



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTOR EN QUÍMICA

**“Estudio Teórico de las Propiedades Electrónicas
y de la Actividad Catalítica de Partículas de Oro”**

LEANDRO F. FORTUNATO

BAHÍA BLANCA

ARGENTINA

2015

PREFACIO

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Química, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito del Departamento de Química durante el periodo comprendido entre el 01/04/10 y el 05/12/14, bajo la dirección del Doctor Ricardo M. Ferullo, Profesor Asociado del Dpto. de Química de la UNS e Investigador Independiente del CONICET.

Leandro Federico Fortunato



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

Secretaría General de Posgrado

y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el.....,
mereciendo la calificación de

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar a mi Director Ricardo Ferullo, por ofrecerme un lugar en su grupo de investigación, por brindarme todo su conocimiento del tema, a darme las herramientas necesarias para manejar el area del cálculo computacional no del todo conocida para mi, pero más que nada por ser un ejemplo como persona y ofrecerme su paciencia en todo momento para explicarme una y mil veces las cosas que no entendía. Gracias Ricardo, sin vos directamente no hubiese sabido por donde empezar.

También quisiera llegar mis agradecimientos a los Dres Norberto Castellani, Patricia Belelli, Maria Marta Branda, Graciela Garda, Carolina Zubieta, Silvia Fuente y Nicolás Domancich por su conocimiento profesional y sus grandes valores como persona.

A la Fundación Cecilia Grierson y Compañía Mega para ayudarme a crecer en el ámbito personal y profesional y fundamentalmente a CONICET por haberme financiado durante la carrera y dejarme ser parte de este proyecto para aportar mi conocimiento y aplicación en la investigación científica.

Al Departamento de Química y el INQUISUR como espacio físico y a todas las personas que los constituyen por formar un grupo excelente. En especial muchas gracias a María Susana Rodriguez y Gustavo Appignanesi como máximos responsables de cada entidad por haber depositado en mi la confianza necesaria para llevar a cabo este proyecto.

A todos los docentes y compañeros del Area I con quien tuve el gusto de compartir alguna cátedra en docencia, algún almuerzo, algún evento o simplemente alguna charla de pasillo que siempre viene bien para distenderse un poco y retomar con más ganas y entusiasmo el trabajo rutinario. En especial quería agradecer a Romi y Eli que fueron y son mi gran apoyo psicológico dentro de la uni. Sin ellas la carrera de Doctorado se me hubiese complicado bastante. Por muchas sesiones más de terapia. Gracias!!

A mis compañeras de oficina: Mari y Elba que las voy a extrañar después de haber compartido cinco años el mismo lugar. Con gente tan maravillosa como ellas da gusto venir a trabajar. Mari, sos una genia en todo sentido amiga. Siempre me apoyaste y ayudaste cada vez que lo necesitaba. Una compañera de lujo. Se van a extrañar tus locuras. Elba, sos una persona excelente. Siempre te preocupas por nosotros, estás a disposición en cada oportunidad aunque andes ocupada con tus cosas y eso se valora muchísimo.

Tampoco quiero olvidarme de Mariana Dennehy que, a pesar de que fuimos compañeros de oficina muy poco fue, junto a Elba, de las primeras caras que conocí durante el doctorado; luego tuve el agrado de conocerla mejor en las Prácticas de Química Inorgánica y ver la excelente persona que es.

A toda la gente del Area IV donde tengo mis raíces en la investigación realizando la tesina allí, pero más que nada por haber conocido muchas personas maravillosas que me ayudaron a crecer como persona y profesionalmente. En especial quería darles las gracias a Darío y Olguita que siempre estuvieron dispuestos a escucharme y darme los mejores consejos para todos los aspectos de la vida, ya sea profesional como personalmente. Gracias por todo a vos también Jime por hacer las veces de psicóloga y a pesar de que no nos vemos muy seguido siempre es lindo compartir una tarde o unos mates con vos.

A mis amigos que fui cosechando durante la carrera de Licenciatura en Química: Seba, Romi, Lau, Nes, Marquitos, Tavo, Marce, Vane, Profe, Maru, Pelo, Mati, Julina, Ara, Melu, Coro, Pitu, Clau, Juli, Fer, Gastón y Pablin, que tuve el agrado de compartir muchas tardes, “peñas”, festejos y música con ellos, pero por sobre todas las cosas conocer a excelentes personas, que hoy en día sigo conservando y muchas veces fueron mi gran sostén en esos días de desolación o incertidumbre durante el transcurso de la tesis.

También quería agradecer a otros amigos que si bien algunos no son del ámbito universitario, otros que conocí mediante la docencia y a otros que hace bastante que no veo estuvieron en varios tramos de la tesis y resultaron ser muy importantes para mi: Gracias Mari, Maca, Gus, Leia, Agus, Dai, Leito, Chicha, Seba, Titi, Juan y Anto por estar cuando los necesito y dar palabras de aliento en los momentos claves.

Mis mayores agradecimientos van para mi familia. Mi gran sostén en esta etapa tan importante de mi vida. A mi hermano Javier que más que hermano es mi mejor amigo y compinche que siempre estuvo conmigo en los buenos y malos momentos compartiendo cenas, mates, “debates” y demás, y a Tamy por haber compartido también grandes momentos. A mis abuelos Jose y Teresa por brindarme su apoyo incondicional y darme su cariño siempre, a mi tío y padrino Mario que a pesar de estar lejos, siempre que puede me hace llegar sus palabras de ánimo para mi y el resto de la familia y para mi tía y madrina Alcira que cada vez que puede y de todas las maneras posibles me demuestra lo excelente persona que es y cuanto me quiere. Un agradecimiento especial va para mis abuelos David y Alicia que, a pesar de ya no estar conmigo físicamente se que desde donde están, me mandan todo el amor y la fuerza necesaria para que yo siga adelante como siempre

han hecho cuando vivía con ellos. Por último y más importante quería agradecer a mis papás Silvia y Carmelo que me dieron todo y más para haber llegado hasta acá y ser la persona que soy. Los quiero mucho a todos.

Para terminar, deseo agradecer a todas aquellas personas que de alguna manera u otra contribuyeron con la tesis para que pueda llevarse a cabo.

Resumen

Los óxidos de nitrógeno, comúnmente llamados NO_x , han sido objeto de estudio en numerosos trabajos relacionados con el medio ambiente, puesto que constituyen una de las principales fuentes de contaminación del aire que existen en la actualidad. Estos provienen principalmente de los automóviles, y en la atmósfera contribuyen a la formación de smog y lluvia ácida. Una de las formas para disminuir dicha contaminación es convertir los ya mencionados NO_x en especies inocuas como N_2 y O_2 . Una de las reacciones más importantes de reducción de estas especies tiene lugar en los caños de escape de los autos a través de un convertidor catalítico, donde además de producirse la deseada eliminación de los NO_x , también convierten otras especies contaminantes, como CO o hidrocarburos en CO_2 y H_2O . Sin embargo, los metales utilizados en el convertidor catalítico son caros y realmente escasos.

El oro es tradicionalmente considerado como un metal con propiedades catalíticas muy pobres. Sus caras cristalinas son químicamente inertes a la mayoría de las moléculas gaseosas. No obstante, cuando trabajamos a escala nanométrica se observan notables cambios en su estructura electrónica tornándose altamente reactivo, especialmente a temperatura ambiente. Se ha visto que cataliza varias reacciones relacionadas a la industria química y a la protección del medio ambiente.

En este trabajo de tesis se estudia mediante métodos químico-cuánticos la adsorción de NO en partículas de Au tanto libres como soportadas, así como la formación de dímeros N_2O_2 en las mismas partículas como posibles intermediarios durante la reducción de NO. Primeramente se estudiaron los sitios activos y principales propiedades de las partículas de Au aisladas de escasos átomos (de 1 a 10). Las partículas más estables resultaron ser las planares. Luego de esto se hicieron interaccionar las mismas con NO obteniendo un comportamiento oscilatorio par-impar con máximos en la fuerza del enlace en sistemas impares, debido a que se produce un acoplamiento entre dos especies de capa abierta. La formación del dímero de NO fue llevada a cabo posteriormente obteniendo un comportamiento similar que con el monómero pero más pronunciado, debido principalmente a una mayor transferencia electrónica hacia el dímero por parte de las partículas con número de átomos de Au impar, acortando el enlace N-N y por lo tanto aumentando la fuerza de interacción en el mismo. Las partículas más activas resultaron ser las de 5, 7 y 9 átomos. Posteriormente, se modelaron los dos mecanismos propuestos para la ruptura del enlace N-O, tanto a través de la disociación directa como a través de la

formación del dímero de NO, resultando este último caso mucho más favorable por tener barreras de activación sustancialmente más bajas.

Una vez analizados los resultados correspondientes a partículas de Au en estado libre, en la segunda parte de la tesis se estudió la capacidad adsortiva y reactiva de dichas partículas soportadas en superficies de goethita hidratada y parcialmente deshidratada. La goethita (α -FeOOH) es un oxohidróxido de hierro usado como adsorbente y como soporte de catalizadores. Estudiamos la estructura geométrica y electrónica de partículas de Au de hasta 5 átomos en la cara (110) a través del método del funcional de la densidad (DFT) usando condiciones periódicas. Se obtuvieron las partículas más estables en la superficie sin hidroxilar, debido a la alta reactividad de los O superficiales no saturados que posee. Las partículas de Au₃, Au₄ y Au₅ presentan una particular estabilidad debido a la generación de un efecto de polarización de la nube electrónica ocasionada por la interacción de la partícula metálica con la superficie del soporte. Sobre esta superficie las partículas son positivas con valores que llegan a tener una carga de 0.7e. Por su parte, los agregados de Au sobre la superficie hidratada están ligados al soporte más débilmente y su carga es levemente negativa.

Se ha escogido a la partícula de Au₅ soportada como prototipo para estudiar la adsorción y reacción de NO. Se modelaron dos situaciones para comparar los mecanismos de ruptura del enlace N-O. Se observó que la disociación de este enlace vía formación del dímero de NO requiere mucha menor energía que la ruptura directa. Además, usar una partícula anclada a un soporte cambia la termodinámica de la reacción, ya que la misma pasa de ser endotérmica para el caso de la partícula de Au₅ libre en la ruptura vía dímero, a exotérmica para el caso soportado a través del mismo mecanismo.

Abstract

Nitrogen oxides (NO_x) have been deeply studied in relation with environmental problems, since they are one of the main sources of air pollution. They are formed mainly in automobiles and they contribute to the formation of smog and acid rain. One way to reduce their effects is by converting these species to gases such as N₂ and O₂. One of the most important reduction reactions of these species occurs in exhaust of automobiles through a catalytic converter, where in addition to the desired removal of NO_x produced, also make other pollutant species such as CO or hydrocarbons in CO₂ and H₂O. However, the metals used in the catalytic converter are really expensive and scarce.

Gold is traditionally considered a metal with very poor catalytic properties. Their crystalline faces are inert to most of the gases. However, at nanometric scale it becomes

highly active especially at room temperature. Supported gold materials catalyze important reactions of industrial interest and in relation with environmental protection.

In this work the NO adsorption on free and supported Au particles is studied using quantum chemistry methods. The formation of N_2O_2 species (NO dimers) is also considered as a possible intermediate during NO reduction. First, the preferential adsorption sites and other properties of free tiny Au particles are analyzed. The most stable aggregates resulted to be the planar structures. NO interaction with Au shows an even-odd oscillatory behavior with stronger bonds with the particles with an odd number of Au atoms, due to an efficient coupling between two open-shell species. The formation of N_2O_2 was also modeled, showing a similar behavior mainly due to the more significant electronic charge transfer from odd particles to the adsorbate which produces a stronger N-N bond. Particles with 5, 7 and 9 gold atoms are particularly active to the dimer formation. Two different mechanisms for N-O breaking are modeled: the direct dissociation, and the one via N_2O_2 as intermediate. The latter resulted to be much more favorable because show lower activation barriers.

In the second part of this thesis, the reactivity of these Au particles was investigated by supporting them to hydrated and partially dehydrated goethite surfaces. Goethite is an iron oxo-hydroxide commonly used as adsorbent and as a support of metal catalysts. We have studied gold particles up to 5 atoms deposited on the (110) face using a periodic density functional theory (DFT) approximation. The more stable particles were observed on dehydrated surfaces due to the high reactivity of surface unsaturated oxygen ions. In particular, Au_3 , Au_4 and Au_5 planar particles are very stable because a polarization effect is produced due the interaction with the support. These aggregates are positively charged reaching values up to $0.7e$. On the other hand, on the hydrated surface the interaction with the support is relatively weak and the particle has a slight negative charge.

Supported Au_5 particle was selected as a prototype system to study the NO reactivity. Two situations are modeled to compare the mechanism for N-O breaking. It was observed that the dissociation via dimer formation requires much less energy than the direct one. Besides, when the particle is anchored to the support changes the thermodynamics of the reaction because it becomes exothermic.

INDICE

Capítulo 1: Introducción

1.1 Características y propiedades más importantes del Oro.....	1
1.2 Partículas de Au como catalizador: razones de su elección y potenciales aplicaciones	6
1.2.1 Disponibilidad y costo... ..	6
1.2.2 Efecto del tamaño de partícula	7
1.2.3 Efecto del soporte	8
1.3 Adsorción de moléculas sobre superficies y partículas libres de Au.....	9
1.4 Algunos ejemplos de catalizadores a base de Au	12
1.5 El monóxido de nitrógeno (NO): Propiedades, importancia en catálisis y como molécula de prueba	14
1.6 Goethita: características generales y propiedades más importantes como soporte en catálisis.....	17
Referencias.....	21

Capítulo 2: Conceptos teóricos sobre métodos de orbitales moleculares y periódicos

Introducción	27
Conceptos sobre métodos de orbitales moleculares	27
2.1 Métodos mecanocuánticos	27
2.2 Teoría del Funcional de la Densidad (DFT).....	33
2.2.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn	34
2.2.2 Ecuaciones de Kohn y Sham (KS)	36
2.2.3 Funcionales de correlación e intercambio	39
2.2.4 Aproximación local de la densidad (LDA):.....	39
2.2.5 Aproximación de gradiente generalizado (GGA):.....	40
2.2.6 Funcionales Híbridos:	41
2.3 Tipo de Funciones Base	43
2.3.1 Funciones Gaussianas de Pople	44
2.4 Bases de potencial efectivo de core (ECP)	45
2.5 Error de Superposición de Bases	45
2.6 Análisis Poblacional de Mulliken.....	47
2.7 Método NBO (Natural Bond Orbital)	47
2.8 Densidad de spin	50

2.9 Frecuencias de Vibración	50
2.11 Métodos para modelar superficies: Modelo de Clusters.....	51
Conceptos sobre métodos periódicos	53
2.12 Estructuras cristalinas	53
2.13 El espacio recíproco.....	54
2.14 El Teorema de Bloch.....	55
2.15 Ondas planas	56
2.16 El problema de KS en ondas planas.....	57
2.17 Los pseudopotenciales	58
2.18 El método PAW	60
2.19 Cargas de Bader	61
2.20 El modelo de slab.....	62
Comentarios finales	63
Referencias.....	64

Capítulo 3: Estudio de nanopartículas de Au en estado libre

Introducción	67
3.1 Estudio de pequeñas partículas de Au libres:	68
3.2 Análisis de carga y densidad de spin:.....	74
3.2.1 Análisis de carga.....	74
3.2.2 Densidad de spin	75
3.3 Discusión de Resultados y Conclusiones:	77
Referencias.....	79

Capítulo 4: Adsorción de NO y CO en pequeñas partículas de Au libre

Introducción	81
4.1 Estudios de adsorción de NO en clusters de Au libre:	82
4.1.1 Análisis de carga y sitios reactivos de las partículas metálicas:	88
4.2 Estudios de adsorción de CO en clusters de Au libre:	91
4.3 Discusión de Resultados y Conclusiones	97
Referencias.....	102

Capítulo 5: Formación de N₂O₂ en pequeñas partículas de Au libre

Introducción	103
5.1 Estudios de formación del dímero de NO en clusters de Au libre:	104

5.2 Análisis de carga	107
5.3 Conclusiones.....	111
Referencias.....	113

Capítulo 6: Disociación de la molécula de NO en partículas de Au libre

Introducción	115
6.1 Disociación de NO en partículas de Au ₅	118
6.1.1 Disociación directa.....	118
6.1.2 Disociación vía dímero N ₂ O ₂	120
6.1.2.1 Isómero <i>trans</i>	120
6.1.2.2 Isómero <i>cis</i>	123
6.2 Disociación de NO en partículas de Au ₇	127
6.3 Discusión de resultados y conclusiones.....	131
Referencias.....	134

Capítulo 7: Estudio teórico de la formación de partículas de Au en goethita

Introducción	137
7.1 Interacción de partículas de Au con superficies de goethita.	142
7.1.1 Au sobre FeOOH (110).....	142
7.1.2 Au sobre FeOOH (110) hidroxilada	148
7.2 Estudio comparativo entre sistemas Au/FeOOH y Au/FeOOH(hidrox.)	152
7.2.1 Estudio comparativo de las energías de adsorción.....	152
7.2.2 Estudio comparativo de cargas y densidades de spin	154
7.2.3 Estudio comparativo del proceso de nucleación.	155
7.2.3 Estudio comparativo de LDOS	158
7.3 Conclusiones.....	161
7.4 Comentarios finales	161
Referencias.....	164

Capítulo 8: Interacción de diferentes adsorbatos con partículas de Au soportadas

8.1 Adsorción de NO en Au ₅ /FeOOH y Au ₅ /FeOOH(hidrox.)	166
8.1.1 Adsorción de NO en Au ₅ /FeOOH	166
8.1.2 Adsorción de NO en Au ₅ /FeOOH(hidrox.)	168
8.2 Adsorción de CO en Au ₅ /FeOOH y Au ₅ /FeOOH(hidrox.)	173
8.2.1 Adsorción de CO en Au ₅ /FeOOH	173

8.2.2 Adsorción de CO en Au ₅ /FeOOH(hidro.)	175
8.3 Formación de dímeros de NO en Au ₅ /FeOOH y Au ₅ /FeOOH(hidro.)	178
8.3.1 Coadsorción de dos moléculas de NO en Au ₅ /FeOOH.....	178
8.3.2 Coadsorción de dos moléculas de NO en Au ₅ /FeOOH(hidro.).....	180
8.4 Disociación de NO en Au ₅ /FeOOH y Au ₅ /FeOOH(hidro.).....	183
8.4.1 Reacción de disociación directa de NO en Au ₅ /FeOOH	183
8.4.1 Reacción de disociación de N-O en Au ₅ /FeOOH(hidro.) vía dímero.....	185
8.5 Discusión de Resultados y Conclusiones	189
Referencias:.....	192
Capítulo 9: Conclusiones generales.....	193

CAPITULO 1

Introducción

1.1 Características y propiedades más importantes del Oro:

El oro es el elemento químico con número atómico 79, perteneciente al grupo 11 de la tabla periódica. Resulta fácilmente identificable por ser el único metal de color amarillo brillante. Es considerado el más dúctil y maleable que existe, resistente y buen conductor de la electricidad. Es poco reactivo, y resulta inalterable frente al agua, al calor, al aire y a la mayoría de los solventes conocidos. Sólo se deja vencer por el mercurio y por el agua regia, que es una mezcla de ácido clorhídrico y ácido nítrico. Su extraordinaria resistencia a la oxidación y a la corrosión le ha valido el calificativo de “*metal noble*”, que comparte con la plata, el cobre, entre otros.

Esta lista de propiedades ha hecho de él un elemento muy especial a lo largo de la historia, conocido y apreciado desde los orígenes de la humanidad. Por ejemplo, es uno de los metales tradicionalmente empleados para acuñar monedas; se utiliza en la joyería, la industria y la electrónica por su alta resistencia a la corrosión. Como es blando, son frecuentes las aleaciones con otros metales con el fin de proporcionarle más dureza al compuesto.

Se trata de un metal muy denso, con valores altos de punto de fusión, energía de ionización, afinidad electrónica y electronegatividad. Sus estados de oxidación más importantes son +1 y +3, aunque también existen compuestos de oro en estados de oxidación +2 o superiores, mucho menos frecuentes.

Se encuentra en la naturaleza en estado puro, generalmente en forma de pepitas. La ausencia de un óxido estable es una propiedad única en el oro: para todos los otros elementos, incluyendo la plata, sus óxidos tienen energías libres de formación negativas, mientras que para el oro su energía es positiva, lo que implica una no espontaneidad de la reacción de formación.

Existen otros aspectos en los cuales el oro se comporta de manera inesperada frente a sus vecinos más próximos.^{1,2} Por ejemplo, su radio metálico es ligeramente inferior al de la plata (**Figura 1.1**), atribuyendo esta anomalía a efectos relativistas propios de este metal. A medida que la carga nuclear Z aumenta, los electrones ubicados en los orbitales s (los más *penetrantes*, es decir, los que poseen mayor densidad radial cerca del núcleo)

aumentan su velocidad media y, debido a los ya mencionados efectos relativistas, aumentan su masa.^{3,4} Por ejemplo, en el caso del Au los electrones 1s alcanzan una velocidad la cual es un 60% de la velocidad de la luz. Dichos efectos provocan que los electrones *s* (y en menor medida, los *p*) se ubiquen en orbitales cuyos tamaños son menores a que si estos efectos estuvieran ausentes. Por lo tanto, los electrones *s* están más fuertemente ligados, y apantallan a los otros electrones (especialmente los *d* y *f*) más efectivamente que lo que harían en ausencia de efectos relativistas. Como consecuencia, los electrones *d* y *f* están menos ligados y ocupan orbitales de mayor tamaño. Gran parte del comportamiento químico del Au (incluyendo sus propiedades catalíticas)^{3,4} está determinado por la alta energía y reactividad de los electrones del orbital 5*d*.

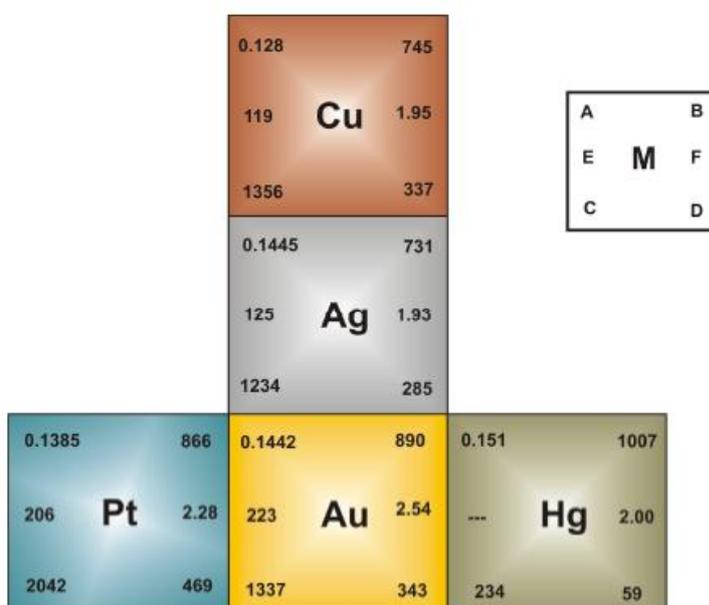


Figura 1.1: Propiedades físicas del Au y sus vecinos en la Tabla Periódica. A: Radio metálico (nm), B: Primera Energía de ionización (kJ/mol), C: Temperatura de fusión (K); D: Entalpía de sublimación (kJ/mol); E: Afinidad Electrónica (kJ/mol); 6 F: Electronegatividad (Pauling).⁵

En estos últimos años, se está trabajando con el Au desde un punto de vista diferente al que se venía haciendo en años precedentes. Los estudios químicos de las últimas décadas han develado que además de sus propiedades básicas comentadas anteriormente, cuando se trabaja a nivel molecular se encuentran algunas características inusuales que aportan un enfoque diferente al ya conocido para este metal. Así, se ha comprobado que es posible cortar el oro sólido en láminas extremadamente finas, del grosor de un cabello, sin que pierda su fuerza y conductividad. Los átomos de oro han demostrado su afinidad para formar enlaces muy estables con el carbono, presente en las moléculas orgánicas de los seres vivos. También puede unirse a otros átomos de Au en

compuestos de coordinación mediante enlaces fuertes o “puentes”, fenómeno que se conoce como *aurofilia*.

Más reciente en el tiempo se ha comenzado a trabajar con agregados metálicos de oro a nivel nanométrico (lo que comúnmente se conoce como *nanopartículas de oro*) obteniéndose importantes hallazgos acerca de sus propiedades luminiscentes y catalíticas, que han abierto paso a un amplio número de potenciales aplicaciones.

Actualmente, existe un fuerte interés en la adsorción de átomos y moléculas sobre superficies nanoestructuradas. Este interés está alimentado por la atención general que la Nanociencia y la Nanotecnología han recibido en estos últimos años. Los sistemas de dimensiones reducidas pueden exhibir propiedades químicas, ópticas, magnéticas, vibracionales, electrónicas y mecánicas bien diferentes a las de los sistemas extendidos. Por esta razón, es esperable que también las propiedades de adsorción de moléculas puedan ser significativamente modificadas por los sustratos nanoestructurados.

Las superficies a escala nanométrica han desempeñado un rol tecnológico importante en estos últimos años, en particular en el campo de la Catálisis Heterogénea. Estrictamente hablando la Catálisis está dividida en tres categorías: *Catálisis Homogénea*, donde las especies reaccionantes y el catalizador se encuentran en la misma fase, *Catálisis Heterogénea* donde ambas partes se localizan en diferentes fases, y *Catálisis Biológica* donde la especie que actúa como catalizador es una enzima. No obstante, a lo largo de esta tesis, siempre que se haga referencia a un sistema catalítico, se estará hablando de una Catálisis Heterogénea puesto que el adsorbato (o especie que se adsorbe en la superficie del catalizador) y el catalizador propiamente dicho, se encuentran en dos fases diferentes (gaseosa y sólida, respectivamente)

Básicamente un proceso catalítico consiste en un ciclo de al menos tres pasos elementales: adsorción de los reactivos en la superficie del catalizador, reacción sobre la misma y desorción de los productos. La especie que actúa como catalizador, tal como fue definido originariamente por Ostwald,⁶ es aquella sustancia que incrementa la velocidad de la reacción química afectando a la cinética pero no a la termodinámica, es decir, energéticamente hablando el estado inicial y final de la reacción permanecen inalterados, de manera tal que el equilibrio entre reactivos y productos no sufre modificación alguna.⁷ Comparada a la reacción en fase gaseosa, la barrera de activación en el proceso catalizado es sustancialmente más baja, resultando en una mayor velocidad de reacción en idénticas condiciones de trabajo. De esta manera la reacción catalizada, es beneficiosa desde el punto de vista económico, puesto que puede ocurrir en condiciones más controlables. Hay que tener presente que la fuerza de interacción entre los reactivos y productos con el catalizador es crucial para que dicha reacción ocurra. Si la interacción es muy débil, la

superficie catalítica no será capaz de romper y formar los enlaces correspondientes, mientras que si la interacción es muy fuerte se envenena el catalizador.

En la industria, los catalizadores son diseñados para optimizar la eficiencia y selectividad de un proceso catalítico específico. En general, esto se realiza por medio de una fina dispersión de un metal en los poros de un material no reactivo tal como un óxido o una zeolita. Uno de los ejemplos más destacados de la existencia de catalizadores en la vida cotidiana se encuentra en los tubos de escape de los automóviles, formados por pequeñas partículas metálicas (que son las especies catalíticamente activas) depositadas sobre un soporte.

Por mucho tiempo el oro ha sido considerado un metal con propiedades catalíticas muy pobres. Moléculas reactivas como el oxígeno y el hidrógeno no se adsorben en la superficie del oro, y como consecuencia se supone que este metal no es un buen candidato para catalizar una hidrogenación o una oxidación, procesos que necesariamente incluyen a la adsorción como paso inicial. Sin embargo, cuando el oro forma pequeñas nanopartículas soportadas sobre ciertos óxidos, se observan notables cambios en su estructura electrónica, tornándose altamente reactivo especialmente a temperatura ambiente. En los últimos 20 años, fundamentalmente a través de trabajos pioneros de Haruta, las partículas de oro, particularmente las de un tamaño menor a los 5 nm, han empezado a ganar una especial atención por poseer propiedades catalíticas únicas.⁸⁻¹⁰

La actividad de los catalizadores utilizados en la práctica está dominada por los llamados “*sitios activos*”. Experimentalmente es muy difícil deducir la naturaleza exacta de estos sitios. Para entender la relación entre la geometría y la estructura electrónica, y sus propiedades de adsorción y reactividad, lo ideal sería disponer de información a nivel microscópico. Esto permitiría una confección sistemática de su actividad, pero requiere un conocimiento detallado a nivel atómico de la nanoestructura. El desarrollo de la microscopia de efecto túnel (STM, *scanning tunneling spectroscopy*) ha sido un pilar experimental de gran utilidad, permitiendo ver imágenes de estructuras y procesos con resolución atómica. Se debe tener en mente que por medio de STM no se ven los átomos en sí, sino que las imágenes corresponden a estados de alta densidad electrónica. Aun así, a veces es difícil identificar la estructura atómica en una imagen de STM. Las superficies nanoestructuradas con una fuerte ondulación son difíciles de representar debido a que el tamaño finito de la sonda del STM limita la resolución lateral de la imagen. Por lo tanto, el tamaño y la forma de, por ejemplo, los agregados metálicos soportados muchas veces son difíciles de determinar.

Dada la gran complejidad que presenta un catalizador heterogéneo real, se diseñan “*catalizadores modelo*”, los cuales tienen la ventaja de poder ser bien caracterizados mediante técnicas de análisis superficial. Esto los hace muy atractivos para el estudio

teórico, ya que su modelado resulta relativamente sencillo. Generalmente consisten en partículas metálicas de tamaño nanométrico depositadas sobre superficies bien definidas de óxidos. En la **Figura 1.2** se observa un esquema de las irregularidades que pueden existir en una superficie de MgO, óxido usado como catalizador y como soporte de catalizadores metálicos. Se aprecian algunas de las variadas imperfecciones presentes en una superficie sólida conocidas como “*defectos topológicos*” que pueden estudiarse a nivel microscópico en una determinada superficie. Cabe señalar que el análisis de este tipo de imperfecciones es de vital importancia en Catálisis, puesto que son potenciales sitios de reacción o de anclaje de partículas metálicas, debido a la baja coordinación de los átomos involucrados en el sistema. Según lo expuesto hasta aquí, es esperable encontrar que un átomo en una esquina sea más reactivo que uno en un borde y éste a su vez más reactivo que uno en una terraza, por citar sólo un ejemplo representativo. A partir del conocimiento de estos sitios, es posible generar modelos de superficies donde se representen uno o más posibles sitios de reacción para analizarlas mediante algún tipo de método teórico



Figura 1.2: esquema representativo de una superficie de MgO, junto a diversas imperfecciones (defectos topológicos) que pueden encontrarse en la misma.

En los años 20 del siglo pasado se introdujo un modelo de catalizador consistente en pequeñas partículas sobre la superficie de un óxido.¹¹ Las partículas metálicas fueron generadas por crecimiento, conduciendo a un tamaño de partícula de unos cientos a miles de átomos. Se encontró que el comportamiento de la reacción catalítica dependía del tamaño de partícula, como lo sugirió Boudard.¹²

En la década del 60, con la aparición de las técnicas modernas de Ciencias de Superficies, se diseñaron sistemas modelos que consistían en superficies bien definidas de un cristal simple. A partir de ellos fueron descubiertos mecanismos básicos de adsorción, desorción, disociación, difusión y mecanismos de reacciones catalíticas simples. En estos últimos años se lograron modelar nanopartículas en superficies bien definidas como óxidos

o películas muy delgadas ¹³ con el objetivo de estudiar la nucleación en sistemas modelos con una baja distribución en el tamaño de las nanopartículas.¹⁴

Ya en 1906, se observó por primera vez la oxidación de hidrógeno sobre una malla de Au.¹⁵ Otras referencias al Au como catalizador datan de 1925 y se refieren a la oxidación de CO.¹⁶ Varios trabajos surgieron entre los años 1950 y 1960, los cuales fueron recopilados y analizados por Bond en 1971,¹⁷ particularmente para reacciones de hidrogenación.¹⁸

Hacia 1970, existían dos áreas de trabajo en relación a la química del Au: la primera, ^{1,19,20} demostró que el Au soportado en alúmina y especialmente en sílice era un catalizador activo para la hidrogenación de alquenos. La segunda consistió en el estudio de estructuras del tipo Au(CO)_n ²¹⁻²³ a muy bajas temperaturas.

En base a los resultados obtenidos en catalizadores modelo, en los últimos años se ha dirigido la investigación hacia partículas soportadas ultra pequeñas, de uno a treinta átomos. Este cambio fue motivado por el conocimiento de la fuerte dependencia del tamaño de partícula con la reactividad química de pequeñas partículas en fase gaseosa, y las predicciones obtenidas con cálculos de primeros principios para tales sistemas. En esta tesis, se limita el estudio de sistemas metálicos hasta diez átomos de Au para el caso de agregados libres, y de cinco átomos para sistemas soportados.

1.2 Partículas de Au como catalizadores: razones de su elección y potenciales aplicaciones.

En la actualidad, existen varios metales que pueden actuar como catalizador en diversas reacciones químicas. No obstante, el oro posee características realmente particulares que lo hacen único a la hora de elegirlo para tal fin. En las secciones subsiguientes, se presentan algunas de las mismas que justifican lo expuesto hasta aquí:

1.2.1 Disponibilidad y costo:

En los últimos años se ha hecho un estudio estadístico acerca de la producción de oro a partir de sus minas y se ha comparado dicho resultado con el obtenido de otros metales con características similares.²⁴ En dicho análisis se compara al oro con metales del grupo del platino o más comúnmente llamados PGM (*platinum group metals*), que incluye, además del Pt, Ru, Rh, Pd, Os e Ir. Se pudo apreciar que el Au se produce en cantidades realmente mayores frente al resto de los metales en estudio, llegándose a obtener una diferencia que supera ocho veces la producción de los demás. La mayor disponibilidad sumada a una mayor estabilidad y un precio relativamente más bajo que el

resto de los metales hacen que tanto en la industria como a nivel académico exista un incentivo importante para estudiar al Au en una gran variedad de reacciones químicas.^{1,25-29}

Uno de los primeros temas a tratar en el estudio del oro en catálisis ha sido encontrar métodos fiables de preparación de dichas partículas metálicas que sean estables tanto mecánicamente como catalíticamente a lo largo del tiempo y comercialmente asequibles. La investigación reciente ha sugerido que el oro puede utilizarse de manera efectiva como un potencial catalizador en celdas de combustible, así como también en procesos de combustible de hidrógeno, entre otras variadas aplicaciones.

1.2.2 Efecto del tamaño de partícula:

El requerimiento más importante para la alta actividad del Au como catalizador se debe al tamaño de partícula. La mayoría de las reacciones que ocurren sobre catalizadores de Au soportados son altamente sensibles a la estructura y requieren, en la mayoría de los casos, tamaños de partículas menores a los 5 nm, como se ha comentado anteriormente.¹ Sólo unos pocos ejemplos como la oxidación de H₂ y la hidrogenación de hidrocarburos ocurren en presencia de partículas metálicas de un tamaño mayor.²⁷

La reducción del tamaño de partícula implica: **1)** incremento en el área superficial de la partícula, lo que significa una mayor concentración de defectos topológicos de baja coordinación tales como escalones, bordes y *kinks*, entre otros; **2)** incremento en la reactividad de los átomos de la superficie metálica, puesto que el solapamiento de los orbitales electrónicos disminuye a medida que lo hace el número promedio de enlaces entre los átomos, acercándose el comportamiento de los mismos al de los átomos individuales.

Otra razón que suele mencionarse para explicar la alta actividad en partículas pequeñas de Au es el llamado “*efecto de tamaño cuántico*”, causado cuando los electrones son confinados a regiones de dimensiones muy pequeñas. Hay que tener además presente, que la forma de una partícula de Au afecta considerablemente la cantidad relativa de sitios de baja coordinación^{30,31} y que la misma, depende en gran medida de la interacción existente con el soporte en cuestión. De esta manera, puede ocurrir que éste tenga un importante efecto sobre el número de imperfecciones presentes en la partícula de Au.

Cabe señalar que no siempre la actividad relacionada a catalizadores de Au puede ser explicada solamente sobre la base de los efectos de tamaño de partícula. Por ejemplo, al trabajar con óxidos considerados “activos” como TiO₂ y Fe₂O₃ para la reacción de oxidación de CO pudo determinarse que una gran cantidad de oxígeno se adsorbe sobre el

soporte. Posteriormente, difunde hacia la interfaz metal-óxido donde se disocia; luego, reacciona con el CO sobre la propia partícula de Au y/o en la interfaz. En estos sistemas, la dependencia entre la actividad catalítica y el tamaño de partícula no es tan marcada. En cambio, sobre soportes “inertes” como MgO, SiO₂ y Al₂O₃, que no funcionan como proveedores de oxígeno a la reacción, la disociación de oxígeno ocurre directamente sobre la propia partícula de Au. Es por ello que estos catalizadores muestran una marcada dependencia con el tamaño de partícula metálica, perdiéndose claramente su actividad a medida que aumenta el tamaño, ya que las partículas de Au son activas a la disociación de O₂ sólo cuando se encuentran en tamaño nanométrico y subnanométrico.³²

1.2.3 Efecto del soporte

Comprender el papel del soporte hacia la actividad de catalizadores de Au es muy importante. El TiO₂ ha sido probablemente el soporte más utilizado aunque también se han estudiado otros óxidos como MgO, SiO₂ y Al₂O₃.³³⁻³⁵ Actualmente, existe un marcado interés en el estudio de CeO₂ como soporte.³⁶⁻³⁹

En términos generales, el soporte en un sistema catalítico cumple una doble función. En primer lugar, ayuda a dispersar las partículas metálicas de manera tal que no se produzca el sinterizado de las mismas (coalescencia de partículas por difusión al estado sólido a temperaturas relativamente altas sin llegar al punto de fusión del compuesto). Particularmente el oro es uno de los metales que más sufre el sinterizado por efecto de la temperatura. En segundo lugar, y ahora hablando exclusivamente de soportes que contengan óxidos reducibles, puede participar de manera activa en uno o más pasos del ciclo catalítico actuando como un co-catalizador.

Se ha sugerido que el soporte puede influir de manera notable en la estructura electrónica del Au, alterando la interfaz de éste con el adsorbato, a través de una transferencia de carga entre centros ricos en electrones de la superficie (por ejemplo vacancias de algún átomo electronegativo o más comúnmente conocido como centros F_s) y la partícula metálica.⁴⁰ Se ha visto que este tipo de defectos en soportes como TiO₂, juegan un rol importante en el anclaje de dichas partículas de Au, alterando en numerosos casos la forma y el tamaño de las mismas.⁴¹ Resultados similares, se encontraron en la interacción de pequeñas nanopartículas de Au sobre MgO(100) en sitios aniónicos (O²⁻) y en vacancias de oxígeno (sitios F_s), ubicadas en terraza, y en los defectos topológicos borde y esquina.⁴² Pudo determinarse que la adsorción en vacancias de oxígeno resulta ser más favorable que sobre un sitio aniónico, puesto que en el primer caso existen electrones libres en el interior de la cavidad, implicando una mayor reactividad sobre el sitio. También pudo determinarse que un defecto topológico es más reactivo cuanto menor sea su

coordinación, como cabría esperar, y esto fue corroborado en numerosos sistemas donde se obtuvo el mismo patrón de estabilidad: esquina > borde > terraza.

Nieuwenhuys y col.⁴³ han estudiado el efecto de agregar óxidos de metales de transición a catalizadores de Au soportados en alúmina para la reacción de oxidación de CO hacia CO₂. Observaron que no sólo el tamaño de las partículas de Au (menor a 5 nm) sino también el agregado del óxido metálico tiene un efecto positivo en el rendimiento del catalizador. Por ejemplo, un sistema conformado por Au/MnO_x/Al₂O₃ con un tamaño de partícula promedio de 4.2 ± 1.4 nm necesita una temperatura considerablemente menor (de aproximadamente 100°C) para convertir la misma cantidad de CO a CO₂ (alrededor del 95%) que un sistema Au/Al₂O₃ con un tamaño de partícula menor (3.6 ± 1.4 nm). De hecho, la conversión en el primero de los sistemas a temperatura ambiente es incluso mayor que la producida en el segundo sistema a unos 150°C. Según los autores, es probable que el efecto del óxido metálico sea doble. Por un lado, estabiliza la partícula de Au, y por el otro, puede participar activamente en alguno de los pasos del ciclo catalítico (es decir, actuar como co-catalizador). Con esto, queda en evidencia la importancia que puede tener el agregado de un óxido en un sistema catalítico para mejorar su eficiencia.

1.3 Adsorción de moléculas sobre superficies y partículas libres de Au

Existen numerosos trabajos que estudian la adsorción de moléculas en superficies metálicas de Au. El CO ha sido una de las especies más ampliamente utilizadas como molécula de prueba para estudiar diferentes sistemas catalíticos. Trapnell en la década del 50 fue el primero que estudió la interacción de ésta molécula sobre películas de oro, mostrando que la interacción es relativamente débil comparado con otros metales, con un calor de adsorción de 36.4 kJ/mol.⁴⁴ En base a estos resultados Bradshaw y Pritchard, analizaron al CO sobre una película con cierta rugosidad del mismo metal, y observaron en el espectro infrarrojo (IR) un ligero corrimiento en la banda característica del CO hacia menores frecuencias (*redshift* en inglés), respecto al CO libre con el aumento del cubrimiento superficial.⁴⁵ Según datos de isothermas de adsorción se observa un comportamiento lineal, indicando que a pesar de la rugosidad de la superficie, el CO aparece adsorbido en sólo un sitio de adsorción.

Más tarde, Dumas y col.⁴⁶ encontraron que dicha rugosidad en láminas de Au es la clave para que la adsorción de CO tenga lugar, de acuerdo a diferentes experiencias realizadas con superficies planas y rugosas a distintas temperaturas.

Más reciente en el tiempo, se empezaron a estudiar la adsorción de CO sobre cristales de Au en el plano (110).⁴⁷ Se identificaron cinco estados de adsorción determinados por las letras griegas α (multicapa a 32 K), β (segunda capa a 37 K), δ

(fisisorbido en la primera capa a 55 K), σ (fisisorbido a 67 K) y ϵ (quimisorbido a 145 K). En todos los casos se observa que la molécula de CO se adsorbe a la superficie de manera perpendicular a la misma y éste comportamiento se verifica también adsorciones análogas sobre una superficie de Pt (110).^{48,49} Goodman y col.⁵⁰ al igual que Gottfried,⁴⁷ encontraron una baja energía de adsorción para un bajo cubrimiento en Au(110). Hollins y Ruggerio, por su parte, detectaron un corrimiento similar de frecuencia de vibración del CO con el incremento del cubrimiento al obtenido en películas rugosas del mismo metal.^{51,52}

En estos últimos años se empezaron a realizar diferentes estudios, tanto teóricos⁵³⁻⁵⁷ como experimentales,⁵⁸⁻⁶¹ con esta misma molécula de prueba adsorbiéndola en diversas posiciones de partículas de Au de escasos átomos (menores a 30), con el objeto de estudiar su actividad catalítica a nanoescala y así determinar su función en diversas reacciones químicas de interés. La mayor parte de los trabajos están basados en determinar una relación entre la estabilidad de los sistemas catalíticos con el tamaño o forma del cluster metálico en cuestión, de manera tal de analizar su actividad en un proceso catalítico, estudiar la carga eléctrica adquirida o perdida por dichas partículas y determinar cómo influye este parámetro en los diferentes sistemas a estudiar, escoger el tipo de soporte necesario y la función que cumple éste en la catálisis o simplemente analizar posibles mecanismos de una reacción en particular con el fin de determinar las condiciones óptimas del proceso.

La dependencia entre el tamaño de partícula y su actividad se ha observado recientemente en la oxidación de CO en catalizadores de Au soportado en óxidos de hierro, preparados a partir de FeOOH⁵⁸. La alta actividad observada en algunas de las muestras se pudo correlacionar con la presencia partículas formadas por dos capas, con diámetro de alrededor de 0.5 nm que contenían sólo unos diez átomos de Au. Los resultados sugieren además que los átomos y las partículas mayores de Au son prácticamente inactivas en el proceso de oxidación de CO.

Por su parte, Zhang y col.⁵⁶ han realizado un estudio teórico de la misma reacción de oxidación, adsorbiendo clusters de Au planares de una veintena de átomos sobre una fina capa de MgO libre de defectos, la cual es soportada al mismo tiempo en una superficie de Mo(100). Ellos advierten que este tipo de sistema catalítico combinado, resulta ser de gran utilidad para la oxidación de CO, puesto que presenta una barrera de activación más baja que sistemas análogos sin la presencia de la superficie del metal escogido. El origen de este marcado aumento de la actividad radica en el hecho de una posible transferencia de carga eléctrica desde el Mo hacia la interfaz Au/MgO, acumulando un exceso de electrones en la zona, lo que implica una eventual activación hacia moléculas de O₂ adsorbidas en la periferia de la partícula de Au (se debilita el enlace O-O), y de esta manera poder interactuar más fácilmente (barrera de activación más baja) con moléculas

de CO para obtener el CO₂ deseado. En este mismo trabajo enuncian una transición de estabilidad 3D-2D de partículas de Au soportadas relacionada con el número de contactos con el óxido en cuestión, que ya fue apreciada meses antes en el trabajo realizado por Ricci y col.⁵⁷ Básicamente una mayor cantidad de átomos de Au depositados sobre el MgO en el sistema Au/MgO/Mo(100), provoca una mayor cantidad de transferencia electrónica desde la superficie metálica hacia la interfaz Au/MgO, lo que representa una mayor adsorción de la partícula de Au y por ende una mayor estabilidad de la misma.

Wang y col.⁵⁹ en cambio, asociaron la actividad catalítica de sistemas compuestos por clusters de Au adsorbidos en Fe₂O₃, a partir de la forma y tamaño del soporte en cuestión, más que del cluster metálico propiamente dicho. Ellos observaron que nanocristales del óxido con forma helicoidal exhiben una mayor actividad catalítica para la oxidación de CO, que sistemas análogos de forma romboédrica. A su vez, otro parámetro que establece la actividad de dichos sistemas lo determina el tamaño de las cadenas de Fe₂O₃ que utilizan en la experiencia. Por ejemplo, para el caso de cadenas helicoidales, la actividad aumenta a medida que el tamaño de la misma se incrementa, mientras que en sistemas romboédricos, los mejores resultados se obtuvieron para un tamaño medio.

Smit y col.⁶⁰ han demostrado mediante distintos tipos de análisis, que la adsorción y oxidación de CO no dependen de la composición y estructura de los soportes en estudio (como sí está propuesto en el trabajo de Wang y col.⁵⁹), sino que sólo dependen de la presencia de grupos OH en los mismos. Se observa una directa interacción entre estas especies y el CO para generar formiatos muy reactivos que pueden ser oxidados a CO₂ a partir de oxígeno adsorbido en la nanopartícula metálica o, en su defecto en el mismo soporte. Esta misma observación fue llevada a cabo en parte, por el trabajo de Sakthivel y col.,⁶¹ basado en la reacción de oxidación de CO en sistemas de Au/FeOOH en diferentes condiciones experimentales. Concluyeron que la actividad catalítica del sistema se incrementa cuando el catalizador es utilizado como tal, sin ningún tratamiento previo, mientras que se hace inactivo cuando se calcina a 300°C. Una de las posibles razones del porqué de esta inactividad, la adjudican al aglomeramiento de las partículas de Au por la temperatura de trabajo, mientras que otro hecho, no menos importante es justamente debido a la eliminación de los grupos OH luego de producirse el pretratamiento correspondiente.

Se ha estudiado también la adsorción de óxidos de nitrógeno sobre Au (111). Se pudo determinar que el NO₂ se adsorbe reversiblemente.⁶² Medidas de HREELS (High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy) muestran que la molécula se une a la superficie a través de dos átomos de oxígeno. Se observó una importante dimerización del

NO₂ para formar N₂O₄. También pudieron ver que el NO y NO₂ no se adsorben en Au(111) en temperaturas por encima de 95 K. En superficies de Au, el NO parece estar quimisorbido más fuertemente que el CO.⁶³ En Au(310), el NO se descompone a temperaturas tan bajas como 80 K para dar N₂O y átomos de oxígeno adsorbidos. La molécula tiene un electrón en el orbital 2π* antienlazante; por lo tanto, es factible su dimerización. Ésta y la disociación de NO han sido confirmadas por Chau y col.⁶⁴

Por otro lado, como uno de los factores claves para entender ciertos mecanismos catalíticos, se ha estudiado experimentalmente la adsorción de moléculas de NO sobre partículas de Au.^{33,65-67} Por citar un ejemplo, Citra y col.⁶⁵ estudiaron la interacción de NO en agregados de Au, a muy baja temperatura, produciendo complejos neutros del tipo AuNO y Au(NO)₂ como productos principales. Recientemente, han surgido también algunos estudios teóricos de la adsorción de NO sobre partículas de Au libres. Algunos trabajos demuestran que, sobre un mismo átomo de Au, existe la posibilidad de adsorber hasta dos moléculas de NO, mientras que una tercera molécula de las mismas características sólo lo hace muy débilmente.⁶⁸

Ding y col.⁶⁹ realizaron estudios teóricos sobre la adsorción de NO sobre agregados de entre uno a seis átomos de Au, en estado neutro, y cargados positiva y negativamente. Pudieron determinar, en todos los casos, la existencia de una leve transferencia de carga de los átomos de Au hacia la molécula de NO, lo que implica una elongación del enlace N-O con el consiguiente debilitamiento del mismo.

1.4 Algunos ejemplos de catalizadores a base de Au

Las partículas metálicas libres no son muy usadas para aplicaciones tecnológicas. Como se ha dicho anteriormente, es necesaria la presencia de un soporte y así cumplir su función en una reacción determinada.^{70,71}

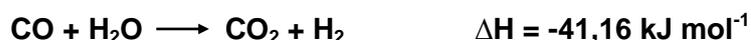
En los últimos años, los agregados de Au soportados se han convertido en una herramienta más que interesante para el estudio y entendimiento de las propiedades químicas modificadas en las estructuras a nanoescala. Se ha visto que estos sistemas soportados constituyen efectivos catalizadores para numerosas reacciones. Algunos ejemplos de ellas son: la oxidación de CO a bajas temperaturas,⁷² oxidación selectiva de propeno a óxido de propeno,⁷³ reacción de desplazamiento del gas de agua (“water-gas shift” o WGS),⁷⁴ reducción de NO⁷⁵ e hidrogenación de un gran número de compuestos tales como acetileno y butadieno,⁷⁶ alquinos de distinta naturaleza⁷⁷ y aldehídos α,β no saturados,⁷⁸ y otras reacciones de interés.^{79,80}

Un proceso muy importante catalizado por este metal fue publicado en 1989 por Haruta y col.⁷² y se refiere a la oxidación selectiva de CO. En este trabajo se observa

claramente que nanopartículas de Au soportadas en distintos óxidos eran capaces de catalizar dicha reacción a bajas temperaturas, obteniendo resultados interesantes a valores inferiores a 0°C, donde todavía no se había llegado a observar con otros metales. Claramente, la presencia del óxido como soporte ayuda considerablemente al metal a catalizar dicha reacción de oxidación. Otro ejemplo significativo de la importancia de un soporte en el proceso catalítico surge en presencia de CeO₂ nanocristalino.⁸¹ En este caso, los iones Ce³⁺ presentes en el material intervienen en la adsorción y activación del oxígeno y, junto a esto, la existencia de especies Au^{δ+} estabilizadas en el soporte hacen que la actividad alcanzada sea dos órdenes de magnitud superior a la conseguida al emplear CeO₂ convencional.

La actividad del metal soportado es también muy importante en procesos que involucran la formación de enlaces C-C. Algunos ejemplos de esto se da con el uso de Au/CeO₂ (2-5 nm) como catalizador en reacciones de homoacoplamiento de distintos ácidos aril borónicos,⁸² en la síntesis de fenoles a partir de la ciclación de un alquino⁸³ y en la reacción de benzanulación de benciletinil benzaldehído y fenilacetileno,^{84,85} entre otras.

Como se ha comentado en un párrafo anterior, la reacción de WGS es una de las reacciones catalizadas por partículas de oro soportadas:



Comúnmente esta reacción se utiliza para producir H₂ a gran escala y es por lo tanto, uno de los procesos más utilizados en la industria química y petroquímica. Además, ha adquirido un gran interés en el campo de las celdas de combustible, principalmente en las pilas de hidrógeno, las cuales requieren como combustible hidrógeno puro con muy bajos contenidos en CO, del orden de unas pocas ppm.

Es una reacción moderadamente exotérmica y la temperatura de reacción es fácil de controlar. La conversión de equilibrio de CO depende, en gran medida, de la temperatura. Al tratarse de una reacción exotérmica, trabajar a bajas temperaturas favorece la misma. No obstante, desde un punto de vista cinético, estas condiciones harían que la reacción sea demasiado lenta. Para evitar este inconveniente es fundamental trabajar con un catalizador para que la reacción se lleve a cabo en condiciones de reacción suaves. El mismo debe combinar una elevada actividad con una estabilidad estructural en condiciones ambientales, y en condiciones cíclicas y estacionarias a largo plazo.

En estos últimos años, se han llevado a cabo estudios teóricos y experimentales para lograr obtener catalizadores más eficientes para este tipo de reacciones. Los metales más utilizados resultaron ser el Au, Cu o Pt a nivel nanométrico, mientras que los soportes más activos fueron el TiO₂, ZnO, Fe₂O₃, CeO₂ y Ga₂O₃.⁸⁶⁻⁸⁸ Por ejemplo, Vecchiatti y col.⁸⁸

han evaluado recientemente las propiedades catalíticas de sistemas de Au adsorbido en soportes de CeO_2 , Ga_2O_3 y óxidos mixtos para este tipo de reacción, como así también para la oxidación de CO. En este trabajo concluyen que los sistemas catalíticos más eficientes para la reacción de WGS son aquellos de Au soportados en CeO_2 con un 2% de carga del metal. Por el contrario, los sistemas catalíticos compuestos por Ga, no son del todo eficientes puesto que se observa sinterización del Au con la inminente desactivación del catalizador. Otro soporte de gran importancia resulta ser la hematita (Fe_2O_3). En este sistema catalítico, se ha propuesto una adsorción disociativa de agua sobre Au que conduce a una gran cantidad de grupos OH^- activos en el óxido férrico. La superficie es reducida a Fe_3O_4 (magnetita) por formación y descomposición de especies intermediarias de carbonato o formiato, antes de una reoxidación por medio de la mencionada adsorción disociativa de agua. Se ha visto por medio de XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*) que la superficie del catalizador Au/ Fe_2O_3 puede estar dominada por Fe_3O_4 .⁸⁹

Recientemente⁹⁰ se ha estudiado la importancia de utilizar sistemas basados en nanopartículas de Au adsorbidas en diferentes óxidos de estructura general M_xO_y (M= Ag, Cu, Ni) soportados en TiO_2 , con el fin de incrementar la producción de hidrógeno de la correspondiente reacción de separación fotocatalítica del agua, respecto a sistemas análogos sin la presencia del óxido intermedio en el mismo. Se observa que complejos del tipo Au–NiO/ TiO_2 y Au– Cu_2O / TiO_2 incrementan la generación de esta especie en aproximadamente un 35 y 70% respectivamente, si se lo compara con lo producido por el sistema original (Au/ TiO_2). Se cree que dicha fotoactividad mayor alcanzada puede atribuirse en parte, al origen de una transferencia electrónica desde el TiO_2 hacia la interfaz del sistema compuesto por la partícula de Au y el óxido en cuestión, que en el sistema original está ausente.

1.5 El monóxido de nitrógeno (NO): Propiedades, importancia en catálisis y como molécula de prueba

Los óxidos de nitrógeno, comúnmente llamados NO_x , han sido objeto de estudio en numerosos trabajos relacionados con el medio ambiente, puesto que constituyen una de las principales fuentes de contaminación del aire que existen en la actualidad. Estos gases son producidos a altas temperaturas a partir de la reacción entre el nitrógeno y el oxígeno en diferentes operaciones industriales, y durante la etapa de combustión interna generada en los caños de escape de los automóviles con motor *diesel*. Tienen la capacidad de disolverse en agua para formar ácido nitroso (HNO_2) y ácido nítrico (HNO_3), contaminantes secundarios, que junto a los ácidos sulfúrico (H_2SO_4) y sulfuroso (H_2SO_3) constituyen la denominada “lluvia ácida”. A su vez, pueden combinarse con hidrocarburos mal

combustionados y formar “*smog fotoquímico*” o niebla, típica de zonas con gran concentración de vehículos a motor o industrias petroquímicas.

Una de las formas para disminuir dicha contaminación ambiental en las grandes ciudades es convertir los ya mencionados óxidos de nitrógeno en especies inocuas como N_2 y O_2 . Es por ello que cada vez existen más trabajos relacionados al tratamiento de los gases de fuentes estacionarias tales como termoeléctricas, generadores de corriente eléctrica, etc., con el fin de disminuir los niveles de contaminación por NO, NO_2 y N_2O , entre otros.

Particularmente, el NO constituye entre el 90-95% del total de las emisiones de NO_x provenientes de fuentes de combustión.⁹¹ Es un gas incoloro de olor dulce y penetrante. Su temperatura crítica es de 180 K, y su punto de ebullición 121 K. Es una molécula con carácter poco polar (0,15 Debye). Su solubilidad máxima en agua es similar a la del O_2 (2-3 mM/L). En esta molécula el estado de oxidación del N es +2. Su estructura de Lewis está representada en la **Figura 1.3**, junto a las posibles formas resonantes que la misma posee:

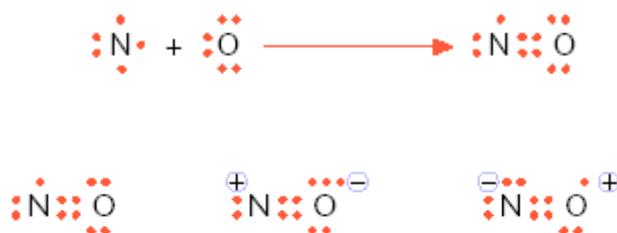


Figura 1.3: Estructura de Lewis de la especie NO (arriba) y sus especies resonantes (abajo)

Como se observa en el esquema anterior, el átomo de N contiene un electrón desapareado, brindándole a la molécula propiedades paramagnéticas y radicalarias. El orden de enlace es de 2.5 y su longitud 1.151 Å. Posee un potencial de ionización relativamente bajo (9.25 eV), si es comparado con los potenciales de otros gases como N_2 o CO (15.56 y 14.01 eV, respectivamente).

En la **Figura 1.4** se muestra esquemáticamente el diagrama de energías del NO. El electrón desapareado está situado en un orbital antienlazante $2\pi^*$, el cual en teoría, puede ser donado a una especie aceptora de electrones, generando el catión NO^+ , incrementándose de esta manera el orden de enlace de la molécula (pasa de 2.5 a 3). Por otra parte, el NO también tiene la posibilidad de aceptar un electrón dentro del mismo orbital. De esta manera se observa una gran versatilidad de la molécula para interactuar con una gran variedad de especies químicas superficiales, adsorbiendo en diferentes geometrías de enlace.

Comparado con otros radicales, el NO es una molécula estable pero en contacto con el aire se oxida rápidamente a dióxido de nitrógeno:

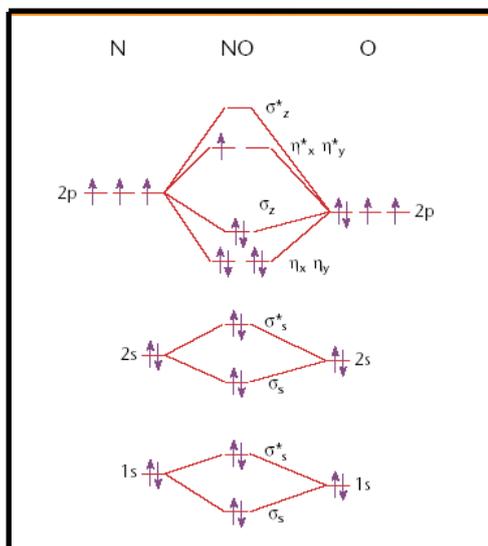
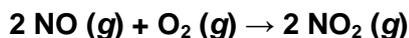


Figura 1.4: Teoría de orbitales moleculares (TOM) de la molécula NO

La adsorción de NO en una superficie metálica es de considerable interés científico y tecnológico. Como se ha comentado a comienzo de esta sección lo importante es encontrar formas de transformar a los NO_x en especies inocuas. Una de las reacciones más importantes de reducción de estas especies, tiene lugar en los caños de escape de los automóviles a través de un convertidor catalítico de tres vías (conformado generalmente de Pt, Rh o Pd), donde además de producirse la deseada eliminación de los NO_x, también convierten otras especies contaminantes, como pueden ser el CO o hidrocarburos en CO₂ y H₂O.

La energía de disociación del NO (630 kJ/mol) es mucho menor que la del CO (1076 kJ/mol), siendo dos moléculas similares (el NO tiene un electrón más). Por lo tanto, existe una gran probabilidad de encontrar en una superficie tanto a la especie molecular como a la disociada.

La disminución de los óxidos de nitrógeno ha sido uno de los más importantes desafíos científicos durante las últimas décadas. El método más práctico y conveniente parece ser la ya mencionada reducción catalítica en los tubos de escapes de los automóviles, combinando a estos compuestos nitrogenados con otros tales como el CO, hidrógeno e hidrocarburos.⁷⁵ Sin embargo, los metales utilizados en el convertidor catalítico son caros y de una disponibilidad realmente escasa. No obstante, Ueda y col.⁷⁵

encontraron que el Au soportado en una variedad de óxidos metálicos muestra una gran actividad catalítica para la reducción de NO por hidrocarburos tales como propeno, propano, eteno y etano, entre otros.

1.6 Goethita: características generales y propiedades más importantes como soporte en catálisis

La goethita (α -FeOOH) es, junto a la hematita (α -Fe₂O₃) y la magnetita (Fe₃O₄), uno de los más importantes y abundantes óxidos de hierro existentes en nuestro planeta. Se encuentra principalmente en suelos y sedimentos y es el responsable del color marrón amarillento de éstos. Se caracteriza por su gran estabilidad termodinámica a temperatura ambiente.⁹²

La estructura del cristal de goethita fue primero determinada por Goldsztaub⁹³ y Hoppe⁹⁴ usando técnicas de difracción de rayos X. Puede ser considerada como un arreglo de iones O²⁻ y OH⁻ en un empaquetamiento hexagonal compacto levemente distorsionado con iones Fe³⁺ ocupando la mitad de los sitios octaédricos.⁹⁵ Otros trabajos examinaron la naturaleza magnética de ésta a través de difracción de neutrones en muestras naturales y sintéticas y encontraron que la misma posee propiedades anti-ferromagnéticas por debajo de 373 K.^{96,97} El comportamiento estructural de la goethita como una función de la temperatura y presión fue estudiado hace unos años,^{98,99} por medio de difracción de rayos X. En la **Figura 1.5** se observa un esquema de dicha estructura. Posee una celda unidad formada por dieciséis átomos (cuatro unidades de FeOOH) con simetría ortorrómbica y cuyos parámetros de red son $a = 9.950 \text{ \AA}$, $b = 3.010 \text{ \AA}$ y $c = 4.620 \text{ \AA}$.¹⁰⁰

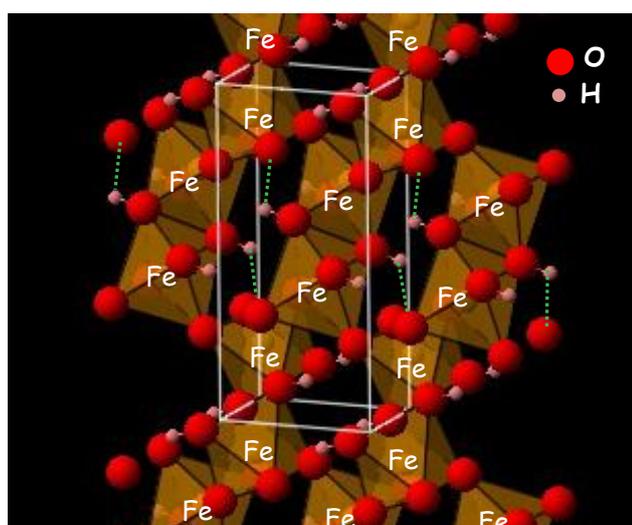


Figura 1.5: Estructura del cristal de goethita. Los O e H se representan con esferas rojas y rosas respectivamente y los Fe³⁺ se encuentran en el centro de los octaedros. Los puentes de hidrógeno se indican con líneas verde.

Como puede observarse en el esquema anterior, la estructura de la goethita consiste de iones Fe^{3+} ubicados en cadenas dobles de octaedros separadas por una cadena doble de espacios vacíos. Los octaedros en la goethita son del tipo $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$, donde el ion Fe^{3+} se encuentra rodeado por tres O^{2-} y tres OH^- . A su vez, cada octaedro comparte una arista con un análogo vecino formando una cadena doble que crece en dirección $[001]$. Las mismas se encuentran unidas a través de los vértices, conformando la red cristalina tridimensional con simetría ortorrómbica.^{101,102} Cabe mencionar que la estructura de la goethita contiene dos tipos de oxígenos denominados O_1 y O_2 (ver **Figura 1.5**); el primero (elipsoide violeta) está compartido entre dos octaedros de dos cadenas dobles diferentes, mientras que el segundo (elipsoide roja) es compartido entre octaedros de la misma cadena. Hay presencia de puentes de hidrógeno dentro de dicha estructura (líneas verdes en **Figura 1.5**), que ayudan a unir las cadenas de los octaedros.¹⁰³

Aunque la goethita posee una gran variedad de formas y tamaños, según datos de microscopía de transmisión electrónica (TEM), su morfología básica es acicular y sus cristales crecen a lo largo de la dirección $[001]$. Las caras más importantes resultan ser la (110) y la (021) .⁹⁴⁻¹⁰⁵ En la **Figura 1.6** se observa un esquema de la morfología que adopta la goethita con sus planos característicos.

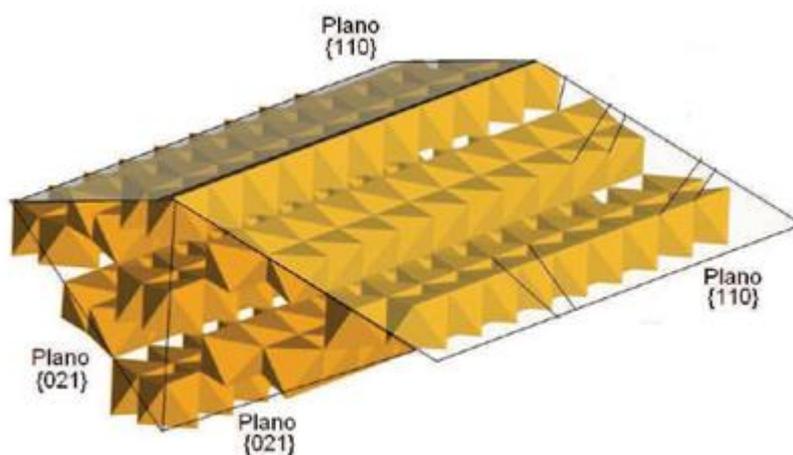


Figura 1.6 morfología acicular de la goethita

La forma acicular que presentan los cristales, así como su longitud, ancho y área superficial, indican que la superficie predominante es la (110) (contribuyendo alrededor del 90% del área superficial específica total), mientras que la (021) se encuentra en menor proporción.¹⁰⁶ No obstante, las caras predominantes varían sustancialmente con el valor del área superficial. Por ejemplo, cuando el área superficial es elevada, se expone principalmente la cara (110) ,¹⁰⁷ mientras que cuando el área superficial es baja, la cara más expuesta es la (021) .^{108,109} Cabe mencionar también, que la reactividad química de la

superficie del cristal está determinada por el tipo y número de grupos superficiales que contiene, y éstos a su vez están relacionados con el tipo de planos cristalográficos que el sólido expone.⁹⁶ Para simplificar el análisis, en esta tesis se estudia exclusivamente el cristal exponiendo el plano (110).

Cabe mencionar que hace unos años¹¹⁰ se ha sugerido un cambio en el grupo espacial de la goethita, del *Pbnm* al *Pnma*. Esto implica básicamente un cambio en la denominación de los vectores a, b y c. Así la cara (110) en la nomenclatura tradicional pasa a ser la (101) en la nueva denominación, y la (021) pasa a ser la (210). Dado que la mayoría de los autores siguen usando la forma antigua, nosotros llamaremos (110) a la superficie modelada en este trabajo, es decir, tomaremos la nomenclatura que corresponde al grupo espacial *Pbnm*.

El número de trabajos teóricos sobre la estructura electrónica de la goethita es escaso, debido principalmente a que cálculos mecano-cuánticos de óxidos de hierro presentan ciertos inconvenientes cuando se trabajan con métodos estándar como DFT^{111,112} puesto que presentan una estructura magnética compleja y una celda unidad representada por una cantidad de átomos relativamente grande. Particularmente, para el caso de los óxidos de hierro, la correlación electrónica de los electrones de valencia *d* no está bien descrita cuando se utilizan las aproximaciones de densidad local (LDA) o gradiente generalizado (GGA).¹¹³⁻¹¹⁵ El método tradicional que trata de remediar esta limitación consiste en añadir un término de repulsión efectiva tipo Coulómbica (*U*) a dichas aproximaciones utilizadas (LDA o GGA según sea el caso),^{116,117} lográndose así resultados más confiables.

Desde el punto de vista de sus aplicaciones, la goethita y otros óxidos de hierro son utilizados en gran medida como adsorbentes y como soporte de catalizadores en numerosos tipos de reacción. La existencia de una gran variedad de trabajos previos sobre la aplicación de dichos sistemas de hierro, avalan lo antes expuesto. Entre sus principales usos se destacan la capacidad de adsorber y controlar el movimiento de metales pesados (contaminantes) tales como As, Cd, Zn y Hg, etc. siendo de gran importancia desde el punto de vista medioambiental y tecnológico¹¹⁸⁻¹²⁰ y como soporte en catalizadores de Au en diferentes reacciones de interés, por ejemplo: reducción de NO,¹²¹ oxidación de CO,⁵⁸ hidrogenación selectiva,¹²² reacción de reformado de agua,^{123,124} y otras.^{61,125}

En base a estos resultados, para este trabajo de tesis se decidió modelar diferentes clusters de Au libres (menores a 10 átomos) y soportados, y adsorber en ellas la especie NO para estudiar luego posibles reacciones de reducción de este gas contaminante. Como referencia, también hemos analizado la adsorción de CO, pero haciendo hincapié en NO que ha sido mucho menos investigado.

Respecto al soporte usado en esta tesis, hemos elegido a la goethita. Cabe destacar que este estudio se encuadra dentro de un trabajo mucho más amplio que se desarrolla en el Instituto de Química del Sur (INQUISUR), donde la goethita ha sido ampliamente investigada fundamentalmente como material adsorbente de aniones en medio acuoso.¹²⁶⁻¹²⁹ Por otro lado, tanto la goethita pura como dopada con determinados metales de transición (Mn y Co) han sido analizadas (y comparadas entre sí) en nuestro instituto usando diferentes técnicas (como XRD, BET, SEM, TDA, etc.), con el fin de utilizarlas como soportes de nanopartículas de Au y de esta manera diseñar distintos sistemas catalíticos en diversas reacciones de interés.¹²⁵ En un trabajo reciente, catalizadores de Au/FeOOH fueron empleados para la hidrogenación de aldehídos α,β -no saturados obteniendo resultados muy satisfactorios.¹³⁰ Como dijimos, la goethita ha sido muy poco estudiada desde el punto de vista teórico en comparación con otros óxidos de hierro como la hematita.¹³¹⁻¹³⁵ Como veremos más adelante, posee una estructura superficial compleja e interesante ya que se exponen diferentes sitios que son potenciales centros de reacción como iones oxígeno, hierro e hidroxilos superficiales.

A nuestro conocimiento, existen solamente dos trabajos teóricos referidos a partículas de Au adsorbidas en la hematita^{136,137} y ninguno sobre goethita. La gran mayoría de los trabajos teóricos de crecimiento de partículas de Au ha sido sobre MgO, TiO₂ y CeO₂. Por lo tanto, existe un campo amplísimo todavía no explorado para el estudio sobre óxidos de hierro, lo que resulta particularmente estimulante dado que estos materiales son considerandos soportes “activos” en catalizadores metálicos soportados.

Referencias

- ¹ G.C. Bond, D.T. Thompson, *Catal. Rev.Sci. Eng.*, 41 (1999) 319.
- ² G.C. Bond, *J. Molec. Catal. A: Chem.* 1 (2000) 156.
- ³ G.C. Bond, *Plat. Met. Rev.* 44 (2000) 146.
- ⁴ P. Pyykkö, *Chem. Rev.* 88 (1988) 563.
- ⁵ D. Gruz-Garritz, J.A. Chamizo, A. Garritz, "Estructura Atómica. Un enfoque químico". Fondo Educativo Interamericano, México (1986).
- ⁶ W. Ostwald, *Lehrbuch der Allgemeinen Chemie*, 2 (1896) part 1 Leipzig, Germany.
- ⁷ I. Chorkendorff, J.W. Niemantsverdriet, "Concepts of Modern Catalysis and Kinetics", Wiley-VCH, Weinheim (2003).
- ⁸ M. Haruta, *Catal. Today*, 36 (1997) 153.
- ⁹ M. Haruta, M. Date, *Appl. Catal. A*, 22 (2001) 427.
- ¹⁰ R. Meyer, C. Lemire, Sh. K. Shaikhutdinov, H.J. Freund, *Gold Bull.*, 37 (1-2) (2004) 72.
- ¹¹ H. Poppa, *Catal. Rev.Sci. Eng.*, 35 (1993) 359.
- ¹² M. Boudard, *Adv. Catal.*, 20 (1969) 153.
- ¹³ H. J. Freund, *Surf. Sci.*, 500 (2002) 271.
- ¹⁴ M. Bäuner, H. J. Freund, *Prog. Surf. Sci.*, 61 (1999) 127.
- ¹⁵ W. A. Bone, R. V. Wheeler, *Philos. Trans.*, 206A (1906) 1.
- ¹⁶ W. A. Bone, G. W. Andrew, *Proc. Roy. Soc. A*, 109 (1925) 409.
- ¹⁷ G. C. Bond, *Gold Bull.*, 5 (1971) 11.
- ¹⁸ R. S. Yolles, B. J. Wood, H. Wise, *J. Catal.*, 21 (1971) 66.
- ¹⁹ G. C. Bond, P.A. Sermon, *Gold Bull.*, 6 (1973) 102.
- ²⁰ P. A. Sermon, G. C. Bond, P. B. Wells, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1 (75) (1979) 385.
- ²¹ G. A. Ozin, *Acc. Chem. Res.*, 21 (1977) 10.
- ²² D. McIntosh, G. A. Ozin; *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 2869
- ²³ D. McIntosh, G. A. Ozin; *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 51.
- ²⁴ C. W.Corti, R. J.Holliday, D. T. Thompson, *Proceedings of the 26th International Precious Metals Conference*, Miami, USA, June. (2002).
- ²⁵ G. J. Hutchings. *Gold Bull*, 29, (1996), 123.
- ²⁶ D. Cameron, R. Holliday, D. Thompson, *J. Pow. Sour.*, 118 (1-2) (2003) 298.
- ²⁷ M. Haruta, *CATTECH*, 6 (3) (2002) 102.
- ²⁸ D. Thompson, *Gold Bull.*, 31 (4), (1998) 111.
- ²⁹ D. Thompson, *Gold Bull.*, 32 (1), (1999) 12.
- ³⁰ N. Lopez, J. K. Norskov, *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (38), (2002) 11262.
- ³¹ J.D. Grunwaldt, M.Maciejewski, O.S. Becker, P. Fabrizioli, A. Baiker, *J of Cat.* 186 (2), (1999) 458.
- ³² M. M. Schubert, S.Hackenberg, A.C. van Veen, M. Muhler, V. Plzak, R.J. Behm, *J. Catal.* 197 (1) (2001) 113.
- ³³ J. Y. Lee, J. Schwank, *J. Catal.*, 102 (1986) 207.
- ³⁴ F. Solymosi, T. Bánsági, T.S. Zakar, *Phys. Chem.Phys.*, 5 (2003) 4724.

- ³⁵ K. Blick, T.D. Mitrelias, J.S.J. Hargreaves, G.J. Hutchings, R.W. Joyner, C.J. Kiely, F.E. Wagner, *Catal. Lett.*, 50 (1998) 211.
- ³⁶ H. Wang, H. Zhu, Z. Qin, F. Liang, G. Wang, J. Wang, *J. of Catal.*, 264 (2009) 154.
- ³⁷ V. Aguilar-Guerrero, B. C. Gates, *J. of Catal.*, 260 (2008) 351.
- ³⁸ M. Moreau, G.C. Bond, B. van der Linden, B.A.A. Silberova, M. Makkee, *Appl. Catal. A*, 347 (2008) 208.
- ³⁹ N. Castellani, M. M. Branda, K. Neyman, F. Illas, *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 4948.
- ⁴⁰ A. Sanchez, S. Abbet, U. Heiz, W. D. Schneider, H. Hakkinen, R. N. Barnett, U. Landman, *J. Phys Chem A*, 103 (48) (1999) 9573.
- ⁴¹ N. Lopez, J. K. Norskov, T. V. W. Janssens, A. Carlsson, A. Puig-Molina, B. S. Clausen, J. D. Grunwaldt, *J. Catal.*, 225 (1) (2004) 86.
- ⁴² S. A. Fuente, P. G. Belelli, R. M. Ferullo, N. J. Castellani. *Surf. Sci.*, 602,(9) (2008) 1669.
- ⁴³ R. Grisel, K. J. Weststrate, A. Gluhoi, B. E. Nieuwenhuys, *Gold Bull.*, 35 (2), (2002) 39.
- ⁴⁴ B. M. W. Trapnell, *Proc. Roy. Soc. A*, 218 (1952) 566.
- ⁴⁵ A. M. Bradshaw, J. Pritchard, *Proc. Roy. Soc. A*, 169 (1970) 316.
- ⁴⁶ P. Dumas, R. G. Tobin, P. L. Richards, *Surf. Sci.*, 171 (1986) 579.
- ⁴⁷ J. M. Gottfried, K. J. Schmidt, S. L. M. Schroeder, K. Christmann, *Surf. Sci.*, 206 (2003) 536.
- ⁴⁸ T. Gritsch, D. Coulman, R. J. Behm, G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.*, 63 (1986) 1086.
- ⁴⁹ P. Fenter, T. Gutafsson, *Phys. Rev. B*, 38 (1988) 10197.
- ⁵⁰ D. C. Meier, V. Bukhtiyarov, D. W. Goodman, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 12668.
- ⁵¹ C. Ruggiero, P. Hollins, *Surf. Sci.*, 377 (1997) 583.
- ⁵² C. Ruggiero, P. Hollins, *J. Chem. Soc. Far. Trans.*, 92 (1996) 4829.
- ⁵³ N. Phala, G. Klatt, E. van Steen, *Chem. Phys. Lett.*, 395 (2004) 33.
- ⁵⁴ X. Wu, L. Senapati, S.K. Nayak, A. Selloni, M. Hajaligol, *J. Chem. Phys.* 117 (2002) 4010.
- ⁵⁵ E. Fernandez, P. Ordejón, L. Balbás, *Chem. Phys. Lett.* 408 (2005) 252.
- ⁵⁶ C. Zhang, B. Yoon, U. Landman, *J. Am. Chem. Soc.*, 129 (2007) 2228.
- ⁵⁷ D. Ricci, A. Bongiorno, G. Pacchioni, U. Landman, *Phys. Rev. Lett.*, 97 (2006) 036106.
- ⁵⁸ A. A. Herzing, C. J. Kiely, A. F. Carley, P. Landon, G. J. Hutchings, *Science* 321 (2008) 1331.
- ⁵⁹ G-H Wang, W-C Li, K-M Jia, B. Spliethoff, F. Schuth, A-H Lu, *Appl. Catal. A-Gen.* 364 (2009) 42
- ⁶⁰ G. Smit, N. Strukan, M. W. J. Craje, K. Lázár, *J. Mol. Catal. A-Chem.* 252 (2006) 163.
- ⁶¹ R. Sakthivel, B. Das, B. Satpati, B.K. Mishra, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 6577.
- ⁶² T. Solomun, H. Baumgärtel, K. Christmann, *J. Phys. Chem.*, 95 (1991) 10041.
- ⁶³ E. Rienks, Ph. D. Thesis, University of Leiden, (2004) Ch.4.
- ⁶⁴ T. D. Chau, T. Visart de Bocarmé, N. Kruse, *Catal. Lett.*, 98 (2004) 85.
- ⁶⁵ A. Citra, X. Wang, L. Andrews, *J. Phys. Chem. A*, 106 (2002) 3287.
- ⁶⁶ M. A. Debeila, N. J. Coville, M. S. Scurrall, G. R. Hearne, *Catal. Today*, 72 (2002) 79.
- ⁶⁷ F. Solymosi, T. Bansagi, T. S. Zakar, *Catal. Lett.*, 7 (2003) 87.
- ⁶⁸ K. A. Davis, D. W. Goodman, *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 8557.
- ⁶⁹ X. Ding, Z. Li, J. Yang, J. G. Hou, Q. Zhu, *J. of Chem. Phys.*, 6 (2004) 121.
- ⁷⁰ S. J. Tauster, S. C. Fung, R. L. Garten, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 170.

-
- ⁷¹ D. R. Jennison, O. Dulub, W. Hebenstreit, U. Diebold, *Surf. Sci.*, 106 (2001) 677.
- ⁷² M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, *J. Catal.*, 115 (1989) 301.
- ⁷³ T. Hayashi, K. Tanaka, M. Haruta, *J. Catal.*, 178 (1998) 566.
- ⁷⁴ D. Andreeva, V. Idakeiv, T. Tabakova, A. Andreev, R. Giovanoli, *Appl. Catal. A: General*, 134 (1996) 275.
- ⁷⁵ A. Ueda, M. Haruta, *Gold Bull.*, 3 (1999) 32.
- ⁷⁶ G.C. Bond, P.A. Sermon, G. Webb, D. Buchanan, P.B. Wells, *J. Chem. Commun.*, (1973) 444.
- ⁷⁷ T. V Choudhary, C. Sivadinarayana, A. Dantye, D. Kumarm, W. D. Goodman, *Catal. Lett.*, 1 (2003) 86.
- ⁷⁸ P. Claus, *Appl. Catal. A*, 291 (2005) 222.
- ⁷⁹ G. C Bond, P. A Sermon, G. Webb, D.A. Buchanan., P. B Wells, *J. Chem. Soc Chem. Commun.* (1973) 444.
- ⁸⁰ J. Guzman, B. C. Gates, *Angew. Chem.*, 115 (2003) 714.
- ⁸¹ S. Carretin, P. Concepción, A. Corma, J. M. López Nieto, V. F. Puentes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43 (2004) 2538.
- ⁸² S. Carretin, J. Guzman, A. Corma, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 2242.
- ⁸³ S. Carretin, M. C. Blanco, A. Corma, A. S. K. Hashmi, *Adv. Synth. Catal.*, 348 (2006) 1283.
- ⁸⁴ A. Abad, A. Corma, H. García, *Top in Catal.*, 44 (1-2) (2007) 237.
- ⁸⁵ A. Comas-Vives, C. González- Arellano, A. Corma, M. Iglesias, F. Sánchez, G. Ujaque, *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (2006) 4756.
- ⁸⁶ J. A. Rodríguez, P. Liu, J. Hrbek, J. Evans, M. Perez, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46 (2007) 1329.
- ⁸⁷ Q. Fu, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Sci.*, 301 (2003) 935.
- ⁸⁸ J. Vecchietti, S. Collins, J. J. Delgado, M. Malecka, E del Rio, X. Chen, S. Bernal, A. Bonivardi, *Top. Catal.* 54 (2011) 201.
- ⁸⁹ W. S. Epling, G. B. Hoflund, J. F. Weaver, S. Tsubota, M. Haruta, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 9929.
- ⁹⁰ S. Oros-Ruiz, R. Zanella, S.E. Collins, A. Hernández-Gordillo, R. Gómez, *Catal. Commun.*, 47 (2014) 1.
- ⁹¹ G. Bond, C. Louis, D. Thompson, *Cat. Sci.* 6 (2006).
- ⁹² M. A. Ali, D. A. Dzombak, *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996) 1061.
- ⁹³ M.S. Goldsztaub., *Bull. Soc. Fr. Mineral.* 58, (1935) 6.
- ⁹⁴ V.W. Hoppe, *Z. Kristallogr.* 103, (1940) 73.
- ⁹⁵ H. Yang, R. Lu, R. T. Downs, G. Costin, *A. Crystallogr. E*, 62 (2006) i250.
- ⁹⁶ J.B. Forsyth, I.G. Hedley, C.E. Johnson, *J. Phys. Chem.* 1 (1968) 179.
- ⁹⁷ A.Szytula, A. Burewicz, Z. Dimitrijevic, S. Krasnicki, H. Rzany, J. Todorovic, A. Wanic, W. Wolski, *Phys. Status Solidi.*, 26 (1968) 429.
- ⁹⁸ A. F. Gualtieri, P. Venturelli, *Am. Mineral.*, 84 (1999) 895.
- ⁹⁹ T. Nagai, H. Kagi, T. Yamanaka, *Am. Mineral.*, 88 (2003) 1423.
- ¹⁰⁰ N. Kaur, M. Gräfe, B. Singh, B. Kennedy, *Clays and Clay Minerals* 57 (2) (2009) 234.

-
- ¹⁰¹ R. M. Cornell, U. Schwertmann, "The Iron Oxides. Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses", VCH Publishers, New York, (1996).
- ¹⁰² G. Sposito, "The surface Chemistry of Natural Particles". Oxford University Press. New York. USA. (2004).
- ¹⁰³ P. Venema, T. Hiemstra, W.H. van Riemsdijk, *J. Colloid Interface Sci.* 183 (1996) 515.
- ¹⁰⁴ A. Manceau, K.L. Nagy, L. Spadini, K.V. Ragnarsdottir, *J. Colloid Interface Sci.* 228 (2000) 306.
- ¹⁰⁵ P.G. Weidler, S.J.Hug, T.P.Wetche, T. Hiemstra, *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, (1998) 3407.
- ¹⁰⁶ J.F. Boily, J. Lützenkirchen, O. Balmes, J. Beattie, S. Sjöberg, *Colloids and surf.*, 179 (2001) 11.
- ¹⁰⁷ T. Hiemstra, W. H. Van Riemsdijk, *J. Colloid Interface Sci.*, 79 (1996) 488.
- ¹⁰⁸ M. Villalobos, A. Pérez-Gallego, *J. Colloid Interface Sci.* 326 (2008) 307.
- ¹⁰⁹ M. Villalobos, M. A. Cheney, J. Alcaraz-Cienfuegos, *J. Colloid Interface Sci.* 336 (2009) 412.
- ¹¹⁰ F. Gaboriaud, J.J. Ehrhardt, *Geom. Cosmoch. Acta*, 67 (5) (2003) 967.
- ¹¹¹ P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B*, 136, (1964) 864.
- ¹¹² W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A*, 140 (1965) 1133.
- ¹¹³ K. Terakura, T. Oguchi, A. R. Williams, J. Kübler, *Phys. Rev. B*, 30 (1984) 4734.
- ¹¹⁴ K. Terakura, A. R. Williams, T. Oguchi, J. Kübler, *Phys. Rev. Lett.*, 52 (1984) 1830.
- ¹¹⁵ S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, A. P. Sutton, *Phys. Rev. B*, 57 (1998) 1505.
- ¹¹⁶ B. Russell, M. Payne, L.C. Ciacchi, *Phys. Rev. B*, 79 (2009) 165101.
- ¹¹⁷ S. Fuente, P. Belelli, N. Castellani, M. Avena, *Mat. Chem. Phys.*, 137 (2013) 1012.
- ¹¹⁸ M. Kosmulski, S. Durand-Viral, E. Maczka, J. B. Rosenholm, *J. Colloid Interface Sci.*, 271 (2004) 261.
- ¹¹⁹ G. A. Waychunas, C. S. Kim, J. F. Banfield, *J. Nanopart. Res.* 7, (2005) 409.
- ¹²⁰ D. Mohan C. U. Pittman Jr., *J. Hazard. Mater.*, 1 (2007) 142.
- ¹²¹ A.C. Gluhoi, S.D. Li, B.E. Nieuwenhuys; *Catal. Today*, 90 (2004) 175.
- ¹²² C. Milone, R. Ingoglia, A. Pistone, G. Neri, F. Frusteri, S. Galvagno; *J. Catal.*, 222 (2004) 348.
- ¹²³ F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, D. Andreeva, T. Tabakova; *J. Catal.*, 188 (1) (1999) 176.
- ¹²⁴ M. A. Sanchez-Castillo, C. Couto, W. B. Kim, J. A. Dumesic; *Angew. Chem. Int.*, 43 (9) (2004) 1140.
- ¹²⁵ B. Campo, O. Rosseler, M. Alvarez, E. Rueda, M. Volpe, *Mat. Chem. Phys.*, 109 (2008) 448.
- ¹²⁶ V. Puccia, C. Luengo, M. Avena, *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* 348 (2009) 221.
- ¹²⁷ C. Luengo, M. Brigante, M. Avena *J. Colloid Interface Sci.*, 311 (2007) 354.
- ¹²⁸ C. Luengo, M. Brigante, J. Antelo, M. Avena *J. Colloid Interface Sci.*, 300 (2006) 511.
- ¹²⁹ C. V. Waiman, M. J. Avena, A. Regazzoni, G. P. Zanini, *J. Colloid Interface Sci.*, 394 (2013) 485.
- ¹³⁰ J Lenz, B. C. Campo, M. Alvarez, M. A. Volpe, *J. Catal.*, 267 (2009) 50.
- ¹³¹ A.J.A. Aquino, D. Tunega, G. Haberhauer, M. H. Gerzabek, H. Lischka, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 877.
- ¹³² K. W. Paul, M. J. Borda, J. D. Kubicki, D. L. Sparks, *Langmuir*, 21 (2005) 11071.
- ¹³³ D. Tunega, M. H. Gerzabek, G. Haberhauer, K. U. Totsched, H. Lischka, *J. Colloid Interface Sci.*, 330 (2009) 244.

- ¹³⁴ J. D. Kubicki, K. D. Kwon, K. W. Paul, D. L. Sparks, *Eur. J. Soil Sci.*, 58 (2007) 932.
- ¹³⁵ C. E. Zubieta, L.F. Fortunato, P. G. Belelli, R. M. Ferullo, *Appl. Surf. Sci.*, 314 (2014) 558.
- ¹³⁶ K. L. Howard, D. J. Willock, *Faraday Discuss.*, 152 (2011) 135.
- ¹³⁷ A. F. Carley, D. J. Morgan, N. Song, M. W. Roberts, S. H. Taylor, J. K. Bartley, D. J. Willock, K. L. Howard, G. J. Hutchings, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13 (2011) 2528.

CAPITULO 2

Conceptos teóricos sobre métodos de orbitales moleculares y periódicos

Introducción

La simulación teórica de procesos químicos sobre superficies se plantea como una alternativa para obtener información que no es fácilmente accesible a través de técnicas experimentales. El gran incremento en la potencia computacional en los últimos años y el desarrollo de códigos teóricos eficaces, está convirtiendo a la denominada “Química Computacional” en un área de importancia en aumento en Ciencia de Superficies y en Catálisis Heterogénea. Los métodos teóricos permiten explicar la naturaleza del enlace adsorbato-superficie y calcular superficies de energía potencial, frecuencias de vibración, caminos de reacción, barreras energéticas, y otras propiedades interesantes.

Existen muchos métodos de cálculo con distintos niveles de complejidad. Actualmente, los más utilizados son los que provienen de la aproximación denominada Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). El método DFT se ha popularizado en estos últimos años para el estudio de sistemas de tamaño considerable, no sólo superficies, sino también complejos de metales de transición y moléculas orgánicas. Este amplio campo de aplicación tiene su origen en su versatilidad y en su eficiencia computacional, dando en muchos casos resultados comparables con métodos post-Hartree Fock, más sofisticados. En este capítulo se expondrán resumidamente las principales características de DFT, no sin antes repasar algunos conceptos básicos de la Mecánica Cuántica aplicada a átomos y moléculas.

Conceptos sobre métodos de orbitales moleculares

2.1 Métodos mecanocuánticos

Según la Mecánica Cuántica, la energía y las propiedades de un sistema molecular pueden determinarse resolviendo la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

donde H es el operador de energía (Hamiltoniano) del sistema y da cuenta de la energía cinética de los núcleos y de los electrones, así como de los términos de energía potencial debidos a la interacción entre las partículas; E es la energía del sistema y Ψ la función de estado (o función de onda) que contiene toda la información accesible del sistema y depende de todas las coordenadas de las partículas (incluidas las de spin).

La ecuación de Schrödinger no puede resolverse de manera sencilla para sistemas que contengan varios electrones de manera que hay que acudir a distintas aproximaciones de diferente grado. El término *ab initio* indica que la resolución de dicha ecuación se hace a partir de primeros principios.

La primera aproximación realizada para resolver la ecuación (2.1) es la aproximación de Born-Oppenheimer, la cual considera a los núcleos fijos en el espacio. Esto es posible puesto que la masa de los mismos es mucho mayor que la de los electrones y por lo tanto se mueven más lentamente. Esta aproximación simplifica los cálculos teóricos al permitir la separación de variables fijando la posición de los núcleos y resolver únicamente la ecuación electrónica, la cual describe el movimiento de los electrones dentro del campo de los núcleos fijos. Por lo tanto, la energía electrónica es función de la posición de los núcleos.

El hamiltoniano puede escribirse como la suma del operador de energía cinética y el operador de energía potencial

$$H = T + V = T_e + T_N + V_{ee} + V_{NN} + V_{Ne} \quad (2.2)$$

donde se han separado las contribuciones de cada operador. Los dos primeros términos corresponden a los operadores de energía cinética de los electrones y de los núcleos, respectivamente. El tercero es el operador de energía potencial de repulsión electrón-electrón, el cuarto el de repulsión núcleo-núcleo y el quinto el de atracción electrón-núcleo.

La aproximación de Born- Oppenheimer permite reducir el hamiltoniano total a uno de tipo puramente electrónico:

$$H^{el} = T_e + V_{Ne} + V_{ee} \quad (2.3)$$

o de forma explícita, utilizando unidades atómicas:

$$H^{el} = -\frac{1}{2} \sum_i^n \nabla_i^2 - \sum_i^n \sum_{\alpha}^N \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.4)$$

El uso de este hamiltoniano nos permite describir la ec. (2.1) como:

$$H^{el} \Psi^{el}(\vec{r}, \vec{R}) = E^{el}(\vec{R}) \Psi^{el}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.5)$$

donde $\Psi^{el}(\vec{r}, \vec{R})$ es la función de estado electrónica y E^{el} es la energía electrónica efectiva. $\Psi^{el}(\vec{r}, \vec{R})$ depende explícitamente de las coordenadas electrónicas (\vec{r}) y paraméricamente de las coordenadas nucleares (\vec{R}). Para cada estructura geométrica de los núcleos R tenemos una $\Psi^{el}(\vec{r}, \vec{R})$ diferente.

La energía total del sistema resulta entonces de sumar a la energía electrónica, la repulsión nuclear:

$$E_{tot} = E^{el} + V_{NN} = E^{el} + \sum_{\alpha < \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} \quad (2.6)$$

La resolución de la ecuación (2.5) utilizando el hamiltoniano (2.4) se complica en sistemas con varios electrones debido a los términos de interacción electrónica $(r_{ij})^{-1}$, de modo que hay que acudir a nuevas aproximaciones. La más drástica consiste en despreciar dicha interacción y considerar un modelo de partículas *independientes* o *no interactuantes*.

Rescribimos la ec. (2.4) agrupando los operadores monoeléctricos (que son los dos primeros: el de energía cinética y el de atracción electrón-núcleo) en un solo término:

$$H = \sum_i^n h(i) + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.7)$$

donde hemos omitido el superíndice "el". Despreciando el último término (para un sistema de electrones no interactuantes) tenemos:

$$H_0 = \sum h(i) \quad (2.8)$$

donde cada uno de estos operadores poseen un conjunto de funciones propias monoeléctricas (u orbitales) según:

Pero el modelo de partículas no interactuantes es claramente insuficiente debido a que despreciar la repulsión interelectrónica es una aproximación muy burda. La forma más eficaz de representar el potencial interelectrónico consiste en suponer que cada electrón se mueve en el seno de un potencial electrostático promedio:

$$f(i) = h(i) + v^{HF}(i) \quad (2.12)$$

donde $v^{HF}(i)$ es el potencial promedio que ejerce sobre el electrón i el resto de los electrones, y $f(i)$ es un operador efectivo monoeléctrico que recibe el nombre de operador de Fock.

Este es el método **Hartree-Fock (HF)** y es uno de los métodos aproximados más sencillos para resolver el problema del hamiltoniano con varios electrones y ha sido la base para el desarrollo de otros métodos ab initio más eficaces.

La ventaja que posee el operador de Fock radica en que al ser monoeléctrico da lugar a ecuaciones de valores propios:

$$f(i)\chi(i) = \varepsilon\chi(x_i) \quad i=1,2,\dots,n \quad (2.13)$$

Como el potencial de Hartree-Fock $v^{HF}(i)$ para el electrón i depende de la distribución espacial de los demás electrones, el sistema de ecuaciones es no lineal y debe resolverse en forma iterativa. La manera de resolver este sistema se conoce como método autoconsistente (SCF, *self consistent field*). La idea básica es la siguiente: a partir de un conjunto inicial de orbitales-spin se calcula el campo promedio experimentado por cada electrón y se resuelven las ecuaciones de HF. Ello da lugar a nuevos orbitales-spin que se utilizan para determinar un nuevo campo promedio. El procedimiento se repite hasta que los orbitales-spin de entrada sean los mismos que los de salida.

La esencia del método HF es reemplazar el problema de muchos electrones por un problema uni-eletrónico en el cual la interacción entre los electrones se trata como promedio.

La resolución de las ecuaciones de HF da lugar a un conjunto de orbitales-spin $\{\chi_k\}$ y un conjunto correspondiente de energías $\{\varepsilon_k\}$. Los orbitales-spin de menor energía constituyen los orbitales ocupados y el resto los virtuales o vacantes. El determinante de Slater, formado por los orbitales-spin ocupados que surge de la resolución de las ecuaciones de HF, constituye la función de onda total de HF para el estado fundamental del sistema.

Cuando todos los orbitales moleculares están doblemente ocupados, no es necesario establecer las ecuaciones de HF en términos de orbitales-spin, sino que basta con considerar la parte espacial. Cada orbital ψ está ocupado por dos electrones con spines opuestos:

$$f(1)\psi(1) = \varepsilon_{\alpha}\psi(1) \quad \alpha = 1, 2, \dots, n/2 \quad (2.14)$$

Por otra parte, el operador de Fock puede expresarse por medio de dos nuevos operadores:

$$f(1) = h(1) + \sum_j^{n/2} [2J_j(1) - K_j(1)] \quad (2.15)$$

donde J_j es el operador de Coulomb y representa la interacción clásica entre los electrones. Este operador da lugar a las integrales de Coulomb.

$$J_{ij} = \langle \psi_i(1)\psi_j(2) | 1/r_{ij} | \psi_i(1)\psi_j(2) \rangle \quad (2.16)$$

Por su parte, K_{ij} recibe el nombre de operador de intercambio y a diferencia del anterior, éste no tiene significado físico, sino que surge de la necesidad de respetar el principio de antisimetría. Las energías a la que da lugar son del tipo:

$$K_{ij} = \langle \psi_i(1)\psi_j(2) | 1/r_{ij} | \psi_i(2)\psi_j(1) \rangle \quad (2.17)$$

La energía electrónica del sistema se obtiene como el valor medio esperado del hamiltoniano electrónico:

$$E_{SCF} = \langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle \quad (2.18)$$

La forma práctica de resolver las ecuaciones HF para un sistema poliatómico consiste en desarrollar los orbitales moleculares como una combinación lineal de funciones base que pueden ser orbitales atómicos o más comúnmente conocido como CLOA (combinación lineal de orbitales atómicos):

$$\psi_j = \sum_{\mu=1}^M \phi_{\mu} c_{\mu j}$$

(2.19)

Las M funciones ϕ_{μ} constituyen el conjunto de base o simplemente la base. Los coeficientes $c_{\mu j}$ se determinan aplicando el principio variacional.

La limitación más grave del método SCF radica en que describe la repulsión electrón-electrón a través de un campo promedio y por lo tanto, desprecia la interacción instantánea que hace que un electrón permanezca siempre alejado de los demás; es decir, su movimiento está correlacionado.

La correlación puede introducirse utilizando funciones monoeléctricas si se construye una función de estado que posea la flexibilidad necesaria para permitir que los electrones puedan permanecer alejados entre sí. Esto significa que se precisa de funciones en regiones del espacio diferentes a las cubiertas por las funciones SCF. Puesto a que estas últimas se refieren a los orbitales ocupados, se puede acceder a otras regiones del espacio si se introducen los orbitales virtuales, es decir, aquellos no ocupados en la función de referencia SCF. Esto se consigue mezclando configuraciones mediante el procedimiento conocido como *interacción de configuraciones* (CI, *Configuration Interaction*).

En términos generales, podemos decir que los métodos más importantes para el estudio de propiedades moleculares se pueden clasificar en: *ab-initio*, semiempíricos y los derivados de DFT. Los cálculos semiempíricos usan un hamiltoniano más simple que el correcto y parámetros cuyos valores se ajustan a datos experimentales o a resultados de métodos *ab-initio*. En cambio, estos últimos utilizan el hamiltoniano molecular correcto sin usar datos experimentales (por ejemplo el método autoconsistente Hartree-Fock). La limitación de los métodos *ab-initio* es que implican un alto costo computacional el cual crece exponencialmente con el número de electrones en el sistema.

El desarrollo de DFT creó una alternativa a estos métodos debido a que el costo computacional es menor obteniéndose resultados satisfactorios. Es por ello que, en los últimos años es el método más utilizado dentro de los métodos mecanocuánticos aplicados a la Química.

Por todo lo comentado en los párrafos precedentes, en esta tesis se utilizó el ya mencionado método DFT para desarrollar los cálculos teóricos, cuyas bases se describen a continuación.

2.2 Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

La metodología asociada a la teoría DFT permite introducir los efectos de correlación electrónica de una forma alternativa a como lo hacen los métodos ab initio convencionales. En esta aproximación, la energía del estado fundamental de un sistema polielectrónico se expresa a partir de la densidad electrónica $\rho(\vec{r})$, en lugar de referirse a la función de onda del sistema Ψ . Los métodos convencionales utilizan la función de onda para hallar la densidad electrónica. En principio, expresar a la energía en función de $\rho(\vec{r})$ supone una gran ventaja, dado que la densidad electrónica es sólo función de tres variables (x, y, z), mientras que la función de onda de un sistema de n -electrones es función de $3n$ variables. Esta teoría está basada en los teoremas de Pierre Hohenberg y Walter Kohn (1964), y el teorema de Walter Kohn y Lu Sham (1965).^{1,2}

La $\rho(\vec{r})$, llamada “función de densidad electrónica” o “función distribución de la densidad electrónica”, es una función tridimensional. Se define $\rho(\vec{r})d\vec{r}$ como la probabilidad de encontrar un electrón en un pequeño elemento de volumen $d\vec{r}$ en un punto del espacio \vec{r} . La normalización requiere que

$$\int \rho(\vec{r})d\vec{r} = n \quad (2.20)$$

donde n es el número total de electrones.

2.2.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

El primer teorema establece que todas las propiedades del sistema en el estado fundamental pueden ser descritas a partir de la densidad electrónica. De esta forma la energía del estado fundamental puede escribirse como un funcional de la densidad electrónica del estado fundamental $\rho_0(x, y, z)$. Como ya dijimos, el problema se simplifica debido a que reemplazamos el problema de buscar la función de onda que depende de $3n$ variables por el de buscar la densidad electrónica que depende únicamente de las tres coordenadas espaciales.

La función de onda electrónica para el estado fundamental, ψ_0 , de una molécula de n electrones es una autofunción del hamiltoniano puramente electrónico (ec. 2.5).

La $v(\vec{r}_i)$ es la función energía potencial de la interacción entre el electrón i localizado en la posición \vec{r} , y los núcleos. Depende de las coordenadas x_i, y_i, z_i de ese electrón y de las coordenadas del núcleo:

$$v(\vec{r}_i) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \quad (2.21)$$

donde $r_{i\alpha}$ es la distancia electrón-núcleo.

Ya que la ecuación de Schrödinger electrónica se resuelve para posiciones fijas de los núcleos, $v(\vec{r}_i)$ es sólo función de x_i, y_i, z_i . En DFT, $v(\vec{r}_i)$ se denomina “potencial externo” que actúa sobre el electrón i , ya que está producido por cargas externas al sistema de electrones.

Una vez especificado el potencial externo $v(\vec{r}_i)$ y el número de electrones, se determinan las funciones de onda electrónicas y las energías permitidas de la molécula como soluciones de la ecuación de Schrödinger electrónica (2.5). Hohenberg y Kohn demostraron que para sistemas con un estado fundamental no degenerado, la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental, $\rho_0(x, y, z)$, determina el potencial externo (excepto en una constante aditiva arbitraria) y el número de electrones. De aquí que ρ_0 fija el hamiltoniano electrónico molecular y por lo tanto la función de onda para el estado fundamental, la energía y otras propiedades moleculares. Así la energía electrónica del estado fundamental E_0 es un funcional de $\rho_0(x, y, z)$ y se expresa como:

$$E_0 = E_v[\rho_0(x, y, z)] \quad (2.22)$$

donde el subíndice “ v ” enfatiza la dependencia de E_0 con el potencial externo $v(\vec{r}_i)$, el cual es diferente para cada molécula. Tomando los valores medios para el estado fundamental en la ecuación (2.3) tenemos:

$$E = \bar{T} + \bar{V}_{Ne} + \bar{V}_{ee} \quad (2.23)$$

Cada uno de estos valores medios es una propiedad determinada por la función de onda electrónica del estado fundamental, la que a su vez está determinada por ρ_0 . Dado que cada una de estas propiedades es un funcional de ρ_0 , podemos expresar la energía electrónica total del sistema de n electrones en términos de la densidad electrónica como:

$$E_0 = E_0[\rho_0] = \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{Ne}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0] \quad (2.24)$$

El $\bar{V}_{Ne}[\rho_0]$ es conocido, ya que:

$$\bar{V}_{Ne}[\rho_0] = \left\langle \Psi_0 \left| \sum_i^N v_i(\vec{r}_i) \right| \Psi_0 \right\rangle = \int \rho_0(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.25)$$

donde $v(\vec{r})$ es la función energía potencial presentada en (2.21). En cambio, los funcionales de la energía cinética y de la repulsión electrónica, $\bar{T}[\rho_0]$ y $\bar{V}_{ee}[\rho_0]$, son desconocidos aunque independientes del potencial externo. Reemplazando en la ecuación (2.29) queda,

$$E_0 = E_v[\rho_0] = \bar{T}[\rho_0] + \int \rho_0(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} + \bar{V}_{ee}[\rho_0] \quad (2.26)$$

Para resolver la ecuación (2.25) fue necesario un segundo teorema, el *teorema variacional de Hohenberg-Kohn*, en el cual se demuestra que para una función densidad de prueba cualquiera $\rho_{prueba}(\vec{r})$ que satisface

$$\int \rho_{prueba}(\vec{r})d\vec{r} = N \quad (2.27)$$

y
$$\rho_{prueba}(\vec{r}) \geq 0 \quad \text{para todo } r, \quad (2.28)$$

se cumple
$$E_0 \leq E_v[\rho_{prueba}(\vec{r})] \quad (2.29)$$

donde E_v es el funcional de la energía en (2.26). Como $E_0 = E_v[\rho_0(\vec{r})]$, la densidad electrónica verdadera en el estado fundamental, $\rho_0(\vec{r})$, minimiza el funcional de la energía $E_v[\rho_{prueba}]$:

$$E_v[\rho_0(\vec{r})] \leq E_v[\rho_{prueba}(\vec{r})] \quad (2.30)$$

Las ecuaciones (2.26) y (2.30) sientan las bases de la Teoría DFT, pero sin determinar aún el funcional desconocido $F_{HK}[\rho_0] \equiv \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0]$.

2.2.2 Ecuaciones de Kohn y Sham (KS)

En 1965 Kohn y Sham idearon un método práctico para hallar la ρ_0 , y a partir de ella, la E_0 .² Aunque en principio el método es exacto, las ecuaciones de KS contienen un funcional desconocido que se debe aproximar. En este método se considera un sistema de referencia ficticio de n electrones no interactuantes (denotado por el subíndice s), afectados por el mismo potencial $v_s(\vec{r}_i)$. Este potencial es tal que hace que la densidad de probabilidad electrónica de este sistema de referencia en su estado fundamental sea igual a la densidad electrónica exacta en el estado fundamental para el sistema molecular que nos interesa:

$$\rho_s(\vec{r}_i) = \rho_0(\vec{r}_i) \quad (2.31)$$

Una vez definida la $\rho_s(\vec{r}_i)$ para el sistema de referencia, el $v_s(\vec{r}_i)$ es determinado según lo demuestra el primer teorema de HK.

Dado que los electrones no interactúan entre sí, el hamiltoniano para el sistema de referencia está dado por la suma de los h_i^{KS} , hamiltonianos de un electrón de Kohn-Sham,

$$H_s = \sum_{i=1}^N h_i^{KS} \quad \text{con} \quad h_i^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(\vec{r}_i) \quad (2.32)$$

Podemos relacionar el sistema no interactuante ficticio de KS con el de la molécula real por medio del siguiente hamiltoniano:

$$H_\lambda = T + \sum_i v_\lambda(\vec{r}_i) + \lambda V_{ee} \quad (2.33)$$

donde el parámetro λ vale cero en el sistema de referencia (sin considerar las repulsiones interelectrónicas) y vale 1 en el caso de la molécula real. El $v_\lambda(\vec{r}_i)$ está definido como el potencial externo que haría la densidad electrónica del estado fundamental del sistema con H_λ igual al de la molécula real en el estado fundamental.

Las funciones de onda $\Psi_{s,0}$ en el estado fundamental del sistema de referencia s están dadas por el producto antisimetrizado (determinante de Slater) de los orbitales-spin de KS de menor energía del sistema de referencia u_i^{KS} , donde la parte espacial $\theta_i^{KS}(\vec{r}_i)$ de cada orbital-spin en una autofunción del operador h_i^{KS} , esto es:

$$\Psi_{s,0} = |u_1 u_2 u_3 \dots u_n| \quad \text{con} \quad u_i^{KS} = \theta_i^{KS}(\vec{r}_i) \sigma_i \quad (2.34)$$

$$h_i^{KS} \theta_i^{KS}(\vec{r}_i) = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS}(\vec{r}_i) \quad (2.35)$$

siendo σ_i una función de spin (α para el up o β para el down) y las ε_i^{KS} son las energías de los orbitales de KS. Para el estado fundamental de un sistema de capa cerrada, los orbitales de KS son ocupados por dos electrones de spin opuesto.

La ecuación (2.13) reformulada por Kohn y Sham, queda:

$$E_v[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r} + \bar{T}_s[\rho_0] + \frac{1}{2} \iint \rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2) / r_{12} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \Delta \bar{T}[\rho_0] + \Delta \bar{V}_{ee}[\rho_0] \quad (2.36)$$

donde
$$\Delta\bar{T}[\rho_0] \equiv \bar{T}[\rho_0] - \bar{T}_s[\rho_0] \quad (2.37)$$

es la diferencia de la energía cinética electrónica media del sistema molecular real y la del sistema de referencia de electrones no-interactuantes en el estado fundamental.

Por otra parte,

$$\Delta\bar{V}_{ee}[\rho_0] \equiv \bar{V}_{ee}[\rho_0] - \frac{1}{2} \iint \rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2) / r_{12} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.38)$$

corresponde a la diferencia entre el funcional exacto correspondiente a la energía de repulsión interelectrónica calculada cuánticamente y el funcional de la repulsión interelectrónica calculada como en el método de Hartree (distribución cuasiclásica de la densidad electrónica).

Si ahora se define el funcional de la energía de correlación e intercambio como

$$E_{xc}(\rho_0) \equiv \Delta\bar{T}[\rho_0] + \Delta\bar{V}_{ee}[\rho_0] \quad (2.39)$$

con las definiciones (2.37), (2.38) y (2.39), la ecuación (2.26) se expresa según:

$$E_0 = E_v[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} + \bar{T}_s[\rho_0] + \frac{1}{2} \iint \rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2) / r_{12} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}(\rho_0) \quad (2.40)$$

Para resolver este sistema es necesario recurrir a un proceso iterativo. Se comienza dando un valor de ρ_0 y se construye el hamiltoniano “ h^{KS1} ” a partir de éste. Una vez resuelto el problema de los autovalores, se tiene un conjunto de funciones monoeléctricas φ_1 y se calcula una nueva ρ_1 diferente de la densidad electrónica inicial. Ahora ρ_1 es usada para construir el hamiltoniano “ h^{KS2} ”, etc. El proceso se repite hasta la convergencia, dando como resultado la densidad electrónica final.

Las principales contribuciones a la energía del estado fundamental están incluidas en los tres primeros términos, los cuales son fáciles de evaluar a partir de ρ_0 . Desafortunadamente la forma exacta de $E_{xc}(\rho_0)$ no se conoce y sólo ha podido ser determinada para unos pocos sistemas simples. La calidad del cálculo DFT está limitada a la aproximación del funcional de correlación e intercambio y ello ha conducido a un gran esfuerzo en desarrollar aproximaciones a este término.

2.2.3 Funcionales de correlación e intercambio

Como se dijo anteriormente, para realizar los cálculos cuánticos se deben encontrar aproximaciones útiles para el funcional de intercambio y correlación.

La idea básica consiste en que, dado que esencialmente el potencial de correlación e intercambio contiene todas las correcciones asociadas a la interacción electrón-electrón (ya que éstas no están presentes en el sistema de electrones independientes de referencia), se puede pensar como que a cada electrón independiente le “acompaña” un agujero o zona donde la presencia de otros electrones está excluida a consecuencia de la interacción electrón-electrón. Esta región del espacio es la llamada agujero de correlación e intercambio. Se puede interpretar como que un electrón situado en r_1 excluiría en mayor o menor medida a los otros electrones que se acerquen dentro de la distancia s . Esta función contiene toda la información sobre el intercambio y la correlación, así como la influencia de la correlación en la energía cinética de los electrones. Mediante modelos aproximados de esta función, se puede obtener una buena estimación de la energía y la densidad electrónica, resolviendo las ecuaciones de Kohn-Sham.

El agujero de correlación e intercambio también se llama agujero de Fermi-Coulomb porque tiene dos contribuciones. Por una parte, el agujero de Fermi, que nos da idea de hasta qué punto el electrón de referencia impide el acercamiento de un electrón del mismo spin. Este hueco se incorpora al realizar los cálculos Hartree-Fock y tiene naturaleza estática, es decir, su forma no varía al cambiar la posición del electrón de referencia, ya que impide que un electrón del mismo spin ocupe el mismo orbital (Principio de Pauli). Por otra parte, el agujero de Coulomb da cuenta de la zona en la que la presencia de un electrón β estaría excluida o favorecida, para un electrón de referencia de espín α situado en r_1 . Este agujero no se contempla a nivel HF (ya que no hay correlación entre los electrones de spin diferente) y tiene naturaleza dinámica, esto es, su forma varía según sea la posición del electrón de referencia. Su integración da cero, de manera que, a la vez que disminuye la probabilidad de encontrar un electrón de spin diferente en la región cercana al de referencia, aumenta la probabilidad de encontrarlo en regiones alejadas.

Para construir funciones modelo del agujero de correlación e intercambio se buscan expresiones que satisfagan las principales propiedades que se conocen de estos huecos.

A continuación se exponen las aproximaciones más relevantes para los funcionales de intercambio y correlación:

2.2.4 Aproximación local de la densidad (LDA)

Es el formalismo más sencillo y consiste en reemplazar la energía de correlación-intercambio en cada punto por la de un gas de electrones homogéneo (ϵ_{xc}), ya que se

supone que la densidad electrónica varía lentamente. La densidad electrónica de un gas de electrones homogéneo es constante en todo el espacio. La expresión de la energía de correlación e intercambio toma la forma:

$$E_{xc} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2.41)$$

donde ε_{xc} es la densidad de energía de intercambio y correlación de un gas uniforme de electrones con densidades de spin $\rho_{\alpha}(\vec{r})$ y $\rho_{\beta}(\vec{r})$ iguales a los valores atómicos o moleculares locales. Para sistemas de capa abierta, las densidades $\rho_{\alpha}(\vec{r})$ y $\rho_{\beta}(\vec{r})$ no coinciden, por lo que es necesario minimizarlas por separado, y en este caso la aproximación pasa a denominarse aproximación local de la densidad de spin (LSDA).

En esta aproximación, la energía de intercambio y correlación es un funcional que depende únicamente de la densidad. Habitualmente se divide en los términos de intercambio $\varepsilon_x^{\text{LDA}}[\rho]$ y de correlación $\varepsilon_c^{\text{LDA}}[\rho]$. El intercambio actúa solamente entre electrones del mismo spin, mientras que la correlación describe las interacciones entre todos los electrones. La parte de intercambio se describe mediante el modelo de un gas uniforme de electrones, con densidad homogénea y constante. Slater,³ propuso una ecuación para obtener la energía de intercambio a partir de este modelo. Para la parte de correlación, Vosko, Wilk y Nusair,⁴ desarrollaron una expresión analítica a partir de la interpolación de una serie de valores de energías de correlación obtenidas con cálculos Quantum Monte Carlo.

Los resultados obtenidos con este funcional son, en general, sorprendentemente buenos, teniendo en cuenta que la representación del hueco de intercambio-correlación a la que se llega es cualitativamente pobre. Se consiguen buenas geometrías, buenas frecuencias vibracionales y densidades de carga razonables, excepto en las regiones cercanas al núcleo. Las energías de enlace obtenidas no son tan precisas y tienden a sobreestimarse en un 30% aproximadamente.

2.2.5 Aproximación de gradiente generalizado (GGA)

En la aproximación LDA los efectos de intercambio-correlación son locales, es decir, dependen sólo del valor de la densidad en cada punto. El siguiente paso para mejorar la descripción de la energía de correlación es añadir los efectos del gradiente de la densidad. En estos métodos conocidos como GGA (*Generalized Gradient Approximation*), se tiene en cuenta tanto la densidad como la variación de la densidad alrededor de cada punto y por lo

tanto se trata de una corrección semilocal. El potencial de intercambio-correlación incluye ahora una componente con el gradiente de la densidad:

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(\vec{r})} - \nabla \cdot \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial (\nabla \rho(\vec{r}))} \quad (2.42)$$

La introducción de los efectos de gradiente conduce a una mejora en las geometrías calculadas, las frecuencias y las densidades de carga, en comparación con la aproximación LDA. No obstante, el principal argumento a favor del método GGA es la mejora en las energías de enlaces obtenidas.

Algunos de los funcionales GGA más empleados son: Perdew-Wang 86 (PW86),^{5,6} Becke-Perdew (BP),⁷ Lee-Yang-Parr (LYP),⁸ Perdew-Wang 91 (PW91),^{9,10} Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)¹¹ y Revised Perdew-Burke-Ernzerhof (RPBE).¹²

La mayoría de los funcionales contienen algún parámetro ajustado de forma que se reproduzcan las energías de una serie de átomos. El funcional PW91 es el único puramente *ab-initio*, ya que fue construido utilizando datos del gas uniforme de electrones y condiciones exactas. El funcional PBE corrige algunos defectos del anterior, pero las energías resultantes son prácticamente las mismas. El funcional RPBE modifica la parte local de intercambio del funcional PBE, y conduce, por ejemplo, a una mejora en las energías de adsorción de átomos y moléculas sobre superficies de metales de transición.

2.2.6 Funcionales Híbridos

Usualmente, las contribuciones de intercambio son significativamente más grandes en valores absolutos que los correspondientes efectos de correlación. Por tanto, una expresión exacta para el funcional de intercambio, es un prerequisite a cumplir para poder obtener resultados significativos con la teoría del funcional de la densidad.

Los métodos híbridos introducen el intercambio exacto (HF) en las expresiones de la energía de correlación e intercambio. Le expresión de la energía queda como:

$$E_{xc} = E_x^{exacta} + E_c^{KS} \quad (2.43)$$

Esta estrategia se justifica mediante la fórmula de conexión adiabática:

$$E_{xc} = \int_0^1 U_{xc}^\lambda d\lambda \quad (2.44)$$

donde λ es un parámetro de acoplamiento que introduce progresivamente la repulsión Coulómbica de los electrones $\frac{1}{r_{12}}$. U_{xc} es la energía potencial de intercambio y correlación para todos los acoplamientos intermedios; la energía cinética se genera mediante la integración sobre λ , resultando así la energía total de intercambio y correlación E_{xc} . $\lambda=0$ corresponde a un sistema sin interacciones electrón-electrón (sistema modelo). Como éste corresponde a las contribuciones de intercambio del determinante de Slater (HF convencional), entonces $E_{xc}^{\lambda=0}$ está compuesto sólo de intercambio, no tiene correlación. Recordemos que el $E_{xc}^{\lambda=0}$ puede ser computado exactamente una vez conocidos los orbitales de KS.

Por otro lado, $\lambda=1$ corresponde a un sistema en que los electrones interactúan a través de un potencial coulómbico. Esta energía de correlación e intercambio del sistema interactuante no se conoce, pero se puede aproximar mediante algún funcional E_{xc} .

De esta manera, λ conecta de manera continua el sistema modelo sin interacciones electrón-electrón con el real; entonces, la verdadera energía de correlación e intercambio está dada por la ecuación anterior conociendo el valor exacto para $\lambda=0$ y teniendo una buena aproximación para $\lambda=1$. Para evaluar exactamente esta integral necesitaríamos U_{xc}^{λ} para valores intermedios de λ , pero esta información no está disponible y tenemos que encontrar una aproximación para esta integral. Alternativamente podemos analizar esta integral desde diferentes puntos de vista.

Una aproximación simple para resolver la integral es asumir que U_{xc}^{λ} es una función lineal con λ . Esto es,

$$E_{xc} \cong \frac{U_{xc}^0 + U_{xc}^1}{2} \quad (2.45)$$

donde U_{xc}^0 y U_{xc}^1 son las energías potenciales de intercambio y correlación del sistema no interactuante y el sistema original (interactuante) respectivamente. U_{xc}^0 es simplemente la energía que sólo tiene intercambio, es decir la que se deduce del determinante de Slater de los orbitales convergidos de KS, que puede evaluarse exactamente. El término U_{xc}^1 podemos calcularlo aproximadamente por LSDA.

De esta manera, se llega a una primera aproximación de la energía de correlación e intercambio que utiliza el intercambio exacto para la teoría de KS y la aproximación local de la densidad LSDA de manera híbrida.

El funcional híbrido más popular es el llamado B3LYP (el 3 indica un funcional de tres parámetros), el cual es una combinación de los siguientes funcionales: intercambio

exacto tipo Hartree Fock, intercambio local (LSDA) con corrección de gradiente (GGA) para términos de intercambio y correlación^{13,14} (B88) y correlación con corrección de gradiente (LYP). Además, como LYP no tiene una separación sencilla de la componente local de la funcional de correlación,¹⁵ se utiliza la expresión de correlación local VWN.^{16,17} De esta manera la expresión general para el funcional híbrido B3LYP queda como:

$$E_{xc}^{B3LYP} \cong (1-a_0)E_x^{LSDA} + a_0E_x^{HF} + a_xE_x^{B88} + a_cE_c^{LYP} + (1-a_c)E_c^{VWN} \quad (2.46)$$

Donde $a_0 = 0.2$, $a_x = 0.72$ y $a_c = 0.81$. Estos parámetros se eligieron de forma que se obtuviera un buen ajuste de las energías de disociación molecular experimentales.

Este funcional se ha aplicado a una amplia variedad de cálculos de distintas propiedades moleculares y tiene un muy buen cociente precisión/costo computacional respecto de los métodos *ab-initio*. B3LYP reproduce muy bien geometrías y energías de enlace de moléculas al mismo nivel que el método de perturbaciones de segundo orden (MP2),¹⁸ insumiendo mucho menos tiempo de cálculo.

2.3 Tipo de Funciones Base

Los métodos mecano-cuánticos moleculares comienzan el cálculo con la elección de las funciones de base χ_r , que se usan para expresar los orbitales moleculares ϕ_i como $\phi_i = \sum_i c_{ri} \chi_r$. El uso de una base adecuada es un requisito esencial para el éxito del cálculo.

Las funciones más utilizadas para representar los OM son las funciones de Slater STO (*Slater Type-Orbitals*) y las Gaussianas GTF (*Gaussian Type-Functions*). Tienen la forma general $\phi \approx e^{-\zeta r}$ y $g \approx e^{-\alpha r^2}$, respectivamente. A valores grandes de r , la GTF decae mucho más rápidamente (**Figura 2.1**). Obviamente, como el nombre lo sugiere, el programa GAUSSIAN 03 con el que se trabajó en la primera parte de la tesis, usa funciones GTF.

En principio, para el cálculo de la función de onda electrónica se prefiere el uso de las STO. Con ellas se describen mejor los orbitales moleculares. Además, se necesita menor número de STO que de GTF para representar correctamente un orbital molecular. Sin embargo, matemáticamente es más fácil trabajar con las GTF que con las STO, ya que el producto de dos GTF da otra GTF, lo cual se traduce en un menor tiempo de cálculo.

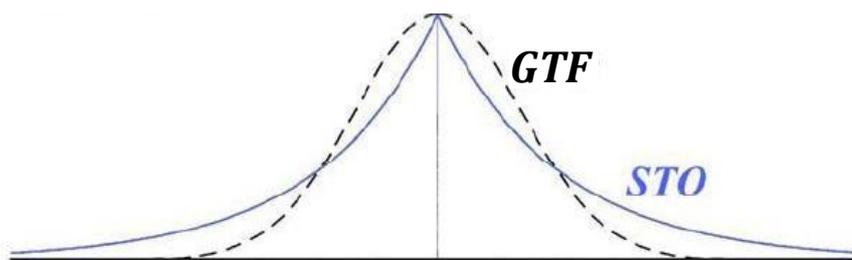


Figura 2.1: Análisis comparativo de gráficos pertenecientes a funciones Gaussianas (GTF) y de Slater (STO)

En lugar de utilizar funciones Gaussianas individuales (que no describen bien un orbital), se usan combinaciones lineales de Gaussianas:

$$\chi_r = \sum d_{ur} g_u \quad (2.47)$$

donde las g_u son las funciones GTF. Los coeficientes de contracción d se mantienen fijos en el cálculo SCF. A las χ_r se las denomina Funciones Gaussianas Contraídas (CGTF, *contracted gaussian type-functions*) y a las g_u Funciones Primitivas.

2.3.1 Funciones Gaussianas de Pople

Hay una gran variedad de bases que utilizan GTFs. Las más usadas de todas ellas, en particular cuando se emplea el código GAUSSIAN, son las llamadas “Funciones de Pople”. A continuación describimos algunas de ellas.

Funciones 3-21G: en este tipo de notación se separa la parte de “core” de la parte de valencia. Las capas internas están representadas por una simple CGTF que es una combinación lineal de tres (3) primitivas. Cada orbital de valencia se representa por una combinación lineal de dos CGTFs: una que es una combinación lineal de dos (2) Gaussianas primitivas y una (1) simple (más difusa).

Funciones 6-31G: las capas internas están representadas por una simple CGTF que es una combinación lineal de seis (6) primitivas. Para cada orbital de valencia hay dos funciones de base: una que es una combinación lineal de tres (3) Gaussianas primitivas y una (1) simple (más difusa).

Funciones de polarización: al agregar las funciones de polarización se permite que las formas de los orbitales atómicos puedan variar, desplazando la densidad de carga desde la

región cercana al núcleo a regiones más alejadas donde se forman enlaces con otros átomos. Estas funciones tienen el número cuántico angular mayor que la base original. Por ejemplo, la base 6-31G** indica que a la base original se le agrega un conjunto de funciones d para elementos del primer y segundo período, y un conjunto de funciones p para el H. Escribir 6-31G** es equivalente a 6-31G(d,p).

Funciones Difusas: las funciones difusas son normalmente necesarias para el cálculo de propiedades de aniones, compuestos que tienen pares de electrones libres y dímeros enlazados por puente hidrógeno, ya que éstos tienen la densidad electrónica muy distante del núcleo. Las funciones de base son frecuentemente desarrolladas en sistemas atómicos neutros. Cuando son utilizadas en sistemas aniónicos, la nube electrónica de esos sistemas presenta una tendencia a la expansión, además de que la descripción del comportamiento de este electrón adicional no fue tomada en cuenta en la obtención del conjunto de bases atómicas. Conociendo la facilidad con que la distribución electrónica se expande y que está directamente relacionada al conjunto de bases utilizado, se puede verificar que el conjunto de bases original debe ser aumentado en la región de valencia, o sea, deben ser incluidas funciones de base del mismo tipo de las funciones ya existentes, pero con exponentes que describan mejor la región de valencia. Son funciones con el mismo número cuántico angular pero más difusas, es decir con exponentes más pequeños. En cuanto a la notación, el agregado de una función difusa se identifica con el signo "+". Por ejemplo, una base del tipo 6-31++G**, indica que se ha adicionado a la base 6-31G original, un conjunto de funciones difusas p para los elementos del primer y segundo período, y un conjunto de difusas s para el H (además de las de polarización ya indicadas).

2.4 Bases de potencial efectivo de core (ECP)

Son bases utilizadas para los átomos más allá de la tercera fila de la tabla periódica. Estos átomos grandes tienen una gran cantidad de electrones de *core* que en general no son importantes desde el punto de vista de su función en la formación de un enlace químico. Por otra parte, estas bases tienen en cuenta efectos relativistas. Se usan potenciales efectivos de *core* o pseudopotenciales para representar los electrones internos tratándose explícitamente los electrones de valencia. Una base de este tipo es la LANL2DZ¹⁹ (la base de "Los Alamos") que en este trabajo se utilizó para el átomo de Au.

2.5 Error de Superposición de Base

El error de superposición de bases (*BSSE*, *Basis Set Superposition Error*) siempre se pone de manifiesto en el cálculo de interacciones intermoleculares con bases finitas.

Supongamos que dos “monómeros” se unen para formar un “dímero” y deseamos calcular la energía de interacción. Se podría esperar que esta energía corresponda a la diferencia de la energía total de la supermolécula “dímero”, E , menos la energía de los monómeros a distancia infinita, $2E_i$. Sin embargo, la energía calculada de esta manera sobreestimaré el valor real debido a que en el dímero, las funciones de base de un monómero son utilizadas por el monómero contrario para describir mejor su distribución electrónica, produciendo un efecto de pseudoextensión de base en el dímero.

El error de superposición de base consiste en que cada uno de los fragmentos de la supermolécula (para obtener E , la energía total del dímero formado), puede usar parte de las funciones de base del otro fragmento mejorando así su propia descripción. Sin embargo, al calcular cada una de las partes del agregado por separado, estas funciones adicionales no existen de manera que el término E se sobreestabiliza artificialmente con respecto a la suma de los E_i , con lo que la energía de interacción obtenida sin corregir este error es mayor de la que verdaderamente debería ser.

Está claro que cuanto más pobre sea la base más importante será este efecto, debido a que la distribución electrónica del monómero en cuestión buscará mayor flexibilidad y empleará las funciones de base del otro monómero. También será importante cuando en la función de onda se introduzcan efectos de correlación electrónica dado que los electrones tenderán a relajar su repulsión alojando densidad de carga en los orbitales atómicos del monómero adyacente.

La forma más usual de corregir este efecto es utilizar el método *counterpoise* (CP) de Boys y Bernardi,²⁰ desarrollado para dimerizaciones atómicas o de monómeros rígidos. Éste se basa en calcular la energía de un monómero en presencia de las funciones de base de todo el dímero y luego restarle la energía del monómero calculada sólo con sus funciones de base. Luego se repite este cálculo para el segundo monómero. Esto permite cuantificar la estabilización artificial en el dímero.

Para un dímero A - B la energía de interacción no corregida por el *BSSE* viene dada por la ecuación (2.48). En las energías, el subíndice indica geometría, el superíndice las funciones de base usadas y entre paréntesis el sistema objeto del cálculo.

$$E_{\text{int}} = E_{AB}^{AB}(AB) - E_A^A(A) - E_B^B(B) \quad (2.48)$$

El error de superposición de base viene dado por la siguiente ecuación:

$$BSSE = E_{AB}^{AB}(A) - E_{AB}^A(A) + E_{AB}^{AB}(B) - E_{AB}^B(B) \quad (2.49)$$

Finalmente, la energía corregida por el *BSSE* es:

$$E_{\text{int}}^{CP} = E_{\text{int}} - BSSE \quad (2.50)$$

Esta manera se considera una buena aproximación para obtener la energía de interacción exacta, aunque a veces tiende a sobre corregir este error. Por otro lado, esta corrección implica realizar una serie de cálculos adicionales (por lo menos tantos como fragmentos diferentes haya) y tiene un comportamiento difícil de prever, ya que por una parte depende del tamaño y calidad de la base que se emplee, pero por otro lado también de la distancia y de la orientación de los fragmentos.

2.6 Análisis Poblacional de Mulliken

El método de análisis de población electrónica más popular es sin duda el de Mulliken.²¹ Esta aproximación asigna la población electrónica de un orbital molecular dado a los átomos que forman la molécula. La población se divide en una parte neta para cada átomo y una de solapamiento, siendo esta última repartida equitativamente entre los átomos que se solapan. El análisis de Mulliken depende mucho de la base empleada y en modelos de clusters para modelar superficies suele proporcionar cargas netas un tanto elevadas en particular en los átomos de la región central.

Existen alternativas a las poblaciones de Mulliken, que permiten calcular las cargas atómicas de una forma más rigurosa. Entre ellas se pueden destacar el Método NBO (*Natural Bond Orbital*)²² y el análisis topológico de la densidad electrónica (*Electron Localization Function*, ELF).²³

2.7 Método NBO (Natural Bond Orbital)

El concepto de la deslocalización de electrones π ha sido utilizado durante mucho tiempo para interpretar la estructura molecular, estabilidad, propiedades magnéticas y reactividad química de las moléculas π -conjugadas. Adicionalmente, la localización electrónica resulta esencial para la química descriptiva ya que el químico necesita conocer dónde se encuentran los grupos locales de electrones tales como los electrones de core y de valencia, pares libres y de enlace, electrones desapareados y subsistemas de electrones π . Ante esta necesidad, dentro de la Química Cuántica se han propuesto multitud de herramientas auxiliares para localizar los pares electrónicos y, de este modo, explicar la naturaleza del enlace químico tendiendo un puente entre la rigurosa pero abstracta función de onda y los conceptos químicos clásicos derivados de la Teoría de

Lewis y del Modelo de Repulsión de Pares (VSEPR, *Valence Shell Electron Pair Repulsion*). Además, no hay que perder de vista que la localización/deslocalización electrónica juega un papel fundamental en el análisis de la fluctuación electrónica y en los efectos de la correlación electrónica, lo que convierte este concepto en una clave del desarrollo de nuevos funcionales de la densidad.

El hecho de que la localización/deslocalización electrónica no sea un observable físico hace que no exista una definición aceptada de manera general para esta propiedad, aunque sí se han desarrollado varios intentos desde la Química Cuántica para tratar de darle base teórica. Dentro de la Teoría de Orbitales Moleculares (TOM), se han empleado técnicas de localización de orbitales moleculares para determinar las regiones del espacio molecular en el que se disponen los pares electrónicos. Los orbitales localizados resultantes no son más que una transformación unitaria de los orbitales moleculares que no modifica la densidad electrónica ni la energía total.

La técnica preferida para la localización electrónica de orbitales moleculares es el método NBO desarrollada por Weinhold y col.²⁴⁻²⁷

Esta aproximación no se basa en una transformación unitaria de los orbitales moleculares ocupados, sino en una mezcla de los espacios de orbitales ocupados y virtuales que localizan los enlaces y los pares libres como unidades básicas de la estructura molecular. El análisis NBO ofrece un modo de cuantificar las energías de deslocalización y aromaticidad a través de las energías de interacción de segundo orden. Pero, a pesar de ser una técnica poderosa para el estudio de la hibridización y del enlace molecular, esta metodología tiene el inconveniente de que la función de onda derivada de los NBO con los mayores números de ocupación, da una energía significativamente menor a la de la función de onda construida a partir de los orbitales moleculares originales.

De acuerdo con la simple imagen de los enlaces,²⁸ cada σ_{AB} enlazante puede escribirse en términos de dos orbitales híbridos de valencia (NHOs, *Natural Hybrid Orbitals*) h_A y h_B dirigidos hacia los átomos A y B , con los correspondientes coeficientes de polarización c_A y c_B ,

$$\sigma_{AB} = c_A h_A + c_B h_B \quad (2.51)$$

que varían gradualmente desde el límite covalente ($c_A = c_B$) hasta el iónico ($c_A \gg c_B$).

Cada NBO enlazante debe estar a su vez apareado con el correspondiente NBO antienlazante:

$$\sigma_{AB}^* = c_B h_A - c_A h_B \quad (2.52)$$

para completar el espacio de valencia.

donde F es el operador de Fock y ε_{σ^*} y ε_{σ} son las energías orbitales NBO.

2.8 Densidad de spin

Las densidades de spin (SD, *Spin Density*) aparecen en general en el caso de sistemas o moléculas con electrones desapareados. Estos sistemas se denominan de capa abierta (*open shell*).

Los valores de densidad de spin, nos indican cuál es la probabilidad de encontrar al electrón desapareado (o a los electrones desapareados) en los distintos átomos de la molécula, y por lo tanto caracterizar las zonas más reactivas. En realidad, la expresión “densidad de spin” no es correcta porque no se trata en realidad de una “densidad”. Sin embargo, como está tan extendido su uso lo emplearemos en este trabajo.

En los sistemas de capa abierta los orbitales con spin α y β no son idénticos y el análisis poblacional puede realizarse en forma separada para ambas densidades. La diferencia entre las cargas nos da la densidad de spin (SD) la cual para un átomo x se define de la forma:

$$SD_x = q(\alpha)_x - q(\beta)_x \quad (2.55)$$

En este trabajo de tesis fue realizado dicho análisis utilizando las cargas calculadas con el método NBO.

2.9 Frecuencias de Vibración

Entre el gran número de métodos analíticos utilizados en Ciencia de Superficies, las espectroscopías vibracionales son de uso común en Catálisis Heterogénea.^{29,30} Dentro de este grupo podemos destacar las espectroscopías Infrarroja y HREELS (*High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy*). El análisis de espectros vibracionales proporciona una información muy valiosa sobre la estructura del adsorbato, los modos de enlace y el sitio de adsorción preferido.³¹ No obstante, a pesar de la utilidad indudable de estas técnicas, la complejidad que presentan algunos espectros experimentales hace que la asignación de los modos vibracionales del adsorbato sea un auténtico reto. La determinación de frecuencias vibracionales mediante métodos computacionales *ab-initio* se está revelando como una técnica de importancia creciente en diversas áreas de la química. La ventaja de estos estudios radica en el hecho de que permiten obtener todas las frecuencias y sus intensidades relativas desde primeros principios.

El cálculo de las frecuencias de vibración se realiza habitualmente bajo la aproximación armónica, y el método principal consiste en obtener la matriz de constantes de fuerza para posteriormente diagonalizarla. Al igual que para la obtención de las fuerzas en los átomos, la matriz de constantes de fuerza se puede obtener mediante dos metodologías. Una analítica, donde se calculan las segundas derivadas de las energías del estado fundamental respecto a los desplazamientos de los átomos (matriz Hessiana); la otra, numérica, mediante una técnica de diferencias finitas, que consiste en desplazar los átomos de sus posiciones de equilibrio y calcular las fuerzas en cada desplazamiento.

Aunque parezca obvio, es necesario recalcar que el análisis vibracional es válido únicamente cuando las derivadas de la energía respecto al desplazamiento de los átomos son iguales a cero (dentro del criterio de convergencia escogido). La geometría utilizada en dicho análisis vibracional debe haber sido optimizada al mismo nivel de teoría y con la misma base usada para generar las segundas derivadas. El análisis será válido en el mínimo de energía, estados de transición y puntos de ensilladura de orden más elevado, pero no en otras geometrías. El cálculo de las frecuencias vibracionales permite clasificar un punto estacionario encontrado en una superficie de energía potencial por un método de optimización de geometría, como mínimo local (todas las frecuencias de vibración reales) o como punto de ensilladura de n -ésimo orden (n frecuencias imaginarias).³²

2.11 Métodos para modelar superficies: Modelo de Clusters

Habitualmente se utilizan dos aproximaciones para representar la estructura electrónica y otras propiedades de las superficies: el **modelo de clusters** y el **modelo periódico**. En el primero, se representa un fragmento de la superficie mediante un número finito de átomos, es decir, como si fuera una “gran molécula”. En el segundo, se considera la superficie como una lámina de un determinado grosor y periodicidad bidimensional, que se suele denominar con el término inglés *slab* (“lámina”).

El modelo de clusters se basa en la hipótesis de que algunas propiedades tienen un marcado carácter local y, por lo tanto, se pueden determinar con un reducido número de átomos de la superficie.^{33,34}

El objetivo de este modelo es representar la superficie sólida mediante un número finito de átomos, tal que puedan describir el sitio activo y ser tratados como una gran molécula. Con ello, se consigue estudiar no sólo las propiedades del estado fundamental, como es habitual en los métodos periódicos, sino también procesos relacionados con estados excitados.

Las superficies reales distan mucho de ser perfectas, ya que contienen una gran cantidad de irregularidades (escalones, bordes, terrazas, defectos puntuales, entre otras). Para estas situaciones parece más apropiado el uso del modelo de *clusters* más que el modelo periódico, ya que para este último se requerirían celdas extremadamente grandes, lo que implicaría un elevado costo computacional.

Por otra parte, hay que tener presente que se utiliza un grupo finito de átomos para representar todo el sólido, y que un buen modelo debería contener de alguna manera la influencia del resto de los átomos no incluidos. Si ésta no se contemplara, el método conduciría con seguridad a resultados erróneos debido a los llamados *efectos de borde*. Las técnicas utilizadas para incluir los efectos del sólido en la estructura electrónica del modelo de *clusters* se conoce como técnicas de incrustación ("*embedding*"). Como las interacciones entre los átomos de un sólido dependen directamente de su naturaleza, la forma de diseñar dichos modelos y su *embedding* varía de acuerdo con el tipo de sólido a estudiar, ya sea covalente, iónico o metálico. En un sistema covalente, se utilizan hidrógenos para saturar aquellos átomos ubicados en el borde del mismo, en un sistema iónico, se rodea al *cluster* con cargas puntuales, y en uno metálico se utiliza una mejor base para describir los átomos centrales que los que se encuentran en la parte externa del sistema. Sin embargo, éste último caso presenta ciertas limitaciones, puesto que la densidad electrónica que ostenta es caracterizada por su gran deslocalización, y esto sólo puede lograrse a un cierto tamaño de partícula.

Para terminar con la descripción de este modelo, a continuación se enumeran una serie de ventajas y desventajas del mismo, en vistas de generar una mayor comprensión del mismo a la hora de estudiar determinados sistemas, a saber:

Como ventajas de este modelo, podemos destacar:

- Su gran efectividad al obtener propiedades locales.³⁵
- Su tamaño limitado permite aplicar todos los métodos de la química cuántica, ya sean basados en la función de onda, como los basados en la densidad electrónica. Esto permite evaluar la exactitud de los funcionales de intercambio-correlación actuales,³⁶ explorar los efectos de la correlación electrónica^{37,38} y estudiar estados excitados de adsorbatos.³⁹
- Al tratarse de un sistema aislado, no se pueden producir interacciones ficticias, como sucede con los sistemas periódicos.

Por otra parte, las limitaciones más importantes son:

- El tamaño del cluster está en general dentro de la escala nanoscópica, donde cada átomo cuenta.

- Si se estudia un sistema de capas cerradas, éste puede condicionar la estructura del cluster, a fin de que el número de electrones a describir sea par.
- Sólo permite calcular con precisión propiedades de carácter local, como geometrías de adsorción o frecuencias de vibración de moléculas adsorbidas. Las propiedades con carácter no-local pueden no converger con el tamaño.⁴⁰⁻⁴²

Conceptos sobre métodos periódicos

La importancia de los métodos periódicos reside en que aplicando las condiciones de periodicidad se simplifica notablemente el problema mecanocuántico de estructuras con unidades que se replican. Si se considera que los sólidos cristalinos se extienden hasta el infinito, en la resolución de la ecuación de Schrödinger sólo intervienen los átomos de la celda unidad (porción mínima de sólido cuya repetición en el espacio genera todo el cristal), bajo la condición de que la función de onda que describe una celda ubicada en un determinado punto no se vea afectada por la traslación de la misma a un punto equivalente.

Como se verá luego, el costo matemático de tal propiedad de simetría será la incorporación de un número cuántico extra relativo al vector de onda de los electrones.

2.12 Estructuras cristalinas

Los sólidos cristalinos tienen la propiedad que sus átomos adoptan una estructura perfectamente ordenada y periódica. Este ordenamiento y periodicidad son la clave para poder describirlos de manera sencilla, centrando el estudio en una porción del sistema, conocida como **celda unidad**, la cual repetida traslacionalmente en el espacio reproduce la totalidad del sólido. Asimismo son la base para establecer modelos adecuados para estudiar las propiedades del interior del sólido o *bulk*. Esta celda contiene una serie de átomos denominados *base atómica*. El arreglo o patrón periódico se llama *red cristalina* o *red de Bravais*, y viene definida por los tres vectores ortogonales \vec{a}_i de la celda unidad, sobre los que se aplica el operador de traslación \hat{T} de la siguiente forma:

$$\hat{T} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad (2.56)$$

De esta manera, cualquier punto dentro de la celda unidad se puede ver replicada a base de traslaciones (con n_i entero) sobre los vectores \vec{a}_i de la celda. La combinación de la base atómica, cuya posición es la que tiene que ser replicada traslacionalmente en el

espacio, con la red cristalina, definida por los vectores de celda de la red de Bravais, forma lo que se llama *estructura cristalina* (**Figura 2.3**).

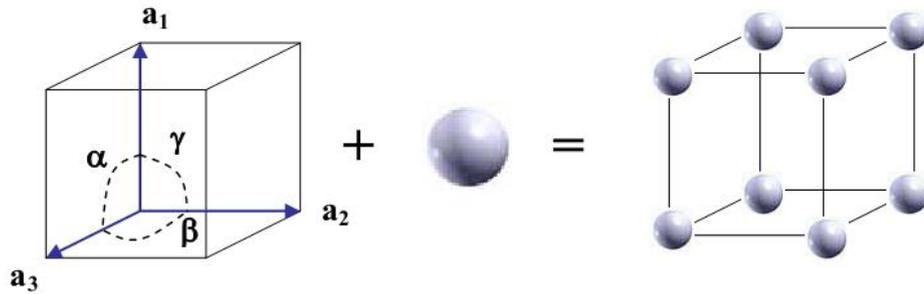


Figura 2.3. Concepto de estructura cristalina.

2.13 El espacio recíproco

Se denomina así a un espacio alternativo al espacio real de la red de Bravais, que resulta muy útil para el estudio de sólidos, experimentalmente al utilizar las técnicas de difracción y teóricamente para describir los estados electrónicos no localizados. Este espacio se construye considerando traslaciones de una unitaria definida por sus vectores de celda b , quienes están relacionados con los vectores a de la celda real (**Figura 2.4**) de la siguiente manera:

$$\vec{b}_i = 2\pi \frac{\vec{a}_j \times \vec{a}_k}{\vec{a}_i \cdot (\vec{a}_j \times \vec{a}_k)} \quad \forall_{i,j,k} \in \{1,2,3\} \quad (2.5)$$

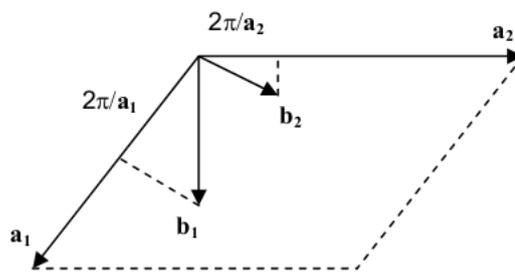


Figura 2.4. Vectores unitarios de la red recíproca.

En el espacio directo se suele emplear la llamada celda de Wigner Seitz (WS), que es un poliedro definido por los planos perpendiculares a los vectores a_i . Su homóloga en el espacio recíproco se denomina 1^{era} zona de Brillouin (ZB). En la **Figura 2.5** se ejemplifican

dichas celdas correspondientes a una estructura FCC. Cabe destacar los puntos de alta simetría dentro de la 1^{era} ZB.

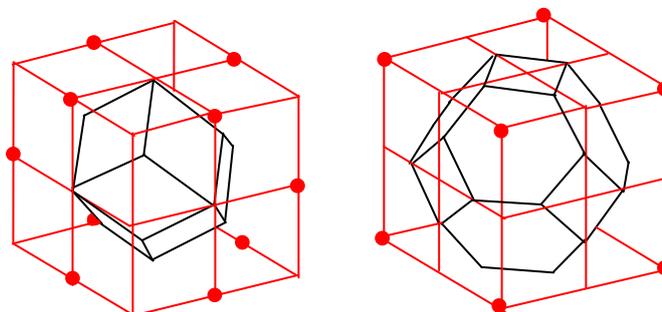


Figura 2.5. Celda Wigner Sietz en el espacio directo (izq.) y 1^{ra} Zona de Brillouin (der.) para una red FCC.

2.14 El Teorema de Bloch

Para describir el problema mecanocuántico de un electrón dentro de una celda unidad de un sólido se necesita tener una función de onda que represente el estado del electrón en la celda, y que además cumpla con las condiciones periódicas de dicha celda. Así, si trasladamos un punto r a un punto equivalente $r + R$ de una celda replicada, al aplicar el operador de traslación \hat{T} tendríamos la misma expresión de la función de onda, salvo por un posible cambio de fase:

$$\hat{T}\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + \vec{R}) = \psi(\vec{r}); \quad R = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \quad (2.58)$$

El causante de esta periodicidad de la función de onda es el potencial de los núcleos, $V(\vec{r})$, el cual también es periódico. Sin entrar todavía en los aspectos propios de dicha función de onda, observemos aquí que visto como potencial externo del sistema de electrones, $V(\vec{r})$, éste determina la densidad electrónica dentro de la celda unidad y, en general, de toda la estructura electrónica (como se explicó con los teoremas de Hohenberg y Kohn ¹).

Se puede demostrar que el operador de traslación \hat{T} conmuta con el Hamiltoniano electrónico. Por lo tanto, las funciones de onda pueden ser funciones propias (*eigenfunctions*) de los dos operadores.

El teorema de Bloch postula que en un sistema periódico cada función de onda electrónica se puede expresar como un producto de dos funciones, una que es una onda plana y la otra que es una función con la periodicidad intrínseca de la celda:

$$\psi_i(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_i(\vec{r}) \quad (2.59)$$

Aplicando las llamadas condiciones de Born-Von Karman,

$$\psi_i(\vec{r}) = \psi_i(\vec{r} + \vec{a}_1) = \psi_i(\vec{r} + \vec{a}_2) = \psi_i(\vec{r} + \vec{a}_3) \quad (2.60)$$

resulta que los valores permitidos del vector de onda k forman una red de $N_1 \times N_2 \times N_3$ nodos (N_i = número de sitios en la dirección a_i) equiespaciados dentro de la 1^{ra} Zona de Brillouin de manera tal que a cada nodo le corresponde un volumen $(\Delta k)^3 = (2\pi/N_1 a_1) \cdot (2\pi/N_2 a_2) \cdot (2\pi/N_3 a_3)$.

2.15 Ondas planas

La función $u_i(\vec{r})$ a su vez puede expandirse utilizando un conjunto de funciones base localizadas en los átomos, por ejemplo una base Gaussiana. Una alternativa al uso de una base atómica localizada para expandir los orbitales cristalinos es un conjunto de ondas planas. En efecto dicha función puede escribirse como una combinación lineal de ondas planas, pero cuyos vectores de onda G son recíprocos a los vectores de la red directa:

$$u_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{i,\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad \vec{G} = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3 \quad (2.61)$$

Combinando las ecuaciones (2.58) y (2.59), obtenemos una expresión donde la función de onda se escribe como una suma de ondas planas:

$$\psi_{i,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{i,\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}}; \quad \sum_{\vec{G}} |c_{i,\vec{k}+\vec{G}}|^2 = 1 \quad (2.62)$$

De esta manera, vemos la utilidad de representar las funciones de onda del sistema real como una suma de ondas planas del espacio recíproco. Cada onda plana viene caracterizada por una energía cinética concreta $\hbar^2 / 2m |\vec{k} + \vec{G}|^2$. Los coeficientes de expansión $c_{i,\vec{k}+\vec{G}}$ se aproximan a cero para valores altos de energía cinética. Esto sugiere

que el número de ondas planas en la expansión (2.61) puede ser truncado, incluyendo sólo aquellas por debajo de una cierta cota superior de energía. Este procedimiento permite obtener una base finita, y por tanto, manejable computacionalmente. Es usual aumentar la base hasta conseguir convergencia en un observable sensible, como es la energía total de la celda.

2.16 El problema de KS en ondas planas.

Usando la expansión de la ecuación (2.62) en las ecuaciones de KS (2.32), se tiene:

$$\sum_{G'} \left[\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}'|^2 + v_S(\vec{G} - \vec{G}') \right] c_{i, \vec{k} + \vec{G}'} = \varepsilon_{i, \vec{k}} c_{i, \vec{k} + \vec{G}} \quad (2.63)$$

$$v_S(\vec{G} - \vec{G}') = v(\vec{G} - \vec{G}') + v_H(\vec{G} - \vec{G}') + v_{XC}(\vec{G} - \vec{G}')$$

donde $v(G-G')$, etc, son las transformadas de Fourier de los potenciales respectivos.

A partir de una cierta densidad electrónica $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$, este problema se resuelve separadamente para cada punto k de la 1^{era} ZB, generando un conjunto de estados monoeléctricos, de los cuales en el estado fundamental del sistema se ocupan los de más baja energía, siguiendo el principio de exclusión de Pauli. Con los correspondientes coeficientes $c_{i, \vec{k} + \vec{G}}$ se puede generar una nueva densidad electrónica $\rho^{(2)}(\mathbf{r})$ y seguir el procedimiento autoconsistente.

Notemos que si bien cada estado monoeléctrico se resuelve en forma independiente, necesitamos todos los estados ocupados para calcular la densidad electrónica $\rho(\vec{r})$:

$$\rho(\vec{r}) = \frac{N_k}{N} \sum_{i,k}^{ocup} \rho_{i,k}(\vec{r}); \quad \rho_{i,k}(\vec{r}) = \sum_{G, G'} c_{i, \vec{k} + \vec{G}}^* c_{i, \vec{k} + \vec{G}} e^{i(\vec{G} - \vec{G}') \cdot \vec{r}} \quad (2.64)$$

En la evaluación de $\rho(r)$ y de otras magnitudes como la DOS(ε) y la energía total E es preciso sumar sobre todos los puntos k de la de la 1^{era} ZB. Como esto es costoso computacionalmente se recurre, cuando el sistema posee alta simetría, a utilizar un número limitado de puntos de la llamada *zona irreducible* (IBZ). A través de una serie de operaciones de simetría (rotaciones, reflexiones, inversiones, por ejemplo) actuando sobre esta IBZ se puede cubrir toda la 1^{ra} ZB. Entonces el resultado completo de la sumatoria se obtiene multiplicando la suma parcial sobre la IBZ por el número de operaciones necesarias para cubrir la 1^{ra} ZB. En la **Figura 2.6** se muestra el caso de una red 2D hexagonal.

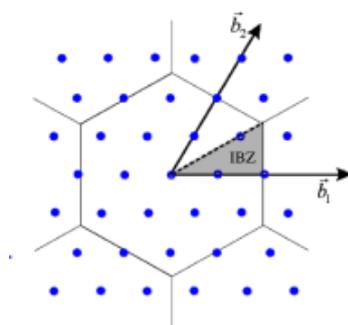


Figura 2.6. Zona irreducible da la 1ª ZB de una red 2D hexagonal.

Un procedimiento práctico para sistemas de baja simetría consiste en tomar malla uniforme de puntos. En el método de Monkhorst-Pack,⁴³ los puntos k se definen por la fórmula:

$$\vec{k}_{n_1, n_2, n_3} = \sum_{i=1}^3 \frac{2n_i - N_i - 1}{2N_i} \vec{b}_i; \quad 1 \leq n_i \leq N_i \quad (2.65)$$

donde N_i es el número de puntos en la dirección del vector b_i . En la práctica, se va aumentando N_i hasta que se consigue que la energía total tenga un valor estable numéricamente. Cabe destacar que el volumen del espacio recíproco se reduce en cuanto se aumenta el del espacio directo, y viceversa. Esto significa que se necesitarán muchos puntos k para celdas unidades de volumen pequeño, y solo un punto k , el llamado punto Γ , para celdas unidades de un gran volumen.

2.17 Los pseudopotenciales

Uno de los problemas al usar ondas planas para expandir los orbitales cristalinos es que, para obtener una buena descripción de los mismos cerca de los núcleos atómicos, se requiere un gran número de ondas planas, debido a que el potencial atómico es muy elevado en las regiones donde se encuentran los electrones más internos (zona de los carozos internos). Esto conlleva a que la energía cinética también será muy elevada y a la presencia de muchos nodos en la función de onda.

Es sabido que los electrones internos no contribuyen al enlace en la mayoría de los sistemas, y que la energía absoluta de estos electrones depende tan solo del potencial electrostático promedio en la región interna. Por lo tanto, queda justificado el uso de la llamada aproximación *frozen-core*, donde los electrones internos se calculan en una configuración de referencia y se mantienen posteriormente fijos. En el método de

pseudopotenciales, las funciones de onda para los electrones de valencia son sustituidas por unas pseudofunciones tales que reproduzcan los niveles de energía obtenidos con la función que incluye explícitamente todos los electrones (*all-electron*). Dichas pseudofunciones se diferencian de las funciones *all-electron* tan sólo en el interior de una región cercana al núcleo, y están diseñadas de forma tal que no contienen nodos. El uso de pseudofunciones de onda anodales reduce considerablemente el número de ondas planas requeridas. Los potenciales que generan estas pseudofunciones tienen un comportamiento suave en la región del carozo interno del átomo.

Para obtener los pseudopotenciales, inicialmente se resuelve la ecuación de Schrödinger radial para un átomo en su configuración electrónica de referencia:

$$-\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (r\psi_{nl}(r)) + \frac{l(l+1)}{r^2} \psi_{nl}(r) + V \psi_{nl}(r) = \epsilon_{nl} \psi_{nl}(r) \quad (2.66)$$

Con esta expresión se obtienen las energías y funciones de onda de los estados electrónicos. Posteriormente, las funciones de valencia ψ_{nl} se sustituyen en el interior de un cierto radio por las pseudofunciones $\tilde{\psi}_{nl}$, normalmente expandidas en polinomios o funciones esféricas de Bessel. En el exterior del radio de corte, la función y la pseudofunción coinciden plenamente. Para finalizar, se calcula el pseudopotencial a partir de una ecuación similar a la ecuación (2.66) pero empleando las pseudofunciones de onda. Se obtienen diferentes pseudopotenciales para cada uno de los números cuánticos l :

$$V_{PS} = \frac{1}{\psi_{nl}(r)} \left[\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (r\psi_{nl}(r)) - \frac{l(l+1)}{r^2} \psi_{nl}(r) + \epsilon_{nl} \psi_{nl}(r) \right] \quad (2.67)$$

En la **Figura 2.7** se esquematiza la forma del pseudopotencial y de la pseudofunción.

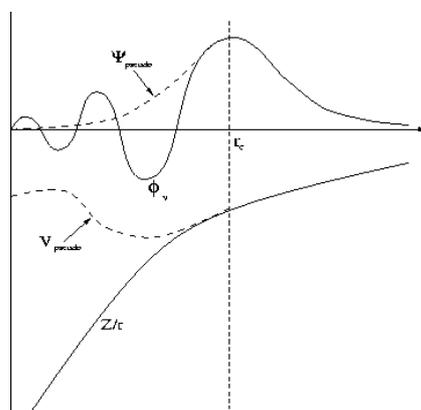


Figura 2.7. Representación esquemática del pseudopotencial y la pseudofunción.

Los primeros pseudopotenciales disponibles fueron los conocidos como “*norm-conserving*”.⁴⁴ Se denominan así porque el cuadrado de las pseudofunciones respectivas integrado hasta el radio de corte da el mismo valor que las funciones verdaderas. Esto es equivalente a decir que el pseudopotencial conserva exactamente las propiedades de dispersión del átomo en un rango de energías cercano a la energía de referencia.⁴⁵ Cuanto más difiere el entorno químico del estado de referencia para el que se ha calculado el pseudopotencial, éste se comporta de manera menos exacta. Una manera de resolver este problema es con el método PAW.

2.18 El método PAW

Éste es un método *frozen-core* que pretende introducir las ventajas de los métodos *all-electron* (más exactos) dentro de la aproximación de pseudopotenciales (menos costosa computacionalmente).⁴⁶

Se basa en una transformación lineal $\hat{\tau}$ que conecta la función de onda exacta $\psi_n(\vec{r})$ con una pseudofunción $\tilde{\psi}_n(\vec{r})$, la cual es expandida como una combinación de ondas planas. Esta transformación nos conduce a las siguientes ecuaciones de KS:

$$\begin{aligned} |\psi_n\rangle &= \hat{\tau} |\tilde{\psi}_n\rangle \\ \hat{\tau}^\dagger \hat{H} \hat{\tau} |\tilde{\psi}_n\rangle &= \varepsilon_n \hat{\tau}^\dagger \hat{\tau} |\tilde{\psi}_n\rangle \end{aligned} \quad (2.68)$$

La transformación sólo modifica la función cerca de los núcleos. Entonces se adopta

$$\hat{\tau} = 1 + \sum_a \hat{\tau}_a \quad (2.69)$$

donde $\hat{\tau}_a$ no tiene efecto afuera de un cierto radio r_c^a , llamado *radio de aumentación*. Dentro del mismo se emplean ondas parciales $\phi_i^a(\vec{r})$ que también son transformadas en ondas más suaves $\tilde{\phi}_i^a(\vec{r})$ tales que:

$$|\phi_i^a\rangle = (1 + \hat{\tau}_a) |\tilde{\phi}_i^a\rangle \quad (2.70)$$

La expansión de $|\tilde{\psi}_n\rangle$ en los $|\tilde{\phi}_i^a\rangle$ involucra unas funciones auxiliares $|\tilde{p}_i^a\rangle$:

$$|\tilde{\psi}_n\rangle = \sum_i \langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\psi}_n \rangle |\tilde{\phi}_i^a\rangle; \quad |\vec{r} - \vec{R}^a| < r_c^a \quad (2.71)$$

tales que

$$\sum_i |\tilde{\phi}_i^a\rangle \langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\psi}_n \rangle = 1; \quad |\vec{r} - \vec{R}^a| < r_c^a \quad (2.72)$$

Entonces, tenemos que

$$\begin{aligned} \hat{\tau} &= 1 + \sum_a \sum_i (|\phi_i^a\rangle - |\tilde{\phi}_i^a\rangle) \langle \tilde{p}_i^a | \\ \psi_n(\vec{r}) &= \tilde{\psi}_n(\vec{r}) + \sum_a \sum_i (\phi_i^a(\vec{r}) - \tilde{\phi}_i^a(\vec{r})) \langle \tilde{p}_i^a | \hat{\tau} | \tilde{\psi}_n \rangle \end{aligned} \quad (2.73)$$

La última expresión, que es la base de este método, indica que la pseudofunción de onda se “*augmenta*” dentro de las esferas de radio r_c^a de manera que coincida con la función *all-electron*. Para las regiones alejadas de los núcleos se mantiene la pseudofunción, ya que ésta es idéntica a la función inicial. La descomposición en tres términos no sólo se realiza para la función de onda, sino también para la energía cinética, las densidades de carga y las energías de intercambio y correlación.

2.19 Cargas de Bader

Los métodos de primeros principios, y especialmente la teoría del funcional de la densidad (DFT), son comúnmente usados para calcular interacciones electrónicas de muchos cuerpos entre átomos en moléculas y en el estado sólido. Describir precisamente estas interacciones complejas es realmente difícil. Una técnica útil para resolver este problema consiste en descomponer las propiedades de la molécula o material en contribuciones de los átomos individuales. Bader sugiere un elegante camino para realizar este proceso.⁴⁷ Su idea fue usar la densidad de carga para dividir el espacio dentro del sistema molecular en volúmenes atómicos o de Bader. Cada volumen de Bader contiene una densidad de carga simple máxima, y es separada de otros volúmenes a través de superficies en las cuales la densidad de carga es un mínimo normal a la superficie. En términos generales, existe un máximo en la densidad de carga en cada centro atómico y un volumen de Bader por átomo, sin embargo esto no es requerido, puesto que existen casos en que el volumen de Bader no contiene un núcleo.⁴⁸ Las superficies divisorias (también conocidas como superficies de flujo cero) que separan estos volúmenes se encuentran en la región de enlace entre los átomos. El método de Bader tiene la ventaja sobre otros esquemas análogos (por ejemplo el análisis de población de Mulliken) en que está basado justamente en la propiedad de la densidad de carga, la cual es una cantidad observable

que puede ser calculada o medida experimentalmente. Además, en un cálculo de convergencia de estructura electrónica, esta propiedad es insensible a la base utilizada en el método. En términos generales, el análisis de carga de Bader es más robusto que otros métodos de población basados en la función de onda.⁴⁹⁻⁵¹

2.20 El modelo de slabs

Este modelo se emplea sistemáticamente cuando se trabaja con superficies. Se construye a partir de la celda unidad del sólido, aumentándola en las direcciones x e y del plano que se quiere estudiar, incluyendo así las moléculas o defectos de interés, y creando un vacío suficientemente grande para evitar interacciones entre un dado *slab* y sus réplicas en la dirección normal a la superficie (**Figura 2.8**). Un vacío de 10 Å (considerablemente mayor al espesor del *slab*) es un valor razonable para la mayoría de los sistemas. Cada *slab* está compuesto por capas de átomos, donde puede simularse la adsorción de determinadas moléculas añadiendo éstas sobre la capa superior de los mismos.

El modelo de *slabs* tiene limitaciones en algunos casos, debido al tamaño de la supercelda necesaria en los cálculos. Por ejemplo, es posible reproducir algunos defectos en la red como escalones y esquinas; sin embargo presentarán un perfil periódico cuando en realidad deberían mostrarse aleatoriamente. Para describir de una manera satisfactoria estos defectos, es necesaria una celda unidad muy grande, lo que implica un costo computacional realmente elevado. También puede ser inadecuado para estudiar partículas dispersas en un soporte, constituidas por cientos de átomos agregados o para analizar la adsorción de especies iónicas, puesto que la presencia de cargas eléctricas en el adsorbato conduce a un sistema infinitamente cargado cuando se aplican las condiciones de traslación sobre la celda fundamental, obteniendo un resultado no del todo fiable a la hora de modelar.

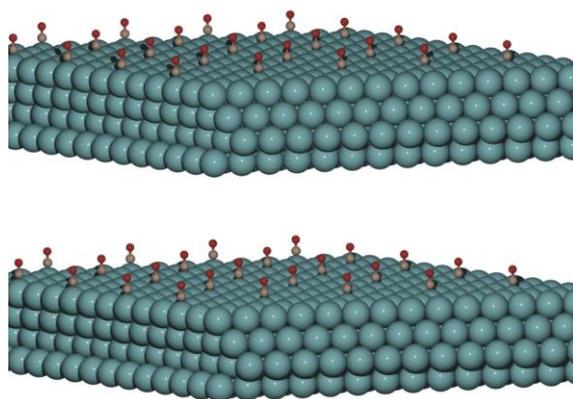


Figura 2.8 Vista lateral de un modelo de slab de 4 capas, con el correspondiente vacío para evitar las interacciones entre réplicas, a la que se ha simulado

la adsorción de una molécula de CO en la superficie metálica.

Sin embargo, también presenta varias ventajas:

- Describe con gran precisión los materiales con superficies perfectas, obtenidos mediante cortes cristalinos en condiciones controladas.
- Se requiere una celda unidad pequeña que describe perfectamente la naturaleza extendida de la superficie gracias al uso del teorema de Bloch. Esto se traduce en un bajo costo computacional.
- Permite el estudio de propiedades no locales, tales como el nivel de Fermi, constantes elásticas del material, efectos de recubrimiento, y valores de la energía de adsorción independiente del tamaño.

Comentarios finales

En esta tesis hemos utilizado dos programas. Para los sistemas donde están involucradas partículas libres de Au, el código GAUSSIAN 03 (G03)⁵² y para los catalizadores modelo formado de agregados de Au soportados en goethita, el programa VASP (*Vienna Ab Initio Simulation Package*).^{53,54} El programa G03 es uno de tipo “molecular” que utiliza ondas localizadas, mientras que VASP es periódico y usa ondas planas.

En cuanto a los funcionales DFT, hemos empleado el híbrido B3LYP cuando trabajamos G03 y el PW91 (que es uno del tipo GGA) cuando lo hacemos con VASP. Una elección en principio más apropiada hubiera sido utilizar el mismo funcional para los dos casos, con el objeto de realizar una comparación más directa. Sin embargo, hemos preferido elegir “lo mejor” que cada programa puede proveer. Es decir, el funcional híbrido B3LYP es el más utilizado por los usuarios de G03 y ha sido ampliamente chequeado; pero no está implementado en VASP (sí hay otros híbridos pero son relativamente poco utilizados). Por otro lado, los funcionales GGA (tanto PW91 como PBE) son los más empleados por los usuarios de VASP y su poder de predictibilidad es bien conocido.

Referencias

- ¹ P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864.
- ² W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* 140 (1965) 1133.
- ³ J.C. Slater, "Quantum Theory of Molecules and Solids", 4 (1974).
- ⁴ S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58 (1980) 1200.
- ⁵ J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 8822.
- ⁶ J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 8800.
- ⁷ A. Becke, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098.
- ⁸ C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785.
- ⁹ J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 6671.
- ¹⁰ J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244.
- ¹¹ J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- ¹² B. Hammer, L. B. Hansen, J. K. Norskov, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 7413.
- ¹³ A. D. Becke *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 1372.
- ¹⁴ A. D. Becke *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648.
- ¹⁵ P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.* 98 (1994) 11623.
- ¹⁶ S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58 (1980) 1200.
- ¹⁷ R. H. Wertig, W. Koch, *Chem. Phys. Lett.* 268 (1997) 345.
- ¹⁸ A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Dover Publications, Inc., (1996).
- ¹⁹ S. Chiodo, N. Russo, E. Sicilia, *J. Chem. Phys.* 125 (2006) 104.
- ²⁰ S. F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* 19 (1970) 553.
- ²¹ R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* 23 (1955) 1833.
- ²² K.A.E. Reed, L.A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* 88 (1988) 899.
- ²³ A. D. Becke, K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 5397.
- ²⁴ J. P. Foster, F. J. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7211.
- ²⁵ A. E. Reed, F. J. Weinhold, *J. Chem. Phys.* 83 (1985) 1736.
- ²⁶ A. E. Reed, F. J. Weinhold, *J. Chem. Phys.* 78 (1983) 4066.
- ²⁷ A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. J. Weinhold, *Chem. Rev.* 88 (1988) 899.
- ²⁸ R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* 3 (1935) 573.
- ²⁹ R. Ryzkowski, *Cat. Today*, 68 (2001) 263.
- ³⁰ P. Hollins, J. Pritchard, *Prog. in Surf. Sci.*, 19 (1985) 275.
- ³¹ E.M. McCash, "Surface Chemistry", Oxford University Press Inc., New York (2001)
- ³² I. N. Levine; "Química Cuántica", 5a edición 528.
- ³³ P. S. Bagus, F. Illas, "The Surface Chemical Bond en Encyclopedia of Computational Chemistry", ed. By P. R. Schleyer, N. L. Allinger, T. Clark, J. Gasteiger, P. A. Kollman, H. F. Schaefer III, P. R. Schreiner, John Wiley & Sons, Chichester, (1998).
- ³⁴ J. Saues, *Chem. Rev.* 89 (1989) 199.
- ³⁵ G. Pacchioni, "Heterogeneous Chemistry Reviews" 2 (1996) 271.

- ³⁶ F. Illas, J. Rubio, J. M. Ricart, G. Pacchioni, *J. Chem. Phys.* 105 (1996) 7192.
- ³⁷ J. M Ricart, A. Clotet, F. Illas, J. Rubio, *J. Chem. Phys.* 100 (1994) 1988.
- ³⁸ F. Illas, J. Rubio, J. M. Ricart, *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 260.
- ³⁹ T. Klüner, N. Govind, Y.A.Wang, E.A. Carter, *Phys. Rev. Lett.* 86 (2001) 5954.
- ⁴⁰ F. Illas, C. Sousa, J. R. B. Gomes, A. Clotet, J. M. Ricart, *M.A.C. Nascimento* (2001).
- ⁴¹ A. Gil, A. Clotet, J. M. Ricart, G. Kresse, M. García-Hernández, N. Rösch, P. Sautet, *Surf. Sci.* 530 (2003) 71.
- ⁴² D. Curulla, A. Clotet, J. M. Ricart, F. Illas, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 5246.
- ⁴³ H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- ⁴⁴ D. R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* 43 (1979) 1494.
- ⁴⁵ W. C. Topp, J. J. Hopfield, *Phys. Rev. B* 7 (1973) 1295.
- ⁴⁶ C. Rostgaard, "Condensed Matter, Materials Science", Cornell University, arXiv: 0910.1921v2 (2009).
- ⁴⁷ R. F. W. Bader Atoms in Molecules: a Quantum Theory (New York: Oxford University Press) (1990).
- ⁴⁸ G. K. H. Madsen, C. Gatti, B. B. Iversen, Lj Damjavanic, G. D. Stucky, V. I. Srdanov *Phys. Rev. B* 59 (1999) 12359.
- ⁴⁹ K. B. Wiberg, P. R. Rablen *J. Comput. Chem.* 14 (1993) 1504.
- ⁵⁰ J. G. Angyan, G. Jansen, M. Loos, C. Hattig, B. A. Hess *Chem. Phys. Lett.* 219 (1994) 267.
- ⁵¹ F. De Proft, C. Van Alsenoy, A. Peeters, W. Langenaeker, P. Geerlings *J. Comput. Chem.* 23 (2002) 1198.
- ⁵² Gaussian 03, Revision B.03, M. J. Frisch et al., Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
<http://www.gaussian.com>.
- ⁵³ G. Kresse, J. Furthmüller, *Physical Review B*, 44 (24), (1991) 13298.
- ⁵⁴ G. Kresse, J. Hafner, *Physical Review B*, 47 (1), (1993) 558.

CAPITULO 3

Estudio de nanopartículas de Au en estado libre

Introducción

Antes de comenzar con este capítulo, donde se exponen los primeros resultados, se presenta una breve introducción sobre las propiedades adsorptivas y catalíticas del Au, recordando o, en algunos casos, ampliando lo visto en la Capítulo 1.

Históricamente el oro es conocido como uno de los metales químicamente menos reactivos, considerándose relativamente poco importante en temas referidos a la Catálisis. Las caras cristalinas del oro son inertes a la mayoría de las moléculas gaseosas. Sin embargo, cuando este metal forma pequeñas partículas (denominadas “agregados”, “cúmulos” o “clusters” de tamaño nanométrico) se observan notables cambios a nivel electrónico, tornándose altamente reactivo, especialmente a temperatura ambiente y en general bajo la influencia de un óxido metálico, utilizado como soporte del mismo.¹⁻⁹ Haruta y col.,^{10,11} en sus primeros trabajos de nanocatálisis de oro, advierten este particular hecho. Demostraron que cuando se trabaja con partículas de oro de unos pocos nanómetros, las mismas son altamente activas, mientras que superficies extendidas de oro son químicamente inertes. Actualmente se han observado importantes reacciones vinculadas a la industria química y a la protección del medio ambiente que utilizan como catalizador nanopartículas de oro,^{11,12} siendo también usadas como sensor gaseoso y como desodorizante.

Aunque se sabe que estas partículas deben tener un diámetro de unos pocos nanómetros para que sean activas, el origen de la alta actividad de las mismas no se sabe a ciencia cierta. Algunos autores sostienen que es el tamaño y las propiedades electrónicas de las partículas de oro, lo que las hace particularmente activas, mientras que otros señalan que el tipo de interacción existente entre la partícula y el soporte es aún más importante que su propio tamaño. En particular, existen evidencias de que en algunos casos el agregado metálico se carga negativamente cuando se deposita sobre defectos puntuales de superficies de óxidos, lo cual aumentaría su reactividad. Se ha observado que estas partículas de Au soportadas tienen una extraordinaria actividad para catalizar diferentes reacciones a bajas temperaturas tales como la oxidación de CO, la oxidación

selectiva de propeno y la reducción de óxidos de nitrógeno (NO_x).¹² Los NO_x forman parte del smog y se originan en los motores de combustión. La necesidad de desarrollar eficientes convertidores catalíticos ha estimulado la investigación de los procesos de adsorción y descomposición de NO_x en catalizadores metálicos. Se ha observado que catalizadores de Au soportados muestran una alta actividad catalítica en la reducción de NO por CO o por hidrocarburos.¹²⁻¹⁴ El estudio del proceso inicial de adsorción es clave para comprender el mecanismo de una reacción catalizada.

En este capítulo se estudiarán los conceptos básicos de pequeñas partículas de oro, comenzando con sus geometrías más estables y a partir de ellas analizar la carga atómica (q) y la densidad de spin (\mathbf{SD}) de cada una de ellas para conocer su reactividad frente a posibles adsorbatos.

3.1 Estudio de pequeñas partículas de Au libres:

Dadas las propiedades químicas de pequeñas partículas de Au, se ha comenzado estudiando dichas partículas de Au de 1 a 10 átomos. Para ello se determinaron, en primer lugar sus estructuras de más baja energía, mediante un estudio DFT. Trabajos previos han demostrado que este método, es adecuado para tales determinaciones.¹⁵⁻¹⁹

A continuación, se muestran las estructuras optimizadas de Au de 1 a 10 átomos, con sus respectivas distancias Au-Au medidas en unidades de Angstrom (Å):

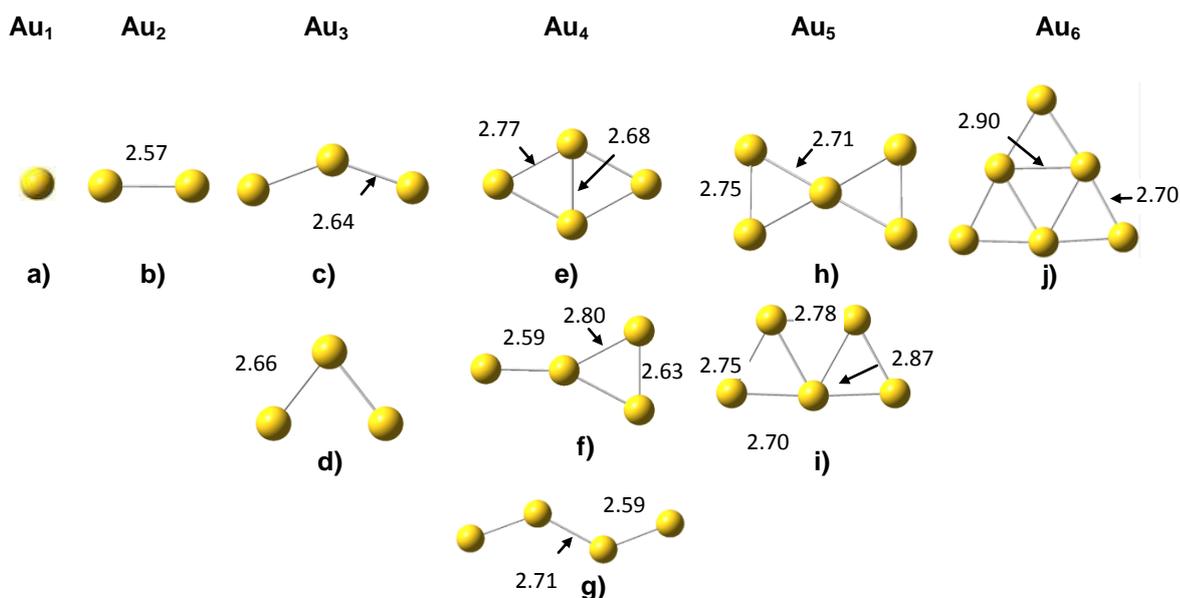


Figura 3.1: geometrías planares (2D) optimizadas de partículas de Au de 1-10 átomos, junto a las distancias Au-Au medida en Å .

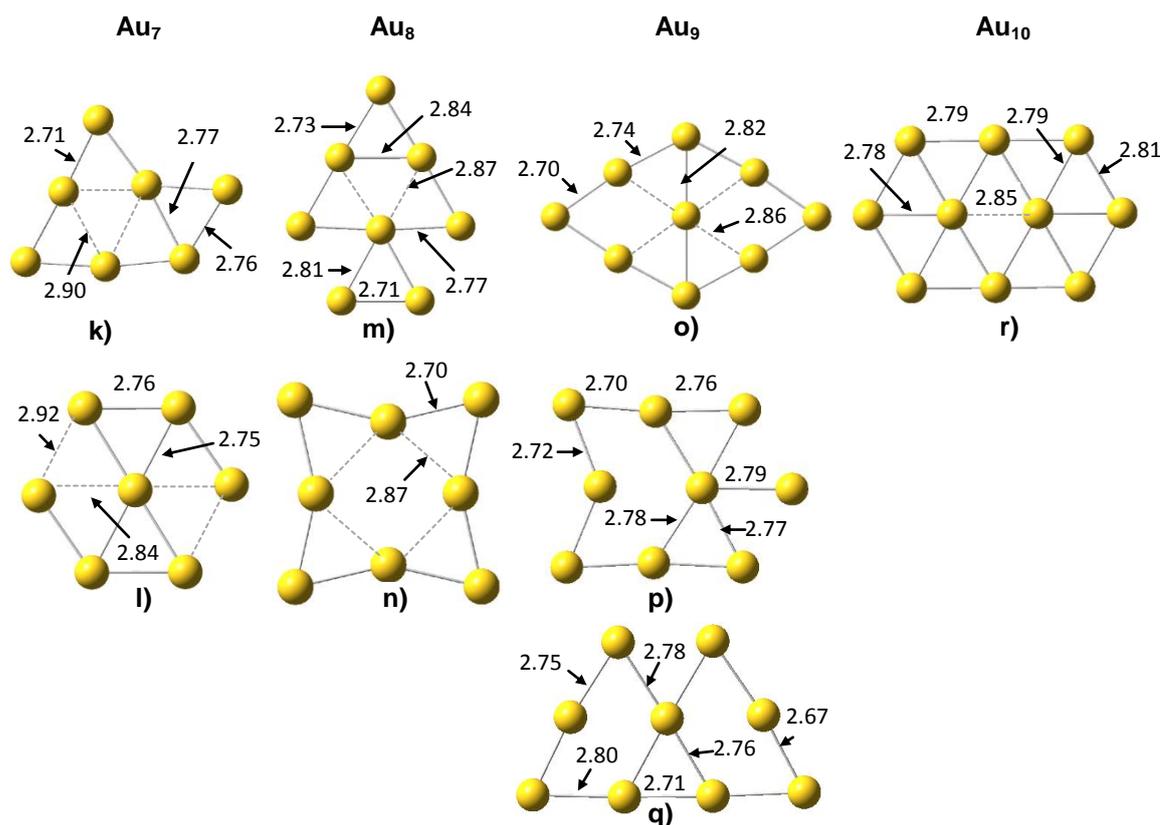


Figura 3.1 (cont.)

Las formas de todos los clusters de Au fueron escogidas teniendo en cuenta trabajos previos sobre estructuras de otros clusters metálicos.^{15,20-24} Cabe señalar que, las estructuras aquí expuestas son los resultados más estables de un gran número de partículas propuestas inicialmente. Por ejemplo, en el caso de Au₅ se han planteado estructuras de partida de diversas formas, además de las dos expuestas aquí como fueron una bipirámide trigonal, una pirámide con base cuadrada y una pirámide trigonal con un átomo más de Au unido a una de sus aristas. Sin embargo, todas han convergido a la de forma de trapecoide presentada aquí, corroborando la estabilidad de la misma frente a otras posibles estructuras. Hay que tener en cuenta que la optimización de una estructura depende de varios factores, entre los que cabe destacar la carga de la misma. En este trabajo siempre se ha utilizado partículas neutras. Sin embargo, teniendo en cuenta el análisis de otros trabajos, se observa claramente que un cambio en la carga del *cluster*, puede variar relativamente el mínimo de energía o directamente la estructura de la partícula. Wu y col.²⁴ demostraron por ejemplo que en los clusters de tres átomos de Au, la partícula positiva tiene forma de triángulo equilátero, la negativa lineal y la neutra un triángulo isósceles con un ángulo de 146.1°.

Otros de los parámetros que afecta sensiblemente al mínimo de energía en un cálculo es el funcional elegido en el mismo. Como se dijo en el capítulo anterior, en este trabajo todas las partículas libres fueron optimizadas utilizando B3LYP. Por su parte, Walker y col.²⁵ demostraron a través de un análisis exhaustivo de partículas de Au de 2 a 9 átomos, tanto cargadas como neutras, cómo cambiando el funcional en el cálculo, varía también la estructura mínima de la partícula. Por ejemplo en clusters neutros de 4 átomos de Au, cuando se trabaja con el funcional PW91 o con LDA la estructura de mínima energía tiene forma rómbica, mientras que, cuando el funcional utilizado es B3LYP, su forma es de Y.

De acuerdo a numerosos trabajos^{15,16,18,26} en el que proponen estructuras de partículas de Au en 3 dimensiones y estudian la posible transición 2D-a-3D con respecto a sus mínimos de energía, tanto en partículas cargadas como neutras, hemos decidido plantear algunas estructuras en 3D y evaluar sus parámetros para correlacionar los resultados con aquellos obtenidos de la bibliografía.

En la siguiente figura se presentan las partículas más estables en 3D de siete, nueve y diez átomos de Au en vista aérea (I) y lateral (II), con sus respectivas distancias Au-Au en Å:

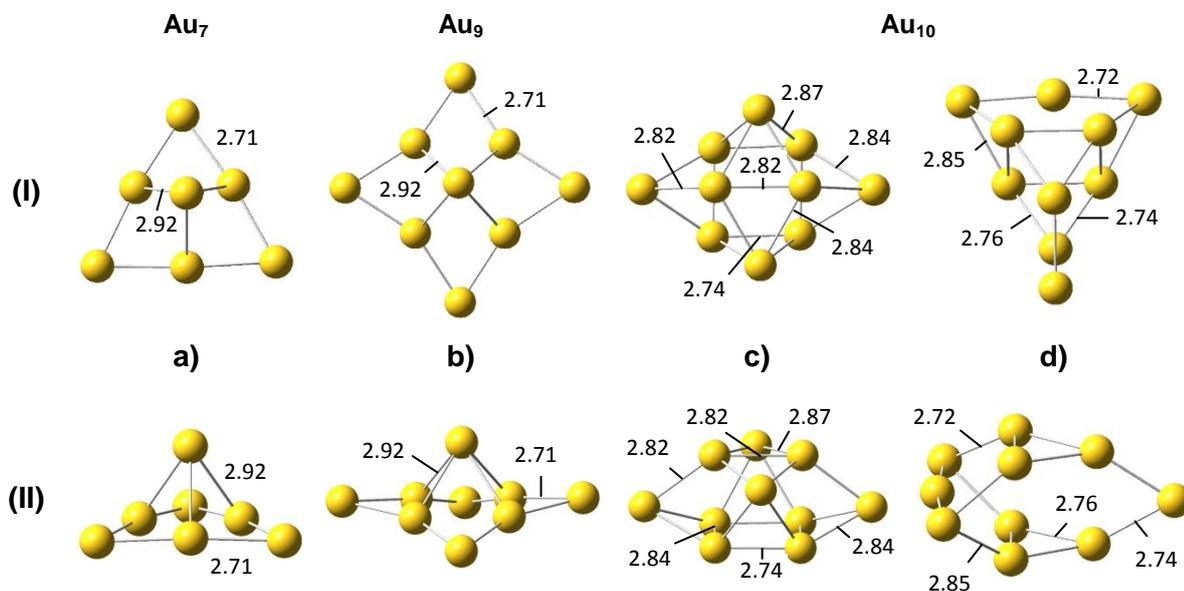


Figura 3.2: geometrías más estables tridimensionales (3D) de partículas de Au de 7, 9 y 10 átomos, junto a las distancias Au-Au medida en Å

Cabe destacar que el estudio se realizó desde Au₄ a Au₁₀, obteniendo solamente los resultados aquí expuestos, debido principalmente a su alta inestabilidad de la partícula a tamaños más pequeños, o simplemente que las estructuras propuestas convergieron a moléculas planares como se ha comentado anteriormente.

A efectos de comparar la estabilidad relativa de las partículas, se ha estudiado un parámetro muy importante que compara cuán estable es una partícula, desde el punto de vista energético, independientemente de su tamaño, que se conoce como **energía de cohesión** o energía de enlace por átomo y está definida de la siguiente manera:

$$E_{\text{coh}} = - \frac{[E(\text{Au}_n) - nE(\text{Au})]}{n} \quad (3.1)$$

donde **n** = número de átomos de Au en el cluster.

E (Au_n) = energía de la partícula de Au con n átomos.

E (Au) = energía de un átomo de Au.

En la **Tabla 3.1** se vuelcan los valores de **E_{coh}** para todos los sistemas de Au estudiados, mientras que en la **Figura 3.3** se representa la tendencia de este parámetro con el número de átomos de Au para los casos más estables.

Tabla 3.1 Estabilidad relativa de partículas de Au ≤ 10 átomos

Figura	Número de átomos de Au	Energía de cohesión (eV/átomo)	E (HOMO) - E (LUMO) (eV)	
2D	a)	1	0.00	1.90
	b)	2	0.94	3.25
	c)	3	0.92	1.34
	d)	3	0.89	1.39
	e)	4	1.17	1.94
	f)	4	1.18	1.93
	g)	4	1.11	2.37
	h)	5	1.22	1.12
	i)	5	1.28	1.24
	j)	6	1.50	3.48
	k)	7	1.44	1.13
	l)	7	1.39	1.01
	m)	8	1.50	1.76
	n)	8	1.56	2.77
	o)	9	1.49	0.90
	p)	9	1.51	1.02
q)	9	1.50	1.02	
r)	10	1.57	2.26	
3D	a)	7	1.40	1.26
	b)	9	1.50	1.03
	c)	10	1.52	2.11
	d)	10	1.56	2.35

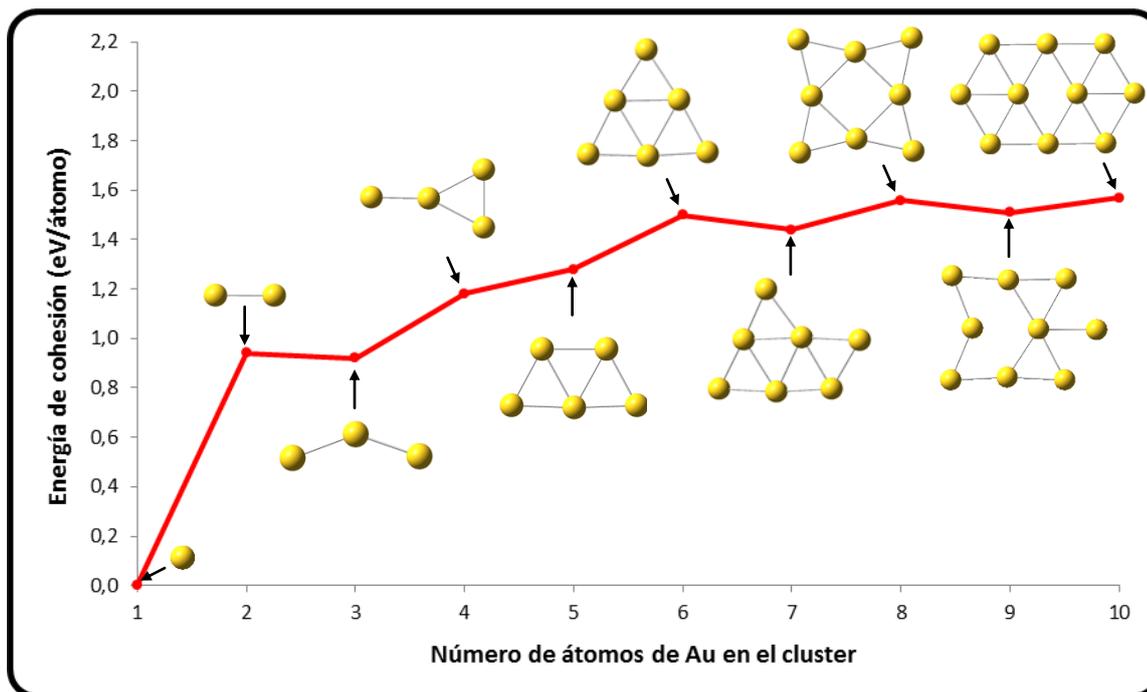


Figura 3.3: Energía de cohesión de clusters de Au para los sistemas más estables

De acuerdo a la figura expuesta anteriormente puede apreciarse con claridad que la energía de cohesión, aumenta conforme lo hace el número de átomos de Au en el sistema metálico hasta Au_6 y luego se mantiene aproximadamente constante alcanzando un valor máximo de 1.57 eV/átomo en el caso de la partícula planar de diez átomos de Au. Otro hecho destacable al analizar la figura, es la existencia de un leve comportamiento oscilatorio par-impar que luego se pone en evidencia de una manera más notoria en posteriores análisis de la diferencia entre el nivel más alto ocupado (el HOMO, *highest occupied molecular orbital*) y el nivel más bajo desocupado (el LUMO, *lowest unoccupied molecular orbital*) (ver **Tabla 3.1** y **Figura 3.4**) de las partículas en cuestión.

Como resultado de este análisis, se logra demostrar que las partículas planares (2D) son las más estables, al menos hasta clusters de diez átomos de Au, tal como se ha predicho anteriormente en cálculos hechos por Hakkinen,¹⁵ Xiao,¹⁸ Wu²⁴ y Walker.²⁵ Se ha encontrado que esta estabilidad se invierte, es decir, ocurre una transición 2D-3D, a partir de once átomos de Au.^{15,18}

Walker²⁵ por su parte, estudió si un cambio en la base utilizada afecta significativamente la curva de energía de cohesión en función del tamaño. Más precisamente trabajó con PW91 como funcional y CRENBL, LANL2DZ y Stuttgart 1997 como bases, lográndose obtener resultados similares para cada uno de los sistemas ensayados. Por otro lado, cuando la partícula de Au está cargada (tanto positiva como

negativamente), la tendencia presenta algunos cambios, respecto a cuando se trabaja con clusters neutros. La energía de cohesión se incrementa con el tamaño de la partícula excepto en tetrámeros cargados los cuales tienen un valor ligeramente más bajo de E_{coh} que sistemas cargados de Au_3 .

Un análisis de la variación de energía de orbitales frontera (gap HOMO-LUMO) en función del número de átomos en la partícula, exhibe un comportamiento oscilatorio par-impar tal como se ha visto anteriormente para el caso de la E_{coh} , pero en esta oportunidad de una manera más pronunciada (**Figura 3.4**). Se observa claramente que existe una variación de energía particularmente grande en partículas de Au con número par de átomos, obteniéndose un máximo en Au_6 de 3.48 eV, seguido de 3.25 y 2.77 eV para Au_2 y Au_8 respectivamente. Una mayor diferencia de energía entre orbitales fronteras le confiere a la partícula una mayor estabilidad, por lo que podemos suponer que aquellos clusters que contengan un número impar de átomos de Au serán más reactivos frente a la adsorción de pequeñas moléculas como se verá en el apartado siguiente. La razón por la cual sucede este fenómeno, en sistemas de Au par, se debe principalmente a la estabilidad ocasionada por la formación de una capa cerrada, debido al apareamiento de electrones. Hay que recordar que, un átomo de Au posee un electrón desapareado y por lo tanto, esta regla vale para toda partícula con número impar de átomos

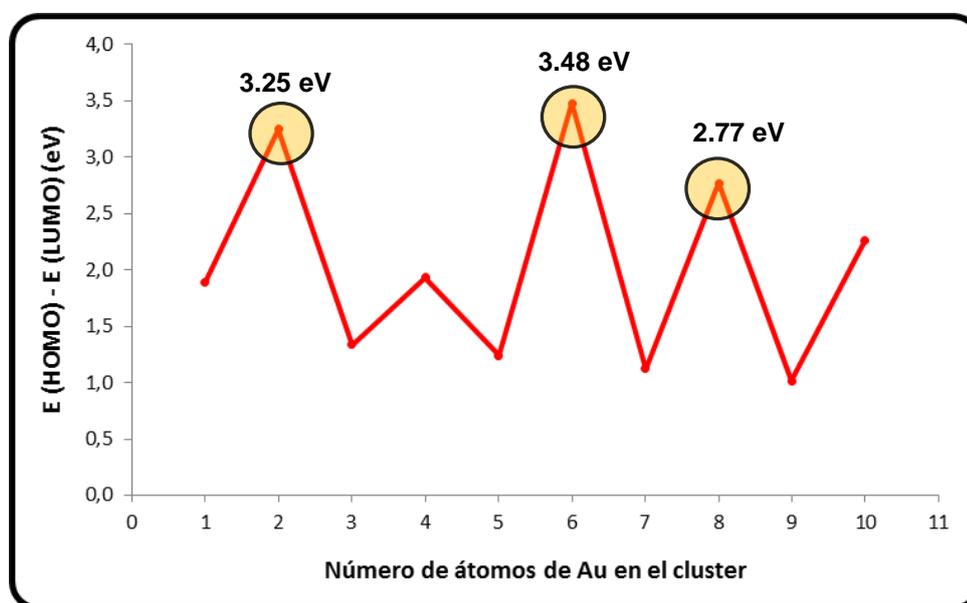


Figura 3.4: Variación de Energía HOMO-LUMO en función de la cantidad de Au en la partícula metálica. Los círculos naranjas representan los casos de mayor diferencia.

Los resultados aquí expuestos, están en concordancia con lo hecho en otros trabajos, en los que también se estudió la tendencia variando el funcional utilizado.^{15,18,24,25}

Particularmente, Walker y col.²⁵ trabajaron con PW91, B3LYP y LDA como funcionales y para cada uno de ellos escogió la misma base: LANL2DZ. En todos los casos se observó un comportamiento similar, excepto cuando el funcional utilizado fue el B3LYP donde se obtuvieron energías relativamente más altas (alrededor de 1 eV).²⁵ Experimentalmente, se observan valores más bajos de gap que los conseguidos en esta tesis. Para ser más específicos, y en concordancia con el trabajo citado, la energía de transición HOMO-LUMO para Au₆ es de 2.5 eV, mientras que en nuestro caso el valor obtenido fue de 3.5 eV.

3.2 Análisis de carga y densidad de spin

3.2.1 Análisis de carga

En este apartado se analizan las cargas (q) de cada átomo de Au en la partícula, obtenidas a partir del método NBO que ha sido explicado en el Capítulo 2 de esta tesis. A continuación se muestran los datos obtenidos de q para todos los clusters de interés y se evalúa la posibilidad de encontrar eventuales sitios reactivos para la adsorción de pequeñas moléculas modelo.

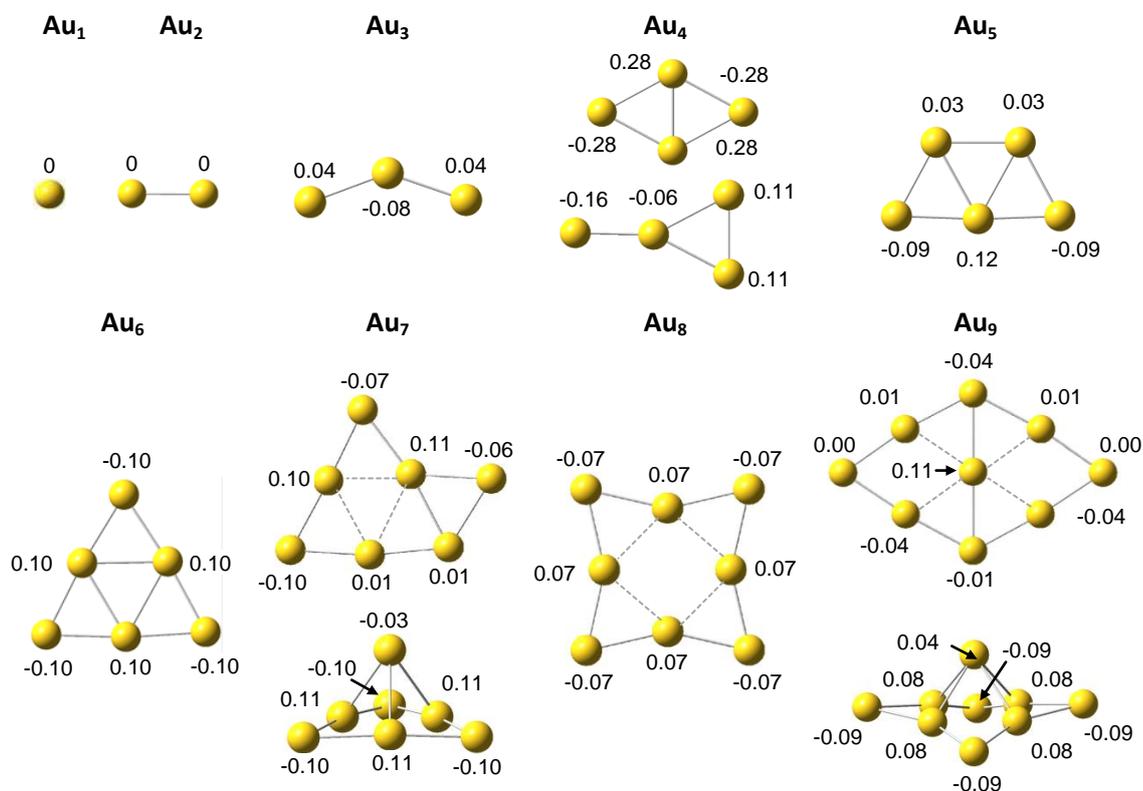


Figura 3.5: Análisis de carga de partículas de Au más relevantes utilizando el método NBO.

Naturalmente, como estamos trabajando con partículas neutras, la suma de las cargas atómicas debe ser cero. Sin embargo, que la partícula sea neutra no significa que todos sus átomos sean necesariamente neutros. Cuando tenemos uno o dos átomos de Au (ver las dos primeras columnas de la **Figura 3.5**) es evidente que las cargas de cada uno de los átomos es nula. Sin embargo, cuando el tamaño del cluster es mayor a dos se observa que los átomos individuales se cargan positiva o negativamente, según corresponda, generándose en algunos casos una polarización en la partícula, teniendo en cuenta la simetría de la misma. Podemos apreciar, que esta polarización depende de la disposición de los átomos en la molécula. Por ejemplo, en la mayoría de los casos, un átomo de Au que se encuentra en la esquina de la partícula (o interpretado de una manera más visual, aquellos que estén en una disposición “en punta”) se cargan negativamente, mientras que los demás átomos y, particularmente aquellos más internos lo harán de una manera positiva. Dos hechos curiosos se han presentado al analizar los dos casos propuestos en 3D (Au_7 y Au_9 respectivamente). Para la base de ambos sistemas, se mantiene el patrón antes mencionado para los sistemas más sencillos, es decir, átomos de la punta cargados negativamente y el resto con carga positiva. Sin embargo, se ha encontrado una anomalía en aquellos átomos que se encuentran por encima de la base antes mencionada: a priori podría pensarse que estos átomos, al encontrarse en la punta de una pirámide trigonal o de base cuadrada en Au_7 y Au_9 respectivamente, tomarían carga negativa como sucedió en las otras partículas. Sin embargo, en el primer caso el átomo adquiere una carga levemente negativa (-0.03), mientras que en el segundo caso la carga tomada es levemente positiva (0.04). La razón por la cual sucede este fenómeno, puede deberse a la débil interacción que tienen éstos con el resto de la partícula (la longitud del enlace Au-Au para el caso de un átomo en la base y el otro en la punta de la pirámide, es relativamente más grande (2.92 Å) que la análoga para átomos que conforman la base (2.71 Å)), comportándose más como un átomo aislado, o adsorbido, que como uno integrado en la molécula.

3.2.2 Densidad de spin:

Un análisis similar se ha llevado a cabo al estudiar la densidad de spin (en inglés *spin density*, *SD*) de las partículas antes mencionadas. En la **Figura 3.6** se muestran las gráficas de distribución espacial de spin de los sistemas más relevantes y en cada átomo los valores correspondientes a SD calculado con el método NBO, obtenido como diferencia de las densidades electrónicas de spin α y spin β . Se observa una excelente correlación cualitativa entre los gráficos y los valores calculados.

Hay que tener en cuenta que, aquellas partículas con un número par de átomos de Au poseen todos sus spines apareados y por lo tanto una densidad de spin nula, es por ello que en el análisis solo se presentan partículas con un número impar de Au. En este estudio, se omite el análisis de un solo átomo porque se sobreentiende que, al tener un electrón desapareado, la densidad de spin será simétricamente esférica y tendrá un valor de 1.

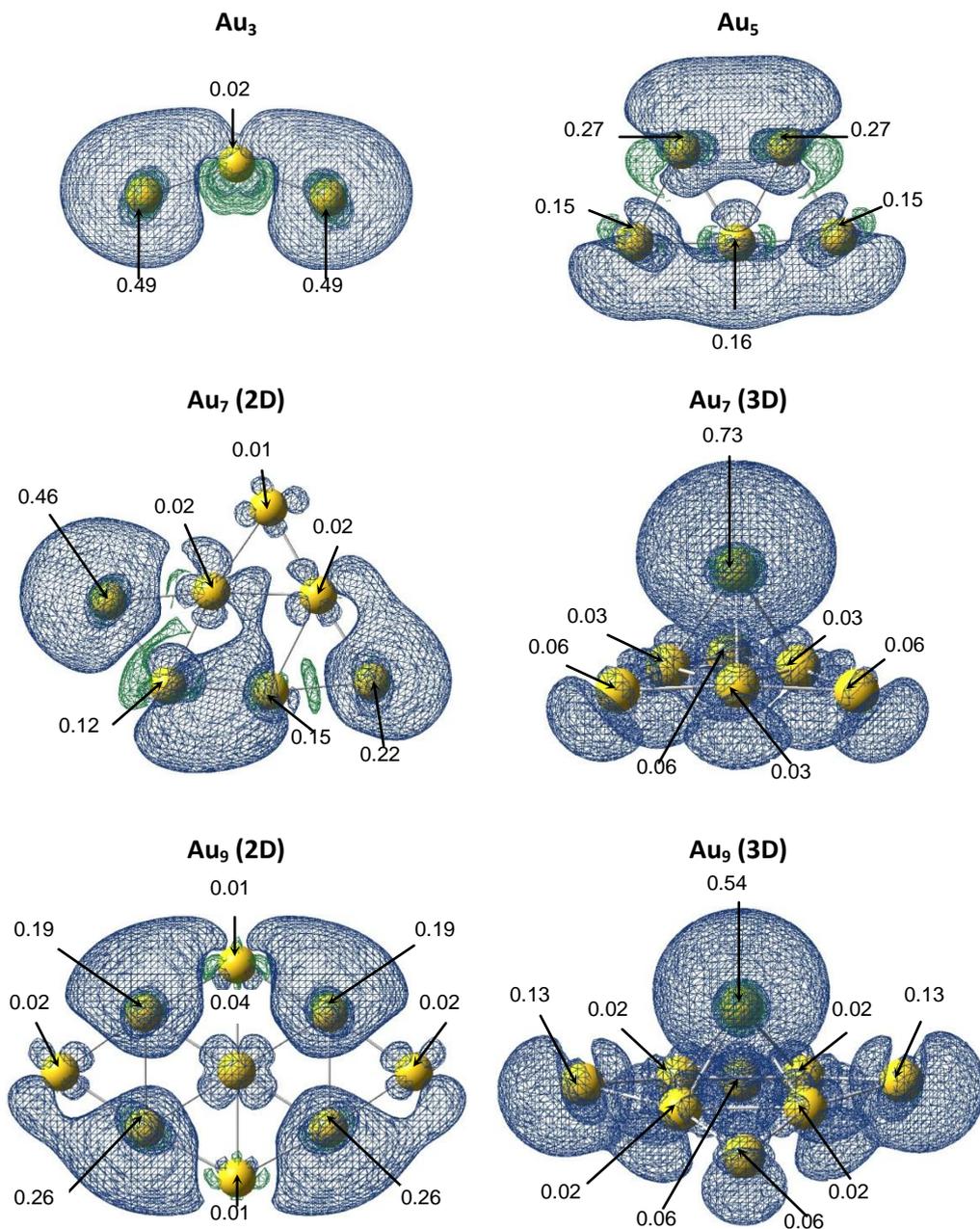


Figura 3.6: Gráficas de distribución espacial de spin, junto a los valores calculados a partir del método NBO, para sistema de Au de un número impar de átomos.

Como se observa en la figura, en una partícula con tres átomos, el spin se reparte simétricamente y casi en su totalidad en los átomos terminales, dejando al átomo central

con una densidad de spin despreciable (0.02). Esta alta densidad de spin, concentrada en los átomos externos, hace que los mismos sean muy reactivos frente a especies radicales (ejemplo la molécula de NO), tal como se verá en el apartado siguiente. Si bien el estudio de la densidad de spin da indicios de la reactividad de la molécula y más precisamente de sus sitios activos, hay que tener presente que, dicha distribución de spin varía de manera considerable con pequeños cambios en la estructura de la partícula. Se han observado en otros trabajos ²⁷ que, en una partícula de tres átomos de Au de forma triangular, con sus tres ángulos agudos (a diferencia de este trabajo en el que la molécula posee un ángulo obtuso), la mayor densidad de spin está concentrada en el átomo central y por ende varía el sitio activo para la reacción con especies radicales. Cuando se analiza la partícula de Au₅ se aprecia que todos los átomos, en mayor o menor medida, podrían ser potenciales sitios activos para reacciones posteriores, adquiriendo mayor importancia los dos átomos superiores con una densidad de spin aproximada de 0.27 para cada uno de ellos. Nuevamente con clusters de siete átomos de Au (tanto en dos como en tres dimensiones), se observa con claridad que la densidad de spin está mayoritariamente concentrada en uno de sus átomos, haciéndolo el más reactivo para eventuales acoplamiento con otras moléculas. En el sistema 2D, este átomo posee una densidad de spin de 0.46 mientras que en su análogo en tres dimensiones la concentración es aún mayor, obteniendo un valor de 0.76. Para finalizar con el análisis se observa que en Au₉, más precisamente en el sistema planar, la densidad de spin está distribuida principalmente entre cuatro de sus átomos, adquiriendo dos de ellos una SD de 0.26 y otros dos de 0.19. El caso en 3D es similar al análogo de siete átomos, donde la mayoría de la densidad está concentrada en uno de sus átomos, aunque en esta oportunidad la concentración no está tan marcada como en el primer caso.

Una vez concluido con los análisis de carga y de densidad de spin para todos los sistemas, el paso siguiente fue adsorber a las partículas una pequeña molécula prueba (en este caso NO) y evaluar las posiciones más favorables para dicho acoplamiento, comparando sus energías de adsorción y estudiando la transferencia de carga existente entre la partícula metálica y el óxido nítrico.

3.3 Discusión de Resultados y Conclusiones:

En este capítulo se han estudiado los casos más estables de pequeñas nanopartículas de Au de uno hasta diez átomos, teniendo en cuenta geometrías tanto en dos como en tres dimensiones. Para predecir la estabilidad de dichos sistemas, se han calculado las energías de cohesión de los mismos, lográndose obtener una total predominancia por partículas planares, al menos cuando se trabaja con clusters metálicos

de un tamaño inferior a la decena de átomos. Este parámetro aumenta paulatinamente con el tamaño del sistema, con una leve oscilación par-impar, hasta Au₆ y luego se mantiene aproximadamente constante en un valor cercano a 1.6 eV/átomo.

De acuerdo al análisis realizado sobre la diferencia de energía existente entre los orbitales frontera de cada partícula (gap HOMO-LUMO) y su relación con la estabilidad propia de las mismas, se aprecia con claridad un comportamiento oscilatorio par-impar mucho más marcado que para la energía de cohesión, exhibiendo mayores diferencias de energía en sistemas pares, confiriéndoles así la estabilidad necesaria para que la interacción con pequeñas partículas sea extremadamente débil. En contraposición a esto, las partículas con átomos de Au impar son *a priori* aquellas que presentarían mayor reactividad a la hora de producirse dicha reacción de acoplamiento.

Tanto la carga (q) como la densidad de spin (SD) adquirida en cada átomo de la molécula de Au analizada, son parámetros de vital importancia a la hora de escoger el sitio activo del sistema. A pesar de trabajar con partículas neutras, existen polarizaciones intrínsecas dentro de cada partícula generándose átomos con diferentes características y por ende diferente actividad entre ellos. Por lo general, dicha polarización es tal que átomos de Au en una disposición en punta dentro de la molécula, o en su defecto los situados en la parte más externa de la misma, quedan cargados negativamente, mientras que los demás lo hacen positivamente. Con respecto a SD adquirida por cada uno de los átomos de la molécula metálica se estima que aquellos que poseen un valor más alto de este parámetro, serán los más activos frente a pequeñas moléculas que actúen en forma radicalaria. No obstante, hay que tener bien en claro cuál es la estructura que se está analizando, puesto que pequeños cambios en la geometría del sistema pueden provocar grandes cambios en la densidad de spin parcial de cada uno de los átomos.

Referencias

- ¹ D.A.H. Cunningham, W. Vogel, H. Kageyama, S. Tsubota, M. Haruta, *J. Catal.* 1 (1998) 177.
- ² J. Guzman, B.C. Gates, *Nano Lett.* 1 (2001) 689.
- ³ U. Heiz, W. D. Schneider, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 33 (2000) R85.
- ⁴ U. Heiz, A. Sanchez, S. Abbet, W. D. Schneider, *Chem. Phys.* 262 (2000) 189.
- ⁵ G. C Bond, D. T. Thompson, *Gold Bull.* 33 (2) (2000) 41.
- ⁶ G. C. Bond, C. Louis. D. T. *Catalysis by gold, Sci.* 6 (2006).
- ⁷ B. E. Nieuwenhuys, A. C. Gluhoi, E. D. L. Rienks, C. J. Weststrate, C. P. Vinod, *Catal. Today* 100 (2005) 49.
- ⁸ B. Hammer, J. K. Norskov, *Nature* 376 (6537), (1995) 238.
- ⁹ M. Valden, X. Lai, D. W. Goodman, *Science* 281 (5383), (1998) 1647.
- ¹⁰ M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chem. Lett.* (2) (1987) 405.
- ¹¹ M. Haruta, *Catal.Today* 36 (1) (1997) 153.
- ¹² G.C. Bond, D.T. Thompson, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 41 (1999) 319.
- ¹³ M. Kantcheva, O. Samarskaya, L. Ilieva, G. Pantaleo, A.M. Venecia, D. Andreeva, *Appl. Catal. B: Environmental*, 88 (2009) 113.
- ¹⁴ A. Ueda, M. Haruta, *Gold Bull.*, 32 (1999) 3.
- ¹⁵ H. Häkkinen, U. Landman, *Phys. Rev. B* 62 (2000) R2287
- ¹⁶ H. Häkkinen, B. Yoon, U. Landman, X. Li, H. J. Zhai, L. S. Wang, *J.Phys. Chem. A* 107 (2003) 6168.
- ¹⁷ S. Gilb, P. Weis, F. Furche, R. Ahlrichs, M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* 116, (2002) 4094.
- ¹⁸ L. Xiao, L. Wang, *Chem. Phys. Lett.* 392, 452 (2004).
- ¹⁹ V. Bonaèiæ-Koutecký, J. Burda, R. Mitric, M. Ge, G. Zampella, P. Fantucci, *J. Chem. Phys.* 117 (2002) 3120.
- ²⁰ R. Rousseau, D. Marx, *J. Chem. Phys.* 112 (2000) 761.
- ²¹ H. Gronbeck, W. Andreoni, *J. Chem. Phys.*, 1 (2000) 262.
- ²² J. M. Seminario, J. M. Tour, *Int. J. Quantum Chem.* 65 (1997) 749.
- ²³ D. Kruger, H. Fuchs, R. Rousseau, D. Marx, M. Parrinello, *J. Chem. Phys.* 115, (2001) 4776.
- ²⁴ X. Wu, L. Senapati, S.K. Nayak, A. Selloni, M. Hajaligol, *J. Chem. Phys.* 117 (2002) 4010.
- ²⁵ A.V.Walker, *J. Chem. Phys.* 122 (2005) 094310.
- ²⁶ J. Wang, G. Wang, J. Zhao, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 035418.
- ²⁷ S. A. Fuente, "Propiedades Adsorptivas de átomos, dímeros y trímeros de Au en MgO. Efecto del soporte y del tamaño de partícula" Universidad Nacional del Sur (2009).

CAPITULO 4

Adsorción de NO y CO en pequeñas partículas de Au libre

Introducción

Como ya se ha comentado en el capítulo introductorio de la tesis, la producción de contaminantes del aire tales como hidrocarburos, monóxido de carbono (CO) y NO_x ha sido y sigue siendo un importante problema, desde el punto de vista medioambiental. En consecuencia, existen varias estrategias para eliminar, o por lo menos minimizar la presencia de estas especies contaminantes en el aire.^{1,2} Para ello es necesario un catalizador que cumpla con ciertos requisitos: en primer lugar permitir que el CO y los NO_x queden retenidos en un sitio específico de éste, y en segundo lugar, que puedan reaccionar entre ellos y con otras especies, y de esta manera formar especies inocuas como CO₂, H₂O y N₂. Para encontrar la composición óptima de los catalizadores más efectivos, se requiere un estudio detallado y cuantitativo del comportamiento de adsorción de CO y NO_x en diferentes partículas metálicas que funcionen como eventuales catalizadores. Recientes estudios ^{3,4} han investigado detalladamente la adsorción molecular de CO y NO en diferentes superficies compactas de metales de transición y metales nobles, destacando las ventajas y desventajas de utilizar DFT para este tipo de análisis.

En este capítulo se presentan los resultados más relevantes de la adsorción de dichas moléculas en las partículas de Au antes estudiadas. Se calculan las energías de adsorción, las posiciones más favorables y la carga de la misma, comparando dichos sistemas con las partículas en estado libre. Se define como energía de adsorción a la diferencia de energía del sistema NO(CO)/Au_n (donde n es el número de átomos en el *cluster*) y la suma de las energías de los fragmentos separados (NO (CO) + Au_n en fase gaseosa).

$$E_{\text{ads}} = E [\text{NO (CO) / Au}_n] - E [\text{Au}_n] - E [\text{NO (CO)}] \quad (4.1)$$

Un resultado negativo indica que el proceso es exotérmico. Las energías se corrigieron considerando el error de superposición de bases (BSSE, *basis set superposition*

error) como se ha comentado en el Capítulo 2. Para N, C y O se usó el conjunto de bases 6-311G(3df) y LANL2DZ para Au, y el funcional híbrido B3LYP.

4.1 Estudios de adsorción de NO en *clusters* de Au libres:

Para estudiar dicha adsorción, en primer lugar se optimizaron las geometrías de Au_nNO , teniendo en cuenta numerosas geometrías iniciales e incluyendo estructuras tanto en dos como en tres dimensiones. Los resultados más importantes son los que se presentan a continuación:

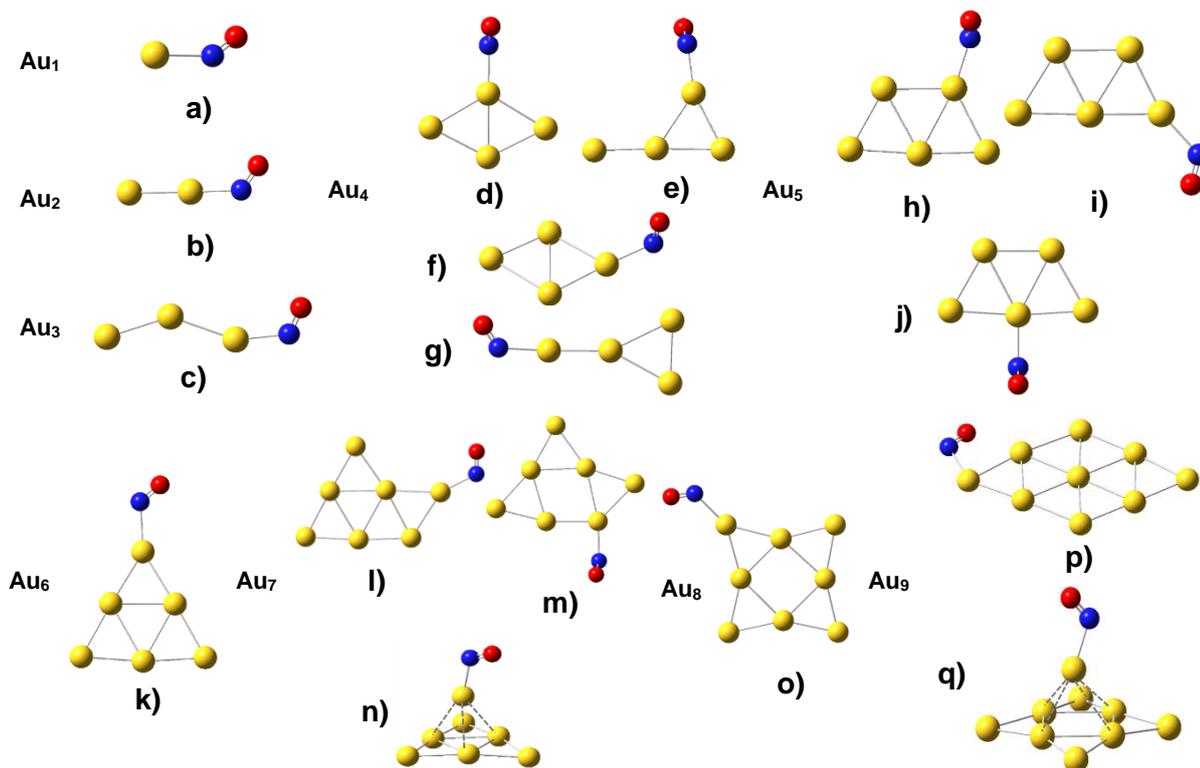


Figura 4.1: geometrías optimizadas de sistemas de Au_nNO con $n = 1 - 9$.

De acuerdo a lo expuesto en la **Figura 4.1**, puede observarse que, a excepción de unos casos particulares, la geometría de la partícula metálica no se ve afectada considerablemente en presencia de la molécula de NO. Hay que destacar que en varias situaciones, por el contrario, la adsorción de la misma rompe la planaridad del sistema obteniendo resultados pseudoplanares, es decir, sistemas en el que la partícula metálica sigue manteniéndose en dos dimensiones pero el acoplamiento con la molécula de NO se realiza fuera del plano en cuestión.

En la siguiente tabla se vuelcan los resultados obtenidos sobre la adsorción de la molécula NO en los distintos sistemas estudiados. En ella se muestra la longitud del enlace Au-N y N-O, el ángulo conformado entre los átomos de Au, N y O, la energía de adsorción

de dichos sistemas y la frecuencia de vibración correspondiente a la tensión generada en el enlace N-O.

Tabla 4.1: propiedades más relevantes de sistemas de Au_nNO estudiados

Figura	Nº de átomos de Au	d Au-N (Å)	d N-O (Å)	α Au-N-O	E _{ads} (eV)	ν _{N-O} (cm ⁻¹)
a)	1	2.079	1.147	118.2	-0.76	1812
b)	2	2.078	1.147	129.4	-0.58	1893
c)	3	2.052	1.145	122.2	-0.73	1829
d)	4	2.045	1.152	131.1	-0.20	1837
e)	4	2.055	1.148	131.2	-0.72	1871
f)	4	2.145	1.151	123.6	-0.65	1819
g)	4	2.127	1.150	127.9	-0.35	1868
h)	5	2.083	1.152	120.6	-0.56	1777
i)	5	2.074	1.151	124.3	-0.38	1795
j)	5	2.142	1.149	119.3	-0.36	1786
k)	6	2.205	1.147	126.4	-0.23	1879
l)	7	2.089	1.154	119.6	-0.57	1775
m)	7	2.106	1.150	122.1	-0.40	1781
n)	7	2.089	1.157	120.0	-0.67	1754
o)	8	2.157	1.146	127.6	-0.31	1896
p)	9	2.139	1.158	113.8	-0.01	1709
q)	9	2.088	1.153	119.1	-0.66	1774

Para la molécula de NO libre la distancia N-O es de 1.145 Å y la frecuencia 1979 cm⁻¹ (valores calculados)

Según los datos enunciados en la **Tabla 4.1** se evidencia con facilidad que la adsorción de NO en partículas metálicas ocurre de manera análoga entre todos los sistemas, independientemente de la forma o el tamaño del cluster de Au. En otras palabras, se observa una similitud en los mecanismos de adsorción si comparamos la distancia Au-N y el ángulo generado entre Au-N-O para todas las partículas de Au. En el primero de los casos la distancia varía solamente desde 2.05 a 2.20 Å dependiendo de la fuerza de interacción en el acoplamiento, mientras que en el segundo caso el ángulo se ve modificado en un rango de 115 a 130° que, en términos mecanísticos no es una diferencia relativamente grande. Por su parte la Energía de adsorción (**E_{ads}**) es el término que más se ve afectado cuando trabajamos con diferentes sistemas: pasamos de casos muy inestables (muchos de los cuales se obviaron porque no aportaban resultados significativos) o con una estabilidad relativamente baja (entrada **p**), a casos verdaderamente estables con energías cercanas a -0.80 eV como son los sistemas **a**, **c** y **e** de la tabla precedente. En la **Figura 4.2** se muestran las partículas más estables relacionando el tamaño de la misma (en el eje x) con su energía de adsorción o acoplamiento (en el eje y).

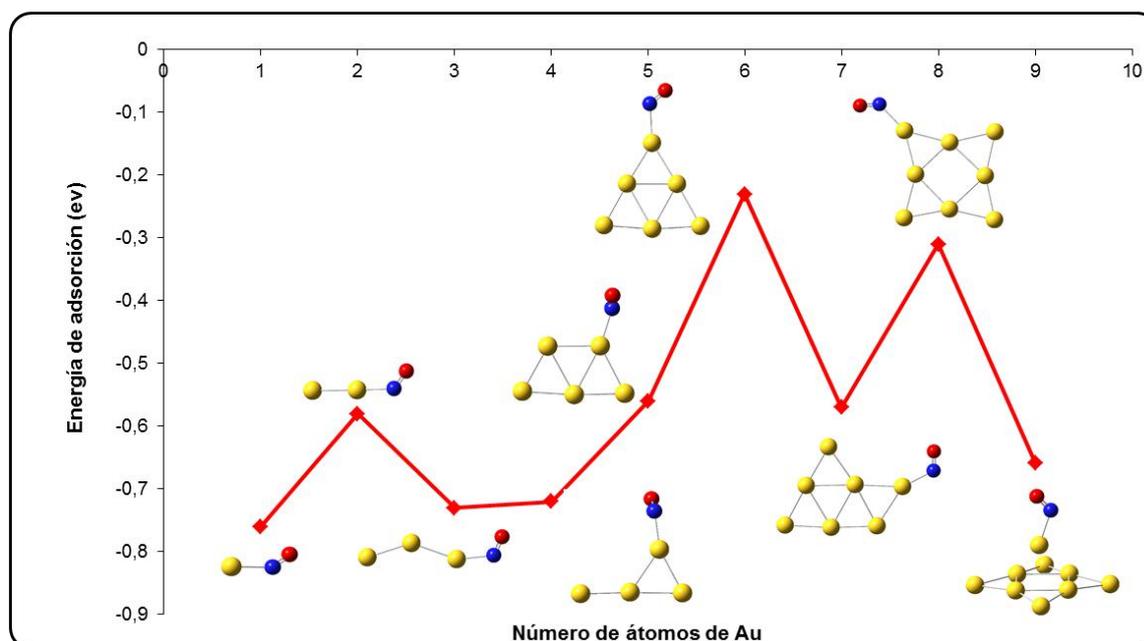


Figura 4.2: Energía de adsorción de sistemas Au_nNO en función del número de átomos de Au para los casos más estables

De los datos presentados anteriormente se observa que la molécula de NO se adsorbe más fuertemente sobre clusters de Au impar, notando una marcada oscilación par-impar en gran parte del rango de sistemas estudiados. Este comportamiento está relacionado con las propiedades electrónicas de las partículas involucradas, puesto que sistemas de capa abierta, más precisamente partículas de Au impar, acoplan eficientemente con moléculas de características similares, tal como la especie NO que actúa de manera radicalaria. La única excepción es Au_4 que interacciona fuertemente con NO aun siendo par. De acuerdo a estudios previos ^{5,6} y corroborado por análisis propios, se sabe que la interacción de este adsorbato con la partícula metálica se realiza a través del N, debido a que la densidad de spin está más concentrada sobre este átomo. Dicho comportamiento no se observa para partículas de mayor tamaño que las aquí presentadas, debido a que el spin se distribuye más o menos homogéneamente sobre todo el cluster metálico. En todos los sistemas estudiados, se aprecia con claridad que la posición favorita de adsorción de una molécula de NO es en *top*, es decir, ligada a un solo átomo de Au.

Otro de los parámetros de suma importancia para determinar la fuerza de interacción en las distintas reacciones de acoplamiento estudiadas es la frecuencia de vibración del enlace N-O obtenida, una vez que dicha reacción se ha producido, o alternativamente la longitud del enlace N-O. En la **Tabla 4.1** se recogen los valores de ambos parámetros para todos los casos analizados, mientras que en las **Figuras 4.3** y **4.4** se esquematizan gráficos que relacionan dichos parámetros con el tamaño de la partícula metálica, junto a la tendencia conseguida al comparar los mismos entre sí,

respectivamente. En ambas figuras se analizaron las situaciones pertenecientes a los sistemas más estables.

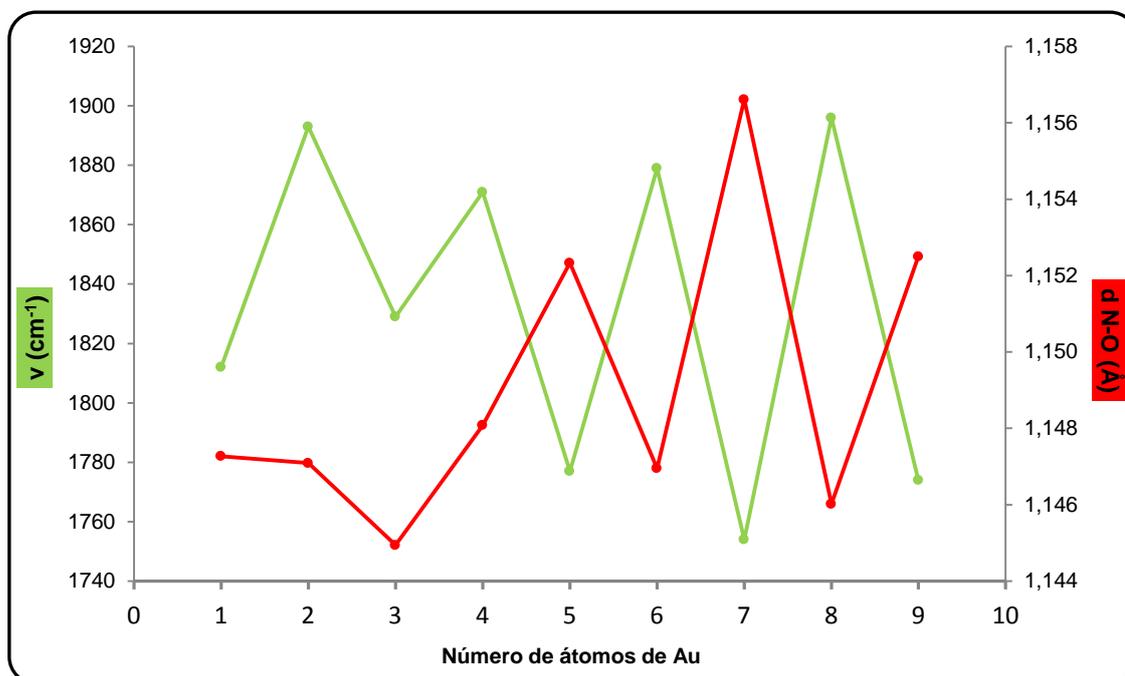


Figura 4.3: relación entre la frecuencia de vibración N-O (curva verde) y la distancia de enlace (curva roja) con el número de átomos de Au en el sistema metálico para los casos más estables.

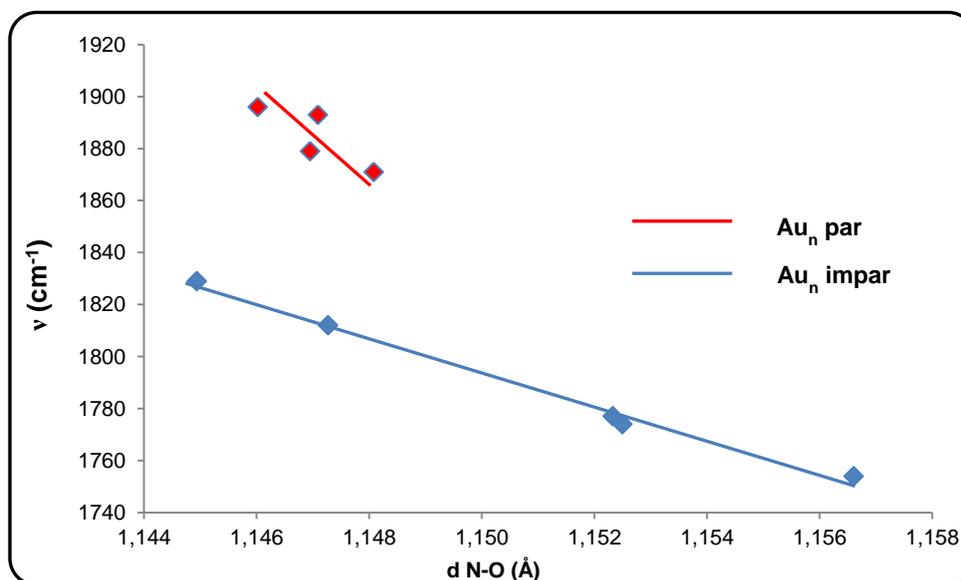


Figura 4.4: frecuencia de vibración de NO en función de la distancia de enlace, luego de la adsorción en diversos sistemas metálicos de Au. La curva roja representa el acoplamiento a clusters Au par y la azul a Au impar.

En la **Figura 4.3**, puede observarse claramente un comportamiento oscilatorio par-impar de la frecuencia de vibración del enlace N-O (curva verde), con el tamaño de partícula, adjudicando los picos máximos a cluster de Au par y los mínimos a los impares.

Un comportamiento inverso sucede (exceptuando el sistema con uno y tres átomos de Au) cuando estudiamos la distancia N-O con el tamaño de partícula. En términos generales, la razón de este hecho en particular radica en que ambos parámetros son inversamente proporcionales, por lo cual mientras mayor sea la frecuencia de un enlace determinado, la longitud del mismo es menor y viceversa. Esto conlleva a que una mayor fuerza de interacción entre los átomos directamente involucrados, N-Au, provoca a su vez un debilitamiento del enlace N-O por lo que una $\nu_{\text{N-O}}$ alta implica una adsorción débil y viceversa. Esto puede observarse sobretodo en las partículas de 5 a 9 átomos de Au.

La **Figura 4.4** muestra un gráfico que relaciona la frecuencia de vibración del enlace N-O con su distancia correspondiente. Tal como se observa en la misma existen dos tendencias aproximadamente lineales y de pendiente negativa que relacionan dichos parámetros. El signo de la pendiente para ambos casos, está confirmando lo anteriormente expuesto, referido al comportamiento inversamente proporcional de los dos parámetros en cuestión, por lo cual este resultado es un tanto predecible. Sin embargo, la existencia de dos tendencias lineales en lugar de una sola, llama particularmente la atención. Se observa que todos los puntos en la parte superior de la gráfica que se distribuyen a lo largo de la línea de tendencia de color rojo, corresponden a sistemas de Au de un número par de átomos, mientras que los puntos inferiores que caen en la línea de color azul, pertenecen a partículas de Au impar. Esta discriminación entre sistemas pares e impares refuerza el hecho de que los mismos interactúan de manera diferente con especies radicalarias (como es el caso de la molécula de NO) y por lo tanto, pueden estudiarse independientemente uno de otro. Es esperable por las razones comentadas en un principio, que puntos que aparecen a valores bajos de frecuencias (parte inferior de la gráfica), correspondan a sistemas de adsorción cuya interacción es fuerte, mientras que puntos que se distribuyen en valores altos pertenezcan a sistemas de interacción débil. La existencia de una línea de tendencia para Au impar en la parte baja de la gráfica y su análoga de Au par en la parte superior está corroborando la clase de interacción entre estos dos tipos de sistemas. Es de destacar que estas tendencias no han sido reportadas anteriormente en la literatura.

Para comprender mejor la interacción entre las moléculas involucradas se estudiaron los orbitales fronteras para el caso más sencillo, es decir, la interacción de NO con un átomo de Au, que sirve para entender lo que ocurre en los sistemas más complejos. En la siguiente figura se presenta el último orbital molecular ocupado (con dos electrones), es decir el HOMO, del sistema Au₁-NO.

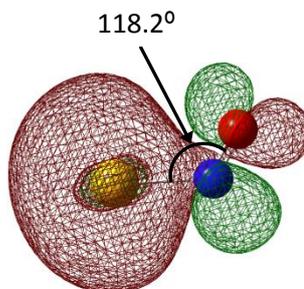


Figura 4.5: esquema que representa el HOMO para el sistema de Au₁NO, junto al ángulo de enlace correspondiente a dicha interacción.

En el caso del átomo de Au aislado, el último nivel ocupado (por un electrón) tiene forma esférica ya que es de tipo *s*. Por su parte, el último nivel ocupado (también por un electrón) en la molécula de NO es el orbital $2\pi^*$, fuertemente antienlazante. La interacción entre los dos fragmentos se puede interpretar a partir de un acoplamiento del tipo donación-retrodonación. Para ser más preciso, se puede decir que existe una donación electrónica de uno de los orbitales $2\pi^*$ (el que tiene un electrón) del NO a orbitales del Au desocupados con simetría adecuada. Paralelamente, se produce una retrodonación de orbitales ocupados con fuerte contribución *d* del Au al otro orbital $2\pi^*$ (desocupado) del NO, que se dispone espacialmente perpendicular al que aprecia en la Figura 4.5. En la misma se puede visualizar el acoplamiento vinculado a la donación, donde se ve la interacción de un lóbulo del $2\pi^*$ con orbitales del Au. Puede suponerse que el tipo de interacción existente entre orbitales explique el ángulo entre 115 y 130° visto en todos los sistemas estudiados, ya que en esa disposición el acoplamiento orbital entre moléculas es máximo. Un comportamiento similar se ha reportado para la interacción de NO en complejos de Co mononucleares ⁷ y sobre otros *clusters* de metales preciosos ⁸, así como también en partículas de Au libre hasta 6 átomos ⁵ o soportadas en MgO para los casos más sencillos de uno o dos átomos de Au.⁶

No solamente el ángulo adecuado implica una máxima interacción entre el sustrato y la partícula. Existen otros factores de suma importancia que contribuyen para que ocurra la reacción de adsorción; tal es el caso de la similitud de las energías de los orbitales involucrados en la interacción. Es decir, para que una interacción sea intensa, los orbitales frontera de la molécula de NO y de la partícula de Au deben poseer energías similares. Este argumento es válido para demostrar por qué *clusters* con Au par son menos reactivos hacia la adsorción de pequeñas moléculas, que los agregados con Au impar. La razón por la cual sucede esto se ve reflejada en el análisis de la siguiente figura:

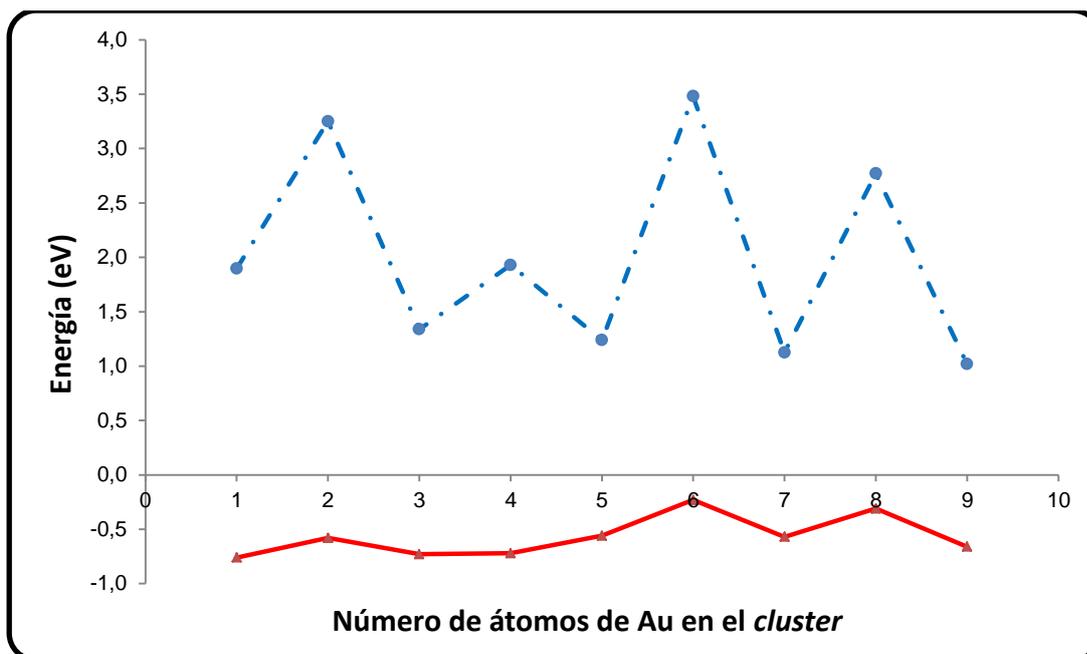


Figura 4.6 – Relación entre E(HOMO)-E(LUMO) (curva azul) con la energía de adsorción del NO (curva roja), en función del número de átomos de Au en la partícula metálica.

En ella se compara la energía de adsorción de los sistemas Au_n/NO en función de la cantidad de Au en la partícula, con la diferencia de energía HOMO-LUMO de los *clusters* libres. Se puede observar claramente que aquellas moléculas que poseen la mayor diferencia de energía HOMO-LUMO, más precisamente los casos con dos, seis y ocho átomos de Au, poseen una interacción relativamente débil cuando interacciona con una molécula de NO. Esto está en concordancia con lo enunciado anteriormente ya que una apertura entre el HOMO y el LUMO de la partícula de Au implica un alejamiento energético con los orbitales frontera del adsorbato (que se ubican aproximadamente entre el HOMO y el LUMO) y por lo tanto una menor interacción. En trabajos previos se apreció este mismo patrón en la adsorción de átomos de H en pequeños agregados de Au de uno a trece átomos.⁹ En éste se observa que tanto la diferencia de energía HOMO-LUMO como la energía de adsorción presentan una marcada oscilación par-impar hasta partículas con nueve átomos de Au y a partir de allí, el comportamiento se pierde por la dispersión del spin en toda la molécula como se ha detallado anteriormente.

4.1.1 Análisis de carga y sitios reactivos de las partículas metálicas:

Tal como se hiciera para clusters de Au libre, a continuación se hace un análisis de carga de los sistemas más estables, una vez acoplada una molécula de NO con el objetivo de observar cómo afecta esta adsorción a la distribución de la misma. A continuación se presenta un esquema con algunos de los casos estudiados colocando sobre cada átomo el valor correspondiente de carga obtenido con un análisis NBO

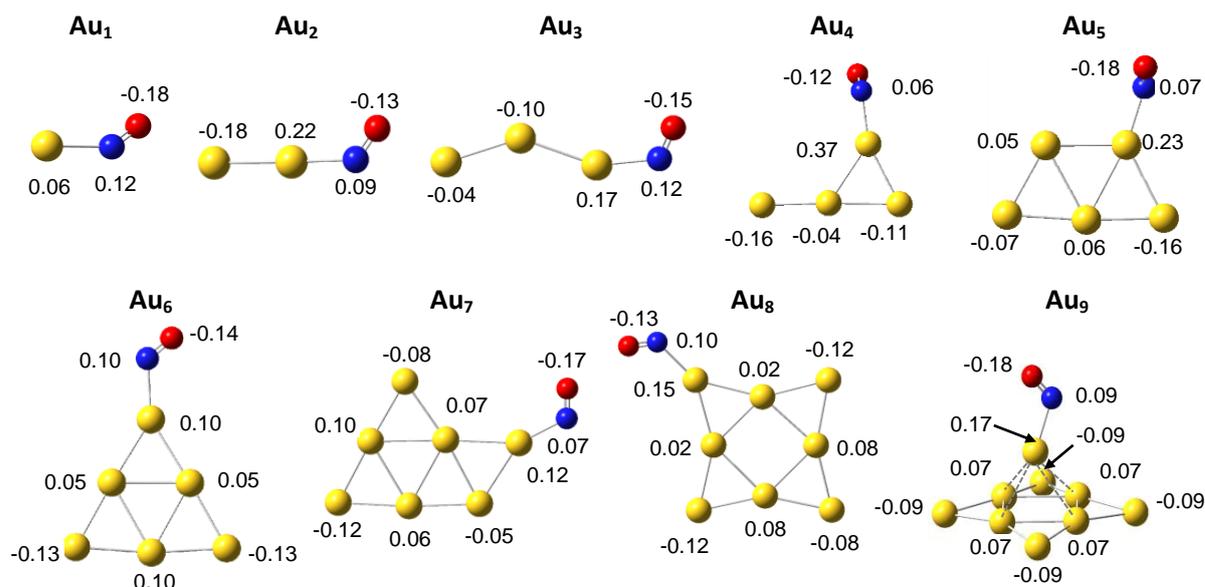


Figura 4.7: Análisis de carga de sistemas de Au + NO, luego de producirse la reacción de acoplamiento

Nuevamente, podemos destacar que la suma total de carga para cada caso es 0, puesto que se está trabajando con sistemas neutros. La presencia de la molécula de NO modifica sustancialmente la distribución de carga respecto al caso libre (ver capítulo anterior), dejando al *cluster* de Au cargado positivamente. Es lógico que suceda esto ya que el NO posee una alta afinidad electrónica, permitiéndose así la difusión de electrones del Au al NO. El átomo más afectado a este cambio en la carga es justamente el que se encuentra ligado directamente al NO, con una carga bastante más positiva que el resto del *cluster*. Un ejemplo claro de este comportamiento se da en sistemas de 4 Au, donde los 3 átomos más alejados de la reacción de acoplamiento presentan una carga negativa y el átomo involucrado directamente en la adsorción del NO posee una importante carga positiva ($0.37e$) que compensa y supera todo lo negativo del otro extremo de la molécula, quedando la partícula metálica cargada positivamente. En todos los casos estudiados se observa que la molécula de NO toma un valor de carga entre -0.03 y $-0.10e$ con el N cargado positivamente y el O negativamente.

Para analizar la reactividad de la partícula de Au, más precisamente las posiciones más reactivas frente a un adsorbato determinado, en primer lugar se han propuesto varios sitios de adsorción y se optimizaron las geometrías de dichas partículas. Al principio de este capítulo se han mostrado las estructuras obtenidas y en la tabla sus energías de adsorción. Sin embargo, no se profundizó con detenimiento qué sitio es más reactivo y porqué. Para intentar responder a esta pregunta nos basamos principalmente en la carga parcial de cada átomo de Au en la partícula libre y su densidad de spin. Más precisamente analicemos el caso con cinco átomos de Au.

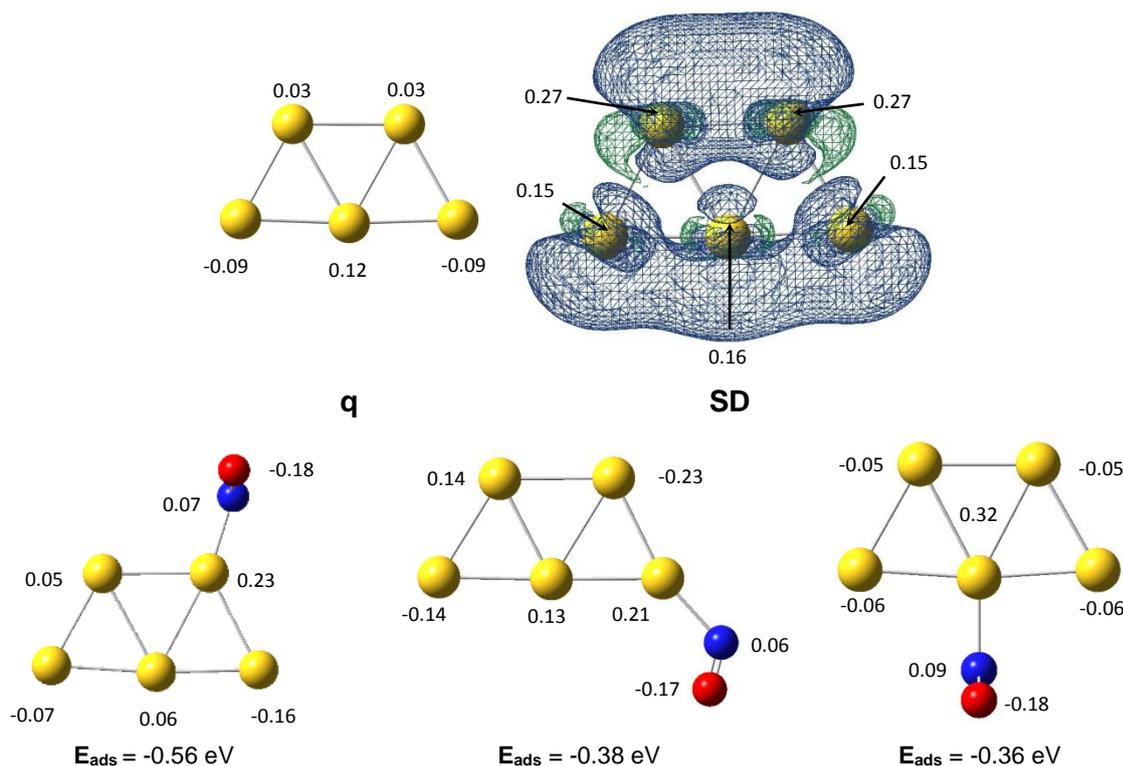


Figura 4.8: esquema comparativo de los posibles sitios reactivos de la partícula de Au₅ en función de la carga (**q**) y densidad de spin (**SD**) de los átomos individuales del sistema.

En la parte superior de la **Figura 4.8** están volcados los resultados de la carga (**q**) y densidad de spin (**SD**) para la partícula de 5 átomos de Au y en la parte inferior los 3 posibles sitios de adsorción de la molécula de NO en la misma con sus cargas parciales respectivas y su energía de adsorción (**E_{ads}**). Como se ha comentado anteriormente, el NO es una molécula que comúnmente actúa como radical y que la posición favorita es en *top* de acuerdo a la interacción entre los orbitales involucrados. Ahora bien, teóricamente se podría esperar que un átomo que posea mayor densidad de spin, interaccionará de manera más fuerte con un radical. Del análisis de spin, se puede corroborar que efectivamente cumple con este patrón ya que, átomos de Au con una SD de 0.27 (casi el doble con respecto a los otros sitios posibles), presentan una energía de adsorción bastante mayor en magnitud (-0.56 eV), que si la interacción ocurre en otra posición de la partícula (-0.38 y -0.36 eV), con una densidad de spin más pequeña.

Por su parte, un estudio detallado de la carga no establece una clara correlación con respecto a las posiciones más favorables debido a que el sitio más reactivo posee una carga levemente positiva (0.03), mientras que los sitios menos favorables y de estabilidad similar presentan valores de carga muy diferente: en un caso cargas positivas y de magnitud mayor que el átomo más activo y en otro casos cargas negativas (0.12 y -0.09 respectivamente).

Extrapolando el análisis realizado en un sistema de cinco átomos al resto de las partículas, se puede concluir que, en términos generales, se sigue el mismo patrón con respecto a la reactividad de la molécula, es decir, los sitios más favorables para la reacción de acoplamiento coinciden con aquellos que poseen la máxima densidad de spin (hablando de *clusters* de Au impar). En tanto, para partículas con Au par, es más difícil encontrar un patrón y solamente podemos limitarnos a decir que, en todos los casos, la molécula de NO interaccionará más fuertemente en sitios externos de la molécula metálica, cuyos átomos se encuentran en una disposición en punta, que en átomos internos con un alto nivel de coordinación. Como podemos apreciar, no es tan sencillo justificar el sitio activo en un catalizador, debido a las numerosas variables que se presentan (densidad de spin, carga, coordinación de los átomos, impedimento estérico, ángulos de solapamiento, etc.) a la hora de buscar eventuales respuestas sobre la reactividad de los mismos. Sin embargo, a pesar de esta incertidumbre, el análisis que hemos realizado es una herramienta más que importante para encontrar tendencias incluso en partículas de mayor tamaño, que a su vez puede ser de utilidad para interpretar resultados experimentales.

4.2 Estudios de adsorción de CO en clusters de Au libre:

Existen varios trabajos, tanto experimentales ¹⁰⁻¹⁵ como teóricos ^{3,9,16-24} que se dedican a estudiar y analizar la adsorción de CO en diferentes sistemas metálicos. Por ejemplo, un reciente estudio de espectroscopía fotoelectrónica (PES) indica una fuerte quimisorción de CO en sitios *top* de Au de baja coordinación en partículas aniónicas. Cálculos teóricos utilizando el modelo DFT confirman esta preferencia geométrica.¹⁹ No obstante, existen algunos trabajos ^{4,16} que sugieren que la aproximación DFT presenta ciertas limitaciones cuando se intenta describir la adsorción de este tipo de adsorbato en Au, ya sea formando parte de una superficie como en una partícula de escasos átomos. La razón fundamental de este suceso se supone que radica en que las interacciones de tipo van der Waals no puede ser descritas correctamente con funcionales de la densidad tradicionales y probablemente algunas propiedades del enlace Au-CO puedan estar afectadas de manera sensible con este tipo de limitación.²⁵

Por su parte, Wu y col.¹⁷ han demostrado, mediante métodos DFT, que la carga de la partícula es un factor determinante en este tipo de interacción. Realizaron un análisis detallado del acoplamiento de CO en partículas neutras y cargadas de Au hasta 6 átomos, concluyendo que los sistemas aniónicos son más reactivos que los neutros y estos últimos más reactivos que los cationes a un mismo número de átomos en el *cluster*.

El objetivo de esta sección es analizar el comportamiento de monóxido de carbono (CO) en diferentes nanopartículas de Au, tal como se ha hecho en el apartado anterior para

la molécula de NO, analizando el tipo de sitio y las posiciones más reactivas del cluster metálico, la clase de interacción originada en la reacción de adsorción, la tendencia de estabilidad de acuerdo a las energías de adsorción (E_{ads}) con respecto al tamaño de partícula y una breve comparación entre el acoplamiento de NO y CO en dichos sistemas de Au.

Para estudiar dicha reacción de adsorción en primer lugar se han optimizado un gran número de posibles estructuras de 1 a 9 átomos de Au, siendo las posiciones más estables las mostradas a continuación:

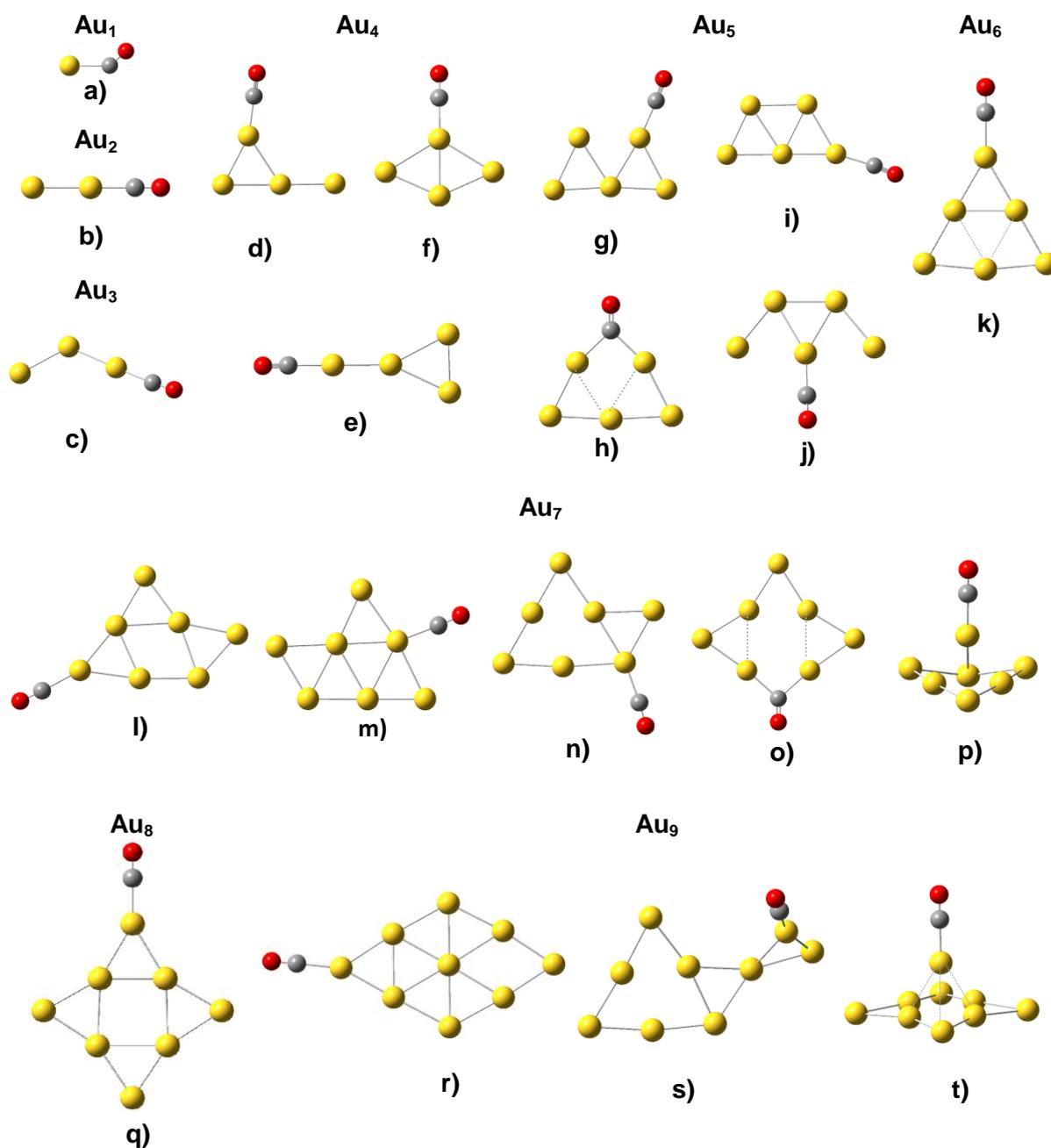


Figura 4.9: geometrías optimizadas de sistemas de Au_nCO con $n= 1- 9$.

De acuerdo a la **Figura 4.9** se puede afirmar que, a excepción de un par de casos anómalos (**h** y **o**) que serán discutidos posteriormente, el sitio preferencial del monóxido de carbono para realizar la reacción de acoplamiento es en posición *top*, con un ángulo de acoplamiento cercano a los 180° para la mayoría de los sistemas. El análisis de este comportamiento así como también la disposición del adsorbato al producirse la adsorción, serán estudiados en la sección siguiente.

En la **Tabla 4.2** se vuelcan los principales resultados de los sistemas estudiados, tal como se hizo para los casos NO/Au_n. En ella se muestran la energía de adsorción (E_{ads}), las distancias Au-C y C-O en unidades de Å y el ángulo de enlace comprendido entre el Au, el C y el O.

Como se observa en la misma, tanto las distancias como el ángulo involucrado en la reacción de acoplamiento son prácticamente iguales en la mayoría de los sistemas analizados, independientemente del tamaño de partícula, con lo que se puede estimar un similar tipo de interacción para todos los casos. A excepción del primero de los sistemas estudiados, es decir, la adsorción de CO en un átomo de Au, los únicos casos que posee características un tanto diferentes desde el punto de vista de la interacción adsorbato-catalizador son el isómero **h**) de cinco átomos de Au y el isómero **o**) de siete. En estos se observa claramente que la reacción de acoplamiento se da entre el CO y dos átomos de Au, formándose un puente entre los mismos, en lugar de producirse la interacción en *top* como sucedió en el resto de los sistemas; además se aprecia un leve alargamiento del enlace Au-C y una lógica disminución del ángulo de acoplamiento por la simple naturaleza del enlace implicado. Las estabildades relativas de ambos sistemas en disposición puente son particularmente extrañas, si se las compara con aquellas pertenecientes a sus isómeros respectivos. Si bien presentan energías de adsorción considerables (-0.56 eV para el caso de cinco átomos de Au y -0.62 eV para el análogo de Au₇), no son los sistemas más estables dentro de todas las partículas isoméricas (ver **Tabla 4.2**). Es necesario destacar que existen trabajos experimentales¹⁵ que muestran que la interacción entre una molécula de CO y un sistema metálico de cinco átomos de Au con geometría análoga a la expuesta aquí, resulta ser en disposición *puente*, por lo que aparentemente no existe una concordancia con los resultados teóricos obtenidos en la presente tesis. No obstante, en algunos trabajos teóricos^{9,19} se advierte un cierto acuerdo con los datos experimentales, puesto que predicen que el isómero en posición *puente* (**h**) posee una estabilidad relativa semejante, o en el mejor de los casos superior, al isómero en *top* (**g**).

Tabla 4.2: propiedades más relevantes de sistemas de Au_nCO estudiados

Figura	Nº de átomos de Au	d Au-C (Å)	d C-O (Å)	α Au-C-O	E _{ads} (eV)	ν _{C-O} (cm ⁻¹)
a)	1	2.065	1.138	139.6	-0.35	2073
b)	2	1.959	1.128	179.9	-1.11	2194
c)	3	1.969	1.127	175.4	-0.91	2195
d)	4	1.946	1.127	179.5	-1.15	2197
e)	4	1.989	1.128	179.7	-0.75	2181
f)	4	1.943	1.129	179.9	-1.22	2182
g)	5	1.974	1.129	175.6	-0.71	2174
h)	5	2.097	1.160	134.4	-0.56	1933
i)	5	1.996	1.127	174.8	-0.63	2184
j)	5	1.967	1.127	179.8	-0.39	2192
k)	6	2.017	1.126	180.0	-0.56	2194
l)	7	2.009	1.126	176.7	-0.49	2191
m)	7	2.041	1.127	177.1	-0.21	2181
n)	7	1.991	1.128	175.2	-0.67	2172
o)	7	2.070	1.163	131.7	-0.62	1915
p)	7	1.958	1.129	178.9	-0.66	2172
q)	8	1.998	1.127	179.9	-0.70	2193
r)	9	1.981	1.128	179.2	-0.77	2173
s)	9	1.948	1.128	179.5	-0.58	2186
t)	9	1.959	1.128	179.9	-0.79	2189

Para la molécula de CO libre la distancia C-O es de 1.124 Å y la frecuencia 2217 cm⁻¹ (valores calculados)

En la siguiente figura se representa la tendencia de la E_{ads} en función del tamaño del cluster. Para simplificar la interpretación del análisis, se han colocado los casos más estables para cada tamaño de partícula.

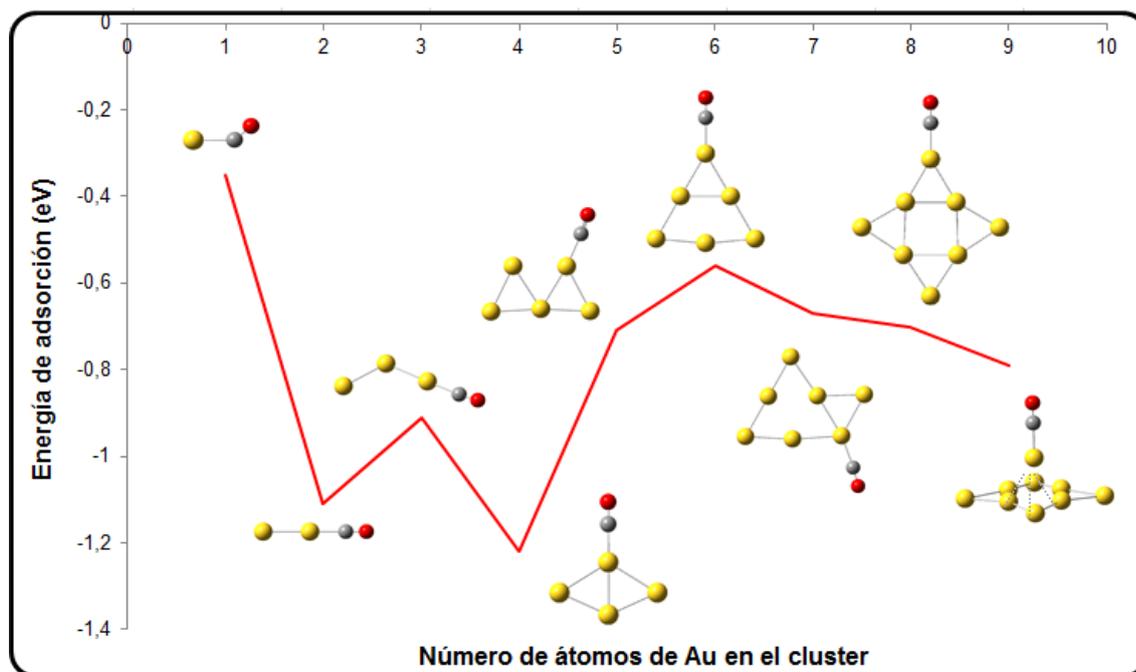


Figura 4.10 Energía de adsorción de sistemas Au_nCO en función del número de átomos de Au para los casos más estables

En ella se observa que, en términos generales la adsorción se hace relativamente más estable al principio a medida que aumentamos el número de átomos de Au en la nanopartícula metálica, llegando a un máximo en Au₄, luego decrece la fuerza de adsorción en partículas con 5 y 6 átomos y a partir de los casos subsiguientes, la fuerza de la interacción aumenta pero suavemente. En el caso de CO no se puede hacer una correlación entre las energías de adsorción y las diferencias HOMO-LUMO.

Esta misma tendencia se ha visto en trabajos teóricos previos. A su vez, en el trabajo realizado por Wu y col.¹⁷ no sólo presentan la tendencia antes comentada sino que también realizaron un estudio análogo para sistemas catiónicos y aniónicos, Au_nCO⁺ y Au_nCO⁻. En el primer caso se observa una disminución constante de la adsorción con el tamaño de partícula llegando a un valor mínimo en Au₆, mientras que en el caso aniónico, la tendencia se vuelve más irregular con pequeñas variaciones de energía de adsorción entre Au₁ y Au₄ que luego crece un poco obteniendo un máximo en *clusters* de 5 átomos de Au. Un detalle interesante que se debe tener en cuenta es que, a pesar del diferente comportamiento existente entre los sistemas cargados y el sistema neutro, a medida que se incrementa el tamaño de partícula metálica, las diferencias en energías de adsorción para las partículas aniónicas y catiónicas se hacen cada vez menores al aumentar el tamaño de partícula. Esto es debido a que la misma carga (un electrón en exceso o en defecto para cada tamaño de partícula) se distribuye entre un mayor número de átomos de Au; por lo tanto, se tiene en promedio cada vez menos carga por átomo de Au, y el efecto de la carga de la partícula de Au sobre la adsorción de CO se disipa.

Tal como se ha analizado para el caso de sistemas de NO/Au descrito en la sección anterior, en la **Figura 4.11** se realiza un estudio comparativo entre la frecuencia de vibración del enlace C-O y su longitud correspondiente con el tamaño de partícula de Au para los sistemas más estables, mientras que en la **Figura 4.12** se aprecia la tendencia generada cuando se comparan ambos parámetros entre sí. Para un análisis más minucioso, en la **Tabla 4.2** se informan los valores pertenecientes a los mismos.

El estudio de ambas figuras arroja resultados un tanto predecibles, por analogía de lo obtenido anteriormente con NO/Au_n (**Fig. 4.3**). Se observa con claridad un comportamiento totalmente inverso, en cuanto a frecuencia y distancia se refiere (la tendencia originada por uno de los parámetros resulta ser aproximadamente la imagen especular de la otra), y exceptuando el caso anómalo perteneciente al sistema monoatómico de Au (se discutirá en un párrafo posterior), dichos parámetros no varían sustancialmente con el tamaño de partícula, tal como fue observado para los sistemas de NO. Según la **Tabla 4.2**, y considerando los casos más estables para cada tipo de partícula de Au, la distancia C-O varía en un rango de tan solo 0.003 Å (1.126 a 1.129 Å), mientras

que la frecuencia de estiramiento lo hace en uno de 23 cm^{-1} (2172 a 2195 cm^{-1}). La relación directa entre estas propiedades se esboza en la **Figura 4.12** donde se observa una tendencia lineal entre todos los sistemas analizados.

A pesar de que el sistema más simple Au_1CO , *a priori* siga el mismo patrón que el resto de los resultados generados, puesto que la relación entre la distancia de enlace y la frecuencia se mantiene en la línea de tendencia originada a partir del conjunto de datos analizados, lo cierto es que, su comportamiento anómalo ya observado en la **Figura 4.11**, hace que este sistema se evalúe de manera independiente al resto. La razón de esta diferencia respecto a los demás casos es debida, en parte, al tipo de interacción existente entre el adsorbato (CO) y la partícula metálica (Au). Como logra apreciarse en la **Figura 4.9**, el sistema monoatómico es el único que presenta un acoplamiento ligeramente diferente del resto. En éste el CO, interacciona con el metal en un ángulo bastante inferior que en el resto de los sistemas (139° frente a $\sim 180^\circ$); esto supone que los orbitales involucrados en tal interacción sean distintos, respecto a los demás casos y por ende la fuerza que se involucra entre ambas partes también lo será. El tipo de interacción existente entre el metal y el adsorbato en los casos generales, así como también el relacionado con la situación anómala presentada aquí, será comentado en breve, cuando se discutan los resultados pertinentes sobre el tema.

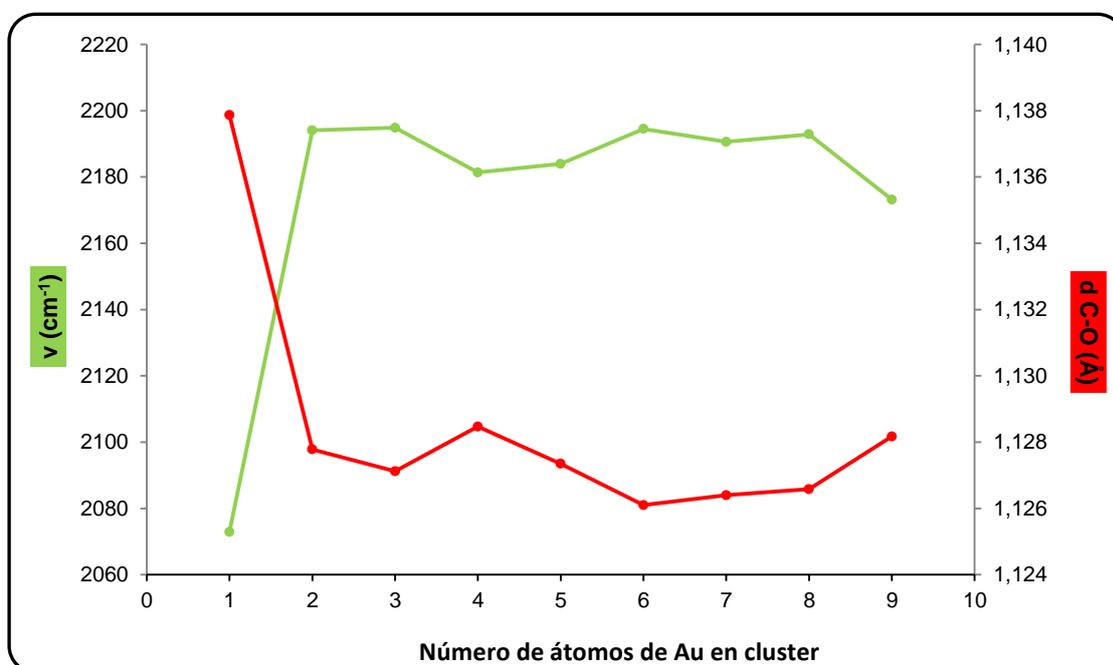


Figura 4.11: relación entre la frecuencia de vibración C-O (curva verde) y la distancia de enlace (curva roja) con el número de átomos de Au en el sistema metálico para los casos más estables.

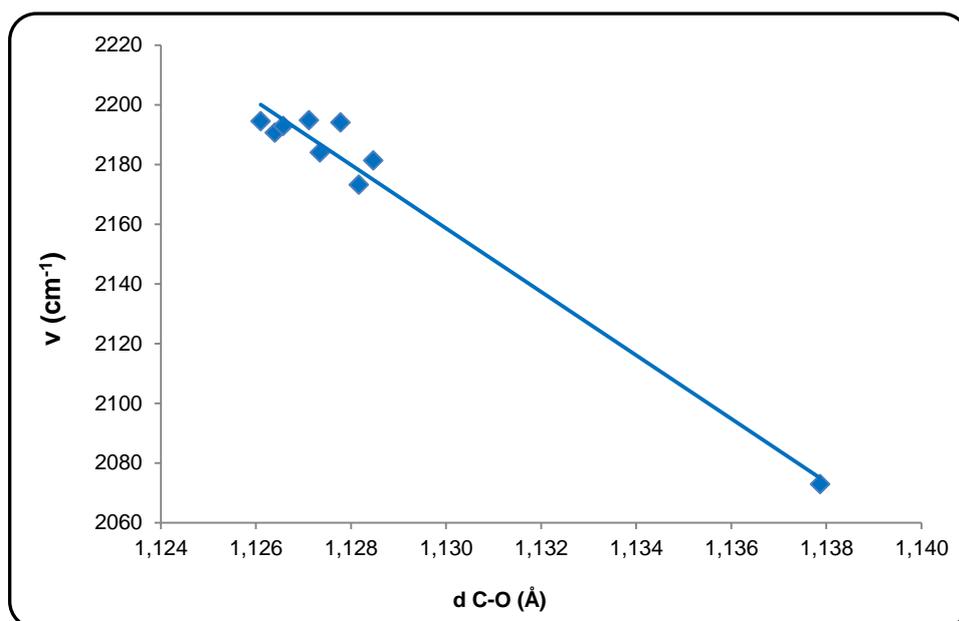


Figura 4.12: frecuencia de vibración de CO en función de la distancia de enlace, luego de la adsorción en diversos sistemas metálicos de Au.

4.3 Discusión de Resultados y Conclusiones

Para finalizar éste capítulo se hará un breve repaso acerca de los conceptos más importantes de estas dos reacciones de acoplamiento estudiadas hasta aquí indicando las principales similitudes y diferencias que surgieron durante el análisis de ambos casos. Para empezar con ellas, se esboza en la **Figura 4.13** un gráfico comparativo de la tendencia de dichas reacciones de adsorción con el tamaño de partícula. Cabe señalar que esta comparación es un tanto estimativa, puesto que para ambos casos se colocaron los sistemas más estables y por ejemplo para un tamaño determinado no coinciden las estructuras de los dos análisis; más precisamente si comparamos los sistemas con cuatro y siete átomos de Au, respectivamente. En el primero de los casos la adsorción más favorable de NO sucede en una molécula de Au con forma de Y, mientras que el CO se adsorbe más convenientemente en una nanopartícula de Au con forma rómbica. Por otro lado en el *cluster* de Au con siete átomos la adsorción se produce en moléculas metálicas con la misma forma pero en posiciones diferentes.

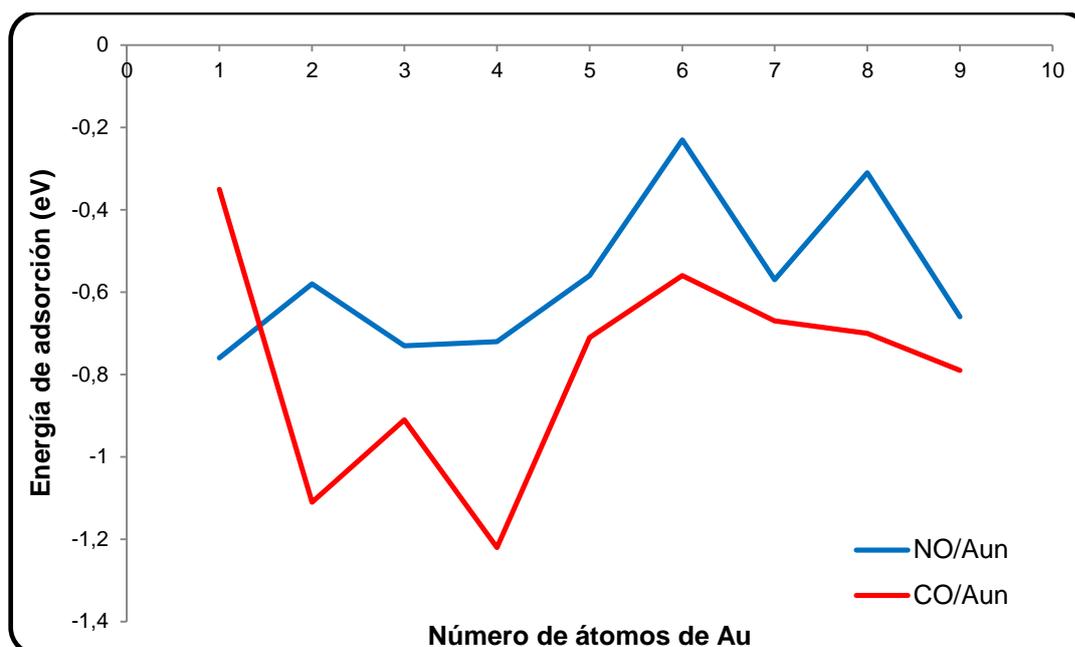


Figura 4.13: gráfico comparativo de la estabilidad de sistemas de Au con NO (curva azul) y CO (curva roja) en función de los átomos de Au en la partícula metálica.

Como puede verse en la **Figura 4.13** se observan diferencias a simple vista con respecto a ambos comportamientos estudiados. En primer lugar, se puede afirmar que, a excepción de la situación más pequeña, en el resto de los sistemas se obtiene una interacción adsorbato-catalizador relativamente más grande cuando se adsorbe una molécula de CO a cuando hace lo propio el NO, incluso para ciertos tamaños de *cluster* la diferencia es notable llegando a un valor máximo de 0.53 eV para Au₂. Por otro lado y haciendo un análisis más general de las tendencias correspondientes a dichas reacciones de adsorción se aprecia que, para el caso del acoplamiento de NO con las partículas de Au el comportamiento es oscilatorio par-impar, casi en toda su extensión (a excepción de los casos intermedios donde se pierde esta tendencia), indicando que la interacción, y por tanto, la estabilidad de los sistemas generados luego del acoplamiento puede deberse a la similitud entre las energías de los orbitales fronteras de ambas partes involucradas en la reacción, o simplemente justificar esta estabilidad debido a una mayor fuerza de interacción producida por la reacción entre dos moléculas de capa abierta como son el NO y las partículas metálicas con un número de Au impar como se ha discutido en una sección anterior.

Por su parte, la adsorción de CO en partículas de Au no presenta a simple vista, un comportamiento del todo regular a lo largo de todos los ejemplos expuestos. Se observa que no existe una correlación pronunciada entre las energías de los orbitales frontera de los *clusters* libres (HOMO-LUMO) y las energías de adsorción de CO (comparar **Figura 4.6**, curva azul con **Figura 4.10**), por lo que parece ser que la similitud energética entre orbitales

no es el principal factor para explicar este comportamiento. Según Phala y col.⁹ uno de los posibles factores más influyentes en la estabilidad de los sistemas se debe a consideraciones relacionadas con el solapamiento entre los orbitales más que la semejanza entre energías de los orbitales fronteras.

Para terminar con este análisis comparativo entre las dos reacciones estudiadas hasta el momento, vale mencionar un parámetro que llamó particularmente la atención y éste es el ángulo de enlace para dichas reacciones de acoplamiento. Se observó que, en términos generales, el ángulo generado para todas las reacciones relacionadas al CO ronda los 180° mientras que para el caso de la adsorción de NO, el ángulo no supera los 132° , lo que implica un cambio en el tipo de interacción provocada por ambos sistemas. Por ejemplo, para Au_6 :

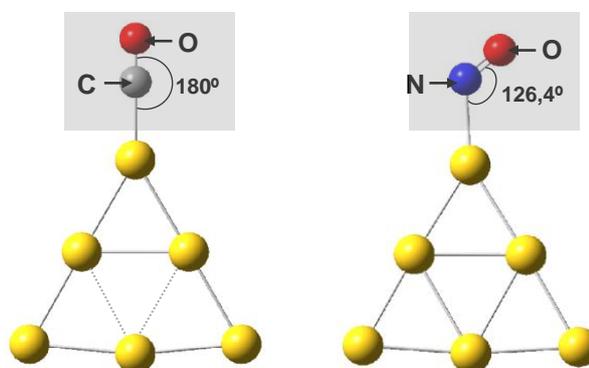


Figura 4.14: diferencia del ángulo de enlace en el acoplamiento de NO y CO con el cluster de Au_6

De acuerdo a trabajos previos y haciendo referencia a lo comentado en una sección previa, el mecanismo por el cual se originan dichos enlaces corresponde a un acoplamiento de tipo donación-retrodonación. El origen de esta diferencia radica principalmente en el tipo de enlace generado a partir de dicho acoplamiento. Como se vio anteriormente, la generación del enlace Au-NO surge de la interacción del orbital $2\pi^*$ en sus dos orientaciones, dando lugar a la donación (entre el orbital semilleno $2\pi^*$ con orbitales vacío del Au, **Figura 4.5**) junto a la retrodonación de un orbital d lleno del metal con el orbital vacío $2\pi^*$ del NO. Cabe recordar que el ángulo Au-N-O que se produce maximiza la interacción orbital.

La molécula de CO tiene un electrón menos que la de NO. Por lo tanto, no posee electrones desapareados. Su LUMO es el orbital $2\pi^*$ (vacío), y su HOMO es el orbital 5σ lleno (con dos electrones). El $2\pi^*$, como en el NO, es fuertemente antienlazante respecto al enlace C-O. Por su parte, el 5σ es considerado generalmente como débilmente enlazante con mucha participación del C; es decir lo podríamos considerar como un par libre (*lone pair*) ubicado en un lóbulo sobre el C y orientado siguiendo la misma dirección del enlace

C-O. A diferencia de lo que ocurría con el NO (donde participan fundamentalmente los orbitales $2\pi^*$ en su interacción con Au), en el CO tanto el 5σ como el $2\pi^*$ participan del proceso de donación-retrodonación en el enlace Au-CO. Más específicamente, la donación implica una transferencia parcial de carga desde el 5σ a orbitales vacíos del Au, y la retrodonación entre orbitales llenos del Au a los orbitales vacíos $2\pi^*$. En este último caso, los dos orbitales $2\pi^*$ orientados perpendicularmente uno del otro pueden participar de la retrodonación. En la **Figura 4.15a** se presenta el HOMO para el sistema CO-Au₄ con una clara participación del $2\pi^*$ (retrodonación). En la **Figura 4.15b** se muestra un orbital con acoplamiento a partir del 5σ (donación) que corresponde a un orbital molecular muy interno del sistema CO-Au₄ (es el HOMO-24) que es fuertemente enlazante respecto al enlace Au-C.

Se concluye que la preferencia por un sitio *top* con un ángulo cercano a los 180° es indicativo de la participación del orbital 5σ en el enlace, ya que con esa orientación el solapamiento resulta efectivo. Igualmente, la interacción de tipo π es posible con esta disposición geométrica. En general, es muy difícil establecer si la donación o la retrodonación es la que gobierna la interacción en el CO. Wu y col. han señalado que la donación es la que prevalece.¹⁷ Es de esperar que para el caso monoatómico en el que el ángulo Au-C-O es bastante inferior a 180° la contribución más importante sea la de tipo π . Por otro lado, ya hemos visto que para Au₅ y Au₇ el CO puede ubicarse enlazado a dos átomos de Au (**Figura 4.9**) con lo cual aquí también la retrodonación es la que participa principalmente. Como se observa, es difícil establecer un patrón único de enlace entre el CO y el Au. Schwerdtfeger y col.¹⁶ han puesto en duda el rendimiento de DFT para describir la interacción del CO con el Au. Lo han hecho estudiando los casos más simples con átomos y dímeros de Au con CO a partir de métodos post-Hartree Fock muy elaborados, y comparándolos con varios funcionales DFT. Observaron que la descripción depende mucho del funcional elegido, y que en general no son capaces de describir correctamente la interacción, aunque el B3LYP presenta los mejores resultados entre los funcionales DFT. Probablemente, la participación competitiva entre los orbitales 5σ y $2\pi^*$ con el Au hace que la descripción sea muy dependiente de la aproximación utilizada. Algunas interacciones (de tipo σ o π) pueden pesar sutilmente más una sobre otra pudiendo dar resultados distintos de acuerdo al funcional DFT empleado. En principio, podemos decir que la interacción de NO con Au parecería más simple ya que en todos los casos el enlace Au-N-O resulta ser de aproximadamente 120° sin excepción, ya que de esa forma se produce un solapamiento orbital muy efectivo. Es probable entonces que DFT haga una descripción cualitativamente correcta de la interacción NO-Au, aunque no podamos asegurarlo ya que no existen trabajos químico-cuánticos más sofisticados que DFT para poder comparar.

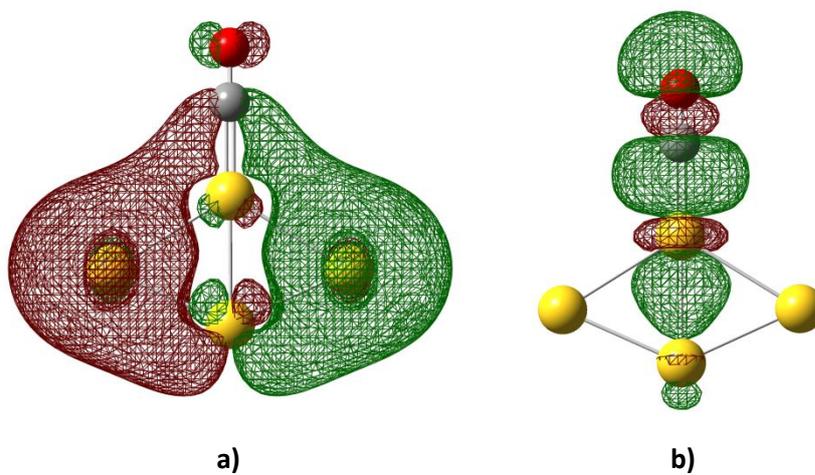


Figura 4.15: esquema que representa el HOMO a) y el HOMO-24 b) del sistema luego de la interacción de CO con Au₄

Referencias

- ¹ H. Over *Prog. Surf. Sci.* 58 (2001) 249.
- ² W. A. Brown, D. A. King *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 2578.
- ³ M. Gajdos, J. Hafner, A. Eichler, *J. Phys.: Condens. Matter* 18 (2006) 13.
- ⁴ M. Gajdos, A. Eichler, J. Hafner *J. Phys.: Condens. Matter* 16 (2004) 1141.
- ⁵ X. Ding, Z. Li, J. Yang, J. Hou, Q. Zhu, *J. Chem. Phys.* 121 (6) (2004) 2558.
- ⁶ S. Fuente, P. Belelli, R. Ferullo, N. Castellani, *Surf. Sci.* 602 (2008) 1669.
- ⁷ J. O. Noell, K. Morokuma, *Inorg. Chem.* 18, (1979) 2774.
- ⁸ A. Endou, N. Ohashi, S. Takami, M. Kubo, A. Miyamoto, E. Broclawik, *Top. Catal.* 11 (2000) 271.
- ⁹ N. Phala, G. Klatt, E. van Steen, *Chem. Phys. Lett.* 395 (2004) 33.
- ¹⁰ G. Mcelhiney, J. Pritchard, *Surf. Sci.* 60 (2) (1976) 397.
- ¹¹ J. M. Gottfried, K. J. Schmidt, S. L. M. Schroeder, K. Christmann, *Surf. Sci.*, 536 (1-3) (2003) 206.
- ¹² M. L. Kottke, H. G. Tompkins, R. G. Greenler, *Surf. Sci.* 32 (1) (1972) 231.
- ¹³ Y. Jugnet, F. J. C. S. Aires, C. Deranlot, L. Piccolo, J. C. Bertolini, *Surf. Sci.*, 521 (1-2) (2002) 639.
- ¹⁴ C. Ruggiero, P. Hollins, *Surf. Sci.*, 377 (1-3) (1997) 583.
- ¹⁵ L. Jiang, Q. Xu, *J. Phys. Chem. A*, 109, (2005) 1026.
- ¹⁶ P. Schwerdtfeger, M. Lein, R. P. Krawczyk, C. R. Jacob, *J. Chem. Phys.* 128 (2008) 124302.
- ¹⁷ X. Wu, L. Senapati, S.K. Nayak, A. Selloni, M. Hajaligol, *J. Chem. Phys.* 117 (2002) 4010.
- ¹⁸ A. Hussain, "A Computational Study of Catalysis by Gold in Applications of CO Oxidation" (2010)
- ¹⁹ E. Fernandez, P. Ordejón, L. Balbás, *Chem. Phys. Lett.* 408 (2005) 252.
- ²⁰ R. Ferullo, S. Fuente, P. Belelli, N. Castellani, *Surf. Sci.* 603 (2009) 1262.
- ²¹ P. S. Bagus, C. J. Nelin, C. W. Bauschlicher *Phys. Rev. B* 28 (1983) 5423.
- ²² W. Andreoni, C. M. Varma *Phys. Rev. B* 23 (1981) 437.
- ²³ B. Hammer, J. K. Nørskov *Adv. Catal.* 45 (2000) 71.
- ²⁴ J. K. Nørskov *Rep. Prog. Phys.* 53 (1990) 1253.
- ²⁵ Q. M. Hu, K. Reuter, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* 98 (2007) 176103.

CAPITULO 5

Formación de N_2O_2 en pequeñas partículas de Au libre

Introducción

Como se ha comentado en un capítulo anterior, lograr la descomposición y reducción catalítica de especies contaminantes como los NO_x , es de vital importancia desde el punto de vista medioambiental. De hecho, existen numerosas investigaciones experimentales de la interacción del monóxido de nitrógeno con metales y óxidos metálicos. Según trabajos previos, se han propuesto dos mecanismos para la reducción catalítica de NO ,¹⁻⁴ que consisten en la adsorción disociativa de esta especie o en la activación mediante la formación del dímero N_2O_2 . En el capítulo siguiente desarrollaremos en detalle estos dos mecanismos.

Como dijimos, se ha sugerido que el dímero de NO podría actuar como intermediario en la reacción de reducción de NO , ya sea en fase gaseosa así como en reacciones catalizadas tanto en óxidos como en superficies metálicas.⁴⁻¹¹ Por ejemplo, se ha propuesto que participa en diversas reacciones como la formación de N_2O en la superficie de $Ag(111)$ ⁴ o la formación de esta misma especie y N_2 sobre CaO y SrO , entre otros.¹¹

Dado que la evidencia de la existencia de N_2O_2 es casi siempre indirecta, ha habido una buena cantidad de trabajos teóricos para indagar sobre su posible participación en estas reacciones. Recientemente se han hecho estudios de formación de N_2O_2 sobre $MgO(100)$ ^{12,13} y $BaO(100)$ ¹⁴ a través de cálculos *ab initio* y el modelo de *clusters*. En el primero de los sistemas, Di Valentin y col.¹² y Lu y col.¹³ concluyen que el dímero en conformación *cis*, se adsorbe muy débilmente sobre los cationes Mg formando un enlace particularmente largo (1.81 Å) comparándolo con el típico enlace covalente $N-N$ (~1.1 Å). Por su parte, Ferullo y col.¹⁴ proponen diversas maneras de interacción del dímero con la superficie de $BaO(100)$, obteniendo mejores resultados cuando el acoplamiento se origina a partir de un N del dímero con un O aniónico de la superficie de BaO , formando un enlace parcialmente covalente y una gran deslocalización de carga sobre el adsorbato.

Se sabe que esta especie en estado neutro y en fase gaseosa, adopta la conformación *cis* y es singlete desde el punto de vista de su multiplicidad.^{15,16} Presenta un

enlace N-N extremadamente débil (2.263 Å)¹⁷ con una energía de formación de apenas 0.08 eV.¹⁸ El motivo de este fenómeno se supone que es debido principalmente a la repulsión de Pauli ocasionada entre los dos pares electrónicos libres de los N (correspondientes al orbital 5σ) que minimiza el solapamiento de orbitales 2π*, haciendo que la interacción entre los átomos involucrados sea débil y se genere un enlace relativamente largo.¹⁹ Por otro lado, se sabe que una característica fundamental del dímero es la gran tendencia a tomar carga; esto conlleva a un acortamiento del enlace N-N con el consiguiente aumento en la fuerza del mismo. Estudios teóricos de DFT refuerzan este fenómeno, demostrando que dos moléculas de NO soportadas en óxidos metálicos como BaO(100) pueden dimerizarse con relativa facilidad adquiriendo carga de la superficie y generando la especie particularmente estable de N₂O₂⁻.²⁰

5.1 Estudios de formación del dímero de NO en clusters de Au libre.

En esta sección se muestran los resultados más significativos acerca de la formación del dímero de NO (o N₂O₂) adsorbido en partículas metálicas. Más concretamente se estudiaron aquellos casos que fueron previamente analizados, donde se adsorbió una molécula de NO a clusters de Au de uno a nueve átomos.

Definimos a la **Energía de formación del dímero de NO** a la energía asociada al acoplamiento de una molécula de NO a una segunda molécula preadsorbida. En términos matemáticos podemos calcular dicha energía de la siguiente manera:

$$E_{\text{dim}} = E(\text{N}_2\text{O}_2/\text{Au}_n) - [E(\text{NO}/\text{Au}_n) + E(\text{NO})] \quad (5.1)$$

donde **E (N₂O₂-Au_n)** es la energía correspondiente al sistema total y **E(NO-Au_n) + E(NO)** es la suma de los fragmentos por separado. Nuevamente, podemos dejar en claro que un resultado negativo indica exotermicidad de la reacción y que, como se ha comentado para el caso de la adsorción de NO, las energías se corrigieron considerando el error de superposición de bases (BSSE).

A continuación se vuelcan las geometrías optimizadas de la reacción de acoplamiento de NO en sistemas estudiados en la sección anterior (NO/Au_n) para la generación del deseado dímero de NO. Los resultados obtenidos de energías de formación del dímero, y distancias Au-N, N-O y N-N se presentan en la **Tabla 5.1**.

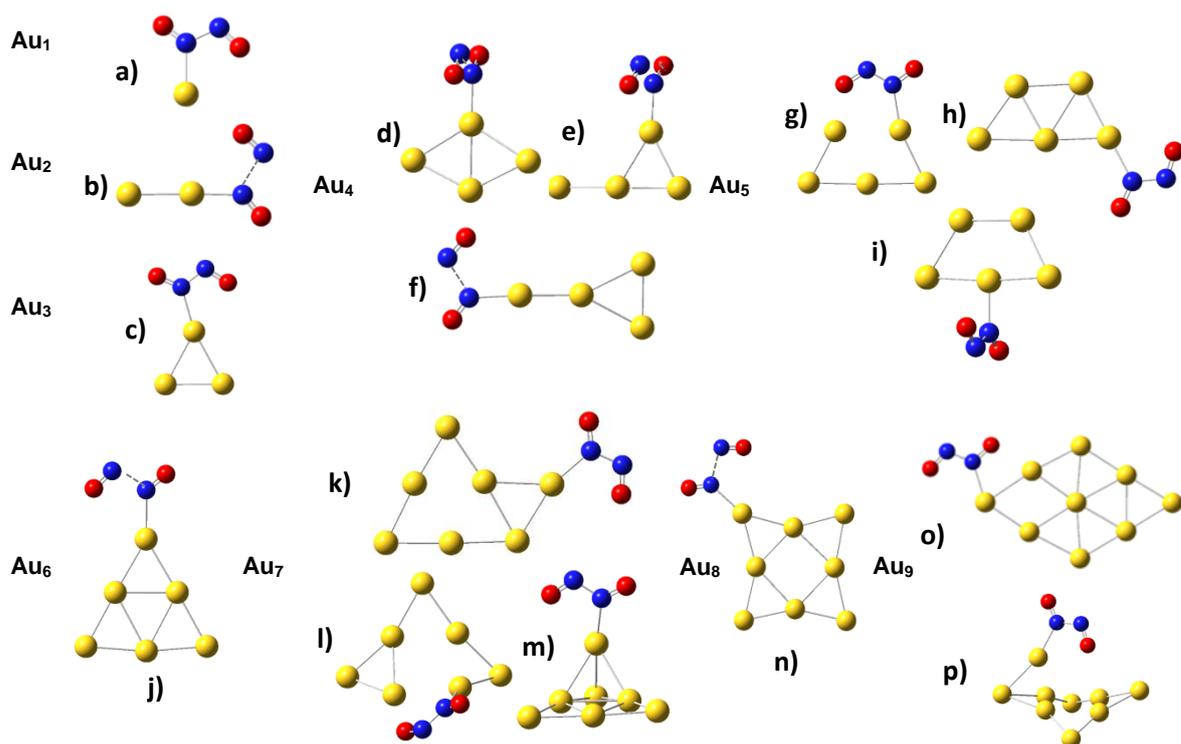


Figura 5.1: estructuras optimizadas de la reacción de formación de N_2O_2 a partir de la interacción de NO con sistemas de Au_nNO estables.

Tabla 5.1: propiedades más relevantes de sistemas de $Au_nN_2O_2$ estudiados

	Nº de átomos de Au	d Au-N (Å)	d N-O (Å) [*]		d N-N (Å)	E_{dim} (eV)	ν_{N-O} (cm^{-1})		ν_{N-N} (cm^{-1})
			1)	2)			sim.	asim.	
a)	1	2.099	1) 1.197	2) 1.183	1.495	0.00	1509	1507	834
b)	2	2.075	1) 1.157	2) 1.136	1.907	0.08	1909	1763	790
c)	3	2.136	1) 1.220	2) 1.220	1.394	-0.28	1464	1412	930
d)	4	2.048	1) 1.163	2) 1.137	1.883	0.01	1883	1725	785
e)	4	2.053	1) 1.160	2) 1.135	1.901	0.00	1899	1745	785
f)	4	2.119	1) 1.160	2) 1.140	1.893	0.06	1882	1741	775
g)	5	2.127	1) 1.230	2) 1.238	1.371	-0.81	1403	1349	941
h)	5	2.132	1) 1.214	2) 1.211	1.414	-0.12	1470	1443	890
i)	5	2.151	1) 1.211	2) 1.201	1.430	-0.12	1497	1455	865
j)	6	2.184	1) 1.156	2) 1.139	1.902	0.17	1889	1759	768
k)	7	2.124	1) 1.213	2) 1.204	1.428	-0.20	1493	1450	871
l)	7	2.135	1) 1.224	2) 1.236	1.374	-0.57	1417	1356	936
m)	7	2.121	1) 1.221	2) 1.212	1.408	-0.52	1480	1425	901
n)	8	2.142	1) 1.137	2) 1.155	1.916	0.16	1906	1771	778
o)	9	2.146	1) 1.260	2) 1.211	1.389	-0.48	1483	1309	901
p)	9	2.117	1) 1.224	2) 1.212	1.408	-0.38	1473	1414	898

^{*} la primera distancia N-O corresponde a la especie ligada directamente a la partícula de Au

De acuerdo a trabajos previos, el hecho de que se haya estudiado solamente la posición en *trans* para la obtención del dímero N₂O₂, y no la posición *cis*, surge básicamente de la estabilidad de ambos isómeros cuando se encuentran adsorbidos en la partícula metálica.²⁰ En términos generales puede decirse que los O del N₂O₂ cargados negativamente sufren repulsión mutua por lo que es esperable que la *trans* sea la más favorable. Si bien, el estado fundamental del dímero neutro en fase gaseosa es singlete y posee conformación *cis*, cuando éste se encuentra adsorbido, ya sea en una partícula metálica libre o soportada en algún óxido, el isómero más estable es el *trans*.

Para el acoplamiento de una segunda molécula de NO, como geometría inicial en el cálculo se ha respetado tanto el lugar como la disposición del primer NO adsorbido previamente en la partícula. Además, hemos partido no solamente de los casos más estables NO-Au_n para cada tipo de tamaño de partícula, sino que hemos analizado varias situaciones. En la mayoría de los casos, el acoplamiento no influye significativamente en la geometría inicial. Sin embargo, en algunas situaciones, la presencia de una segunda molécula de NO afecta sensiblemente a la geometría de partida, a tal punto que cambia la forma de la estructura metálica. Por ejemplo si tenemos en cuenta el sistema de Au₃ pasamos de una geometría triangular con un ángulo obtuso a una triangular aproximadamente equilátera con sus tres ángulos agudos.

En la **Figura 5.2** se muestra la relación existente entre la energía de dimerización y el tamaño de partícula de los sistemas más estables:

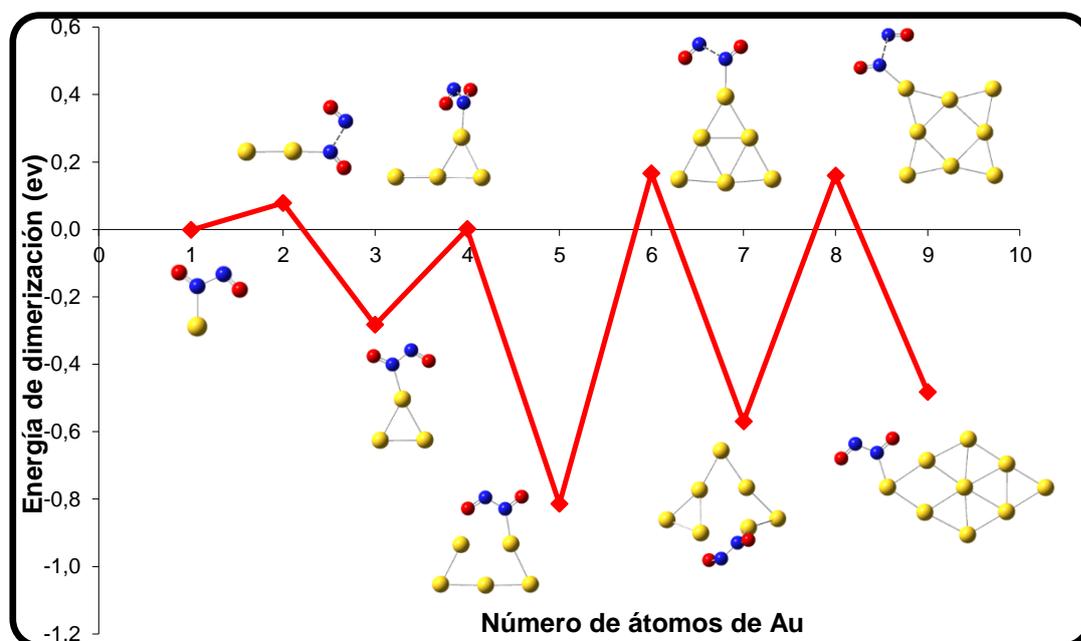


Figura 5.2: Energía de dimerización de sistemas Au_nN₂O₂ en función del número de átomos de Au para los casos más estables

Tal como sucede con el monómero, se observa notoriamente un pronunciado comportamiento oscilatorio par-impar con una fuerte interacción para partículas con número impar de átomos de Au, llegando a casos relativamente muy estables en Au₅, Au₇ y Au₉ con energías de -0.81, -0.57 y -0.48 eV respectivamente. De los datos volcados en la **Tabla 5.1** se puede apreciar que este comportamiento está en directa relación con la distancia de los enlaces N-N generados a partir de la reacción de acoplamiento y su correspondiente frecuencia de vibración: se observa que en sistemas de Au impar, la distancia N-N es más pequeña que en sistemas pares, la cual está reflejada en su mayor ν de estiramiento de este enlace. Esto implica una mayor fuerza de interacción, y por ende una energía de adsorción más grande. Los casos extremos lo constituyen los sistemas de Au₅ y Au₇ con distancias de alrededor de 1.37 Å y frecuencias que rondan los 940 cm⁻¹, frente a sistemas con seis y ocho átomos con distancias de 1.91 Å aproximadamente y vibraciones del orden de los 770 cm⁻¹.

Otro parámetro de importancia donde se observa este comportamiento oscilatorio par-impar se da en las frecuencias de estiramiento simétrica y asimétrica de los enlaces N-O presentadas también en la **Tabla 5.1**. Se observa claramente que partículas de Au impar presentan las frecuencias de vibración más bajas, lo que equivale a un mayor corrimiento en las bandas respecto a su valor en estado libre. Se aprecia también que, mientras más favorable es la formación del dímero (Au₅, Au₇ y Au₉), más baja es la frecuencia del enlace N-O. Algo totalmente contrario sucede con los sistemas compuestos por Au par. En ellos se observa que tanto la frecuencia simétrica como la asimétrica adquieren un valor considerablemente mayor que los análogos de los sistemas impares, lo que lleva a tener un menor corrimiento respecto al sistema libre.

5.2 Análisis de carga.

Para comprender mejor esta oscilación par-impar con respecto al tamaño de partícula fue necesario hacer un estudio detallado de la transferencia de carga entre adsorbato y soporte, y ver cómo afecta esta transferencia a la fuerza de interacción entre moléculas. A continuación se muestran las cargas parciales de los sistemas estudiados y en la **Tabla 5.2** una comparación entre la carga adoptada por el dímero y la tomada por el monómero en sistemas análogos (ya presentadas en el capítulo anterior).

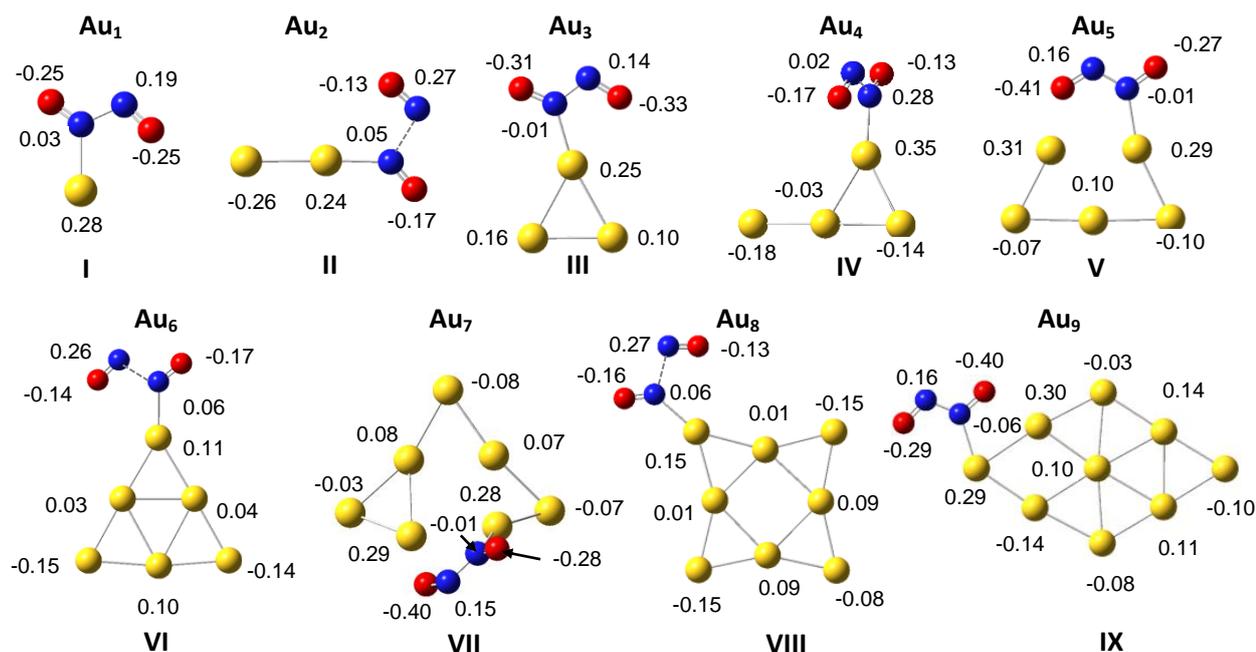


Figura 5.3: Análisis de carga de sistemas de $Au_n N_2O_2$ luego de producirse la reacción de dimerización.

Tabla 5.2: Análisis comparativo de carga entre NO y N_2O_2 en partículas de Au estables

Figura	Sistema metálico	q N_2O_2	q NO
I	Au ₁	-0.28	-0.06
II	Au ₂	0.02	-0.04
III	Au ₃	-0.51	-0.03
IV	Au ₄	0.00	-0.06
V	Au ₅	-0.53	-0.11
VI	Au ₆	0.01	-0.04
VII	Au ₇	-0.54	-0.11
VIII	Au ₈	0.04	-0.03
IX	Au ₉	-0.59	-0.10

De las figuras expuestas anteriormente, y teniendo en cuenta los valores de carga volcados en la **Tabla 5.2** se pueden enunciar varias apreciaciones importantes, tales como las descritas a continuación: en primer lugar, puede observarse que la presencia del dímero N_2O_2 perturba a la partícula metálica generando una determinada polarización, es decir, los átomos de Au más cercanos a la molécula nitrogenada se cargan positivamente, mientras que los más alejados lo hacen negativamente. Este fenómeno se vio en la adsorción de NO pero con un resultado más discreto. Un hecho particularmente llamativo sucede para los sistemas de cinco, siete y nueve átomos de Au. En ellos se observa que, no sólo el átomo de Au ligado al N del dímero adquiere una carga positiva relativamente grande, sino también lo hace el más cercano a uno de los oxígenos del dímero. Debido a la proximidad

entre los átomos involucrados, se genera una fuerza de interacción adicional que, como se verá en breve, afecta considerablemente a la estabilidad del sistema. El enlace N-O correspondiente sufre un pequeño alargamiento de su longitud, producto de este acoplamiento extra.

En la **Figura 5.4** se muestran los tres sistemas estudiados y se mencionan en ellos la distancia Au-O y las cargas parciales de estos átomos una vez generado ese enlace adicional, como así también sendas distancias N-O

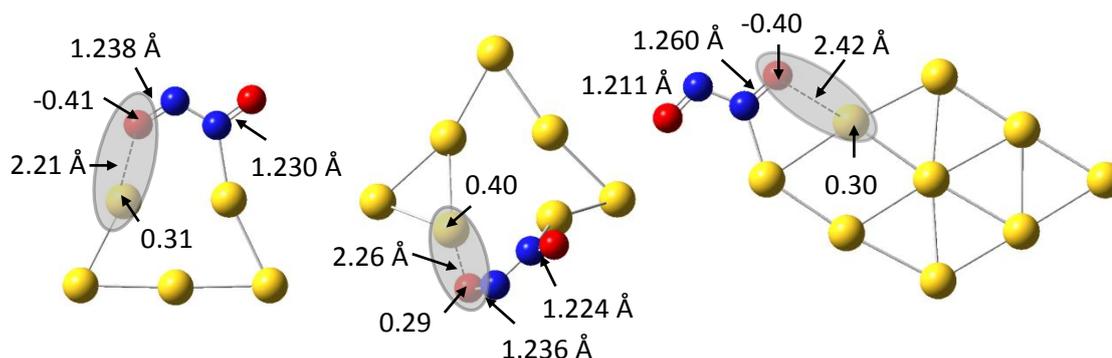


Figura 5.4: Origen de una estabilidad extra en sistemas de Au_5 , Au_7 y Au_9 , producto de una polarización entre un O de la especie dimérica y el átomo de Au más cercano.

La disposición geométrica y espacial del dímero en la molécula, junto a la gran capacidad del O de captar densidad electrónica por ser un átomo muy electronegativo hacen que, en las cercanías de un átomo de Au perteneciente al agregado metálico, se produzca una polarización local entre los átomos y de esta manera el origen de una fuerza electrostática adicional relativamente grande que confiere una mayor estabilidad a la molécula, comparando sistemas análogos con otra disposición espacial del adsorbato en estudio. Este fenómeno se ve reflejado en las magnitudes de sus energías de formación del dímero apreciadas en la **Figura 5.2** y comparando la misma con la obtenida en la sección anterior cuando se estudió la tendencia de la energía de adsorción con el tamaño de partícula en sistemas del tipo NO/Au_n (ver **Figura 4.2**). En este último caso se observó que el sistema más estable para Au_7 corresponde a cuando el acoplamiento se produce entre el NO y el Au encontrado en disposición punta, mientras que en el caso de formación del dímero, la estabilidad de los isómeros posibles se invierte, adquiriendo una interacción más fuerte cuando el monómero se encuentra ligado a un átomo de Au con otras características. En tanto, si comparamos los casos con nueve átomos de Au se aprecia que la partícula más estable en la adsorción de NO es un sistema en 3D (siendo el caso en 2D muy poco favorecido para la adsorción con una energía apenas negativa), mientras que cuando se forma el dímero y por los argumentos antes detallados, la partícula más estable es planar. Con estos ejemplos podemos afirmar que, la interacción adicional generada

entre el Au y el O contribuye de manera notable en la energía de interacción, a tal punto que en algunos casos se invierte el orden de estabilidad cuando se agrega una nueva molécula de NO.

En la **Figura 5.5**, está esquematizado el HOMO de uno de los sistemas estudiados (Au_5), una vez generada la reacción de acoplamiento. En ella puede observarse que, existe una interacción relativamente grande entre el Au y el O señalados en la misma, teniendo este enlace cierto grado de carácter covalente además de la interacción electrostática comentada en un párrafo anterior. Imágenes similares se obtienen si se analizan los casos con siete y nueve átomos de Au.

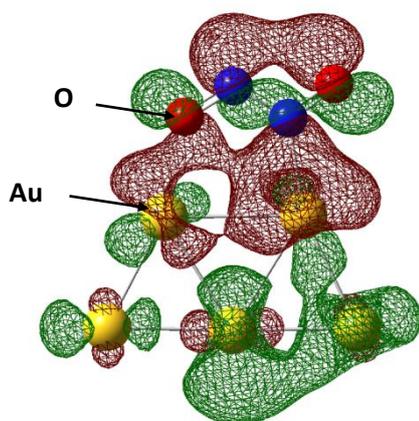


Figura 5.5: Esquema que representa el HOMO del sistema $Au_5N_2O_2$, luego de generarse la reacción de dimerización correspondiente. Origen de un enlace con cierto carácter covalente entre el Au y el O mencionados en la figura.

Teniendo en cuenta la transferencia de carga producida luego del acoplamiento se aprecia que, a diferencia del monómero, donde en todos los casos se adquiere una leve carga negativa, la formación del dímero de NO en el *cluster* de Au, afecta de manera notable solamente a sistemas de Au impar, donde la carga tomada es considerablemente mayor que en el primer caso, llegando a valores cercanos de $-0.6e$ en sistemas con tres, cinco, siete y nueve átomos de Au.

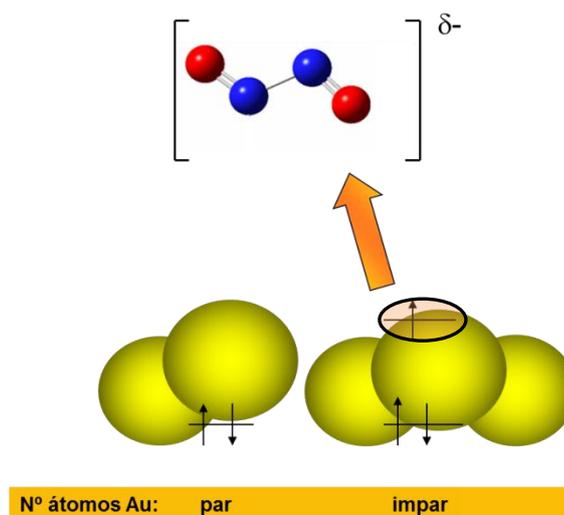


Figura 5.6 Esquema ilustrativo sobre la preferencia de la especie N_2O_2 por sistemas de Au impar.

Como se esquematiza en la **Figura 5.6**, en las partículas con número impar de átomos de Au, al ser sistemas de capa abierta, el único electrón en el HOMO se encuentra relativamente poco ligado y por lo tanto se transfiere con cierta facilidad al dímero, que a su vez, tiene una gran tendencia a tomar carga. En partículas de Au par, esto no sucede ya que son sistemas de capa cerrada con dos electrones en el HOMO mucho más ligados.

5.3 Conclusiones

A modo de resumen puede decirse que el estudio de formación de la especie N_2O_2 en partículas de Au utilizadas como catalizador es de vital importancia, puesto que se sugieren estas moléculas como intermediarias de uno de los mecanismos propuestos para la eliminación de los indeseados NO_x . Se observa claramente que la formación de este dímero en pequeñas partículas de Au, toma verdadera importancia en sistemas con un número impar de átomos (se produce la misma oscilación par-impar que en el caso de interacción de NO con una partícula metálica (ver Capítulo 4), pero de manera más pronunciada), llegando a interacciones máximas para Au_5 , Au_7 y Au_9 . El motivo de esta fuerza de adsorción se debe principalmente a transferencias electrónicas originadas entre la partícula metálica y el adsorbato nitrogenado. Más precisamente desde el *cluster* de Au hacia el dímero NO, generando un acortamiento del enlace N-N, su correspondiente mayor frecuencia de vibración y por ende una energía de acoplamiento mayor. Casos particulares surgen para partículas de cinco, siete y nueve átomos de Au, donde una interacción adicional entre el O del dímero y uno de los Au, le confieren al sistema mayor estabilidad que se ve reflejado en su E_{dim} más negativa (**Figura 5.4**).

Una vez establecidos los sistemas más estables para la formación del dímero de NO en partículas metálicas y teniendo presente los resultados obtenidos para la adsorción del monómero correspondiente en sistemas análogos, el paso siguiente es encontrar el mecanismo de ruptura de enlace adecuado para ambos sistemas y determinar, en términos generales, aquel que sea considerado más factible que suceda, desde el punto de vista energético, en las condiciones de trabajo dadas.

En el capítulo siguiente, se proponen algunos mecanismos de ruptura del enlace N-O para los sistemas más estables de cinco y siete átomos, tanto en una disociación directa como a través del dímero correspondiente, y se realiza la debida comparación de los mismos, a partir de las respectivas barreras de activación que deben superarse para que dicha reacción se lleve a cabo.

Referencias

- ¹ J. F. Wendelken, *Appl. Surf. Sci.*, 11/12 (1982) 172.
- ² D. W. Jonson, M. H. Matloob, M. W. Roberts, *J. Chem. Soc. Chem. Común.*, (1978) 40.
- ³ R. I. Masel, E. Umbach, J. C. Fuggle, D. Menzel, *Surf. Sci.*, 79 (1979) 26.
- ⁴ W. A. Brown, P. Gardner, D. A. King; *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 7065.
- ⁵ M.A. Debeila, N.J. Coville, M.S. Scurrrell, G.R. Hearne, *Catal. Today* 72 (2002) 79.
- ⁶ S. Qiu, R. Ohnishi, M. Ichikawa, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 2719.
- ⁷ T. D. Chau, T. Visart de Bocarmé, N. Kruse, *Catal. Lett.* 98 (2004) 85.
- ⁸ J. Wang, L. Jia, E. Anthony, *AIChE J.*, 49 (2003) 277.
- ⁹ R. Ramprasad, K. C. Hass, W. F. Schneider, J. B. Adams, *J. Phys. Chem. B*, 101 (1997) 6903.
- ¹⁰ S. Haq, A. Carew, R. Raval, *J. Catal.*, 221 (2004) 204.
- ¹¹ Y. Yanagisawa, *Appl. Surf. Sci.*, 100 (1996) 256.
- ¹² C. Di Valentin, G. Pacchioni, M. Chiesa, E. Giamello, S. Abbet, U. Heiz, *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 1637.
- ¹³ X. Lu, X. Xu, N. Wang, Q. Zhang, *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 5657.
- ¹⁴ R.M. Ferullo, S.A. Fuente, M.M. Branda, N.J. Castellani, *J. Molec. Struct. (THEOCHEM)*, 818 (2007) 57.
- ¹⁵ M. Tobita, S.A. Perera, M. Musial, R.J. Bartlett, M. Nooijen, J.S. Lee, *J. Chem. Phys.*, 119 (2003) 10713.
- ¹⁶ S.G. Kukolich, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 4715.
- ¹⁷ A.R.W. McKellar, J.K.G. Watson, B.J. Howard, *Mol. Phys.*, 86 (1995) 273.
- ¹⁸ B.J. Howard, A.R.W. McKellar, *Mol. Phys.*, 78 (1993) 55.
- ¹⁹ R.D. Harcourt, *J. Molec. Struct. (THEOCHEM)* 206 (1990) 253.
- ²⁰ S. A. Fuente, "Propiedades Adsorptivas de átomos, dímeros y trímeros de Au en MgO. Efecto del soporte y del tamaño de partícula". Tesis Doctoral, UNS, 2010.

CAPITULO 6

Disociación de la molécula NO en partículas de Au libre

Introducción

Como se ha visto en capítulos anteriores la interacción de moléculas diatómicas con metales de transición y metales nobles es de gran interés desde el punto de vista de la catálisis y de la ciencia de la superficie. Hasta ahora, hemos estudiado la adsorción de NO y el correspondiente dímero en pequeñas partículas de Au, llegando a la conclusión que el sitio preferido para el acoplamiento es en posición *top* respecto a la partícula metálica y en general en átomos de baja coordinación, por ejemplo los que están en una disposición en punta en dicha molécula de Au. Ahora bien, la interacción soporte-adsorbato también puede conducir a la ruptura y la formación de nuevos enlaces y así generar nuevas reacciones catalizadas en el metal. Se ha visto que la reducción de NO, la mayor fuente de contaminación del aire y principal componente de los NO_x, es un tema de particular interés desde el punto de vista medioambiental.¹⁻⁴ Actualmente, se prefieren encontrar métodos más simples para la eliminación de estos contaminantes, basados en la descomposición directa de la molécula. Para ello, es necesario encontrar catalizadores que permitan la ruptura del enlace N-O, con la consiguiente recombinación de átomos de N y O para la formación de N₂ y O₂ respectivamente con la posterior desorción del mismo.



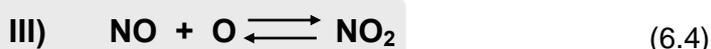
A menudo, no es una tarea sencilla encontrar un catalizador adecuado para dichas reacciones ya que debe cumplir ciertos requisitos para ser considerado como tal, entre los que se destaca una fuerza de interacción intermedia con el adsorbato, puesto que si la interacción es muy fuerte, será muy difícil que el producto se desorba, mientras que si la interacción es muy débil, directamente no se produce la reacción en cuestión. A esto se lo conoce como *Principio de Sabatier*.⁵

Existe una gran variedad de trabajos⁶⁻²³ que estudian la disociación del enlace N-O en diferentes superficies metálicas, entre las que se destacan interacciones con metales de la segunda y tercera serie de transición, principalmente Ru, Rh, Pd, Ir y Pt. En los mismos

se observa que este tipo de reacción es altamente sensible a la estructura, puesto que superficies con defectos como por ejemplo, escalones, esquinas, adátomos, etc. presentan una mayor reactividad que superficies planas altamente empaquetadas.^{6,7,9,14,15,18-21} El incremento de reactividad en dichos defectos, también explica por qué las partículas de tamaño nanométrico de metales de transición incrementan la actividad para la descomposición de NO frente a partículas metálicas de mayor tamaño.²² También se ha reportado que las reacciones de disociación dependen fuertemente de la cobertura de la superficie: en términos generales se observa que a bajas coberturas predominan este tipo de reacciones pero, a medida que la cobertura aumenta, la adsorción molecular se hace más apreciable. Una posible explicación a este fenómeno puede ser debido al espacio requerido para acomodar los productos de disociación. Por su parte, Gajdos y col.²³ extendieron su estudio a metales de transición de la primera serie e incorporó al análisis metales nobles como Cu, Ag y Au.

Para comprender el mecanismo de esta reacción de descomposición se han realizado una gran variedad de estudios experimentales con diferentes propuestas para la ruptura del enlace.²⁴⁻³⁴ Sin embargo, hoy en día, los mecanismos más ampliamente aceptados en la literatura son los siguientes: **a)** Disociación directa del enlace N-O, y **b)** Disociación vía dímero (N₂O₂).

a) Disociación directa:



Este mecanismo propone la adsorción disociativa del NO como primer paso, y una serie de pasos subsiguientes para la generación de posibles productos. Específicamente los pasos son: **I)** ruptura del enlace N-O, **II)** formación de la molécula N₂ y **III)** combinación de O o N con moléculas de NO para generar NO₂ y N₂O, respectivamente como subproductos de la reacción.

Existen algunos trabajos que analizan detalladamente estas reacciones en diferentes superficies metálicas. En particular Liu y col.,¹⁹ realizaron un estudio sistemático del proceso de reducción de NO sobre dos metales de transición, en este caso Ir y Pt, a

través de un estudio DFT. Calcularon las barreras de activación de las reacciones en dos superficies compactas de cada metal (específicamente sobre las caras (211) y (111)) obteniendo importantes resultados relacionados a la selectividad de la misma en diferentes condiciones de trabajo.

b) Disociación vía N_2O_2 :



Por su parte, el mecanismo vía dímero está compuesto de dos pasos fundamentales: en **I)** reacción de acoplamiento entre dos moléculas de NO para formar N_2O_2 y **II)** disociación del dímero formado a través de la ruptura del enlace N-O generándose así las especies N_2O y O. Este O producto de la reacción puede reaccionar con un NO entrante dando NO_2 . La secuencia de reacciones puede continuar con la presencia de otras especies como CO, similar a lo visto en a).

Experimentalmente se ha encontrado que la especie N_2O_2 es un posible intermediario en la reducción de NO en fase gaseosa³⁵ y en reacciones catalizadas sobre superficies³⁶⁻³⁹. A una temperatura entre 70 y 90 K, el N_2O es formado probablemente desde esta especie dimérica utilizando como soporte una superficie de Ag(111).³⁶ Además, a temperaturas más altas (alrededor de 400 y 600 K) se ha sugerido que N_2O y N_2 son formados desde N_2O_2 adsorbido sobre CaO y SrO.³⁹ La presencia de esta especie sobre superficies de BaO fue propuesta en el trabajo de Prinetto y col.,⁴⁰ a partir de estudios de IR. En el mismo se han atribuido frecuencias de estiramiento del enlace N-N a dos bandas muy intensas en 1373 y 1320 cm^{-1} , cuando se estudió la adsorción de NO en BaO/ Al_2O_3 y Pt-BaO/ Al_2O_3 , respectivamente.

El objetivo de este capítulo es proponer mecanismos de ruptura del enlace N-O en pequeños clusters de Au, más precisamente Au_5 y Au_7 y compararlos con disociaciones vía dímero de NO en las mismas partículas metálicas, para decidir con cierto criterio cuál de ambos mecanismos es más factible como paso inicial para la transformación de especies contaminantes en moléculas inocuas. Elegimos las partículas de cinco y siete átomos de Au porque en ellas tanto la adsorción de NO como la formación de dímeros son procesos favorables, como lo vimos en el capítulo anterior.

6.1 Disociación de NO en partículas de Au₅

6.1.1 Disociación directa

El primer caso que se estudió fue el de una partícula de cinco átomos de Au para el sistema NO-Au₅ más estable. El estado inicial (**EI**) corresponde a la molécula de NO adsorbida con una energía de adsorción de -0.56 eV y una distancia N-O de 1.15 Å. La **Figura 6.1** esboza el mecanismo para la ruptura de dicho enlace, junto con las distancias involucradas en la reacción:

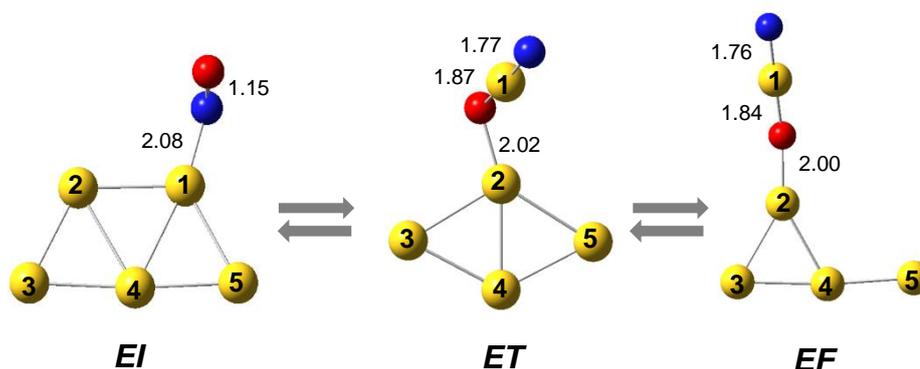


Figura 6.1: Ruptura del enlace N-O en sistemas de Au₅ a través del mecanismo de disociación directa, junto a las distancias de los enlaces que intervienen en la reacción.

En ella se observan los pasos necesarios para romper el enlace deseado y formar un nuevo sistema, el cual es denotado por las siglas **EF** indicando el estado final de la reacción de disociación. Puede apreciarse una cierta complejidad al intentar comprender la secuencia obtenida, debido a que no sólo se produce la ruptura del enlace N-O sino que también surge un reacomodamiento de los átomos de Au de la estructura de partida, obteniéndose un sistema bastante diferente a éste. Para lograr dicho fenómeno, es necesario que se produzcan una serie de rupturas y formación de nuevos enlaces, además de la deseada disociación de la molécula de NO.

La secuencia de disociación, entonces, parte del estado inicial (**EI**) y se llega al estado final (**EF**) atravesando la barrera de activación asociada a la estructura del estado de transición (**ET**). Los estados de transición calculados en este capítulo fueron hallados usando el método STQN (*Synchronous Transit-Guided Quasi-Newton*) implementado en el código Gaussian03.

La estructura metálica sufre una gran distorsión, ya que los enlaces del Au(1) con otros tres (**2**, **4** y **5**) se rompen. Al mismo tiempo se aprecia la formación de nuevos enlaces como el O-Au(2). Un hecho particularmente curioso en el proceso de disociación es la posición que adoptan los átomos N y O en esta nueva estructura: tanto en el **ET** como en el

EF se observa que un átomo de Au se interpone entre el N y el O. Esto es así debido a la migración del O que logra ubicarse entre Au(1) y Au(2), mientras que el N sigue enlazado en todo el proceso al Au(1).

Con los datos de energía obtenidos para dichos sistemas, se realiza el correspondiente perfil de reacción esquematizado en la **Figura 6.2**, representando las energías inicial y final del proceso así como también, la energía de activación (E_a) necesaria para superar la barrera de activación correspondiente. En esta figura las diferencias de energía, ΔE , están calculadas respecto a la suma de las energías de Au₅ y NO como especies independientes (es decir, como en el cálculo de las E_{ads}). De acuerdo a las similitudes que presentan las estructuras del **ET** y el **EF**, no sería descabellado pensar que ambos tengan energías similares, y efectivamente es lo que sucede puesto que en el primer caso la energía es de 4.20 eV mientras que en el segundo su energía se corresponde con 4.11 eV.

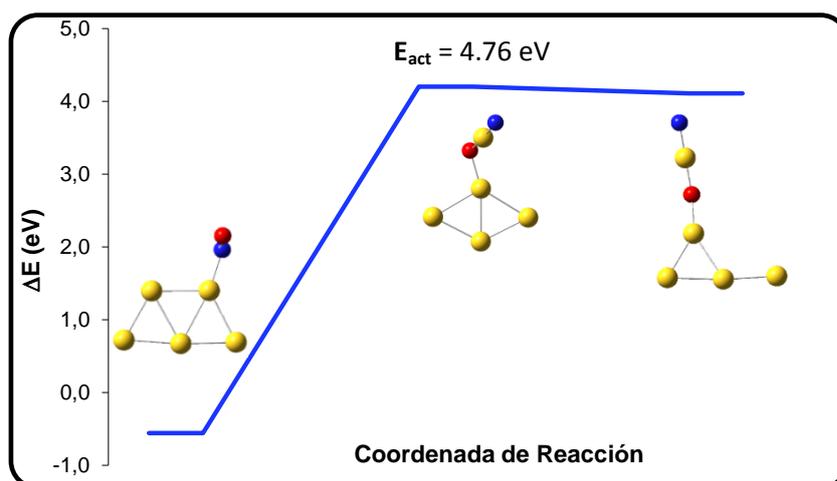


Figura 6.2: Perfil de reacción de la ruptura del enlace N-O vía disociación directa.

Del perfil de reacción presentado anteriormente pueden extraerse algunos aspectos importantes como los detallados a continuación: en primer lugar se observa que la reacción es fuertemente endotérmica puesto que la energía del producto es considerablemente mayor que la de la especie de partida. Además, como se aprecia en la gráfica las energías del **ET** y **EF** son similares, como así también sus geometrías, corroborándose lo que se conoce como *principio de Hammond*,⁴¹ el cual indica que para reacciones fuertemente endotérmicas el producto posee propiedades similares a la del estado de transición (conocido comúnmente como estado de transición tardío). Contrariamente, para reacciones altamente exotérmicas, el estado de transición es estructuralmente similar al reactivo y se lo conoce como estado de transición temprano. Por su parte, y como parámetro más

importante se destaca la enorme E_{act} que hay que superar para lograr que la reacción tenga lugar (4.76 eV). Si se comparan las barreras de activación pertenecientes a las reacciones directa e inversa se observa que la inversa es depreciable frente a la directa. Puede afirmarse entonces que el equilibrio está casi completamente desplazado hacia la izquierda, es decir, hacia la especie sin disociar. Por estas razones, puede concluirse que esta partícula no resulta un buen catalizador al menos en cuanto al mecanismo de ruptura directo.

6.1.2 Disociación vía dímero N_2O_2

Estudiamos ahora la ruptura del enlace N-O en Au_5 , a través de la formación del dímero de NO. Para ello, se proponen dos casos particulares como estructuras de partida puesto que, la especie en cuestión presenta dos isómeros geométricos: *trans* y *cis*.

6.1.2.1 Isómero *trans*

En la **Figura 6.3** se esquematiza el mecanismo de reacción propuesto para un sistema dimérico en posición *trans*, acoplado a una partícula de Au de cinco átomos a través de uno de los átomos de N y con una interacción mucho más débil a través de uno de los O de la misma molécula (**EI**). En este esquema también se muestran las longitudes de enlace que se modifican durante el transcurso de la reacción.

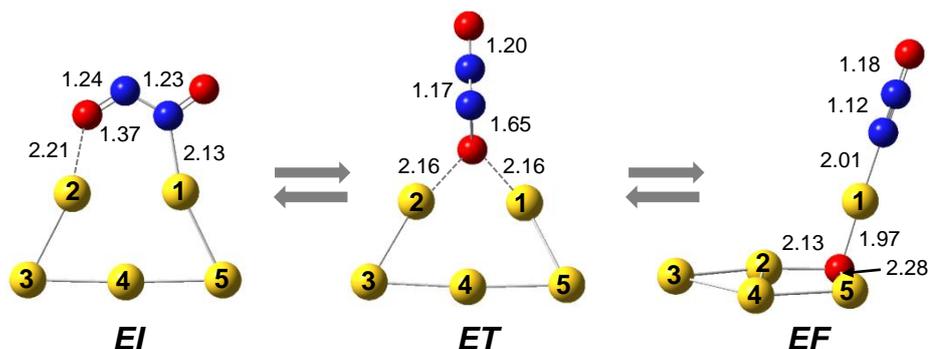


Figura 6.3: Ruptura del enlace N-O en sistemas de Au_5 a través del mecanismo de disociación vía dímero, junto a las distancias de los enlaces que intervienen en la reacción.

Se observa que en este caso la partícula de Au se modifica estructuralmente recién en el **EF**, y no en **ET** donde mantiene su forma trapezoidal. También en este **EF**, uno de los átomos de Au se ubica entre los átomos N y O, conduciendo a un sistema con características similares a las vistas en el sistema monomérico. En la **Figura 6.4** se observa el perfil de reacción correspondiente a la disociación de N-O vía N_2O_2 , junto a la E_{act} necesaria para que dicha ruptura se lleve a cabo. En este caso, las diferencias de energía, ΔE , están calculadas respecto a la suma de las energías de $NO-Au_5$ y NO como especies independientes (es decir, como en el cálculo de las E_{dim}).

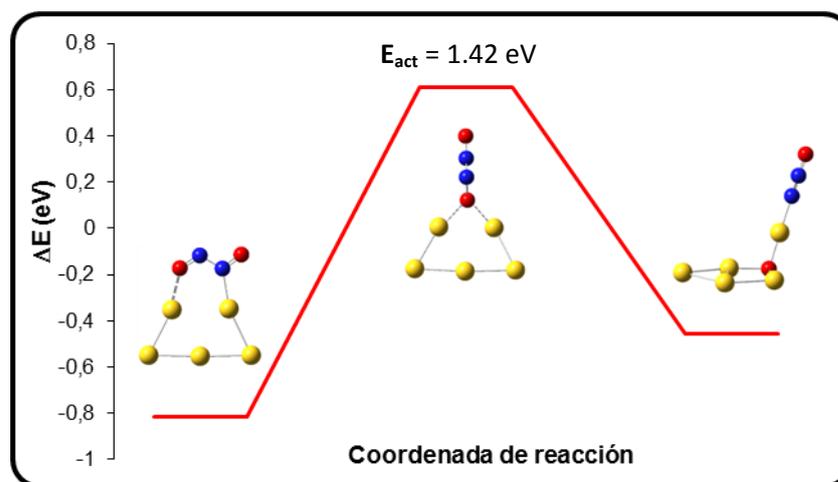


Figura 6.4: Perfil de reacción de la ruptura del enlace N-O vía dímero

En esta oportunidad se observa que la reacción es levemente endotérmica con pequeñas diferencias entre la energía final e inicial que rondan los 0.4 eV. Este mecanismo no parece que pueda interpretarse con claridad a través del *principio de Hammond* ya que la estructura perteneciente al **ET** difiere de ambos sistemas extremos del mecanismo. Otro aspecto de importancia es la magnitud de la energía de activación: si bien no es para nada despreciable resulta ser más de tres veces inferior a la energía de activación correspondiente a la disociación directa del enlace vía monómero (1.42 frente a 4.55 eV respectivamente).

En la **Figura 6.5** pueden observarse las diferencias existentes entre ambos mecanismos propuestos. En la misma, se hace coincidir el cero en las energías de partida para una comparación más directa.

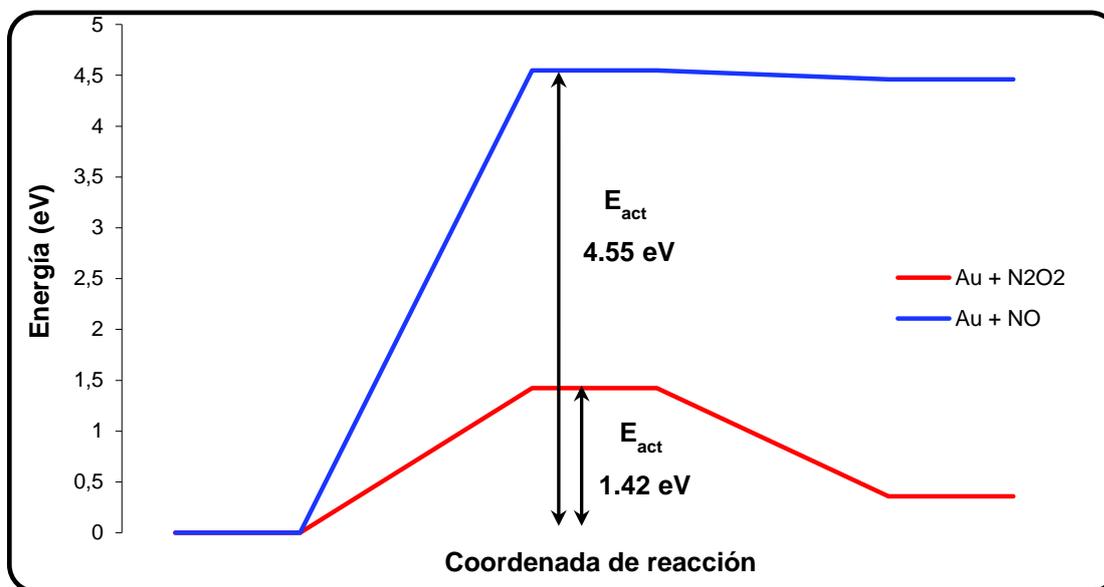


Figura 6.5: Análisis comparativo entre ambos perfiles de reacción: mecanismo directo (curva azul) y mecanismo vía dímero (curva roja).

De acuerdo a lo expuesto hasta aquí, se ve claramente que la ruptura del enlace N-O en partículas de cinco átomos de Au se ve muy desfavorecida (alta barrera de activación) cuando analizamos el primero de los mecanismos propuestos (disociación directa), mientras que, si estudiamos el mecanismo vía dímero de NO, la barrera baja notoriamente, por lo que cabe suponer que éste último reúne las características necesarias para ser considerado como un mecanismo plausible en la disociación de NO en sistemas metálicos similares al estudiado en esta tesis.

El segundo mecanismo propuesto, que veremos en la sección siguiente, está inspirado en el trabajo de Wang y col., quienes estudiaron mediante DFT la disociación de NO sobre Au (111) mediante la ruptura directa del enlace como a través del dímero.⁴² Por medio de la disociación directa de una molécula de NO, la barrera de activación calculada resultó ser alta, alrededor de 3.8 eV. Por otro lado, analizaron dos mecanismos vía dímero. En uno de ellos, se forma primero el dímero sobre la superficie metálica quedando el mismo en *cis*, con los dos N unidos al Au y los O dirigidos alejándose de la superficie. Desde allí la barrera para formar N₂O y O resultó de 1.6 eV. En el otro mecanismo, se parte

de la misma estructura *cis* con los dos N unidos al Au, pero como paso novedoso proponen que el dímero pueda girar 180° quedando en posición también *cis* pero con los O hacia la superficie generando nuevos enlaces O-Au. Desde esta estructura se produce la ruptura del enlace N-O. El paso determinante de este segundo mecanismo es justamente el giro del dímero que se logra superando una barrera de 0.8 eV. Por lo tanto, este último mecanismo (aunque más complejo porque comprende más pasos) resulta el más favorable. Habíamos dicho en el Capítulo 5 que solamente estudiábamos la forma *trans* porque en la *cis* los O del N₂O₂ cargados negativamente sufren repulsión mutua por lo que es esperable que la *trans* sea la más favorable. Sin embargo, considerando este trabajo sobre la superficie de Au decidimos probar un mecanismo similar partiendo del *cis*.

6.1.2.2 Isómero *cis*

En las Figuras 6.6 y 6.7 exponemos dos mecanismos posibles.

i) Disociación en un paso:

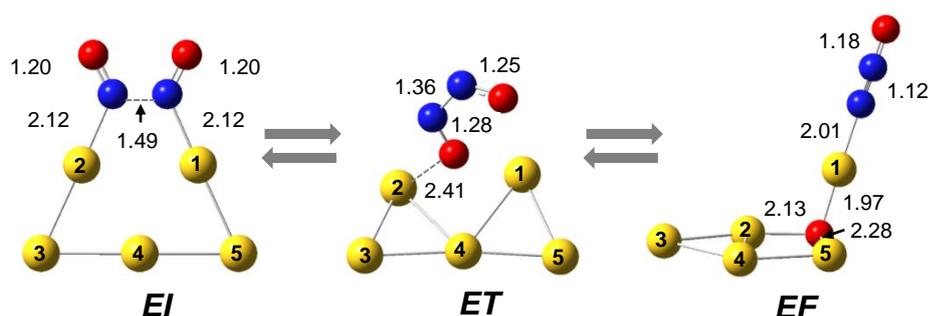


Figura 6.6: Ruptura del enlace N-O vía N₂O₂ (*cis*) en un paso concertado

ii) Disociación en dos pasos:

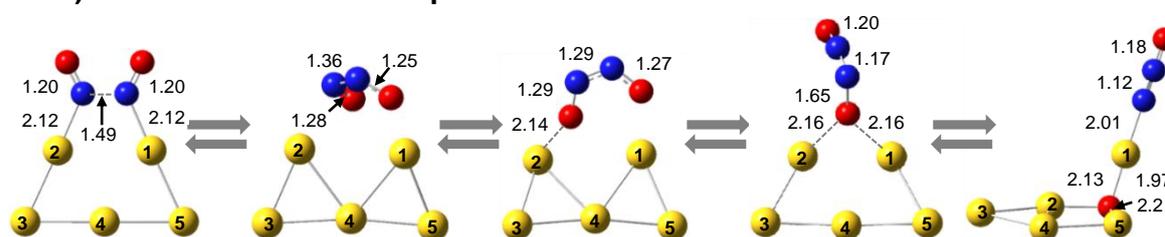


Figura 6.7: Ruptura del enlace N-O vía N₂O₂ (*cis*) en dos pasos

En el primero de los mecanismos propuestos (Figura 6.6) se parte de un sistema (*EI*) donde el adsorbato N₂O₂ está dispuesto de tal manera que ambos átomos de N se encuentran ligados simétricamente a un átomo de Au cada uno, obteniéndose una estructura adsorbato-catalizador totalmente planar. En este tipo de mecanismo se produce

una ruptura del enlace N-O de manera directa, pasando por un estado de transición (**ET**) que se logra mediante un giro del dímero en el mismo plano. El estado final (**EF**) obtenido es el mismo que en el caso anterior cuando se analizó la disociación a partir de un *trans*. La barrera de activación que debe superarse para que se produzca la reacción ronda los 1.5 eV y la misma es levemente endotérmica como se aprecia en el perfil de reacción de la **Figura 6.8**:

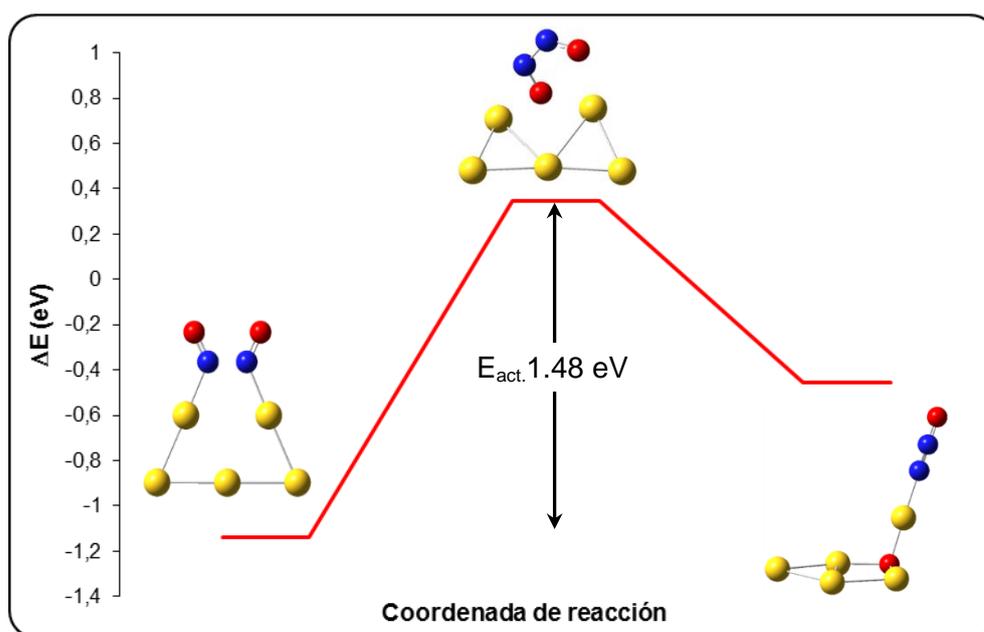


Figura 6.8: Perfil de reacción de ruptura del enlace N-O según mecanismo de la Figura 6.6

Por su parte, el segundo mecanismo planteado (**Figura 6.7**) presenta algunos cambios con respecto al anteriormente discutido. Si bien los **EI** y **EF** de todo el proceso coinciden, son los pasos intermedios (**ET₁** y **ET₂**) los que difieren. En esta oportunidad la reacción se produce en una secuencia de dos etapas: en la primera de ellas ocurre un giro de la molécula N_2O_2 de manera tal que los átomos de O queden orientados hacia la partícula de Au, formándose el complejo intermedio (**CI**). Una vez ocurrido el reordenamiento se produce la deseada ruptura del enlace N-O llegando al **EF**.

En la **Figura 6.9** se observa el perfil de reacción para el mecanismo antes descrito. En él se observan los dos pasos que tienen lugar para que se produzca la reacción de disociación. En el primero de ellos se aprecia una mayor barrera de activación que en el segundo (1.47 eV frente a 0.34 eV respectivamente), por lo que podemos concluir que éste es el paso determinante de la reacción. El giro y posterior reorientación de la molécula de N_2O_2 es lo que gobierna el mecanismo y es el determinante de la ruptura. Si comparamos

sus energías de activación desde el isómero *cis*, se observa que son prácticamente iguales (1.48 eV en el primer caso y 1.47 eV en el segundo).

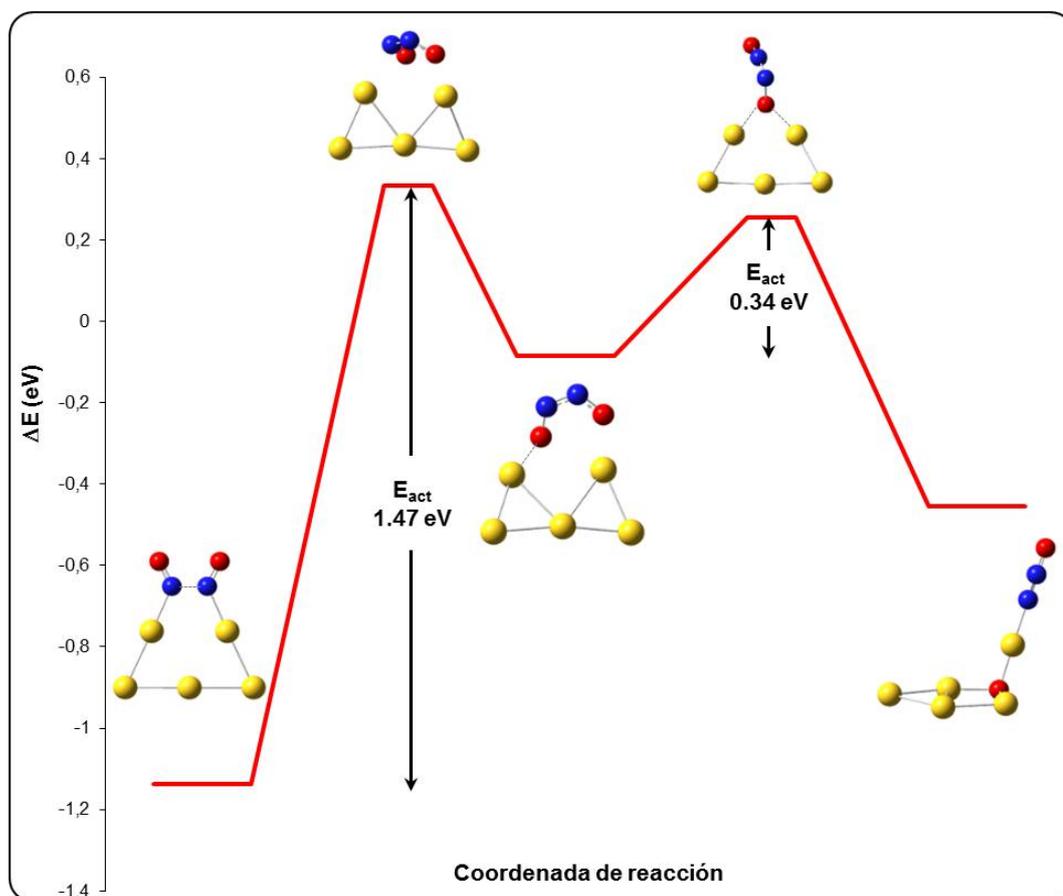


Figura 6.9: Perfil de reacción de ruptura del enlace N-O según mecanismo de la Figura 6.7

Por último es razonable hacer una comparación de mecanismos entre sistemas *cis* y *trans*, y decidir cuál puede ser el apropiado para que se lleve a cabo en dichas reacciones de disociación de NO. Teniendo en cuenta que cuando se estudió la disociación en sistemas *cis* se obtuvieron dos mecanismos igualmente probables por la similitud entre sus energías de activación, se escogió sólo uno de ellos para compararlo con el sistema *trans*, para simplificar los gráficos y obtener una lectura más clara del proceso de ruptura.

A continuación, se presenta un gráfico que compara perfiles de reacción de ambos sistemas isoméricos, incluyéndose la energía de activación y la geometría de las partículas de todos los procesos involucrados:

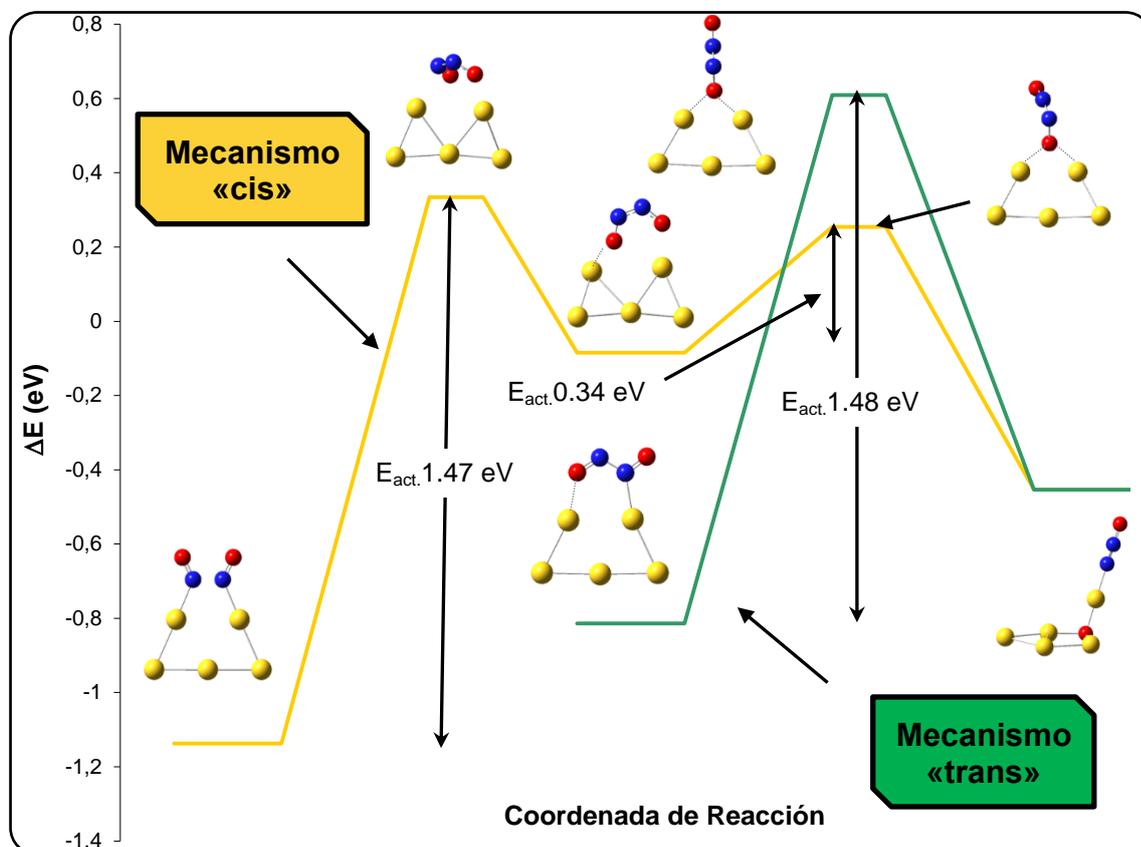


Figura 6.10: Análisis comparativo entre mecanismos de disociación vía N_2O_2 utilizando el isómero "trans" (curva verde) o el isómero "cis" (curva amarilla)

Como se observa en la **Figura 6.10**, si se comparan las energías de activación de los pasos que determinan la reacción para ambos mecanismos, se observa que la ruptura puede tomar uno u otro camino, con una leve preferencia cuando se parte del isómero *trans*, puesto que su barrera de activación es ligeramente inferior (0.05 eV más pequeña) que en el caso donde se parte de *cis*.

Para terminar con el análisis de reacción de disociación del enlace N-O en Au₅, se realiza un resumen con los principales aspectos que fueron llevándose a cabo a lo largo de este capítulo:

- ✓ Se han propuesto dos posibles mecanismos de ruptura N-O, en el cual uno supone una disociación directa y otro la ruptura vía dímero, obteniéndose un proceso mucho más favorable energéticamente en el segundo caso.
- ✓ Basándonos exclusivamente en el mecanismo vía dímero de NO, se han barajado una serie de posibilidades para encontrar el camino adecuado para que se produzca la ruptura del enlace, a partir del isómero *trans*, a través del isómero *cis* en un paso y la disociación desde *cis* en dos pasos con un previo giro de la molécula nitrogenada. El resultado obtenido es similar para todos los casos, con una pequeña preferencia por el mecanismo que involucra al isómero *trans*.

6.2 Disociación de NO en partículas de Au₇

Tomando como referencia los resultados conseguidos para la partícula de Au₅, se realizó el mismo estudio con otra de las partículas particularmente activas frente al NO como lo es el *cluster* con 7 átomos. De los isómeros de Au₇ vistos en los capítulos 4 y 5 en su interacción con NO y con su dímero, hemos elegido una que corresponde a una planar ya que presenta similitudes estructurales a la de Au₅ (ver **Figura 6.11**). Partimos de la situación en la cual el NO se enlaza preferencialmente sobre dicha partícula. Como vimos en del Capítulo 4 la correspondiente E_{ads} es de -0.57 eV, que por otra parte es casi la misma que la situación de partida para la adsorción en Au₅ vista antes (-0.56 eV).

En la **Figura 6.11** se presenta el mecanismo de disociación directa, indicando la geometría de cada uno de los estados y las distancias involucradas en la ruptura, junto al perfil correspondiente a dicha reacción (**Figura 6.12**). Análogamente, en las **Figuras 6.13 y 6.14** se observa el mecanismo planteado para la ruptura del enlace vía dímero y su perfil de reacción, respectivamente. Por último, en la **Figura 6.15**, se comparan ambos mecanismos de reacción, observando una clara preferencia a la ruptura del enlace N-O cuando la reacción ocurre vía dímero.

En cuanto al mecanismo de disociación directa (**Figura 6.11**) se aprecian similitudes respecto a Au₅, aunque en este caso probablemente la secuencia de pasos se ve con mayor claridad en relación a los cambios estructurales. El átomo de O se ubica entre Au(1)

y Au(7) para lograr formar el **ET**. Luego, el O se incorpora a la propia partícula metálica quedando un átomo de Au interpuesto entre N y O. La barrera de disociación resultó ser enorme (5.34 eV), con una barrera inversa comparativamente baja, con lo cual la disociación directa resulta un proceso muy desfavorable.

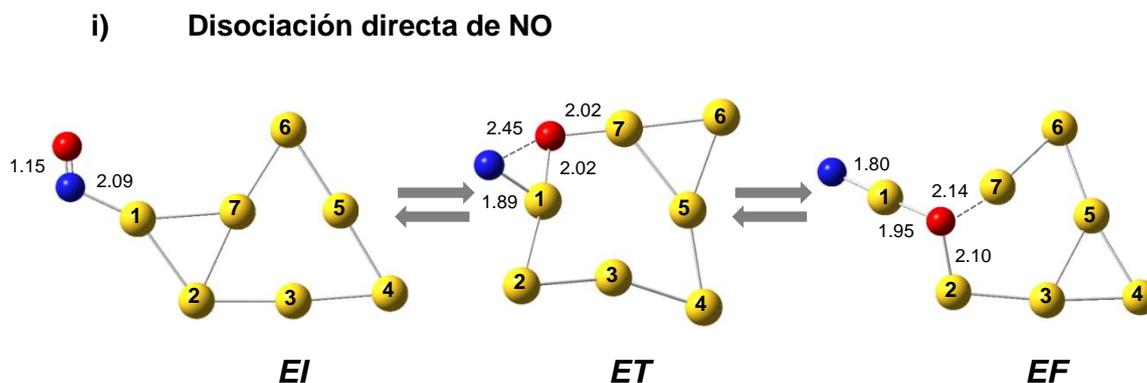


Figura 6.11: Ruptura del enlace N-O en sistemas de Au₇ a través del mecanismo de disociación directa, junto a las distancias de los enlaces que intervienen en la reacción.

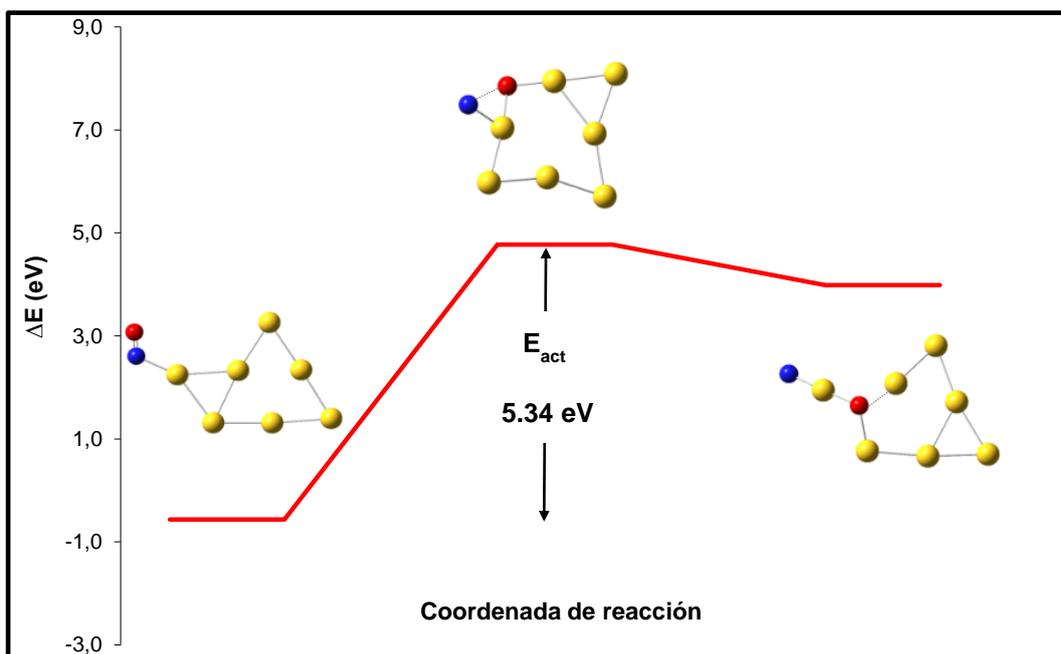


Figura 6.12: Perfil de reacción de la ruptura del enlace N-O vía disociación directa.

ii) Disociación vía dímero de NO

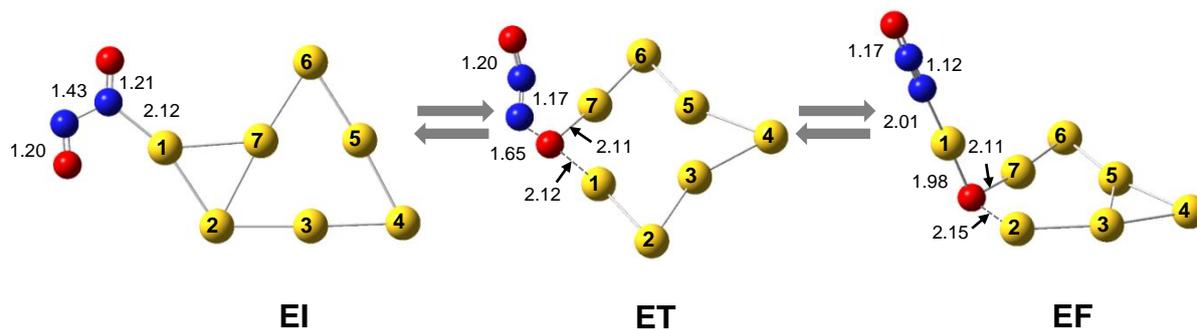


Figura 6.13: Ruptura del enlace N-O en clusters de Au₇ a través de mecanismo dimérico.

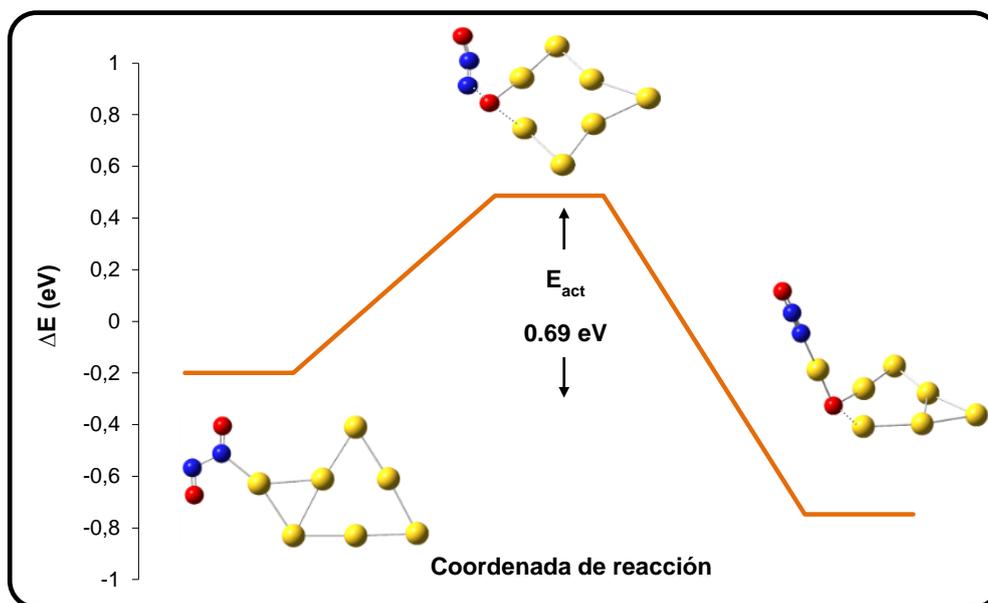


Figura 6.14: Perfil de reacción de disociación del enlace N-O vía mecanismo dimérico

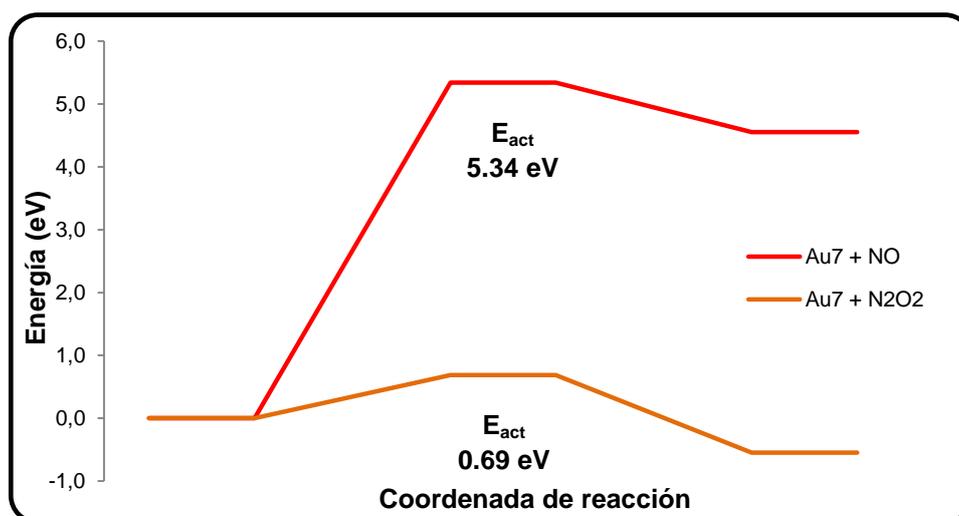


Figura 6.15: Análisis comparativo de ambos mecanismos de reacción en clusters de Au₇: mecanismo directo (curva roja) y vía dímero (curva naranja)

Al analizar el mecanismo de reacción vía N_2O_2 , los resultados obtenidos resultan ser muy interesantes. Por un lado se observa que la energía de activación es relativamente pequeña (0.69 eV) comparada con otros casos, incluso significativamente menor que en Au_5 a través de un mecanismo similar. Por otro lado, se aprecia que la disociación es levemente exotérmica, a diferencia de los demás casos estudiados que resultaron ser endotérmicos.

La molécula de N_2O que aparece como producto, puede en principio vincularse al Au a través del N o través del O. Es decir, formando la estructura local Au-NNO, que es la que vimos hasta ahora en Au_5 y Au_7 , o alternativamente con la molécula girada a través del enlace Au-ONN. Esta posibilidad fue estudiada para Au_7 . El nuevo estado final (EF_2) resultó ser 0.44 eV menos estable que en el EF_1 donde la unión del Au es con el N, aunque sigue siendo exotérmica. En la **Figura 6.16** se observan los dos EF . Claramente, el enlace Au-N es más corto que el Au-O de la segunda estructura (2.01 frente a 2.23 Å) indicando que el enlace de la molécula N_2O es más fuerte cuando se enlaza con el N, en acuerdo también con su mayor estabilidad energética.

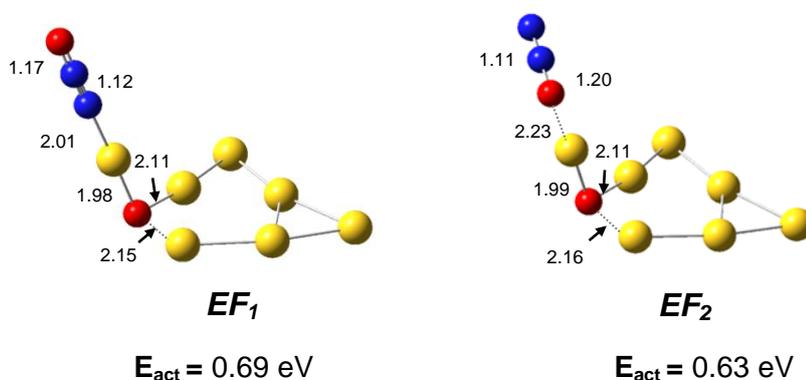


Figura 6.16: sistemas propuestos para el producto disociado junto a las energías de activación correspondientes a los mismos: el EF_1 posee el fragmento Au-NNO y el EF_2 el Au-ONN.

En la **Figura 6.17** se presenta el perfil de energía para la molécula de N_2O unida al Au a través el O. La barrera de activación resultó de 0.63 eV, apenas menor que en el caso anterior. En la estructura del ET podemos observar que la orientación del fragmento NNO es diferente al primer caso (**Figura 6.14**).

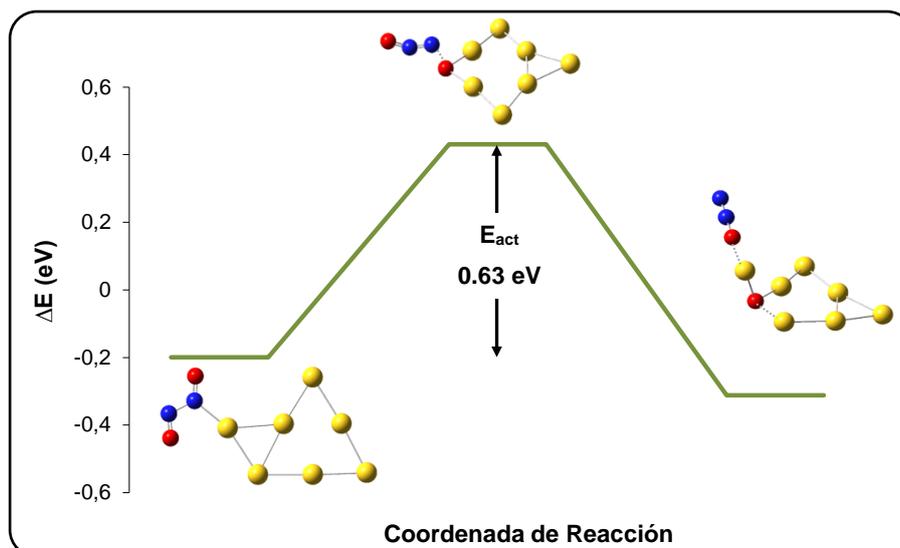


Figura 6.17: Perfil de reacción de disociación del enlace N-O vía mecanismo dímérico con EF_7 , de la Figura 6.16

6.3 Discusión de resultados y conclusiones

A modo de resumen, en este apartado se detallan los principales conceptos abordados a lo largo de todo el capítulo.

El objetivo principal fue encontrar mecanismos de disociación del enlace N-O, ya que este paso constituye uno de los fundamentales para la reducción catalítica del NO, considerada una de las especies contaminantes más importantes dentro del conjunto conocido como NO_x . Para ello se partió de sistemas estables de Au de cinco y siete átomos como catalizadores y se propusieron dos tipos de mecanismos que involucran una disociación directa y una disociación vía el correspondiente dímero de NO (N_2O_2).

Hablando exclusivamente del mecanismo directo de ruptura, se observó que en todos los casos propuestos hay que superar una barrera de activación excesivamente alta (del orden de 4 o 5 eV) para que la reacción tenga lugar.

Por su parte, cuando se analizó la disociación a través de la formación de N_2O_2 , los resultados generados fueron importantes en cuanto a la búsqueda de un mecanismo más interesante desde un punto de vista catalítico. Para conseguir los mismos, fue necesario probar con diferentes posibilidades, puesto que el dímero presenta dos isómeros geométricos posibles: *cis* y *trans*. Esto se modeló solamente para Au_5 . En todos los casos estudiados se observó una leve preferencia por el isómero *trans*; sin embargo energéticamente hablando, todas las situaciones presentaron barreras de activación del mismo orden (alrededor de 1.4 eV) por lo que se esperaba que la ruptura del enlace N-O pueda concretarse por cualquiera de los sistemas propuestos.

En la **Tabla 6.1** se observa un análisis comparativo entre los dos sistemas catalíticos utilizados, junto a ambos mecanismos de disociación presentados (se volcaron las situaciones más estables para cada caso), esbozando en ella información necesaria para llevar a cabo dicha comparación, como por ejemplo, la barrera de activación involucrada en el proceso en términos de su energía (E_{act}), así como también el tipo de reacción originada del mismo.

Tabla 6.1: Análisis comparativo de ambos mecanismos de disociación propuestos entre sistemas de Au₅ y Au₇

Tipo de mecanismo	Au ₅		Au ₇	
	E_{act} (eV)	Tipo de reacción	E_{act} (eV)	Tipo de reacción
Disociación directa	4.55	Fuertemente endotérmica	5.34	Fuertemente endotérmica
Disociación vía dímero de NO	1.42	Endotérmica	0.69	Exotérmica

Se aprecia con claridad que ambos mecanismos de ruptura vía dímero presentan el camino más favorable para llevar a cabo dicha reacción, si se los compara con su análogo directo principalmente por su baja energía de activación relativa. A su vez, dentro de los mecanismos propuestos en presencia de N₂O₂, se observa que el sistema catalítico de Au₇ es el más adecuado para tal fin, por poseer la menor barrera de energía (0.69 eV frente a 1.42 eV), que es necesario superar para que la reacción tenga lugar. Esta misma observación logra apreciarse con más claridad en la **Figura 6.18** colocada a continuación, donde están representados ambos perfiles de reacción en un mismo gráfico, con el objeto de percibir esta notoria preferencia hacia sistemas catalíticos de siete átomos.

Desde el punto de la estructura se observa que en todos los casos, tanto para Au₅ como Au₇, y tanto para el mecanismo directo como el vía dímero, el O del NO queda incorporado dentro de la propia partícula de Au, y un átomo de Au termina interpuesto entre este O (producto de la disociación) y el N o la especie formada N₂O.

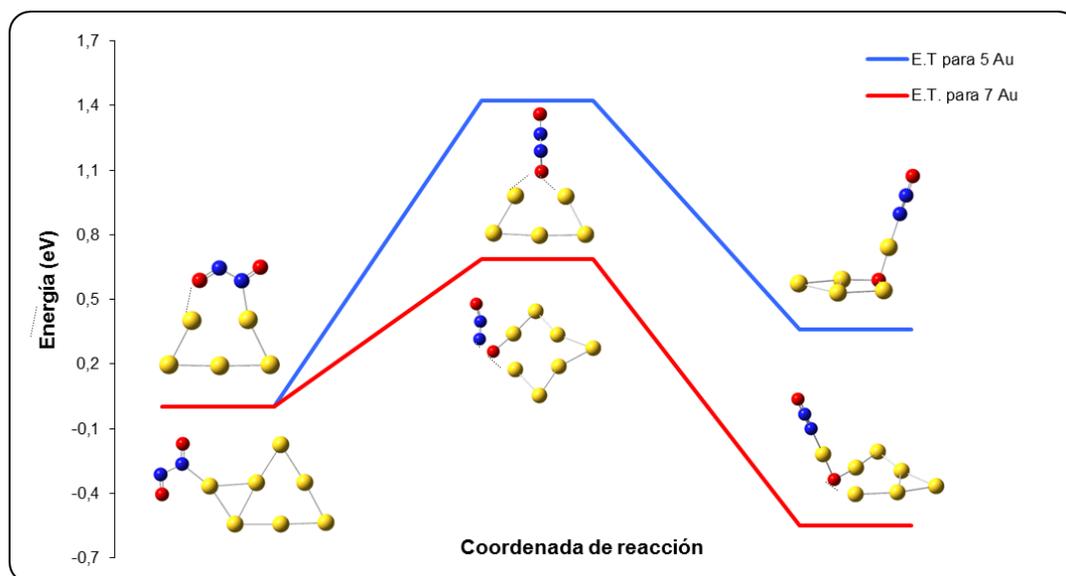


Figura 6.18: Análisis comparativo de perfiles de reacción de ruptura del enlace N-O vía dímerno entre sistemas de Au₅ y Au₇

Referencias

- ¹ H. Mahzoul, J. Brillhac, P. Gilot, *Appl. Catal. B-Environ.* 20(1) (1999) 47.
- ² J. Armor, *Appl. Catal. B-Environ.* 1(4), 6 (1992) 221.
- ³ R. Burch, J. Breen, F. Meunier, *Appl. Catal. B-Environ.* 39(4) (2002) 283.
- ⁴ G. Busca, L. Lietti, G. Ramis, F. Berti, *Appl. Catal. B-Environ.* 18(1-2) (1998) 1.
- ⁵ P. Sabatier, *Ber. Deutsch., Chem.Gesellschaft* 44 (1911) 1984.
- ⁶ D. Loffreda, D. Simon P. Sautet, *J. Catal.* 213 (2003) 211.
- ⁷ B. Hammer, *Faraday Discuss.* 110 (1998) 323.
- ⁸ B. Hammer, *Phys. Rev. Lett.* 83 (1999) 3681.
- ⁹ B. Hammer, *J. Catal.* 199 (2001) 171.
- ¹⁰ B. Hammer J. K. Nørskov, *Adv. Catal.* 45 (2000) 71.
- ¹¹ A. Eichler, J. Hafner *Chem. Phys. Lett.* 343 (2001) 383.
- ¹² A. Eichler, J. Hafner *J. Catal.* 204 (2001) 118.
- ¹³ Z. P. Liu, S. J. Jenkins, D. A. King, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 10746.
- ¹⁴ B. Hammer, *Surf. Sci.* 459 (2000) 323.
- ¹⁵ J. K. Nørskov, T. Bligaard, A. Logadottir, S. Bahn, L. B. Hansen, M. Bollinger, H. Bengaard, B. Hammer, Z. Sljivancanin, M. Mavrikakis, Y. Xu, S. Dahl C. J. H. Jacobsen, *J. Catal.* 209(2) (2002) 275.
- ¹⁶ H. Falsig, T. Bligaard, C. Christensen, J. K. Nørskov, *Pure Appl. Chem.* 79, (2007) 1895.
- ¹⁷ H. Falsig, T. Bligaard, J. Rass-Hansen, A. Kustov, C. Christensen, J. K. Nørskov, *Top. Catal.* 45 (2007) 117.
- ¹⁸ Q. Ge, M. Neurock, *J. Am. Chem. Soc.* 126(5) (2004) 1551
- ¹⁹ Z. Liu, S. Jenkins, D. King, *J. Am. Chem. Soc.* 125(48) (2003) 14660.
- ²⁰ B. Hammer, *Top. Catal.* 37(1), (2006) 3
- ²¹ J. Rempel, J. Greeley, L. B. Hansen, O. H. Nielsen, J. K. Nørskov, M. Mavrikakis, *J. Phys. Chem. C* 113(48) (2009) 20623.
- ²² D. Rainer, S. Vesecky, M. Koranne, W. Oh, D. Goodman, *J. Catal.* 167(1) (1997) 234.
- ²³ M. Gajdos, J. Hafner A. Eichler, *J. Phys.: Condens. Matter* 18 (2006) 41.
- ²⁴ R. Burch, J. P. Breen, F. C. Meunier, *App. Catal. B*, 39 (2002) 283.
- ²⁵ V. I. Parvulsecu, P. Grange, B. Delmon, *Catal. Today* 46 (1998) 233.
- ²⁶ H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Sasaki, T. Ito, *Appl. Catal.*, 75 (1991) 1.
- ²⁷ M. Iwamoto, H. Yahiro, S. Shundo, Y. Yu-u, N. Mizuno, *Shokubai (Catalyst)*, 32 (1990) 430.
- ²⁸ M. Nawdali, E. Iojoiu, P. Gelin, H. Praliaud, M. Primet, *Appl. Catal. A*, 220 (2001) 129.
- ²⁹ C. Wogerbauer, M. Maciejewski, A. Baiker, *Appl. Catal. B*, 34 (2001) 11.
- ³⁰ T. Nakatsuji, *Appl. Catal. B*, 25 (2000) 163.
- ³¹ A. Obuchi, A. Ohi, M. Nakamura, K. Ogata, K. Mizuno, H. Ohuchi, *Appl. Catal. B*, 2 (1993) 71; R. Burch, P. Millington, *Catal. Today*, 29 (1996) 37.
- ³² M. Konsolakis, N. Macleod, J. Isaac, I. V. Yentekakis, R. M. Lambert, *J. Catal.* 193 (2000) 330.
- ³³ R. Burch, S. T. Daniells, P. Hu, *J. Chem. Phys.*, 117 (2002) 2902.

- ³⁴ M. Kim, S. J. Pratt, D. A. King, *J. Am. Chem. Soc.*, 122 (2000) 2409.
- ³⁵ J. Wang, L. Jia, E.J. Anthony *AIChE J.* 49 (2003) 277.
- ³⁶ W.A. Brown, P. Gardner, D.A. King *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 7065.
- ³⁷ R. Ramprasad, K.C. Hass, W.F. Schneider, J.B. Adams *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 6903.
- ³⁸ S. Haq, A. Carew, R. Raval *J. Catal.* 221 (2004) 204.
- ³⁹ Y. Yanagisawa *Appl. Surf. Sci.* 100 (1996) 256.
- ⁴⁰ F. Prinetto, G. Ghiotti, I. Nova, L. Lietti, E. Tronconi, P. Forzatti *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 12732.
- ⁴¹ G. S. Hammond *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 334.
- ⁴² Y. Wang, D. Zhang, Z. Yu, C. Liu, *J. Phys. Chem. C*. 114 (2010) 2711.

CAPITULO 7

Estudio teórico de la formación de partículas de Au en goethita

Introducción

Los óxidos y oxo-hidróxidos de hierro han sido objeto de numerosos estudios debido a su importancia tecnológica en diferentes áreas como corrosión y catálisis. A su vez, también son muy interesantes sus propiedades magnéticas y su papel en procesos geoquímicos y ambientales. La goethita es uno de los más importantes minerales de hierro distribuido ampliamente en la corteza terrestre, tanto en suelos y sedimentos como en depósitos.¹

Como se ha visto en capítulos precedentes las propiedades reactivas de las partículas de Au en estado libre dependen principalmente de su tamaño y forma. La dependencia entre el tamaño de partícula y su actividad también se ha observado para partículas soportadas. Para dar un ejemplo, Herzing y col.² recientemente han hecho un análisis detallado acerca de la oxidación de CO en catalizadores de Au soportado en óxidos de hierro, preparados a partir de FeOOH. La alta actividad medida en algunas de las muestras se pudo correlacionar con la presencia de partículas formadas por dos capas, con diámetro de alrededor de 0.5 nm que contenían sólo unos 10 átomos de Au. Los resultados sugieren además que los átomos y las partículas mayores de Au son prácticamente inactivas en el proceso de oxidación de CO.

Sin embargo otros efectos, como la naturaleza del soporte, la interfaz Au-soporte, la forma de la partícula y la transferencia de carga metal-soporte, son también de fundamental importancia. Aunque existe controversia acerca de si es la partícula de Au neutra o la cargada positivamente la responsable de la actividad catalítica, se han sugerido algunos modelos factibles mediante los cuales ambas especies (Au^0 y Au^{x+}) están simultáneamente presentes y juegan un rol activo en los procesos catalíticos.³⁻⁵

Recientemente se han obtenido sistemas soportados de Au en goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) pura y sustituida,⁶ en los cuales se ha observado que las partículas metálicas presentan tamaños nanométricos. Se ha mostrado además que Au/goethita y Au/hematita son mejores catalizadores para la hidrogenación selectiva de aldehídos α,β -no saturados al alcohol no saturado que aquellos preparados con soportes inertes.⁷ Sistemas del tipo Au/ β -

FeOOH ha sido utilizados como material adsorbente para detectar diversas sustancias en solución acuosa.⁸ Se han preparado las muestras a partir de la deposición de agregados de Au en nanotubos de óxido, sin la necesidad de utilizar polímeros o surfactantes como estabilizantes en las condiciones de reacción empleadas.

En relación a los catalizadores de Au, aquellos soportados sobre óxido férrico se encuentran entre los más activos. Sin embargo, la estructura de este soporte en catalizadores diseñados para operar en condiciones reales es altamente complejo, y la misma depende de las condiciones en su preparación. Por ejemplo, la coprecipitación con carbonato de sodio lleva a la formación de ferrihidrita (un material estructuralmente desordenado de fórmula $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y goethita, que después de un proceso de calcinación origina $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita).^{9,10} Usando el método de Iwasawa, el inicialmente formado $\text{Fe}(\text{OH})_3$ después de calcinar da una mezcla de magnetita (Fe_3O_4) y hematita, y a altas temperaturas la magnetita se transforma en $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.¹¹ Sin embargo, en todos los casos, como soporte de Au, los catalizadores son muy activos. Evidentemente, esta situación complica el intento de estudiar estos sistemas a nivel molecular. Si queremos hacer un estudio de este tipo tenemos necesariamente que elegir una superficie de un óxido en particular. En este sentido, como ya se mencionó al final del Capítulo 1, la goethita aparece como una interesante opción. Su superficie ofrece diferentes tipos de hidroxilos superficiales y aniones oxígeno, lo cual lo hace interesante para determinar posibles sitios de anclaje de la partícula metálica. Por otro lado, se puede modelar la superficie obtenida directamente por cortes de la estructura másica, o hidratándola total o parcialmente, pudiendo simular así diferentes terminaciones de la superficie.¹² La presencia y el efecto de hidroxilos superficiales es por otra parte un tema particularmente interesante. Se ha sugerido que estos grupos superficiales pueden tener participación en diversas reacciones catalíticas y estabilizar la partícula metálica.¹³⁻¹⁵ Además, modelar una superficie de goethita es más simple que una de hematita (quizá el más estudiado de estos óxidos por métodos químico-cuánticos) por el número mínimo necesario para representarla con métodos periódicos, lo cual conlleva a tiempos de cálculo más razonables.

Respecto del método de cálculo empleamos un tipo de funcional que se denomina genéricamente "DFT+U". Aunque las aproximaciones LDA o GGA han logrado tener un gran éxito en describir las propiedades electrónicas de los orbitales *s* y *p*, se ha probado que son insuficientes para predecir las propiedades electrónicas y magnéticas de electrones más localizados como los que ocupan los orbitales *d* y *f*. En materiales, DFT falla en predecir las propiedades electrónicas con fuerte correlación electrónica de electrones de valencia *d* o *f* en metales de transición. En muchos casos DFT describe incorrectamente a un aislante como conductor o con un *band gap* muy pequeño. Necesitamos entonces un nuevo funcional que incluya correcciones a los funcionales

tradicionales. El más utilizado es el DFT+U, que combina el buen rendimiento de LDA o GGA, con un tratamiento explícito de correlación para un subconjunto de estados en el sistema en estudio. Consiste en añadir un término de repulsión efectiva U al hamiltoniano DFT. El valor de U puede variar para un mismo elemento en diferentes compuestos. En nuestro caso el valor de U para el Fe fue ajustado para la goethita por investigadores de nuestro grupo ¹⁶ usando el programa VASP ^{17,18} y el funcional PW91.¹⁹

En la **Figura 7.1** se muestra la celda primitiva de la goethita másica, que contiene cuatro unidades FeOOH. Se reportan en la figura algunas distancias optimizadas por Fuente y col.¹⁶ Para la construcción de las celdas que representan las superficies de goethita se tomaron los valores optimizados para la estructura másica que resultaron ser $a = 4.601 \text{ \AA}$, $b = 9.994 \text{ \AA}$ y $c = 3.035 \text{ \AA}$.

La goethita es un compuesto que presenta antiferromagnetismo (AFM). De entre los diferentes arreglos posibles, el arreglo AFM más estable resultó ser aquel en el cual cada ion Fe está rodeado por otros dos Fe con spines opuestos a lo largo del eje b ¹⁶, en acuerdo con resultados experimentales.²⁰ Esta disposición de spines se mantuvo como entrada de cálculo en nuestro trabajo al construir los *slabs* para representar las superficies.

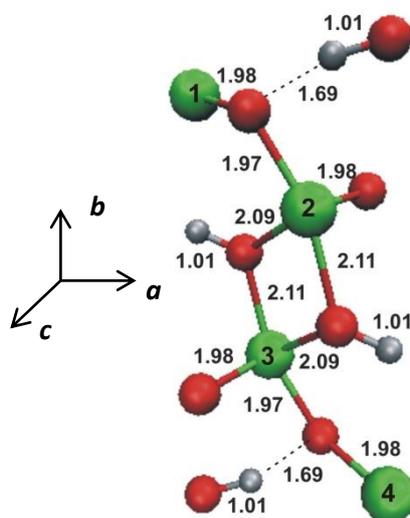


Figura 7.1: Celda unitaria de goethita másica; esferas verdes: Fe, rojas: O y grises: H.

Se modeló la cara (110), la más estable de la goethita.²¹ Se utilizaron diferentes tamaños de celdas unitarias de acuerdo a la dimensión de la partícula de Au estudiada, de manera de evitar las interacciones no deseadas entre agregados de Au de celdas contiguas. Se empleó una celda de (1x2) para la adsorción de átomos y dímeros de Au, una de (1x3) para la interacción con Au₃ y Au₄, y una celda (1x4) para Au₅. Las celdas se muestran en las **Figura 7.2a**, **7.2b** y **7.2c**, respectivamente.

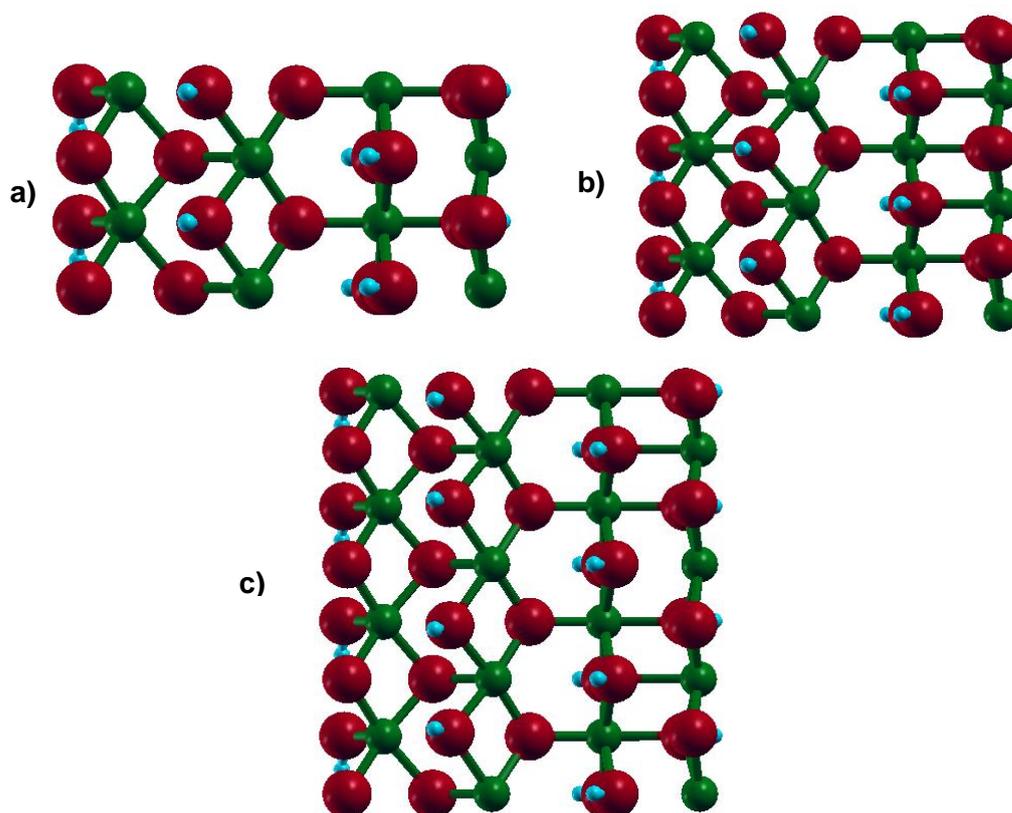


Figura 7.2: tamaños de superficies de goethita (110) utilizadas de acuerdo al número de átomos de Au en la partícula adsorbida: a) celda 1x2; b) celda 1x3; c) celda 1x4. Esferas verdes: Fe, rojas O y celestes H.

En las **Figuras 7.3a** y **7.3b** se muestran los dos tipos diferentes de superficie (110) de goethita utilizadas para la celda (1x2). Se representan a los átomos de Fe, O e H con esferas de color verde, rojo y celeste, respectivamente. La primera (**Figura 7.3a**) corresponde a una superficie “limpia” obtenida directamente del correspondiente corte en la estructura cristalina másica. Al truncar en esa dirección, aparecen iones Fe saturados con coordinación 6, y iones Fe no totalmente saturados con coordinación 5. Al construir el *slab*, algunos oxígenos de la parte baja del mismo (cuatro para la celda (1x2)) que en la continuidad de la estructura deberían estar ligados a iones Fe, quedan insaturados. Por ello, estos O se saturan agregándoles átomos de H formando grupos hidroxilos. Estos H se indican en la figura como H_{sat}. De esta forma esta celda queda con relación

estequiométrica. De aquí en más a esta superficie la llamaremos “limpia” o “deshidratada” y la indicaremos simplemente como “FeOOH(110)” o “FeOOH”.

Por su parte, la **Figura 7.3b** representa la superficie de goethita totalmente hidroxilada. Ella se obtiene por la adición a la celda anterior de dos moléculas de agua (para la celda (1x2)) disociadas, es decir, como resultado de la hidratación. Los grupos hidroxilos saturan a los Fe originalmente insaturados (terminan siendo hidroxilos monocoordinados al Fe) y los correspondientes átomos de H saturan a los O superficiales que están unidos en puente con iones Fe. Nos referiremos a esta superficie como superficie “hidratada” o “hidroxilada” y la indicaremos como “FeOOH(110)(hidrox.)” o “FeOOH(hidrox.)”. Estudios previos ^{8,22,23} han optimizado la geometría de ambas superficies consiguiendo resultados análogos a los expuestos aquí.

Como se observa en la figura, la superficie hidratada expone cuatro diferentes grupos hidroxilos (representados con los números **I** a **IV**) y un solo tipo de oxígeno superficial (**i**). Los OH(**I**) son monocoordinados, los OH(**II**) dicoordinados y Los OH(**III**) y (**IV**) son tricoordinados.

Respecto a la optimización geométrica, los diferentes tipos de *slabs* fueron optimizados (sin adsorbato) sin ningún tipo de restricción. En los sistemas Au/goethita, además de los átomos de Au, todos los OH (o iones O) superficiales y los Fe más externos fueron totalmente optimizados. El resto (es decir la parte más baja del *slab*) se mantuvo fijo a la estructura optimizada de la superficie sin adsorbato. Para algunos casos simples se comprobó que esta restricción geométrica resultaba una muy buena aproximación.

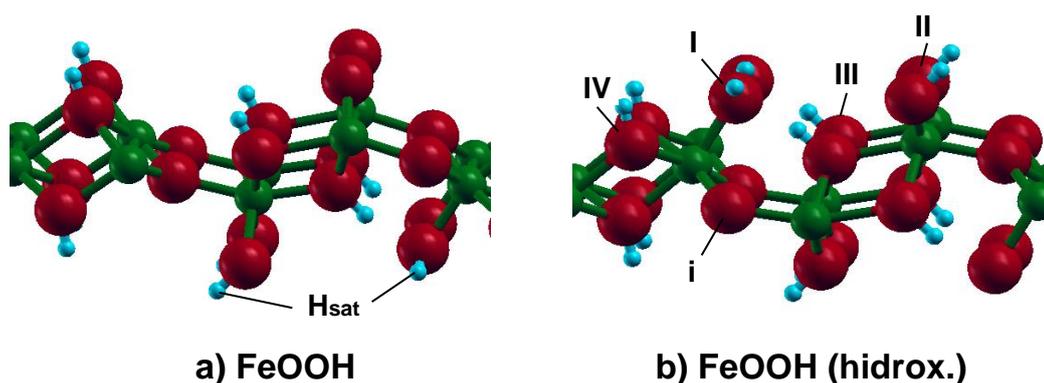


Figura 7.3: Superficies de goethita utilizadas en la adsorción de partículas de Au.
a) goethita parcialmente deshidratada; **b)** goethita hidroxilada.

7.1 Interacción de partículas de Au con superficies de goethita.

El paso siguiente fue adsorber pequeñas nanopartículas de Au en diferentes posiciones de dichas estructuras para determinar, entre otras cosas, los sitios activos pertenecientes al oxohidróxido de hierro, así como también, la estabilidad de dichos sistemas adsorbato-soporte con el fin de incorporarlos en diversas reacciones de interés.

Una forma de cuantificar la interacción Au-goethita es a partir de su energía de adsorción:

$$E_{\text{ads}} = E(\text{Au}_n/\text{FeOOH}) - [E(\text{FeOOH}) + E(\text{Au}_n)] \quad (7.1)$$

En este cálculo, Au_n corresponde al isómero más estable (libre) de entre todas las estructuras de n átomos de Au analizadas. Para referirse en los mismos términos que en el caso libre, un valor negativo corresponde a un proceso exotérmico.

La estructura electrónica se evaluó a partir de las cargas de Bader (q), cálculos de magnetizaciones (μ) y mediante curvas de densidad local de estados (**LDOS**).

El programa VASP muestra en su salida los valores de spin por átomo en términos de lo que se denomina “magnetización” (μ). La magnetización equivale exactamente a lo que hasta ahora hemos llamado spin o densidad de spin (**SD**). En trabajos publicados utilizando VASP es muy común que se respete esta nomenclatura y llamen magnetización al spin. En lo que sigue, usaremos indistintamente cualquiera de ellas. Sin embargo, aunque numéricamente son iguales, la magnetización se mide en magnetones de Bohr (μ_B).

7.1.1 Au sobre FeOOH (110)

En la **Figura 7.4** se muestran los resultados de los sistemas más estables para la superficie limpia indicando en cada uno de ellos sus distancias de enlace más relevantes medidas en Å. Pudimos observar que las partículas de Au se enlazan preferentemente con los iones O insaturados (que se pueden ver claramente en la **Figura 7.3a**). Cabe señalar que los sistemas aquí expuestos, son el resultado de un gran número de estructuras de partida propuestas. Por ejemplo, para el caso más sencillo de un átomo de Au (**Fig. 7.4 a y b**), se probó enlazando éste a Fe, a O, y a diferentes hidroxilos; sin embargo, todos los sistemas convergieron a los casos mostrados aquí, es decir, con el Au en *top* o en *bridge* con los O insaturados superficiales. Algunas de las estructuras mostradas en la **Figura 7.4** y en otras posteriores están giradas respecto de lo que se muestra en la **Figura 7.3** para una mejor visualización.

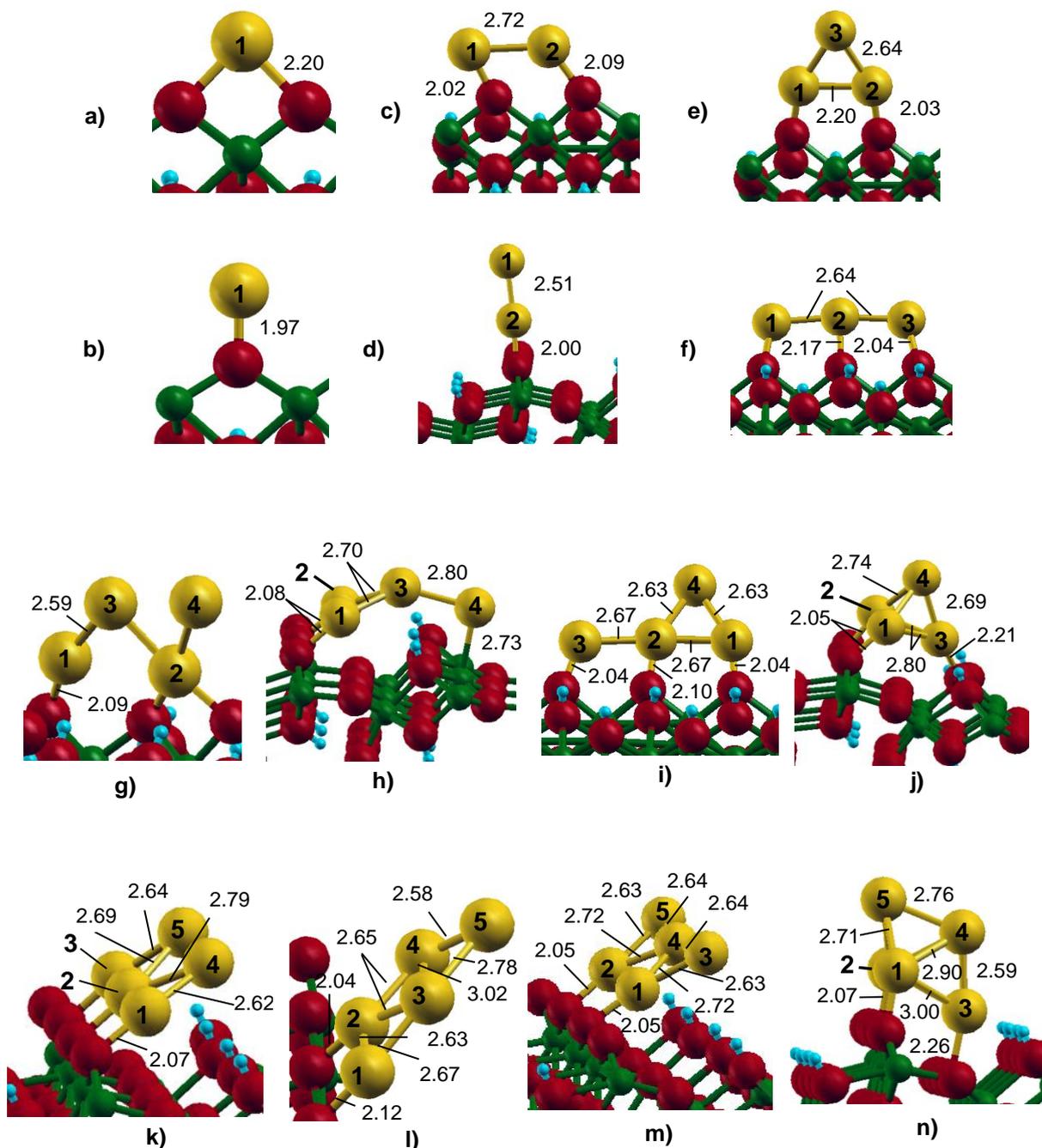


Figura 7.4: sistemas de Au más estables de 1 a 5 átomos adsorbidos en superficie de goethita parcialmente deshidratada o “limpia”

En la **Tabla 7.1** se reportan los valores de las energías de adsorción para todos los casos representados en la **Figura 7.4**. Para Au₁ el enlace es ligeramente más fuerte en *bridge* que en *top*. Para Au₂, la interacción “paralela” a la superficie, es decir, con ambos Au enlazados a O superficiales es 0.75 eV más estable que el Au “perpendicular”. Este resultado en principio sugiere que el enlace Au-O es más fuerte que el Au-Au. Con esto en mente, uno esperaría que para Au₃, la adsorción formando en hilera maximizando la

interacción con los O debería ser más estable que alguna otra donde aparezca la interacción directa Au-Au. Sin embargo, vemos que la forma triangular es 1.11 eV más estable que la paralela a la superficie. En breve vamos a intentar dar una explicación a este interesante fenómeno. Cabe recordar que estamos analizando aquí la energía de adsorción de una partícula de Au como un todo, es decir, la energía asociada al proceso cuando una partícula de Au enlaza con la superficie viniendo del vacío, con diferente grado de distorsión del cluster metálico de acuerdo a la forma de anclaje. Una manera alternativa de ver la formación de una partícula es mediante un proceso de crecimiento por agregado secuencial átomo a átomo (la “nucleación”). Este proceso se verá más adelante en este capítulo.

Tal como se ha comentado en un capítulo anterior, donde se estudiaron las partículas libres, para un tamaño determinado de cluster existen diferentes isómeros y éstos van aumentando conforme crece el tamaño del sistema metálico. Por ejemplo, para el sistema de cuatro átomos de Au se encontraron cuatro estructuras posibles con estabilidades considerables (**g**, **h**, **i** y **j**). La forma de dichas partículas fue obtenida a partir de la geometría de sus análogas en estado libre. Desde el punto de vista geométrico, es importante mencionar algunas diferencias existentes entre los isómeros. Se observa que el cluster metálico se ve afectado tanto geométrica como electrónicamente respecto a la correspondiente partícula libre. En el Capítulo 3 vimos que los isómeros más estables para Au₄ son el rómbico y el de forma de “Y”, y el menos estable es la cadena en zig-zag. En el caso soportado, vemos que la estructura **g** sigue siendo planar, pero el rombo se encuentra un tanto distorsionado con algunas distancias Au-Au más largas. Por su parte, en **h** se aprecia que la planaridad de la partícula se pierde a pesar de que mantiene su forma de “Y”. En este último caso esto se explica porque se generan múltiples enlaces con el soporte, específicamente con dos O dicoordinados y un Fe inicialmente no saturado. Sin embargo, un hecho particularmente curioso se da en el isómero tetraédrico (**j**), ya que esta estructura libre no pudo ser encontrada.

Para partículas de Au₅ hemos hallado tres formas de adsorción de la que tiene forma de trapecio (la más estable en estado libre) y otra en forma octaédrica que no existe en estado libre. En el caso de la partícula trapezoidal, esquemas **k**, **l** y **m**, la interacción con el soporte es diferente. En el primero de los casos, se enlaza a tres O de la goethita, mientras que en el segundo y tercer caso el acoplamiento es solamente con dos O de la misma, aunque en diferente disposición. Esta modificación en la interacción entre ambas partes, provoca un considerable cambio en sus energías de adsorción: -4.53 eV cuando la interacción con la superficie se origina a partir de tres oxígenos (**k**) y -3.31 y -3.96 eV cuando dicho acoplamiento se realiza a través de dos (**l** y **m** respectivamente).

A partir de las geometrías obtenidas se ha hecho un estudio intensivo analizando cargas (q , en unidades de carga elemental e) y magnetizaciones (μ , medidas en μ_B). En la **Tabla 7.1** se resumen estos parámetros, discriminando a su vez la contribución de cada átomo de Au a la q o al μ total del cluster metálico.

Teniendo presente los sistemas *más estables* de cada tamaño de partícula, los cálculos indican que, mientras que para los casos más pequeños, es decir Au_1 y Au_2 , la energía de adsorción es esencialmente la misma (difieren en tan solo 0.08 eV), la magnitud de la misma aumenta significativamente cuando pasamos a sistemas de tres a cinco átomos de Au, obteniéndose un valor máximo en Au_5 (**k**), cuya diferencia con respecto a los sistemas más pequeños es de aproximadamente 2.0 eV. El motivo de este cambio brusco en la energía de adsorción será comentado a la brevedad.

Tabla 7.1: Propiedades más relevantes de sistemas de $Au_n/FeOOH$; n 1-5.

$Au_n/FeOOH$		q (Au)	q total (Au)	μ (Au)	μ total	E_{ads} (eV)
Au bridge (a)	Au (1)	0.41	0.41	0.07	0.07	-2.62
	Au top (b)	Au (1)	0.33	0.33	0.03	0.03
Au₂ paralel. (c)	Au (1)	0.41	0.68	0.08	0.09	-2.54
	Au (2)	0.27		0.01		
Au₂ perp. (d)	Au (1)	0.32	0.21	0.21	0.41	-1.79
	Au (2)	-0.11		0.19		
Au₃ (e)	Au (1)	0.30	0.55	0.13	0.27	-4.44
	Au (2)	0.39		0.13		
	Au (3)	-0.14		0.01		
Au₃ (f)	Au (1)	0.22	0.58	0.00	0.28	-3.33
	Au (2)	0.15		0.27		
	Au (3)	0.21		0.01		
Au₄ (g)	Au (1)	0.22	0.69	0.05	0.11	-4.14
	Au (2)	0.62		0.02		
	Au (3)	-0.06		0.02		
	Au (4)	-0.09		0.02		
Au₄ (h)	Au (1)	0.37	0.16	0.12	0.32	-3.64
	Au (2)	0.32		0.11		
	Au (3)	-0.13		0.01		
	Au (4)	-0.40		0.08		
Au₄ (i)	Au (1)	0.28	0.67	0.03	0.11	-4.06
	Au (2)	0.27		0.03		
	Au (3)	0.25		0.03		
	Au (4)	-0.13		0.02		

Tabla 7.1 (continuación)

$Au_n/FeOOH$		q (Au)	q total (Au)	μ (Au)	μ total	E_{ads} (eV)
Au₄ (j)	Au (1)	0.31		0.02		
	Au (2)	0.31	0.83	0.02	0.06	-3.91
	Au (3)	0.25		0.01		
	Au (4)	-0.04		0.01		
Au (1)	0.29	0.12				
Au₅ (k)	Au (2)	0.44	0.70	0.19	0.50	-4.53
	Au (3)	0.32		0.15		
	Au (4)	-0.21		0.01		
	Au (5)	-0.14		0.04		
	Au (1)	0.19		0.00		
Au₅ (l)	Au (2)	0.39	0.41	0.01	0.02	-3.31
	Au (3)	-0.08		0.00		
	Au (4)	-0.01		0.00		
	Au (5)	-0.08		0.01		
	Au (1)	0.32		0.01		
Au₅ (m)	Au (2)	0.33	0.44	0.01	0.02	-3.96
	Au (3)	-0.14		0.00		
	Au (4)	0.03		0.00		
	Au (5)	-0.10		0.00		
	Au (1)	0.30		0.03		
Au₅ (n)	Au (2)	-0.05	0.59	0.08	0.22	-3.43
	Au (3)	0.11		0.04		
	Au (4)	0.31		0.03		
	Au (5)	-0.08		0.04		
	Au (1)	0.30		0.03		

Con respecto a la carga correspondiente a cada partícula de Au, se observa claramente que las mismas siempre quedan positivas una vez que interactúan con el soporte, fenómeno originado por una transferencia electrónica entre adsorbato y soporte. Para comprender mejor este tipo de transferencia, en la **Tabla 7.2** se comparan las cargas parciales tanto de la goethita sin adsorbato como del sistema $Au_5/FeOOH$ más estable, haciendo hincapié en los átomos que participan exclusivamente en la interacción de ambas partes (**Figura 7.5**) (Los valores para los iones O y Fe difieren poco entre sí por lo que se toma un promedio). En ella se observa que aproximadamente la mitad de la carga cedida por el Au es tomada por los iones O más cercanos y en menor medida, por los átomos de Fe adyacentes a éstos. El resto lo toman otros átomos circundantes algo más alejados. Por otra parte, es interesante notar que los iones Fe no cambian sustancialmente ni la carga ni los valores de spin al agregarse la partícula de Au, por lo que no sufren ningún tipo proceso redox.

Comparando las cinco geometrías de los casos más estables no se puede hacer una correlación entre la energía de adsorción y la carga. Por ejemplo, para Au_2 la carga es una de las más grandes, mientras que su energía de adsorción es de las más pequeñas. Tampoco existe esta correlación para los diferentes isómeros de un mismo tamaño de partícula; por ejemplo, la de Au_4 tetraédrica antes mencionada (**Figura 7.4j**) presenta una carga de $0.83e$ pero es significativamente menos estable que la planar (con carga similar, $0.69e$). Por su parte, la Au_4 en forma de “Y” presenta una carga pequeña ($0.16e$) pero una E_{ads} similar a la tetraédrica. Similares apreciaciones se pueden hacer para Au_5 .

Tabla 7.2: Análisis comparativo de cargas y densidades de spin en superficies de goethita antes y después del acoplamiento con Au_5 (Fig. 7.4 k)

Átomos	FeOOH		Au_5/FeOOH	
	q	μ	q	μ
Fe (1) al (4), prom.	1.98	4.13	1.96	4.34
O (1) al (3), prom.	-1.03	0.07	-1.12	0.12
Au (1)	---	---	0.29	0.12
Au (2)	---	---	0.44	0.19
Au (3)	---	---	0.32	0.15
Au (4)	---	---	-0.21	0.01
Au (5)	---	---	-0.14	0.04

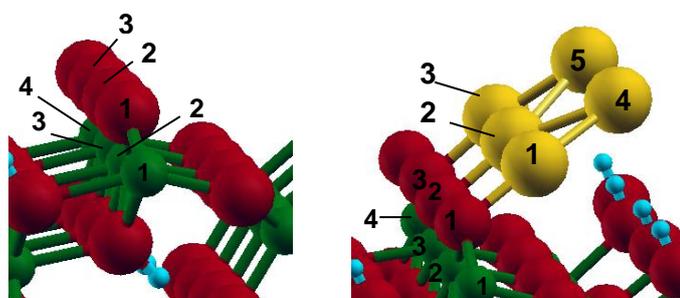


Figura 7.5: esquema representativo de superficies de FeOOH antes (izquierda) y después de la adsorción de una partícula de Au_5 (derecha).

Volvamos al tema de la energía de adsorción de las partículas de Au y el marcado aumento de magnitud al pasar de Au_1 y Au_2 a sistemas de mayor tamaño. Analizando las cargas atómicas podemos observar que para los casos más estables de Au_3 , Au_4 y Au_5 , que son las estructuras planares, las partículas metálicas sufren una clara polarización con un desplazamiento de la nube electrónica hacia los átomos terminales. Por ejemplo, para el sistema más estable de cinco átomos (**Figura 7.4k**), los Au ligados directamente a los O de

la goethita adquieren una carga positiva promedio de $0.35e$, mientras que los dos Au terminales una carga promedio de $-0.18e$. Esta polarización se ve reflejada en la **Figura 7.6** donde se proporciona información detallada de la q parcial de cada Au y la correspondiente a los O unidos al cluster (**a**), así como también una representación del dipolo formado (**b**), que es el que concedería una estabilidad adicional como se ha comentado anteriormente. La polarización originada se aprecia claramente en otro caso muy estable, como es el sistema de tres átomos de Au (**Figura 7.4e**). Esta tendencia de las partículas de Au a polarizarse alejando su carga negativa hacia fuera de la interfaz ha sido también observada sobre otros soportes.²⁴⁻²⁷

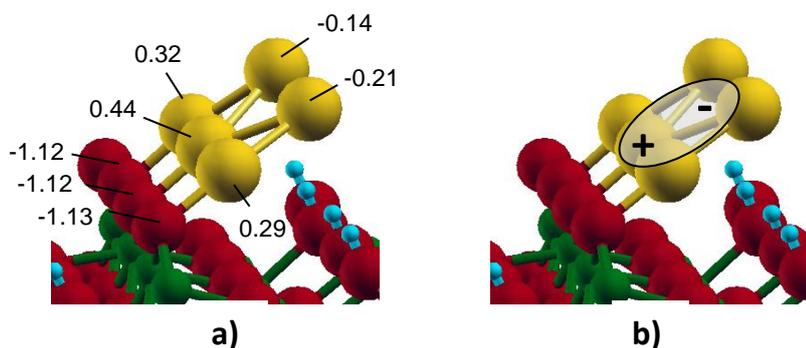


Figura 7.6: origen de la polarización del cluster de Au₅ luego del acoplamiento con la superficie de FeOOH; a) distribución de la carga parcial en el sistema, b) formación del dipolo en partícula metálica.

Respecto a los valores de spin, se observa que para los isómeros más estables existe una relativamente alta concentración en Au₃ y Au₅ con valores de 0.27 y 0.50, respectivamente. Más adelante volveremos a este tema.

7.1.2 Au sobre FeOOH (110) hidroxilada

Siguiendo el mismo razonamiento que se hizo para encontrar los sistemas más estables en la adsorción de partículas de Au en FeOOH, en esta sección se exponen los resultados más representativos referidos a la adsorción de pequeñas nanopartículas de Au (hasta cinco átomos) en una superficie de goethita totalmente hidroxilada. Para dicho análisis se realizó un estudio exhaustivo del sitio más activo para *un átomo de Au*. Se han propuesto varias estructuras de partida. En la **Figura 7.7** se presentan los casos más estables.

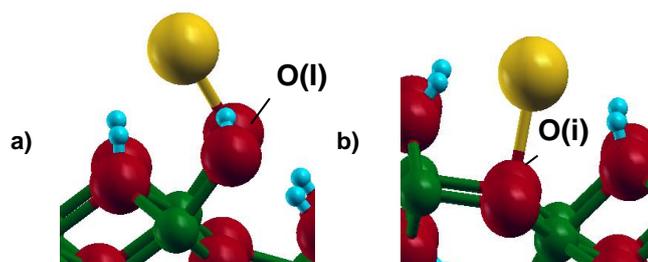


Figura 7.7: posiciones más estables para el acoplamiento de un átomo de Au en FeOOH hidroxilada; a) interacción con hidroxilo monocoordinado O(I) , b) interacción con oxígeno superficial O (i).

Encontramos que los más activos para la unión con el Au son el oxígeno del hidroxilo monocoordinado, O(I), y el ión oxígeno superficial unido a tres iones hierro, O(i). De los dos, como veremos en detalle más abajo, el más estable energéticamente es cuando el átomo de Au enlaza con el OH(I) superficial monocoordinado (**Figura 7.7a**).

Una vez encontrado el sitio activo del soporte, el paso siguiente fue construir sistemas de partículas metálicas más grandes a partir de este átomo de Au ligado al O(I). Estos agregados metálicos se escogieron, tal como se ha comentado para los casos anteriores, a partir de sus análogos en estado libre. En la **Figura 7.8**, se presentan los casos más estables obtenidos de uno a cinco átomos de Au, con sus respectivas distancias Au-O y Au-Au (expresadas en Å) y en la **Tabla 7.3** un resumen de sus energías de adsorción (E_{ads}), sus cargas (q) parciales y totales y sus momentos magnéticos (μ) también parciales y totales para cada partícula de oro.

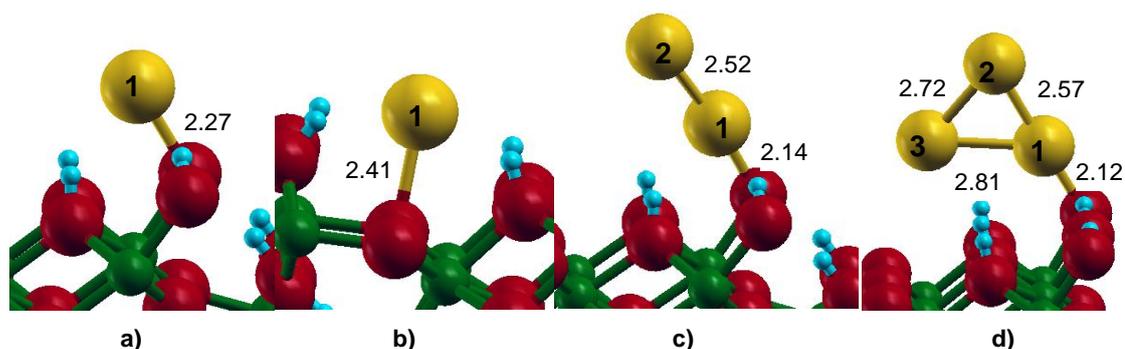


Figura 7.8: sistemas de Au más estables de 1 a 5 átomos adsorbidos en superficie de goethita hidroxilada.

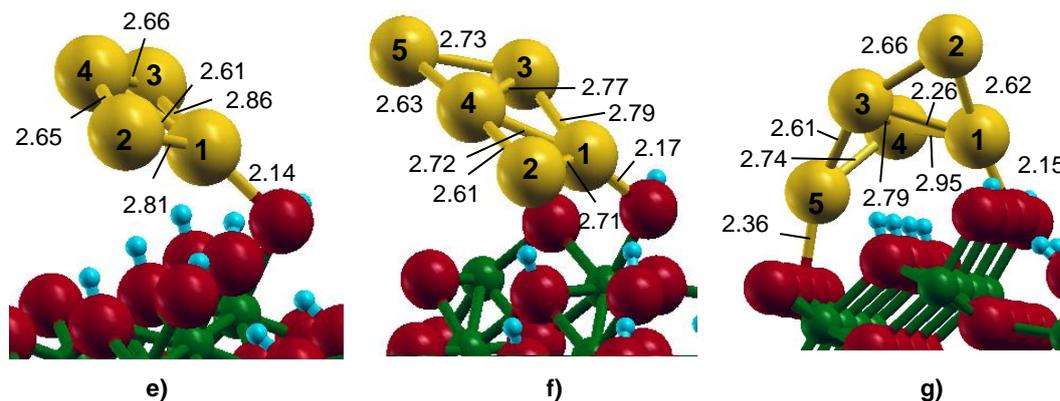


Figura 7.8 cont.

Como se observa en la **Tabla 7.3** para los casos más sencillos correspondientes a la interacción de un átomo de Au con la goethita (entradas **a** y **b**) se encontró que el mismo adsorbe preferentemente sobre los ya mencionados O(I) y O(i), con energías de adsorción de -0.74 y -0.63 eV, respectivamente. Cuando se añade un átomo de Au al ya adsorbido en la posición más favorable (**Figura 7.8c**) se aprecia que su estabilidad aumenta aproximadamente el doble, respecto al sistema con un sólo átomo de Au, y que dicha estabilidad se incrementa aproximadamente en 0.2 eV al pasar de Au₂ a Au₃.

Para Au₄ se ensayó como geometría inicial hacer interaccionar dos Au con O(I) y los otros dos con O(i). El cálculo convergió hacia la estructura planar ligado con un solo Au a O(I) (**Figura 7.8e**).

Por último, al colocar un quinto átomo sobre la partícula anteriormente mencionada se obtuvieron dos estructuras prácticamente isoenergéticas. En la primera de ellas (**Figura 7.8f**) se mantiene la planaridad, mientras que en el segundo caso (**Figura 7.8g**) aparece un doble anclaje con un átomo de Au ligado a O(I) y otro al O(i); se pierde necesariamente la planaridad, a expensas de lograr una mayor interacción entre el adsorbato y el soporte. Por otro lado, se observa que la distancia Au-O(I) es más corta en las partículas de dos a cinco átomos, en relación a la misma distancia para un átomo de Au adsorbido.

Tabla 7.3: Propiedades más importantes de sistemas de $Au_n/FeOOH$ (hidroxilada); $n = 1-5$

$Au_n/FeOOH$ (hidrox.)		q	q total	μ	μ total	E_{ads} (eV)
Au OI (a)	Au	-0.12	-0.12	0.41	0.40	-0.74
Au Oi (b)	Au	-0.10	-0.10	0.39	0.39	-0.63
Au₂ (c)	Au (1)	-0.24	-0.14	0.00	0.01	-1.39
	Au (2)	0.10		0.01		
Au₃ (d)	Au (1)	-0.03	-0.17	0.03	0.45	-1.57
	Au (2)	-0.07		0.20		
	Au (3)	-0.07		0.22		
Au₄ (e)	Au (1)	0.23	-0.14	0.01	0.01	-1.50
	Au (2)	-0.16		0.00		
	Au (3)	0.02		0.00		
	Au (4)	0.23		0.00		
Au₅ planar (f)	Au (1)	0.18	-0.12	0.08	0.48	-1.18
	Au (2)	-0.09		0.03		
	Au (3)	-0.10		0.16		
	Au (4)	0.05		0.06		
	Au (5)	-0.16		0.15		
Au₅ no planar (g)	Au (1)	0.19	-0.17	0.05	0.47	-1.11
	Au (2)	-0.13		0.01		
	Au (3)	-0.03		0.10		
	Au (4)	-0.19		0.22		
	Au (5)	-0.01		0.09		

En resumen, se puede apreciar de acuerdo a los datos informados en la **Tabla 7.3**, que la estabilidad de estos sistemas crece al pasar de uno a tres átomos Au, donde se obtiene el valor máximo en la magnitud de E_{ads} , y a partir de allí se alcanzan estructuras cada vez menos estables hasta llegar a un valor de energía -1.18 eV correspondiente al sistema $Au_5/FeOOH$ planar.

En cuanto a los datos obtenidos de carga se puede rescatar que en todos los casos la partícula metálica adquiere una carga negativa relativamente pequeña y prácticamente invariable con el tamaño del agregado. La misma se encuentra entre -0.10e y -0.17e para todos sistemas. Para visualizar esta leve transferencia de carga, tomamos como ejemplo a Au_5 no planar, ya que aparece como una estructura interesante por su doble ligadura al soporte. Los datos se reportan en la **Tabla 7.4** y la estructura se repite en la **Figura 7.9**. Se observa que de la carga total que tiene la partícula de Au (-0.17e), 0.12e lo toma del O(i) y principalmente del O(l) (llamados 1 y 4 en la figura, respectivamente).

Por otro lado, el spin sólo es considerable cuando el número de átomos de Au es impar. Junto con el resultado de la carga, podemos concluir que las partículas tienden a conservar aproximadamente su naturaleza que tienen como partículas libres.

Tabla 7.4: Análisis comparativo de carga y densidad de spin en superficies de FeOOH (hidrox.) antes y después del acoplamiento de Au₅ (Fig. 7.8 g)

Átomos	FeOOH(hidro.)		Au ₅ /FeOOH(hidro.)	
	q	μ	q	μ
O (1)	-1.28	0.08	-1.26	0.07
O (2)	-1.66	0.12	-1.56	0.08
Au (1)	---	---	0.19	0.05
Au (2)	---	---	-0.13	0.01
Au (3)	---	---	-0.03	0.10
Au (4)	---	---	-0.19	0.22
Au (5)	---	---	-0.01	0.09

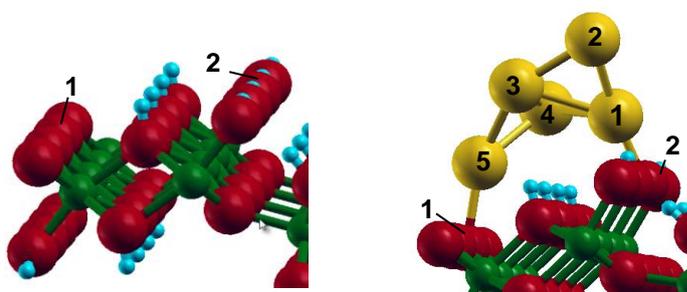


Figura 7.9: esquema representativo de superficies de FeOOH (hidrox.) antes (izquierda) y después de la adsorción de una partícula de Au₅(derecha).

7.2 Estudio comparativo entre sistemas Au/FeOOH y Au/FeOOH(hidro.)

En esta sección se realiza un análisis comparativo de los principales parámetros abordados en este capítulo tales como la energía de adsorción E_{ads} , las cargas (q) y los momentos magnéticos de spin (μ) de ambos modelos de interacción propuestos, añadiendo a su vez un estudio detallado acerca de otro tipo de energía denominada Energía de Nucleación (cuya definición está enunciada en la sección correspondiente) y de la densidad de estados local (LDOS).

7.2.1 Estudio comparativo de las energías de adsorción.

Para comenzar con dicho análisis, en la **Figura 7.8** se exhibe un gráfico donde se comparan las energías de adsorción para ambos sistemas estudiados. En la misma se representan solamente los casos más estables.

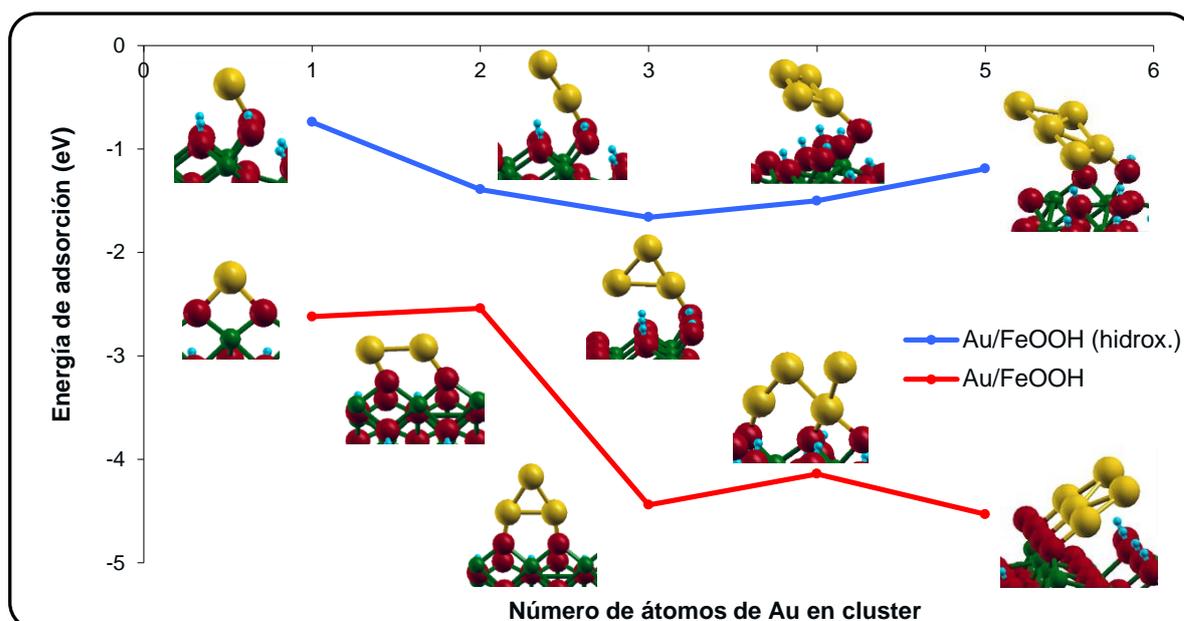


Figura 7.10: Energía de adsorción de ambos sistemas estudiados para los casos más estables en función del número de átomos de Au en la partícula; curva azul $Au_n/FeOOH$ (hidrox.) y curva roja $Au_n/FeOOH$.

La figura anterior muestra el comportamiento de la adsorción de nanopartículas de Au tanto en goethita deshidroxilada (curva roja) como en goethita hidroxilada (curva azul). Como se aprecia claramente, dicho comportamiento es bien diferente al pasar de una superficie a otra. En primer lugar, se puede predecir que la interacción del adsorbato con el soporte está favorecida cuando el mismo no está hidratado, como consecuencia fundamentalmente de los sitios altamente reactivos como son los oxígenos superficiales no saturados. Por otro lado, en el sistema $Au_n/FeOOH$ (hidrox.), los valores de energías de adsorción cambian relativamente poco entre sí ya que varían en un rango menor a 1 eV. En cambio, sobre la superficie deshidratada se aprecia un cambio brusco en energías cuando pasamos de Au_1 y Au_2 , a partículas mayores. Concretamente, la magnitud de E_{ads} aumenta casi 2 eV al pasar del dímero al trímero. El origen de este notable cambio en el comportamiento se ha comentado en una sección anterior y puede ser debido a una polarización en la partícula metálica ocasionando una estabilización adicional al sistema. Para comprobar esta hipótesis, más allá del análisis a partir de los valores de carga, realizamos un análisis topológico a través de la llamada función de localización electrónica (*ELF*, *electron localization function*).²⁸ Gráficamente, las ELF indican la probabilidad de encontrar un electrón. En la **Figura 7.11** se muestra un corte para el Au_5 en $FeOOH$ no hidratado que pasa por los átomos de Au y los O inicialmente insaturados. Se observa claramente una nube deslocalizada hacia los dos átomos terminales de Au producto de la polarización de toda la partícula. También se aprecia una disminución de la densidad

electrónica en los átomos de Au ligados directamente a los iones oxígeno, lo cual aumenta la fuerza de atracción electrostática metal-soporte a través de enlaces $\text{Au}^{+\delta} - \text{O}^{2-}$.

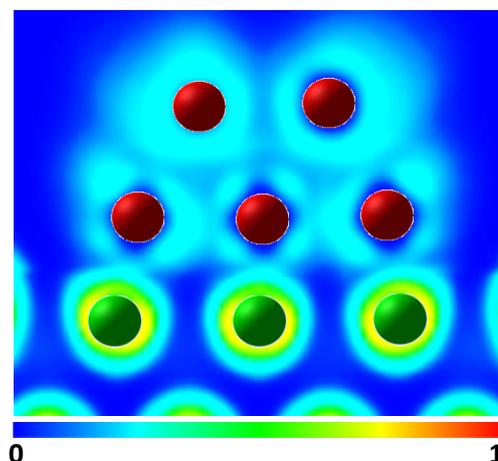


Figura 7.11: Mapas ELF para Au_5 planar en FeOOH . La probabilidad de encontrar un electrón varía de cero (azul) a uno (rojo).

7.2.2 Estudio comparativo de cargas y densidades de spin

Como se dijo, en lo que respecta a las cargas electrónicas la principal diferencia observada es que para el Au en la superficie de goethita limpia la partícula metálica se carga positivamente, llegando a valores de $0.7e$, mientras que para la superficie hidroxilada los clusters de Au adquieren carga negativa pero en menor grado, entre -0.1 y $-0.17e$.

En la **Figura 7.12** está representada la tendencia originada cuando se estudian los casos más estables. La curva roja continua pertenece a sistemas de Au soportados en goethita sin hidroxilar. Se observa un comportamiento aproximadamente oscilatorio con las mayores cargas en Au_2 , Au_4 y Au_5 (de aproximadamente $0.7e$). Sin embargo, no se puede establecer una correlación con las energías de adsorción (**Figura 7.10**) porque, por ejemplo, Au_2 tiene una carga considerable pero la interacción con la superficie es relativamente débil, como ya se comentó más arriba. En la goethita hidratada (curva azul continua), sí parece haber una similitud en las tendencias entre cargas y E_{ads} , porque a mayor transferencia de carga al Au, mayor la fuerza del enlace entre Au y soporte, observándose el mayor grado en Au_3 . Sin embargo, tanto las diferencias en carga como en E_{ads} son más bien pequeñas.

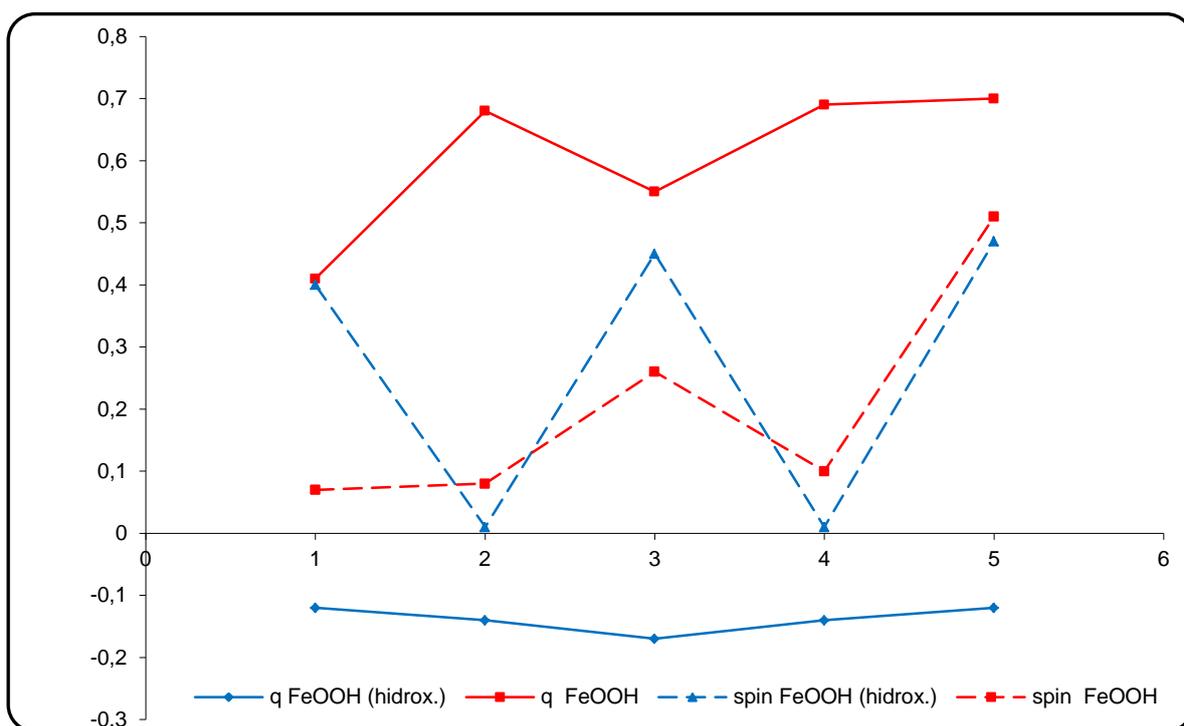


Figura 7.12 : Gráfico comparativo de carga (líneas continuas) y spin (líneas punteadas) con el número de átomos en cluster. Curva azul: FeOOH (hidrox.) y roja: FeOOH.

En la **Figura 7.12** están graficadas con líneas punteadas los valores del spin total correspondientes a las partículas de Au. Las curvas roja y azul corresponden a los sistemas soportados en goethita limpia e hidroxilada, respectivamente. En la superficie hidroxilada se observa un clarísimo comportamiento oscilatorio par-impar, indicando que las partículas se comportan en este aspecto muy similar a sus estados libre (que por simplicidad no se reportan en la figura). En la superficie limpia el comportamiento es también oscilatorio, a excepción de Au₁ que tiene un spin casi nulo. Llamativamente, Au₅ tiene aproximadamente el mismo spin en las dos superficies.

7.2.3 Estudio comparativo del proceso de nucleación.

En los experimentos para diseñar catalizadores soportados modelo con tamaño controlado de partícula, existen esencialmente dos tipos de métodos.²⁹ En el llamado *soft landing method* (SLM) los tamaños de los clusters son seleccionados previamente en fase gaseosa, y luego depositados sobre la superficie del soporte haciéndolos impactar con baja energía cinética con el propósito de evitar la fragmentación en su colisión con la superficie. El otro método consiste en hacer crecer a las partículas por medio de un proceso de

difusión (*diffusion process*, DF). Aquí se hacen depositar átomos metálicos desde la fase gaseosa. Estos átomos en una primera instancia se anclan en algún sitio favorable en la superficie, típicamente un defecto. Posteriormente, los clusters van creciendo a medida que otros átomos metálicos llegan a la superficie, difunden y se asocian a partir del primero ligado al sitio superficial activo. Este proceso se denomina “nucleación”.

La energía de adsorción (E_{ads}) definida con anterioridad está asociada a la técnica SLM, ya que es la energía respecto a las partículas libres. Para modelar el crecimiento por difusión debemos definir otra forma de diferencia de energía, que es la energía de nucleación (E_{nucl}). La misma se define como la energía asociada a la formación de una partícula cuando un átomo de la misma clase se añade desde la fase gaseosa al sistema metálico preadsorbido. Un valor negativo corresponde a un proceso exotérmico.

$$E_{nucl} = E(Au_n/FeOOH) - [E(Au_{n-1}/FeOOH) + E(Au_1)] \quad n = 2,3,4,5. \quad (7.2)$$

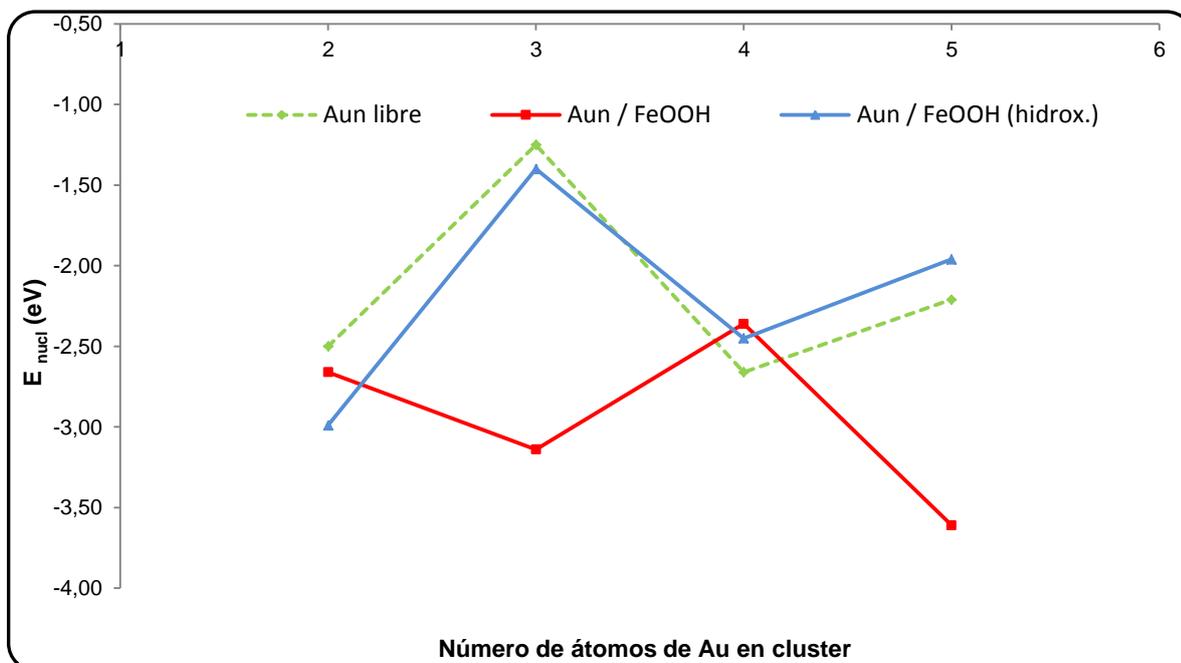


Figura 7.13: Energía de nucleación en función del número de átomos de Au para los casos más estables. Curva verde: sistemas de Au libre, roja: Au_n/FeOOH y azul Au_n/FeOOH(hidrox.)

Obsérvese que en principio no estamos simulando exactamente el proceso de nucleación antes descrito, porque el término referido a Au₁ debería estar ubicado en algún sitio superficial desde donde migra, y no provenir de la fase gaseosa. De cualquier forma, la intención aquí no es simular el proceso DF sino indagar sobre la naturaleza adsorbato-sustrato.

En la **Figura 7.13** se presenta cómo varía esta energía a medida que aumenta el tamaño de partícula, escogiendo como siempre los sistemas más estables por cada

isómero de Au analizado. Se representa con color verde a las partículas libres, azul para la superficie hidratada y rojo para la limpia. Se aprecia que la energía de nucleación se comporta oscilatoriamente para los tres casos. Para los casos aislados y sobre goethita hidroxilada, los valores prácticamente coinciden, indicando que los clusters soportados se comportan muy similar a que si estuvieran libres. A su vez, esto tiene su origen en sus propiedades magnéticas. Es decir, cuando se forma un cluster (sea libre o soportado) por acoplamiento entre un átomo de Au y una partícula con un número *impar* de átomos, la fuerza de esa interacción es intensa debido a que son dos sistemas de capa abierta. Por ejemplo, la formación por nucleación de Au₂, se produce por interacción de dos átomos de Au, que resulta en una E_{nucI} de magnitud grande por tratarse de dos especies de capa abierta. Lo mismo ocurre con la formación de Au₄ que se forma por acople entre Au₃ y Au₁, también de características radicalarias. Esto, como ya dijimos, ocurre en fase gaseosa como en FeOOH(hidro.) ya que sus valores de spin totales son similares. Vale decir que la explicación del comportamiento oscilatorio sobre la superficie hidroxilada puede explicarse a partir de sus magnetizaciones.

Un comportamiento también oscilatorio pero inverso surge cuando se analiza el Au adsorbido al soporte deshidratado. Esto resulta un tanto paradójico dado que sobre esta superficie también se ve un comportamiento oscilatorio del spin (aunque no tan claro, **Figura 7.12**) por lo que uno esperaría un comportamiento también oscilatorio de E_{nucI} pero del mismo tipo que para clusters libres y sobre la superficie hidroxilada. La razón fundamental de este comportamiento inverso puede ser debido al concepto de polarización ya comentado en una sección anterior de este mismo capítulo. Al añadir un átomo más a Au₂/FeOOH y Au₄/FeOOH, se observa que la estabilización del sistema se favorece considerablemente (E_{nucI} muy negativa), al tiempo que en la partícula ya formada (Au₃ y Au₅ respectivamente) se origina una polarización que hace que la misma se adhiera a la goethita con mayor fuerza. Evidentemente, una explicación completamente satisfactoria es difícil de alcanzar porque existen una importante variedad de factores, como el spin, la competencia entre los enlaces Au-O y Au-Au, y la polarización de la partícula metálica. Sin embargo, es claro que efectos electrostáticos juegan un papel importante en la nucleación sobre la superficie sin hidratar.

7.2.3 Estudio comparativo de LDOS

Para terminar con el análisis entre $Au_n/FeOOH$ y $Au_n/FeOOH(\text{hidrox.})$ se prosigue a estudiar su comportamiento en términos de sus respectivas densidades de estado local o como se lo conoce más comúnmente LDOS (*local density of states*). Para ello, en primer lugar, se realiza un análisis de las correspondientes densidades de estados de los soportes libres (**Figura 7.14**), indicando sus principales características, para luego comparar dichas densidades con aquellas generadas luego de la adsorción de un átomo de Au (**Figuras 7.15 y 7.16**)

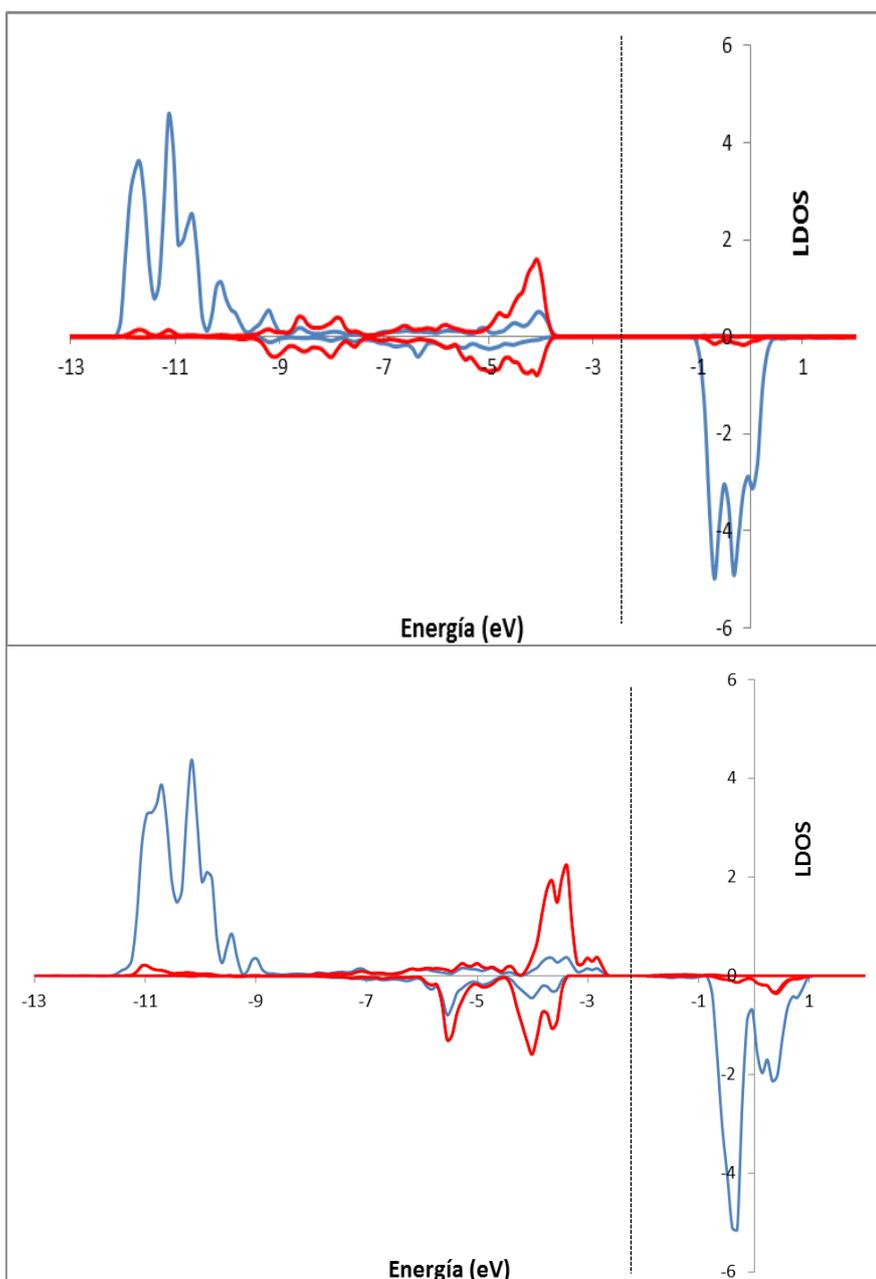


Figura 7.14: Análisis comparativo entre densidades de estados local (LDOS) para una superficie de FeOOH (hidrox.) (arriba) y la correspondiente a FeOOH “limpia” (abajo). Color azul: Fe y rojo: O. La línea punteada indica la energía del nivel de Fermi

Al comparar las LDOS de ambas superficies de goethita sin la presencia de Au (**Figura 7.14**) puede observarse lo siguiente. La parte superior de la figura corresponde al sistema hidratado y la parte inferior al análogo sin hidroxilar. En ambos esquemas la curva roja corresponde al O que posteriormente se unirá al átomo de Au, y la azul al ion Fe unido directamente al O anterior. Valores positivos de LDOS hacen referencia a estados con spin *up*, y valores negativos a los de spin *down*. La línea vertical punteada corresponde al límite entre estados ocupados y desocupados, representados a la izquierda y derecha de la misma, respectivamente. A éste parámetro se lo conoce comúnmente como nivel de Fermi (E_f). En la superficie hidroxilada se aprecia un *band gap* de alrededor de 3 eV, en buen acuerdo con resultados experimentales.¹⁶ Al deshidratarse aparecen niveles en la región del *band gap*. Además, en ambas superficies, se presentan niveles de estados *d* del Fe de spin *up* ocupados y de spin *down* mayormente desocupados, indicativo del carácter magnético del ion hierro (con una magnetización aproximada de $4.3 \mu_B$). Esto último también puede verse en los perfiles de las **Figura 7.15 y 7.16** con la presencia de Au, ya que los iones Fe sufren pequeños cambios en su densidad de estados, que no afectan de manera notable su magnetización cuando el Au se adsorbe.

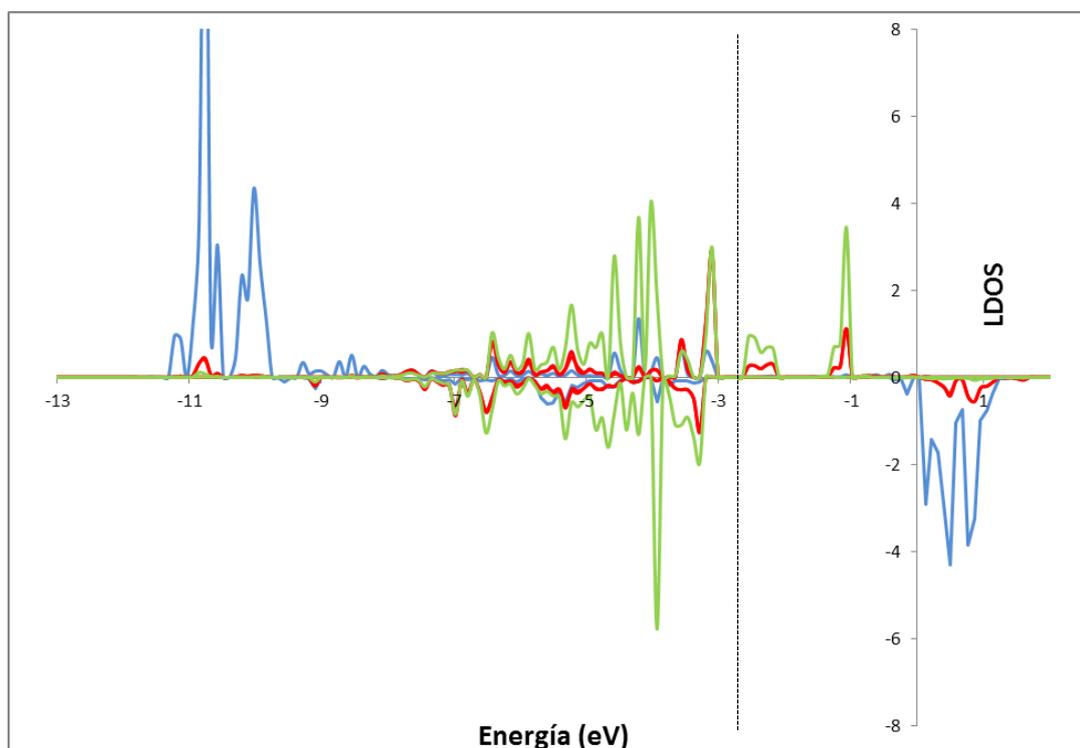


Figura 7.15: LDOS correspondiente a Au/FeOOH. Color verde: Au, azul: Fe y rojo: O.
La línea punteada indica la energía del nivel de Fermi.

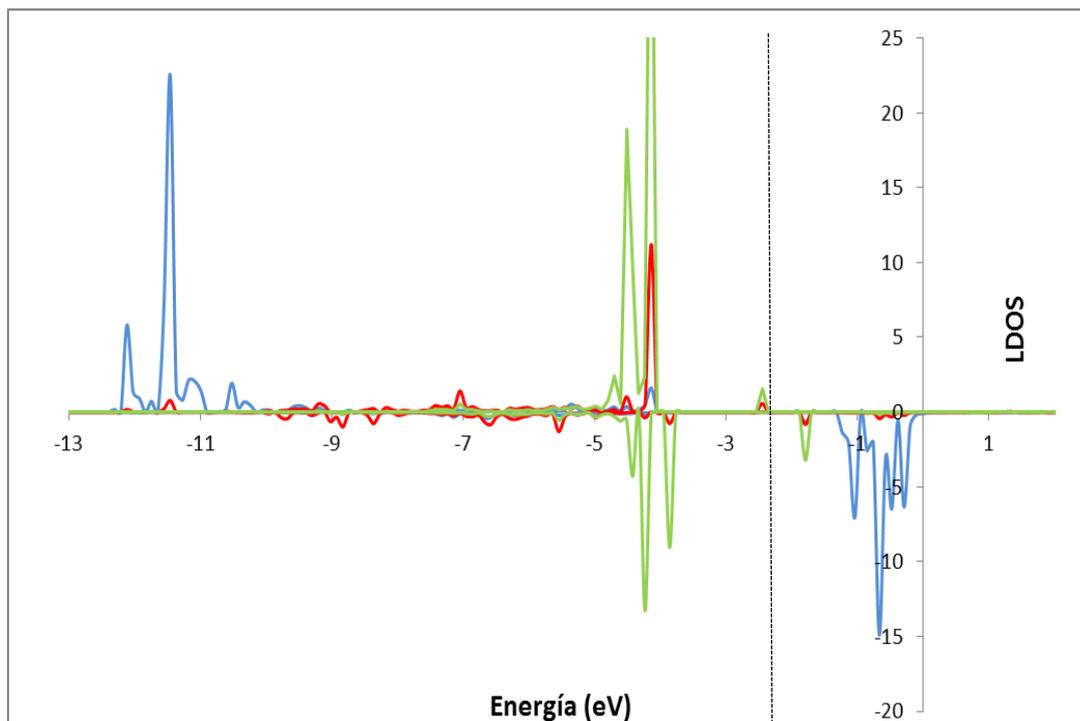


Figura 7.16: LDOS correspondiente a Au₁/FeOOH (hidrox.). Color verde: Au, azul: Fe y rojo: O. La línea punteada indica la energía del nivel de Fermi.

En las figuras precedentes se muestran la LDOS para los sistemas Au₁/FeOOH y Au₁/FeOOH(hidrox.) respectivamente. Las curvas corresponden al átomo de Au (verde), al ion O con el cual se une (rojo) y al ion Fe unido al O anterior (azul).

Sobre FeOOH deshidratada (**Figura 7.15**) se observan estados que indican una interacción entre el O con el Au en una amplia región energética entre -2 y -7 eV que sugieren la formación de un enlace de importante carácter covalente. En la gráfica, aparecen estados de spines *up* y *down* del Au de manera aproximadamente simétrica, lo cual está en acuerdo con la baja magnetización del Au (ver **Tabla 7.1**, entrada 1).

Por su parte, en la **Figura 7.16** presentamos la LDOS para Au₁ en FeOOH(hidrox.). En este caso los niveles del Au se concentran en una zona energética mucho menor que para la superficie hidroxilada (entre -4 y -5 eV). El estado en aproximadamente -2.5 eV presenta principalmente carácter s. Se observa una mayor cantidad de estados de spin *up* del Au, compatible con su magnetización de 0.4 μ_B (ver **Tabla 7.3**, entrada 2). Como ya se dijo, esto indica que la naturaleza del átomo de Au no se ve tan alterada debido a la presencia del soporte.

7.3 Conclusiones

En este capítulo se presentaron y analizaron diferentes sistemas donde se estudiaron los sitios activos de dos superficies de goethita (FeOOH “limpia” y FeOOH hidroxilada) a través de la interacción con pequeñas partículas de Au de 1 a 5 átomos. Los mismos resultaron ser O insaturados de la superficie para el caso de goethita “limpia” y O de un OH monocoordinado para el caso de goethita hidroxilada. Los sistemas más favorables fueron obtenidos por interacción con el soporte sin hidratar, debido a la alta reactividad de los O superficiales no saturados. A su vez, en el caso correspondiente al soporte deshidratado se observó un marcado aumento de la estabilidad durante la adsorción cuando pasamos de Au₁ y Au₂ a las de mayor tamaño, debido a la generación de un efecto de polarización de la nube electrónica ocasionada por la interacción de la partícula metálica con la superficie de goethita.

Las diferencias existentes entre ambos soportes provocan una transferencia electrónica inversa en las partículas de Au adsorbidas. Para el caso deshidratado, el cluster metálico queda cargado positivamente producto de una transferencia electrónica hacia la goethita, mientras que en el caso hidratado el Au queda con una leve carga negativa debido a que la transferencia se produce en sentido contrario.

En el proceso de nucleación (es decir, el asociado al crecimiento de la partícula de Au átomo por átomo) se observa que las energías involucradas son prácticamente iguales en la superficie hidratada que en estado libre. El comportamiento oscilatorio hallado se puede explicar por la similitud en los valores de densidad de spin total que existe en ambos casos. Sin embargo, la variación de la energía de nucleación sobre la superficie limpia es también oscilatorio pero opuesto, atribuible en principio a efectos electrostáticos de polarización.

Se estudiaron además las correspondientes LDOS para los casos más sencillos de ambos sistemas (adsorción de un átomo de Au). Cuando la adsorción se da en un soporte deshidratado, la interacción existente entre el O de la goethita y el Au se da en una amplia región energética, lo que indica un importante carácter covalente del enlace formado. Esto último no significa que la naturaleza del enlace sea únicamente covalente, ya que existe también una componente de atracción electrostática entre el ion O y el Au con carga parcial positiva.

7.4 Comentarios finales

Finalmente, intentaremos hacer una correlación entre nuestros resultados y el conocido modelo de Bond y Thompson.⁴ A partir de una revisión de muchos resultados sobre la oxidación de CO en catalizadores de Au realizadas sobre una gran variedad de

soportes, estos autores han querido explicar algunas aparentes contradicciones postulando un modelo único para comprender la actividad de los catalizadores soportados de Au. Para ello se basan en algunas observaciones, por ejemplo, en relación al pretratamiento del catalizador antes de usarlo: remarcan que, con frecuencia, los catalizadores calcinados dan buenos resultados mientras que los procesos de reducción parecen no mejorar la actividad catalítica.

Una de las cuestiones siempre en discusión es si la especie Au^0 o Au^{x+} es la activa. En este modelo, dos tipos de átomos de Au, el neutro y el catiónico (que los autores lo toman tentativamente como Au^{III}) participan simultáneamente en las partículas activas de Au (**Figura 7.17**).

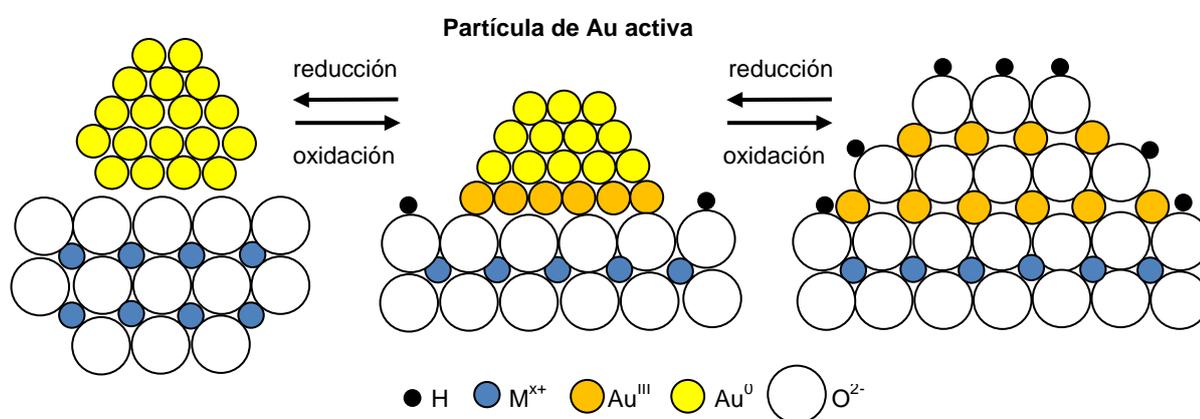


Figura 7.17: Adaptado de referencia 4.

Se observa en la figura que el Au catiónico enlaza fuertemente con los iones oxígeno del soporte generando, en palabras de los autores, un “pegamento químico” (“*chemical glue*”). Esta fuerte unión puede eliminarse por reducción dando lugar a agregados de Au débilmente unidos al soporte factibles a que sintericen (esquema de la izquierda en la figura); por otro lado, la calcinación completa da lugar a partículas poco activas (a la derecha de la figura), ambos hechos observados experimentalmente.

Respecto a la oxidación de CO, Bond y Thompson han postulado el siguiente mecanismo. En primera instancia, los hidroxilos superficiales enlazan en la periferia de la partícula de Au, específicamente sobre los Au catiónicos. El CO, que se une primeramente a los Au^0 de la partícula, migra hacia los hidroxilos de la interfaz dando lugar a especies del tipo COOH, intermediarios hacia la formación final de CO_2 . Por lo tanto, la zona reactiva del catalizador correspondería a la interfaz Au-óxido.

En nuestros cálculos, la partícula de Au_5 cuando se forma sobre goethita deshidratada, se asemeja mucho (al menos cualitativamente) al modelo propuesto de partículas activas para la oxidación de CO, con especies $\text{Au}^{\delta+}$ unidos a los iones oxígeno

del soporte. Por otra parte, las partículas de Au₅ sobre la goethita *hidratada* (con una energía de adsorción mucho menor) se unen fundamentalmente a los hidroxilos superficiales de la goethita asemejándose a las muestras sujetas a reducción. Además, por tener una energía de adsorción mucho menor, son en principio más susceptibles a movilizarse y sinterizar. Por lo tanto, en nuestro modelo idealizado, los sistemas formados por partículas de Au sobre goethita deshidratada pueden relacionarse con catalizadores sometidos a oxidación, y sobre goethita hidratada a catalizadores sometidos a un proceso de reducción.

En este punto es interesante comparar nuestros resultados con cálculos DFT de Au₅ sobre MgO(100)²⁵ con la misma estructura trapezoidal que la encontrada aquí. La partícula se une sobre una hilera de iones O, perpendicularmente a la superficie, con tres átomos de Au ligados a la superficie, es decir, similar a nuestro caso más estable sobre goethita deshidratada. Sobre este soporte, considerado más bien “inerte”, la energía de adsorción es de sólo -0.92 eV. Recordemos que nuestros cálculos de E_{ads} dan -1.18 y -4.53 eV para goethita hidratada y deshidratada, respectivamente. Por lo tanto, la estabilidad sobre MgO es comparable a la goethita hidratada. Otro dato interesante es la carga: sobre MgO la carga de Au₅ es negativa (-0.5e). Aquí también se asemeja más a la goethita hidratada (-0.12e) que sobre la deshidratada que tiene carga positiva (+0.70e).

El hecho quizá más interesante en esta comparación, como ya se dijo en la sección anterior, es el sentido de la transferencia de carga (y sus consecuencias) ya que tiene el sentido Au → soporte en la goethita deshidratada, y soporte → Au en la hidratada y en un soporte inerte como MgO. En el primer caso, la partícula de Au es muy estable ya que los Au unidos directamente con el soporte se oxidan parcialmente actuando como especies Au^{δ+} generando una fuerte unión Au^{δ+}-O^{δ-} en la interfaz. Por otra parte, nuestros resultados indican que, al menos para partículas muy pequeñas, la polarización que se genera en la propia partícula ayuda en gran medida a estabilizar a la partícula.

Si el proceso de transferencia Au → soporte predicho aquí para la goethita deshidratada y la consecuente aparición de enlaces Au^{δ+}-O²⁻ en la interfaz es un fenómeno característico de los soportes “activos” es una cuestión abierta que requiere cálculos de partículas más grandes y utilizando otros soportes.

Referencias

- ¹ C. van der Zee, D. R. Roberts, D. G. Rancourt, C. P. Slomp, *Geology* 31 (2003) 993.
- ² A. A. Herzing, C. J. Kiely, A. F. Carley, P. Landon, G. J. Hutchings, *Science*, 321 (2008) 1331.
- ³ Q. Fu, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos; *Science*. 301 (5635) (2003) 935.
- ⁴ D.G.C. Bond, D.T. Thompson, *Gold Bull.* 33 (2000) 41.
- ⁵ F. Boccuzzi, A. Chiorino, S. Tsubota, M. Haruta; *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 3625.
- ⁶ B. Campo, O. Rosseler, M. Alvarez, E. Rueda, M. Volpe, *Mat. Chem. Phys.* 109 (2008) 448.
- ⁷ J. Lenz, B.C. Campo, M. Alvarez, M.A. Volpe, *J. Catal.* 267 (2009) 50.
- ⁸ J. Yue, X. Jiang, Y.V. Kaneti, A. Yu, *J. Colloid Interface Sci.* 367 (2012) 204.
- ⁹ R.M. Finch, N.A. Hodge, G.J. Hutchings, A. Meagher, Q.A. Pankhurst, M.R.H. Siddiqui, F.E. Wagner, R. Whyman, *Phys, Chem, Chern. Phys* 1 (1999) 485.
- ¹⁰ F.E. Wagner, S. Galvagno, C. Milone, A.M. Visco, L. Srievano, S.D. Calogero, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 93 (1997) 3403.
- ¹¹ A.I. Kozlov, A.P. Kozlova, H. Liu, Y. Iwasawa, *Appl. Catal. A Gen.* 9 (1999) 182.
- ¹² C.E. Zubieta, L.F. Fortunato, P.G. Belelli, R.M. Ferullo, *Appl. Surf. Sci.* 314 (2014) 558.
- ¹³ P. Ganesh, P.R.C. Kent, G.M. Veith, *J. Phys. Chem. Lett.* 2 (2011) 2918.
- ¹⁴ C. Shang, Z.P. Liu, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 16989.
- ¹⁵ C.K. Costello, J.H. Yang, H.Y. Law, Y. Wang, J.N. Lin, L.D. Marks, M.C. Kung, H.H. Kung, *App. Catal. A: General* 243 (2003) 15.
- ¹⁶ S.A. Fuente, P.G. Belelli, N.J. Castellani, M. Avena, *Mat. Chem. Phys.* 137 (2013) 1012.
- ¹⁷ G. Kresse, J. Furthmüller, *Physical Review B*, 44 (24), (1991) 13298.
- ¹⁸ G. Kresse, J. Hafner, *Physical Review B*, 47 (1), (1993) 558.
- ¹⁹ J. P. Perdew, Y. Wang, *Physical Review B*, 45 (23), (1992) 13244.
- ²⁰ J.B. Forsyth, I.G. Hedleys, C.E. Johnson, *J. Phys. C (Proc. Phys. Soc.)* 1 (1968) 179.
- ²¹ U. Schwertmann, U.R.M. Taylor, in: J.B. Dixon, S.B. Weed (Eds.), *Minerals in Soil Environments*, 2nd ed., Soil Science Society of America, Madison, WI, 1989, pp.379.
- ²² J. R. Rustad, A. R. Felmy, B. P. Hay, *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, (1996) 1563.
- ²³ B. Russell, M. Payne, L. Colombi Ciacchi, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 165101.
- ²⁴ S.A. Fuente, R.M. Ferullo, N. Domancich, N.J. Castellani, *Surf. Sci.* 605 (2011) 81.
- ²⁵ P. Frondelius, H. Häkkinen, K. Honkala; *New J. Phys.* 9 (2007) 339.
- ²⁶ J.A. Rodriguez, P. Liu, Y.Takahashi, K. Nakamura, F. Viñes, F. Illas, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 8595.
- ²⁷ J.A. Rodriguez, F. Viñes, P. Liu, Y. Takahashi, K. Nakamura, *J. Chem. Phys.* 127 (2007) 211102.
- ²⁸ A.D. Becke, K.E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 5397.
- ²⁹ S. Abbet, K. Judai, L. Klinger, U. Heiz, *Pure App. Chem.* 74 (2002) 1527.

CAPITULO 8

Interacción de NO y CO con partículas de Au₅ soportadas

En este capítulo se presentan los resultados más relevantes de la interacción de NO y CO con partículas de Au de cinco átomos soportadas en las superficies de goethita limpia e hidroxilada, ya mencionadas y estudiadas en el capítulo precedente.

Para cumplir con nuestro propósito de estudiar la capacidad de adsorción y catalítica de partículas soportadas existen diferentes estrategias con la idea de realizar un trabajo sistemático en un tiempo razonable, como el requerido para una tesis doctoral (teniendo en cuenta que, para nuestros sistemas, el tiempo de cómputo necesario para realizar un cálculo periódico es considerablemente mayor al requerido para estudiar las partículas libres, dado el número de átomos involucrados). En principio, podemos considerar dos formas extremas de atacar el problema. Una alternativa es elegir *una serie de partículas* de diferente tamaño, y estudiar *un tipo de interacción*, digamos NO, y ver por ejemplo qué dependencia existe entre el enlace adsorbato-metal y el tamaño de partícula. Otra posibilidad, es tomar *diferentes adsorbatos* y posibles reacciones en las que participan y realizar el modelado sobre *una sola partícula metálica* de tamaño determinado. Nosotros hemos optado por esta segunda opción y hemos elegido a la partícula de Au₅. Hemos visto que esta estructura es estable, tanto libre como soportada, y es reactiva para la disociación de NO vía dímero. Además, su tamaño es relativamente pequeño, lo que implica en principio un análisis más simple y con un costo computacional más bajo respecto a sistemas análogos de un tamaño superior. Sin embargo, es un tamaño que permite distinguir claramente entre diferentes tipos átomos de Au, principalmente entre aquellos ligados directamente al soporte con otros más alejados de la influencia de la superficie. De hecho, partículas de Au₃, Au₄ y Au₅ soportadas sobre diferentes materiales han sido utilizadas por otros autores como sistemas prototipo para estudiar diferentes tipos de reacciones.¹⁻⁵

Como punto de partida, se decide estudiar las mismas interacciones a lo hecho para el estado libre, pero esta vez en presencia de un soporte, en vistas de lograr resultados que puedan ser más comparables con medidas experimentales. En primer lugar se analiza la adsorción de NO, CO y la formación de dímeros de NO en diferentes posiciones de la partícula de Au. Luego se estudia la ruptura del enlace N-O y finalmente se realiza una

comparación de dichos resultados con los obtenidos en el Capítulo 6 para el caso libre. Como antes, el estudio de CO es más bien complementario. Hacemos siempre énfasis en la adsorción y reacción de NO.

De manera equivalente a como se detalló en los capítulos anteriores, se define la energía de adsorción (E_{ads}) de la siguiente manera:

$$E_{ads} = E(\text{Au}_5\text{NO}(\text{CO})/\text{FeOOH}) - [E(\text{Au}_5/\text{FeOOH}) + E(\text{NO}(\text{CO}))] \quad (8.1)$$

8.1 Adsorción de NO en Au₅/FeOOH y Au₅/FeOOH(hidrox.)

8.1.1 Adsorción de NO en Au₅/FeOOH

En la **Figura 8.1a** se presentan las posiciones elegidas para la interacción entre la molécula de NO y el sistema Au₅/FeOOH (marcadas como **I** y **II**). En **b** y **c** se aprecian las geometrías ya optimizadas. Los valores de E_{ads} , las cargas, magnetizaciones y frecuencias se dan a conocer en la **Tabla 8.1**. A modo de referencia, se reportan también los resultados de momento magnético y carga eléctrica del sistema antes de la adsorción.

La razón fundamental de la elección de ambos sitios fue escoger átomos con características y entorno diferentes entre sí, y analizar de qué manera estos cambios perturban la adsorción. Cabe recordar que los tres átomos de Au anclados a la superficie de goethita están cargados positivamente, mientras que los dos restantes quedan negativamente debido a la polarización (Capítulo 7). Es por ello que se escogieron los sitios denotados por **I** y **II** para la adsorción de una molécula de NO.

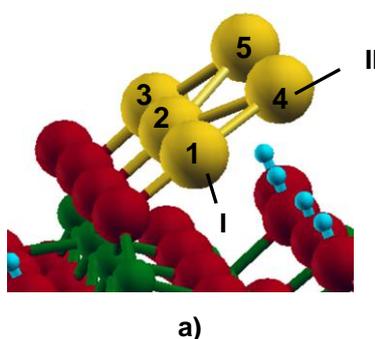


Figura 8.1: a) Sitios de adsorción (denotados como I y II) de la especie NO en Au₅/FeOOH; b) y c) geometrías optimizadas luego del acoplamiento.

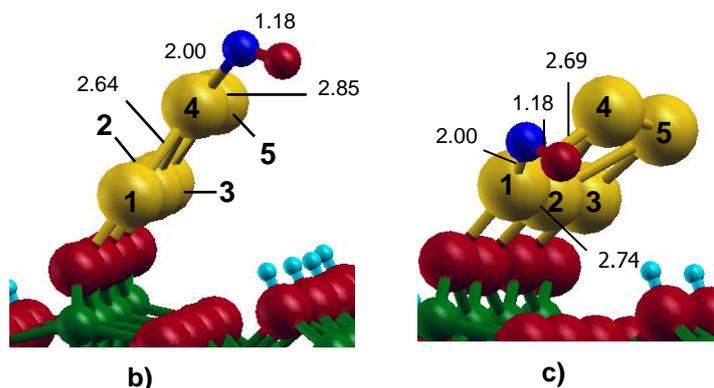


Figura 8.1 cont.

Tabla 8.1: Propiedades más relevantes de sistemas de Au_nNO/FeOOH

Sistema	q	q _{tot}	μ	μ _{tot}	E _{ads} (eV)	ν _{N-O} (cm ⁻¹)	Δν _{N-O} (cm ⁻¹) ^a
a)	Au (1)	0.29	0.12				
	Au (2)	0.44	0.19				
	Au (3)	0.32	0.70	0.15	0.50	-	-
	Au (4)	-0.21	0.01				
	Au (5)	-0.14	0.04				
b)	Au (1)	0.24	0.00				
	Au (2)	0.33	0.04				
	Au (3)	0.26	0.89	0.01	0.06	-1.31	1709
	Au (4)	0.18	0.00				
	Au (5)	-0.12	0.01				
	NO	-0.16	-0.16	0.18	0.18		
c)	Au (1)	0.55	0.00				
	Au (2)	0.35	0.01				
	Au (3)	0.23	0.86	0.01	0.02	-1.34	1696
	Au (4)	-0.09	0.00				
	Au (5)	-0.18	0.00				
	NO	-0.09	-0.09	0.06	0.06		

^a Cambio de frecuencia respecto a la calculada en estado libre (1904 cm⁻¹)

Se puede observar que el NO enlaza prácticamente con igual fuerza en los dos átomos de Au, con energías de adsorción de -1.31 y -1.34 eV. Como dato importante, se observa que la partícula de Au₅ no cambia su geometría luego de su interacción con NO, lo cual indica la gran estabilidad de esta estructura. La molécula de NO adsorbe en *top* con un ángulo Au-N-O de alrededor de 120°, similar a los casos libres.

En lo que respecta al μ de toda la partícula metálica, se aprecia con claridad que antes de la interacción con el óxido nítrico su valor es de 0.50 μ_B y que luego de producirse

la misma, éste desciende considerablemente hasta hacerse casi despreciable. Esto es porque se produce una compensación casi total de los momentos magnéticos de spin de ambos fragmentos involucrados. Este resultado es el esperado, puesto que tanto la partícula de Au₅ soportada como el NO poseen spines desapareados y un acoplamiento entre ambas partes hacen que los spines se apareen anulando casi completamente el μ_{tot} del sistema.

Por su parte, la q adquirida por la partícula de Au es parecida en los dos casos estudiados: entre 0.89 y 0.86e para sendas partículas metálicas. Como sabemos, el NO tiende a tomar carga por lo que el Au queda cargado aún más positivamente que antes de la adsorción con el NO. Dentro de los átomos más afectados al cambio, se encuentran justamente los que interactúan directamente con NO (ver **Tabla 8.1** entrada **b** y **c**, átomos 4 y 1, respectivamente). El NO toma más carga en el caso **b** (situación quizá esperable por estar unido a un Au con carga inicial negativa) pero esto no implica una mayor fuerza de enlace.

Respecto de la frecuencia de vibración del enlace N-O, para ambos acoplamientos la $\nu_{\text{N-O}}$ ronda los 1700 cm^{-1} . Comparado con el valor calculado en estado libre ($\nu_{\text{N-O}} = 1904 \text{ cm}^{-1}$) se observa un corrimiento al rojo cercano a 200 cm^{-1} . La transferencia de carga desde el metal al orbital antienlazante $2\pi^*$ del NO, hace que el enlace N-O se debilite y de esta manera aumente su longitud respecto al caso libre (para un mejor comprensión examinar el Capítulo 4 de la tesis, donde fue explicada con mayor detalle dicha interacción para casos de sistemas no soportados). Al final de la sección siguiente haremos referencia a los pocos trabajos experimentales de espectroscopía infrarroja de NO en sistemas con Au.

8.1.2 Adsorción de NO en Au₅/FeOOH(hidrox.)

A continuación se presentan los sistemas más estables de la interacción de una molécula de NO en partículas de Au₅ soportadas en goethita hidroxilada. Para dicho análisis se escogieron tanto el *cluster* planar como el no planar ya optimizados en el Capítulo 7. En primer lugar se detallan los resultados más interesantes cuando se estudió el sistema no planar, mientras que en segundo lugar se presentan aquellos más relevantes en un sistema planar. En ambos casos hemos seleccionado los casos más estables y representativos de una variedad de geometrías obtenidas.

En la **Figura 8.3** se muestran los sitios considerados, mientras que en la **Figura 8.4** las estructuras ya optimizadas con sus respectivas distancias de enlace. Según lo expuesto en ambas figuras, se puede apreciar que, a diferencia de lo ocurrido en el caso anterior, la reacción de acoplamiento distorsiona considerablemente la forma del agregado metálico. En la **Tabla 8.2** se arrojan los resultados.

Es necesario dejar en claro que esta vez, a diferencia del caso anterior, no es oportuno realizar una comparación entre los sistemas antes y después de producirse dicha reacción de adsorción, puesto que las estructuras metálicas en ambas situaciones resultan ser bastante diferentes entre sí, debido a la ya mencionada distorsión generada producto de la interacción. Es por ello que en la **Tabla 8.2** no se exponen los resultados de μ y q correspondientes al sistema metálico soportado en el estado inicial. Recordemos igualmente que el spin total de Au₅ es cercano a 0.5 para ambos casos y que la carga total es de -0.12 y -0.17e para la partícula planar y no planar, respectivamente.

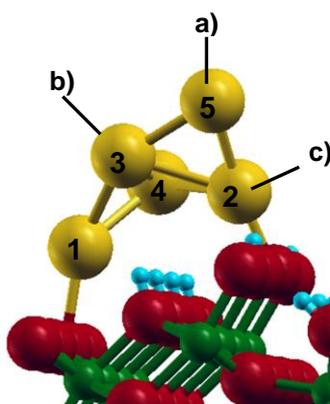


Figura 8.3: Sitios de adsorción (a, b y c) de la especie NO en Au₅/FeOOH (hidrox.) no planar.

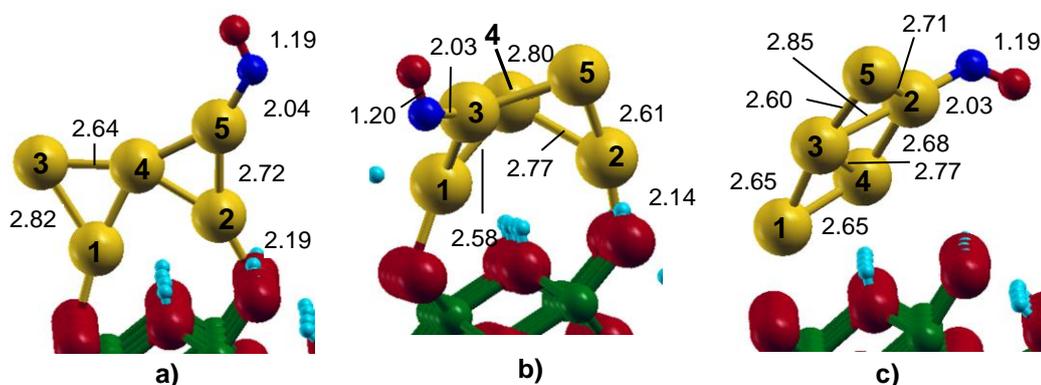


Figura 8.4: geometrías optimizadas de Au₅NO/FeOOH (hidrox.) luego del acoplamiento.

Como se dijo, la interacción de NO provoca en algunos casos cambios notables en la estructura de la partícula de Au. Cuando enlaza con el Au(5), la situación más favorable, el enlace Au(2)-Au(3) se rompe quedando la estructura con forma de “mariposa” y manteniendo su doble ligadura con el soporte. Cuando interacciona con Au(2) se genera una ruptura del enlace que originalmente tenía este átomo de Au con el soporte. Y finalmente, cuando enlaza con Au(3) la partícula no sufre cambios significativos.

Tabla 8.2: Propiedades más relevantes de sistemas de Au₅NO FeOOH (hidrox.) en cluster de Au no planar

Sistema	q	q _{tot}	μ	μ _{tot}	E _{ads} (eV)	ν _{N-O} (cm ⁻¹)	Δν _{N-O} (cm ⁻¹)	
a)	Au (1)	0.11	0.01					
	Au (2)	0.06	0.00					
	Au (3)	-0.25	0.04	0.00	0.01	-1.52	1652	-252
	Au (4)	0.03	0.00					
	Au (5)	0.09	0.00					
	NO	-0.21	-0.21	0.02	0.02			
b)	Au (1)	-0.02	0.01					
	Au (2)	0.15	0.01					
	Au (3)	0.13	0.08	0.00	0.02	-1.39	1605	-299
	Au (4)	-0.06	0.00					
	Au (5)	-0.12	0.00					
	NO	-0.29	-0.29	0.01	0.01			
c)	Au (1)	0.11	0.00					
	Au (2)	0.19	0.00					
	Au (3)	-0.04	0.03	0.00	0.00	-1.27	1674	-230
	Au (4)	-0.09	0.00					
	Au (5)	-0.14	0.00					
	NO	-0.15	-0.15	0.01	0.01			

A partir de los datos presentados en la **Tabla 8.2** se observa que, en términos generales, existe una mayor reactividad de la partícula de Au, a medida que el sitio de adsorción posee un menor número de coordinación. Por ejemplo, el sistema más estable (-1.52 eV) corresponde a la estructura representada en la **Fig 8.4a**, donde el NO está ligado a la partícula metálica a través de un átomo de Au originalmente dicoordinado. Por su parte, interacciones menos efectivas surgen cuando el adsorbato se acopla al metal sobre átomos con un número de coordinación mayor. Tal es el caso de los otros sistemas estudiados (**Fig. 8.4 b** y **c**). En ellos, la energía de adsorción es -1.39 y -1.27 eV, respectivamente.

Se aprecia con claridad que en todos los sistemas la molécula de NO queda cargada negativamente, en algunos casos con mayor carga que para Au₅ en la superficie deshidratada. Esto es esperable, ya que en el presente caso la partícula tiene originalmente carga negativa (aunque pequeña en magnitud) y sobre la superficie deshidratada la carga de Au₅ es positiva. Por su parte, todos los átomos de Au ligados directamente a la molécula de NO, pierden parte de su carga. Con respecto a los datos de spin parciales y totales para cada una de las situaciones propuestas, se puede observar la pérdida casi total del valor de μ respecto al caso libre, ya explicado anteriormente.

Para terminar con el análisis de estos sistemas se aprecia con claridad que la frecuencia de estiramiento del enlace N-O (ν_{N-O}), con su correspondiente comparación con la especie aislada (Δν_{N-O}), están en total acuerdo con la transferencia de carga generada

hacia la molécula de NO. Se observa que mientras mayor sea la carga adjudicada al óxido nítrico, mayor será la transferencia electrónica al correspondiente orbital antienlazante del NO. Esto provoca un mayor debilitamiento del enlace N-O y por ende un mayor corrimiento al rojo respecto a su análogo en estado libre. Por ejemplo, el caso **b** de la **Tabla 8.2**, presenta la carga más negativa para el NO y el mayor corrimiento al rojo de la frecuencia de vibración, mientras que el menor corrimiento (caso **c** de la **Tabla 8.2**) se corresponde con un menor valor de carga negativa adquirida por el adsorbato. Más adelante volveremos a este tema.

A continuación se muestran las estructuras optimizadas de la adsorción de NO en diversas posiciones de un sistema de Au planar (**Figura 8.5a**) utilizando el mismo soporte que el presentado anteriormente. Para ello, se escogieron dos de las situaciones más significativas y diferentes entre sí de un gran número de sistemas propuestos (**Figura 8.5 b** y **c**). En la **Tabla 8.3** se vuelcan algunos parámetros de interés para analizar dichas estructuras y compararlas con las obtenidas anteriormente, cuando se acopló la especie NO en un sistema de Au no planar.

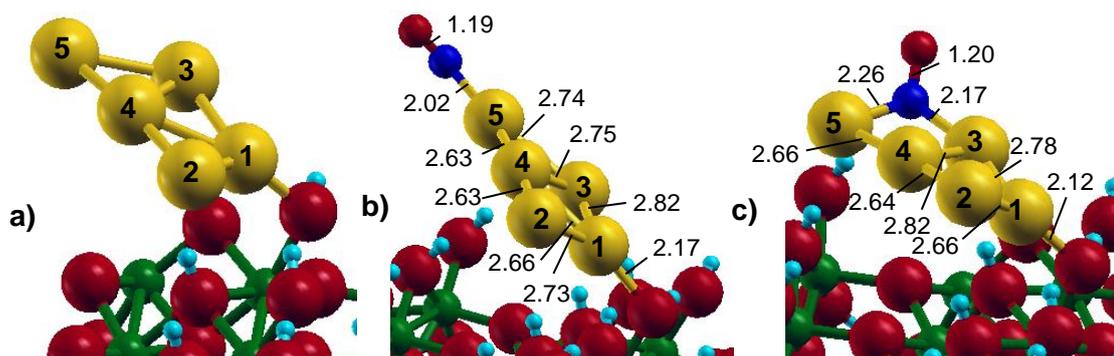


Figura 8.5: a) sistema de Au₅/FeOOH (hidrox.) en cluster de Au planar ; b) geometrías optimizadas luego de la reacción de acoplamiento con la especie NO.

Tabla 8.3: Propiedades más relevantes de sistemas de Au₅NO/FeOOH (hidrox.) en cluster de Au planar

Sistema	q	q total	μ	μ total	E _{ads} (eV)	ν _{N-O} (cm ⁻¹)	Δν _{N-O} (cm ⁻¹)	
b)	Au (1)	0.17	0.01					
	Au (2)	-0.12						
	Au (3)	-0.19	0.01	0.00	0.01	-1.30	1698	-206
	Au (4)	0.02		0.00				
	Au (5)	0.13		0.00				
	NO	-0.16	-0.16	0.02	0.02			
c)	Au (1)	0.21	0.01					
	Au (2)	-0.11		0.00				
	Au (3)	0.02	0.07	0.00	0.01	-1.15	1586	-318
	Au (4)	0.01		0.00				
	Au (5)	-0.06		0.00				
	NO	-0.22	-0.22	0.02	0.02			

La situación más favorable se da cuando la interacción del NO con la partícula de Au es en *top*, con una energía de adsorción de -1.30 eV, frente a los -1.15 eV obtenidos cuando la interacción de esta misma especie se origina con dos átomos de Au, formando un *punte* entre ellos. No obstante, esta posición en *punte* es un resultado interesante para este tipo de sistemas (a pesar de su estabilidad más baja), puesto que en estado libre esta forma de adsorción directamente no logró obtenerse (ver Capítulo 4). Con respecto a los datos de la carga y spin obtenidos para ambos casos, los resultados son muy similares al caso no planar. Nuevamente se observa una pérdida total de la magnetización del sistema, producto de la ya mencionada compensación de spines por parte de dos especies radicalarias. Por último, las frecuencias de vibración del enlace N-O experimentan el esperado corrimiento hacia el rojo respecto a su estado libre. De todos los casos analizados aquí, considerando ambos tipos de superficies de goethita, el que tiene el $\Delta\nu_{N-O}$ más pronunciado es este caso en posición en *punte*, resultado esperado teniendo en cuenta este cambio en la coordinación del NO con el Au.

La adsorción de NO en catalizadores a base de Au se ha estudiado usando diferentes técnicas, aunque no son tan numerosos. A nuestro conocimiento no existen estudios con catalizadores modelo con partículas de Au de tan pocos átomos. Solymosi y col. estudiaron el sistema NO/Au/MgO con espectroscopía IR ⁶ encontrando señales alrededor de 1700 cm⁻¹ (es decir, un corrimiento al rojo de 175 cm⁻¹) que asignaron a la especie AuNO⁻, aunque el tamaño de partícula es más bien grande (dispersión del 7%) como para compararlo directamente con nuestros resultados. En catalizadores de Au/TiO₂ Debeila y col.,^{7,8} además de bandas de alrededor de 1800 cm⁻¹ asignadas especies AuNO⁻ lineales, encontraron frecuencias con un corrimiento muy importante de -220 cm⁻¹, es decir, más cercana a los valores encontrados aquí. Los autores las asignaron a la interacción de NO con la interfaz metal/óxido, y/o a la adsorción sobre la partícula de Au en sitios cercanos a vacancias de oxígeno. Esta asignación resulta interesante porque en nuestros cálculos los corrimientos son de -200 y -250 cm⁻¹ para los casos más estables para Au₅ en goethita deshidratada e hidratada, respectivamente. Aunque sería aventurado hacer aquí una correspondencia en estos sistemas tan disímiles, es posible que partículas de Au pequeñas como las estudiadas aquí (en donde la influencia del soporte se supone importante) puedan ser comparables en cuanto a su actividad química a aquellos sitios de Au ubicados en los bordes de partículas mayores en donde es esperable una influencia del soporte, y cuyas propiedades electrónicas sean diferentes a la de Au metálicos alejados de la interfaz.

8.2 Adsorción de CO en Au₅/FeOOH y Au₅/FeOOH(hidrox.)

En esta sección se presentan los resultados más relevantes de la adsorción de CO en Au en los mismos sistemas estudiados en la sección 8.1. En la primera parte se resumen los resultados para un soporte limpio, mientras que en el siguiente apartado se presentan los datos más significativos cuando se trabaja con una superficie hidroxilada. Para este último caso se tuvieron en cuenta los dos sistemas de Au ya estudiados anteriormente (planar y no planar) presentando las situaciones más estables de todos los casos encontrados.

8.2.1 Adsorción de CO en Au₅/FeOOH

En la **Figura 8.6** se esquematizan las posiciones más estables de la reacción de acoplamiento de una molécula de CO con una partícula de Au soportada en FeOOH, junto a la distancia de los enlaces involucrados en tales interacciones y en la **Tabla 8.4** se vuelcan los valores de energía de adsorción, carga, momento y frecuencia de enlace, para todos los sistemas analizados.

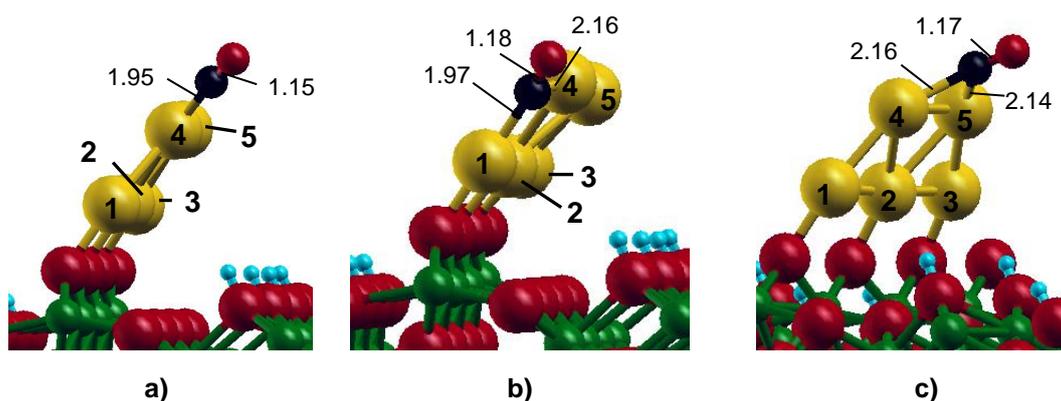


Figura 8.6: geometrías más estables de sistemas de Au₅CO/FeOOH

Tabla 8.4: Propiedades más relevantes de sistemas de Au₅CO/FeOOH

Sistema	q	q total	μ	μ total	E _{ads} (eV)	ν _{C-O} (cm ⁻¹)*	Δν _{C-O} (cm ⁻¹)	
a)	Au (1)	0.24	0.15					
	Au (2)	0.26	0.10					
	Au (3)	0.25	0.80	0.00	0.38	-1.04	2049	-81
	Au (4)	0.19		0.06				
	Au (5)	-0.13		0.07				
	CO	-0.08	-0.08	0.04	0.04			
b)	Au (1)	0.52	0.10					
	Au (2)	0.34	0.10					
	Au (3)	0.24	1.00	0.04	0.37	-1.36	1844	-286
	Au (4)	0.03		0.09				
	Au (5)	-0.13		0.04				
	CO	-0.20	-0.20	0.10	0.10			

Tabla 4 (continuación)

Sistema	q	q total	μ	μ total	E _{ads} (eV)	ν _{C-O} (cm ⁻¹)*	Δν _{C-O} (cm ⁻¹)	
Au (1)	0.22		0.13					
Au (2)	0.40		0.28					
c)	Au (3)	0.03	0.86	0.02	0.57	-0.92	1929	
	Au (4)	0.01		0.02				
	Au (5)	0.20		0.12				
	CO	-0.15	-0.15	0.01	0.01			-201

* La ν_{C-O} calculada de una molécula de CO libre es de 2130 cm⁻¹

Como puede observarse en la Tabla las magnitudes de las energías de adsorción de CO en las distintas posiciones resultaron ser relativamente altas, con valores que varían desde -0.92 hasta -1.36 eV. Estos resultados son comparables a los obtenidos en la adsorción de NO con el mismo sistema metálico. Se han hallado dos tipos de interacción de CO con la partícula de Au: una en posición *top* (**Fig. 8.6a**) tal como se vio con NO, y otra formando un *punte* entre dos átomos de Au contiguos (**Fig. 8.6 b y c**). La situación más estable es la representada en la **Fig. 8.6b** que puede considerarse la “zona activa” en el modelo de partícula de Thompson-Bond, en este caso con una especie inicial Au^{δ+} ligada directamente al soporte, y otra Au^{δ-} más alejada del mismo. También se obtuvo otra situación *punte* con los dos átomos de Au más alejados de la superficie (**Fig. 8.6c**), pero el acoplamiento no es tan eficaz.

Al final del Capítulo 4 hemos señalado que algunos autores han puesto en duda la eficacia de DFT para describir la interacción entre CO y Au, en particular cuando se encuentra libre. En ese capítulo hemos mostrado que para Au₅ el funcional B3LYP predice que la posición *top* es preferida frente a *bridge* (0.15 eV más estable). Sin embargo, algunos trabajos teóricos han mostrado, siempre para sistemas de Au libre, que la posición *bridge* es la favorita en Au₅.⁹⁻¹¹ No obstante, para sistemas de tamaño menor (uno a cuatro átomos de Au), se prefiere la adsorción de la molécula en posición *top*.^{1,3} En base a los resultados expuestos en dichos trabajos, decidimos realizar el cálculo para la adsorción de CO en Au₅ libre, en *top* y en *punte*, utilizando el mismo funcional (PW91) que para los sistemas soportados y el programa VASP. Los resultados mostraron que la posición *bridge* es sólo 0.02 eV más estable, mostrando que diferentes funcionales pueden dar distintas preferencias de adsorción, resultado este no tan sorprendente teniendo en cuenta las diferencias más bien pequeñas entre los diferentes modos de interacción.

Desde el punto de vista de la carga, considerando el caso más estable (**b**), se puede afirmar que la molécula de CO afecta al metal tomando carga de éste y dejándolo aún más positivo respecto al sistema antes de producirse la interacción, ya que pasa de tener una

carga total de 0.70e antes de la adsorción, a una de 1.00e. Nuevamente, los átomos más afectados son aquellos ligados directamente con el adsorbato en cuestión (ver **Tabla 8.4**): el Au(1) ligado a los O del soporte pasa de 0.29 a 0.52e, y el Au(4), de -0.21 a 0.03e.

Con respecto al momento magnético de spin (μ), dado que el CO es una molécula de capa cerrada no perturba de manera apreciable el spin de la partícula de Au.

En cuanto a los valores de frecuencia obtenidos se observa un corrimiento mayor en los casos adsorbidos en posición *punte* (-286 cm⁻¹ para el caso más estable): la retrodonación se maximiza en posición puente y puebla parcialmente el orbital fuertemente antienlazante 2 π^* del CO provocado un mayor debilitamiento del enlace.

8.2.2 Adsorción de CO en Au₅/FeOOH(hidro.)

En la **Figura 8.7** se muestran los distintos resultados planteados cuando se acopló la molécula de CO en distintas posiciones de una partícula de Au no planar. En la **Tabla 8.5** por su parte, se detalla la información necesaria para analizar dichos sistemas.

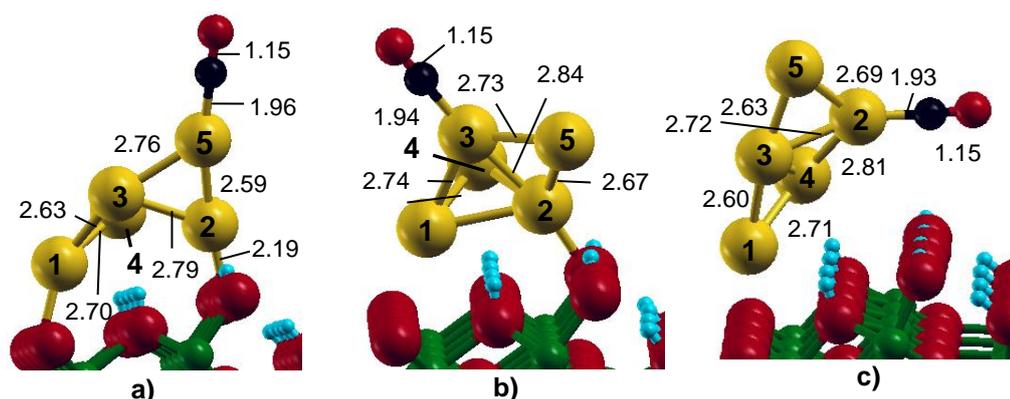


Figura 8.7: geometrías más estables de sistemas de Au₅CO/FeOOH (hidrox.) en un cluster de Au no planar.

Tabla 8.5: Propiedades más relevantes de sistemas de Au₅CO/FeOOH (hidrox.) en cluster de Au no planar

Sistema	q	q _{tot}	μ	μ_{tot}	E _{ads} (eV)	ν_{C-O} (cm ⁻¹)	$\Delta\nu_{C-O}$ (cm ⁻¹)	
a)	Au (1)	0.02	0.08					
	Au (2)	0.04	0.04					
	Au (3)	-0.09	-0.13	0.11	0.44	-1.02	2059	-71
	Au (4)	-0.22		0.20				
	Au (5)	0.11		0.01				
	CO	-0.02	-0.02	0.01	0.01			
b)	Au (1)	-0.07		0.15				
	Au (2)	0.14		0.03				
	Au (3)	0.24	-0.04	0.03	0.41	-1.07	2058	-72
	Au (4)	-0.19		0.19				
	Au (5)	-0.16		0.01				
	CO	-0.10	-0.10	0.03	0.03			

Tabla 8.5 (continuación)

Sistema	q	q _{tot}	μ	μ _{tot}	E _{ads} (eV)	ν _{C-O} (cm ⁻¹)	Δν _{C-O} (cm ⁻¹)
Au (1)	0.07		0.11				
Au (2)	0.24		0.05				
c) Au (3)	-0.05	-0.06	0.09	0.45	-0.90	2058	-72
Au (4)	-0.17		0.19				
Au (5)	-0.15		0.01				
CO	-0.01	-0.01	0.03	0.03			

Se observa a simple vista que la presencia de una molécula de CO afecta en mayor o menor medida la estructura de la partícula de Au, a excepción del primero de los casos estudiados (**Fig. 8.7a**). Esta distorsión a nivel estructural que sufre este cluster metálico ya lo hemos visto también para NO. Sin embargo, no se observa para Au₅ en la superficie deshidratada lo que indica la gran estabilidad del arreglo trapezoidal.

Basándonos exclusivamente en la energía de adsorción de estas reacciones de acoplamiento, se puede apreciar que en los tres casos planteados las energías son comparables y cercanas a -1 eV, la cual en general es similar a las obtenidas en sistemas del tipo CO/Au₅/FeOOH (ver **Tabla 8.4**) pero algo inferior en magnitud a casos análogos con NO.

Con los datos de q proporcionados por la **Tabla 8.5** puede apreciarse que el átomo de Au más influido por la especie CO es el que está ligado directamente a la molécula. No obstante, la q_{tot} de la partícula de Au no cambia demasiado si se la compara con el caso original, lo que implica sólo un leve reajuste de la densidad de los electrones de manera tal de conseguir esta nueva distribución. Por otro lado, el valor del μ_{tot} es similar en todos los casos y distinto de cero, por las mismas razones señaladas en el apartado anterior cuando se estudiaron sistemas análogos en un soporte no hidroxilado.

Con respecto a la frecuencia de vibración del enlace C-O, se tiene aproximadamente el mismo valor para todos los sitios de adsorción analizados (2058 cm⁻¹), a su vez similar a la interacción en *top* de la sección anterior (**Figura 8.6a**).

En la **Figura 8.8** y en la **Tabla 8.6** se presentan los resultados sobre el cluster planar en la superficie hidratada.

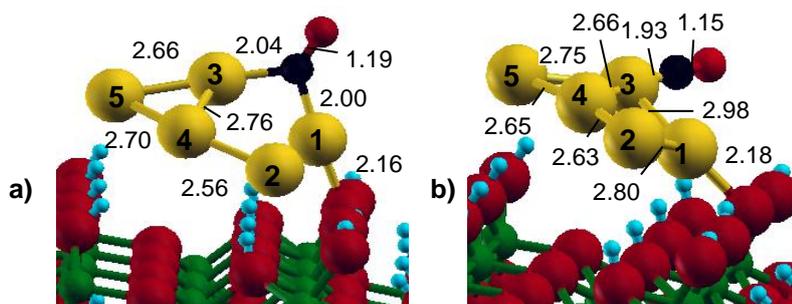


Figura 8.8: geometrías más estables de sistemas de Au₅CO/FeOOH (hidrox.) en cluster de Au planar

Tabla 8.6: Propiedades más relevantes de sistemas de Au₅CO/FeOOH (hidrox.) en cluster de Au planar

Sistema	q	q total	μ	μ total	E _{ads} (eV)	ν_{C-O} (cm ⁻¹)	$\Delta\nu_{C-O}$ (cm ⁻¹)	
a)	Au (1)	0.30	0.13					
	Au (2)	-0.08		0.02				
	Au (3)	0.13	0.04	0.14	0.38			
	Au (4)	-0.09		0.03		-0.99	1803	-327
	Au (5)	-0.22		0.06				
	CO	-0.22	-0.22	0.20	0.20			
b)	Au (1)	0.13	0.06					
	Au (2)	-0.18		0.13				
	Au (3)	0.20	-0.08	0.05	0.40			
	Au (4)	-0.04		0.08		-1.10	2049	-81
	Au (5)	-0.19		0.08				
	CO	-0.02	-0.02	0.04	0.04			

De los resultados expuestos en la tabla anterior se puede deducir que básicamente la interacción de CO con Au₅ presenta características similares a las ya vistas en el cluster no planar, con energías de adsorción de alrededor de -1 eV. Aquí también existe una geometría de adsorción en *punte*, con una carga de CO apreciable de -0.22e, y un consecuente corrimiento importante en la frecuencia de -327 cm⁻¹.

Considerando todas las situaciones vistas para la adsorción de CO en Au₅ podemos decir que existe un caso de interacción particularmente fuerte, que es sobre la partícula planar en la superficie deshidratada, con una E_{ads} de -1.36 eV, con un anclaje tipo *punte* con un átomo de Au unido directamente al soporte y el otro más alejado de la interfaz. En los otros casos, las E_{ads} son cercanos a -1 eV. Por otro lado, los corrimientos de frecuencia parecen correlacionar con la carga que toma el CO. Para todos los casos en *punte* la carga del CO es apreciable, de la mano de importantes corrimientos, provocado por una significativa retrodonación al orbital antienlazante 2π* que solapa eficientemente con orbitales de Au en esta posición. En las sección de Conclusiones volveremos a analizar este tema de las frecuencias y haremos una comparación con NO.

Como se sabe, la espectroscopía infrarroja de CO es usada en catalizadores metálicos soportados para estimar la carga de la partícula metálica. Concretamente para el caso del Au se han sugerido los siguientes rangos de frecuencia con sus asignaciones de carga ^{12,13}: (i) 2124/2175 cm⁻¹ para partículas de Au cargadas positivamente; (ii) 2088/2136 cm⁻¹ para partículas neutras; (iii) 2000/2070 cm⁻¹ para partículas cargadas negativamente. Es decir, cuanto mayor es la tendencia a tomar carga negativa, mayor será el corrimiento a menores frecuencias. Nuestros valores para Au₅ en superficies hidratadas se encuentran

en 2050-2060 cm⁻¹ cuando adsorbe en *top*, lo cual en principio está en buen acuerdo con el rango asignado para partículas negativas ya que en nuestro caso Au₅ tiene una carga de aproximadamente -0.1e en este tipo de superficies. Sin embargo, la frecuencia en *top* pero en la superficie deshidratada (donde la carga del cluster es de 0.7e) es de 2049 cm⁻¹ y no cae en el rango de partículas positivas. Las adsorciones en *puente* ocasionan corrimientos muy significativos y evidentemente no están tenidos en cuenta en estos rangos propuestos. Es claro que las asignaciones mencionadas son tomadas de medidas experimentales hechas en catalizadores con tamaños de partículas de Au grandes, comparadas con las estudiadas aquí, donde el CO se estima que adsorbe preferencialmente en *top*.

8.3 Formación de dímeros de NO en Au₅/FeOOH y Au₅/FeOOH(hidrox.)

En esta sección se desea modelar la formación del dímero de NO, acoplado una molécula de NO a otra previamente adsorbida en una partícula de Au soportada, tal como se ha hecho anteriormente para el caso de sistemas libres (Capítulo 5). Para tal análisis se usaron partículas de Au₅, ya sea en soportes limpios como hidroxilados, a fin de estudiar la eventual formación del dímero correspondiente, y realizar la debida comparación con sistemas análogos donde está acoplada una sola especie NO.

La adsorción de la segunda molécula de NO al sistema NO-Au preadsorbido lo vamos a cuantificar con la siguiente definición de energía de adsorción.

$$E_{\text{ads}} = [E(\text{Au}_5\text{N}_2\text{O}_2/\text{FeOOH}) - E(\text{Au}_5\text{NO}/\text{FeOOH}) - E(\text{NO})] \quad (8.2)$$

Contrariamente al caso libre, donde el acoplamiento ON-NO se encontró en todos los casos estudiados, en el caso soportado veremos que no siempre ocurre la dimerización, ya que este enlace compite con los del tipo Au-NO. Por este motivo, no parece conveniente definir a la ecuación (8.2) como “energía de dimerización” tal como lo hicimos para el caso libre.

8.3.1 Coadsorción de dos moléculas de NO en Au₅/FeOOH

En la **Figura 8.9** se representan las estructuras encontradas sobre Au₅ en goethita deshidratada. Como se observa, no se han obtenido dímeros con distancias N-N cortas como las calculadas para los casos más estables en partículas de Au libre que tenían valores cercanos a 1.4 Å. En estos casos las distancias N-N son de 1.8 y 1.9 Å, para los dos casos encontrados. En el primero de ellos (**Figura 8.9a**) se observa que la molécula de

NO entrante, indicada como **2**, acopla con la previamente adsorbida (NO(**1**)). En el segundo caso, **Figura 8.9b**, la segunda molécula de NO adsorbe en *top* sobre el átomo Au(4) de manera independiente a la adsorción de la primera de ellas. En la **Tabla 8.7** se resumen los principales resultados.

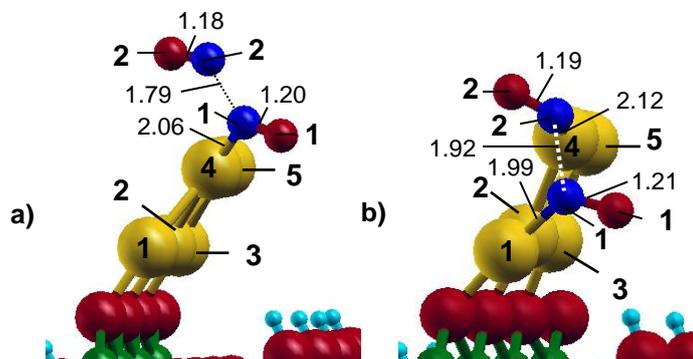


Figura 8.9: geometrías más estables del sistema Au₅ (NO)₂/FeOOH en la reacción de coadsorción de dos moléculas de NO

Tabla 8.7: Propiedades más relevantes de sistemas de

Sistema	q	q _{tot}	μ	μ _{tot}	E _{dim} (eV)	ν _{N-O} (cm ⁻¹)	Δν _{N-O} (cm ⁻¹)
Au (1)	0.28		0.01				
Au (2)	0.29		0.01				
Au (3)	0.26	0.94	0.01	0.04			
a) Au (4)	0.19		0.01		-0.50	1) 1576 (s)	1) -328
Au (5)	-0.08		0.00			2) 1710 (as)	2) -194
NO (1)	-0.24		0.34				
NO (2)	0.00		0.29				
N ₂ O ₂	---	-0.24	---	0.63			
Au (1)	0.60		0.02				
Au (2)	0.31		0.03				
Au (3)	0.24	1.23	0.03	0.08			
b) Au (4)	0.18		0.00		-0.98	1) 1547 (s)	1) -357
Au (5)	-0.10		0.01			2) 1626 (as)	2) -278
NO (1)	-0.31	-0.31	0.28	0.28			
NO (2)	-0.17	-0.17	0.16	0.16			
N ₂ O ₂	---	-0.48	---	0.44			

El acoplamiento de una molécula de NO sobre otra preadsorbida para formar N₂O₂ (**Figura 8.9a**) es relativamente más débil que la calculada para Au₅ libre (Capítulo 5): mientras que para el caso soportado la E_{ads} es de -0.50 eV con una distancia N-N de 1.79 Å, para el caso libre la E_{ads} era de -0.81 eV con una distancia N-N de 1.37 Å. Estas diferencias en las distancias N-N en los dímeros formados se reflejan en las frecuencias

ν_{NN} calculadas: 686 cm⁻¹ para el dímero formado en la partícula soportada (**Figura 8.9a**) y 941 cm⁻¹ para Au₅ libre (Capítulo 5).

Por otro lado, en el caso representado en la **Figura 8.9b**, la adsorción de una segunda molécula de NO en una posición cercana a esta misma especie preadsorbida dio como resultado una doble interacción: el NO(2) entrante enlaza con el sitio Au(4) y a su vez se vincula débilmente con el NO(1) preadsorbido. La energía de adsorción pasa de -1.31 eV correspondiente a la interacción de una sola molécula de NO en posición Au(4), a -0.94 eV cuando en dicha partícula de Au se encuentra preadsorbido NO en una posición vecina.

En los dos casos se observa una transferencia de carga neta desde el Au hacia las moléculas de NO. Es interesante notar que la partícula de Au₅ con una carga de 0.70e (sin adsorbato) sigue teniendo capacidad para ceder carga negativa ya que pasa 0.94 y 1.23e cuando hay dos NO adsorbidos. Es decir, aunque no se forma efectivamente el dímero con distancias N-N típicamente covalentes, tiene aún la capacidad de tomar dos NO con energías de enlace considerables.

Con respecto a la frecuencia de vibración se observan en general corrimientos importantes de la frecuencia de vibración del enlace N-O. Con respecto a la situación de la **Fig 8.9a**, el cambio de frecuencia del NO entrante es de -194 cm⁻¹, es decir, similar a cuando un solo NO está adsorbido en Au₅ soportado. La frecuencia de la otra molécula, NO(1), sufre un corrimiento importante de -328 cm⁻¹, fruto de su doble enlace (con Au y con el otro NO) lo cual genera una disminución de la densidad electrónica del enlace N-O y consecuentemente la distancia se elonga de 1.18 (cuando está adsorbido solo) a 1.20 Å. Para el segundo caso (**Fig 8.9b**) las dos moléculas de NO sufren corrimientos de -278 y -357 cm⁻¹, por la misma causa recién mencionada, es decir, por la elongación de la distancia N-O generada por formación de N₂O₂ junto con la existencia de enlaces Au-NO.

8.3.2 Coadsorción de dos moléculas de NO en Au₅/FeOOH(hidrox.)

De todos los casos encontrados para la adsorción de una molécula de NO sobre la superficie hidratada, partimos del caso más estable para estudiar la formación del dímero. Se obtuvieron dos casos representados en la **Figura 8.10**. En la **Tabla 8.8** aparecen los datos más relevantes.

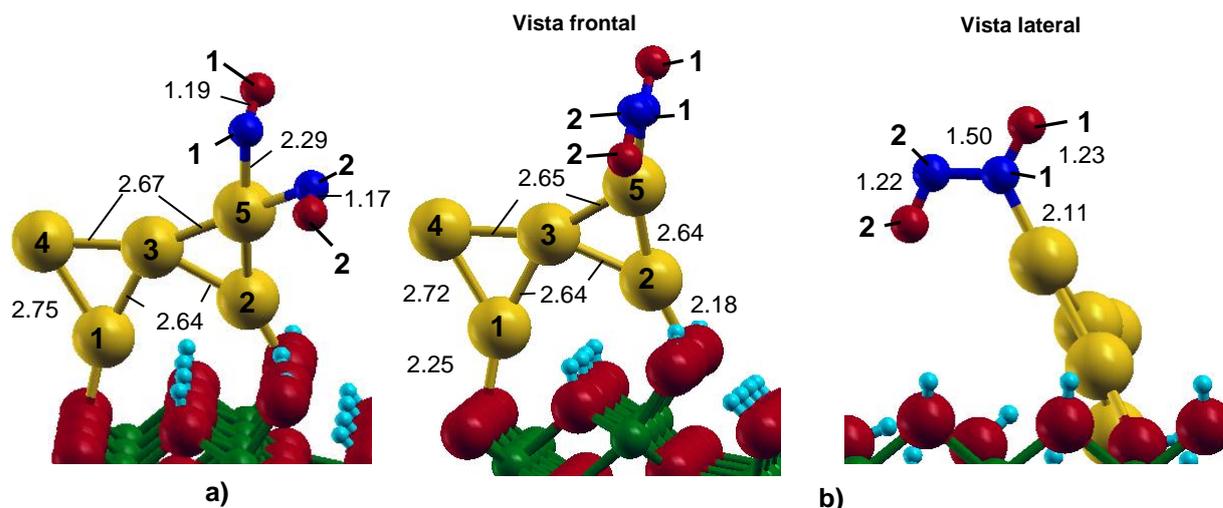


Figura 8.10: geometrías más estables del sistema Au₅(NO)₂/FeOOH (hidrox.) en la reacción de coadsorción de dos moléculas de NO; a) formación de la especie dinitrosilo, b) formación de la especie dimérica N₂O₂.

Tabla 8.8: Propiedades más relevantes de sistemas Au₅(NO)₂/FeOOH (hidrox.) en la formación de especies dinitrosilo (Fig. 8.10 a) o diméricas de NO (Fig. 8.10 b)

Sistema	q	q _{tot}	μ	μ _{tot}	E _{ads} (eV)	ν _{N-O} (cm ⁻¹)	Δν _{N-O} (cm ⁻¹)	
a)	Au (1)	0.13	0.01					
	Au (2)	0.09	0.00					
	Au (3)	0.00	0.11	0.00	0.05			
	Au (4)	-0.23		0.03		-0.54	1) 1683 (s)	-221
	Au (5)	0.12		0.01			2) 1615 (as)	-289
	NO (1)	-0.30	-0.30	0.42	0.42			
NO (2)	-0.28	-0.28	0.40	0.40				
b)	Au (1)	0.16	0.00					
	Au (2)	0.07	0.01					
	Au (3)	0.02	0.22	0.01	0.04			
	Au (4)	-0.16		0.01		-0.95	1) 1477 (s)	-427
	Au (5)	0.13		0.01			2) 1436 (as)	-468
	NO (1)	-0.31		0.44				
NO (2)	-0.15		0.33					
N ₂ O ₂	---	-0.46	---	0.77				

Como se observa en la **Figura 8.10**, se obtuvieron dos geometrías diferentes. En ambos casos, se partió del mismo sistema inicial y se le acopló una segunda molécula de NO sobre la primera cambiando ligeramente el ángulo formado por el plano de la partícula metálica y el plano de la molécula ON-NO.

En el primer caso, **Figura 8.10 a**, se obtuvo lo que se llama una especie “dinitrosilo”, es decir, dos moléculas de NO unidas a un mismo átomo de Au. En la **Figura 8.10b** se observa el segundo de los casos estudiados. Como se aprecia en la misma, la distancia de

enlace N-N generada es 1.50 Å, sensiblemente inferior a la obtenida en la sección **8.3.1** para casos con soportes sin hidratar (1.79 Å). Esta disminución del enlace N-N, implica una mayor fuerza de interacción entre ambos fragmentos, lo que conlleva a un mayor valor de la energía de adsorción. El valor calculado de ν_{NN} es en este caso 805 cm⁻¹, casi 120 cm⁻¹ mayor que para el dímero en la superficie deshidratada arriba mencionado. Por otra parte, las distancias N-O de los monómeros se elongan considerablemente, lo que a su vez se ve reflejado en los corrimientos muy marcados de -427 y -468 cm⁻¹.

Realizar un estudio comparativo respecto a la formación de dímeros de NO sobre Au₅ en las superficies deshidrata e hidratada en función de las transferencias de carga resulta un tanto complejo porque en algunas situaciones el NO no sólo enlaza con otro NO formando un dímero más o menos estable, sino que también ambos NO quedan ligados a uno más átomos de Au. En cambio, se obtienen interesantes conclusiones si comparamos las situaciones representadas en las **Figuras 8.9a** y **8.10b**, donde se forma el dímero de NO, pero sólo un monómero de NO enlaza con un átomo de Au, es decir, similares a los casos libres. Para la situación sobre la superficie deshidratada, vimos que la distancia N-N es de 1.79 Å y la carga que toma todo el dímero es de -0.24e. En cambio, sobre la superficie hidratada el dímero se forma con una distancia mucho menor, 1.50 Å, y la carga que toma el dímero es de -0.46e. Ya habíamos visto en el capítulo 5 que la especie N₂O₂ tiene gran tendencia a tomar carga, y que la captura de esa carga electrónica favorece el acoplamiento ON-NO. Por lo tanto, podemos concluir que la partícula de Au₅ es más activa para la formación de N₂O₂ en la superficie hidratada porque, al ser una partícula cargada negativamente, puede ceder carga con más facilidad que sobre la superficie deshidratada donde la partícula tiene carga parcial positiva. Un argumento similar expusimos para comprender la diferente capacidad de formar dímeros de NO en partículas de Au pares e impares (capítulo 5). De acuerdo a lo dicho, se esperaría entonces que las partículas Au^{δ-} (o eventualmente Au⁰) sean más activas que las Au^{δ+} para formar N₂O₂, paso previo a la disociación de NO.

Un comentario aparte merece el análisis del spin. Cuando una molécula sola de NO se adsorbe sobre Au₅ soportado su valor de spin es pequeño, siendo de 0.18 (por NO) para la situación más estable en la superficie deshidrata, y con valores casi nulos para el resto de los casos (**Tablas 8.1** a **8.3**). Sin embargo, cuando dos moléculas de NO está coadsorbidas, interactuando entre sí en mayor o menor medida, sus densidades de spin suben apreciablemente a valores de aproximadamente 0.35 por molécula de NO en prácticamente todos los casos estudiados, sean sobre superficies limpias o hidratadas (**Tablas 8.7** y **8.8**). Esto puede indicar que las moléculas se activen como consecuencia de la interacción mutua. Esto lo hemos observado en un trabajo similar sobre Au₁ y Au₃ en

MgO¹⁴ donde el dímero previamente formado sobre la partícula de Au posee un alta concentración de spin y reacciona muy fácilmente con una tercera molécula de NO. Este tipo de análisis sobre goethita está más allá del alcance de esta tesis y constituye un tema a tratar en el futuro.

8.4 Disociación de NO en Au₅/FeOOH y Au₅/FeOOH(hidro.)

En esta sección se presentan los mecanismos de reacción para la disociación del enlace N-O de los dos sistemas de Au₅ estudiados anteriormente. Por simplicidad, sólo modelaremos un caso para la disociación directa de NO, y otro caso para la ruptura vía dímero. Para el caso de la disociación directa, usaremos el sistema de Au₅ en la superficie deshidratada, concretamente el caso de la adsorción de NO en *top* con una E_{ads} de -1.31 eV (**Figura 8.1b**). Elegimos este caso porque es muy similar al visto para la partícula libre, lo cual lo hace interesante para realizar la correspondiente comparación. Además, la partícula de Au₅ trapezoidal ya dijimos que posee una estructura muy estable y por lo tanto el modelado del perfil de reacción debería ser relativamente sencillo. Para la ruptura vía dímero emplearemos como es lógico el único caso encontrado con un dímero bien acoplado (es decir, con un enlace N-N corto) porque en el mismo las distancias N-O están elongadas y por lo tanto se presume que deben ser buenos puntos de partida para este tipo de mecanismo.

Para el cálculo de los estados de transición, usamos el método de la Banda Elástica, conocido en inglés como *Nudged Elastic Band Method* (NEB),¹⁵⁻¹⁷ implementado en el programa VASP. Es un algoritmo para la identificación de la trayectoria de mínima energía entre dos configuraciones estables. Partiendo de los estados inicial (**EI**) y final (**EF**) ya conocidos, se generan por interpolación lineal una serie de imágenes intermedias entre los mismos, de manera de realizar una minimización global para encontrar el camino de mínima energía. La minimización se hace a partir de una función que equivale a una fuerza armónica acoplada entre las imágenes que forman el camino. El método NEB es muy confiable, pero tiene el inconveniente de requerir de cálculos en paralelo, por lo que es necesario disponer de un *cluster* con un gran número de procesadores. Además, el costo del tiempo computacional suele ser elevado.

8.4.1 Reacción de disociación directa de NO en Au₅/FeOOH

En la **Figura 8.11** se esquematiza el mecanismo encontrado para la ruptura del enlace N-O en un sistema de Au₅ planar adsorbido en goethita deshidratada y en la **Figura 8.12** su versión análoga en estado libre (tomado del Capítulo 6).

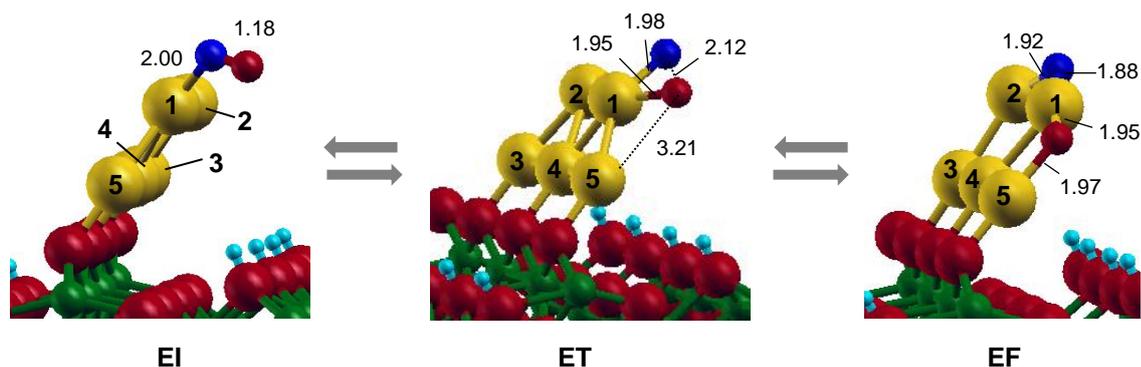


Figura 8.11: Ruptura del enlace N-O en sistemas de Au₅/FeOOH a través del mecanismo de disociación directa.

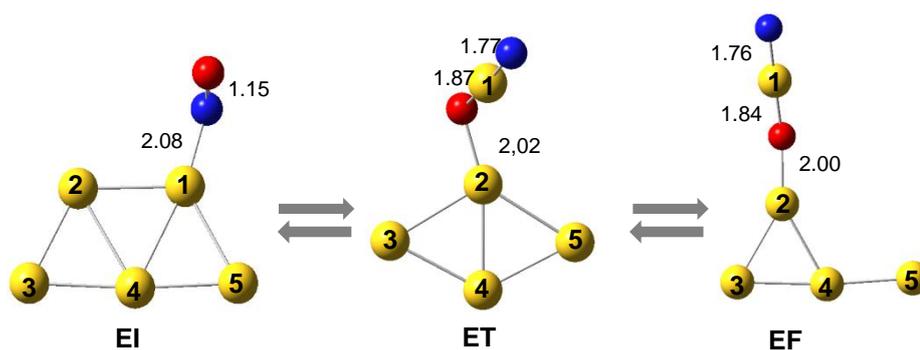


Figura 8.12: Mecanismo análogo al propuesto en Fig. 8.11 utilizando el sistema de Au₅ en estado libre.

Como puede observarse en la **Figura 8.11**, la reacción de disociación del enlace N-O se produce con muy poca distorsión de la partícula de Au₅. En el estado de transición (**ET**) los átomos de N y O están ambos ligados a un mismo átomo de Au. En el estado final (**EF**), estos átomos quedan en puente con dos de Au del cluster metálico, formándose al mismo tiempo una estructura lineal N-Au-O. Se observa que es muy distinto el cambio sufrido por la estructura de la partícula de Au cuando comparamos los casos libre y soportado. Mientras que en el sistema soportado casi no ha cambiado su estructura desde el estado inicial, en el modelo libre cambia considerablemente entre un estado y el siguiente, perdiéndose casi completamente la identidad de la molécula de Au inicial. Evidentemente, esto tiene que ver con que cuando la partícula metálica está anclada a un soporte su rigidez estructural aumenta, y la misma sufre cambios poco significativos a lo largo de la reacción.

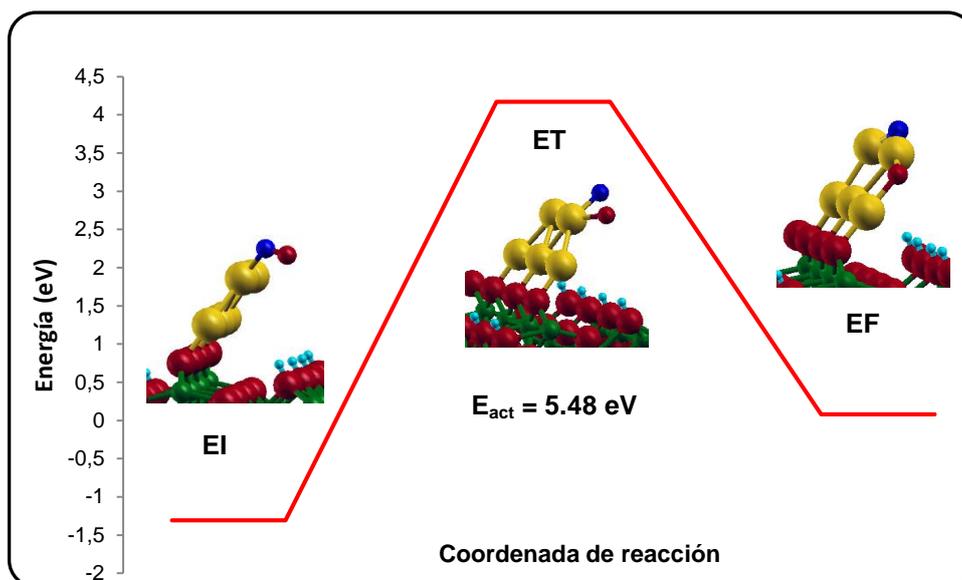


Figura 8.13: Perfil de reacción de la ruptura del enlace N-O vía disociación directa correspondiente al mecanismo de la Fig. 8.11

En la **Figura 8.13** se observa el perfil de reacción. Las energías están expresadas en referencia a la suma de las energías del sistema Au₅ soportado más la molécula libre de NO. Para que se produzca la reacción se debe superar una barrera de activación muy alta, cercana a los 5.5 eV. Recordemos que la barrera para el caso libre es de aproximadamente 4.8 eV, con una barrera inversa casi nula. Aunque la barrera para el caso soportado es muy alta, el **EF** se estabiliza notablemente, lo que hace que la barrera inversa sea también elevada. Es quizá la diferencia más interesante entre los casos libre y soportado: anclar la partícula metálica favorece la estabilidad del estado final con el NO disociado.

8.4.1 Reacción de disociación de N-O en Au₅/FeOOH(hidrox.) vía dímero.

En esta segunda parte, se intenta encontrar un mecanismo de disociación del enlace N-O a partir del caso más estable de formación de la especie N₂O₂ en la partícula de Au₅ en goethita hidratada.

En la **Figura 8.14** se muestra el mecanismo hallado para la ruptura del enlace N-O vía dímero, mientras que en la **Figura 8.15** se repite el mecanismo para el sistema libre ya estudiado. En ambos estados iniciales (**EI**) el dímero está adsorbido a la partícula metálica principalmente través de uno de los N a un único átomo de Au en posición *top*. En el modelo libre, existe una interacción adicional de uno de los átomos de O a otro de los Au, que no existe en el modelo soportado. De nuevo, la apertura de los átomos de Au(1) y Au(2) en el caso libre, que permite esta doble interacción, está impedido en el caso

soportando por la rigidez estructural que le confiere el soporte. Por otro lado, en el **ET** del caso libre, uno de los O enlaza en puente con dos átomos de Au; en el caso soportado, el fragmento ONNO enlaza con un solo Au. Por último, en la parte final del mecanismo (**EF**) se observan sistemas bastante similares para ambos modelos propuestos con el fragmento O-Au-N-N-O prácticamente lineal en ambos casos.

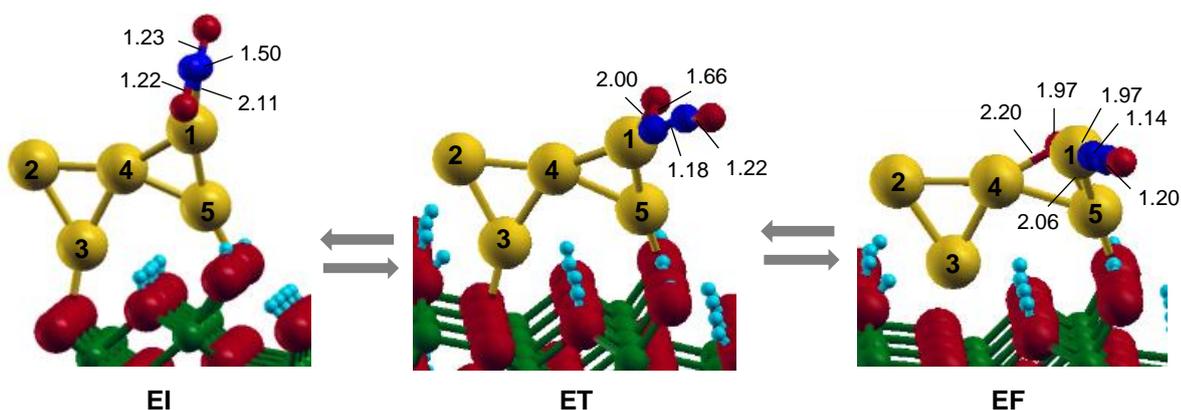


Figura 8.14: Ruptura del enlace N-O en sistemas de Au₅/FeOOH (hidrox.) a través del mecanismo de disociación via dímico.

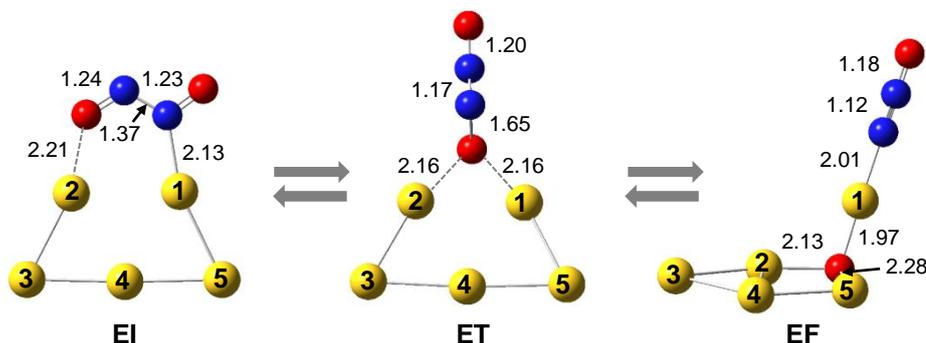


Figura 8.15: Mecanismo análogo al propuesto en Fig. 8.14 utilizando el sistema de Au₅ en estado libre.

En la **Figura 8.16** se observa el correspondiente al modelo soportado. En ella se esquematizan los diferentes estados involucrados en tal proceso y como dato adicional la energía de activación (E_{act}) que debe superarse para que dicha reacción tenga lugar.

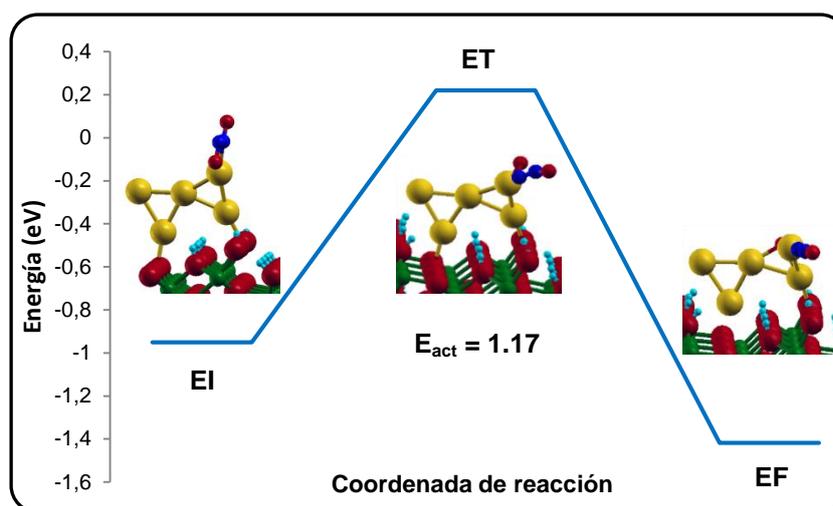


Figura 8.16: Perfil de reacción de la ruptura del enlace N-O vía dímero correspondiente al mecanismo de la Fig. 8.14

Claramente se observa que el estado final es más estable que el inicial, indicando una reacción exotérmica. Recordemos que en estado libre la barrera es algo mayor (1.42 eV) y el **EF** no es más estable que el **EI** (reacción endotérmica). Nuevamente, la rigidez estructural del **EF** en el caso soportado estabiliza el estado disociado en comparación al caso libre.

En la **Figura 8.17** se presenta el perfil de reacción de ambos mecanismos estudiados haciendo coincidir el cero en los dos **EI**. Se muestra con color azul el perfil de reacción correspondiente a la disociación directa de NO, mientras que con color rojo se presenta la disociación a través de la formación del dímero.

En la **Figura 8.18** se repite el cálculo para el caso libre del Capítulo 6, donde se comparan ambos mecanismos de disociación.

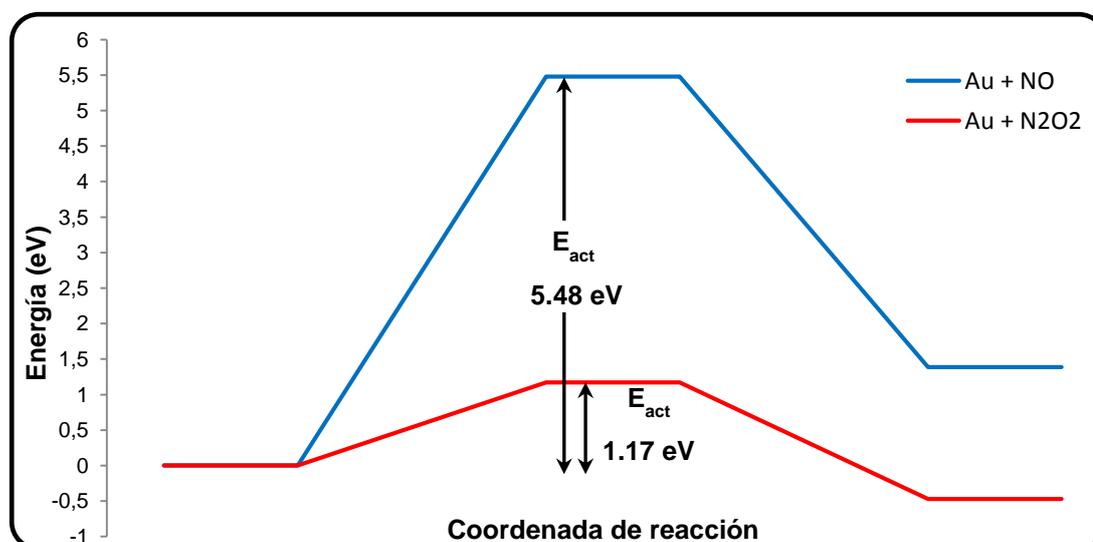


Figura 8.17: Análisis comparativo entre ambos perfiles de reacción: mecanismo directo (curva azul) y mecanismo vía dímero (curva roja).

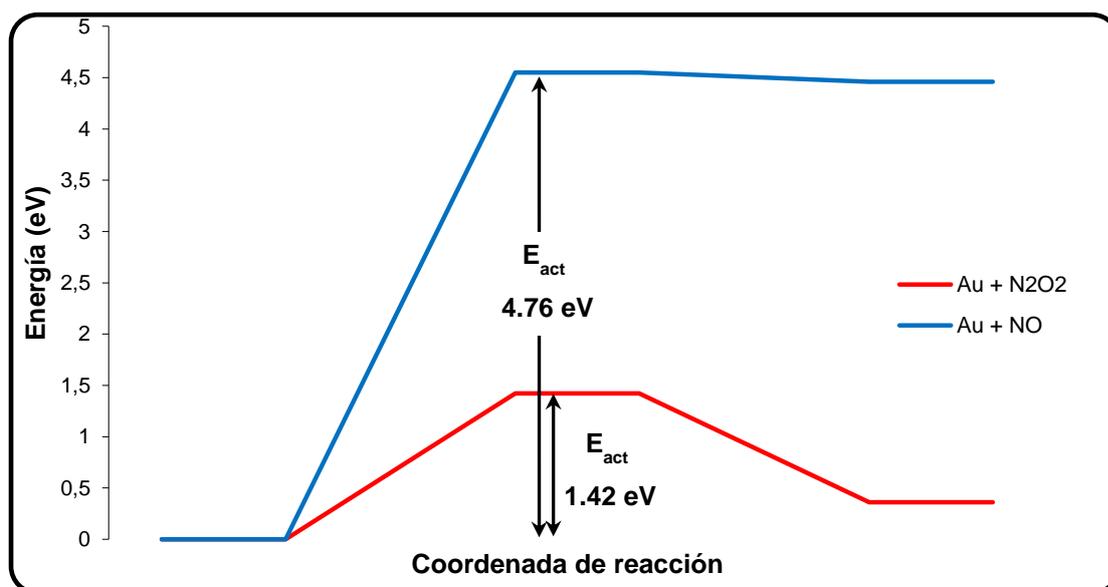


Figura 8.18: Análisis comparativo análogo de la Fig. 8.17 teniendo en cuenta el sistema de Au en estado libre.

Evidentemente, como en la situación libre, en el caso soportado la formación previa del dímero de NO favorece notablemente la cinética de la reacción hacia la ruptura del enlace N-O. Sobre goethita hidratada, la barrera de activación con este mecanismo es algo menor que para Au₅ libre y dando lugar además a una reacción exotérmica. La barrera inversa resulta ser de 1.64 eV para la situación soportada, frente a una de 1.06 eV para la partícula libre.

Antes de pasar a la última sección, queremos hacer unos comentarios respecto a la evidencia experimental sobre la formación dímeros de NO como especie intermediaria para la reducción del NO, junto con algunos resultados teóricos. En estudios XPS¹⁸ realizados durante la adsorción de NO en superficies escalonadas de Au, se ha sugerido que el mecanismo vía dímero es factible en Au(533) donde los escalones se suceden a distancias cortas que son propicios para la formación de dímeros de NO. Pero no encontraron evidencias directas de su existencia. En otro estudio también usando XPS pero en catalizadores de Au/TiO₂ han hallado una débil señal que tentativamente la asignan a la especie N₂O₂ o alternativamente a la especie dinitrosilo.¹⁹ Por otro lado Debeila y col.⁸ también en muestras de Au/TiO₂ atribuyen señales IR en 1818 y 1740 cm⁻¹ a especies dinitrosilos. Nuestro único caso encontrado de dinitrosilo (**Figura 8.10a**) dan frecuencias de 1683 y 1615 cm⁻¹. Estos valores están corridos unos 130 cm⁻¹ respecto de los experimentales pero la diferencia entre las dos señales están en el mismo orden (78 cm⁻¹ vs. 68 cm⁻¹). Por otro lado, Vinod y col.²⁰ encontraron que se forma N₂O luego de adsorber NO en Au escalonado a temperaturas tan bajas como 80 K. Sin embargo, proponen que el NO se rompe por disociación directa. Es por esta controversia por lo que algunos autores

han abordado la cuestión usando DFT. Ya habíamos explicado en el capítulo 6 que Wang y col.²¹ encuentran una barrera relativamente baja de 0.8 eV para la disociación de NO en Au(111) vía dímero. Sobre Cu(111) también se ha predicho una barrera similar por este mismo mecanismo.²² Por lo tanto, aunque no existen en principio evidencias directas de la formación de dímeros de NO, el mecanismo aparece como factible dadas las enormes diferencias en la cinética entre los dos mecanismos encontrados aquí y en los trabajos teóricos citados.

8.5 Discusión de Resultados y Conclusiones

A modo de resumen, puede decirse que cuando se produce la interacción de NO o CO en sistemas de Au₅ planares sobre goethita sin hidroxilar, se observa que la geometría de partida del cluster metálico no se ve afectada apreciablemente al adsorberse la molécula. La estabilidad intrínseca de este arreglo trapezoidal, junto con la fuerte unión que tiene con el soporte la convierte en una estructura muy estable. La energía de adsorción para todos los sistemas analizados es comparable, con valores que se encuentran en el rango de -0.9 a -1.5 eV. Tomando los casos más estables, se observó que el modo de interacción de ambos adsorbatos resultó ser diferente: *top* para NO, y *punte* para CO.

Con respecto al análisis realizado sobre la carga eléctrica del sistema, tanto para NO como para CO siempre se produce una transferencia electrónica hacia el adsorbato, con el consiguiente aumento de carga positiva en la partícula de Au.

En relación al estado del spin se observa con claridad que cuando la interacción se produce con la molécula de NO, la partícula de Au pierde casi totalmente su valor respecto al caso sin el adsorbato. Cuando la reacción se produce con el CO, el spin de Au₅ pasa de 0.5 para la situación sin el adsorbato a valores entre 0.4 y 0.6 aproximadamente luego de la adsorción. La razón fundamental de este hecho es la compensación casi total de spines cuando se acoplan dos especies de capa abierta como Au₅ y NO, que no se produce cuando una de las especies posee capa cerrada, como CO.

Para el sistema de Au₅ soportado en una superficie hidratada se utilizaron las dos geometrías más estables, prácticamente isoenergéticas, una planar y otra no planar con una doble ligadura con el soporte. Debido a la fuerza relativamente débil con la que el cluster de Au₅ está unido al soporte en la mayoría de las situaciones estudiadas, se observó que luego de producirse la adsorción su geometría se vio distorsionada en mayor o menor medida respecto al sistema original. En los casos más estables tanto el NO como el CO se adsorben en *top*, con energías de adsorción de -1.52 y -1.10 eV, respectivamente. La adsorción en *punte* también se lleva a cabo pero es menos estable. Las tendencias en

cuanto a los cambios de carga y de spin son similares a los casos sobre la superficie deshidratada.

Los valores de frecuencia de vibración correspondiente a los enlace N-O y C-O correlaciona con la transferencia electrónica comentada anteriormente. En la **Figura 8.19** se presenta un gráfico de ν_{NO} o ν_{CO} respecto a la carga del adsorbato. El valor correspondiente a carga 0 es la frecuencia de la molécula libre. Las situaciones con mayor carga de CO corresponden a las situaciones en *punte*. En cambio, la única adsorción en *punte* de NO ($q = -0.22e$, $\nu_{\text{NO}} = 1586 \text{ cm}^{-1}$) no es la que tiene mayor corrimiento de todas y parece algo fuera de la tendencia del resto. Lo más destacable de la figura es lo siguiente. En términos generales el NO se carga más que el CO cuando adsorbe: la carga de NO varía entre -0.09 y $-0.29e$, y la de CO entre -0.02 y $-0.22e$. Sin embargo, el cambio que sufre la frecuencia CO es mucho mayor ya que varía entre 1803 y 2058 cm^{-1} (es decir un cambio de 255 cm^{-1}) y la de NO varía entre 1586 y 1709 cm^{-1} (diferencia de 123 cm^{-1}). Es decir, el cambio en la frecuencia de CO es muy sensible a la carga que adquiere al adsorber.

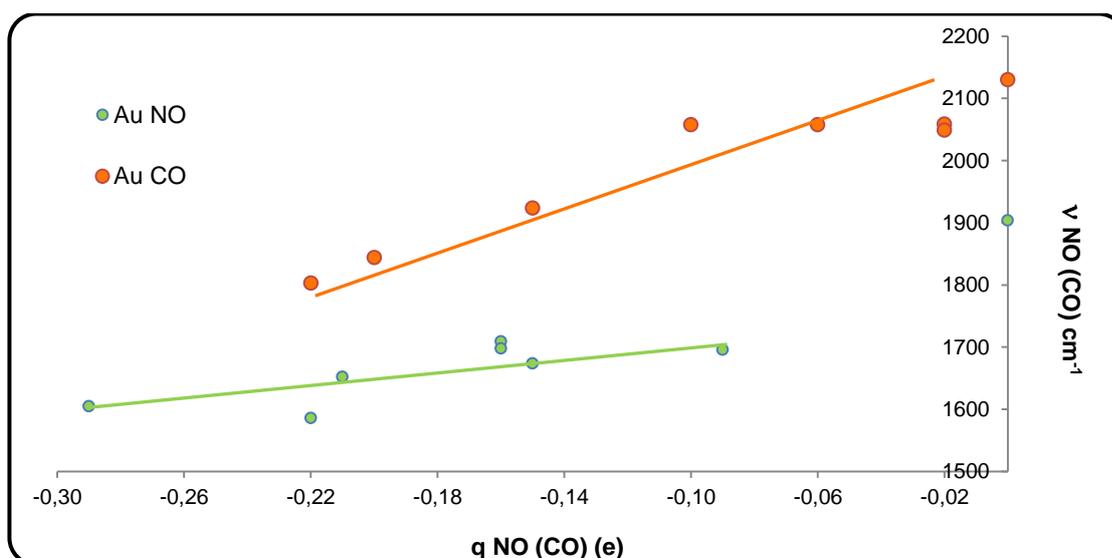


Figura 8.19: Análisis comparativo de la frecuencia de vibración del enlace N-O (C-O) en función de la carga del adsorbato. Curva verde: NO y curva naranja: CO

El paso siguiente fue acoplar una segunda molécula de NO sobre una primera preadsorbida, con el intento de formar el dímero N_2O_2 . Para ello elegimos dos sistemas de Au₅ soportado, uno en la superficie deshidratada y otro en la hidratada. Aunque siempre se observó algún tipo de interacción entre las dos moléculas de NO, sólo se observó la formación de un dímero estable (con una distancia N-N de 1.50 \AA) sobre la partícula soportada en la superficie hidratada. Esto puede deberse a que el cluster de Au₅ en este

caso tiene carga negativa que puede cederse parcialmente para formar N₂O₂, especie ésta que se estabiliza notablemente al tomar carga electrónica.

Finalmente, se modelaron dos situaciones para comparar los dos mecanismos de ruptura del enlace N-O. Se observó que la disociación de este enlace vía formación del dímero de NO requiere mucha menor energía que la ruptura directa. Además, usar una partícula anclada a un soporte mejora la actividad catalítica ya que la reacción pasa de ser endotérmica para el caso de la partícula de Au₅ libre en la ruptura vía dímero, a endotérmica para el caso soportado a través del mismo mecanismo.

Referencias:

- ¹ J.A. Rodriguez, P. Liu, Y. Takahashi, K. Nakamura, F. Viñes, F. Illas, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 8595.
- ² J.A. Rodriguez, F. Viñes, P. Liu, Y. Takahashi, K. Nakamura, *J. Chem. Phys.* 127 (2007) 211102.
- ³ P. Ganesh, P.R.C. Kent, G.M. Veith, *J. Phys. Chem. Lett.* 2 (2011) 2918.
- ⁴ A. Roldán, J.M. Ricart, F. Illas, G. Pacchioni, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 16973.
- ⁵ Y. Chen, J. Cheng, P. Hua, H. Wang, *Surf. Sci.* 602 (2008) 2828.
- ⁶ F. Solymosi, T. Bánsági, T.S. Zakar, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 4724.
- ⁷ M.A. Debeila, N.J. Coville, M.S. Scurrrell, G.R. Hearne, *J. Mol. Catal. A* 219 (2004) 131.
- ⁸ M.A. Debeila, N.J. Coville, M.S. Scurrrell, G.R. Hearne, M.J. Witcomb, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 18254.
- ⁹ L. Jiang, Q. Xu, *J. Phys. Chem. A* 109 (2005) 1026.
- ¹⁰ E. Fernandez, P. Ordejón, L. Balbás, *Chem. Phys Lett.* 408 (2005) 252.
- ¹¹ N. Phala, G. Klatt, E. van Steen, *Chem Phys Lett*, 395 (2004) 33.
- ¹² G.C. Bond, C. Louis, D.T. Thompson, *Catalysis by Gold*, Imperial College Press, London, 2006.
- ¹³ M. Sterrer, M. Yulikov, E. Fischbach, M. Heyde, H. Rust, G. Pacchioni, T. Risse, H.J. Freund, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 2630.
- ¹⁴ S.A. Fuente, L.F. Fortunato, N. Domancich, N.J. Castellani, R.M. Ferullo. *Surf. Sci* 606 (2012) 1948.
- ¹⁵ G. Millis, H. Jónsson, *Phys. Rev. Lett.* 72 (1994) 1124.
- ¹⁶ G. Henkelman, B. P. Uberuga, H. Jónsson, *J. Chem. Phys* 113 (2000) 9901.
- ¹⁷ G. Henkelman, B. P. Uberuga, H. Jónsson, *J. Chem. Phys* 113 (2000) 9978.
- ¹⁸ A.V. Bukhtiyarov, R.I. Kvon, A.V. Nartova, I.P. Prosvirin, V.I. Bukhtiyarov, *Surf. Sci.* 606 (2012) 559.
- ¹⁹ T. Herranz, X. Deng, A. Cabot, Z. Liu, M. Salmeron. *J. Catal.* 283 (2011) 119.
- ²⁰ C.P. Vinod, J.W.N. Hansa, B.E. Nieuwenhuys, *Appl. Catal. A* 291 (2005) 93.
- ²¹ Y. Wang, D. Zhang, Z. Yu, C. Liu, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 2711.
- ²² A. Bogicevic, K.C. Hass. *Surf. Sci.* 506 (2002) 237.

CAPÍTULO 9

Conclusiones generales

El estudio de la interacción de NO con partículas de **Au_n libres** (n = 1 a 9) reveló que las partículas con número de átomos impares son las que tienen mayor capacidad de adsorción. La formación de dímeros de NO (N₂O₂) resultó también preferencial en las mismas partículas.

La ruptura del NO mediante **disociación directa** en las partículas **libres** de Au₅ y Au₇ se produce con muy elevadas energías de activación (4-5 eV). En cambio, **vía dímero** las barreras calculadas fueron de 1.4 eV para Au₅, y de 0.7 eV para Au₇, siendo además en esta última un proceso exotérmico. Desde el punto de vista estructural se observa que en todos los casos, tanto para las dos partículas de Au como para los dos mecanismos de disociación, el O del NO queda incorporado dentro de la propia partícula de Au; al mismo tiempo, un átomo de Au termina interpuesto entre este O (producto de la disociación) y el N o N₂O, dando lugar a fragmentos O-Au-N u O-Au-N-N-O de geometría lineal.

En términos generales, la **interacción de Au_n** (n =1-5) sobre la **superficie hidratada** arrojó valores de energías de adsorción de entre -0.7 y -1.6 eV. En cambio, sobre la superficie **deshidratada** las energías correspondientes presentan magnitudes mucho más grandes, de entre -2.5 eV para Au₁ y Au₂, pasando a -4.1/-4.5 eV para agregados mayores. La estabilidad sobre la superficie deshidratada puede explicarse por el siguiente fenómeno: los átomos de Au unidos directamente con los oxígenos del soporte se oxidan parcialmente actuando como especies Au^{δ+} generando una fuerte unión **Au^{δ+}-O²⁻ en la interfaz**. Paralelamente, se genera una **polarización** en la propia partícula que ayuda en gran medida a estabilizar a la partícula y explicaría el cambio hacia mayores estabilidades al pasar de Au₁ y Au₂ a partículas mayores. El análisis de las cargas predice transferencias electrónicas en el sentido **Au → soporte** en la goethita deshidratada, y **soporte → Au** en la hidratada, aunque la magnitud de la transferencia es más importante en el primer caso ya que las partículas de Au llegan a tener cargas de alrededor de **0.7e**. Por su parte, sobre las superficies hidratadas las partículas de Au se unen a la misma mediante enlaces con hidroxilos superficiales.

Sobre los sistemas modelo de **Au₅/goethita**, el NO se enlaza al agregado metálico con energías de adsorción de entre -1.3 y -1.5 eV en ambos tipos de superficies, y preferentemente en posición *top*.

La **disociación directa** modelada sobre **Au₅** (de forma trapezoidal) en la superficie **deshidratada** se produce superando una barrera de 5.5 eV, aún mayor que para el caso libre. Pero contrariamente al caso libre, donde la barrera inversa es casi nula, en el caso soportado la barrera inversa es muy alta. Al menos en este caso, anclar la partícula metálica al soporte favorece la estabilidad del estado final con el NO disociado.

En el modelado de la **disociación vía dímero** realizado sobre **Au₅** en la superficie **hidratada** (partícula con forma de “mariposa” o “X” con una doble ligadura con el soporte) se obtiene una barrera de 1.2 eV siendo además **exotérmica** (con una barrera inversa de 1.6 eV). En el estado final, y al igual que en los casos libres, se forman fragmentos de estructura lineal O-Au-N y O-Au-N-N-O.

Por estar anclada al soporte, la partícula de Au₅ sufre **pocos cambios estructurales** durante el proceso de disociación de NO, en comparación al caso libre donde la partícula cambia su geometría notablemente.

Publicaciones originadas a partir de este trabajo de tesis y temas relacionados

“Formation of nitric oxide dimers on MgO-supported gold particles”

Silvia A Fuente, Leandro F. Fortunato, Nicolás Domancich, Norberto J Castellani, Ricardo M. Ferullo; *Surface Science* 606 (2012) 1948-1953

“Theoretical study of SO₂ adsorption on goethite (110) surface”.

Carolina E. Zubieta, Leandro F. Fortunato, Patricia G. Belelli, Ricardo M. Ferullo. *Surface Science* (2014)

Trabajos enviados a Congresos Nacionales e Internacionales

“Adsorción de monóxido de nitrógeno en pequeñas partículas de Au”

Leandro F. Fortunato, Ricardo M. Ferullo y Norberto J. Castellani, enviado al V Encuentro de Física y Química de Superficies, realizado en Rosario, Santa Fe entre los días 27 y 29 de Octubre de 2011

“Estudio teórico de la adsorción de NO en partículas de Au”

Leandro F. Fortunato, Ricardo M. Ferullo y Norberto J. Castellani, enviado al XXIII Congreso Iberoamericano de Catálisis (CICAT 2012), celebrado en la ciudad de Santa Fe, Argentina entre los días 2 y 7 de Septiembre de 2012.

“Interacción de partículas de Au con FeOOH(110): Estudio DFT”

Silvia Fuente, Patricia Belelli, Leandro Fortunato, Mariana Dennehy, Carina Luengo y Ricardo M. Ferullo, enviado al XXIII Congreso Iberoamericano de Catálisis (CICAT 2012), realizado en la ciudad de Santa Fe, Argentina entre los días 2 y 7 de Septiembre de 2012.

“Estudio teórico de la formación de pequeños agregados de Au en FeOOH (110)”

Leandro Fortunato, Patricia Belelli, Silvia Fuente, Carolina Zubieta, Carina Luengo, Mariana Dennehy, y Ricardo M. Ferullo, enviado al XVIII Congreso Argentino de Catálisis (CAC

2013), celebrado en la ciudad de San Luis entre los días 30 de Octubre y 1 de Noviembre de 2013.

“Adsorption of small Au particles on goethite via Density Functional Theory (DFT)”

Leandro Fortunato, Carolina Zubieta, Patricia Belelli y Ricardo Ferullo, enviado a la Asociación Mundial de Química teórica y Computacional (WATOC 2014), realizado en la ciudad de Santiago, Chile durante los días 5 a 10 de Octubre

“Density Functional Theory study of Ag chemisorption on hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)”

Carolina Zubieta, Leandro Fortunato, Patricia Belelli y Ricardo Ferullo, enviado a la Asociación Mundial de Química teórica y Computacional (WATOC 2014), realizado en la ciudad de Santiago, Chile durante los días 5 a 10 de Octubre