoluto y la diferencia entre ambos (dispersión):

- Error absoluto mínimo en la energía de ionización:

$$\text{revTPSS} < \text{PW91} < \text{PBE} < \text{B3LYP} < \text{PBE0} < \text{BHandHLYP}$$

- Error absoluto máximo en la energía de ionización:

$$\text{PW91} < \text{PBE0} < \text{revTPSS} < \text{B3LYP} < \text{BHandHLYP} < \text{PBE}$$

- Diferencia ( $\Delta EA$ ) en la energía de ionización:

$$\text{PBE0} < \text{B3LYP} < \text{PW91} < \text{revTPSS} < \text{BHandHLYP} < \text{PBE}$$

De la Tabla 8, podemos realizar los siguientes comentarios:

- Los valores menores del módulo del error absoluto mínimo correspondieron a los funcionales revTPSS ( $EA_{M\acute{i}n.}$ : 0.32) y PW91 ( $EA_{M\acute{i}n.}$ : 0.36) y PBE ( $EA_{M\acute{i}n.}$ : 0.42). Notando que todos se mantuvieron por debajo del valor de 1.
- Los valores menores del módulo del error absoluto máximo correspondieron a los funcionales PW91 ( $EA_{M\acute{a}x.}$ : 2.01); PBE0 ( $EA_{M\acute{a}x.}$ : 2.04) y revTPSS ( $EA_{M\acute{a}x.}$ : 2.27); nótese que, excepto PBE, los demás se mantuvieron por debajo de 3.
- La diferencia entre el módulo del error absoluto máximo y el mínimo fue menor para los funcionales PBE0 (1.49), B3LYP (1.60) y PW91 (1.65).

Como puede observarse, los funcionales PBE0 y PW91 tuvieron un mejor desempeño respecto de los indicadores PEA,  $EA_{M\acute{a}x}$  y  $\Delta EA$ .

### 5.1.2 Energías de disociación.

Un segundo parámetro de comparación fue la energía de disociación de los dímeros. Con la ecuación empleada (ecuación 37) es de esperarse que si el dímero es estable su energía de disociación deben ser negativas. Las  $D_0$  calculadas se encuentran en la Tabla 9.

Tabla 9. Energías de disociación ( $D_0$ ) calculadas en eV.

	M	PBE	revTPSS	PW91	PBE0	B3LYP	BHandHLYP	TPSSh	M06-2X
Au <sub>2</sub>	1	-1.98	-2.09	-2.00	-1.78	-1.77	-1.59	-1.81	-3.27
	3	-0.44	-0.52	-0.46	-0.39	-0.33	-0.30	-0.33	-1.99
Pd <sub>2</sub>	1	-0.56	-0.56	-0.58	-0.33	-0.32	-0.19	-0.34	1.68
	3	-0.32	-0.46	-0.39	-0.18	-0.08	-0.50	NC	NC
Pt <sub>2</sub>	1	-0.88	-0.92	-0.91	-0.68	-0.65	-0.53	-0.64	NC
	3	-0.43	-0.49	-0.47	0.05	0.04	0.55	0.51	NC

NC equivale a cálculos que no convergieron.

Como punto de aclaración, la energía del átomo metálico neutro empleada para el cálculo, fue siempre la menor, no importando la multiplicidad. Por tanto, la multiplicidad que se señala en la Tabla 9 corresponde a la del dímero.

De nuevo, los funcionales TPSSh y M06-2X se descartan, ya que no se pudieron obtener las energías de disociación por falta de convergencia de los dímeros Pd<sub>2</sub> y Pt<sub>2</sub>. Por otra parte, obsérvese que el sistema triplete Pt<sub>2</sub> presentó en la mayoría de los funcionales, excepto PBE, revTPSS y PW91, energías positivas, lo que significa que este dímero no es estable según la mayoría de los funcionales y consecuentemente, sus errores absolutos no serán evaluados.

Como paso siguiente se calcularon los errores absolutos para cada funcional, así como su promedio, en relación a los valores experimentales de energías de disociación reportados en la Tabla 3.

Se puede observar en la Tabla 10, que todos oscilan alrededor de 2, por lo que no hay mucha diferencia entre ellos; sin embargo, el funcional BHandHLYP obtuvo el menor promedio de error absoluto, seguido muy de cerca por B3LYP y PBE0.

Así, el error promedio puede ser ordenado de forma creciente como sigue:

$$\mathbf{BHandHLYP} < \mathbf{B3LYP} < \mathbf{PBE0} < \mathbf{PBE} < \mathbf{PW91} < \mathbf{revTPSS}$$



Tabla 10. Errores absolutos (EA) y promedios de errores absolutos (PEA) de las energías de disociación calculadas.

Cúmulo	M	Errores absolutos (EA)					
		PBE	revTPSS	PW91	PBE0	B3LYP	BHandHLYP
Au <sub>2</sub>	1	4.27	4.38	4.29	4.07	4.06	3.88
	3	2.73	2.81	2.75	2.68	2.62	2.05
Pd <sub>2</sub>	1	2.14	2.14	2.16	1.91	1.90	1.77
	3	1.90	2.04	1.97	1.76	1.66	2.08
Pt <sub>2</sub>	1	4.02	4.06	4.05	3.82	3.79	3.67
	3	3.57	3.63	3.61	3.60	---	---
PEA		2.73	2.83	2.78	2.68	2.14	2.07

Los valores de PEA fueron obtenidos utilizando únicamente los valores más pequeños de EA. Los cálculos para Pt<sub>2</sub> con B3LYP y BHandHLYP generaron  $D_0$  con valores positivos por lo que no se consideraron para el análisis de errores absolutos.

En la Tabla 11 se realizó el mismo análisis de dispersión de valores ya explicado, y de nuevo se observa que los mejores resultados en los indicadores  $EA_{\text{Máx}}$  y  $\Delta(EA-D_0)$  corresponden al funcional BHandHLYP.

Tabla 11. Error absoluto máximo ( $EA_{\text{Máx}}$ ) y mínimo ( $EA_{\text{Mín}}$ ) de cada funcional, con su respectiva diferencia ( $\Delta EA-EI$ ) para la energía de disociación.

PBE		revTPSS		PW91		PBE0		B3LYP		BHandHLYP	
Máx.	Mín.	Máx.	Min.	Máx.	Min.	Máx.	Mín.	Máx.	Mín.	Máx.	Mín.
4.27	1.90	4.38	2.04	4.29	1.97	4.07	1.77	4.06	1.66	3.89	1.77
2.37		2.34		2.32		<b>2.30</b>		2.40		<b>2.11</b>	

El ordenamiento para la dispersión ( $\Delta EA$ ) sería:

$$\mathbf{BHandHLYP} < \mathbf{PBE0} < \mathbf{PW91} < \text{revTPSS} < \text{PBE} < \text{B3LYP}$$

El funcional PBE0 sigue manteniéndose con un buen desempeño, siendo el segundo en el indicador de dispersión  $\Delta EA-D_0$ .

Finalmente, teniendo en cuenta los resultados presentados en las Tablas 6, 7, 9 y 10, se presenta el siguiente resumen, considerando únicamente la dispersión que ya incluye ambos, el error absoluto máximo y mínimo de cada funcional:

- $\Delta EA$  en la energía de ionización:

$$\mathbf{PBE0} < \mathbf{B3LYP} < \mathbf{PW91} < \text{revTPSS} < \text{BHandHLYP} < \text{PBE}$$

- $\Delta EA$  en la energía de disociación de dímeros:

### **BHandHLYP < PBE0 < PW91 < revTPSS < PBE < B3LYP**

Considerando las dos tendencias anteriores, se observa que PW91 (1.65 y 2.32) y PBE0 (1.49 y 2.30) quedaron entre los funcionales con los valores más bajos de dispersión, escogiéndose finalmente PBE0, por tener los valores más bajos, además, como una referencia importante, dicho funcional es frecuentemente utilizado al trabajar con cúmulos metálicos, a diferencia de PW91 [67, 145, 146].

Adicionalmente, basándose en las características de clasificación de los funcionales, es importante tener presente que la naturaleza híbrida de funcionales, implica inevitablemente la presencia de parámetros empíricos, que por lo general se ajustan a datos experimentales de energías de atomización, energías de ionización y afinidades protónicas, entre otros, excepto en el caso del funcional PBE0, el cual combina únicamente el funcional no empírico PBE con el porcentaje de intercambio exacto de HF, por lo que es un funcional híbrido sin parámetros empíricos y por ello se le considera muy confiable.

## **5.2 Estudio de cúmulos metálicos libres.**

### **5.2.1 Selección de los cúmulos más estables.**

Una vez calculados los valores de las energías de cohesión para todos los cúmulos metálicos, la selección de los mismos tomó varias etapas, la primera de ellas consistió en elegir el estado electrónico más estable, lo que corresponde a un valor mayor de la  $E_c$ . Este primer filtro se presenta en las Tablas I, II, III, IV del Anexo I, en las que se organizan los sistemas en función de las multiplicidades pares e impares que presentan los sistemas metálicos. A partir de estos valores, se seleccionó la multiplicidad más estable para cada cúmulo en función de su energía de cohesión.











Posteriormente, se llevó a cabo un segundo filtro para hallar las composiciones más estables, para esto se seleccionó un arreglo y geometría determinado para cada composición de trímeros y tetrámeros, esto se realizó a partir de las comparaciones de sus energías de cohesión, como se muestra en las Tablas 12 y 13.

En la Tabla 12, se puede observar que, para las dos geometrías posibles de trímeros, a mayor energía de cohesión más estable es el cúmulo, valor marcado con *negritas*.

Considerando que, dentro de la química computacional, la exactitud de un cálculo de energía, por ejemplo, en calores de formación está en el rango de 1-2 kcalmol<sup>-1</sup>, se estableció como criterio que, para dos estructuras, una diferencia menor a 1 kcal mol<sup>-1</sup> entre

ellas podrían representar cierta incertidumbre en cuanto a cuál sería más probable, por lo que se tomaron ambas como válidas.

Tabla 12. Comparación de las energías de cohesión ( $E_c$ ) en kcal/mol de trímeros.

Composición		Lineal		Triangular	
		Arreglo	$E_c$	Arreglo	$E_c$
Mono- metálicos	Au <sub>3</sub>	Au-Au-Au	<b>28.05</b>		22.39
	Pd <sub>3</sub>	Pd-Pd-Pd	5.22		<b>7.79</b>
	Pt <sub>3</sub>	Pt-Pt-Pt	<b>16.38</b>		14.95
Bimetálicos	Au <sub>2</sub> Pd	Au-Au-Pd	23.55		<b>27.57</b>
		Au-Pd-Au	14.47		
	Au <sub>2</sub> Pt	Au-Au-Pt	25.65		<b>29.03</b>
		Au-Pt-Au	21.91		
	Pd <sub>2</sub> Pt	Pd-Pd-Pt	7.69		11.60
		Pd-Pt-Pd	<b>14.96</b>		
	PdPt <sub>2</sub>	<b>Pt-Pt-Pd</b>	<b>13.33</b>		<b>13.63</b>
		Pt-Pd-Pt	9.17		
	AuPd <sub>2</sub>	Pd-Pd-Au	11.07		<b>16.70</b>
		Pd-Au-Pd	11.18		
	AuPt <sub>2</sub>	Pt-Pt-Au	18.48		21.15
		Pt-Au-Pt	<b>22.89</b>		
Trimetálicos	AuPdPt	Au-Pd-Pt	12.31		<b>19.97</b>
		Pd-Au-Pt	<b>19.17</b>		
		Pd-Pt-Au	16.71		

Por ejemplo, para la composición PdPt<sub>2</sub>, tanto la geometría lineal con un arreglo Pt-Pt-Pd como la geometría triangular fueron consideradas, ya que la diferencia entre sus energías de cohesión fue menor a 1 kcalmol<sup>-1</sup>; lo mismo sucede para la composición del trímero trimetálico (Au-Pd-Pt), el arreglo (Pd-Au-Pt) lineal, con el átomo de oro en el centro de la geometría lineal y también la geometría triangular fueron consideradas. Resultando así 12 cúmulos trímeros en total.

Tabla 13. Comparación de energías de cohesión ( $E_c$ ) en kcal/mol de tetrámeros.

Composición		Papalote		Tetraedro	
		Arreglo	$E_c$	Arreglo	$E_c$
Mono-metálicos	Au <sub>4</sub>		<b>32.96</b>		28.38
	Pd <sub>4</sub>		<b>10.72</b>		8.76
	Pt <sub>4</sub>		20.80		<b>22.18</b>
Bimetálicos	Au <sub>3</sub> Pd		<b>30.88</b>		35.43
	Au <sub>3</sub> Pt		<b>32.48</b>		<b>32.61</b>
	Au <sub>2</sub> Pd <sub>2</sub>		31.54		<b>31.56</b>
			30.12		
	Au <sub>2</sub> Pt <sub>2</sub>		31.13		37.56
			<b>37.60</b>		
	AuPd <sub>3</sub>		12.66		<b>19.92</b>
	AuPt <sub>3</sub>		<b>24.56</b>		19.85
	Pd <sub>3</sub> Pt		<b>14.12</b>		12.74
	Pd <sub>2</sub> Pt <sub>2</sub>		17.66		16.61
		<b>19.11</b>			
PdPt <sub>3</sub>		19.01		<b>21.31</b>	
Trimetálicos	Au <sub>2</sub> PdPt		<b>33.45</b>		33.42
			33.45		
	AuPd <sub>2</sub> Pt		23.78		<b>24.33</b>
			18.17		
	AuPdPt <sub>2</sub>		16.69		<b>26.50</b>
		26.49			

Las especies más estables de cada composición están marcadas con negritas. Las geometrías con ♦ indican que la geometría considerada para ese sistema previa al cálculo fue papalote, sin embargo, el sistema convergió con una geometría de tetraedro, como también lo demuestran las similitudes entre las energías de cohesión correspondientes.

En cuanto al análisis de tetrámeros, presente en la Tabla 13, se encontró que algunas geometrías manejadas inicialmente como papalote mostraron una geometría de tetraedro al final del cálculo, hecho que sucedió para las composiciones  $Au_2Pd_2$ ,  $Au_2Pt_2$ ,  $Au_2PdPt$ ,  $AuPd_2Pt$  y  $AuPdPt_2$ . Similarmente a lo sucedido con los trímeros, las dos geometrías posibles para la composición  $Au_3Pt$  resultaron con una diferencia de energía de cohesión menor a  $1 \text{ kcalmol}^{-1}$ , por lo que ambas especies se consideran como geometrías estables y óptimas.

Todo este análisis se traduce en un total de 34 cúmulos mono, bi y trimetálicos  $Au_nPd_mPt_l$  finalistas, mostrándose su geometría y multiplicidad de cada uno en las Figuras 11, 12 y 13.

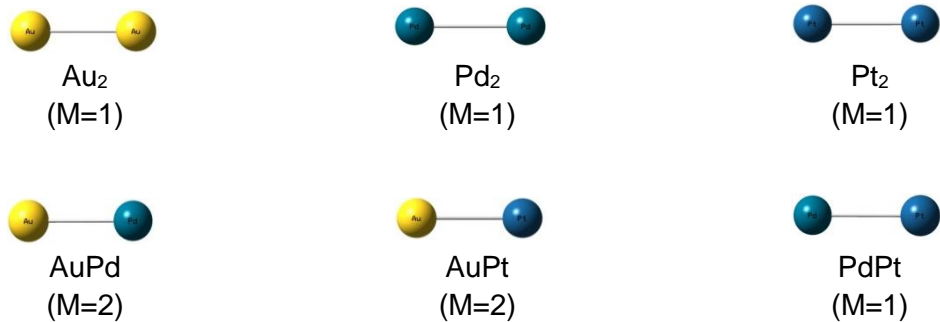


Figura 11. Cúmulos dímeros seleccionados con multiplicidad (M).

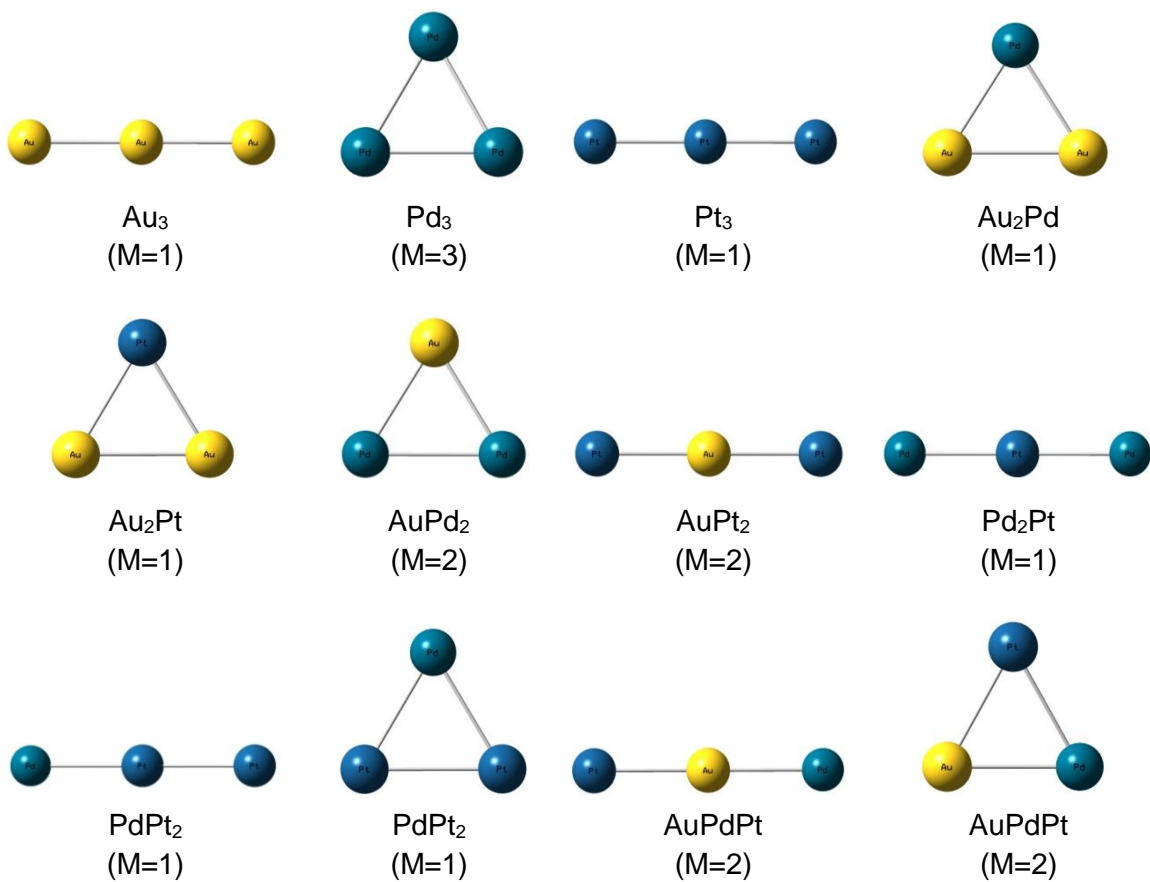


Figura 12. Cúmulos trímeros seleccionados con multiplicidad (M).

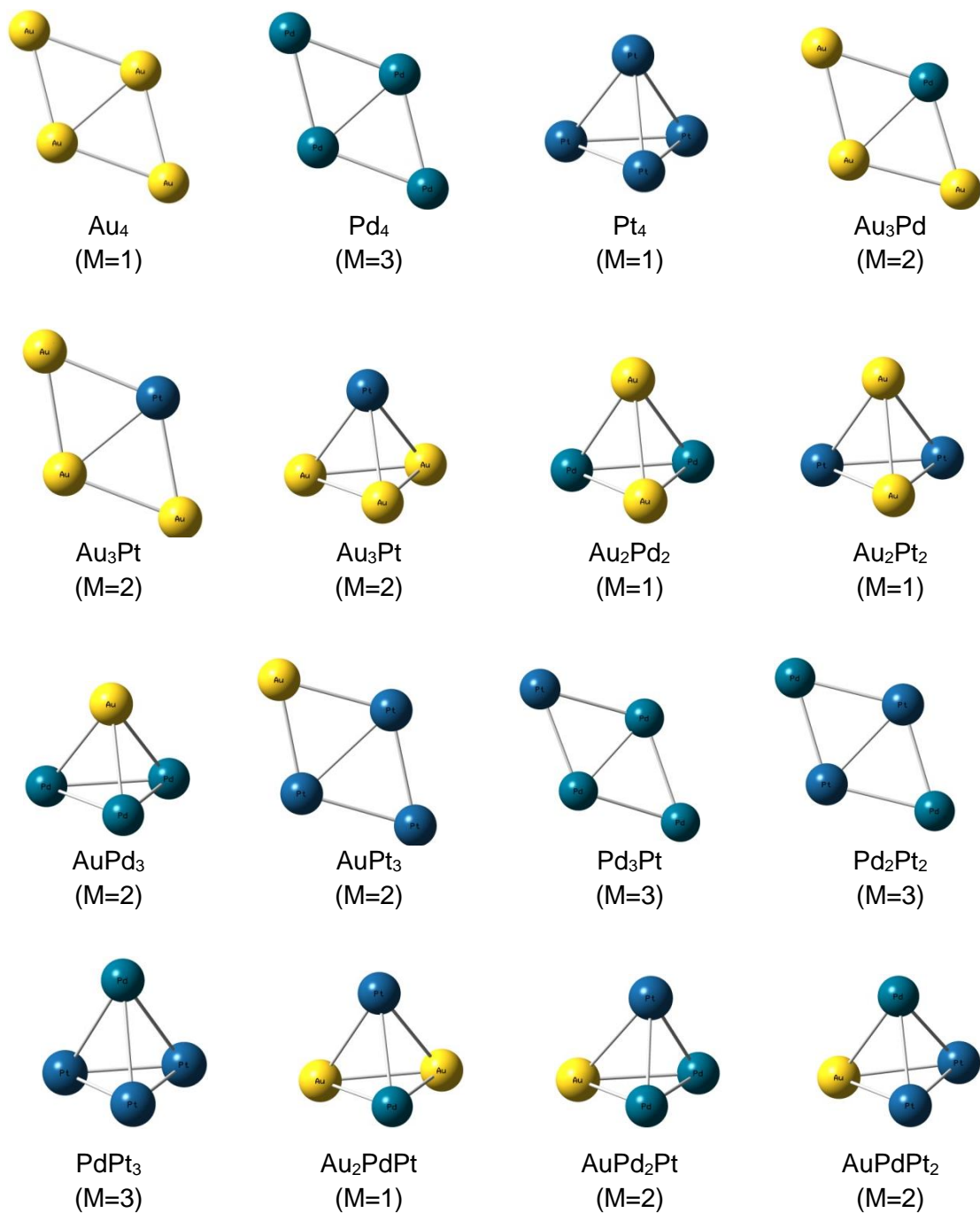


Figura 13. Cúmulos tetrameros seleccionados con multiplicidad (M).

## 5.2.2 Análisis de estabilidad y reactividad de cúmulos.

Una vez determinadas los cúmulos libres más estables, se procedió a estudiarlos comparativamente en su estabilidad y reactividad, según los descriptores mencionados en el apartado 3.3.

### 5.2.2.1 Estabilidad.

Si un cúmulo es estable, ello implica que su formación es un proceso energéticamente favorecido, respecto a los átomos por separado. Dado lo anterior, se evaluó la estabilidad de los cúmulos presentados en las Figuras 11, 12 y 13; para ello se recurrió a la energía de cohesión de cada uno y se graficó dicha energía para cada cúmulo, separando dicha información para dímeros, trímeros y tetrámeros, como se muestra en la Figura 14. Esto permitió facilitar el análisis, la interpretación y comprensión de los datos calculados.

Para los tres tamaños de cúmulos, se presenta un comportamiento periódico ascendente de la energía de cohesión; para ello, se han ordenado los cúmulos en el sentido: Monometálico→Bimetálico→Trimetálico.

Para el caso de los dímeros, se observa que la  $E_c$  sigue la tendencia  $Au_2 > Pt_2 > Pd_2$ , por lo que  $Au_2$  presentan significativamente la mayor estabilidad y  $Pd_2$  la menor, ocurriendo lo mismo para las especies bimetálicas. Por ejemplo, nótese que, si en el cúmulo  $Au_2$  se sustituye un Au o por un Pt o Pd, la energía de cohesión de los nuevos bimetálicos baja significativamente; en cambio, el cúmulo bimetálico PdPt presenta una energía de cohesión menor que los bimetálicos conteniendo Au.

En cuanto a los trímeros, se repite la tendencia de crecimiento de la estabilidad para monometálicos, teniendo a la especie  $Au_3$  con una energía de cohesión mayor, y en los bimetálicos, el aumento de estabilidad es proporcional al aumento del contenido en oro en el cúmulo, así como la presencia de Pt incrementa la energía de cohesión, a comparación de la presencia de Pd; por ejemplo,  $Au_2Pt > Au_2Pd > AuPt_2 > AuPd_2$ , y finalmente los bimetálicos de menos estabilidad no tienen Au. Para los trímeros trimetálicos AuPdPt la geometría triangular es ligeramente más estable que la lineal, aunque sus valores de  $E_c$  están entre las del  $AuPt_2$  y  $AuPd_2$ .



En los tetrámeros, se observa de nuevo la misma tendencia observada en los dímeros y trímeros monómeros; en los bimetalicos también como tendencia un aumento de oro contribuye también al incremento de la energía de cohesión, pero cuando hay un exceso (>75%), como por ejemplo en  $Au_3Pd$  y  $Au_3Pt$ , ya la energía de cohesión no resulta la mayor, siendo la especie bimetalica  $Au_2Pt_2$  la de mayor estabilidad. Para las especies trimetalicas se repite la tendencia de la relación de la cantidad de oro con la estabilidad: especies con 50% de Au como  $Au_2PdPt$  son más estables que cúmulos con 25% de Au como  $AuPd_2Pt$  o  $AuPdPt_2$ .

Este primer análisis permitió identificar que dentro de los tres átomos metálicos que componen los cúmulos bajo estudio, el oro es el responsable de proveer estabilidad al sistema para todos los casos, aunque hasta cierto valor crítico (<75%); en otras palabras, un exceso de oro repercute en la estabilidad del cúmulo.

El hecho de que en los tetrámeros los cúmulos más estables fueron  $Au_2Pt_2$  y  $Au_2PdPt$  llevaría a pensar que la composición con 50% de Au sería adecuada en cuanto a la contribución de este metal a la estabilidad, así como la presencia de más Pt que de Pd. No obstante, resulta relevante establecer que el papel de platino y oro no se relaciona precisamente con la estabilidad de los sistemas de nanopartículas; en este sentido ha sido reportado en un estudio experimental [69], que dicha dupla resulta más bien como un promotor en la eficiencia catalítica del sistema.

#### **5.2.2.2 Reactividad.**

El estudio de la reactividad de los cúmulos se realizó con el valor de la brecha de energía entre los orbitales frontera HOMO y LUMO, entendiendo que, con base a lo planteado en el apartado 3.3.2, las energías de estos orbitales determinan la mayor o menor amplitud energética de esta brecha y ésta a su vez está relacionada con la facilidad en términos energéticos que tienen los electrones de pasar del orbital HOMO al LUMO y de interactuar con los orbitales frontera de otras moléculas.

Para este estudio, se graficaron de manera similar las energías de la brecha HOMO-LUMO para los dímeros, trímeros y tetrámeros, como se muestra en la Figura 15, en el mismo orden ya establecido: monometálicos → bimetalicos → trimetalicos; los resultados muestran

la misma tendencia observada en los gráficos de estabilidad, es decir, un comportamiento periódico.

Otro aspecto a destacar en las gráficas de la Figura 15 es la relevancia que de nuevo tiene el contenido de oro en los cúmulos; para este caso, la cantidad de átomos de oro aumenta la energía de la brecha HOMO-LUMO en todos los cúmulos; limitando la movilidad de sus electrones y previendo una disminución de la reactividad. De esta forma, el sentido de la reactividad (menor  $\Delta_{\text{HOMO-LUMO}}$ ) sería para los dímeros el inverso del obtenido en la energía de cohesión:  $\text{Pd}_2 > \text{Pt}_2 > \text{Au}_2$  y esta tendencia regirá en los bimetálicos. Por ejemplo, nótese que el cúmulo PdPt presenta un  $\Delta_{\text{HOMO-LUMO}}$  muy parecido al  $\text{Pd}_2$ , pero si al cúmulo PdPt se sustituye un Pd o un Pt por Au la brecha HOMO-LUMO aumenta, haciéndose, por tanto, menos reactivo, pero aumentando mucho más con el Pt presente, de manera que en cuanto a reactividad  $\text{AuPd} > \text{AuPt}$ .

Sin embargo, si observamos el comportamiento de los cúmulos monometálicos en los trímeros y tetrámeros, el orden para la brecha  $\Delta_{\text{HOMO-LUMO}}$  cambia, observándose que el orden para la reactividad sería:  $\text{Pt}_3 > \text{Au}_3 > \text{Pd}_3$ . Este comportamiento podría estar relacionado con el hecho de que en estos cúmulos hay más posibilidades de mover la carga al estar comprometidos los metales en más de un enlace. Posteriormente se analiza la posible relación con las cargas.

De manera particular, para el caso de los trímeros se observa que para la composición de PdPt<sub>2</sub> la geometría triangular presenta una brecha menor, mientras que cuando se tiene una geometría lineal incrementa el valor de manera considerable. Esta disminución de la brecha  $\Delta_{\text{HOMO-LUMO}}$  para una geometría triangular, frente a la geometría lineal, se presenta también en la composición trimetálica AuPdPt.

Entre los trímeros, los bimetálicos con un exceso de oro son los que presentan una brecha más amplia con energías que pasan los -3 eV; en cambio, los más reactivos por tener la menor brecha serían PdPt<sub>2</sub>, Pd<sub>2</sub>Pt sin Au, así como AuPd y AuPdPt.

Nótese que la presencia de paladio en la mezcla reduce significativamente el tamaño de la brecha, sucediendo lo mismo con el platino mezclado con Pd; y de nuevo se observa que un exceso de oro incrementa fuertemente la brecha del cúmulo.

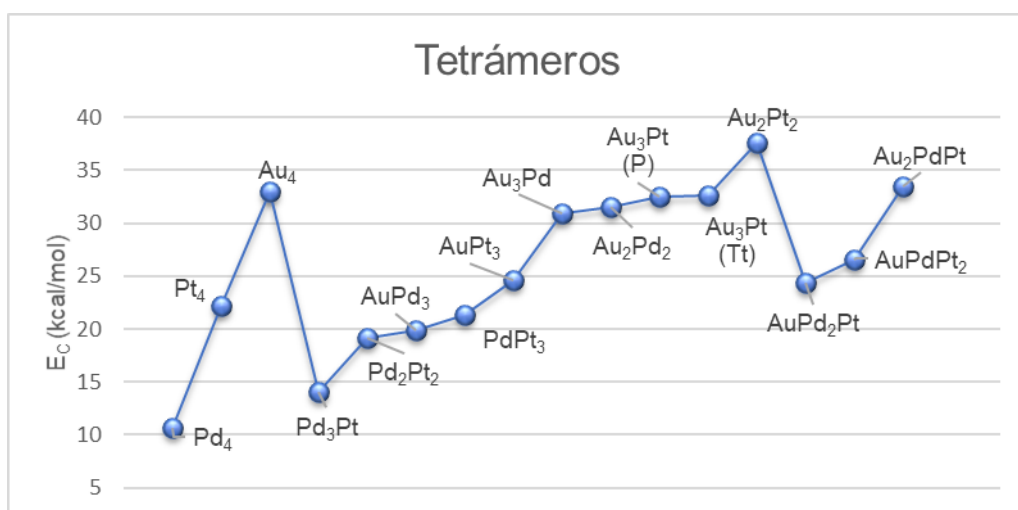
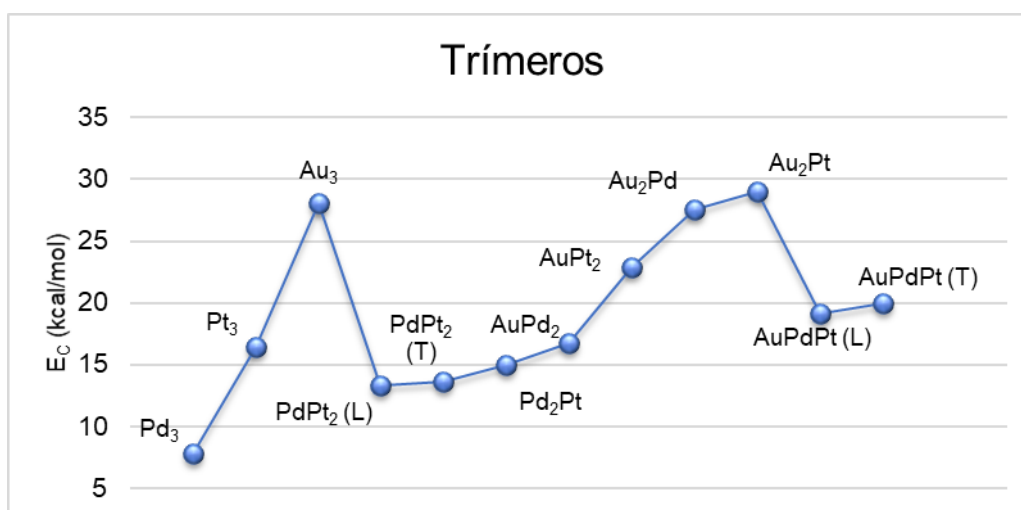
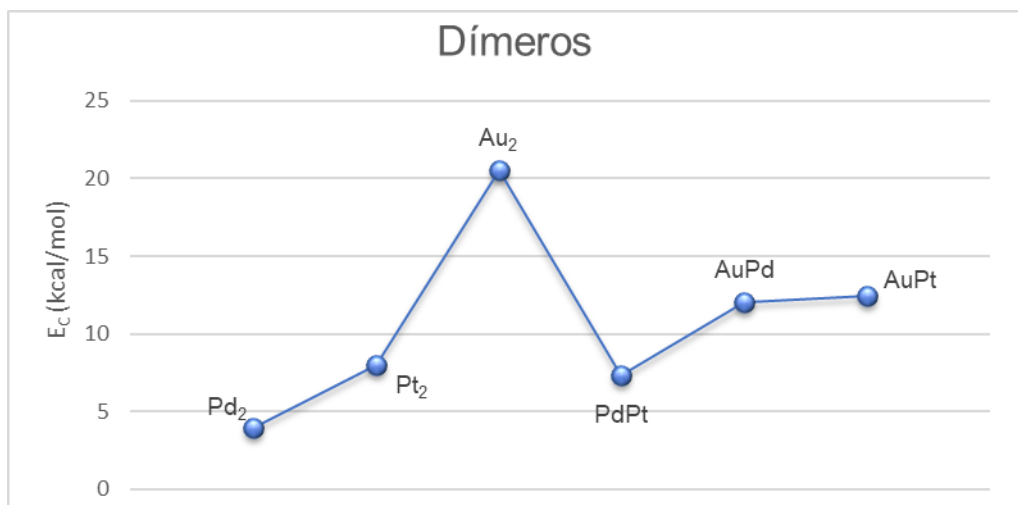


Figura 14. Representación de la Energía de cohesión ( $E_c$ ) para dímeros, trímeros y tetrámeros.

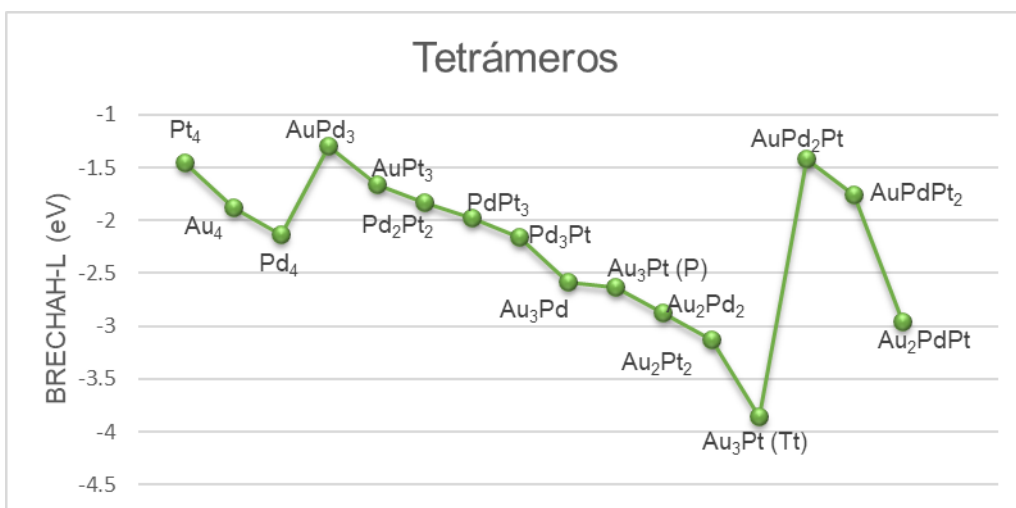
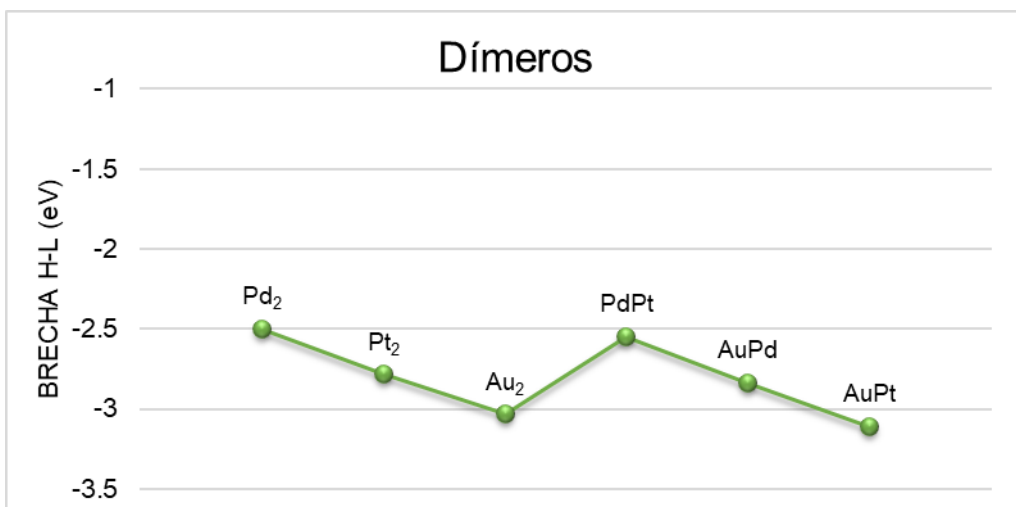


Figura 15. Comportamiento de la brecha HOMO-LUMO para dímeros, trímeros y tetrámeros. Las abreviaciones *L*, *T*, *P* y *Tt* significan geometría lineal, triangular, papalote y tetraédrica respectivamente.

En cuanto a los tetrámeros, ocurre la misma tendencia relacionada con el oro y la amplitud de la brecha; no obstante para el caso del cúmulo  $\text{Au}_3\text{Pt}$ , sus geometrías lineal y tetraédrica que en energía de cohesión presentan una estabilidad equivalente, el arreglo espacial de los átomos ocasiona un cambio drástico del valor de la brecha, pasando de  $-2.36$  eV en la geometría de papalote a un valor de  $-3.86$  eV correspondiente al tetraedro, cúmulo que presenta la apertura mayor de la brecha para la serie de cúmulos de cuatro átomos.

De nuevo, la presencia del Pd contribuye a bajar la brecha HOMO-LUMO, observándose que los de menor brecha y más reactivos, serían en orden de reactividad:  $\text{AuPd}_3 > \text{AuPd}_2\text{Pt} > \text{AuPt}_3$ , correspondiendo a un 75%, 50% y 0% de Pd, respectivamente.

Unificando los resultados de energías de cohesión y brechas HOMO-LUMO, se ha podido visualizar el papel que presenta el átomo de oro en favorecer la estabilidad de los cúmulos, pero, en cuanto a la reactividad, es el responsable de la gran apertura de esta; por ello, se remarca que cúmulos con exceso de oro podrían tener menor reactividad.

Hasta ahora se ha logrado comprender el papel del oro en los sistemas, sin embargo, para los átomos paladio y platino su participación en la estabilidad y reactividad no está aún definida ya que se presenta una sinergia de contribución con estos dos átomos en proporciones similares en los cúmulos. Para esclarecer esta situación, se recurrió al análisis de cargas atómicas a través del análisis de población de cargas de Hirshfeld.

En la Tabla 17, se presenta la distribución de cargas para los tres átomos participantes en los cúmulos; las cargas están presentadas con una magnitud escalada cien veces para facilitar el análisis. En ella, puede observarse que mayormente, las cargas negativas se sitúan en el (o los) átomo(s) de platino; por lo que se puede afirmar que este átomo representa un centro metálico negativo dentro de cada cúmulo, a pesar de que el oro posee una electronegatividad ligeramente mayor. Este comportamiento atípico de retención de cargas negativas por el platino y cargas positivas por el oro, se ha mostrado también en trabajos experimentales [147] en el que estudios de espectroscopía de absorción de rayos X (XAS) y espectroscopía XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*) se realizaron al catalizador bimetálico Au/Pt soportado sobre  $\text{SiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$ , y en donde se evidenció una transferencia de carga de la banda  $5d$  del Au a la  $5d$  del Pt, como resultado de la contracción relativista de los orbitales  $s$  y  $p$  y la rehibridación del orbital  $d$ , de esta manera, aunque el

oro tiene mayor electronegatividad que el Pt, le transfiere densidad electrónica debido a que el enlace bimetalico Pt-Au está en el "límite covalente", esto es, el ancho de banda  $d$  es mucho más grande que la separación de energía entre las bandas. Este comportamiento del Au es característico cuando se encuentra formando parte de aleaciones, quedando confirmado que en un cúmulo bimetalico AuPt, la mayor densidad electrónica está situada con mayor probabilidad sobre el átomo de platino, en concordancia con nuestros resultados de cargas de Hirshfeld.

Por su parte, en el caso del sistema AuPd, se producen igualmente un corrimiento de las bandas  $d$ , respecto de la posición que tardarían en los monómeros; el Pd con una ocupación electrónica ligeramente superior al Au en el nivel de Fermi, podría representar una mayor actividad como centro activo [148]. Por otra parte, ha sido reportado que mientras el Au en la aleación Au-Pd mantiene una configuración electrónica muy parecida a la de su estado atómico ( $[\text{Xe}] 6s^1 4f^{14} 5d^{10}$ ), en el átomo de Pd, con una configuración electrónica de capa cerrada ( $[\text{Kr}] 5d^{10}$ ), se producirá una transferencia de densidad de carga de su orbital  $s$  al orbital  $d$ , obteniéndose para el dímero Pd<sub>2</sub> una configuración  $[\text{Xe}] 6s^{0.58} 4f^{14} 5d^{9.41}$  y para el dímero bimetalico AuPd,  $[\text{Xe}] 6s^{0.40} 4f^{14} 5d^{9.33}$ . Esta variabilidad en las ocupaciones orbitales genera variabilidad de las cargas atómicas del Pd; por ello nos encontramos que aunque en general los análisis de poblaciones de orbitales de enlace sitúan a las cargas negativas sobre los átomos de Au, y los átomos de Pd quedan con una carga ligeramente positiva, en cúmulos muy enriquecidos en Au, las cargas negativas se localizan sobre los átomos de Pd y sobre los átomos de Au de baja coordinación, mientras que las cargas positivas estarán localizadas sobre los átomos de Au.

Finalmente, podemos decir que la distribución de la densidad de carga en los cúmulos bimetalicos depende de la geometría y la composición, pudiéndose concentrar preferentemente en átomos de baja coordinación, por ello en muchos casos el comportamiento de las cargas atómicas no sigue la tendencia de las electronegatividades.

Tabla 14. Cargas atómicas de Hirshfeld (u. e.)

Nuclearidad	Composición	Geometría	Cargas en átomos ( $10^2$ )		
			Au	Pd	Pt
Dímeros	PdPt	Lineal	-----	6.82	-6.81
	AuPd	Lineal	0.61	-0.61	-----
	AuPt	Lineal	11.66	-----	-11.66
Trímeros	PdPt <sub>2</sub>	Triangular	-----	10.7	-5.35*
	PdPt <sub>2</sub>	Lineal	-----	7.25	-3.625*
	Pd <sub>2</sub> Pt	Lineal	-----	7.45*	-14.9
	AuPd <sub>2</sub>	Triangular	3.38	-1.69*	-----
	AuPt <sub>2</sub>	Lineal	8.42	-----	-4.21*
	Au <sub>2</sub> Pd	Triangular	2.4*	-4.81	-----
	Au <sub>2</sub> Pt	Triangular	9.93*	-----	-19.89
	AuPdPt	Triangular	11.28	5.67	-16.99
Tetrámeros	AuPdPt	Lineal	0.17	4.76	-4.93
	AuPd <sub>3</sub>	Tetraedro	5.73	-1.9*	-----
	AuPt <sub>3</sub>	Papalote	21.63	-----	-7.21*
	Pd <sub>2</sub> Pt <sub>2</sub>	Papalote	-----	13.13*	-13.14*
	PdPt <sub>3</sub>	Tetraedro	-----	22.21	-7.4*
	Pd <sub>3</sub> Pt	Papalote	-----	4.90*	-14.71
	Au <sub>3</sub> Pd	Papalote	0.15*	-0.48	-----
	Au <sub>2</sub> Pd <sub>2</sub>	Tetraedro	4.03*	-4.06*	-----
	Au <sub>2</sub> Pt <sub>2</sub>	Tetraedro	16.15*	-----	-16.16*
	Au <sub>3</sub> Pt	Tetraedro	5.42*	-----	-16.24
	Au <sub>3</sub> Pt	Papalote	6.84*	-----	-20.56
	AuPd <sub>2</sub> Pt	Tetraedro	5.02	5.36*	-15.7
	AuPdPt <sub>2</sub>	Tetraedro	10.72	24.6	-17.69*
Au <sub>2</sub> PdPt	Tetraedro	10.34*	0.85	-21.47	

Los valores con asterisco (\*) son un valor promedio de las cargas distribuidas en los átomos correspondientes.

Adicionalmente, dentro del rol que desempeña el átomo de paladio en nanocatalizadores, es importante enfatizar que Liu y colaboradores [74] anteriormente han reportado que la adición de paladio a un catalizador Au/Pt sirven como un promotor de la actividad catalítica al favorecer la distribución de cargas en la nanopartícula, con lo cual ellos sugieren que su contribución está relacionada con una mejor resistencia al envenenamiento del sistema catalítico.

### 5.2.3 Selección de la composición óptima de cúmulos.

Para establecer una óptima composición de los tres átomos que genere cúmulos energéticamente estables y con una reactividad efectiva como catalizadores, se presenta en la Figura 16, dos gráficos en los que se pretende mostrar la relación entre los descriptores empleados y el porcentaje de oro, paladio y platino en la composición de los cúmulos.

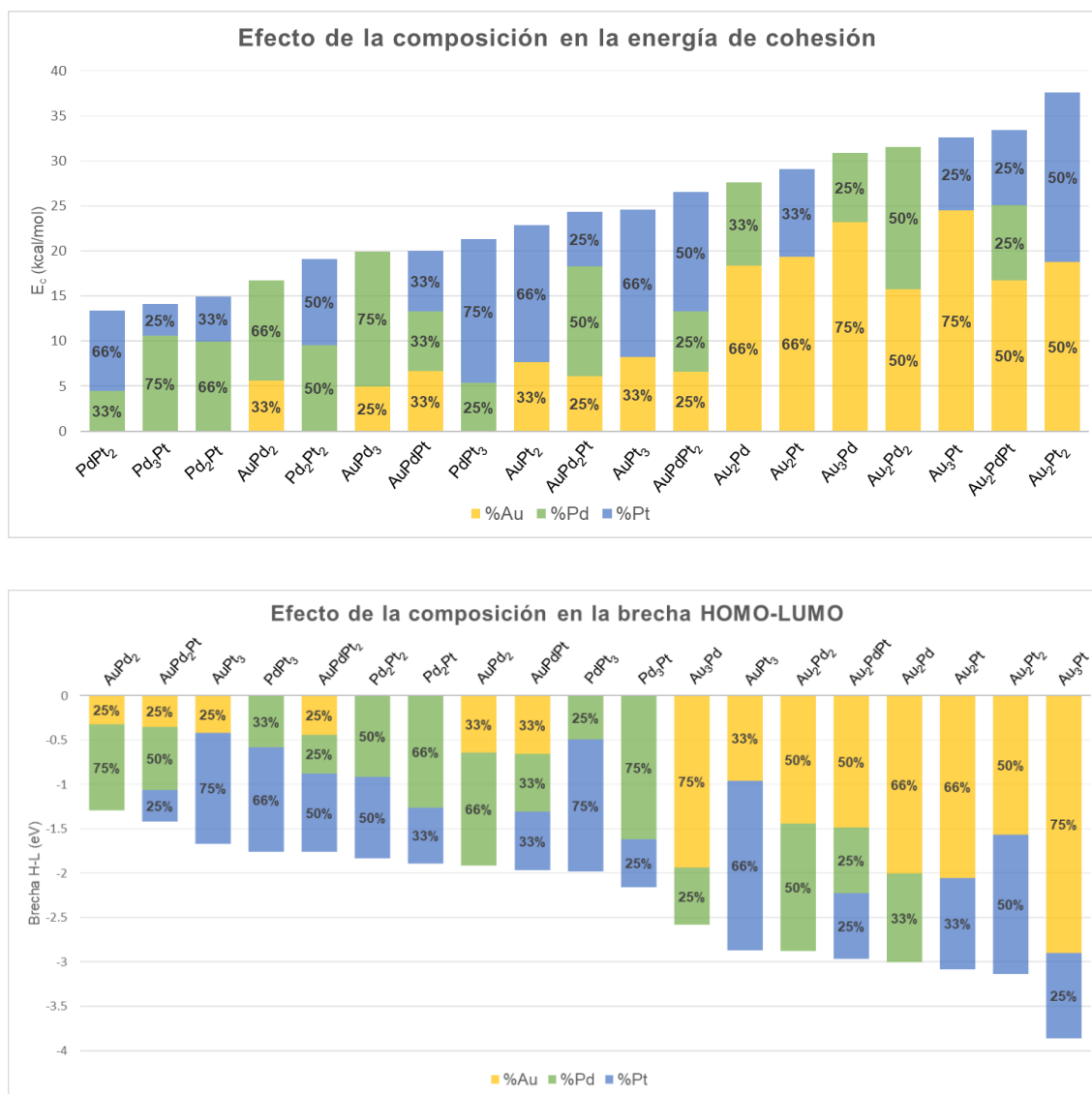


Figura 16. Gráficos de porcentaje de metales componentes y su efecto en la estabilidad y reactividad de los cúmulos.



Si consideramos la superposición entre aquellos cúmulos con una energía de cohesión mayor a las 20 kcal/mol y una brecha de energía HOMO-LUMO menor de -2.5 eV, lo cual permitiría combinar una buena estabilidad y una amplitud de la brecha, que no limite la reactividad del cúmulo, el conjunto de cúmulos adecuados se limitaría a 7.

En este conjunto resultarían las siguientes composiciones:

- Monometálicos: Au<sub>3</sub>, Au<sub>4</sub>, Pt<sub>4</sub>
- Bimetálicos: AuPt<sub>3</sub>, AuPd<sub>3</sub> y PdPt<sub>3</sub>
- Trimetálicos: AuPdPt, AuPdPt<sub>2</sub> y AuPd<sub>2</sub>Pt

Sobre estos resultados se pueden realizar algunas consideraciones:

- Presencia de Au: Quedan excluidos cúmulos bimetalicos y trimetalicos con 2 y 3 átomos de Au; es decir, cúmulos con un 50% o más de oro en su composición. Por tanto, tetrámeros bimetalicos sin o con un 25% de Au, y tetrámeros trimetalicos con 25% de Au son composiciones óptimas.
- Presencia de Pd: Tetrámeros bimetalicos sin Pd o alrededor de un 25%, así como tetrámeros trimetalicos con 25% y/o 50% de paladio corresponderían a una composición óptima en los cúmulos.
- Presencia de Pt: Tetrámeros bimetalicos con un 75% de Pt y tetrámeros trimetalicos con 25% y 50% de Pt.

Teniendo estos porcentajes en consideración, se proponen como resultado final tres composiciones como aquellas que presentan una buena estabilidad y una reactividad favorable, según los descriptores empleados, siendo primeramente la composición AuPdPt<sub>2</sub> que cumple con una energía de cohesión de 26.50 kcal/mol y una brecha de -1.75 eV, también la composición AuPd<sub>2</sub>Pt, que tiene valores de 19.97 kcal/mol y de -1.96 eV, para energía de cohesión y energía de brecha, respectivamente. Asimismo, la composición trimetalica AuPdPt con una geometría triangular plana, resulta un cúmulo adecuado, al presentar una E<sub>c</sub> de 24.33 kcal/mol, y una brecha de -1.41 eV.

Con base en estos resultados, la idea de un cúmulo trimetalico para aplicaciones catalíticas resulta hasta ahora relevante, atendiendo a una sinergia en las contribuciones de los tres metales considerados. Nótese que el papel del oro está relacionado con la estabilidad, el platino genera sitios activos en densidad electrónica y el paladio genera sitios variables, funcionando como un promotor en la distribución de cargas en los cúmulos.

### 5.3 Desempeño catalítico de cúmulos metálicos libres.

Una vez elucidadas las distintas contribuciones de los tres metales componentes en los cúmulos metálicos, se estudió el desempeño catalítico de los mismos cúmulos libres, es decir, los 34 cúmulos que se muestran en las Figuras 11, 12 y 13.

#### 5.3.1 Adsorción del O<sub>2</sub>.

El estudio de las distintas posiciones de adsorción del oxígeno dentro de los cúmulos se presenta en las Tablas I-III del Anexo II. A partir de ellas se llega a las siguientes observaciones.

Primero, en los dímeros, la adsorción del oxígeno se generó mayormente en posición *on-bridge*, mostrándose una inclinación del platino como posición para el enlace con el oxígeno.

Siguiendo con los trímeros, el oxígeno quedó adsorbido en posición *on-top* en los monometálicos de Au y Pd, mientras que en Pt<sub>3</sub>, la posición favorecida fue en *on-bridge*. En el caso de los bimetálicos, hubo una cierta competencia entre el Pd y Pt por retener el oxígeno, haciendo que para las composiciones con estos dos metales, la posición de adsorción favorecida del oxígeno fuera *on-bridge*. De manera similar y como mostraron las cargas, en los dímeros, el oro frente al platino fue notablemente desfavorecido en la adsorción del oxígeno, no así frente al paladio.

En el cúmulo trimetálico más sencillo (AuPdPt) el oxígeno presentó una energía de adsorción mayor cuando la geometría fue triangular plana frente a la geometría lineal. Sin embargo, en ambas geometrías el oxígeno tuvo una notable preferencia por el platino, logrando en *on-top* con este metal la mayor elongación del enlace O-O.

Para los cúmulos de mayor nuclearidad ( $n=4$ ), dentro de los monometálicos de Au y Pd, se prefirió la posición *on-bridge*, mientras que en el caso del Pt<sub>4</sub>, la posición favorecida fue en todos los casos *on-top*.

Para composiciones bimetálicas con una cantidad de átomos equivalentes en su composición, el Au fue mayormente favorecido dentro del cúmulo Au<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub>, mientras que en Au<sub>2</sub>Pt<sub>2</sub> la adsorción del oxígeno sobre el platino fue sustancialmente más favorecida. La competencia del Au y el Pd siguió presente, no obstante, el Pd tuvo mayor predilección en la retención del oxígeno a diferencia del Au, sin importar la proporción de ambos en la composición, ya que en el caso del cúmulo Au<sub>3</sub>Pd, el exceso de Au mantuvo la adsorción

del oxígeno sobre el enlace Au-Pd, sin lograr que el O<sub>2</sub> migrara totalmente hacia el Pd. Para los cúmulos con presencia de Pt, el oxígeno siempre resultó más favorecido estando en posición *on-top* sobre el Pt, sin importar la proporción de éste en la composición del cúmulo. Los cúmulos Pd<sub>2</sub>Pt<sub>2</sub> y Au<sub>3</sub>Pt en tetraedro tuvieron problemas de convergencia en todos sus cálculos por lo que quedaron descartados.

Finalmente, para el caso de los trimetálicos de cuatro átomos, el platino soportó la adsorción del oxígeno en la mayoría de los casos, sin importar que el Au y el Pd estuvieran en mayor proporción dentro de la composición.

Haciendo una síntesis de este estudio en particular, se puede establecer que la posición de adsorción del oxígeno más favorecida fue *on-top* sobre el átomo de platino, resultado de la migración de la molécula de oxígeno hacia este metal para encontrar su punto de mayor estabilidad, no importando los enlaces y/o átomos distintos con los que se enlazaba previo a la optimización. Este resultado coincide con la conclusión de la etapa anterior sobre el papel que tiene el platino dentro de los sistemas, al ser un punto favorable para la retención de cargas electrónicas. Esta predilección de la molécula de oxígeno por adsorberse sobre el platino en posición *on-top* ya también ha sido reportado previamente en un estudio teórico [65].

En cuanto al oro, la fuerza de adsorción del oxígeno sobre este metal es muy débil [41, 149, 150, 151, 152], lo que genera que la fuerza de interacción con el oxígeno sea fácilmente desplazada por la presencia de otros metales dentro del mismo cúmulo. Sin embargo, el oro en algunos sistemas metálicos presentó una competencia [153, 154] frente al paladio en la adsorción del oxígeno, haciendo que el paladio resultara como la posición menos favorecida de entre los tres metales componentes de los cúmulos.

Cabe hacer mención que, en todos los sistemas con el oxígeno adsorbido, la longitud del enlace de esta molécula incrementa [155, 156], lo que, en consecuencia, promueve una adsorción disociativa, favoreciendo la reacción posterior.

El primer filtro en esta sección consistió en la selección del metal junto con la posición más favorecida en cada cúmulo para el enlazamiento con la molécula de oxígeno, atendiendo al criterio de valores de E<sub>ads</sub> y elongación de enlace O-O satisfactorios, tal como se muestra en las Tablas I-III del Anexo II. De esta manera, la posición favorecida de adsorción del

oxígeno resultante para cada cúmulo y las energías de adsorción correspondientes, se muestran en la Tabla 15, junto con la elongación del enlace O-O y las cargas de Hirshfeld totales para el oxígeno; permitiendo pasar a un análisis más completo y consistente referente a la adsorción del oxígeno.

Primeramente, es preciso aclarar que los sistemas trimetálicos AuPdPt con geometría lineal y Au<sub>2</sub>PdPt presentaron problemas de convergencia, por lo que se omitieron en el análisis. También los cúmulos Pt<sub>3</sub>, AuPt<sub>2</sub>, Au<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub> y Au<sub>2</sub>Pt<sub>2</sub> dieron energías de adsorción negativas, lo que significa que existe cierta repulsión entre el cúmulo y el oxígeno, impidiendo la adsorción y por tanto inhibiendo la posterior disociación del oxígeno, es por ello que los sistemas con estas energías también fueron eliminados del presente análisis.

De la Tabla 15 se puede observar que, para los cúmulos de dos átomos, las composiciones con la dupla paladio y/o platino propiciaron una adsorción del oxígeno mayor, con  $E_{ads} > 20$  kcal/mol, así también, esta fuerza de enlazamiento se vio reforzada por la elongación del enlace oxígeno-oxígeno, alcanzando distancias mayores a 1.3 Å.

Dentro de los cúmulos con nuclearidades de 3, los monometálicos de oro y paladio arrojaron las energías de adsorción más bajas. Para estos sistemas, hubo una correlación importante entre la composición y la fuerza de adsorción, ya que la presencia de oro en el cúmulo estuvo relacionada con las energías de adsorción bajas; sin embargo, la presencia de platino logró contrarrestar este efecto propiciando una elongación del enlace O-O por arriba de 1.27 Å, como lo fue para las composiciones Au<sub>2</sub>Pt y AuPdPt. De este conjunto de sistemas, el cúmulo AuPd<sub>2</sub> resultó con el mejor desempeño, ya que el oxígeno fue adsorbido con una energía de 17 kcal/mol y la distancia de enlace en la molécula de oxígeno fue la mayor con 1.32 Å.

Al aumentar la nuclearidad a 4, los cúmulos monometálicos de oro, paladio y platino presentaron un buen desempeño en la adsorción, con respecto a los bimetálicos las composiciones con oro y paladio o platino resultaron los más exitosos para la adsorción del oxígeno, con  $E_{ads} > 27$  kcal/mol y  $d(O-O) > 1.28$  Å. Los dos trimetálicos evaluados también generaron energías de adsorción elevadas, aunque menores que los cúmulos bimetálicos mencionados.

Tabla 15. Adsorción del O<sub>2</sub> sobre cúmulos metálicos libres seleccionados.

Nuclearidad	Cúmulo	Cúmulo + O <sub>2</sub>					
		Posición O <sub>2</sub> favorecida	E <sub>ads</sub> (kcal/mol)	Tipo de adsorción	d(O-O) (Å)	d(M-O) (Å)	q(O <sub>2</sub> ) (u.e.)
Dímeros	Au <sub>2</sub>	Au	6.10	F	1.25	2.37	-0.075
	AuPd	Au	1.12	F	1.26	2.35	0.009
	AuPt	Pt	13.00	Q	1.26	2.14	-0.128
	Pd <sub>2</sub>	Pd-Pd	22.05	Q	1.32	2.06	-0.325
	Pt <sub>2</sub>	Pt-Pt	21.03	Q	1.31	2.16	-0.184
Trímeros	Au <sub>3</sub>	Au	2.49	F	1.24	2.40	0.001
	Pd <sub>3</sub>	Pd	5.47	F	1.27	2.09	-0.222
	PdPt <sub>2</sub>	Pd-Pt	11.85	Q	1.29	2.05	-0.265
	AuPd <sub>2</sub>	Pd-Pd	17.44	Q	1.32	2.09	-0.313
	Au <sub>2</sub> Pd	Au	5.74	F	1.26	2.28	-0.093
	Au <sub>2</sub> Pt	Pt	9.98	Q	1.27	2.10	-0.151
	AuPdPt	Pt	10.72	Q	1.28	2.14	-0.166
Tetrámeros	Au <sub>4</sub>	Au	15.59	Q	1.29	2.36	-0.284
	Pd <sub>4</sub>	Pd-Pd	29.55	Q	1.33	2.07	-0.333
	Pt <sub>4</sub>	Pt-Pt	28.11	Q	1.31	2.11	-0.137
	AuPd <sub>3</sub>	Pd-Pd	27.06	Q	1.32	2.08	-0.331
	AuPt <sub>3</sub>	Pt	47.98	Q	1.28	2.10	-0.136
	Pd <sub>2</sub> Pt <sub>2</sub>	Pt	2.38	F	1.27	2.05	-0.236
	PdPt <sub>3</sub>	Pt	14.04	Q	1.28	2.10	-0.130
	Pd <sub>3</sub> Pt	Pd	15.89	Q	1.29	2.18	-0.272
	Au <sub>3</sub> Pd	Pd	11.76	Q	1.28	2.07	-0.229
	Au <sub>3</sub> Pt	Pt	15.52	Q	1.28	2.12	-0.145
	AuPd <sub>2</sub> Pt	Pt	21.87	Q	1.28	2.13	-0.157
	AuPdPt <sub>2</sub>	Pt	24.75	Q	1.28	2.09	-0.144

En cuanto al análisis de cargas de Hirshfeld, los resultados de la Tabla 15 correspondientes a la suma de cargas atómicas en la molécula de oxígeno, muestran en lo general, como era de esperarse, que el oxígeno adsorbido queda cargado negativamente, debido a que en el momento de la adsorción de dicha molécula sobre los cúmulos metálicos, ésta retira densidad electrónica por su carácter electroceptor, lo cual fue verificado y confirmado en nuestros cálculos.

Para algunos cúmulos, como lo fue de composición AuPd y Au<sub>3</sub> el oxígeno no retira carga del cúmulo, para estos casos en particular, el oxígeno no logró distorsionar la distribución de carga por la forma en que quedó adsorbido, debido a un efecto de simetría de orbitales, como lo muestran las geometrías convergidas de ambos sistemas. Es decir, la transferencia de carga se vio disminuida por un problema de traslape de orbitales entre el átomo de oro y el oxígeno.

Esto lleva a una conclusión en el que el mecanismo de transferencia de carga, a través del orbital de antienlace del O<sub>2</sub>, se optimiza cuando la simetría en la que se traslapa dicho orbital y el orbital 5d correspondiente a los metales se favorece.

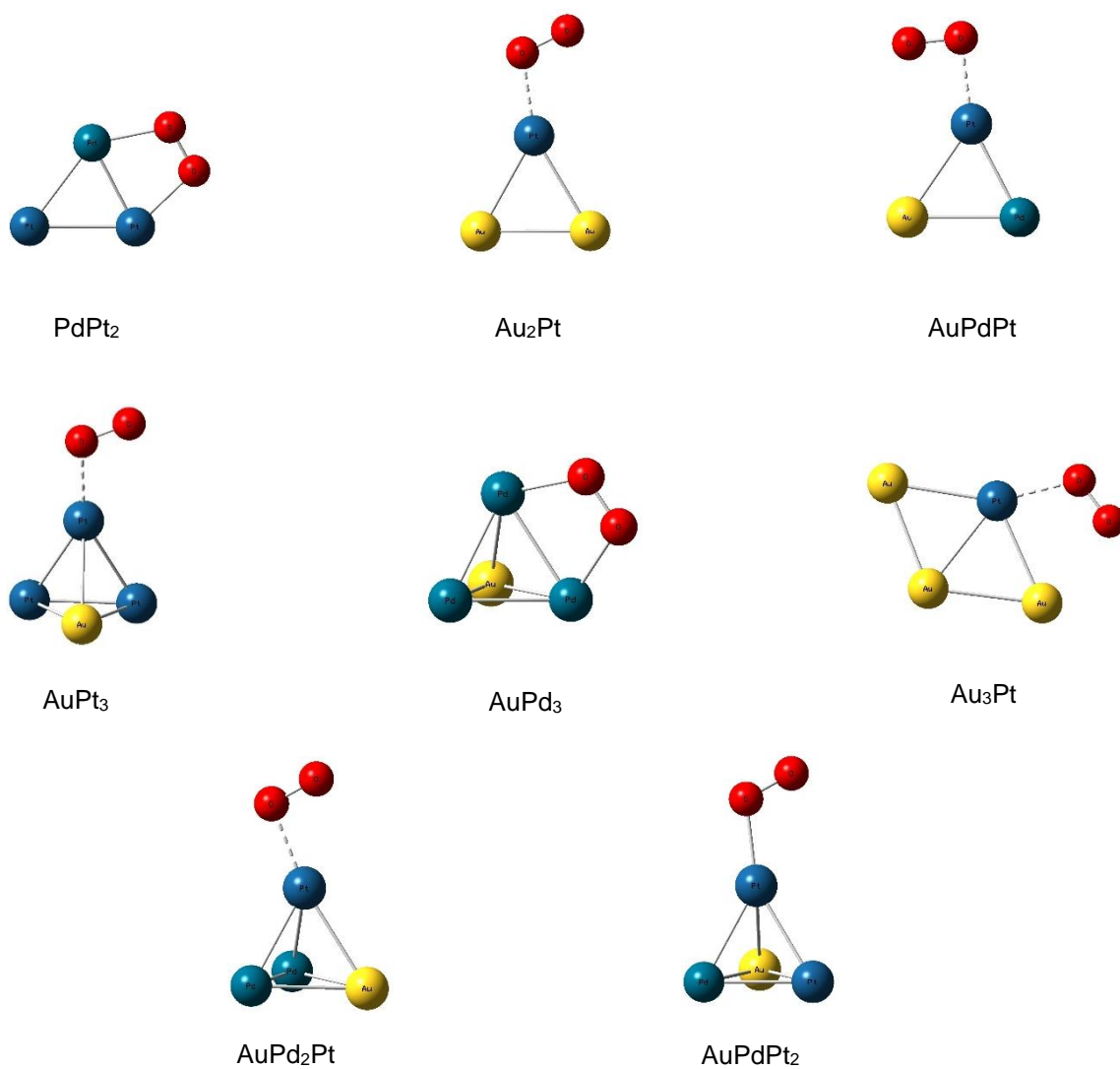


Figura 17. Algunas geometrías resultantes de la adsorción del O<sub>2</sub> en cúmulos libres.

De manera general, para el estudio de la adsorción del oxígeno podemos decir que los cúmulos bimetálicos de oro son las mejores composiciones para esta etapa, seguidos por los cúmulos trimetálicos. En lo que a la nuclearidad se refiere, los cúmulos con cuatro metales tuvieron un mejor desempeño, lo cual podría estar relacionado con el grado de traslape de los orbitales interactuantes, ya que estructuras en 3D presentan una mayor región de traslape frente a las estructuras 2D en las que los orbitales se encuentran más dispersos.

Este primer estudio de la adsorción del oxígeno, permitió establecer otro filtro de sistemas, seleccionando aquellos que presentaron energías de adsorción altas (quimisorción) y una elongación del enlace en la molécula de oxígeno significativa.

De esta manera, las composiciones seleccionadas para realizar la reacción de oxidación fueron: Pd<sub>2</sub>, Pt<sub>2</sub> y PdPt, para los dímeros; PdPt<sub>2</sub>, AuPd<sub>2</sub>, Au<sub>2</sub>Pt y AuPdPt, para los trímeros; Au<sub>4</sub>, Pd<sub>4</sub>, Pt<sub>4</sub>, AuPd<sub>3</sub>, AuPt<sub>3</sub>, PdPt<sub>3</sub>, Pd<sub>3</sub>Pt, Au<sub>3</sub>Pd, Au<sub>3</sub>Pt, AuPd<sub>2</sub>Pt y AuPdPt<sub>2</sub>, para los tetrámeros.

### **5.3.2 Oxidación del CO.**

Para todos los sistemas seleccionados anteriormente se efectuó la reacción de oxidación para la formación de CO<sub>2</sub>, los resultados de dicha optimización de cada uno de los sistemas de estudio se muestran en la Tabla 16.

Cabe hacer mención que, contrario a lo esperado, en una cantidad importante de sistemas, la optimización de cúmulos junto con las moléculas de oxígeno y monóxido de carbono generó como resultado la formación del ion carbonato CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. La formación de esta especie aniónica, en vez de dióxido de carbono, es un hecho ya reportado en estudios experimentales [157, 158], estableciéndose como un subproducto propio de la misma reacción de oxidación de CO en nanopartículas de oro y en nanopartículas de platino [159, 160, 161].

Tabla 16. Resultados de la reacción de oxidación del CO.

Nuclearidad	Cúmulo	Resultado de la optimización
Dímeros	Pd <sub>2</sub> Pt <sub>2</sub> PdPt	Problemas de convergencia Formación de CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> Formación de CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
Trímeros	PdPt <sub>2</sub> AuPd <sub>2</sub> <b>Au<sub>2</sub>Pt</b> <b>AuPdPt</b>	Problemas de convergencia Formación de CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> <b>Formación de CO<sub>2</sub></b> <b>Formación de CO<sub>2</sub></b>
Tetrámeros	Au <sub>4</sub> Pd <sub>4</sub> Pt <sub>4</sub> AuPd <sub>3</sub> <b>AuPt<sub>3</sub></b> PdPt <sub>3</sub> Pd <sub>3</sub> Pt Au <sub>3</sub> Pd Au <sub>3</sub> Pt <b>AuPd<sub>2</sub>Pt</b> <b>AuPdPt<sub>2</sub></b>	Formación de CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> Formación de CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> Formación de CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> Formación de CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> <b>Formación de CO<sub>2</sub></b> Formación de CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> Problemas de convergencia Formación de CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> Formación de CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> <b>Formación de CO<sub>2</sub></b> <b>Formación de CO<sub>2</sub></b>

Como se puede observar en la Tabla 16, en relación a la composición, se puede ver que la presencia de oro fue importante para la formación del CO<sub>2</sub>, tanto para los trímeros como para los tetrámeros. Sin embargo, se resalta que la formación de dióxido de carbono en los tetrámeros bimetalicos se vio limitada al formarse en una sola composición, es decir, en AuPt<sub>3</sub>. Los trimetalicos, por el contrario, siguen teniendo un buen desempeño. Es importante resaltar que el dióxido de carbono formado quedó adsorbido a cada cúmulo por el átomo de platino en todos los sistemas, así también el átomo de oxígeno sobrante de la reacción, atendiendo a la ya demostrada capacidad del platino para retener y soportar densidad electrónica del cúmulo metálico. El oxígeno atómico adsorbido sobre el cúmulo puede promover una segunda reacción de oxidación frente a una nueva molécula de CO.

Favorablemente, los cúmulos que lograron la formación de CO<sub>2</sub> fueron Au<sub>2</sub>Pt, AuPt<sub>3</sub>, AuPdPt por parte de los trímeros, y AuPd<sub>2</sub>Pt y AuPdPt<sub>2</sub> por parte de los tetrámeros. Cabe resaltar que, en cuanto al cálculo de optimización de la geometría, los sistemas AuPt<sub>3</sub> y



AuPdPt<sub>2</sub> no presentaron problemas de convergencia alguno, llegando a la formación del dióxido de carbono de manera muy rápida, en comparación con los demás cúmulos. Algunos sistemas convergidos con formación de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> o CO<sub>2</sub> se muestran en la Figura 18.

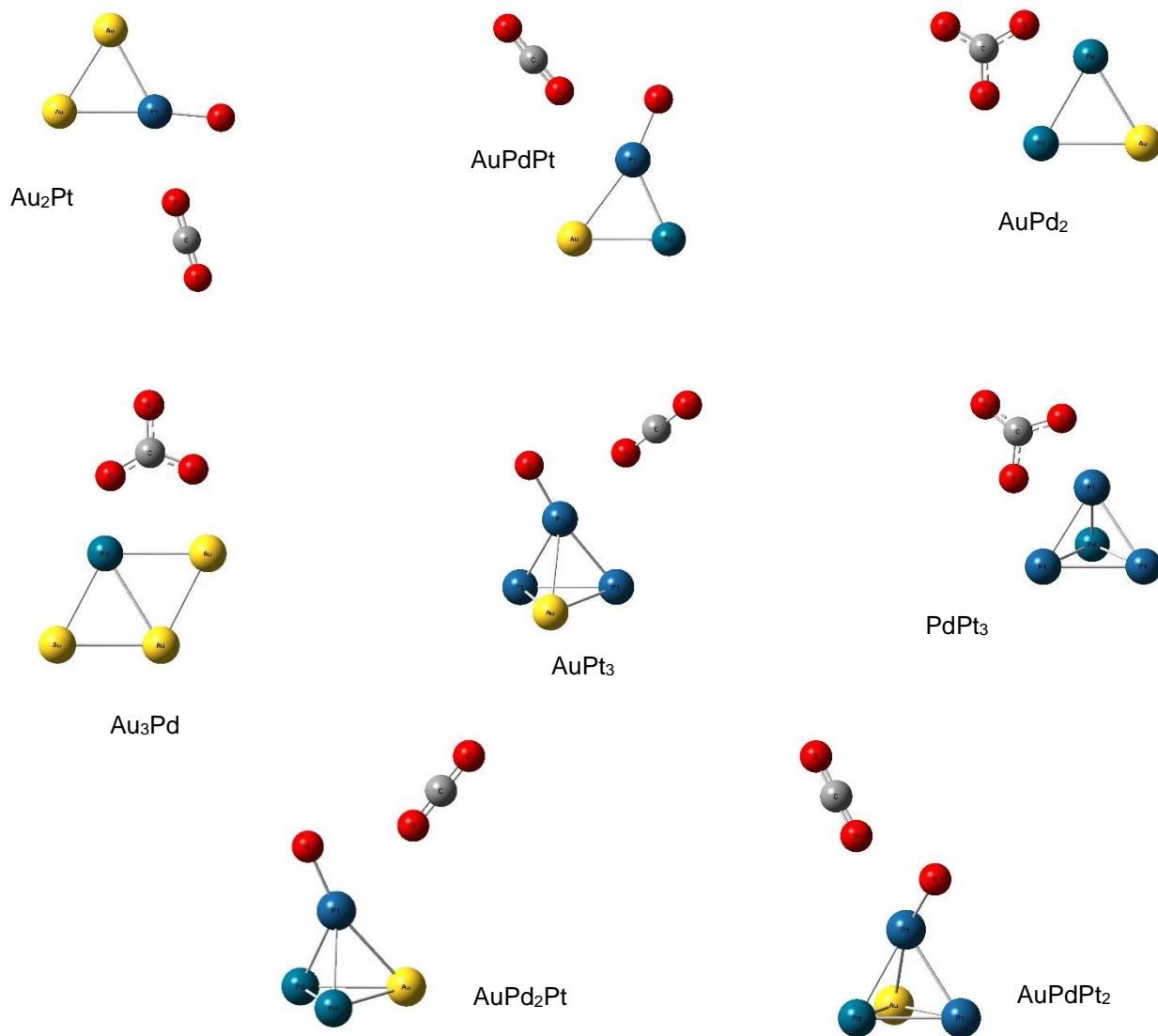


Figura 18. Algunas geometrías obtenidas de la reacción de oxidación de CO en cúmulos libres.

Todos los sistemas que formaron el anión carbonato fueron descartados ya que la presencia de esta especie promovería un envenenamiento del catalizador limitando su actividad. Así pues, solamente cinco cúmulos efectivos pasaron este filtro.

El descriptor empleado como parámetro de evaluación de cada cúmulo fue la barrera de activación de la reacción de oxidación, dicha energía se muestra en la Tabla 17 para cada sistema.

Tabla 17. Energías de activación ( $E_a$ ) para la reacción de oxidación en cúmulos libres.

Nuclearidad	Cúmulo	$E_a$ (eV)
Trímeros	Au <sub>2</sub> Pt	0.982
	AuPdPt	1.247
Tetrámeros	AuPt <sub>3</sub>	Sin barrera
	AuPd <sub>2</sub> Pt	1.135
	AuPdPt <sub>2</sub>	0.276

Haciendo una comparación entre la cantidad de metales componentes, se puede observar que la diferencia en la barrera energética entre bimetálicos y trimetálicos es mínima.

La composición AuPt<sub>3</sub> no presentó barrera de activación, lo que significa que la formación del CO<sub>2</sub> se realiza de forma directa sin que exista la formación de un complejo activado, haciendo que dicho cúmulo bimetálico represente la composición más eficiente de todas las consideradas. Asimismo, el cúmulo trimetálico AuPdPt<sub>2</sub> presentó una barrera de energía de apenas 0.27 eV, lo que también favorece su desempeño en la oxidación del CO<sub>2</sub>, la Figura 19 muestra el perfil de energía potencial relacionado a este sistema.

Así, a manera de resumen, en el estudio de cúmulos libres de distintas nuclearidades y composiciones para la oxidación del CO mediante el mecanismo de Eldey-Rideal, las mejores composiciones fueron:



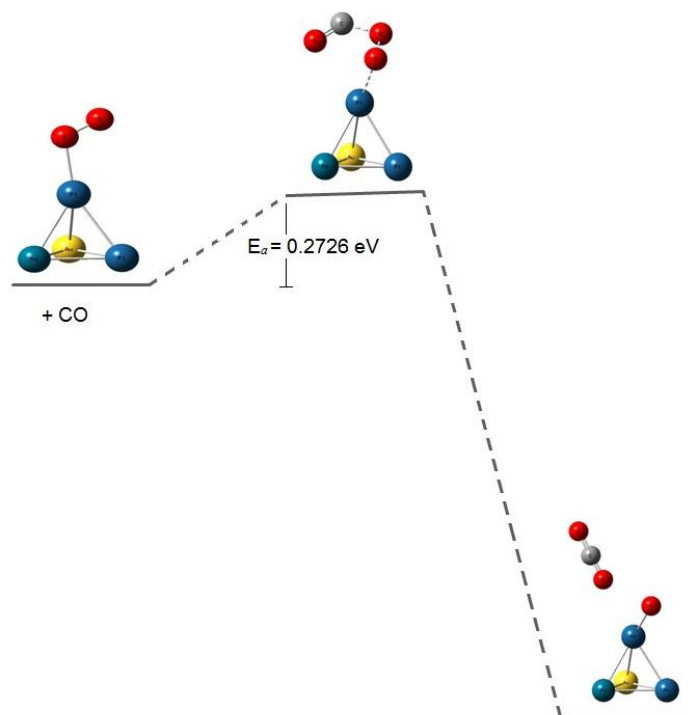


Figura 19. Perfil de energía de la reacción de oxidación de CO con el cúmulo libre AuPdPt<sub>2</sub>.

## 5.4 Efecto del soporte en la actividad catalítica de cúmulos metálicos.

### 5.4.1 Interacción de cúmulos con TiO<sub>2</sub>.

Considerando la vacancia del oxígeno en la parte central del soporte de TiO<sub>2</sub> previamente modelado, se optimizaron los seis cúmulos metálicos resultantes de la etapa anterior; sin embargo, la entrada fue gradual átomo por átomo hasta tener el cúmulo deseado.

La variación del átomo metálico en la vacancia dentro de cada cúmulo dio como resultado que el átomo de oro fue favorecido para permanecer en la vacancia del oxígeno del TiO<sub>2</sub>. Así los cúmulos soportados por este átomo en la superficie permanecieron en la parte central de ésta, caso contrario cuando el paladio o platino se situaban en la vacancia ocasionado que el cúmulo migrara hacia al borde de la misma superficie.

Con base en la energética, la estabilidad de los sistemas cúmulo-TiO<sub>2</sub> fue mayor cuando el oro fue situado en la vacancia mencionada. Además, de manera técnica, la convergencia de los sistemas fue más rápida cuando el oro fue situado en la vacancia. Esto podría deberse a que el oro estaría muy cerca de los átomos de titanio (recordar que antes de

generar la vacancia el oxígeno O2c estaba en puente con los titanios), además es bien sabido que entre el oro y el titanio hay una considerable afinidad, lo que promueve la formación de compuestos intermetálicos como  $\alpha$ -Ti<sub>3</sub>Au [162] y  $\beta$ -Ti<sub>3</sub>Au [163]. Esta fuerte interacción con el soporte podría entonces favorecer la reactividad del cúmulo y su actividad catalítica.

#### 5.4.2 Adsorción del O<sub>2</sub> sobre cúmulos soportados.

Teniendo una posición espacial ya establecida de cada cúmulo sobre el soporte, se procedió a realizar la adsorción del oxígeno sobre los cúmulos soportados. Los resultados de este proceso se muestran en la Tabla 18.

Tabla 18. Adsorción del O<sub>2</sub> sobre cúmulos soportados.

Nuclearidad	Cúmulo soportado	$E_{ads}$ O <sub>2</sub> (kcal/mol)	d(O-O) (Å)	d(M-O) (Å)	q(O <sub>2</sub> ) (u. e.)
Trímeros	Au <sub>2</sub> Pt	15.52	1.27	2.24	-0.174
	AuPdPt	23.06	1.27	2.09	-0.141
Tetrámeros	AuPt <sub>3</sub>	29.72	1.28	2.14	-0.124
	AuPd <sub>2</sub> Pt	25.00	1.27	2.09	-0.152
	AuPdPt <sub>2</sub>	27.78	1.27	2.08	-0.142

De la Tabla 18 se puede observar que, aunque los seis sistemas presentan  $E_{ads}$  que rondan las 25 kcal/mol, los cúmulos tetraédricos generaron las  $E_{ads}$  más altas, probablemente debido a su mayor reactividad frente al O<sub>2</sub> por su arreglo 3D, lo cual propicia que el átomo más externo se encuentre con más grados de libertad para la adsorción del oxígeno.

En cuanto a la elongación del enlace O-O, la composición AuPt<sub>3</sub> generó la elongación más grande alcanzando los 1.28 Å; no obstante, los demás sistemas generaron por igual una elongación de 1.27 Å, considerando estos valores como adecuados para la posterior ruptura de la molécula de oxígeno.

Comparando los cambios en los descriptores utilizados para la adsorción del oxígeno en esta etapa con respecto a los cúmulos no soportados (Tabla 15), se tiene que de manera general el soporte produjo una ligera elevación en la energía de adsorción del oxígeno sobre los cúmulos, excepto para el caso del cúmulo bimetálico AuPt<sub>3</sub>, donde el soporte redujo a la mitad la  $E_{ads}$  presentada en el cúmulo libre. En cuanto al otro descriptor, la elongación

del enlace del oxígeno adsorbido permaneció prácticamente igual al añadir el soporte al sistema. Asimismo, la interacción cúmulo-soporte no propició cambios en las cargas de Hirshfeld del oxígeno adsorbido.

Esto puede llevarnos a concluir que el soporte de  $\text{TiO}_2$  no influye sustancialmente a la mejora en la adsorción del oxígeno.

#### 5.4.3 Oxidación de CO en cúmulos soportados.

Para la última etapa que fue la reacción de oxidación, se decidió ya no replicar la metodología de filtro al seleccionar los sistemas más eficientes en el proceso de adsorción, por tanto, para esta etapa los seis cúmulos anteriores fueron igualmente estudiados, buscando además una comparación más completa en cuanto al efecto del soporte.

De igual manera se empleó la energía de activación de la reacción como descriptor para evaluar el desempeño como catalizadores de los cúmulos soportados. Los valores calculados para este descriptor se muestran en la Tabla 19. En esta tabla se puede observar, que la adsorción del cúmulo al soporte de  $\text{TiO}_2$  logró disminuir o eliminar la barrera de activación de la reacción de oxidación para todos los cúmulos y, por ende, es posible decir que el cúmulo soportado constituye un mejor sistema catalítico, a diferencia de aquel con ausencia de un soporte.

Con respecto a las combinaciones bimetálicas, éstas se vieron mayormente favorecidas al considerar la magnitud en que disminuyó la barrera respecto al cúmulo libre. Por su parte, el cúmulo con un desempeño catalítico más relevante al bajar la barrera de activación, siguió siendo  $\text{AuPt}_3$ .

Tabla 19. Energías de activación ( $E_a$ ) para la reacción de oxidación en cúmulos soportados.

Nuclearidad	Cúmulo	$E_a$ (eV)
Trímeros	$\text{Au}_2\text{Pt}$	Sin barrera
	$\text{AuPdPt}$	0.543
Tetrámeros	$\text{AuPt}_3$	Sin barrera
	$\text{AuPd}_2\text{Pt}$	Sin barrera
	$\text{AuPdPt}_2$	Sin barrera

En cuanto a las composiciones trimetálicas, el cúmulo AuPdPt fue el menos favorecido de todos los cúmulos metálicos por el soporte, que, aunque sí redujo considerablemente su barrera de activación, reduciéndola de 1.247 eV, en el cúmulo libre, a 0.543 eV en el cúmulo soportado, fue el único cúmulo en el que no se logró eliminar este requerimiento energético, tal como lo ejemplifica la Figura 20; caso contrario con el cúmulo AuPdPt<sub>2</sub> el cual formó el CO<sub>2</sub> directamente sin que mediara un estado de transición.

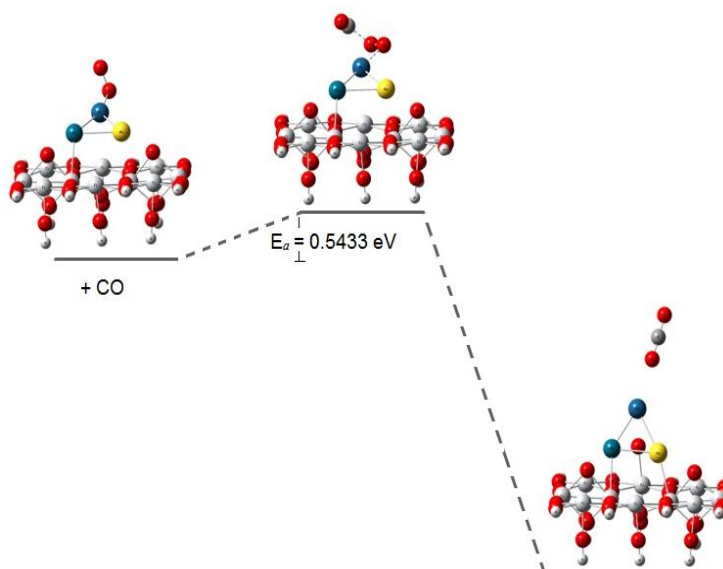


Figura 20. Perfil de energía de la reacción de oxidación de CO con el cúmulo soportado AuPdPt.

En la búsqueda del estado de transición de la reacción de oxidación para el cúmulo AuPt<sub>3</sub> soportado se obtuvo un complejo intermediario ligeramente más estable que los reactivos, como se muestra en la Figura 21, el cual actúa como un precursor en la formación de dióxido de carbono. Este intermediario, además del sistema AuPt<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, apareció también en la mayoría de los cálculos del estado de transición para los demás sistemas, lo que refuerza el efecto favorable del soporte para eliminar la barrera energética en la reacción de oxidación de monóxido de carbono.

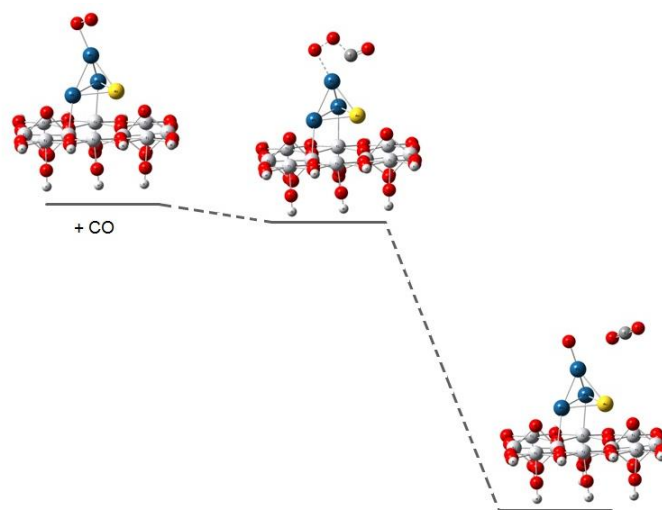


Figura 21. Perfil de energía de la reacción de oxidación de CO con el cúmulo soportado AuPt<sub>3</sub>.

A manera de resumen y como una forma de mostrar la evolución de los cúmulos soportados, desde la optimización del cúmulo sobre el soporte hasta la formación del dióxido de carbono, se presenta la Figura 22, en el que se muestran las distintas etapas del estudio del efecto del soporte para los cúmulos finalistas con mejor desempeño, es decir, el cúmulo bimetalico AuPt<sub>3</sub> y el cúmulo trimetalico AuPdPt<sub>2</sub>.

De manera unificada, estos resultados permiten ratificar la efectividad del cúmulo bimetalico AuPt<sub>3</sub> (25% de Au y 75% de Pt) con geometría tetraédrica como catalizador para la reacción de oxidación del monóxido de carbono, siendo la composición vencedora de todas las consideradas para cúmulos mono, bi y trimetalicos para  $n \leq 4$ . Como un segundo lugar, la composición AuPdPt<sub>2</sub> (25% Au, 25% Pd y 50% Pt) presentó un desempeño sobresaliente a lo largo de las distintas etapas del estudio, considerándole como un sistema catalítico óptimo para su implementación en convertidores catalíticos.

Además, es importante mencionar que la composición AuPd<sub>2</sub>Pt también tuvo un papel sobresaliente en la actividad catalítica del sistema, desde el estudio como cúmulo libre hasta con el efecto de soporte. A este cúmulo trimetalico le corresponde a una composición de 25% Au, 50% Pd y 25% Pt, proporción que se asemeja bastante a la encontrada por Liu y colaboradores [74] de manera experimental para nanopartículas de Au-Pd-Pt como

electrocatalizadores con una composición óptima de 16% Au, 50% Pd y 33% Pt. Con ello, se refuerzan las perspectivas futuras para la implementación de sistemas trimetálicos como agentes catalíticos en procesos de oxidación y, además, queda validada, de manera favorable, la metodología de eliminación por filtros seguida en esta investigación.

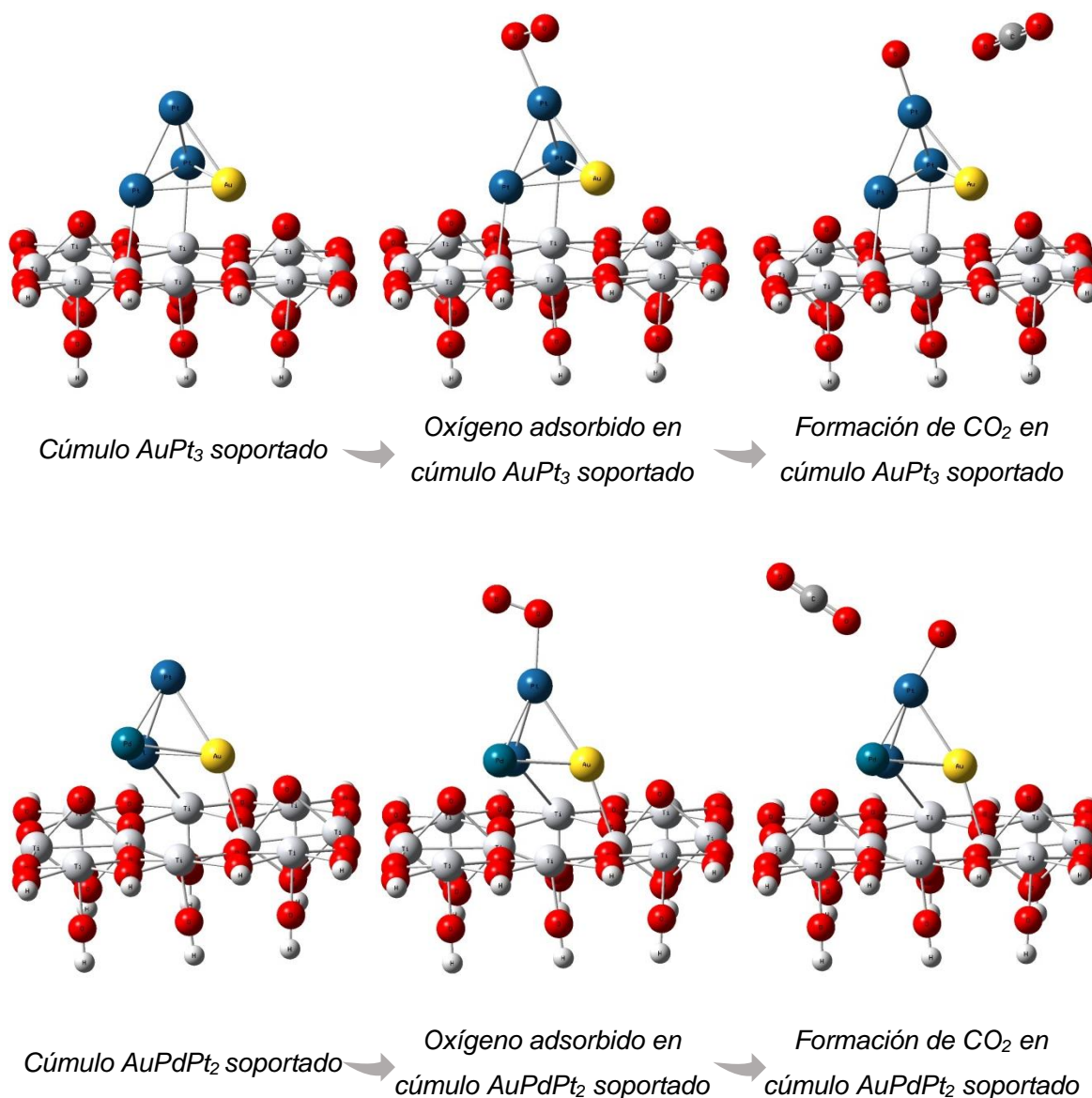


Figura 22. Etapas estudiadas en el desempeño catalítico de las dos mejores composiciones de cúmulos metálicos soportados en  $\text{TiO}_2$  resultantes del presente trabajo.



## CONCLUSIONES

Primeramente, debe señalarse que el estudio de validación de funcionales DFT para trabajar con sistemas metálicos pequeños permitió obtener que PBE0 pudo ser una buena opción de funcional para trabajar, respecto a los ocho funcionales considerados inicialmente, con los cuales se pretendió abarcar una variedad amplia de funcionales atendiendo a sus características, y constituyó el funcional más adecuado para el desarrollo del trabajo. Sin embargo, durante el estudio del efecto del soporte de  $\text{TiO}_2$ , parte final del presente trabajo, fue necesario, por el costo computacional, bajar el nivel de complejidad del funcional PBE0 a PBE, resultando como un funcional conveniente para este tipo de sistemas.

El estudio energético de la estabilidad de cúmulos mono, bi y trimetálicos libres produjo como resultados que la geometría más estable dependía de la proporción de los metales componentes. Por otra parte, en los cúmulos trímeros dominó la geometría triangular sobre la lineal, y en los tetrámeros se mantuvieron con probabilidades muy parecidas a las geometrías tipo papalote y tetraédrica; no obstante, en cúmulos  $n=4$  la entrada de un tercer átomo metálico diferente promovió siempre geometrías tetraédricas más estables

El análisis de energías de cohesión, brecha energética HOMO-LUMO y cargas atómicas de Hirshfeld en cúmulos libres permitió establecer el papel sinérgico de los metales componentes en pro de su actividad catalítica, concluyendo que el oro está relacionado con una mayor estabilidad del cúmulo, el platino constituye un centro de retención de cargas electrónicas estableciéndose como un centro activo dentro del catalizador, lo que posteriormente fue reafirmado por la predilección del  $\text{O}_2$  a adsorberse sobre este metal en posición *on-top*; finalmente, el papel del paladio está mayormente relacionado con una mejor distribución de cargas dentro del cúmulo.

La reacción de oxidación del CO sobre cúmulos metálicos fue estudiada a través de cálculos de estado de transición a partir de los cuales se determinó la energía de activación requerida para la reacción, lo que llevó a establecer que dichas barreras energéticas fueron menores a 1.25 eV para el caso de la reacción en cúmulos libres, y fueron prácticamente eliminadas al soportar los cúmulos sobre  $\text{TiO}_2$ ; hecho que fortalece al sistema cúmulo metálico/ $\text{TiO}_2$  como un excelente agente catalizador para dicha reacción.

Todo este estudio sistemático generó como buenos catalizadores para la oxidación de CO al cúmulo bimetálico AuPt<sub>3</sub>, así como a los trimetálicos AuPdPt<sub>2</sub> y AuPdPt<sub>2</sub>, los cuales podrían considerarse como catalizadores soportados para su implementación en convertidores catalíticos eficientes para la reducción de gases contaminantes en fuentes móviles.

Por último, pero con especial énfasis, estos resultados demostraron que nuestra hipótesis inicial, de que sistemas trimetálicos son mejores o igualmente efectivos como agentes catalíticos, es aceptada. Además, que la metodología de filtros empleada durante todo el trabajo, la cual permitió pasar de 210 cúmulos iniciales con distinta multiplicidad, nuclearidad, geometría y arreglo, a obtener los cúmulos más óptimos para la reacción de oxidación, resultó ser válida y fortalecida al llegar a una composición trimetálica entre los cúmulos finalistas con proporciones de oro, palado y platino ya reportadas de manera experimental como una composición idónea para sistemas de nanopartículas como catalizadores.

## REFERENCIAS

- [1] I.Chorkendorff, I. & Niemantsverdriet, J. W. (2017) Concepts of Modern Catalysis and Kinetics. (3rd Ed.).Weinheim, Germany: WILEY-VCH.
- [2] Mejía Centeno, I. (2010) Efecto de la gasolina de bajo azufre y de la tecnología de tres vías sobre la formación de NH<sub>3</sub> y N<sub>2</sub>O en automóviles. Tesis de Doctorado. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa.
- [3] Shelef, M., & McCabe, R. W. (2000). Twenty-five years after introduction of automotive catalysts: what next? *Catalysis today*, 62(1), 35-50.
- [4] Kolasinski, K. W. (2012) Surface Science: foundations of catalysis and nanoscience. (3rd Ed.) Reino Unido: John Wiley and sons, Ltd.
- [5] Dirección de monitoreo atmosférico, inventario de emisiones 2016 del Gobierno de la Ciudad de México <http://www.aire.cdmx.gob.mx/default.php?opc=%27ZKBhmU=%27> (Fecha de consulta 11/01/20)
- [6] U.S. Energy Information Administration. Annual Energy Outlook 2016, with Projections to 2040. <http://www.eia.gov/forecasts/aeo> (Fecha de consulta 20/01/20)
- [7] Yokoyama, T. (2012). *Nanoparticle technology handbook*. UK: Elsevier
- [8] Gates, B. C.; Gucci, L.; Knozinger, H. (1986) Metal clusters in Catalysis. Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 29; New York, USA: Elsevier.
- [9] Astruc, D. (2008) Nanoparticles and catalysis. Germany: Wiley-VCH.
- [10] Cuenya, B. (2010). Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: Size, shape, support, composition, and oxidation state effects. *Thin Solid Films*, 518(12), 3127-3150.
- [11] Hammer, B., & Norskov, J. K. (1995). Why gold is the noblest of all the noblest metals. *Nature*, 376(6537), 238-240.
- [12] Haruta, M., Yamada, N., Kobayashi, T., & Iijima, S. (1989). Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide. *Journal of catalysis*, 115(2), 301-309.

- [13] Haruta, M. (2004). Nanoparticulate Gold Catalysts for Low-Temperature CO Oxidation. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 7, 163-172.
- [14] Haruta, M. (2002). Catalysis of gold nanoparticles deposited on metal oxides. *Cattech*, 6(3), 102-115.
- [15] Chen, M. S., & Goodman, D. W. (2006). Structure–activity relationships in supported Au catalysts. *Catalysis Today*, 111(1-2), 22-33.
- [16] Harding, C., Habibpour, V., Kunz, S., Farnbacher, A. N., Heiz, U., Yoon, B., & Landman, U. (2009). Control and manipulation of gold nanocatalysis: effects of metal oxide support thickness and composition. *Journal of the American Chemical Society*, 131(2), 538-548.
- [17] Haruta, M. (1997). Size-and support-dependency in the catalysis of gold. *Catalysis today*, 36(1), 153-166.
- [18] He, Q., Freakley, S. J., Edwards, J. K., Carley, A. F., Borisevich, A. Y., Mineo, Y., ... & Kiely, C. J. (2016). Population and hierarchy of active species in gold iron oxide catalysts for carbon monoxide oxidation. *Nature communications*, 7(1), 1-8.
- [19] Zheng, N., & Stucky, G. (2006). A general synthetic strategy for oxide-supported metal nanoparticle catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, 128(44), 14278-14280.
- [20] Guzman, J., & Gates, B. C. (2004). Catalysis by supported gold: correlation between catalytic activity for CO oxidation and oxidation states of gold. *Journal of the American Chemical Society*, 126(9), 2672-2673.
- [21] Herzing, A. A., Kiely, C. J., Carley, A. F., Landon, P., & Hutchings, G. J. (2008). Identification of active gold nanoclusters on iron oxide supports for CO oxidation. *Science*, 321(5894), 1331-1335.
- [22] Qiao, B., Liang, J. X., Wang, A., Xu, C. Q., Li, J., Zhang, T., & Liu, J. J. (2015). Ultrastable single-atom gold catalysts with strong covalent metal-support interaction (CMSI). *Nano Research*, 8(9), 2913-2924.
- [23] Qiao, B., Liang, J. X., Wang, A., Liu, J., & Zhang, T. (2016). Single atom gold catalysts for low-temperature CO oxidation. *Chinese Journal of Catalysis*, 37(10), 1580-1586.

- [24] Qiao, B., Liu, J., Wang, Y. G., Lin, Q., Liu, X., Wang, A., ... & Liu, J. (2015). Highly efficient catalysis of preferential oxidation of CO in H<sub>2</sub>-rich stream by gold single-atom catalysts. *ACS catalysis*, 5(11), 6249-6254.
- [25] Yoon, B., Häkkinen, H., Landman, U., Wörz, A. S., Antonietti, J. M., Abbet, S., ... & Heiz, U. (2005). Charging effects on bonding and catalyzed oxidation of CO on Au<sub>8</sub> clusters on MgO. *Science*, 307(5708), 403-407.
- [26] Moreau, F., Bond, G. C., Hughes, R., Moulijn, J. A., Makkee, M., Krishna, K., & Silberova, B. A. A. (2007). Preparation of a monolith-supported Au/TiO<sub>2</sub> catalyst active for CO oxidation. *Gold Bulletin*, 40(4), 291-294.
- [27] Cosandey, F., & Madey, T. E. (2001). Growth, morphology, interfacial effects and catalytic properties of Au on TiO<sub>2</sub>. *Surface Review and Letters*, 8(01n02), 73-93.
- [28] Gaya, N. A., Charles, V., Joseph, I., & Louis, H. A review on CO oxidation, methanol synthesis, and propylene epoxidation over supported gold catalysts. *Catalysis for Sustainable Energy*, 6(1), 13-37.
- [29] Qureshi, Z. S., & Jaseer, E. A. (2019). Silica-Supported Gold Nanocatalyst for CO Oxidation. In *Gold Nanoparticles-Reaching New Heights*. IntechOpen.
- [30] Sanchez, A., Abbet, S., Heiz, U., Schneider, W. D., Häkkinen, H., Barnett, R. N., & Landman, U. (1999). When gold is not noble: nanoscale gold catalysts. *The Journal of Physical Chemistry A*, 103(48), 9573-9578.
- [31] Lee, S., Fan, C., Wu, T., & Anderson, S. L. (2004). CO oxidation on Au<sub>n</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts produced by size-selected cluster deposition. *Journal of the American Chemical Society*, 126(18), 5682-5683.
- [32] Arenz, M., Landman, U., & Heiz, U. (2006). CO combustion on supported gold clusters. *ChemPhysChem*, 7(9), 1871-1879.
- [33] Landman, U., Yoon, B., Zhang, C., Heiz, U., & Arenz, M. (2007). Factors in gold nanocatalysis: oxidation of CO in the non-scalable size regime. *Topics in Catalysis*, 44(1-2), 145-158.
- [34] Valden, M., Lai, X., & Goodman, D. W. (1998). Onset of catalytic activity of gold clusters on titania with the appearance of nonmetallic properties. *Science*, 281(5383), 1647-1650.

- [35] Haruta, M., Tsubota, S., Kobayashi, T., Kageyama, H., Genet, M. J., & Delmon, B. (1993). Low-temperature oxidation of CO over gold supported on TiO<sub>2</sub>, α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. *Journal of Catalysis*, 144(1), 175-192.
- [36] Boccuzzi, F., Chiorino, A., Manzoli, M., Lu, P., Akita, T., Ichikawa, S., & Haruta, M. (2001). Au/TiO<sub>2</sub> nanosized samples: A catalytic, TEM, and FTIR study of the effect of calcination temperature on the CO oxidation. *Journal of Catalysis*, 202(2), 256-267.
- [37] Widmann, D., & Behm, R. J. (2011). Active oxygen on a Au/TiO<sub>2</sub> catalyst: formation, stability, and CO oxidation activity. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(43), 10241-10245.
- [38] Widmann, D., & Behm, R. J. (2014). Activation of molecular oxygen and the nature of the active oxygen species for CO oxidation on oxide supported Au catalysts. *Accounts of chemical research*, 47(3), 740-749.
- [39] Green, I., Tang, W., Neurock, M., & Yates, J. (2011). Spectroscopic observation of dual catalytic sites during oxidation of CO on a Au/TiO<sub>2</sub> catalyst. *Science*, 333(6043), 736-739.
- [40] Remediakis, I. N., Lopez, N., & Nørskov, J. K. (2005). CO oxidation on gold nanoparticles: Theoretical studies. *Applied Catalysis A: General*, 291(1-2), 13-20.
- [41] Mavrikakis, M., Stoltze, P., & Nørskov, J. K. (2000). Making gold less noble. *Catalysis Letters*, 64(2-4), 101-106.
- [42] Bligaard, T., Nørskov, J. K., Dahl, S., Matthiesen, J., Christensen, C. H., & Sehested, J. (2004). The Brønsted–Evans–Polanyi relation and the volcano curve in heterogeneous catalysis. *Journal of catalysis*, 224(1), 206-217.
- [43] Li, H. J., & Ho, J. J. (2012). Theoretical Calculations on the Oxidation of CO on Au<sub>55</sub>, Ag<sub>13</sub>Au<sub>42</sub>, Au<sub>13</sub>Ag<sub>42</sub>, and Ag<sub>55</sub> Clusters of Nanometer Size. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(24), 13196-13201.
- [44] Liu, Z. P., Gong, X. Q., Kohanoff, J., Sanchez, C., & Hu, P. (2003). Catalytic Role of Metal Oxides in Gold-Based Catalysts: A First Principles Study of CO Oxidation on TiO<sub>2</sub> Supported Au. *Physical review letters*, 91(26), 266102.
- [45] Ferrando, R., Jellinek, J., & Johnston, R. L. (2008). Nanoalloys: from theory to applications of alloy clusters and nanoparticles. *Chemical reviews*, 108(3), 845-910.

- [46] Burda, C., Chen, X., Narayanan, R., & El-Sayed, M. A. (2005). Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes. *Chemical reviews*, 105(4), 1025-1102.
- [47] Rodríguez, J. A., & Goodman, D. W. (1992). The nature of the metal-metal bond in bimetallic surfaces. *Science*, 257(5072), 897-903.
- [48] Mishra, K., Basavegowda, N., & Lee, Y. R. (2015). AuFeAg hybrid nanoparticles as an efficient recyclable catalyst for the synthesis of  $\alpha$ ,  $\beta$ - and  $\beta$ ,  $\beta$ -dichloroenones. *Applied Catalysis A: General*, 506, 180-187.
- [49] Yu, W., Porosoff, M. D., & Chen, J. G. (2012). Review of Pt-based bimetallic catalysis: from model surfaces to supported catalysts. *Chemical reviews*, 112(11), 5780-5817.
- [50] Basavegowda, N., Mishra, K., & Lee, Y. R. (2017). Trimetallic FeAgPt alloy as a nanocatalyst for the reduction of 4-nitroaniline and decolorization of rhodamine B: A comparative study. *Journal of Alloys and Compounds*, 701, 456-464.
- [51] Gu, H., Yang, Z., Gao, J., Chang, C. K., & Xu, B. (2005). Heterodimers of nanoparticles: formation at a liquid-liquid interface and particle-specific surface modification by functional molecules. *Journal of the American Chemical Society*, 127(1), 34-35.
- [52] Liu, X., & Liu, X. (2012). Bimetallic nanoparticles: kinetic control matters. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(14), 3311-3313.
- [53] Liu, L., & Corma, A. (2018). Metal catalysts for heterogeneous catalysis: from single atoms to nanoclusters and nanoparticles. *Chemical reviews*, 118(10), 4981-5079.
- [54] Enache, D. I., Edwards, J. K., Landon, P., Solsona-Espriu, B., Carley, A. F., Herzing, A. A., ... & Hutchings, G. J. (2006). Solvent-free oxidation of primary alcohols to aldehydes using Au-Pd/TiO<sub>2</sub> catalysts. *Science*, 311(5759), 362-365.
- [55] Kesavan, L., Tiruvalam, R., Ab Rahim, M. H., bin Saiman, M. I., Enache, D. I., Jenkins, R. L., ... & Kiely, C. J. (2011). Solvent-free oxidation of primary carbon-hydrogen bonds in toluene using Au-Pd alloy nanoparticles. *Science*, 331(6014), 195-199.
- [56] Luo, W., Sankar, M., Beale, A. M., He, Q., Kiely, C. J., Bruijninx, P. C., & Weckhuysen, B. M. (2015). High performing and stable supported nano-alloys for the catalytic hydrogenation of levulinic acid to  $\gamma$ -valerolactone. *Nature communications*, 6(1), 1-10.

- [57] Hong, J. W., Kim, D., Lee, Y. W., Kim, M., Kang, S. W., & Han, S. W. (2011). Atomic-distribution-dependent electrocatalytic activity of Au–Pd bimetallic nanocrystals. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(38), 8876-8880.
- [58] Zhang, L. F., Zhong, S. L., & Xu, A. W. (2013). Highly branched concave Au/Pd bimetallic nanocrystals with superior electrocatalytic activity and highly efficient SERS enhancement. *Angewandte Chemie International Edition*, 52(2), 645-649.
- [59] Hui, X., Xuan, X., Kim, J., & Park, J. Y. (2019). A highly flexible and selective dopamine sensor based on Pt-Au nanoparticle-modified laser-induced graphene. *Electrochimica Acta*, 328, 135066.
- [60] Lu, L., Peng, L., Li, L., Li, J., Huang, X., & Wei, Z. (2020). Improved hydrogen oxidation reaction under alkaline conditions by Au–Pt alloy nanoparticles. *Journal of Energy Chemistry*, 40, 52-56.
- [61] Beltrán-Gastélum, M., Salazar-Gastélum, M. I., Flores-Hernández, J. R., Botte, G. G., Pérez-Sicairos, S., Romero-Castañón, T., ... & Félix-Navarro, R. M. (2019). Pt-Au nanoparticles on graphene for oxygen reduction reaction: Stability and performance on proton exchange membrane fuel cell. *Energy*, 181, 1225-1234.
- [62] Zhang, X. F., Wang, Z., Zhong, Y., Qiu, J., Zhang, X., Gao, Y., ... & Yao, J. (2019). TiO<sub>2</sub> nanorods loaded with AuPt alloy nanoparticles for the photocatalytic oxidation of benzyl alcohol. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 126, 27-32.
- [63] Xi, Z., Lv, H., Erdosy, D. P., Su, D., Li, Q., Yu, C., ... & Sun, S. (2017). Atomic scale deposition of Pt around Au nanoparticles to achieve much enhanced electrocatalysis of Pt. *Nanoscale*, 9(23), 7745-7749.
- [64] Vilian, A. E., Hwang, S. K., Kwak, C. H., Oh, S. Y., Kim, C. Y., Lee, G. W., ... & Han, Y. K. (2016). Pt-Au bimetallic nanoparticles decorated on reduced graphene oxide as an excellent electrocatalysts for methanol oxidation. *Synthetic Metals*, 219, 52-59.
- [65] Zanti, G., & Peeters, D. (2010). DFT study of bimetallic palladium–gold clusters Pd<sub>n</sub>Au<sub>m</sub> of low nuclearities ( $n + m \leq 14$ ). *The Journal of Physical Chemistry A*, 114(38), 10345-10356.



- [66] Song, C., Ge, Q., & Wang, L. (2005). DFT studies of Pt/Au bimetallic clusters and their interactions with the CO molecule. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(47), 22341-22350.
- [67] Kilimis, D. A., & Papageorgiou, D. G. (2010). Density functional study of small bimetallic Ag–Pd clusters. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 939(1-3), 112-117.
- [68] Sharma, G., Kumar, D., Kumar, A., Ala'a, H., Pathania, D., Naushad, M., & Mola, G. T. (2017). Revolution from monometallic to trimetallic nanoparticle composites, various synthesis methods and their applications: a review. *Materials Science and Engineering: C*, 71, 1216-1230.
- [69] Tompos, A., Margitfalvi, J. L., Hegedus, M., Szegedi, Á., Fierro, J. L., & Rojas, S. (2007). Characterization of trimetallic Pt-Pd-Au/CeO<sub>2</sub> catalysts combinatorial designed for methane total oxidation. *Combinatorial chemistry & high throughput screening*, 10(1), 71-82.
- [70] Wang, L., & Yamauchi, Y. (2011). Strategic synthesis of trimetallic Au@Pd@Pt core–shell Nanoparticles from poly (vinylpyrrolidone)-based aqueous solution toward highly active electrocatalysts. *Chemistry of Materials*, 23(9), 2457-2465.
- [71] Nagai, D., Nakashima, T., Nishibori, M., Itoh, T., Izu, N., & Shin, W. (2013). Thermoelectric gas sensor with CO combustion catalyst for ppm level carbon monoxide detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 182, 789-794.
- [72] Kondrat, S. A., Miedziak, P. J., Douthwaite, M., Brett, G. L., Davies, T. E., Morgan, D. J., ... & Hutchings, G. J. (2014). Base-Free Oxidation of Glycerol Using Titania-Supported Trimetallic Au–Pd–Pt Nanoparticles. *ChemSusChem*, 7(5), 1326-1334
- [73] Cao, E., Brett, G., Miedziak, P. J., Douthwaite, J. M., Barrass, S., McMillan, P. F., ... & Gavriilidis, A. (2017). A micropacked-bed multi-reactor system with in situ raman analysis for catalyst evaluation. *Catalysis Today*, 283, 195-201.
- [74] Cai, X. L., Liu, C. H., Liu, J., Lu, Y., Zhong, Y. N., Nie, K. Q., ... & Wang, S. D. (2017). Synergistic effects in CNTs-PdAu/Pt trimetallic nanoparticles with high electrocatalytic activity and stability. *Nano-micro letters*, 9(4), 48.

- [75] Mattei, J. G., Grammatikopoulos, P., Zhao, J., Singh, V., Vernieres, J., Steinhauer, S., ... & Sowwan, M. (2019). Gas-Phase synthesis of trimetallic Nanoparticles. *Chemistry of Materials*, 31(6), 2151-2163
- [76] ImranJafri, R., Acharya, V., Akshaya, S. (2019) Role of Trimetallic Nanoparticles for Complete Oxidation of Alcohol to CO<sub>2</sub>. En *Nanomaterials for alcohol fuel cells*. (Ed.: Inamuddin, Rangreez, Sen, Asiri). *Materials Research Foundations* Vol. 49
- [77] Roberts, M. W. (2000) Birth of the catalytic concept (1800-1900). *Catalysis Letters* 67(1),1-4.
- [78] Califano, S. (2012). *Pathways to modern chemical physics*. Springer Science & Business Media.
- [79] van Santen, R. A., Neurock, M. (2006) *Molecular Heterogeneous Catalysis. A conceptual and computational approach*. Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.
- [80] McCash, E. (2001) *Surface Chemistry*. UK: Oxford University Press.
- [81] Laidler, K. J. (1954) *Catalysis, Tomo I*, 128, New York: EUA: Reinhold Publishing Corp.
- [82] Liu, Z. P., Hu, P., & Alavi, A. (2002). Catalytic role of gold in gold-based catalysts: A density functional theory study on the CO oxidation on gold. *Journal of the American Chemical Society*, 124(49), 14770-14779.
- [83] Li, M., Wu, Z., Ma, Z., Schwartz, V., Mullins, D. R., Dai, S., & Overbury, S. H. (2009). CO oxidation on Au/FePO<sub>4</sub> catalyst: Reaction pathways and nature of Au sites. *Journal of Catalysis*, 266(1), 98-105.
- [84] Carbajal-Cruz, D. (2013) *Nucleación y Actividad catalítica de cúmulos de oro soportados sobre TiO<sub>2</sub>: un estudio DFT de nanocatálisis*. Tesis de licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México.
- [85] Salazar-Cruz, M. (2014) *Estudio teórico de la oxidación del CO en cúmulos bimetalicos Au-Ag soportados sobre TiO<sub>2</sub>. Un estudio DFT*. Tesis de licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México.
- [86] Haruta, M., & Date, M. (2001). Y. Iisuka and F. Boccuzzi. *Shokubai (Catalysts and Catalysis)*, 43, 125.

- [87] Leszczynski, J. (Ed.). (2017). Handbook of computational chemistry. Netherlands: Springer Science & Business Media.
- [88] Jensen, F. (2007) Introduction to Computational Chemistry (2nd Ed.) England, UK: John Wiley & sons. Ltd.
- [89] Levine, I. (2001) Química Cuántica, (5ta Ed.) Madrid, España: Pearson Educación.
- [90] Atkins, P. & Friedman, R. (2005) Molecular Quantum Mechanics. (4th Ed.) UK: Oxford University Press.
- [91] Lewars, E. (2003) Computational Chemistry. Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics. USA: Kluwer Academic Publishers.
- [92] Cramer, J. (2004) Essentials of Computational Chemistry. Theories and Models. (2nd Ed.). UK: John Wiley & Sons Ltd.
- [93] Vydrov, O. A., Scuseria, G. E., Perdew, J. P., Ruzsinszky, A., & Csonka, G. I. (2006). Scaling down the Perdew-Zunger self-interaction correction in many-electron regions. *The Journal of Chemical Physics*, 124(9), 094108.
- [94] Vosko, S. H., Wilk, L., & Nusair, M. (1980). Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of Physics*, 58(8), 1200-1211.
- [95] Perdew, J. P., & Wang, Y. (1992). Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, 45(23), 13244.
- [96] Becke, A. D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, 38(6), 3098.
- [97] Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18), 3865.
- [98] Zhang, Y., & Yang, W. (1998). Comment on "Generalized gradient approximation made simple". *Physical Review Letters*, 80(4), 890.
- [99] Van Voorhis, T., & Scuseria, G. E. (1998). A novel form for the exchange-correlation energy functional. *The Journal of Chemical Physics*, 109(2), 400-410.

- [100] Perdew, J. P., Kurth, S., Zupan, A., & Blaha, P. (1999). Accurate density functional with correct formal properties: A step beyond the generalized gradient approximation. *Physical Review Letters*, 82(12), 2544.
- [101] Tao, J., Perdew, J. P., Staroverov, V. N., & Scuseria, G. E. (2003). Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids. *Physical Review Letters*, 91(14), 146401.
- [102] Perdew, J. P., & Wang, Y. (1992). Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, 45(23), 13244.
- [103] Adamo, C., & Barone, V. (1999). Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *The Journal of Chemical Physics*, 110(13), 6158-6170.
- [104] Lee, C., Yang, W., & Parr, R. G. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*, 37(2), 785.
- [105] Zhao, Y., & Truhlar, D. G. (2006). A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions. *The Journal of Chemical Physics*, 125(19), 194101.
- [106] Zhao, Y., & Truhlar, D. G. (2008). The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theoretical Chemistry Accounts*, 120(1-3), 215-241.
- [107] Katritzky, A., & Gordeeva, E. (1993). Traditional topological indexes vs electronic, geometrical, and combined molecular descriptors in QSAR/QSPR research. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, 33(6), 835-857.
- [108] Hansch, C., & Leo, A. (1995). Exploring QSAR. Fundamentals and applications in chemistry and biology. ACS Professional Reference Book. *American Chemical Society*, 1, 557-1037.
- [109] Jaque, P., & Toro-Labbé, A. (2002). Characterization of copper clusters through the use of density functional theory reactivity descriptors. *The Journal of Chemical Physics*, 117(7), 3208-3218.

- [110] Mpourmpakis, G., Andriotis, A. N., & Vlachos, D. G. (2010). Identification of descriptors for the CO interaction with metal nanoparticles. *Nano letters*, 10(3), 1041-1045.
- [111] Singh, M., & Phantsi, T. D. (2018). Bond theory model to study cohesive energy, thermal expansion coefficient and specific heat of nanosolids. *Chinese Journal of Physics*, 56(6), 2948-2957.
- [112] Yang, C., & Li, S. (2009). Cohesive Energy: The Intrinsic Dominant of Thermal Stability and Structural Evolution in Sn from Size Scales of Bulk to Dimer. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(32), 14207-14212.
- [113] Qi, W. (2016). Nanoscopic thermodynamics. *Accounts of Chemical Research*, 49(9), 1587-1595.
- [114] Gázquez, J. L. (2008). Perspectives on the density functional theory of chemical reactivity. *Journal of the Mexican Chemical Society*, 52(1), 3-10.
- [115] Chattaraj, P. K. (Ed.). (2009). *Chemical reactivity theory: a density functional view*. CRC press.
- [116] Allison, T., & Tong, Y. (2013). Application of the condensed Fukui function to predict reactivity in core-shell transition metal nanoparticles. *Electrochimica Acta*, 101, 334-340.
- [117] Cuevas, G. y Cortés, F. (2003) Introducción a la química computacional. México: FCE.
- [118] Putz, M. V., & Mingos, D. M. P. (Eds.). (2013). *Applications of density functional theory to chemical reactivity* (Vol. 149). Springer.
- [119] Young, D. (2004). *Computational chemistry: a practical guide for applying techniques to real world problems*. UK: John Wiley & Sons.
- [120] Hirshfeld, F. L. (1977). Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. *Theoretica chimica acta*, 44(2), 129-138.
- [121] Saha, S., Roy, R. K., & Ayers, P. W. (2009). Are the Hirshfeld and Mulliken population analysis schemes consistent with chemical intuition? *International Journal of Quantum Chemistry*, 109(9), 1790-1806.
- [122] Davidson, E. R., & Chakravorty, S. (1992). A test of the Hirshfeld definition of atomic charges and moments. *Theoretica chimica acta*, 83(5-6), 319-330.

- [123] Lenthe, E. V., Baerends, E. J., & Snijders, J. G. (1993). Relativistic regular two-component Hamiltonians. *The Journal of Chemical Physics*, 99(6), 4597-4610.
- [124] van Lenthe, E., Baerends, E. J., & Snijders, J. G. (1994). Relativistic total energy using regular approximations. *The Journal of Chemical Physics*, 101(11), 9783-9792.
- [125] van Lenthe, E., Ehlers, A., & Baerends, E. J. (1999). Geometry optimizations in the zero order regular approximation for relativistic effects. *The Journal of Chemical Physics*, 110(18), 8943-8953.
- [126] Pyykko, P. (1988). Relativistic effects in structural chemistry. *Chemical Reviews*, 88(3), 563-594.
- [127] Brown, C. M., & Ginter, M. L. (1978). Absorption spectrum of Au I between 1300 and 1900 Å. *JOSA*, 68(2), 243-246.
- [128] Callender, C. L., Hackett, P. A., & Rayner, D. M. (1988). First-ionization potential of ruthenium, rhodium, and palladium by double-resonance ionization spectroscopy. *JOSA B*, 5(3), 614-618.
- [129] Kramida, A., Ralchenko, Y., Reader, J., & Team, N. A. (2014). NIST Atomic Spectra Database, version 5.1, 2013. <http://physics.nist.gov/asd>. (Fecha de consulta 27/09/2017)
- [130] Kordis, J., Gingerich, K. A., & Seyse, R. J. (1974). Atomization energies and heats of formation of gaseous Au<sub>2</sub>, Tb<sub>2</sub>, TbAu, HoAu, TbAu<sub>2</sub>, and HoAu<sub>2</sub>. *The Journal of Chemical Physics*, 61(12), 5114-5121.
- [131] Gingerich, K. A. (1967). On the equilibrium between monatomic and diatomic palladium and the appearance potential of Pd<sub>2</sub>. *Naturwissenschaften*, 54(2), 43-43.
- [132] Taylor, S., Lemire, G. W., Hamrick, Y. M., Fu, Z., & Morse, M. D. (1988). Resonant two-photon ionization spectroscopy of jet-cooled Pt<sub>2</sub>. *The Journal of Chemical Physics*, 89(9), 5517-5523.
- [133] Stearns, C. A., & Kohl, F. J. (1973). Mass spectrometric determination of the dissociation energies of AlC<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>C<sub>2</sub>, and AlAuC<sub>2</sub>. *The Journal of Physical Chemistry*, 77(1), 136-138.

- [134] Basch, H., Cohen, D., & Topiol, S. (1980). Ab Initio Relativistic Effective Core Potential Studies of Metal–Metal and Metal–Hydrogen Bonding in Pd<sub>2</sub>, Pt<sub>2</sub>, PdH and PtH. *Israel Journal of Chemistry*, 19(1-4), 233-241.
- [135] G. Busca. (2014) *Heterogeneous Catalytic Materials. Solid State Chemistry, Surface Chemistry and Catalytic Behaviour*, (1st Ed.) Oxford, UK: Elsevier B.V.
- [136] Idriss, H. (2010). Surface reactions of oxygen containing compounds on metal oxide (TiO<sub>2</sub> and UO<sub>2</sub>) single crystals. In R. Rioux (Ed.), *Model Systems in Catalysis: Single Crystals to Supported Enzyme Mimics* (pp. 133-154). New York, NY, USA: Springer Science+Business Media.
- [137] Pabisiak, T., & Kiejna, A. (2009). First-principles study of Au nanostructures on rutile TiO<sub>2</sub> (110). *Physical Review B*, 79(8), 085411.
- [138] Chretien, S., & Metiu, H. (2007). Density functional study of the charge on Au<sub>n</sub> clusters (n= 1–7) supported on a partially reduced rutile TiO<sub>2</sub> (110): Are all clusters negatively charged? *The Journal of Chemical Physics*, 126(10), 104701.
- [139] Wörz, A. S., Heiz, U., Cinquini, F., & Pacchioni, G. (2005). Charging of Au atoms on TiO<sub>2</sub> thin films from CO vibrational spectroscopy and DFT calculations. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(39), 18418-18426.
- [140] Çakır, D., & Gulseren, O. (2012). Adsorption of Pt and bimetallic PtAu clusters on the partially reduced rutile (110) TiO<sub>2</sub> surface: a first-principles study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(9), 5735-5746.
- [141] Sanches, F. F., Mallia, G., & Harrison, N. M. (2013). Simulating Constant Current STM Images of the Rutile TiO<sub>2</sub> (110) Surface for Applications in Solar Water Splitting. *MRS Online Proceedings Library Archive*, 1494, 339-344.
- [142] Abrahams, S., & Bernstein, J. (1971). Rutile: normal probability plot analysis and accurate measurement of crystal structure. *The Journal of Chemical Physics*, 55(7), 3206-3211.
- [143] Evarestov, R. A., Bredow, T., & Jug, K. (2001). Connection between slab and cluster models for crystalline surfaces. *Physics of the Solid State*, 43(9), 1774-1782.

- [144] Andreev, A. S., Kuznetsov, V. N., & Chizhov, Y. V. (2013). DFT model cluster studies of O<sub>2</sub> adsorption on hydrogenated titania sub-nanoparticles. *Journal of Molecular Modeling*, 19(11), 5063-5073.
- [145] Rajsky, T., & Urban, M. (2016). Au<sub>n</sub> (n= 1, 11) Clusters Interacting With Lone-Pair Ligands. *The Journal of Physical Chemistry A*, 120(22), 3938-3949.
- [146] Ammal, S. C., & Heyden, A. (2010). Modeling the noble metal/TiO<sub>2</sub> (110) interface with hybrid DFT functionals: a periodic electrostatic embedded cluster model study. *The Journal of Chemical Physics*, 133(16), 164703.
- [147] Watson, R. E., Davenport, J. W., & Weinert, M. (1987). Linear augmented Slater-type-orbital study of Au–5d-transition-metal alloying. *Physical Review B*, 35(2), 508.
- [148] Ham, H., Hwang, G., Han, J., Nam, S., & Lim, T. (2010). Geometric parameter effects on ensemble contributions to catalysis: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> formation from H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> on AuPd alloys. A first principles study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(35), 14922-14928
- [149] Mills, G., Gordon, M. S., & Metiu, H. (2002). The adsorption of molecular oxygen on neutral and negative Au<sub>n</sub> clusters (n= 2–5). *Chemical Physics Letters*, 359(5-6), 493-499.
- [150] Varganov, S. A., Olson, R. M., Gordon, M. S., & Metiu, H. (2003). The interaction of oxygen with small gold clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 119(5), 2531-2537.
- [151] Mills, G., Gordon, M. S., & Metiu, H. (2003). Oxygen adsorption on Au clusters and a rough Au (111) surface: The role of surface flatness, electron confinement, excess electrons, and band gap. *The Journal of chemical physics*, 118(9), 4198-4205.
- [152] Yoon, B., Häkkinen, H., & Landman, U. (2003). Interaction of O<sub>2</sub> with gold clusters: Molecular and dissociative adsorption. *The Journal of Physical Chemistry A*, 107(20), 4066-4071.
- [153] Wang, T., Li, B., Yang, J., Chen, H., & Chen, L. (2011). First principles study of oxygen adsorption and dissociation on the Pd/Au surface alloys. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(15), 7112-7120.
- [154] Liu, P., & Nørskov, J. K. (2001). Ligand and ensemble effects in adsorption on alloy surfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3(17), 3814-3818.



- [155] Steininger, H., Lehwald, S., & Ibach, H. (1982). Adsorption of oxygen on Pt (111). *Surface Science*, 123(1), 1-17.
- [156] González-Torres, J. C., Bertin, V., Poulain, E., & Olvera-Neria, O. (2015). The CO oxidation mechanism on small Pd clusters. A theoretical study. *Journal of Molecular Modeling*, 21(11), 279.
- [157] Ojifinni, R. A., Gong, J., Froemming, N. S., Flaherty, D. W., Pan, M., Henkelman, G., & Mullins, C. B. (2008). Carbonate formation and decomposition on atomic oxygen precovered Au (111). *Journal of the American Chemical Society*, 130(34), 11250-11251.
- [158] Konova, P., Naydenov, A., Venkov, C., Mehandjiev, D., Andreeva, D., & Tabakova, T. (2004). Activity and deactivation of Au/TiO<sub>2</sub> catalyst in CO oxidation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 213(2), 235-240.
- [159] Newton, M. A., Ferri, D., Smolentsev, G., Marchionni, V., & Nachtegaal, M. (2015). Room-temperature carbon monoxide oxidation by oxygen over Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mediated by reactive platinum carbonates. *Nature communications*, 6(1), 1-7.
- [160] Newton, M. A., Ferri, D., Smolentsev, G., Marchionni, V., & Nachtegaal, M. (2016). Kinetic Studies of the Pt Carbonate-Mediated, Room-Temperature Oxidation of Carbon Monoxide by Oxygen over Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Using Combined, Time-Resolved XAFS, DRIFTS, and Mass Spectrometry. *Journal of the American Chemical Society*, 138(42), 13930-13940.
- [161] Newton, M. A. (2017). Time resolved operando X-ray Techniques in catalysis, a case study: CO oxidation by O<sub>2</sub> over Pt surfaces and alumina supported Pt catalysts. *Catalysts*, 7(2), 58.
- [162] Phillipsborn, H., & Laves, F. (1964). The influence of impurities on the formation of the Cu<sub>3</sub>Au-type structure from the Cr<sub>3</sub>Si-type structure. *Acta Crystallographica*, 17(2), 213-214.
- [163] Reddy, M. S., Sadanandam, J., & Suryanarayana, S. V. (1983). X-ray determination of the thermal expansion of Ti<sub>3</sub>Au. *Journal of Materials Science Letters*, 2(4), 166-168.

# ANEXOS

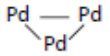
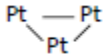
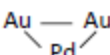
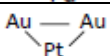
## Anexo I

### Energías de cohesión de cúmulos para distintas multiplicidades

Energías de cohesión ( $E_c$ ) calculadas para los cúmulos metálicos de distinta composición y geometría, para sus tres primeras multiplicidades ( $M$ ). Las energías de las estructuras escogidas están marcadas en *negritas*.

La notación *NC* indica que el cálculo con el funcional PBE0 no encontró un mínimo global y por lo tanto la geometría en conjunto con la multiplicidad propuesta no logró converger.

Tabla I. Energías de cohesión para cúmulos dímeros y trímeros con M impares.

Número de átomos	Cúmulo	Geometría	Ec (kcal/mol)		
			M=1	M=3	M=5
Dímero	Au-Au	Lineal	<b>20.55</b>	4.59	-88.90
Dímero	Pd-Pd	Lineal	<b>3.90</b>	-2.16	-47.47
Dímero	Pt-Pt	Lineal	<b>90.14</b>	81.57	35.32
Dímero	Pd-Pt	Lineal	<b>7.32</b>	1.54	-44.77
Trímero	Pd-Pd-Pd	Lineal	<b>5.23</b>	3.71	-14.26
Trímero	Pt-Pt-Pt	Lineal	<b>16.38</b>	16.30	<i>NC</i>
Trímero	Au-Au-Pd	Lineal	<b>23.55</b>	16.04	-4.48
Trímero	Au-Pd-Au	Lineal	11.09	<b>14.47</b>	-13.82
Trímero	Au-Au-Pt	Lineal	<b>25.65</b>	17.59	-6.54
Trímero	Au-Pt-Au	Lineal	19.81	<b>21.92</b>	-6.54
Trímero	Pd-Pd-Pt	Lineal	<b>7.70</b>	6.82	-7.86
Trímero	Pd-Pt-Pd	Lineal	<b>14.96</b>	6.82	-11.16
Trímero	Pt-Pt-Pd	Lineal	<b>13.34</b>	11.95	<i>NC</i>
Trímero	Pt-Pd-Pt	Lineal	<b>9.17</b>	8.36	-10.47
Trímero		Triangular	6.48	<b>7.79</b>	-19.11
Trímero		Triangular	<b>14.95</b>	14.64	<i>NC</i>
Trímero		Triangular	<b>27.58</b>	15.45	-4.32
Trímero		Triangular	<b>29.04</b>	16.47	-5.87

(Continuación Tabla I)

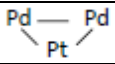
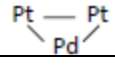
Trímero		Triangular	10.35	<b>11.61</b>	NC
Trímero		Triangular	<b>13.63</b>	12.33	-6.22

Tabla II. Energías de cohesión para cúmulos dimeros y trímeros con M pares.

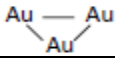
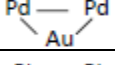
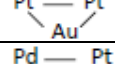
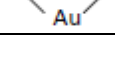
Número de átomos	Cúmulo	Geometría	Ec (kcal/mol)		
			M=2	M=4	M=6
Dímero	Au-Pd	Lineal	<b>11.99</b>	NC	NC
Dímero	Au-Pt	Lineal	<b>12.43</b>	NC	NC
Trímero	Au-Au-Au	Lineal	<b>28.05</b>	9.96	-78.31
Trímero	Pd-Pd-Au	Lineal	<b>11.08</b>	4.42	-24.10
Trímero	Pd-Au-Pd	Lineal	<b>11.19</b>	NC	-24.33
Trímero	Pt-Pt-Au	Lineal	<b>18.48</b>	10.82	-23.02
Trímero	Pt-Au-Pt	Lineal	<b>22.89</b>	10.82	-23.01
Trímero	Au-Pd-Pt	Lineal	<b>12.32</b>	4.95	-28.74
Trímero	Pd-Au-Pt	Lineal	<b>19.17</b>	5.25	NC
Trímero	Pd-Pt-Au	Lineal	<b>16.71</b>	10.40	-27.24
Trímero		Triangular	<b>22.39</b>	10.01	-79.32
Trímero		Triangular	<b>16.70</b>	3.50	-20.93
Trímero		Triangular	<b>21.16</b>	6.52	-18.60
Trímero		Triangular	<b>19.98</b>	-39.49	-19.59

Tabla III. Energías de cohesión para cúmulos tetrámeros con M impares.





































Número de átomos	Cúmulo	Geometría	Ec (kcal/mol)		
			M=1	M=3	M=5
Tetrámero		Papalote	<b>32.97</b>	29.30	15.33
Tetrámero		Papalote	<b>31.54</b>	22.28	10.55
Tetrámero		Papalote	<b>30.13</b>	21.45	9.57
Tetrámero		Papalote	<b>31.13</b>	25.03	13.42
Tetrámero		Papalote	<b>37.60</b>	25.75	12.79
Tetrámero		Papalote	<b>33.46</b>	24.05	NC
Tetrámero		Papalote	<b>33.46</b>	22.98	11.93
Tetrámero		Papalote	<b>23.78</b>	19.67	NC
Tetrámero		Papalote	<b>18.18</b>	16.77	6.97
Tetrámero		Papalote	8.42	<b>10.72</b>	0.43
Tetrámero		Papalote	11.76	<b>14.12</b>	6.20
Tetrámero		Papalote	15.34	<b>17.67</b>	NC
Tetrámero		Papalote	17.05	<b>19.12</b>	11.41
Tetrámero		Papalote	18.13	<b>19.02</b>	10.22
Tetrámero		Papalote	19.26	<b>20.80</b>	NC
Tetrámero		Tetraedro	24.60	<b>28.38</b>	16.80
Tetrámero		Tetraedro	<b>31.57</b>	20.57	10.01
Tetrámero		Tetraedro	<b>37.56</b>	26.01	13.88
Tetrámero		Tetraedro	<b>33.43</b>	24.53	11.17
Tetrámero		Tetraedro	<b>8.76</b>	8.08	-11.46
Tetrámero		Tetraedro	<b>12.75</b>	NC	NC
Tetrámero		Tetraedro	<b>16.61</b>	NC	NC
Tetrámero		Tetraedro	NC	<b>21.32</b>	3.67
Tetrámero		Tetraedro	<b>22.18</b>	20.62	5.40

Tabla IV. Energías de cohesión para cúmulos tetrámeros con M pares.

Número de átomos	Cúmulo	Geometría	Ec (kcal/mol)		
			M=2	M=4	M=6
Tetrámero		Papalote	<b>30.88</b>	19.83	4.97
Tetrámero		Papalote	<b>32.48</b>	20.74	0.83
Tetrámero		Papalote	NC	<b>12.66</b>	NC
Tetrámero		Papalote	<b>24.57</b>	19.13	1.80
Tetrámero		Papalote	NC	<b>16.69</b>	NC
Tetrámero		Papalote	<b>29.36</b>	17.96	NC
Tetrámero		Tetraedro	<b>28.54</b>	18.97	0.02
Tetrámero		Tetraedro	<b>32.61</b>	21.92	0.83
Tetrámero		Tetraedro	<b>19.92</b>	11.41	-8.29
Tetrámero		Tetraedro	<b>24.34</b>	15.21	0.61
Tetrámero		Tetraedro	<b>26.50</b>	16.70	NC
Tetrámero		Tetraedro	NC	<b>19.86</b>	-0.89

## Anexo II

### Adsorción del O<sub>2</sub> en distintas posiciones para cada cúmulo metálico.

Se presentan los datos obtenidos con la optimización de la entrada de la molécula de oxígeno para tres posiciones distintas posibles dentro de un cúmulo (*top*, *bridge* y/o *three-fold*). Se muestra la energía de adsorción ( $E_{ads}$ ) para cada sistema, así como la elongación del enlace O-O generada. También se muestra el átomo sobre el que el oxígeno terminó adsorbido con la optimización, esto con el propósito de mostrar aquellas situaciones en las que el oxígeno migró hacia un átomo metálico distinto a su posición inicial.

La notación *NC* equivale a que el sistema no logró converger.

Tabla I. Adsorción de O<sub>2</sub> en cúmulos ( $n=2$ )

Cúmulo	Posición O <sub>2</sub> inicial de optimización		$E_{ads}$ (kcal/mol)	d(O-O) (Å)	Posición O <sub>2</sub> resultante
Au <sub>2</sub>	<i>Top</i>	Au	6.09	1.25	Top (Au)
	<i>Bridge</i>	Au-Au	1.55	1.19	Bridge (Au-Au)
AuPd	<i>Top</i>	Au	1.11	1.26	Top (Au)
	<i>Top</i>	Pd	4.57	1.21	Top (Pd)
	<i>Bridge</i>	Au-Pd	6.64	1.19	Top (Au)
AuPt	<i>Top</i>	Au	7.82	1.19	Top (Au)
	<i>Top</i>	Pt	9.06	1.20	Top (Pt)
	<i>Bridge</i>	Au-Pt	13.01	1.26	Top (Pt)
Pd <sub>2</sub>	<i>Top</i>	Pd	4.43	1.21	Top (Pd)
	<i>Bridge</i>	Pd-Pd	22.05	1.32	Bridge (Pd-Pd)
Pt <sub>2</sub>	<i>Top</i>	Pt	10.19	1.21	Top (Pt)
	<i>Bridge</i>	Pt-Pt	21.03	1.31	Bridge (Pt-Pt)
PdPt	<i>Top</i>	Pd	7.38	1.21	Top (Pd)
	<i>Top</i>	Pt	9.27	1.21	Top (Pt)
	<i>Bridge</i>	Pd-Pt	22.00	1.32	Bridge (Pd-Pt)

Tabla II-A. Adsorción del O<sub>2</sub> en cúmulos (n=3)

Cúmulo	Posición O <sub>2</sub> inicial de optimización		$E_{ads}$ (kcal/mol)	d(O-O) (Å)	Posición O <sub>2</sub> resultante
Au <sub>3</sub>	<i>Top</i>	Au	2.49	1.24	Top (Au)
	<i>Bridge</i>	Au-Au	-2.42	1.19	Bridge (Au-Au)
Pd <sub>3</sub>	<i>Top</i>	Pd	5.47	1.27	Top (Pd)
	<i>Bridge</i>	Pd-Pd	0.83	1.19	Bridge (Pd-Pd)
	<i>Three-fold</i>	Pd-Pd-Pd	0.71	1.19	Three-fold (Pd-Pd-Pd)
Pt <sub>3</sub>	<i>Top</i>	Pt	NC	NC	NC
	<i>Bridge</i>	Pt-Pt	-16.60	1.28	Bridge (Pt-Pt)
PdPt <sub>2</sub> (Lineal)	<i>Top</i>	Pd	-9.22	1.21	Top (Pd)
	<i>Top</i>	Pt	-12.94	1.21	Top (Pt)
	<i>Bridge</i>	Pd-Pt	15.66	1.23	Bridge (Pd-Pt)
	<i>Bridge</i>	Pt-Pt	-2.74	1.23	Bridge (Pt-Pt)
PdPt <sub>2</sub> (Triangular)	<i>Top</i>	Pd	8.09	1.22	Top (Pd)
	<i>Top</i>	Pt	22.97	1.24	Top (Pt)
	<i>Bridge</i>	Pd-Pt	11.83	1.29	Bridge (Pd-Pt)
	<i>Bridge</i>	Pt-Pt	13.24	1.25	Bridge (Pt-Pt)
	<i>Three-fold</i>	Pd-Pt-Pt	13.58	1.25	Three-fold (Pt-Pd-Pt)
Pd <sub>2</sub> Pt	<i>Top</i>	Pd	-15.15	1.21	Top (Pd)
	<i>Top</i>	Pt	-1.34	1.21	Top (Pt)
	<i>Bridge</i>	Pd-Pt	NC	NC	NC
AuPd <sub>2</sub>	<i>Top</i>	Au	6.50	1.19	Top (Au)
	<i>Top</i>	Pd	17.43	1.32	Top (Pd)
	<i>Bridge</i>	Au-Pd	6.41	1.19	Top (Au)
	<i>Bridge</i>	Pd-Pd	1.36	1.19	Bridge (Pd-Pd)
	<i>Three-fold</i>	Pd-Au-Pd	1.89	1.19	Three-fold (Pd-Au-Pd)
AuPt <sub>2</sub>	<i>Top</i>	Au	-3.99	1.19	Top (Au)
	<i>Top</i>	Pt	-16.30	1.26	Top (Pt)
	<i>Bridge</i>	Au-Pt	1.57	1.21	Bridge (Au-Pt)
Au <sub>2</sub> Pd	<i>Top</i>	Au	5.74	1.26	Top (Au)
	<i>Top</i>	Pd	6.13	1.21	Top (Pd)
	<i>Bridge</i>	Au-Au	2.19	1.19	Bridge (Au-Au)
	<i>Bridge</i>	Au-Pd	7.29	1.19	Top (Au)
	<i>Three-fold</i>	Au-Au-Pd	2.65	1.20	Three-fold (Au-Au-Pd)

Tabla II-B. Adsorción del O<sub>2</sub> en cúmulos (n=3) (Continuación)

Cúmulo	Posición O <sub>2</sub> inicial de optimización		$E_{ads}$ (kcal/mol)	d(O-O) (Å)	Posición O <sub>2</sub> resultante
Au <sub>2</sub> Pt	<i>Top</i>	Au	7.86	1.19	Top (Au)
	<i>Top</i>	Pt	9.64	1.20	Top (Pt)
	<i>Bridge</i>	Au-Au	2.49	1.19	Bridge (Au-Au)
	<i>Bridge</i>	Au-Pt	9.99	1.27	Top (Pt)
	<i>Three-fold</i>	Au-Pt-Au	10.70	1.23	Top (Pt)
AuPdPt (Lineal)	<i>Top</i>	Au	NC	NC	NC
	<i>Top</i>	Pd	5.88	1.21	Top (Pd)
	<i>Top</i>	Pt	NC	NC	NC
	<i>Bridge</i>	Au-Pd	NC	NC	NC
	<i>Bridge</i>	Au-Pt	7.40	1.21	Bridge (Au-Pt)
AuPdPt (Triangular)	<i>Top</i>	Au	7.54	1.19	Top (Au)
	<i>Top</i>	Pd	12.15	1.19	Top (Pd)
	<i>Top</i>	Pt	169.34	1.23	Top (Pt)
	<i>Bridge</i>	Au-Pd	53.66	1.19	Top (Au)
	<i>Bridge</i>	Au-Pt	247.33	1.28	Top (Pt)
	<i>Bridge</i>	Pd-Pt	39.80	1.23	Top (Pd)
	<i>Three-fold</i>	Au-Pd-Pt	39.78	1.23	Top (Pt)



Tabla III-A. Adsorción del O<sub>2</sub> en cúmulos (n=4)

Cúmulo	Posición O <sub>2</sub> inicial de optimización		$E_{ads}$ (kcal/mol)	d(O-O) (Å)	Posición O <sub>2</sub> resultante
Au <sub>4</sub>	<i>Top</i>	Au	15.59	1.29	Bridge (Au-Au)
	<i>Bridge</i>	Au-Au	7.15	1.21	Bridge (Au-Au)
	<i>Three-fold</i>	Au-Au-Au	7.15	1.21	Bridge (Au-Au)
Pd <sub>4</sub>	<i>Top</i>	Pd	29.55	1.33	Bridge (Pd-Pd)
	<i>Bridge</i>	Pd-Pd	19.37	1.25	Bridge (Pd-Pd)
	<i>Three-fold</i>	Pd-Pd-Pd	24.77	1.25	Top (Pd)
Pt <sub>4</sub>	<i>Top</i>	Pt	28.12	1.31	Top (Pt)
	<i>Bridge</i>	Pt-Pt	19.63	1.24	Bridge (Pt-Pt)
	<i>Three-fold</i>	Pt-Pt-Pt	23.55	1.25	Three-fold (Pt-Pt-Pt)
AuPd <sub>3</sub>	<i>Top</i>	Au	7.73	1.19	Top (Au)
	<i>Top</i>	Pd	24.65	1.23	Top (Pd)
	<i>Bridge</i>	Au-Pd	25.11	1.20	Top (Au)
	<i>Bridge</i>	Pd-Pd	27.06	1.32	Bridge (Pd-Pd)
	<i>Three-fold</i>	Au-Pd-Pd	25.10	1.20	Top (Au)
AuPt <sub>3</sub>	<i>Top</i>	Pd-Pd-Pd	12.08	1.26	Three-fold (Pd-Pd-Pd)
	<i>Top</i>	Au	12.68	1.19	Top (Au)
	<i>Top</i>	Pt	23.73	1.26	Bridge (Au-Pt)
	<i>Bridge</i>	Au-Pt	23.75	1.26	Bridge (Au-Pt)
	<i>Bridge</i>	Pt-Pt	18.59	1.23	Bridge (Pt-Pt)
Pd <sub>2</sub> Pt <sub>2</sub>	<i>Three-fold</i>	Pt-Au-Pt	47.99	1.28	Top (Pt)
	<i>Three-fold</i>	Pt-Pt-Pt	49.57	1.24	Top (Pt)
	<i>Top</i>	Pd	2.39	1.27	Top (Pd)
	<i>Top</i>	Pt	NC	NC	NC
	<i>Bridge</i>	Pd-Pt	NC	NC	NC
PdPt <sub>3</sub>	<i>Bridge</i>	Pt-Pt	5.48	1.20	Bridge (Pt-Pt)
	<i>Three-fold</i>	Pd-Pt-Pd	NC	NC	NC
	<i>Top</i>	Pd	10.73	1.25	Top (Pd)
	<i>Top</i>	Pt	16.72	1.24	Top (Pt)
	<i>Bridge</i>	Pd-Pt	16.65	1.23	Top (Pt)
	<i>Bridge</i>	Pt-Pt	16.68	1.23	Top (Pt)
PdPt <sub>3</sub>	<i>Three-fold</i>	Pd-Pt-Pd	14.05	1.28	Top (Pt)
	<i>Three-fold</i>	Pt-Pt-Pt	7.62	1.20	Three-fold (Pt-Pt-Pt)

Tabla III-B. Adsorción del O<sub>2</sub> en cúmulos (n=4) (Continuación)

Cúmulo	Posición O <sub>2</sub> inicial de optimización		$E_{ads}$ (kcal/mol)	d(O-O) (Å)	Posición O <sub>2</sub> resultante
Pd <sub>3</sub> Pt	<i>Top</i>	Pd	9.16	1.23	Top (Pd)
	<i>Top</i>	Pt	15.78	1.23	Top (Pt)
	<i>Bridge</i>	Pd-Pd	15.90	1.29	Top (Pd)
	<i>Bridge</i>	Pd-Pt	15.87	1.23	Top (Pt)
	<i>Three-fold</i>	Pd-Pd-Pt	6.36	1.22	Top (Pt)
	<i>Three-fold</i>	Pd-Pd-Pd	28.34	1.25	Top (Pd)
	<i>Top</i>	Pd	9.16	1.23	Top (Pd)
Au <sub>3</sub> Pd	<i>Top</i>	Au	7.05	1.19	Top (Au)
	<i>Top</i>	Pd	11.76	1.28	Bridge (Au-Pd)
	<i>Bridge</i>	Au-Au	7.14	1.19	Bridge (Au-Au)
	<i>Bridge</i>	Au-Pd	7.08	1.19	Top (Au)
	<i>Three-fold</i>	Au-Pd-Au	12.53	1.24	Bridge (Au-Pd)
Au <sub>2</sub> Pd <sub>2</sub>	<i>Top</i>	Au	8.37	1.19	Top (Au)
	<i>Top</i>	Pd	-3.57	1.25	Top (Pd)
	<i>Bridge</i>	Au-Au	3.59	1.20	Bridge (Au-Au)
	<i>Bridge</i>	Pd-Pd	-3.53	1.25	Top (Pd)
	<i>Bridge</i>	Au-Pd	-20.00	1.25	Top (Au)
	<i>Three-fold</i>	Au-Au-Pd	8.09	1.19	Top (Au)
	<i>Three-fold</i>	Au-Pd-Pd	8.24	1.19	Top (Au)
Au <sub>2</sub> Pt <sub>2</sub>	<i>Top</i>	Au	-9.59	1.19	Top (Au)
	<i>Top</i>	Pt	26.20	1.20	Top (Pt)
	<i>Bridge</i>	Au-Au	-9.54	1.19	Top (Au)
	<i>Bridge</i>	Au-Pt	-18.74	1.24	Top (Pt)
	<i>Bridge</i>	Pt-Pt	7.47	1.20	Three-fold (Au-Pt-Pt)
	<i>Three-fold</i>	Au-Au-Pt	-19.39	1.24	Top (Pt)
	<i>Three-fold</i>	Au-Pt-Pt	7.61	1.20	Three-fold (Au-Pt-Pt)
Au <sub>3</sub> Pt (Papalote)	<i>Top</i>	Au	8.07	1.19	Top (Au)
	<i>Top</i>	Pt	15.52	1.28	Bridge (Au-Pt)
	<i>Bridge</i>	Au-Au	7.64	1.19	Bridge (Au-Au)
	<i>Bridge</i>	Au-Pt	16.58	1.23	Bridge (Au-Pt)
	<i>Three-fold</i>	Au-Au-Pt	5.50	1.20	Three-fold (Au-Au-Pt)
Au <sub>3</sub> Pt (Tetraedro)	<i>Top</i>	Au	16.06	1.19	Top (Au)
	<i>Top</i>	Pt	NC	NC	NC
	<i>Bridge</i>	Au-Au	NC	NC	NC
	<i>Bridge</i>	Au-Pt	NC	NC	NC
	<i>Three-fold</i>	Au-Au-Au	NC	NC	NC
	<i>Three-fold</i>	Au-Au-Pt	NC	NC	NC

Tabla III-C. Adsorción del O<sub>2</sub> en cúmulos (n=4) (Continuación)

Cúmulo	Posición O <sub>2</sub> inicial de optimización		$E_{ads}$ (kcal/mol)	d(O-O) (Å)	Posición O <sub>2</sub> resultante
AuPd <sub>2</sub> Pt	<i>Top</i>	Au	23.95	1.19	Top (Au)
	<i>Top</i>	Pd	14.62	1.25	Top (Pd)
	<i>Top</i>	Pt	23.63	1.19	Top (Pt)
	<i>Bridge</i>	Au-Pd	24.18	1.20	Top (Au)
	<i>Bridge</i>	Au-Pt	30.30	1.23	Top (Pt)
	<i>Bridge</i>	Pd-Pd	6.04	1.26	Bridge (Pd-Pd)
	<i>Bridge</i>	Pd-Pt	21.87	1.28	Top (Pt)
	<i>Three-fold</i>	Au-Pd-Pd	23.93	1.19	Top (Au)
	<i>Three-fold</i>	Pd-Pd-Pt	NC	NC	NC
	<i>Three-fold</i>	Au-Pd-Pt	NC	NC	NC
AuPdPt <sub>2</sub>	<i>Top</i>	Au	20.76	1.19	Top (Au)
	<i>Top</i>	Pd	21.12	1.25	Top (Pd)
	<i>Top</i>	Pt	21.09	1.19	Top (Pt)
	<i>Bridge</i>	Au-Pd	20.76	1.19	Top (Au)
	<i>Bridge</i>	Au-Pt	18.25	1.20	Three-fold (Au-Pt-Pt)
	<i>Bridge</i>	Pd-Pt	18.60	1.20	Bridge (Pt-Pt)
	<i>Bridge</i>	Pt-Pt	18.19	1.20	Bridge (Pt-Pt)
	<i>Three-fold</i>	Au-Pd-Pt	24.76	1.28	Top (Pt)
	<i>Three-fold</i>	Au-Pt-Pt	17.88	1.20	Three-fold (Au-Pt-Pt)
	<i>Three-fold</i>	Pd-Pt-Pt	10.28	1.23	Bridge (Pt-Pt)
Au <sub>2</sub> PdPt	<i>Top</i>	Au	NC	NC	NC
	<i>Top</i>	Pd	NC	NC	NC
	<i>Top</i>	Pt	17.28	1.23	Top (Pt)
	<i>Bridge</i>	Au-Au	NC	NC	NC
	<i>Bridge</i>	Au-Pd	-25.76	1.22	Top (Pt)
	<i>Bridge</i>	Au-Pt	17.96	1.23	Top (Pt)
	<i>Bridge</i>	Pd-Pt	18.09	1.23	Top (Pt)
	<i>Three-fold</i>	Au-Au-Pd	NC	NC	NC
	<i>Three-fold</i>	Au-Au-Pt	17.11	1.23	Top (Pt)
	<i>Three-fold</i>	Au-Pd-Pt	17.99	1.24	Top (Pt)