



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTOR EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE LOS
ALIMENTOS

**“Estudio de la hidrogenación de aceites comestibles sobre
catalizadores metálicos modelo”**

GUILLERMINA GÓMEZ

BAHIA BLANCA

ARGENTINA

2014

PREFACIO

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Ciencia y Tecnología en Alimentos, 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 Física durante el período comprendido entre el 08/11/2005 y el 21/02/2014, bajo la dirección de Dra. Patricia G. Belelli y Dra. Gabriela F. Cabeza.

Guillermina Gómez



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR
Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

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

Agradecimientos

- ✓ A mis directoras de tesis: Dra. Gabriela F. Cabeza y Dra. Patricia G. Belelli.
- ✓ Al Departamento de Física de la UNS.
- ✓ Al Ing. Fernando Caba.
- ✓ A mis compañeros y amigos de oficina: Dani, Mati, Seba, Gustavo, Sergio, Dante y Pato.
- ✓ A mis compañeros y amigos de cátedra.
- ✓ A todos los que de una u otra manera colaboraron con la realización de este trabajo de tesis.

*“Debes amar el tiempo de los intentos
Debes amar la hora que nunca brilla
Y síno, no pretendas tocar lo cierto....”*

(“Solo el amor” de Silvio Rodríguez)

RESUMEN

En los últimos años, las técnicas de modelado y simulación a escala cuántica han alcanzado logros inimaginables gracias a los avances tecnológicos y como respuesta a la necesidad de correlacionar un sistema de partículas interactuantes con comportamientos observados experimentalmente. Los actuales métodos *ab-initio* conducen a una mayor diversidad y exactitud de resultados predictivos aunque son computacionalmente más costosos.

En la presente tesis doctoral, se propuso como objetivo estudiar *la hidrogenación de aceites comestibles sobre catalizadores metálicos modelo* usando métodos de primeros principios y empleando un modelo periódico para representar mejor al sistema; todo motivado a partir del interés suscitado por la hidrogenación catalítica de los ácidos grasos para obtener productos *0% trans* con el fin de mejorar la selectividad y especificidad de los catalizadores empleados.

En particular se ha utilizado al 1,3-butadieno (13BD) como modelo de un ácido graso, por ser el alqueno más simple con dos dobles enlaces conjugados, y a superficies bimetalicas multilaminares de Pd-Ni, como catalizadores. Estas superficies resultan ser modelos de catalizadores modificados a los de Pd y Ni puros, conocidos por sus actividades catalíticas en el estudio de la hidrogenación parcial, así como por sus desventajas asociadas al alto costo y/o limitada actividad en la formación de isómeros *cis*. La incorporación de pequeñas cantidades de otro metal de transición, como por ejemplo Pd en una superficie de Ni, mejora la actividad y la selectividad hacia los isómeros butenos.

Las superficies evaluadas Pd_nNi_m(111), donde *n* corresponde al número de capas de Pd (*n* = 0 - 4) depositadas sobre *m* capas de Ni (*n* + *m* = 4), fueron caracterizadas mediante sus propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas. A partir de una

correcta descripción de las mismas se seleccionaron dos de ellas: PdNi₃(111) y Pd₃Ni(111), sobre las cuales se adsorbieron el 13BD, los intermediarios y los productos de reacción. Mediante el análisis de las geometrías, las energías de adsorción y las densidades de estados se pudieron identificar las geometrías más estables que fueron empleadas en el posterior análisis de la reacción.

La hidrogenación parcial del 13BD se evaluó de acuerdo al mecanismo de Horiuti-Polanyi. El proceso resultó ser exotérmico en la superficie modelo de PdNi₃(111) con barreras de activación más bajas y endotérmico en la de Pd₃Ni(111). Sobre la superficie PdNi₃(111) se obtuvieron como productos de la reacción exclusivamente butenos, con cierta selectividad hacia el isómero 2-buteno. El *trans*-2-buteno es el isómero geométrico más esperable del 2-buteno, debido a la geometría de adsorción más estable del 13BD. Al evaluar la isomerización del *trans* al *cis*-2-buteno y la formación del *cis*-2-buteno, a partir de la hidrogenación del dieno adsorbido en el modo apropiado para esta geometría, se descubrió que el *cis*-2-buteno sólo se formaría a partir de la hidrogenación del 13BD adsorbido en el sitio de igual geometría.

Mediante la extrapolación de los resultados obtenidos en esta tesis sería de esperar que un catalizador con las características del modelo PdNi₃(111) mejore la actividad y aumente la selectividad de los productos hacia los isómeros *cis* al hidrogenar aceites comestibles.

ABSTRACT

In recent years, modeling techniques and scale quantum simulation have reached unimaginable achievements through technological progress and as response to the need to correlate a system of interacting particles with experimentally observed behaviour. Current ab-initio methods lead to greater diversity and accuracy of predictable results, but are computationally expensive.

This thesis mainly studies hydrogenation of edible oils on model metallic catalysts using first principle methods and a periodic model to better represent the system, all motivated from the interest generated by fatty acid catalyst hydrogenation to obtain 0% *trans* products in order to improve selectivity and specificity of the catalysts employed.

In particular, 1,3-butadiene (13BD) has been used as a fatty acid model since it is the simplest alkene with two conjugated double bonds, and the two bi-metallic Pd-Ni surfaces multilayers have been used as catalysts. These surfaces are modified catalysts models of Pd and Ni, known for their catalytic activity in the study of the partial hydrogenation catalysts, but presenting some disadvantages associated with high cost and/or limited activity in the formation of *cis* isomers. The incorporation of small amounts of other transition metal such as Pd in a surface of Ni greatly improves the activity and selectivity towards butenes isomers.

The evaluated Pd_nNi_m(111) surfaces, where n is the number of Pd layers ($n = 0-4$) deposited on m Ni layers ($n + m = 4$), were characterized by studying their structural, electronic and magnetic properties. From a correct description of these surfaces, two of them PdNi₃(111) and Pd₃Ni(111) were selected to adsorb 13BD, intermediaries and reaction products. Analyzing geometries, adsorption energies and densities of states the

most stable geometries could be identified and later employed in the subsequent analysis of the reaction.

Partial hydrogenation of 13BD was evaluated according to Horiuti-Polanyi mechanism. It was found that the process was exothermic on PdNi₃(111) surface model with lower barriers and endothermic on Pd₃Ni(111). On PdNi₃(111) surface, butenes are the exclusive reaction products, with some selectivity to 2-butene isomer. The *trans*-2-butene is the most expected geometric isomer of 2-butene, due to the geometry of the most stable adsorption mode of 13BD. Evaluating the isomerization reaction from *trans* to *cis*-2-butene and the *cis*-2-butene formation, from diene hydrogenation adsorbed in the appropriate mode for this geometry, it was found that the *cis*-2-butene is formed only from the 13BD hydrogenation adsorbed on the mode with the same geometry.

By extrapolation of the results obtained in this thesis would be expected that a catalyst with the characteristics of the PdNi₃(111) model enhance the activity and increase the selectivity of the products to the *cis* isomers by hydrogenating edible oils.

CONTENIDOS

Contenidos.....	viii
CAPITULO 1: Introducción General.....	1
1.1 Importancia del consumo de aceites comestibles y su implicancia en la salud humana.....	1
1.2 Revisión bibliográfica.....	9
1.3 Motivación y objetivo de la tesis.....	16
1.4 Organización de la tesis.....	17
1.5 Referencias bibliográficas.....	18
CAPITULO 2: Fundamentos teóricos y Método empleado.....	25
2.1 Teoría del Funcional de la Densidad (DFT).....	25
2.1.1 Conocimientos teóricos previos de la Teoría del Funcional de la Densidad.	25
2.1.2 Ecuaciones de Khon y Sham.....	28
2.1.3 Funcionales de correlación e intercambio.....	31
2.1.4 Bases de ondas planas.....	32
2.1.5 Pseudopotenciales.....	36
2.2 Código VASP.....	37
2.2.1 Detalles computacionales.....	39
2.3 Estado de transición.....	40
2.3.1 Método de la Banda Elástica.....	40
2.3.2 Aproximación de la banda elástica adaptada.....	42
2.4 Función trabajo.....	43
2.5 Densidad de estados.....	44

2.6 Frecuencias de vibración.....	46
2.7 Referencias bibliográficas.....	48
CAPITULO 3: Modelos y Metodología de trabajo.....	50
3.1. Modelo periódico.....	50
3.2 Superficies estudiadas.....	51
3.2.1 Propiedades estructurales.....	52
3.2.2 Propiedades magnéticas.....	55
3.2.3 Propiedades electrónicas.....	60
3.2.3.1 Función trabajo.....	60
3.2.3.2 Densidad de estados.....	62
3.3 Molécula modelo.....	65
3.3.1 Moléculas libres.....	68
3.4 Adsorción en superficies.....	70
3.5 Reacción de hidrogenación.....	71
3.5.1 Energía de reacción.....	72
3.6 Conclusiones del capítulo.....	73
3.7 Referencias bibliográficas.....	74
CAPITULO 4: Adsorción de moléculas sobre una monocapa de Pd sobre Ni(111) - PdNi₃(111).....	76
4.1 Adsorción del 1,3-butadieno (C ₄ H ₆).....	76
4.1.1 Propiedades estructurales.....	76
4.1.2 Propiedades electrónicas.....	80
4.1.2.1 Función trabajo.....	80

4.1.2.2 Momento dipolar.....	81
4.1.2.3 Densidad de estados.....	83
4.1.3 Propiedades magnéticas.....	86
4.2 Adsorción de butenos (C ₄ H ₈).....	88
4.3 Adsorción de los intermediarios de la hidrogenación.....	91
4.3.1 Especies radicales C ₄ H _x (x = 7-8).....	91
4.4 Co-adsorción de las especies C ₄ H _x (x = 6-7) y del átomo de hidrógeno.....	97
4.5 Conclusiones del capítulo.....	103
4.6 Referencias bibliográficas.....	104
CAPITULO 5: Adsorción de moléculas sobre tres monocapas de Pd sobre Ni(111) - Pd₃Ni(111).....	106
5.1 Adsorción del 1,3-butadieno (C ₄ H ₆).....	106
5.1.1 Propiedades estructurales.....	106
5.1.2 Propiedades electrónicas.....	109
5.1.2.1 Función trabajo.....	109
5.1.2.2 Momento dipolar.....	110
5.1.2.3 Densidad de estados.....	111
5.1.3 Propiedades magnéticas.....	113
5.2 Adsorción de butenos (C ₄ H ₈).....	115
5.3 Adsorción de los intermediarios de la hidrogenación.....	117
5.3.1 Especies radicales C ₄ H _x (x = 7-8).....	117
5.4 Co-adsorción de las especies C ₄ H _x (x = 6-7) y del átomo de hidrógeno.....	121
5.5 Conclusiones del capítulo.....	125
5.6 Referencias bibliográficas.....	126

CAPITULO 6: Hidrogenación Parcial del 13BD sobre una y tres monocapas de Pd sobre Ni(111) - PdNi₃(111) y Pd₃Ni(111).....	127
6.1 Caminos de reacción y barreras de activación.....	127
6.1.1 Superficie de PdNi ₃ (111).....	128
6.1.1.1 Isomerización del <i>trans</i> -2B al <i>cis</i> -2B sobre PdNi ₃ (111).....	137
6.1.1.2 Obtención del isómero <i>cis</i> -2B a partir del 13BD adsorbido en el modo di- π - <i>cis</i> sobre PdNi ₃ (111).....	142
6.1.2 Superficie de Pd ₃ Ni(111).....	147
6.2 Superficies de PdNi ₃ (111) y de Pd ₃ Ni(111) como modelo de catalizadores de la reacción de hidrogenación de aceites vegetales.....	156
6.3 Conclusiones del capítulo.....	158
6.4 Referencias bibliográficas.....	159
CAPITULO 7: Conclusiones Generales.....	161
Apéndices.....	165
Lista de las abreviaturas y los acrónimos.....	175
Publicaciones y trabajos presentados.....	178

CAPÍTULO 1

Introducción general

1. Introducción

En este capítulo se describe la importancia de estudiar la hidrogenación parcial de aceites comestibles sobre catalizadores metálicos y sus aplicaciones en la industria alimenticia, además del uso de la Química Computacional como herramienta para comprender los procesos que ocurren en la superficie del catalizador.

El mismo está organizado de la siguiente manera: en la **sección 1.1**, se detalla la importancia del consumo de aceites y su implicancia en la salud humana, en la **sección 1.2** se hace una revisión bibliográfica sobre lo referido a nuestro objeto de estudio consultando trabajos de investigación teóricos y experimentales, en la **sección 1.3** se menciona la motivación y el objetivo seguido en este trabajo indicando brevemente la importancia en la elección de las herramientas teóricas para simular fenómenos superficiales, y en la **sección 1.4** se indica la organización y el alcance de la tesis.

1.1 Importancia del consumo de aceites y su implicancia en la salud humana

El papel de las grasas y aceites en la nutrición humana es una de las principales áreas de interés e investigación en Ingeniería de Alimentos y en Biotecnología [1-5]. Los resultados de estas investigaciones tienen consecuencias de amplio espectro para los consumidores, para los profesionales de la salud, así como para los productores y elaboradores de alimentos. Tanto en la literatura científica como en los medios masivos de comunicación, constantemente surgen nuevas pruebas relacionadas con los beneficios y los riesgos asociados a determinados aspectos de las grasas en la

alimentación [6-10]. Esto es fundamental ya que un cambio en los efectos de las grasas y aceites sobre la salud, puede influir en el consumo de determinados alimentos, en la producción agrícola y en las tecnologías de preparación de los mismos.

Las grasas comestibles incluyen todos los lípidos de los tejidos vegetales y animales. Los más frecuentes son los triglicéridos compuestos por una molécula de glicerol o glicerina y tres moléculas de ácidos grasos (ácidos carboxílicos) productos de la reacción del ácido con el alcohol (ver **Figura 1.1**). Los ácidos grasos presentes en estos lípidos constituyen la fracción con mayor interés nutritivo.

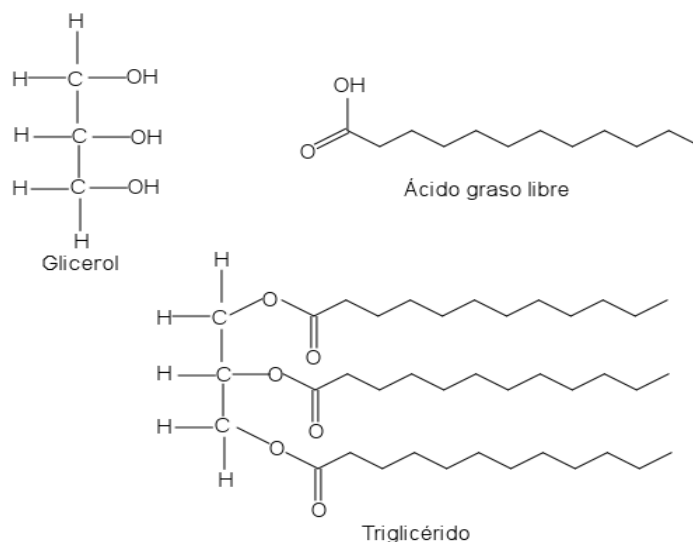


Figura 1.1 Representación esquemática del glicerol, del ácido graso libre y del triglicérido.

Los ácidos grasos insaturados presentan dos tipos de isomería estructural. En una de ellas, el doble enlace tiene diferente ubicación en la cadena hidrocarbonada y se denomina isomería *posicional*. Si dos dobles enlaces C=C están separados por un simple enlace C-C estos forman los llamados “ácidos grasos conjugados”, muy pocos comunes en la naturaleza. El otro tipo de isomería es la *geométrica*, en la cual la estructura espacial de los átomos o grupos unidos al doble enlace C=C cambia [11], debido a que éste adopta una estructura plana en el espacio. Si los sustituyentes se

disponen hacia un mismo lado del plano del doble enlace C=C la isomería geométrica es *cis*. Las cadenas de ácidos no saturadas con isomería *cis* presentan una doblez en el enlace C=C, por lo que la distribución espacial de estos ácidos es bastante deficiente, conformando estructuras muy poco ordenadas y compactas de alta flexibilidad (ver **Figura 1.2 (a)**). El resultado neto de la insaturación *cis* es que disminuye el punto de fusión de las grasas. En su forma natural, los ácidos grasos insaturados presentan mayoritariamente isomería *cis* (95%), a la cual se asocian todas las funciones metabólicas y estructurales de los mismos [12].

Cuando los sustituyentes se sitúan en distintos lados del plano del doble enlace, se forma una isomería geométrica *trans*. Las cadenas *trans* no saturadas pueden extenderse en conformaciones más lineales en torno al doble enlace, pareciéndose mucho más a las cadenas saturadas (ver **Figura 1.2 (b)**). Los isómeros *trans* son termodinámicamente más estables que los *cis*. Si por causas físicas (temperatura, presión) y/o químicas (pH, catalizadores metálicos) un doble enlace C=C *cis* se abre, éste volverá a formarse con isomería *trans* [13]. La isomerización *cis* → *trans* produce estructuras moleculares más rígidas, y los ácidos grasos resultantes presentarán mayor punto de fusión que los que poseían los isómeros *cis*.

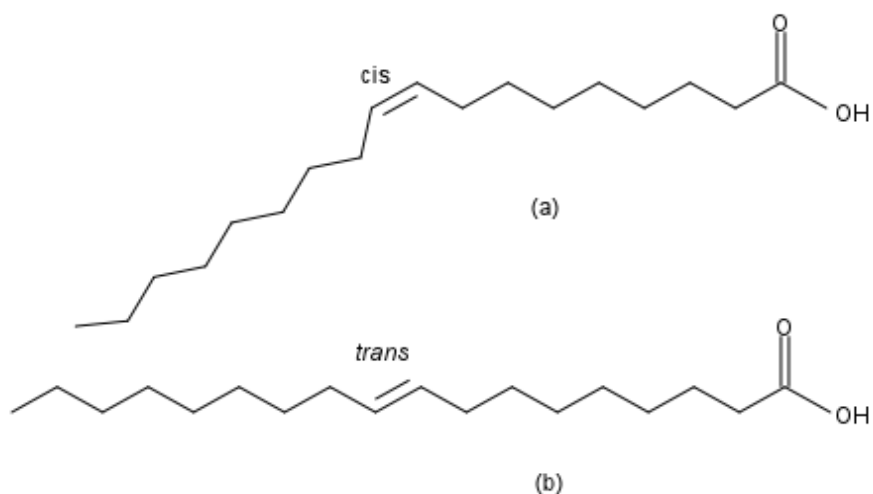


Figura 1.2 Estructuras (a) *cis* y (b) *trans* de un ácido graso.

Los ácidos grasos más abundantes presentan cadenas lineales con un número par de átomos de carbonos. Existe un amplio espectro de longitudes de cadena, que varían desde 4 átomos de carbonos (ácido graso de la leche) hasta 30 átomos (ácidos grasos de algunos aceites de pescado). Los ácidos grasos más comunes en la grasa de la dieta son saturados de 16 y 18 carbonos e insaturados de 18 a 24 carbonos y su composición exacta depende de la fuente natural de la grasa. La nomenclatura abreviada o numérica de los ácidos grasos debe indicar el número de átomos de carbonos, la cantidad y la posición de los dobles enlaces, así como también el tipo de isomería *geométrica* de los dobles enlaces [14,15]. La letra n nos da la ubicación del primer doble enlace contado a partir del grupo carboxilo. Por ejemplo, el ácido laúrico es C12:0 que indica 12 carbonos en la molécula y ningún doble enlace. En el caso de los ácidos insaturados como el ácido oleico, su nomenclatura es *cis*-18:1 n-9, que indica 18 átomos de carbonos, un doble enlace ubicado en el carbono 9 y con isomería *geométrica cis*. El ácido elaidico es similar al ácido oleico pero con isometría *trans* (*trans*-18:1 n-9).

A modo de ilustración, en la **Tabla 1.1**, se muestran algunos ejemplos de ácidos grasos saturados, monoinsaturados y poliinsaturados, de la dieta y su principal fuente de obtención. Los ácidos linoleico y linolénico son los llamados **ácidos grasos esenciales**, debido a que el organismo no puede sintetizarlos y deben ser obtenidos a través de la dieta.

Tabla 1.1 Algunos ácidos grasos saturados, monoinsaturados y poliinsaturados en grasas y aceites de la dieta.

Nombre común	Abreviatura	Fuentes principales
ácido butírico	4:0	Grasa láctea
ácido cáprico	10:0	Grasa láctea, aceites de coco y de palma
ácido láurico	12:0	Aceites de coco y de palma
ácido palmítico	16:0	La mayoría de grasas y aceites
ácido esteárico	18:0	La mayoría de grasas y aceites
ácido palmitoleico	<i>cis</i> -16:1 n-9	Aceites de origen marino, la mayoría de aceites animales y vegetales
ácido oleico	<i>cis</i> -18:1 n-9	Aceite de oliva, de canola, los aceites de girasol y cártamo
ácido linoleico	<i>cis, cis</i> -18:2 n-9,12	La mayoría de aceites vegetales
ácido linolénico	<i>cis, cis, cis</i> -18:3 n-9,12,15	Aceites de lino, canola, soja

Sabiendo que estos aceites esenciales los obtenemos a partir de nuestra dieta, y que la mayoría de los productos consumidos son modificados industrialmente para obtener diferentes propiedades, *¿cuál es la implicancia directa de esto en nuestra salud?*

La hidrogenación como proceso industrial comenzó a utilizarse a comienzos del siglo XX, a partir del trabajo del químico alemán Wilhelm Normann [16], quien en 1903 obtuvo una patente en la Oficina Británica de Patentes (*British Patent Office*) para convertir ácidos grasos insaturados en compuestos saturados. En 1906 la compañía inglesa *Joseph Crossfield and Sons* adquirió la patente e inició la producción de aceites hidrogenados y parcialmente hidrogenados en Europa.

Posteriormente, la compañía norteamericana *Procter and Gamble* (Cincinnati, Ohio), obtuvo los derechos de la patente y desarrolló en 1911 el primer producto de la

hidrogenación del aceite de algodón en los Estados Unidos, denominado “Crisco” [17]; sin embargo, el proceso de hidrogenación no fue extensivo sino hasta 1950, cuando la industria se interesó en la fabricación de margarinas a partir de aceites hidrogenados, con el propósito de obtener un sustituto de la manteca que fuera más barato, más estable, con un punto de fusión mayor y, en muchos casos, con mejores características organolépticas. La preparación de productos hidrogenados a partir del aceite de pescado se inició años después en Europa, mayormente en los países nórdicos, y se introdujo en América Latina en los años setenta, especialmente en los países de gran actividad pesquera como Chile, Ecuador, Panamá y Perú.

Las principales materias primas para el proceso industrial de hidrogenación son los aceites vegetales y marinos. La hidrogenación industrial permite transformar estos líquidos, inestables y susceptibles a la oxidación, en productos sólidos o semisólidos más estables y de manejo más sencillo, muy adecuados como sustitutos de las mantecas o grasas animales (productos de *rendering* -grasas industrializadas-) [18]. La hidrogenación se realiza bajo presión y temperatura y en presencia de un catalizador metálico (generalmente Ni), burbujeando gas de hidrógeno en el aceite. En estas condiciones, los dobles enlaces de los ácidos grasos insaturados experimentan varias modificaciones estructurales: que el doble enlace sea hidrogenado y transformado en un enlace simple (saturado), que la localización del doble enlace sea modificada (formación de isómeros posicionales) y/o que el doble enlace cambie su isomerización geométrica dando origen a ácidos grasos *trans* (AGT). Cuando la hidrogenación es total, se obtiene un producto 100% saturado y de alto punto de fusión, que no contiene ni isómeros *cis* ni *trans*. Cuando la hidrogenación se realiza bajo condiciones controladas (hidrogenación parcial), se obtiene una mezcla de ácidos grasos saturados, monoinsaturados y pequeñas cantidades de poliinsaturados, con isomería *cis* y *trans*. En

la hidrogenación parcial de aceites vegetales, el C18:1 es el AGT que se forma en mayor proporción [19]. En los aceites marinos la variedad de isómeros *trans* es mucho más compleja debido al alto grado de poliinsaturación de sus ácidos grasos (hasta seis dobles enlaces C=C) y a la longitud de sus cadenas carbonadas (hasta C20 y C22) [20].

Además, los procesos de refinamiento a los que se someten los aceites para mejorar sus características organolépticas, incluyen la desodorización a alta temperatura (200-230°C) y vacío, son también una fuente de formación de AGT [21]. En consecuencia, prácticamente todos los aceites de consumo doméstico contienen pequeñas cantidades de AGT (0.1% - 1%) [22]. La fritura, tanto industrial como doméstica, donde el aceite se somete a temperaturas de hasta 180 °C por tiempos prolongados, constituye otra fuente de formación de AGT, sobre todo si los aceites son poliinsaturados [23]. El impacto de los procesos de fritura en la formación de AGT es particularmente importante en centros de la alimentación institucional (comedores escolares, clubes, etc.) y en la industria de comida rápida. La **Figura 1.3** resume el origen biológico y tecnológico de los AGT aportados en una dieta.

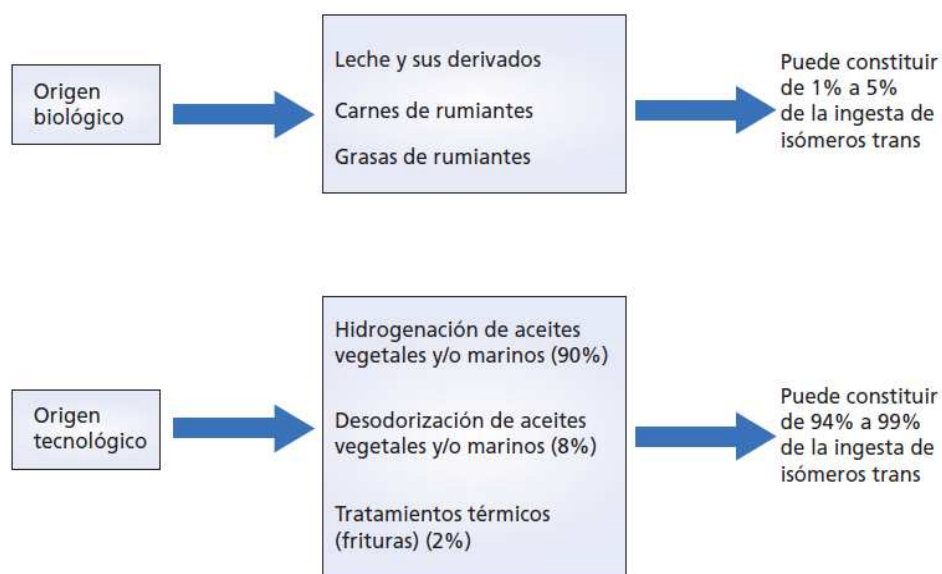


Figura 1.3 Esquema del origen biológico y tecnológico de los AGT [24].

Hace varios años atrás, las pruebas obtenidas en diversos estudios clínicos y epidemiológicos sobre la relación entre el consumo de grasas saturadas y el mayor riesgo de enfermedades cardiovasculares [25-28], estimularon a los consumidores a sustituir las grasas animales por alternativas más sanas, como los aceites de origen vegetal y sus derivados (por ejemplo, las margarinas y mantecas) [29]. La manipulación tecnológica de los aceites vegetales a través del proceso de hidrogenación los transforma en productos más estables, de fácil manejo industrial y doméstico, así como también les mejora sus características organolépticas. Sin embargo, este procedimiento tiene como principal efecto secundario la formación de ácidos grasos insaturados, especialmente con isomería *trans* [13]. En la actualidad se acepta que los AGT, entre otros efectos, modifican negativamente el perfil lipídico, por lo cual tienen también una fuerte incidencia en el desarrollo de enfermedades cardiovasculares [30].

En cuanto a nuestro país, hay un marcado interés en el cuidado de la salud, ya que desde el año 2010 se han implementado políticas de estado en cuanto a la producción de alimentos reducidos en grasas *trans*. El Ministerio de Salud de la Nación lanzó dentro del Plan Nacional “Argentina Saludable”, una campaña “**Argentina 2014 Libre de Grasas *Trans***” de la cual se transcribe la siguiente información:

“En mayo de 2004, durante la 57ª Asamblea Mundial de la Salud, la OMS recomendó - en el marco de la "Estrategia Mundial sobre Régimen Alimentario, Actividad Física y Salud"- eliminar las grasas trans de los alimentos procesados destinados al consumo humano. De esta manera, reconociendo el alto impacto que suponen las enfermedades crónicas, y en el marco de la estrategia regional y el plan de acción para un enfoque integrado sobre la prevención y el control de las enfermedades crónicas no transmisibles, la OPS/OMS ha decidido implementar medidas tendientes a la

eliminación paulatina de las grasas trans...Con esa finalidad, y durante los últimos dos años, en nuestro país se trabajó en un acuerdo con la industria de alimentos para reducir el contenido de grasas trans en sus productos, y en la elaboración de un proyecto de modificación del Código Alimentario Argentino” [31,32].

En nuestra ciudad, la Cooperativa Obrera de Bahía Blanca se sumó a la iniciativa del Programa de Prevención del Infarto en Argentina (PROPIA), dependiente de la Universidad Nacional de La Plata, para ofrecer a los consumidores productos libres de grasas *trans*, además de ofrecer aceites saludables, como el aceite de girasol de alto contenido de ácido oleico [33].

1.2 Revisión bibliográfica

La industria de los aceites comestibles depende en gran medida de los catalizadores de Ni para la obtención de sus respectivos productos parcialmente hidrogenados [34]. Estos catalizadores ofrecen varias ventajas como la alta actividad, el bajo costo y la facilidad de separación del aceite procesado; pero como desventaja la formación de productos *trans* y la isomerización posicional del doble enlace.

En 1986, L. J. Rubin y col. [35] trabajaron con el primer sistema mixto de catalizadores tanto homogéneos como heterogéneos para la hidrogenación de aceites comestibles. Actualmente, varios grupos de investigación estudian la manera de obtener catalizadores altamente activos y que minimicen la formación de ácidos grasos *trans* durante la hidrogenación. En la literatura se encuentran varios trabajos donde se testean catalizadores de Ni. Fernández y col. [36] evaluaron la actividad y selectividad hacia los isómeros *trans* de un catalizador de Ni comercial en la hidrogenación del aceite de girasol, bajo diferentes condiciones de operación y concluyeron que la selectividad

cis/trans era sólo función del mecanismo de la reacción. Otros catalizadores de Ni también fueron probados en la hidrogenación de aceite de soja [37]. Los resultados mostraron que no se produjo gran cantidad de ácido esteárico (C18:0), pero sí se obtuvo un alto contenido de ácidos grasos *trans*, por lo cual, la elección de un catalizador selectivo es fundamental [38]. Además, se investigó el uso de materiales silíceos con diferentes composiciones químicas como soportes de distintos precursores de Ni [39]. No encontraron diferencias ni en la actividad y ni en la selectividad al probarlos en la hidrogenación de aceite de soja.

El mayor número de trabajos están relacionados con la hidrogenación del aceite de girasol sobre diversos catalizadores de Pd. En el caso de los monometálicos, la actividad y selectividad fueron evaluadas en condiciones supercríticas utilizando al propano como solvente [40]. La actividad no varió con el tamaño de partícula metálica, pero sí la selectividad: cuanto más pequeña la partícula (< 2 nm) mayor contenido de isómeros *cis* y de aceites grasos saturados en el producto final. Un resultado similar fue obtenido por otros autores sobre catalizadores de Pt soportados en sílicas mesoporosas [41]. Al variar los precursores y soportes en la preparación de catalizadores de Pd, se obtuvo en un caso (Pd/Al₂O₃) mayor actividad y selectividad hacia la formación de monoenos que un catalizador de Ni comercial, pero con similar formación de productos *trans* [42].

M. B. Fernández y col. [43] compararon resultados experimentales, provenientes de la hidrogenación sobre los catalizadores de Pd/Al₂O₃ y de Pd/ZSM5, con resultados teóricos de las adsorciones, intermediarios y productos de reacción en la hidrogenación del *cis*-4-deceno y del *cis*-4,*cis*-7-decadieno sobre tres superficies de Pd, utilizando mecánica molecular (MM2) y EHMO (*Extended Hückel molecular orbital*). Los autores indicaron que la selectividad *cis/trans* no es posible modificarla o controlarla

cambiando el soporte. La formación del isómero *trans* está condicionada por el mecanismo en sí y no por la interacción metal/soporte.

Por otro lado, la selectividad de un catalizador Pd/Al₂O₃ fue alterada mediante el agregado de un aditivo. Al adicionar promotores aptos para el consumo humano, como el benzoato de etilo y el glicinato de magnesio, se disminuyó la velocidad de hidrogenación con ambos modificadores, pero la selectividad *cis/trans* se redujo con el benzoato de etilo, mientras que aumentó con el glicinato de magnesio [44]. Los resultados fueron explicados postulando un cambio en las propiedades electrónicas del metal debido a la presencia del magnesio y de un efecto geométrico relacionado con la adsorción de los modificadores (compitiendo con el triglicérido) en la superficie del paladio.

En un trabajo más reciente, S. McArdle y col. [45] también estudiaron la hidrogenación selectiva de aceite de girasol usando una variedad de catalizadores heterogéneos de Pd y Pt soportados sobre Al₂O₃, ZrO₂ y TiO₂, y fueron comparados con un catalizador de Ni convencional. Los catalizadores de Pd resultaron ser mucho más activos que los de Ni y Pt, aunque estos últimos produjeron menos ácidos grasos *trans* durante la hidrogenación. Los autores mencionan la factibilidad de que catalizadores de metales nobles sean considerados como alternativas viables para el reemplazo de los de Ni comercial.

Es importante señalar que la isomerización es una reacción secundaria inevitable durante la hidrogenación y que puede verse afectada por el metal que conforma el sitio activo [46]. Esto también fue señalado por los autores Allen y Kiess [47] y Bernas y col. [48]. Sus estudios demostraron que la isomerización se produce fácilmente en metales nobles y por lo tanto, la elección del mismo tiene una influencia importante en el contenido de ácidos grasos *cis/trans* en los aceites hidrogenados. Las investigaciones

han demostrado que los metales Pd y Pt son mucho más activos y, en algunos casos, tienen menores tendencias a que formen productos *trans* que los catalizadores de Ni. A lo largo de la literatura, los catalizadores de Pt y Pd son los más reportados y los más activos [48-55,44].

Además de todos los estudios realizados con catalizadores monometálicos de Pd, Pt y Ni, diferentes grupos de investigación también evaluaron la hidrogenación selectiva usando catalizadores bimetálicos, que incluyen otros metales de transición. Por ejemplo, los catalizadores bimetálicos de Pd–Me/Al₂O₃, donde Me = Mo, V y Pb [56]. Los catalizadores que contenían Mo y V presentaban la misma actividad que el correspondiente monometálico de Pd, pero con un aumento de la selectividad hacia isómero *trans*. En cambio, con el Pb la actividad de hidrogenación era más baja y como consecuencia, la cantidad de isómeros *trans* fue menor.

En un trabajo publicado recientemente se llevó a cabo la hidrogenación catalítica del aceite de girasol sobre un catalizador de Pd con B y fue comparado con el comercial Pd/Al₂O₃ (BASF, Netherlands), en iguales condiciones experimentales [57]. El resultado de la reacción sobre Pd-B/Al₂O₃ mostró ser un 17% más activo y un 23% menos selectivo hacia la isomerización *trans*, en comparación con el de Pd. Por otro lado, para mejorar la hidrogenación del mismo aceite, S. McArdle y col. [58] sintetizaron catalizadores bimetálicos de Pt-Ni soportados sobre sílicas mesoporosas, mediante una reacción redox superficial (*Surface redox reaction* - Srr) y obtuvieron catalizadores más activos y menos selectivos hacia compuestos *trans*, que las técnicas clásicas de co-impregnación o impregnación sucesiva. Los autores proponen que la selectividad mejora debido a dos efectos: uno electrónico dado por la exposición del segundo metal en la superficie, y otro al geométrico, dado por número y tamaño de los sitios activos. En los catalizadores bimetálicos, el segundo metal puede bloquear sitios

activos del primer metal y por tal razón, la composición y la cantidad de estos sitios pueden variar [59]. También puede darse un cambio en la longitud media del enlace metal-metal en la superficie, que será diferente a la de los metales puros, y esto dará un efecto de tensión superficial (*strain effect*) modificando las correspondientes estructuras electrónicas de cada metal, dadas por el solapamiento orbital [60,61]. Se han realizado varios estudios experimentales para intentar descubrir el origen de estos efectos [62-67]. Diversos autores explicaron el comportamiento catalítico de ciertos sistemas bimetalicos en base a una combinación de efectos electrónicos y geométricos [68-70]. Como sucede con el sistema Pt-Ni, que resulta ser una estructura muy activa para las reacciones de hidrogenación a bajas temperaturas [64,71].

Los trabajos asociados a la hidrogenación de aceites de soja o canola con catalizadores mixtos son más escasos en la literatura [72]. El catalizador de Mg-Ni/diatomita con mayor contenido de Ag resultó ser selectivo hacia la formación de ácidos grasos *cis* en el aceite comestible de soja [73]. Sobre una aleación de Ni-B, Li y col. [74] lograron reducir la formación de ácidos grasos *trans* en la hidrogenación del mismo aceite. Por último, el agregado de Ni a un catalizador de Ru mejora la actividad y minimiza la formación de ácidos grasos *trans* en el aceite de canola; sin embargo, la remoción del catalizador es compleja debido a que el Ru es soluble en el aceite [75].

Como puede desprenderse de toda la revisión bibliográfica realizada, la hidrogenación resulta ser dependiente del sitio activo, siempre y cuando se trabaje en condiciones experimentales donde los procesos difusivos son despreciables. Es por ello, que el uso de moléculas insaturadas, que simulen los dobles enlaces de los ácidos grasos, suele ser bastante común para evaluar el efecto local de un proceso de hidrogenación. Por lo general, la actividad de los catalizadores de hidrogenación se

estudia, entre otras moléculas, con el dieno 1,3-butadieno (13BD) por ser la molécula más pequeña con dos dobles enlaces. Se han reportado variados trabajos experimentales, especialmente del grupo de J. C. Bertolini y colaboradores, que han evaluado la reacción sobre catalizadores de Pd(111) y Pt(111) [76], sobre aleaciones bimetálicas de Pd-Ni [77-79], así como también sobre multilaminares de Pd/Ni(110) [80,81] y Pd/Ni(111) [82]. En este último caso, la deposición de 0.5 monocapa (MC) de Pd sobre Ni(111) mejora significativamente la actividad y es 100% selectiva hacia la formación de butenos, mientras el 13BD esté presente en fase gaseosa. En la mayoría de los casos, los resultados obtenidos con catalizadores bimetálicos son contrastados con los respectivos monometálicos.

En otro trabajo de J. C. Bertolini [83] también obtiene un aumento de la actividad catalítica con catalizadores de Pd depositado sobre Ni(111) y sobre Ni(110), o mediante el segregado de Pd sobre la superficie de una aleación Pd₈Ni₉₂(111). Un estudio similar fue realizado sobre la misma aleación Pd₈Ni₉₂ pero exponiendo el plano (110) [84]. Posteriormente, evaluaron la formación de una monocapa de Pd sobre nanopartículas de Ni soportadas en Al₂O₃ [85]. Sin embargo, no obtuvieron ningún aumento de la actividad para la hidrogenación del 13BD, como la observada en superficies extendidas [84,85]. El mismo grupo también abordó la hidrogenación selectiva del 13BD sobre otros catalizadores bimetálicos, tales como Pd₅₀Cu₅₀(111) [86] y Pd₇₀Au₃₀(111) y (110) [87].

Además, se pueden nombrar los estudios realizados por otros autores sobre Pd(110) [88-91], Pd(111) [90,92] y PdSn/Pd(111) [93], donde las técnicas TPD, HREELS, AES, LEED y UPS son utilizadas para caracterizar los catalizadores. Altos contenidos de Pb en catalizadores de Pd/Al₂O₃ disminuye la actividad en la reacción de hidrogenación del 13BD y aumenta la isomerización [94]. R. B. Moyes y col. [95]

evaluaron los efectos electrónicos de la misma reacción utilizando como catalizadores varios metales de transición depositados como películas sobre filamentos. En el caso del Pd encontraron que la selectividad es mayor hacia los productos *trans*-2B, al igual que con el Ni. Otros compuestos intermetálicos de PtGe dieron una muy baja formación de butanos debido a la débil adsorción de los butenos [96].

En cuanto a los trabajos teóricos, son escasos los abocados al estudio de la reacción de hidrogenación de la molécula 13BD, aunque su adsorción fue un poco más estudiada. Uno de los primeros que se puede mencionar fue llevado a cabo por Sautet y col. [97], donde se adsorbió el 13BD sobre un modelo reducido de átomos de Pd y Ni utilizando el formalismo Extended-Hückel. También se puede referenciar el estudio de Mittendorfer y col. [98] que adsorbieron hidrocarburos no saturados sobre superficies extendidas de Pd(111) y Pt(111). En otro trabajo teórico-experimental se evaluaron diferentes geometrías de adsorción del 13BD sobre 1, 2 y 3 átomos de Pd mediante un cálculo semi-empírico PM3 (*Parametrized Method 3*) [99], mientras que experimentalmente investigaron la reacción con catalizadores de Pd depositados sobre TiO_2 y Nb_2O_5 . Observaron fuertes efectos de interacción metal-soporte (*Strong Metal Support Interaction - SMSI*) y concluyeron que la hidrogenación del dieno es una reacción sensible para evaluar efectos electrónicos en catalizadores metálicos y que la distribución de productos puede ser influenciada por efectos geométricos.

Por otro lado, A. Valcárcel y col. [100] analizaron en primera instancia, las adsorciones de moléculas insaturadas, incluyendo el 13BD sobre Pd(111) y Pt(111), y luego prosiguieron el estudio del control y la selectividad de la reacción de hidrogenación del 13BD sobre las mismas superficies extendidas [101]. Otros autores evaluaron la reacción sobre aleaciones [102]. Por ejemplo, utilizando Monte-Carlo (MC) pudieron explicar cualitativamente el aumento de la actividad observado

experimentalmente, para la reacción de hidrogenación del 13BD sobre nanopartículas de la aleación de Pd₅Ni₉₅, en comparación con una de Pd₁Ni₉₉ [103].

En un trabajo muy reciente se evaluó la actividad catalítica de la hidrogenación del 13BD sobre aleaciones de PtSn y PdAu, utilizando un método de cálculo periódico basado en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) [104]. Mediante el diseño de la aleación, buscan disminuir la interacción molécula-catalizador para favorecer la posterior desorción de los butenos.

1.3 Motivación y objetivo de la tesis

La motivación de esta investigación surgió a partir del interés suscitado en estudiar la hidrogenación catalítica de los ácidos grasos para obtener productos *0% trans*, así como también para mejorar la selectividad y especificidad de los catalizadores empleados para tal fin.

Se propuso como objetivo estudiar *la hidrogenación de aceites comestibles sobre catalizadores metálicos modelo* empleando un modelo teórico que represente mejor al sistema bajo estudio, utilizando un código basado en la Teoría del Funcional de la Densidad (ver **Capítulo 2**). Para tal propósito se ha utilizado a la molécula 1,3-butadieno (13BD), como modelo reducido de un ácido graso, y diferentes superficies bimetálicas Pd-Ni(111) como catalizadores, las cuales difieren respecto de las ya conocidas de Pd(111) y Ni(111) puros.

El conocimiento de las distintas metodologías desarrolladas por la Química Cuántica Computacional, y su capacidad para ser aplicadas de forma práctica al estudio computacional de sistemas químicos, representa la clave para que los resultados obtenidos y las conclusiones que se puedan derivar de un trabajo basado en esta disciplina sean los más veraces posibles.

Son varios los paquetes de programas accesibles hoy en el mercado que incluyen gran diversidad de opciones para el usuario. En particular en esta investigación se empleó el código VASP, mediante el cual fue posible estudiar los caminos de reacción, obtener los estados de transición y así calcular las barreras de activación, que nos permitió comprender por ejemplo, los posibles factores que controlan la selectividad de los catalizadores.

1.4 Organización de la tesis

La tesis se organiza de la siguiente manera: en el presente capítulo (**Capítulo 1**) se resumen la motivación de la tesis, el objetivo y las cuestiones que aborda. En el **Capítulo 2** se describen brevemente los fundamentos teóricos y el método que se empleó para realizar los cálculos. En el **Capítulo 3** se detalla el modelo adoptado para estudiar la hidrogenación catalítica de los ácidos grasos y la metodología de trabajo. Los **Capítulos 4 y 5** se refieren a las adsorciones de las moléculas orgánicas (13BD y butenos), de los intermediarios de la hidrogenación y de las co-adsorciones sobre dos superficies bimetálicas Pd-Ni(111) seleccionadas. En el **Capítulo 6** se expone lo estudiado sobre la hidrogenación parcial del 13BD sobre las dos superficies elegidas, investigando los posibles caminos de reacción, los intermediarios y las barreras de activación, como así también la selectividad hacia compuestos *cis/trans* incluyendo el estudio de la isomerización. Al concluir este capítulo se discute, de acuerdo a los resultados obtenidos, si las superficies de PdNi₃(111) y Pd₃Ni(111) pueden ser potenciales modelos de catalizadores de la hidrogenación de aceites comestibles. Por último, se presentan las principales conclusiones de la tesis (**Capítulo 7**). Al final de éste capítulo, se muestran los trabajos y las publicaciones surgidas a partir del presente estudio.

1.5 Referencias bibliográficas

- [1] C. Piqueras, S. Bottini, D. Damiani, *Appl. Catal. A: Gen.* 313 (2006) 177.
- [2] M. Macher, *Supercritical Hydrogenation of Vegetable Oils*, Ph.D. Thesis, Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden (2001).
- [3] M. Tavella, G. Peterson, M. Espeche, E. Cavallero, L. Cipolla, L. Perego, B. Caballero, *Food. Chem.* 69 (2000) 213.
- [4] M. B. Fernández, G. M. Tonetto, G. H. Crapiste, D. E. Damiani, *J. Food. Eng.* 82 2 (2007) 199.
- [5] G. M. Tonetto, J. F. Sanchez, M. L. Ferreira, D. E. Damiani, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 299 1–2 (2009) 88.
- [6] Organización Mundial de la Salud. *Prevención de las enfermedades crónicas: una inversión vital*. Ginebra, OMS (2005).
- [7] Organización Panamericana de la Salud. *Salud en las Américas. Volumen I*. Washington, DC, OPS (2007).
- [8] R. Suárez, E. Jacoby, Fact Sheet. *Assessing the economic impact of obesity and associated chronic diseases: Latin America and the Caribbean* (2006).
- [9] D. T. Jamison y col. *Disease Control Priorities Project*. The World Bank (2006).
- [10] D. Mozaffarian, M. B. Katan, A. Ascherio, M. J. Stampfer, W. C. Willett, *N Engl. J. Med.* 354 15 (2006) 1601.
- [11] H. J. Dutton, *Hydrogenation of fats and its significance*, Eraken EA, Dutton HJ, eds. *Geometrical and positional trans fatty acids isomers*. Champaign, IL. American Oil Chemist Society (1979) 1.
- [12] M. T. Nakamura, T.Y. Nara, *Annu. Rev. Nutr.* 24 (2004).
- [13] M. Sommerfield, *Prog. Lipid Res.* 22 (1983) 221.
- [14] E. Fahy, S. Subramaniam, H. A. Brown, C. K. Glass, A. H. Merrill Jr., R. C. Murphy, C. R. H. Raetz, D. W. Russell, Y. Seyama, W. Shaw, T. Shimizu, F. Spencer, G. van Meer, M. S. VanNieuwenhze, S. H. White, J. L. Witztum, E. A. Dennis, *J. Lipid Res.* 46 (2005) 839.

- [15] E. Fahy, S. Subramanian, R. C. Murphy, M. Nishijima, C. R. H. Raetz, T. Shimizu, F. Spencer, G. van Meer, M. J. O. Wakelam, E. A. Dennis, *J. Lipid Res.* 50 (2009) 9.
- [16] R. R. Allen. Hydrogenation, Swern D (ed.), Bailey's Industrial Oil and Fat Products. New York, John Wiley and Sons (1982) 1.
- [17] M. M. Chrysam. Table spreads and shortenings, Applewhite TH, ed. Bailey's Industrial Oil and Fat products. New York, John Wiley and Sons, (1985) 45.
- [18] H. B. Patterson. Hydrogenation of fats and oils: Theory and practice. Champaign, IL: AOCS Press, (1996).
- [19] C. R. Scholfield, V. L. Davison, H. J. Dutton. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 44 (1967) 648.
- [20] A. Valenzuela, N. Morgado, *Biol. Res.* 32 (1999) 273.
- [21] R. G. Ackman S. N. Hooper, D. L. Hooper, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 51 (1974) 42.
- [22] P. Deneke, *Eur J. Med. Res.* 17 (1995) 109.
- [23] A. Valenzuela, J. Sanhueza, S. Nieto, *Rev. Chil. Nutr.* 29 (2002) 174.
- [24] A. Valenzuela, *Rev. Chil. Nutr.* 35 (2008) 162.
- [25] S. M. Grundy, *Am. J. Clin. Nutr.* 66 (1997) 988.
- [26] F. B. Hu, M. J. Stampfer, J. E. Manson, E. Rimm, G. A. Colditz, B. A. Rosner, C. H. Hennekens, W. C. Willett, *N Engl. J. Med.* 337 (1997) 1491.
- [27] A. E. Griel, P. M. Kris-Etherton. *Nutr. Rev.* 64 (2006) 257.
- [28] F. A. Kummerow, Q. Zhou, M. M. Mahfouz, *Am. J. Clin. Nutr.* 70 (1999) 832.
- [29] B. D. Flickinger, P. J. Huth, *Curr. Atheroscler. Rep.* 6 (2004) 468.
- [30] F. B. Hu, J. E. Manson, W. C. Willett, *J. Am. Col. Nutr.* 20 (2001) 5.
- [31] <http://www.msal.gov.ar>.
- [32] <http://www.infoleg.gov.ar>.
- [33] M. Tavella, "La experiencia argentina en el control de los ácidos grasos *trans* de producción industrial. Aceites saludables y la eliminación de ácidos grasos *trans* de origen industrial en las Américas: iniciativa para la prevención de enfermedades crónicas", Washington, D.C.: OPS, (2008).

- [34] R. Mozingo, H. Adkins, L. Richards, *Org. Synth.* 21 (1941) 15.
- [35] L. J. Rubin, S. S Koseoglu, L. L. Diosady, W. F. Graydon, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 63 (1986) 1551.
- [36] M. B. Fernández, G. M. Tonetto, G. H. Crapiste, D. E. Damiani *J. Food Eng.* 82 (2007) 199.
- [37] D. Jovanovic, R. Radovic, L. Mares, M. Stankovic, B. Markovic, *Catal. Today* 43 (1998) 21.
- [38] I. Karabulut, M. Kayahan, S. Yaprak, *Food Chem.* 81 (2003) 453.
- [39] M. Gabrovska, J. Krstić, R. Edreva-Kardjieva, M. Stanković, D. Jovanović, *Appl. Catal. A: Gen.* 299 (2006) 73.
- [40] C. M. Piqueras, M. B. Fernández, G. M. Tonetto, S. Bottini, D. E. Damiani, *Catal. Commun.* 7 (2006) 344.
- [41] S. McArdle, T. Curtin, J. J. Leía, *Appl. Catal, A: Gen.* 382 (2010) 332.
- [42] M. B. Fernández, J. F. Sánchez, G. M. Tonetto, D. E. Damiani, *Chem. Eng. J.* 155 (2009) 941.
- [43] M. B. Fernández, G. M. Tonetto, G. H. Crapiste, M. L. Ferreira, D. E. Damiani, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 237 (2005) 67.
- [44] G. M. Tonetto, J. F. Sánchez, M. L. Ferreira, D. E. Damiani, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 299 (2009) 88.
- [45] S. McArdle, S. Girish, J. J. Leahy, T. Curtin, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 351 (2011) 179.
- [46] S. Schmidt, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 102 (2000) 646.
- [47] R. R. Allen, A. A. Kiess, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 32 (1955) 400.
- [48] A. Bernas, N. Kumar, P. Mäki-Arvela, N. V. Kul'kova, B. Holmbom, T. Salmi, D.Y. Murzin, *Appl. Catal. A: Gen.* 245 (2003) 257.
- [49] H. P. Choo, K.Y. Liew, H. F. Liu, C. E. Seng, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 165 (2001) 127.
- [50] E. Santacesaria, P. Parrella, M. S. Diserio, G. Borrelli, *Appl. Catal. A: Gen.* 116 (1994) 269.

- [51] M. Cizmeci, A. Musavi, A. Tekin, M. Kayahan, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 83 (2006) 1063.
- [52] B. Nohair, C. Especel, P. Marécot, C. Montassier, L. C. Hoang, J. Barbier, *C. R. Chim.* 7 (2004) 113.
- [53] N. Hsu, L. L. Diosady, L. J. Rubin, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 65 (1988) 349.
- [54] N. Kemache, S. Hamoudi, J. Arul, K. Belkacemi, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 971.
- [55] J. F. Sánchez, O. J. González Bello, M. Montes, G. M. Tonetto, D. E. Damiani, *Catal. Commun.* 10 (2009) 1446.
- [56] M. B. Fernández, C. M. Piqueras, G. M. Tonetto, G. Crapiste, D. E. Damiani, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 233 (2005) 133.
- [57] A. Alshaibani, Z. Yaakob, A. Alsobaai, M. Sahri, *Arabian J. Chem.* (2013).
<http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.02.014>.
- [58] S. McArdle, J. J. Leahya, T. Curtina, D. Tanner, *Appl. Catal. A: Gen.* (2013),
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2013.08.033>.
- [59] J. Arenas-Alatorre, A. Gómez-Cortés, M. Avalos-Borja, G. Diaz, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 2371.
- [60] Y. Shu, L. E. Murillo, J. P. Bosco, W. Huang, A. I. Frenkel, J. G. Chen, *Appl. Catal. A: Gen.* 339 (2008) 179.
- [61] J. R. Kitchin, J. K Nørskov, M. A. Barteau, J. G. Chen, *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004) 156801.
- [62] J. Massardier, J. C. Bertolini, *J. Catal.* 90 (1984) 358.
- [63] M. P. Humbert, J. G. Chen, *J. Catal.* 257 (2008) 297.
- [64] W. Yu, M. D. Porosoff, J. G. Chen, *Chem. Rev.* 112 (2012) 5780.
- [65] N. H. H. Abu Baker, M. M. Bettahar, M. AbuBaker, S. Monteverdi, J. Ismail, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 333 (2010) 11.
- [66] K. Yoshida, N. Begum, S. Ito, K. Tomishige, *Appl. Catal. A: Gen.* 358 (2009) 186.
- [67] S. Loiha, W. Klysubn, P. Khemthong, S. Prayoonpokarach, J. Wittayakun, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 42 (2011) 527.
- [68] J. H. Sinfelt, J. L. Carter, D. J. C. Yates, *J. Catal.* 24 (1972) 283.

- [69] J. Arenas-Alatorre, M. Avalos-Borja, G. Diaz, *Appl. Surf. Sci.* 189 (2002) 7.
- [70] V. Ponec, G. C. Bond, *Catalysis by Metals and Alloys*, Elsevier, Amsterdam, 1995.
- [71] N. A. Khan, M. B. Zeller, L. E. Murillo, J. C. Chen, *Catal. Lett.* 95 (2004) 1.
- [72] A. J. Wright, A. Wong, L. L. Diosady, *Food Res. Int.* 36 (2003) 1069.
- [73] M. Stanković, M. Gabrovska, J. Krstić, P. Tzvetkov, M. Shopska, T. Tsacheva, P. Banković, R. Edreva-Kardjieva, D. Jovanović, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 297 (2009) 54.
- [74] T. Li, W. Zhang, R. Z. Lee, Q. Zhong, *Food Chem.* 114 (2) (2009) 447.
- [75] A. J. Wright, A. L. Mihele, L. L. Diosady, *Food Res. Int.* 36 (2003) 797.
- [76] J. C. Bertolini, A. Cassuto, Y. Jugnet, J. Massardier, B. Tardy, G. Tourillon, *Surf. Sci.* 349 (1996) 88.
- [77] P. Miegge, J. L. Rouseet, B. Tardy, J. Massardier, J. C. Bertolini, *J. Catal.* 149 (1994) 404.
- [78] A. C. Michel, L. Lianos, J. L. Rousset, P. Delichère, N. S. Prakash, J. Massardier, Y. Jugnet, J. C. Bertolini, *Surf. Sci.* 416 (1998) 288.
- [79] L. J. Shorthouse, Y. Jugnet, J. C. Bertolini, *Catal. Today* 70 (2001) 33.
- [80] P. Hermann, J. M. Guigner, B. Tardy, Y. Jugnet, D. Simon, J. C. Bertolini, *J. Catal.* 163 (1996) 169.
- [81] L. Porte, M. Phaner-Goutorbe, J. M. Guigner, J. C. Bertolini, *Surf. Sci.* 424 (1999) 262.
- [82] P. Hermann, B. Tardy, D. Simon, J. M. Guigner, B. Bigot, J. C. Bertolini, *Surf. Sci.* 307 (1994) 422.
- [83] J. C. Bertolini, *Appl. Catal. A* 191 (2000) 15.
- [84] M. C. Saint-Lager, Y. Jugnet, P. Dolle, L. Piccolo, R. Baudoing-Savois, J. C. Bertolini, A. Bailly, O. Robach, C. Walker, S. Ferrer, *Surf. Sci.* 587 (2005) 229.
- [85] R. Massard, D. Uzio, C. Thomazeau, C. Pichon, J. L. Rousset, J. C. Bertolini, *J. Catal.* 245 (2007) 133.
- [86] G. Tourillon, A. Cassuto, Y. Jugnet, J. Massardier, J. C. Bertolini, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 92 (1996) 23.
- [87] L. Piccolo, A. Piednoir, J. C. Bertolini, *Surf. Sci.* 587 (2005) 169.

- [88] S. Katano, H. S. Kato, M. Kawai, K. Domen, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 3671.
- [89] J. Silvestre-Albero, G. Rupprechter, H-J. Freund, *J. Catal.* 235 (2005) 52.
- [90] S. Katano, H. S. Kato, M. Kawai, K. Domen, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 17219.
- [91] S. Katano, H. S. Kato, M. Kawai, K. Domen, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 14872.
- [92] J. Silvestre-Albero, M. Borasio, G. Rupprechter, H-J. Freund, *Catal. Commun.* 8 (2007) 292.
- [93] C. Breinlich, J. Haubrich, C. Becker, A. Valcárcel, F. Delbecq, K. Wandelt, *J. Catal.* 251 (2007) 123.
- [94] J. Goetz, M. A. Volpe, C. E. Gigola, R. Touroude, *J. Catal.* 199 (2001) 338.
- [95] R. B. Moyes, P. B. Wells, J. Grant, N. Y. Salman, *Appl. Catal. A: Gen.* 229 (2002) 251.
- [96] T. Komatsu, S. Hyodo, T. Yashima, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 5565.
- [97] P. Hermann, D. Simon, P. Sautet, B. Bigot, *J. Catal.* 167 (1997) 33.
- [98] F. Mittendorfer, C. Thomazeau, P. Raybaud, H. Toulhoat, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 12287.
- [99] P. R. N. Souza, M. M. Pereira, O. A. C. Antunes, D. A. G. Aranda, J. W. M. Carneiro, *Braz. J. Chem. Eng.* 19 (2002) 187.
- [100] A. Valcárcel, A. Clotet, J. M. Ricart, F. Delbecq, P. Sautet, *Surf. Sci.* 549 (2004) 121.
- [101] A. Valcárcel, A. Clotet, J. M. Ricart, F. Delbecq, P. Sautet, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 14175.
- [102] F. Vigné, J. Haubrich, D. Loffreda, P. Sautet, F. Delbecq, *J. Catal.* 275 (2010) 129.
- [103] B. C. Khanra, M. Menon, *Chem. Phys. Lett.* 305 (1) (1999) 89.
- [104] D. Loffreda, C. Michel, F. Delbecq, P. Sautet, *J. Catal.* 308 (2013) 374.

CAPÍTULO 2**Fundamentos teóricos y Método empleado****2.1 Teoría del Funcional de la Densidad**

La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) representa una forma alternativa a la de los métodos *ab initio* convencionales de introducir los efectos de la correlación electrónica en la resolución de la ecuación de Schrödinger. La base principal del DFT la constituye el hecho de usar la densidad electrónica en lugar de la función de onda para calcular la energía del estado fundamental de un sistema polieletrónico. La fórmula matemática exacta que relaciona la energía con la densidad electrónica no es conocida, y es necesario recurrir a expresiones aproximadas. Estas expresiones proporcionan resultados muy buenos si uno considera las aproximaciones en las que éstas se basan.

2.1.1 Conocimientos teóricos previos de la Teoría del Funcional de la Densidad

Dentro del formalismo de la Mecánica Cuántica, un sistema queda descrito por su función de onda cuando la misma incluye toda la información del sistema. La función de onda puede ser obtenida a partir de la resolución de la correspondiente ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo o de la aproximación usual de la ecuación independiente del tiempo (**ecuación 2.1**), es decir, encontrando las funciones propias del operador Hamiltoniano (\hat{H}):

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

donde \hat{H} es el operador de energía 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 las

interacciones 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:

$$\Psi = \Psi(\bar{r}_i, \bar{R}_I) \quad (2.2)$$

siendo \bar{r}_i las coordenadas de los electrones de valencia y \bar{R}_I las coordenadas de los iones formados por el núcleo más los electrones internos (*cores*).

El operador Hamiltoniano no relativista puede escribirse como la suma del operador de energía cinética (\hat{T}) y el operador de energía potencial (\hat{V}), donde se separan las contribuciones de cada operador:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne} \quad (2.3)$$

Los dos primeros términos corresponden a los operadores de energía cinética de los electrones:

$$\hat{T}_e = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i^2 \quad (2.4)$$

y de los núcleos:

$$\hat{T}_N = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2M} \Delta_i^2 \quad (2.5)$$

El tercero es el operador de energía potencial de repulsión electrón-electrón:

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.6)$$

el cuarto de repulsión núcleo-núcleo:

$$\hat{V}_{NN} = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (2.7)$$

y el quinto de atracción electrón-núcleo:

$$\hat{V}_{Ne} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \quad (2.8)$$

Si bien la **ecuación 2.3** aparenta ser simple de resolver, no existen soluciones analíticas. Esto se debe a que las interacciones electrón-electrón, núcleo-núcleo y electrón-núcleo, acoplan las coordenadas de estas partículas, tornando la ecuación de Schrödinger no separable. Por lo tanto, se necesitan efectuar varias aproximaciones.

La primera aproximación es la de Born-Oppenheimer [1,2] que permite desacoplar el movimiento de electrones y núcleos, fundamentándose en que la masa relativa de los núcleos es muy superior a la de los electrones. A medida que la masa nuclear (M) se hace muy grande, el término asociado a la energía cinética (**ecuación 2.5**) puede ser ignorado. Esta aproximación simplifica los cálculos teóricos al permitir la separación de variables fijando la posición de los núcleos y resolver únicamente la ecuación electrónica. Esta última describe el movimiento de los electrones dentro del campo de los núcleos fijos. Así, la energía electrónica es función de la posición de los núcleos y su representación es una superficie de energía potencial.

Se denomina de esta forma porque los núcleos, a partir de la aproximación de Born-Oppenheimer [2], se mueven según la superficie de energía potencial obtenida resolviendo la parte electrónica. Por lo tanto, el \hat{H} se puede separar como un Hamiltoniano electrónico (\hat{H}_e):

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} \quad (2.9)$$

La interacción núcleo-electrón, es decir, el potencial externo \bar{V}_{Ne} , es una interacción Coulombiana clásica, mientras que la interacción electrón-electrón \bar{V}_{ee} , es un término asociado a los efectos mecánico-cuánticos de correlación e intercambio. Por otra parte, la dependencia de $\Psi_e(\bar{\mathbf{r}}_i)$ de $3N$ variables de un sistema de N electrones exige una gran capacidad computacional, incluso para el almacenamiento de datos. Esto significa que es necesario formalizar otros enfoques y más aproximaciones para realizar los cálculos. El DFT es uno de los métodos más exitosos en la obtención de cálculos rápidos y precisos de muchos sistemas, junto con los métodos de Hartree-Fock y Monte Carlo.

2.1.2 Ecuaciones de Khon y Sham

El Hamiltoniano electrónico de la **ecuación 2.9** sugiere que para cualquier sistema de muchas partículas, los electrones que interactúan se mueven en un potencial externo. La teoría de Thomas-Fermi [3,4] fue la primera en considerar que la energía de un átomo podría ser analizada utilizando la densidad de electrones como la variable central de la función de onda. Aunque este modelo no describe con precisión los sistemas reales, el DFT tomó esta aproximación y así surgió como un método de gran rigor teórico.

La función densidad electrónica $\rho(\bar{r})$, o función distribución de la densidad electrónica en tres dimensiones, nos da la probabilidad de encontrar un electrón en un pequeño elemento de volumen $d\bar{r}$ en un punto del espacio \bar{r} :

$$\rho(\bar{r}) = N \int |\Psi(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \dots, \bar{r}_N)|^2 d\bar{r}_2 d\bar{r}_3 \dots d\bar{r}_N \quad (2.10)$$

Dada una densidad electrónica, se puede construir un operador Hamiltoniano asociado a ella y, de esa manera, encontrar la función de onda asociada a él que nos permita obtener todos los observables de nuestro sistema.

Hohenberg y Kohn [5] fueron los primeros en resolver el problema por esta vía con sus dos teoremas. A partir de ellos se puede resumir que: cualquier propiedad del estado fundamental de un sistema puede ser descrita 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:

$$E_0 = \int V_{Ne}(\bar{r})\rho(\bar{r})d\bar{r} + F[\rho(\bar{r})] \quad (2.11)$$

En la **ecuación 2.11**, la expresión $F[\rho(\bar{r})]$ es la energía cinética asociada a la interacción electrón-electrón. Es un funcional universal independiente del sistema en consideración. Desafortunadamente, a partir de estos teoremas no es posible conocer la forma exacta de este funcional.

Para poner en práctica los teoremas de Hohenberg-Kohn, Kohn y Sham [6] presentaron una solución al problema de la indeterminación del funcional $F[\rho(\bar{r})]$, en la

cual la densidad es representada con un conjunto de funciones auxiliares que permiten calcular la energía cinética de manera sencilla para una partícula simple:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i |\Phi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.12)$$

El formalismo de Kohn-Sham asume un sistema auxiliar de electrones que no interactúan, experimentando un potencial efectivo, V_{eff} , que imita no sólo el potencial iónico de nuestro sistema verdadero, sino también las interacciones con todos los otros electrones. El V_{eff} contiene el potencial externo V_{Ne} y la contribución asociada a las interacciones electrón-electrón. Estas últimas se divide en dos términos: el primero es el término Hartree que describe la repulsión de Coulomb de un sistema de electrones que no interactúan; y el segundo término es el potencial de correlación e intercambio, V_{xc} , debido a los efectos derivados de la interacción entre los electrones, cuya forma en general es desconocida. Luego, el V_{eff} en términos de densidad es:

$$V_{\text{eff}} = \int V_{\text{Ne}}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}d\vec{r}d\vec{r}' + V_{\text{xc}} \quad (2.13)$$

Estas definiciones de la densidad y del potencial efectivo de una partícula cargada, en términos de la ecuación de Schrödinger, quedan:

$$\hat{H}_{\text{eff}} = [\hat{T}' + \hat{V}_{\text{eff}}] \Phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \Phi_i(\vec{r}) \quad (2.14)$$

En el Hamiltoniano de Kohn-Sham (H_{eff}) la energía cinética, \hat{T}' , se representa con prima, debido a que no es la energía cinética real del sistema. Una corrección de la energía cinética para el caso de interacción electrónica se incluye dentro de V_{XC} [7]. Este potencial V_{XC} se define como la derivada funcional de la energía de intercambio y correlación, E_{XC} , con respecto a la densidad.

Las ecuaciones de Kohn-Sham tienen la característica peculiar de que el V_{eff} depende de la densidad, que es el parámetro desconocido a encontrar. Por lo tanto, sólo pueden resolverse mediante cálculos iterativos dentro de un ciclo auto-consistente que se detallará en la **sección 2.2**.

2.1.3 Funcionales de correlación e intercambio

Los efectos de correlación e intercambio se deben al principio de exclusión de Pauli. El solapamiento de las funciones de onda antisimétricas es el resultado de la interacción de los electrones debido a un efecto atractivo o repulsivo, además de las fuerzas Coulómbicas. La naturaleza compleja de la energía de correlación e intercambio, E_{XC} , impide ser expresable analíticamente en términos de la densidad. Por lo tanto, se trata de un funcional que puede ser de distinta aproximación, que funciona mejor o no de acuerdo a los diferentes sistemas a evaluar. Entre los más usados están la Aproximación de la Densidad Local (*Local Density Approximation* - LDA) y la Aproximación del Gradiente Generalizado (*Generalized Gradient Approximation* - GGA).

En la construcción de los funcionales LDA, se supone que la densidad es homogénea a nivel local y que la energía total de correlación e intercambio se puede encontrar integrando las correspondientes energías de correlación e intercambio en cada punto del espacio:

$$E_{XC}^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}^{hom}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2.15)$$

La energía local y homogénea de correlación e intercambio, ϵ_{XC}^{hom} , se obtiene sumando las energías de correlación e intercambio encontradas por separado. Ambas energías son complejas, ya que están relacionadas con todo el sistema en lugar de considerar las interacciones de pares. Su determinación se hace por simulación de Monte Carlo utilizando diferentes parámetros. Los distintos tipos de LDA que se encuentran difieren en el proceso de parametrización. Una de la más utilizada es Perdew-Zunger (PZ) [8].

Los funcionales GGA aparecieron con el intento de mejorar el enfoque LDA mediante la inclusión del gradiente de la densidad de carga en la integración:

$$E_{XC}^{GGA} = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}[\rho(\vec{r}), \Delta\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.16)$$

Las aproximaciones GGA más comunes para intercambio y correlación son: Becke-Lee-Yang-Parr (BLYP) [9,10], Perdew-Wang (PW91) [11] y Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [12]. Aunque la aproximación GGA no necesariamente mejora la aproximación LDA, resultó ser más precisa para sistemas heterogéneos.

2.1.4 Bases de ondas planas

Para poder resolver numéricamente las ecuaciones de Kohn-Sham (**ecuación 2.14**), los orbitales de Kohn-Sham deben ser ampliados en términos de un conjunto de bases finitas. Las bases pueden ser elegidas como un conjunto de ondas planas u orbitales localizados. La utilización de orbitales localizados es más apropiada en los sistemas pequeños y aislados como los átomos, moléculas y *nanoclusters*.

Si se emplea una base de ondas planas, se requiere trabajar en el espacio recíproco. La relación entre los vectores primitivos \bar{a}_i del espacio real y los vectores primitivos del espacio recíproco, \bar{b}_j es:

$$\bar{a}_i \cdot \bar{b}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (2.17)$$

La celda unidad recíproca definida por \bar{b}_j es la primera zona de Brillouin y los vectores infinitos que se extienden en este volumen se denotan por \bar{k} . Los vectores \bar{G} que abarcan todo el espacio recíproco se definen como:

$$\bar{G}_m = m_j \bar{b}_j \quad (2.18)$$

con $m \in \{1,2,3\}$.

La expansión de la onda plana de los orbitales de Kohn-Sham es el resultado directo de la estructura cristalina. Como en un cristal los iones se organizan con regularidad, el potencial creado por este sistema es periódico. De acuerdo con el *Teorema de Bloch* [13], la función de onda de las partículas puesta en este potencial también será periódico con la misma periodicidad que el potencial. Se establece que las funciones propias de la ecuación de Schrödinger $\Phi(\bar{r})$ para tal potencial son el producto de una función periódica de la celda, $u(\bar{r}, \bar{k})$ y una onda plana:

$$\Phi(\bar{r}) = u(\bar{r}, \bar{k}) \cdot e^{i\bar{k} \cdot \bar{r}} \quad (2.19)$$

Como cualquier función periódica se puede expandir en términos de ondas planas de la siguiente manera:

$$u(\bar{r}, \bar{k}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\bar{G}_m} c_i(\bar{k}, \bar{G}_m) e^{i\bar{G}_m \cdot \bar{r}} \quad (2.20)$$

donde Ω es el volumen de la celda unidad y $c_i(\bar{k}, \bar{G}_m)$ son los coeficientes de expansión.

Por lo tanto, la función de onda del sistema, en términos de ondas planas, es:

$$\Phi(\bar{r}) = \Phi_i(\bar{r}, \bar{k}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\bar{G}_m} c_i(\bar{k}, \bar{G}_m) e^{i(\bar{k} + \bar{G}_m) \cdot \bar{r}} = \sum_{\bar{G}_m} c_i(\bar{k}, \bar{G}_m) |\bar{k} + \bar{G}_m\rangle \quad (2.21)$$

Para un \bar{k} dado, la propiedad de ortonormalidad de las ondas planas, se escribe así:

$$\langle \bar{k} + \bar{G}_m | \bar{k} + \bar{G}_m \rangle = \delta_{mm'} \quad (2.22)$$

Usando las **ecuaciones 2.21 y 2.22**, el Hamiltoniano de Kohn-Sham (**ecuación 2.14**) se puede escribir como:

$$\sum_{\bar{G}_m} \langle \bar{k} + \bar{G}_m | \hat{H}_{\text{eff}} | \bar{k} + \bar{G}_m \rangle c_i(\bar{k} + \bar{G}_m) = \epsilon_i \sum_{\bar{G}_m} \delta_{mm'} c_i(\bar{k}, \bar{G}_m) = \epsilon_i \sum_{\bar{G}_m} c_i(\bar{k}, \bar{G}_m) \quad (2.23)$$

Esta matriz escrita de forma compacta se expresa como:

$$\sum_{\bar{G}_m} H_{mm'} c_{i,m} = \epsilon_i \sum_{\bar{G}_m} c_{i,m'} \quad (2.24)$$

Cada operador del Hamiltoniano debe considerarse por separado. El operador de la energía cinética está dado por:

$$\langle \bar{k} + \bar{G}_m | \hat{T} | \bar{k} + \bar{G}_m \rangle = -\langle \bar{k} + \bar{G}_m | \frac{1}{2} \Delta^2 | \bar{k} + \bar{G}_m \rangle = \frac{1}{2} |\bar{k} + \bar{G}_m|^2 \delta_{mm'} \quad (2.25)$$

Como se observó anteriormente, el potencial efectivo es periódico y se puede extender en la función de onda de la **ecuación 2.20**, que en realidad es una transformación inversa de Fourier:

$$V_{\text{eff}}(\bar{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\bar{G}_m} V_{\text{eff}}(\bar{G}_m) e^{i(\bar{k} + \bar{G}_m) \cdot \bar{r}} \quad (2.26)$$

La transformada de Fourier del espacio recíproco real integrado en el espacio real de vectores es:

$$V_{\text{eff}}(\bar{G}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \int_{\bar{r}} V_{\text{eff}}(\bar{r}) e^{-i(\bar{k} + \bar{G}_m) \cdot \bar{r}} \quad (2.27)$$

Combinando las **ecuaciones 2.26** y **2.27**, el potencial efectivo de la matriz se expresa como:

$$\langle \bar{k} + \bar{G}_m | V_{\text{eff}}(\bar{r}) | \bar{k} + \bar{G}_m \rangle = \sum_{\bar{G}_m} V_{\text{eff}}(\bar{G}_m) \delta_{\bar{G}_m - \bar{G}_m', \bar{G}_m} = V_{\text{eff}}(\bar{G}_m - \bar{G}_m') \quad (2.28)$$

A partir de las **ecuaciones 2.23** y **2.27** se obtienen los elementos de la matriz del Hamiltoniano de Kohn-Sham:

$$H_{mm'} = \frac{1}{2} |\bar{k} + \bar{G}_m|^2 \delta_{mm'} + V_{\text{eff}} (\bar{G}_m - \bar{G}_{m'}) \quad (2.29)$$

Las expansiones requieren la sumatoria de infinitos vectores \bar{G} que son imposibles de calcular computacionalmente. Sin embargo, para grandes \bar{G} las ondas planas pueden ser despreciables y por lo tanto, la suma puede ser truncada en un valor determinado o $G_{\text{cut-off}}$. La correspondiente energía de corte o *cut-off*, $E_{\text{cut-off}}$, generalmente se expresa en términos de energía cinética. Al ampliar la $E_{\text{cut-off}}$ los resultados son más precisos, pero conlleva más tiempo computacional porque el número de ondas planas aumenta en consecuencia.

Otra aproximación es la discretización del conjunto de puntos k . Debido al hecho de que las funciones de onda en puntos k muy cercanos son casi idénticas, una determinada región del espacio recíproco puede ser representada por un solo punto k . Se han propuesto diferentes métodos para esta discretización. Al igual que para el caso de la $E_{\text{cut-off}}$, se debe determinar la grilla de puntos k que mejor representa al sistema en estudio para luego realizar los cálculos correspondientes.

2.1.5 Pseudopotenciales

Alrededor de las regiones cercanas a los núcleos, el potencial y por lo tanto también la función de onda electrónica, tiene un comportamiento muy oscilante. Estas oscilaciones se deben principalmente a los electrones internos y a las funciones de onda de los electrones de valencia alrededor de los núcleos que oscilan debido a la condición de ortogonalidad. Por lo tanto, es de esperar que una representación precisa de ese

comportamiento requiera de un gran número de ondas planas. Sin embargo, a partir de un determinado radio la función de onda, que describe el comportamiento de los electrones de valencia, tiende a ser suave y puede ser descripta adecuadamente por pocas ondas planas. Debido al hecho de que casi todas las propiedades químicas y físicas de los materiales dependen de los electrones de valencia, es posible sustituir la parte oscilatoria central por pseudopotenciales suaves.

Un pseudopotencial generado para un átomo debe obedecer ciertos criterios para ser exactos y transferibles:

1. La pseudofunción de onda debería superponerse a la función de onda real más allá de un cierto radio del *core*, r_c .
2. Los autovalores de una configuración atómica de referencia real y pseudofunciones de onda de los electrones de valencia deben coincidir.
3. Las derivadas logarítmicas de las funciones de onda real y de las pseudofunciones de ondas debe ser igual a r_c .

Los más conocidos son los pseudopotenciales ultrasuaves de Vanderbilt (*Ultra-Soft PseudoPotential* - US-PP) [14] y los de ondas planas aumentadas proyectadas (*Projector Augmented Wave* - PAW) [15].

2.2 Código VASP

Para el estudio de sistemas complejos se dispone de dos grandes modelos que representan las superficies donde ocurren las reacciones. Uno es el llamado modelo periódico (ver **Capítulo 3**) y el otro el modelo de racimo o *cluster*, cada uno de ellos con sus respectivas ventajas y limitaciones a la hora de aportar información importante sobre el comportamiento de los materiales, así como también los fenómenos físicos, químicos y catalíticos que tienen lugar en su interior o su superficie. El modelo

periódico simula la superficie a partir de una celda unidad de varios átomos aplicando la simetría traslacional, mientras que el modelo de *cluster*, simula una porción de la superficie mediante un agrupamiento o *cluster* de átomos. Este último modelo supone que la quimisorción es un fenómeno local en el que sólo intervienen un número pequeño de átomos. El tamaño del *cluster* puede variar desde unos pocos átomos hasta cientos de ellos.

La elección de un determinado modelo depende en gran medida de la investigación que se desee abordar. En esta tesis para estudiar la hidrogenación catalítica del 13BD, el modelo periódico es el que mejor representa al sistema. En particular, se ha elegido al código VASP (*Vienna Ab-initio Simulation Package*) como método de cálculo, aplicable entre otras cosas a superficies y moléculas orgánicas de gran tamaño. Este programa desarrollado por G. Kresse, J. Furthmüller y J. Hafner [16-20] está enmarcado dentro de la Teoría del Funcional de la Densidad y fue empleado para todos los cálculos realizados en esta tesis. Es un código que permite hacer cálculos mecánico-cuánticos a nivel de dinámica molecular (*Molecular Dynamics* - MD), utilizando un conjunto de ondas planas y pseudopotenciales optimizados para los diferentes elementos. El enfoque aplicado en el VASP se basa en una aproximación de la densidad local a temperatura finita (con la energía libre como cantidad variacional) y en una evaluación exacta del estado electrónico fundamental en cada paso del nivel MD.

En el VASP las ecuaciones de Kohn-Sham son resueltas mediante ciclos auto-consistentes. La mayoría de los algoritmos implementados utilizan un proceso iterativo en la diagonalización de la matriz. Estos se basan en tres esquemas: del gradiente conjugado [21,22], de Davidson [23,24], o de minimización residual (RMM-DIIS) [25,26]. Generalmente, el proceso iterativo para lograr la auto-consistencia envuelve algunos pasos de mezclado de la densidad de carga, que son realizados empleando un

eficiente esquema de Broyden/Pulay [27-29]. En la sección **Apéndice (A.1)** se muestra un diagrama de flujo que utiliza el programa para la convergencia electrónica.

Para más información acerca del código VASP se puede consultar en la página web: <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>.

2.2.1 Detalles computacionales

Para realizar los cálculos presentados en esta tesis, el funcional de intercambio y correlación se describió empleando la corrección del gradiente propuesto por Perdew y Wang (PW91) [30,31]. Las interacciones entre los electrones internos y los de valencia fueron descritos por los pseudopotenciales de ondas planas aumentadas proyectadas PAW [32,33]. Esta técnica permite reducir considerablemente el número necesario de ondas planas por átomo, especialmente para los casos de metales de transición y de los elementos de la primera fila. Con el código VASP es posible calcular fácilmente las fuerzas y las tensiones, y ser utilizadas como parámetros de convergencia en la relajación de los átomos de un sistema para llegar a su estado fundamental.

Como fue mencionado anteriormente, el valor de la energía de corte ($E_{cut-off}$) y el número de puntos k en la zona de Brillouin deben ser testeados para cada sistema en estudio. En este trabajo se determinó que el menor valor aceptable de $E_{cut-off}$ era 450 eV y que la integración se debía realizarse como mínimo sobre una malla de $3 \times 3 \times 1$ puntos k de tipo Monkhorst-Pack [34]. A partir de estos valores se puede asegurar que los resultados son confiables.

En los **Capítulos 3, 4 y 5** los cálculos fueron realizados a nivel Spin No Polarizado (NSP) y Spin Polarizado (SP); éste último se efectuó con el fin de considerar el carácter ferromagnético del níquel. Es de esperar que los cálculos SP brinden una

mejor descripción de las superficies estudiadas y por ende del sistema molécula/sustrato.

El código VASP requiere de cuatro archivos de entrada para su funcionamiento: INCAR, KPOINTS, POSCAR y POTCAR. Un detalle de cada archivo puede encontrarse en la sección **Apéndice (A.2)**.

2.3 Estado de transición

2.3.1 Método de la Banda Elástica

El método de la Banda Elástica, conocido en inglés como *Nudged Elastic Band Method* - NEB) [35 - 37], es un sofisticado método implementado en el código VASP para la identificación de la trayectoria de mínima energía (*Minimum Energy Path* - MEP) entre dos configuraciones estables. Partiendo de los estados inicial y final 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, es decir, que las imágenes están unidas como con resortes. Cuanto mayor sea el número de imágenes, mejor se podrá ajustar el camino y por ende su estado de transición. Para cada imagen se calcula la tangente al camino. Durante el proceso de minimización y para cada ciclo autoconsistente, la fuerza que actúa sobre una imagen es la suma de la fuerza del resorte a lo largo de la tangente local y de la fuerza perpendicular a ésta, que proviene del cálculo de los gradientes de la energía potencial de la fuerza real. El máximo de energía sobre este camino corresponde al punto de ensilladura o estado de transición y nos

proporciona la barrera energética que se debe superar para que se produzca la reacción (energía de activación) y poder estudiar así, la reactividad de un sistema.

Los puntos de ensilladura sobre la superficie de energía potencial cumplen la condición de que el gradiente de la energía es cero. Pero esto no es una condición definitiva ya que otros tipos de puntos estacionarios, como los mínimos de energía, también la cumplen. Para comprobar si realmente es un punto de ensilladura es necesario realizar un cálculo de frecuencias de vibración. En este punto sólo una frecuencia debe ser imaginaria y corresponder al modo de vibración en la dirección del camino de reacción donde la energía disminuye.

Las ventajas del método NEB son las siguientes:

- converge al camino de mínima energía;
- sólo necesita la energía del sistema y la derivada primera de la energía respecto de las coordenadas (los gradientes);
- el método garantiza la continuidad del camino, incluso cuando existen varios caminos;
- si existen pocas imágenes iniciales para realizar el cálculo, el estado de transición es sobreestimado. Luego, se puede minimizar y verificar que los gradientes sean nulos y finalmente, complementar con un cálculo de frecuencias vibracionales (o de segundas derivadas).

El principal inconveniente es que este método requiere la realización de cálculos en paralelo, por lo tanto, es necesario disponer de un *cluster* con un gran número de procesadores. Esto se debe a que el NEB utiliza un número de procesadores divisible por el número de imágenes empleadas en el cálculo, es decir, que divide los procesadores en grupos para que cada uno de ellos trabaja con una imagen. Además, el costo del tiempo computacional suele ser elevado. Para más detalles respecto de la ejecución del NEB puede encontrarse en la sección **Apéndice (A.3)**.

2.3.2 Aproximación de la banda elástica adaptada

Una variante del método NEB, llamada *Adaptive Nudged Elastic Band Approach* - ANEBA) [38], fue diseñada para mejorar la eficiencia y exactitud del método original. El cambio radica en que el método ANEBA elige un menor número de imágenes entre el estado inicial y final de la reacción, en lugar de elegir un gran número de imágenes con gran precisión. Sólo se aumenta la resolución en la vecindad del estado de transición. Específicamente, se comienza con un número bajo de imágenes móviles que conectan los dos mínimos locales y se los utiliza como punto de partida en el método NEB. Después de que el método converge con una determinada precisión (por ejemplo, las fuerzas perpendiculares a la trayectoria son relativamente pequeñas, pero no necesariamente tan pequeñas como serían deseables en la región del punto de ensilladura), se evalúan las energías optimizadas de las tres imágenes móviles y de los dos mínimos locales. Luego, se seleccionan las dos imágenes adyacentes a la que presentó mayor energía y se emplean como los nuevos puntos de partida para el próximo cálculo NEB. Este procedimiento se repite sucesivamente, hasta llegar a la región donde se encuentra el estado de transición.

En la práctica, el beneficio de utilizar este método se debe a que en los primeros pasos la exactitud de las iteraciones no tiene por qué ser tan alta, mientras que la convergencia de las iteraciones posteriores es más uniforme y eficiente debido a la naturaleza local del problema (búsqueda del estado de transición). Además, al emplear un número bajo de imágenes es posible ejecutar estas corridas en *clusters* de menor número de procesadores en paralelo. Por ejemplo, para el método NEB realizar una búsqueda del estado de transición con ocho imágenes móviles requiere de treinta y dos procesadores en paralelo, asignando cuatro procesadores a cada imagen. En cambio, para el método ANEBA utilizando tres imágenes móviles se requiere de doce

procesadores en paralelo, asignando también cuatro procesadores por imagen. Este número puede incrementarse si se desea asignar mayor cantidad de procesadores por imagen.

2.4 Función trabajo

La *función trabajo* (Φ) de un metal se define como la mínima energía requerida para extraer un electrón del volumen del sólido al nivel del vacío. En general, esta propiedad depende no sólo del tipo de material y estado cristalino, sino también de la orientación cristalográfica de su superficie. En la **Tabla 2.1** se muestran los valores típicos de la Φ de algunos metales obtenidos por fotoemisión.

Tabla 2.1 Función trabajo (Φ), expresada en eV, de algunos metales exponiendo distintos planos superficiales [13].

Elemento	Plano de superficie	Φ (eV)
Ag	(100)	4.64
	(110)	4.52
	(111)	4.74
Cu	(100)	4.59
	(110)	4.48
	(111)	4.98
Ni	(100)	5.22
	(110)	5.04
	(111)	5.35

La orientación de la cara cristalina expuesta influye sobre el valor de la función trabajo, debido a que la intensidad de la doble capa eléctrica en la superficie depende de la concentración de núcleos iónicos positivos superficiales. Esta doble capa existe porque los iones superficiales están en un entorno asimétrico, con el vacío (o una capa atómica absorbida) de un lado y el sustrato del otro [13].

La función trabajo de una superficie puede variar cuando la adsorción de una especie involucra algún tipo de transferencia de carga. Si la superficie tiene un valor bajo de la Φ implica que es fácil que dé carga a una molécula al adsorberse, y viceversa. Por otro lado, si una especie se carga negativamente cuando se adsorbe, se crea un dipolo en la superficie que va en contra de esta extracción electrónica. El electrón que migra al vacío se encuentra en su camino una barrera negativa que le repele haciéndole más costoso el camino. Por el contrario, especies que se cargan positivamente luego de la adsorción, pueden disminuir la función trabajo ya que el dipolo va a favor del gradiente.

Las variaciones de la función trabajo ($\Delta\Phi$) se obtienen a partir de la diferencia entre la función trabajo que hay que realizar para extraer un electrón de la superficie con la molécula adsorbida, respecto de la superficie limpia. Dichos valores fueron determinados mediante el cómputo del potencial electrostático de la superficie. La $\Delta\Phi$ está directamente asociada con el cambio del dipolo eléctrico en la superficie después de la adsorción.

2.5 Densidad de estados

Uno de los principales objetivos de la ciencia de superficie computacional es el de comprender detalladamente el proceso de adsorción. La densidad de estados (*Density of Status* - DOS) es una herramienta importante para el estudio de las interacciones electrónicas en sistemas periódicos. Para cada energía E , la DOS da el número de estados en el intervalo $[E, E+\delta E]$:

$$\text{DOS}(E) = \frac{\text{número de estados entre } E \text{ y } E + \delta E}{\delta E} \quad (2.30)$$

Es decir, la DOS se define como el número de niveles electrónicos existentes en un sistema químico dentro de un infinitesimal de la energía. Su representación en función de la energía aporta mucha información sobre la estructura electrónica del sistema.

Habitualmente se puede separar la DOS “total” en diferentes contribuciones. Se define como densidad de estados localizada (*Local Density of States* - LDOS) aquella que hace referencia únicamente a un conjunto de átomos y no a la totalidad del sistema. En el código VASP, los orbitales locales son los esféricos armónicos. Al proyectar la DOS “total” sobre los esféricos armónicos (de radio fijo) de cada átomo se obtiene la densidad de estados “proyectada” (*Projected Density of States* - PDOS). En ciencia de superficies, la PDOS es muy útil para conocer cuáles son los orbitales interactuantes en el sistema adsorbato-superficie.

A partir de la DOS de una superficie es posible determinar el centro de la banda d (ϵ_d). Este parámetro caracteriza la habilidad de los electrones d de participar en el enlace con un adsorbato, y para un determinado átomo de metal, su valor depende del medio que lo rodea. El ϵ_d se define como el centroide de la densidad de estados de tipo d y se determina a partir de la siguiente fórmula:

$$\epsilon_{d=} = \frac{\sum E * \text{DOS}(d)}{\sum \text{DOS}(d)} \quad (2.31)$$

donde E es la correspondiente energía de la densidad de estados (DOS(d)) evaluada respecto al nivel de Fermi. Como se analizará en el **Capítulo 3** esta DOS(d) puede ser reemplazada por la LDOS(d) para el correspondiente análisis del centro de banda d (ϵ_d) de una monocapa en particular.

Al presente ha habido muchos intentos de correlacionar las propiedades catalíticas, como las energías de adsorción de moléculas con la energía del centro de la banda d relativa al nivel de Fermi. Hammer y Nørskov [39-41] mostraron que las energías de adsorción de gases sobre metales de transición se incrementaba linealmente a medida que la energía del centro de la banda d aumentaba (en valor absoluto).

2.6 Frecuencias de vibración

La simulación teórica de los espectros de vibración se está revelando como una metodología 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 desde primeros principios.

El cálculo de las frecuencias de vibración se expresa habitualmente bajo la aproximación armónica. Esta aproximación supone que la energía en las proximidades del punto estacionario puede expresarse como un desarrollo en serie de Taylor donde se desprecian los términos de orden superior a dos:

$$E = E_{\text{eq}} + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial E}{\partial x_i} \right)_{\text{eq}} x_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{\text{eq}} x_i x_j \quad (2.32)$$

Para facilitar el cálculo de frecuencias, este desarrollo se realiza en función de las coordenadas cartesianas de desplazamiento, es decir, respecto a la posición de equilibrio x_i , $x_i = x'_i - x'_{i\text{eq}}$, y ponderadas por la masa atómica. En el punto estacionario, el gradiente es nulo, con lo que la expresión anterior queda como:

$$E = E_{\text{eq}} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} h_{ij} x_i x_j \quad (2.33)$$

donde h_{ij} son los elementos de la matriz Hessiana en coordenadas ponderadas por la masa. La matriz hessiana puede diagonalizarse a partir de una ecuación de autovalores. La matriz de vectores propios define el conjunto de coordenadas normales que corresponden a direcciones de movimientos vibracionales independientes. A partir de los autovalores, obtenemos las frecuencias de vibración ν_i , según la siguiente expresión:

$$\nu_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{w_i} \quad (2.34)$$

siendo w_i los autovalores obtenidos a partir de la diagonalización del Hessiano obtenido con las coordenadas pesadas en masa. El Hessiano puede ser calculado a partir de las segundas derivadas analíticas o numéricas.

El cálculo de frecuencias nos ayuda también a caracterizar los puntos estacionarios. Por ejemplo, un mínimo de energía en la superficie potencial debe mostrar todas las frecuencias de vibración reales, mientras que un punto de ensilladura debe mostrar todas las frecuencias de vibración reales menos una que debe ser imaginaria. Esto es debido a que en este punto hay una dirección normal en la que la energía disminuye. El valor obtenido para esta dirección es negativo y a partir de la **ecuación 2.32** se obtiene una frecuencia imaginaria.

Para reducir el costo computacional al calcular numéricamente el Hessiano para un sistema adsorbato/sustrato se suele realizar la siguiente aproximación: las frecuencias de vibración del sistema son consideradas desacopladas por ser muy diferentes. De esta manera sólo se calcula el Hessiano de las coordenadas del adsorbato manteniendo fija las posiciones del sustrato.

2.7 Referencias bibliográficas

- [1] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 84 (1927) 457.
- [2] C. Eckart, *Phys. Rev.* 46 (1935) 383.
- [3] E. Fermi, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 23 (1927) 542.
- [4] L. H. Thomas, *Rend. Accad. Naz. Lincei* 6 (1928) 602.
- [5] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864.
- [6] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140, (1965) A1133.
- [7] R. M. Martin, *Electronic Structure* (Cambridge University Press, 2004).
- [8] J. P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23 (1981) 5048.
- [9] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098.
- [10] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785.
- [11] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244.
- [12] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [13] C. Kittel, *Introducción a la física del estado sólido* (Reverté, Barcelona, 1995).
- [14] D. Vanderbilt, *Phys. Rev B* 41 (1990) 7892.
- [15] P. Blöchl, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 17953.
- [16] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 558.
- [17] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 13115.
- [18] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 14251.
- [19] G. Kresse, J. Furthmüller, *Comp. Mat. Sci.* 6 (1996) 15.
- [20] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 11169.
- [21] M. P. Teter, M. C. Payne, D.C. Allan, *Phys. Rev. B* 40 (1989) 12255.
- [22] D. M. Bylander, L. Kleinman, S. Lee, *Phys Rev. B* 42, (1990) 1394.
- [23] E.R. Davidson, *Methods in Computational Molecular Physics*, editado por G. H. F. Diercksen y S. Wilson Vol. 113 NATO Advanced Study Institute, Series C (Plenum, New York, 1983).

- [24] B. Liu, en el *Workshop: "Numerical Algorithms in Chemistry: Algebraic Methods"* editado por C. Moler y I. Shavitt (Lawrence Berkley Lab. Univ. of California, 1978).
- [25] D. M. Wood, A. Zunger, *J. Phys. A* 3 (1985) 134.
- [26] P. Pulay, *Chem. Phys. Lett.* 73 (1980) 393.
- [27] S. Blügel, PhD Thesis, RWTH Aachen (1988).
- [28] D. D. Johnson, *Phys. Rev. B* 38 (1988) 12087.
- [29] P. Pulay, *Chem. Phys. Lett.* 73 (1980) 393.
- [30] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh y C. Fiolhais; *Phys. Rev. B* 46 (1992) 6671.
- [31] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh y C. Fiolhais; *Phys. Rev. B* 48 (1993) 4978.
- [32] P. Blochl; *Phys. Rev. B* 50 (1994) 17953.
- [33] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 1758.
- [34] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [35] G. Millis, H. Jónsson, *Phys. Rev. Lett.* 72 (1994) 1124.
- [36] G. Henkelman, B. P. Uberuga, H. Jónsson, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 9901.
- [37] G. Henkelman, B. P. Uberuga, H. Jónsson, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 9978.
- [38] P. Maragakis, S. A. Andreev, Y. Brumer, D. R. Reichman, E. Kaxiras, *J. Chem. Phys.* 117 10 (2002) 4651.
- [39] B. Hammer, J. K. Nørskov, *Surf. Scie.* 343 (1995) 211.
- [40] B. Hammer, J. K. Nørskov, *Adv. Catal.* 45 (2000) 71.
- [41] B. Hammer, O. H. Nielsen, J.K.Nørskov, *Catal. Lett.* 46 (1997) 31.

CAPÍTULO 3**Modelos y Metodología de trabajo****3.1 Modelo periódico**

La importancia del modelo periódico radica en que la imposición de las condiciones periódicas simplifica significativamente el estudio de los sólidos cristalinos; 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 que permite el estudio de propiedades no locales como el nivel de Fermi, constantes elásticas del material, adsorciones a diferentes cubrimientos, entre otros.

Sin embargo, cuando se quiere introducir algún elemento que perturbe la periodicidad del sistema, se tiene que ampliar la celda unidad (supercelda), a los efectos de que estos elementos estén aislados y no interaccionen con otros elementos de otras celdas replicadas.

El modelo de *slab* (en inglés: lámina o corte del material de cierto grosor) se construye a partir de una celda unidad, aumentando ésta en la dirección perpendicular al plano que se quiera estudiar para crear así un vacío de dimensiones suficientemente grandes para evitar las interacciones entre un *slab* y su réplica en la misma dirección (**Figura 3.1**).

Por otro lado, se debe determinar qué grosor del *slab*, medido en capas atómicas, es necesario para lograr una correcta descripción de las propiedades electrónicas de la superficie y del material másico o *bulk*. Es decir, hay que evaluar la convergencia del sistema respecto al número de capas con que se trabaje, calculando un observable sensible, como puede ser la energía superficial o la función trabajo.

En este caso en particular, luego de varios cálculos, se observó que un *slab* de cuatro capas representaba bien el sistema y facilitaba el estudio posterior de la adsorción y reacción del 13BD, con un costo computacional aceptable.

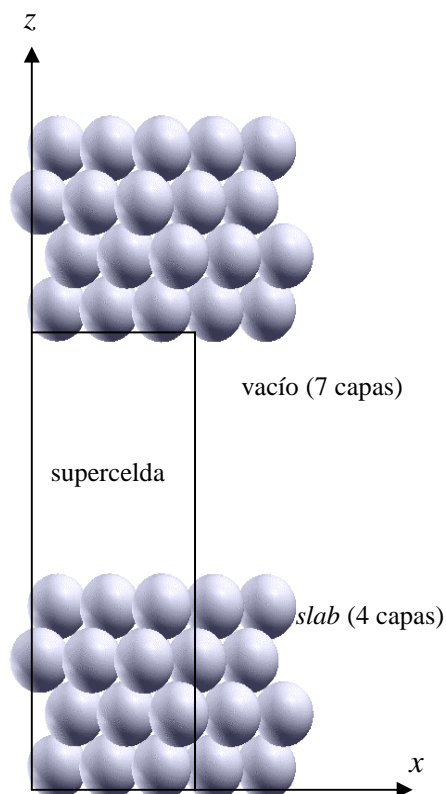


Figura 3.1 Modelo de la supercelda empleada. Por motivo de simplicidad, sólo se muestran las direcciones x y z .

3.2 Superficies estudiadas

Las superficies fueron modeladas empleando un *slab* no simétrico, formado por cuatro capas de átomos metálicos, periódicamente repetidas y separadas en la dirección z por una región de vacío equivalente a siete capas de átomos (aproximadamente 15 \AA). Se empleó una celda unitaria superficial de (3×3) con un total de treinta y seis átomos, como

se muestra en la **Figura 3.2**. Los planos superficial y subsuperficial del *slab* fueron relajados mientras que los dos más internos fueron mantenidos fijos en sus posiciones *bulk*.

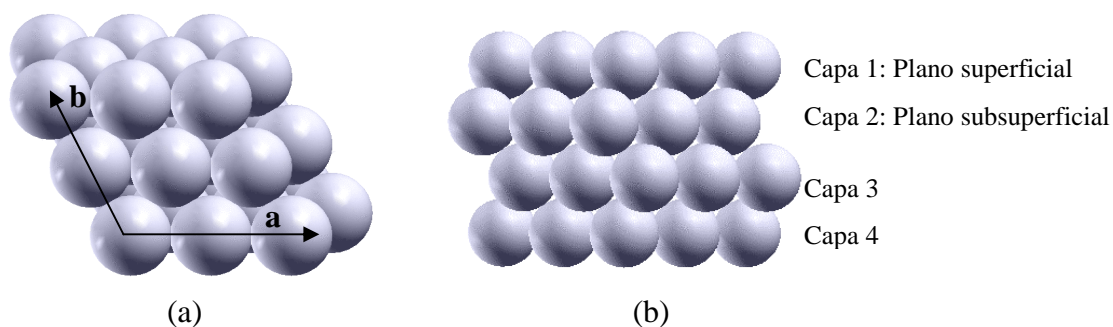


Figura 3.2 Modelo de *slab*: (a) visto desde arriba y (b) visto de perfil. Se indican los vectores fundamentales de traslación **a** y **b**.

Como modelo de catalizadores se utilizaron superficies bimetálicas de paladio (Pd) y níquel (Ni) del tipo Pd_nNi_m (111) donde n es el número de capas de Pd apiladas sobre m capas de Ni ($n = 0 - 4$, con $n + m = 4$). Los sistemas estudiados fueron: Ni *bulk*, Pd_0Ni_4 (equivalente a una superficie pura de Ni), Pd_1Ni_3 , Pd_2Ni_2 , Pd_3Ni_1 , Pd_4Ni_0 (equivalente a una superficie pura de Pd) y Pd *bulk*. Para simplificar la escritura de estos sistemas, la superficie Pd_0Ni_4 se escribirá como Ni(111), la superficie Pd_1Ni_3 como PdNi₃(111), la superficie Pd_3Ni_1 como Pd₃Ni(111) y la superficie pura de Pd, Pd_4Ni_0 , como Pd(111).

3.2.1 Propiedades estructurales

El Ni es un elemento que se lo clasifica, dentro de los materiales magnéticos, como ferromagnético. De acuerdo con esta propiedad, para una adecuada descripción es necesario que los cálculos donde intervenga este metal sean realizados a nivel SP (**sección 2.2.1 del Capítulo 2**). Se evaluaron los momentos magnéticos y la influencia del estado ferromagnético que adquieren los átomos de Pd depositados sobre Ni.

Inicialmente se optimizó el parámetro de celda o constante de red (a) para cada sistema Pd_nNi_m , luego se relajaron las dos primeras capas y se observaron las respectivas variaciones porcentuales interplanares entre las capas relajadas, representadas por Δd_{1-2} y Δd_{2-3} , respecto del sistema sin relajar. En la **Tabla 3.1** se presentan los resultados obtenidos.

Tabla 3.1 Constantes de red de Pd *bulk*, Ni *bulk* y de las superficies $\text{Pd}_n\text{Ni}_m(111)$, donde n es el número de capas de Pd apiladas sobre m capas de Ni ($n = 0 - 4$, con $n + m = 4$). Δd_{1-2} y Δd_{2-3} corresponden a la relajación entre la superficie-subsuperficie y subsuperficie-sustrato, respectivamente. También se incluyen la distancia entre primeros vecinos de la superficie (d_{111}) y la tensión relativa de los sistemas bimetalícos (δ).

	Ni <i>bulk</i>	Ni(111)	$\text{PdNi}_3(111)$	$\text{Pd}_2\text{Ni}_2(111)$	$\text{Pd}_3\text{Ni}(111)$	Pd(111)	Pd <i>bulk</i>
a (Å)	3.52 3.53 ^[1] 3.52 ^[1,2]	3.53	3.64	3.79	3.89	3.97	3.95 3.96 ^[1,3] 3.89 ^[1,2]
Δd_{1-2} (%)	---	-1.10	4.00	8.72	3.00	-0.40	---
Δd_{2-3} (%)	---	-0.20	-7.50	-4.71	3.00	-1.40	---
d_{111}	2.49	2.50	2.57	2.68	2.75	2.81	2.97
δ (%)	---	---	-7.85	-4.05	-1.52	---	---

Para el Ni *bulk*, se obtuvo un valor de constante de red de 3.52 Å, similar al hallado experimentalmente de 3.53 Å [1] y concuerda con el valor teórico de 3.52 Å reportado en la literatura [2]. En el caso del Pd, el valor obtenido de 3.95 Å es superior al valor experimental de 3.89 Å, pero coincide con el valor teórico presentado por otros autores (3.96 Å); éste último ha sido también encontrado utilizando DFT-GGA [3]. Por otro lado, a medida que se depositan más capas de Pd sobre Ni, la constante de red aumenta debido al mayor tamaño de los átomos de Pd respecto de los átomos de Ni, requiriendo más espacio para ubicarse en la red (radios atómicos de 1.79 Å y de 1.62 Å, para los átomos de Pd y de Ni, respectivamente).

En las superficies puras Pd(111) y Ni(111), se observaron contracciones en ambas distancias interplanares. En particular, para el Ni, la contracción del Δd_{1-2} es mayor que el de Δd_{2-3} ; esta tendencia fue también observada por G. Kresse y col. [4] utilizando el mismo paquete de cálculo. En el caso del Pd estas tendencias se invierten. Sin embargo, resultados presentados por otros autores [5], muestran una expansión en el primer espaciado y una contracción en la segunda distancia interplanar, consecuencia de haber considerado como parámetro de celda el valor experimental de 3.89 Å.

Al analizar las superficies combinadas, se observa un comportamiento acorde a la necesidad de los átomos de Pd de ubicarse pseudomórficamente sobre un sustrato de menor parámetro de celda que el correspondiente a su superficie pura. A medida que aumenta el número de capas de Pd depositadas sobre las capas de Ni, se obtiene un incremento de la primera distancia interplanar, obteniéndose un máximo valor para la superficie Pd₂Ni₂(111). En la superficie Pd₃Ni(111), el incremento del Δd_{1-2} no es tan significativo debido a que su constante de red es levemente inferior a la correspondiente a la superficie pura de Pd(111).

La segunda distancia entre planos (Δd_{2-3}) muestra una contracción de las capas 2 y 3 para las superficies de mayores contenidos de Ni y una expansión cuando la superficie contiene una mayoría de capas de Pd. Este comportamiento nuevamente demuestra la necesidad de expansión de una red de Pd acotada a una red más pequeña como la del Ni.

Las distancias Pd-Pd de estas superficies (d_{111}) se incrementan paulatinamente hacia el valor de la distancia superficial de Pd(111). Similares tendencias fueron obtenidas en experiencias realizadas con XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*), XPD (*X-ray photoelectron diffraction*) y LEED (*Low-Energy Electron Diffraction*) sobre diferentes depósitos tanto de Pd sobre Ni(111) como de Ni sobre Pd(111) [6]. A temperatura ambiente para el caso de Pd sobre Ni(111), el análisis XPD muestra un régimen de crecimiento de capa sobre capa [7]. Mediante un análisis LEED obtuvieron una distancia Pd-Pd de

$\sim 2.61 \pm 0.05 \text{ \AA}$ para una deposición de 1.5 MC de Pd sobre Ni(111). Esta distancia es intermedia entre las obtenidas teóricamente para las superficies de PdNi₃(111) y de Pd₂Ni₂(111).

Por otro lado, Nørskov y col. [8] demostraron teóricamente que las propiedades de quimisorción de superficies bimetálicas, donde un metal se deposita pseudomórficamente sobre otro de constante de red diferente, cambian debido a su tensión superficial. De esta manera, la reactividad de estas superficies puede ser estimada a través del cálculo de una tensión relativa (δ), que tiene en cuenta los cambios que se producen en los parámetros de red. Esto es: $(d - d_{eq})/d_{eq}$, donde d_{eq} es el parámetro de red del Pd *bulk* y d es el parámetro de red de las diferentes superficies bimetálicas. Según sus resultados, la quimisorción de CO y O es más fuerte cuando la constante de red aumenta (valores positivos de δ). Los valores de δ presentados en la **Tabla 3.1** muestran un aumento de la tensión superficial a medida que menos capas de Pd se depositan sobre Ni(111). Los valores son negativos e indican la contracción de la red en comparación del Pd puro. Es de esperar que una molécula se adsorba más débilmente sobre una superficie que presente el valor negativo más alto. Estos resultados se tendrán en cuenta cuando se evalúen las adsorciones de las mismas en las superficies bimetálicas elegidas.

3.2.2 Propiedades magnéticas

Los átomos tienen *momentos magnéticos* (μ) debido al movimiento orbital de los electrones alrededor del núcleo y al *spin* intrínseco de los mismos, teniendo un momento magnético a lo largo de su eje de rotación. El núcleo también tiene *spin* y por lo tanto momento magnético, pero a causa de su mayor masa el efecto resulta difícilmente observable. Se considera como momento magnético atómico el resultante de sumar vectorialmente los momentos magnéticos orbitales e intrínsecos de sus electrones. Por lo

tanto, las propiedades magnéticas macroscópicas de los materiales son consecuencia de los momentos magnéticos asociados con electrones individuales.

En una capa atómica llena, los electrones están compensados con electrones de *spin* opuesto, proporcionando un momento magnético neto nulo, por esta razón, los materiales compuestos de átomos que tienen sus orbitales o capas totalmente llenas, no son capaces de ser permanentemente magnetizados.

En la **Tabla 3.2** se muestran los μ de cada capa de átomos que forman la superficie, para todos los sistemas. El valor obtenido de μ para el Ni *bulk* es igual al encontrado experimentalmente de 0.61 $\mu\text{B/at}$ [9].

Tabla 3.2 Momentos magnéticos, en $\mu\text{B/átomo}$, para cada capa del *slab*. El subíndice en μ indica la posición de la capa en el *slab*: 1 (superficie), 2 (subsuperficie), 3 (medio) y 4 (base). Los momentos magnéticos calculados para las capas de Ni se destacan en negrita y cursiva.

Sistema	μ_1	μ_2	μ_3	μ_4
Ni <i>bulk</i>	<i>0.61</i>	---	---	---
Ni(111)	<i>0.56</i>	<i>0.63</i>	<i>0.63</i>	<i>0.56</i>
PdNi ₃ (111)	0.13	<i>0.78</i>	<i>0.69</i>	<i>0.62</i>
Pd ₂ Ni ₂ (111)	0.26	0.33	<i>0.82</i>	<i>0.72</i>
Pd ₃ Ni(111)	0.28	0.44	0.34	<i>0.86</i>
Pd(111)	0.00	0.00	0.00	-0.01
Pd <i>bulk</i>	0.00	---	---	---

Para las superficies puras de Pd(111) y Ni(111), se observan que los μ se mantienen constantes en un valor de cero para el Pd y de 0.56 $\mu\text{B/at}$ y 0.63 $\mu\text{B/at}$ para las capas

externas e internas de Ni, respectivamente. Se destaca que el dato experimental para el Ni *bulk* es equivalente a nuestro valor en el interior del *slab* [9].

En la superficie de PdNi₃(111) aparece un μ de 0.13 $\mu\text{B}/\text{at}$ en la primera capa de Pd y aumenta para el resto de las capas de Ni, con respecto a la superficie pura de Ni, obteniéndose un valor de 0.78 $\mu\text{B}/\text{at}$ para la capa que interactúa con la monocapa superficial de Pd. Para el sistema Pd₂Ni₂(111), los valores de μ aumentan aún más para las dos primeras capas de Pd y las dos restantes de Ni. Nuevamente, la capa de Ni en la interfase es la que adquiere el mayor valor de momento magnético. Por último, en el sistema Pd₃Ni(111) se encuentra el mayor valor de 0.44 $\mu\text{B}/\text{at}$ para la segunda capa de Pd, mientras que en la primera y en la tercera, se obtienen μ menores de 0.28 y 0.34 $\mu\text{B}/\text{at}$, respectivamente. La magnetización en la capa de Ni es de 0.86 $\mu\text{B}/\text{at}$.

Los elementos *4d* que normalmente no son magnéticos como el Rh y Pd, son isoelectrónicos con los elementos magnéticos *3d* como el Co y el Ni. Por lo tanto, es razonable esperar que estos elementos *4d* estén cerca de ser magnéticos, a pesar de que, por ejemplo el átomo libre de Pd es no magnético ($4d^{10}5s^0$). Ambos metales (Rh y Pd) presentan grandes susceptibilidades paramagnéticas, siendo la del Pd aproximadamente el doble que la del Rh. Además, impurezas de metales de transición *3d* conducen a un comportamiento ferromagnético tanto en Pd como en Rh lo que implica interesantes propiedades magnéticas [10]. La polarización de átomos no magnéticos como los de Pd, debido a la cercanía de elementos ferromagnéticos (Fe, Co, Ni), ya fue reportado experimentalmente para sistemas de Fe/Pd [11,12] y de Co/Pd [13,14]. La misma tendencia fue encontrada teóricamente en el sistema bimetalico de Pt/Ni(111) [15].

Otra manera de presentar los μ promedios por capa de las superficies es a través de un gráfico de barras mostrado en la **Figura 3.3**. Nuevamente se destaca el estado ferromagnético que adquieren los átomos de Pd cuando son depositados sobre Ni,

otorgándole a la superficie una magnetización diferente de acuerdo al apilamiento de capas de Pd y Ni que posea el sistema. Además, se observa cómo aumenta el μ del Ni en la interfase (valores más altos en las capas 2, 3 y 4). En los capítulos siguientes se relacionará este comportamiento con la quimisorción de las moléculas. Estos resultados fueron oportunamente publicados por nuestro grupo [16].

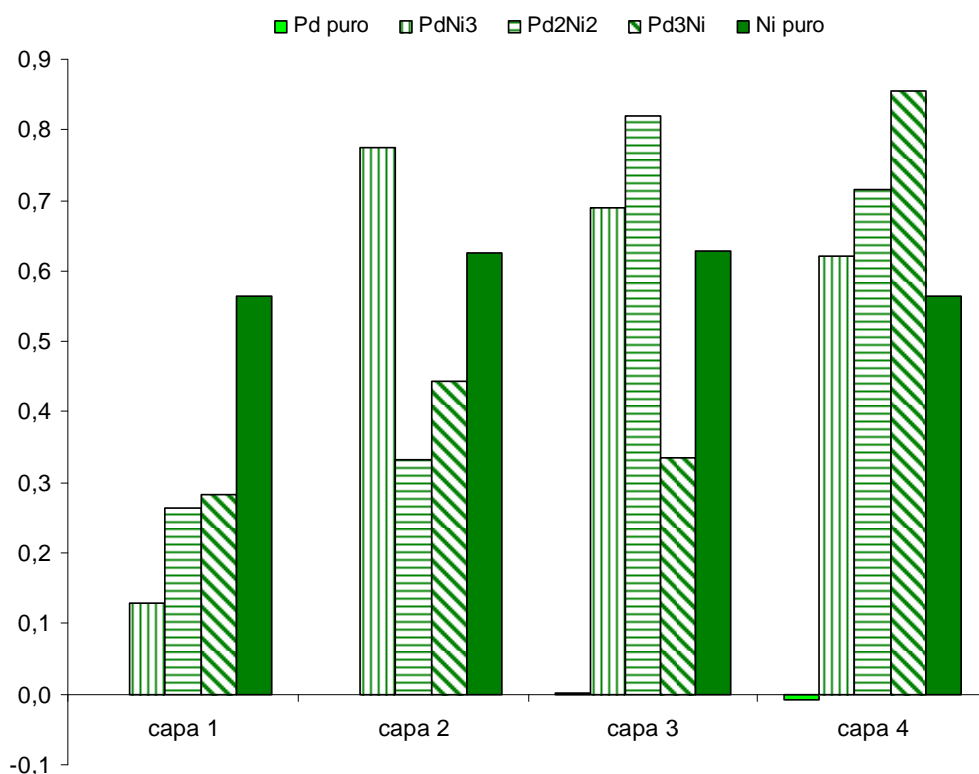


Figura 3.3 Momentos magnéticos promedio por capa calculados (en $\mu\text{B}/\text{átomo}$) para los sistemas $\text{Pd}_n\text{Ni}_m(111)$, donde n es el número de capas de Pd apiladas sobre m capas de Ni ($n = 0 - 4$, con $n + m = 4$).

En la **Figura 3.4** se muestran los valores de μ promedio por metal, en función del número de capas de Pd depositadas sobre la superficie de Ni(111). Luego del crecimiento pseudomórfico de una, dos y tres capas de Pd sobre un sustrato de Ni(111), formando un material multilaminar ordenado, el momento magnético de las capas de Ni va aumentando progresivamente comparado con el Ni puro, alcanzando un incremento del 44% con

respecto a la superficie pura de Ni(111). Sucede algo similar con las capas de Pd. Este comportamiento fue anteriormente demostrado tanto con estudios experimentales como teóricos de sistemas bimetálicos Pd-Ni [17, 18].

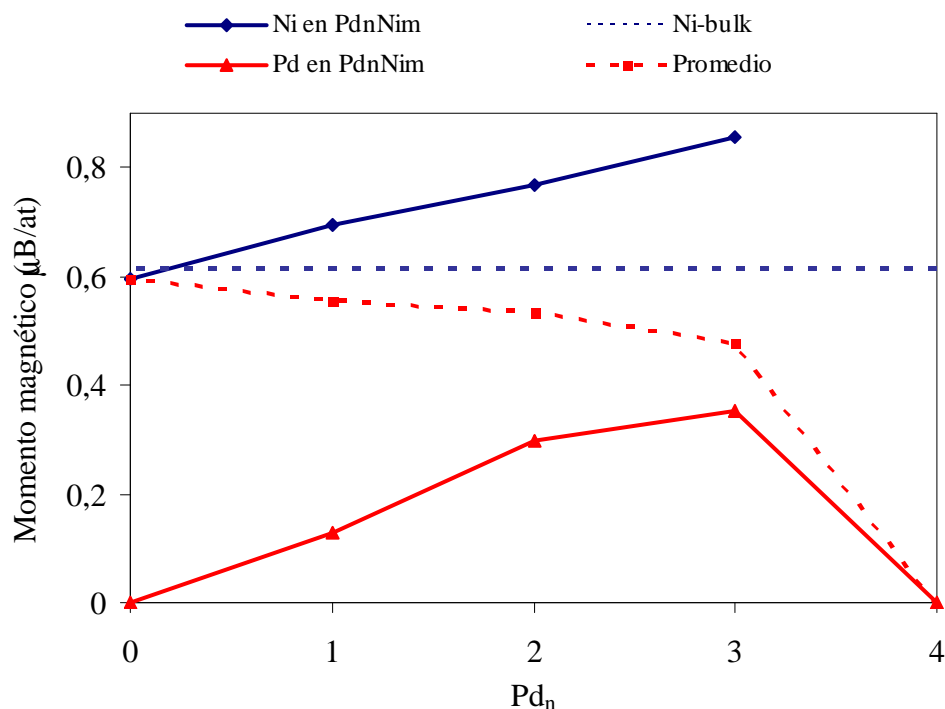


Figura 3.4 Momentos magnéticos promedios por metal calculados para las superficies de $\text{Pd}_n\text{Ni}_m(111)$, $n = 0-4$, con $n + m = 4$. Los valores de los μ para Ni y Pd están determinados como el promedio de los valores por átomo correspondientes a cada metal. El valor promedio es el μ total de la celda unidad. El μ del Ni *bulk* está representado por una línea horizontal.

Por otro lado, se observa que el Pd adquiere un momento magnético a partir de la deposición de la primera monocapa de Pd sobre la superficie de Ni(111), incrementando su valor al aumentar en número de capas de Pd. Sin embargo el valor del μ promedio de toda la celda, va disminuyendo a partir de la inclusión de una monocapa de Pd en la superficie. Un comportamiento similar fue reportado por Tang y col. [18] para el μ promedio experimental obtenido a temperatura ambiente para películas delgadas de una aleación de $\text{Ni}_x\text{Pd}_{1-x}$ ($0 < x < 1$). El μ de las muestras disminuye a medida que aumenta el contenido de

Pd desde $0.59 \mu\text{B}$ (para $x = 1.00$) a $0.32 \mu\text{B}$ (para $x = 0.38$). También, nuestros resultados están en buen acuerdo con los teóricos realizados por el mismo grupo, donde el comportamiento ferromagnético de aleaciones *bulk* $\text{Ni}_x\text{Pd}_{1-x}$ FCC es comparable al obtenido en los sistemas bimetálicos multicapas Pd-Ni(111) presentados en esta tesis.

3.2.3 Propiedades electrónicas

3.2.3.1 Función trabajo

En la **Tabla 3.3** se comparan los valores de la Φ , obtenidos mediante los cálculos SP, con resultados experimentales encontrados en la literatura tanto para los materiales *bulk* [19-20] como para las superficies puras de Pd(111) y Ni(111) [21-23]. En los sistemas *bulk*, existe un buen acuerdo entre los valores de la Φ obtenidos teórica y experimentalmente; se observa una diferencia levemente mayor para el Pd *bulk* siendo el valor obtenido un 5% más elevado que el experimental. Para la superficie pura de Ni(111) se obtiene un valor menor que los experimentales encontrados en la literatura, sin embargo, presenta un muy buen acuerdo con resultados teóricos publicados por otros autores (5.07 eV y 5.11 eV) [4]. Para la superficie pura de Pd(111), el valor obtenido es 0.12 eV menor que el experimental más grande encontrado [24]. Lai y col. [25] también obtuvieron un valor menor que el experimental (5.24 eV), aunque indican que es similar a otros resultados teóricos publicados previamente [26]. Por otro lado, Illas y col. [27] calcularon un valor teórico de 5.38 eV, en muy buen acuerdo con nuestro resultado.

En los casos de las superficies bimetálicas la Φ aumenta a medida que se depositan más capas de Pd. Para la superficie $\text{PdNi}_3(111)$ el valor de la Φ es levemente mayor que el correspondiente a la superficie pura de Ni(111). Por otro lado, el mayor incremento de la función trabajo se produce cuando aumenta el espesor hasta $n = m$, donde existe la misma proporción de capas de Pd que de Ni en el *slab*. Por último, la Φ disminuye en la superficie

de Pd₃Ni(111) con tendencia hacia el valor de la superficie pura Pd(111). Estos resultados indican que la extracción de un electrón desde el *bulk* hacia el exterior de la superficie, resulta más difícil cuando el Pd se deposita pseudomórficamente sobre una superficie de Ni(111).

Tabla 3.3 Valores de la función trabajo (Φ) y del Momento dipolar (en dirección Z) para los diferentes sistemas estudiados. También se reúnen los valores experimentales de la Φ disponibles en la literatura.

Sistema	Φ (eV)		Momento dipolar (Debye)
	Calculados	Experimentales	
<i>bulk</i> Ni	5.10	5.20 ^[19] 5.15 ^[20]	---
Ni(111)	5.13	5.25 ^[22] 5.35 ^[23]	0.003
PdNi ₃ (111)	5.17	---	0.016
Pd ₂ Ni ₂ (111)	5.43	---	0.142
Pd ₃ Ni(111)	5.37	---	0.134
Pd(111)	5.32	5.30 ^[21] 5.44 ^[22]	0.001
<i>bulk</i> Pd	5.32	5.12 ^[26]	---

También se analizaron los momentos dipolares en dirección z de los sistemas estudiados y son presentados en la **Tabla 3.3**. Cabe mencionar que estos valores corresponden a toda la celda y no a la interfase Pd-Ni. Se observa un cambio significativo en los sistemas Pd₂Ni₂ y Pd₃Ni por ser los de mayor aumento de la Φ . Este comportamiento se puede atribuir a los dipolos que se generan en la interfase Pd/Ni debido a la transferencia de carga a través de la misma. Similares resultados se han obtenido en distintos sistemas de Pt, Pd y Re depositados sobre HfO₂ [28]. Otros autores [29] también encontraron la variación de la función trabajo con la estructura del Ru depositado sobre el sustrato HfO₂. Esto fue

atribuido a los cambios en la estructura de la interfase, que afectan la naturaleza de los dipolos alterando el grado de transferencia de carga, y por ende la función trabajo.

3.2.3.2 Densidad de estados

En la **Figura 3.5 (a-e)** se muestran las curvas DOS (*spin-up* y *spin-down*) correspondientes al total de la banda $3d$ del Ni y de la banda $4d$ del Pd, tanto para las superficies puras de Ni(111) y Pd(111) como para las superficies bimetálicas de PdNi₃(111), Pd₂Ni₂(111) y Pd₃Ni(111). Si analizamos los perfiles de los sistemas puros, se observa que el Ni(111) exhibe un desbalance entre los estados de *spin-up* y *spin-down*, que es razón del magnetismo de este sistema (**Figura 3.5 (a)**), mientras que en el caso del Pd(111) no es observado (**Figura 3.5 (e)**).

En todos los casos de las superficies bimetálicas, las curvas DOS correspondientes a los átomos de Pd (**Figura 3.5 (b-d)**) muestran un ensanchamiento máximo de la banda de 1 eV, comparado con la superficie pura de Pd(111) (**Figura 3.5 (d)**). Este incremento de la banda de valencia se debe al mayor solapamiento entre los átomos de Pd causado por la disminución de la distancia interatómica Pd-Pd, producto de la deposición pseudomórfica de Pd sobre Ni(111). Por ejemplo, los anchos de las bandas d del Pd en Pd(111) y PdNi₃(111) son de aproximadamente 5 eV y de 6 eV, respectivamente. Este comportamiento se relaciona esencialmente con un efecto geométrico. El número de estados (*spin-up* y *spin-down*) en el nivel de Fermi (E_F) para los sistemas bimetálicos, es notablemente más bajo que en la superficie pura Pd(111) debido a la redistribución de los mismos en un rango mayor de energía.

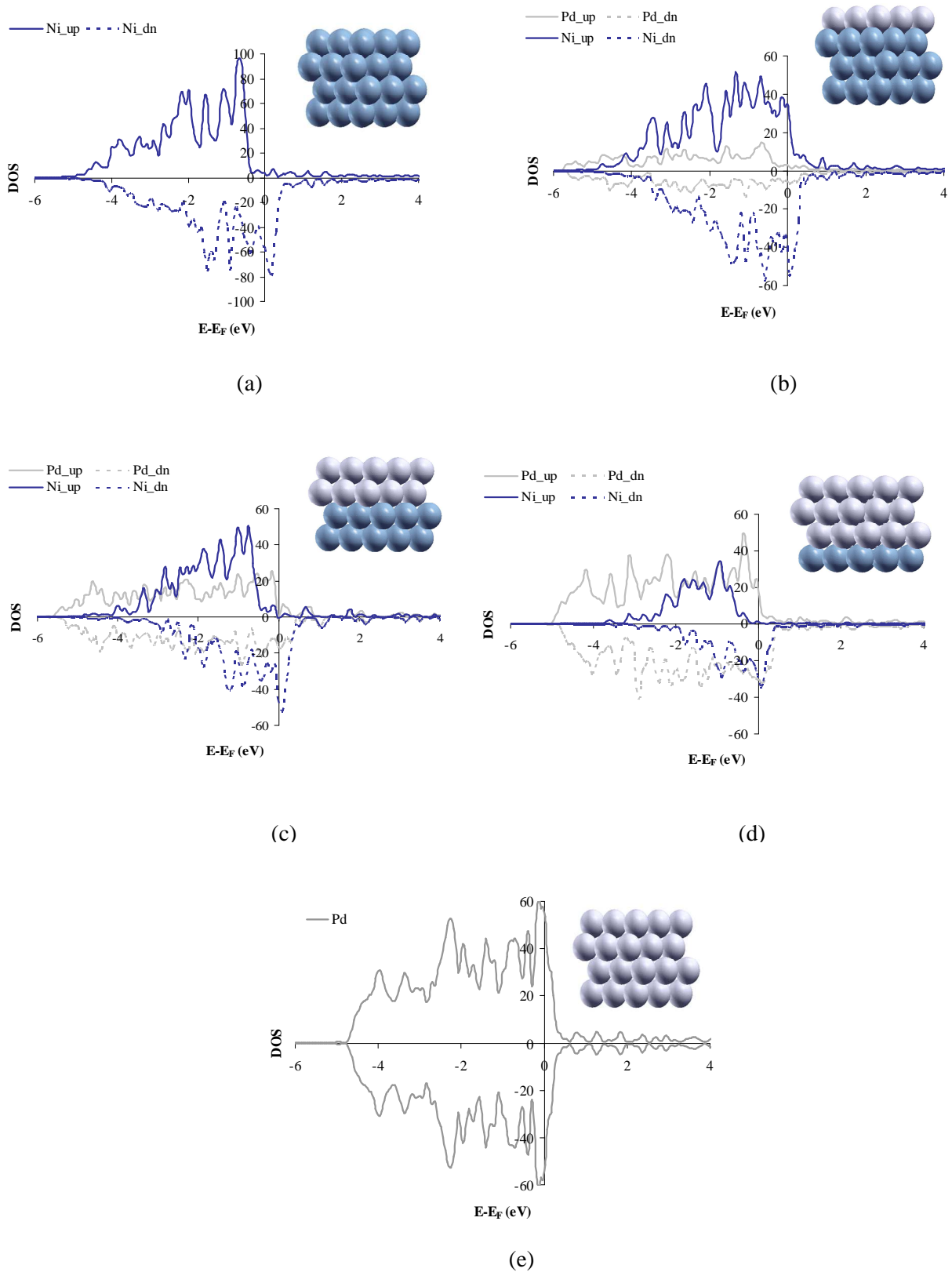


Figura 3.5 Densidad de estados (DOS) de la banda d obtenidas de cálculos SP para las superficies (a) Ni(111), (b) PdNi₃(111), (c) Pd₂Ni₂(111), (d) Pd₃Ni(111) y (e) Pd(111). En la leyenda (up) y (dn) significan *spin-up* y *spin-down*, respectivamente.

Además de los ensanchamientos de las bandas d mencionados, se obtuvieron desplazamientos de sus centros debido a las interacciones electrónicas Pd-sustrato hacia mayores valores de energía de enlace. Los valores de energías para los centros de las bandas d en los sistemas Pd_3Ni , Pd_2Ni_2 y PdNi_3 son -1.86, -2.02 y -2.18 eV, respectivamente, mientras que para Pd(111) es -1.57 eV. Estos cambios de energías sugieren que hay una transferencia de electrones desde el Pd hacia el sustrato Ni, mostrando una estabilización de los estados de Pd. Este comportamiento fue observado también en los sistemas bimetálicos Pt/Ni(111) y Pt/Co(0001) [30].

Al analizar las LDOS por capas de Pd (ver **Apéndice (A.4)**), se observan que los estados son más extendidos en la capa que interacciona directamente con el sustrato Ni; en cambio, la capa que representa a la superficie del *slab* está levemente más contraída y contiene mayor número de estados a nivel de Fermi, que serán los que interaccionarán con las moléculas a adsorber. También existe un leve desbalance entre los estados *up* y *down* indicando la magnetización adquirida por el Pd.

Conjuntamente con los resultados de Pd, en la **Figura 3.5 (b-d)** se muestran las densidades de estados *spin-up* y *spin-down* de los átomos de Ni, para explicar la dependencia de los momentos magnéticos del Ni con la composición de la superficie. Particularmente se señala que el desbalance más grande entre los estados *spin-up* y *spin-down* de los átomos de Ni presentes en la superficie Pd_3Ni está en buen acuerdo con el aumento del momento magnético del Ni en la interfase Pd-Ni.

Al evaluar los cambios de los estados para las capas de Ni en la interfase para los tres sistemas bimetálicos Pd-Ni (ver **Apéndice (A.4)**) se observa que el rango de energía donde aparecen se va estrechando a medida que el número de capas de Pd aumenta, con respecto al de Ni(111). Este comportamiento es debido al incremento del parámetro de celda que conlleva a una distancia Ni-Ni mayor.

Para estos sistemas, la distribución de estados ha sido alterada respecto de sus respectivos monometálicos, modificando el rango de energía en el que estos aparecen. Los efectos son tanto estructurales como químicos, debido a la interacción electrónica Pd-sustrato.

A partir de todos los resultados expuestos previamente, donde se caracterizaron cinco superficies, se seleccionaron las bimetalicas de PdNi₃(111) y Pd₃Ni(111) por presentar propiedades electrónicas y geométricas diferentes entre sí y también en relación a sus respectivas superficies monometálicas. Sobre ellas, se adsorbieron los reactivos, intermediarios y productos de la hidrogenación parcial del 13BD.

3.3 Molécula modelo

De acuerdo al objetivo de la presente tesis y al modelo adoptado para investigar la hidrogenación catalítica parcial de los ácidos grasos, se optimizó la molécula modelo: 1,3-butadieno (13BD). Esta molécula orgánica es un alqueno que tiene dos dobles enlaces y cuya fórmula desarrollada es CH₂=CH-CH=CH₂, donde C y H corresponden a los átomos de carbono e hidrógeno, respectivamente (**Figura 3.6**). Las características de este dieno son aplicables a moléculas que contengan más de dos dobles enlaces C=C.

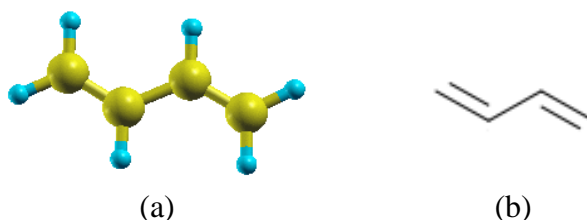


Figura 3.6 Molécula modelo: 1,3-butadieno (13BD). (a) Modelo de varillas y bolas. El color amarillo corresponde a los átomos de C y el color celeste a los átomos de H; (b) representación abreviada de la estructura molecular (fórmula del esqueleto).

Los dos dobles enlaces C=C de la molécula están separados por un simple enlace C-C, por esta razón se denominan dobles enlaces conjugados. Estos dobles enlaces interaccionan entre sí, dándole a la molécula una estabilidad adicional y un comportamiento químico interesante. Generalmente, se puede representar como un híbrido de resonancia entre tres estructuras, que se muestran en la **Figura 3.7**:

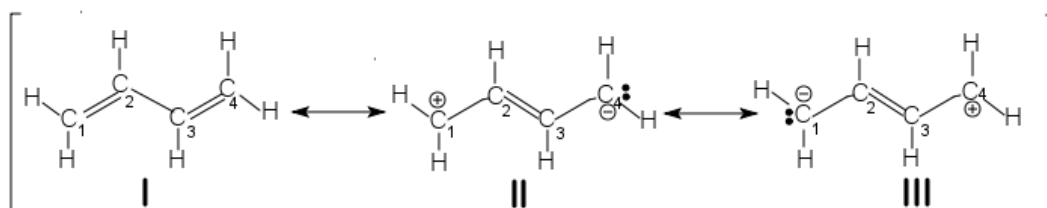


Figura 3.7 Híbrido de resonancia entre las tres estructuras del 1,3BD.

La estructura resonante más importante es la **I** por no presentar separación de cargas, debido a que todos los átomos de C tienen octetos completos y además porque es la que tiene mayor número de enlaces. Sin embargo, las estructuras **II** y **III**, aunque contribuyen en menor medida al híbrido de resonancia, ponen de manifiesto que entre los átomos C₂ y C₃ existe cierto carácter de doble enlace.

La densidad electrónica π de este dieno resulta de la interacción entre cuatro orbitales $2p$, situados en los átomos de C, que se solapan para producir un sistema de cuatro orbitales moleculares de tipo π : dos enlazantes (Φ_1 y Φ_2) y dos antienlazantes (Φ_3 y Φ_4) (ver **Figura 3.8**). En el estado de menor energía del butadieno los cuatro electrones que constituyen la densidad electrónica π se colocan en los dos orbitales moleculares de menor energía (Φ_1 y Φ_2), quedando sin ocupar los orbitales antienlazantes (Φ_3 y Φ_4). El orbital ocupado de mayor energía (*Highest Occupied Molecular Orbital* - HOMO) es el Φ_2 y el orbital vacío de menor energía (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital* - LUMO) es el Φ_3 .

El orbital Φ_2 es el que más se parece a la representación tradicional del 1,3-BD y corresponde a la forma resonante **I** de mayor contribución al híbrido de resonancia.

Tanto el método de la resonancia, como el de orbitales moleculares, generan una descripción del 1,3-BD que concuerda con una molécula conteniendo un par de dobles enlaces C=C. Sin embargo, también ponen de manifiesto que esta descripción no es del todo exacta. Con el método de los orbitales moleculares, en el orbital Φ_1 existe una conexión C₁-C₂-C₃-C₄, mientras que con el método de la resonancia esta conexión se puede observar en el carácter de doble enlace entre C₂-C₃ (estructuras resonantes **II** y **III**).

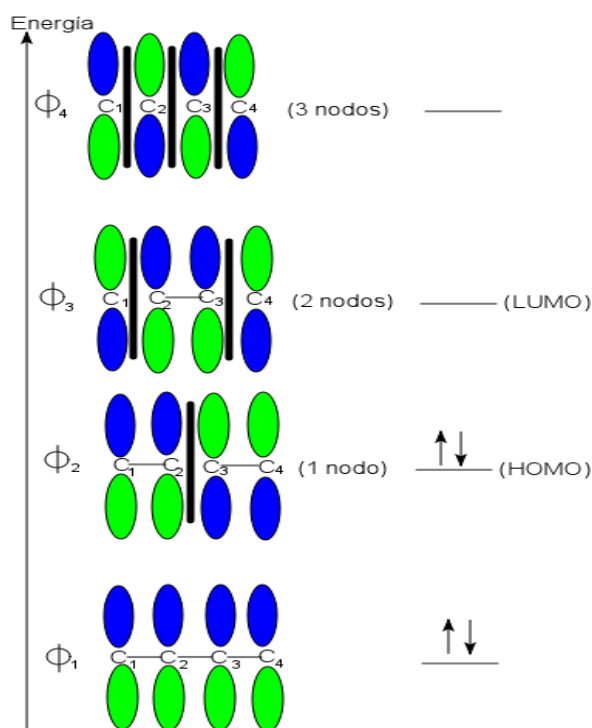


Figura 3.8 Sistema de orbitales moleculares π del 1,3-BD.

La presencia de un cierto carácter de doble enlace entre los átomos C₂ y C₃ puede ser un indicativo de la existencia de conjugación entre los dos dobles enlaces C=C y se manifiesta a través de la disminución de la longitud de este enlace con respecto a un enlace simple. Este acortamiento también puede asociarse al enlace σ sp^2 - sp^2 entre los átomos C₂ y

C₃. Un orbital híbrido sp^2 tiene más carácter s que un orbital híbrido sp^3 , entonces, los enlaces $\sigma_{sp^2-sp^2}$ son más cortos y más fuertes que los enlaces $\sigma_{sp^2-sp^3}$. Ambos efectos se reflejan en el acortamiento de este enlace a 1.45 Å, siendo más corto que un enlace simple C-C (1.53 Å), pero más largo que un enlace doble C=C (1.32 Å).

3.3.1 Moléculas libres

Dentro del estudio de la hidrogenación parcial de la molécula modelo es necesario analizar también los productos que son obtenidos mayoritariamente en la reacción química: el 1-buteno (1B), el *cis*-2-buteno (*cis*-2B) y el *trans*-2-buteno (*trans*-2B). Estos alquenos tienen un doble enlace y son isómeros entre sí, es decir que todos presentan la misma fórmula molecular, C₄H₈. El 1B tiene una cadena carbonada sin ramificar con un doble enlace entre C₁ y C₂ (**Figura 3.9 (a)**).

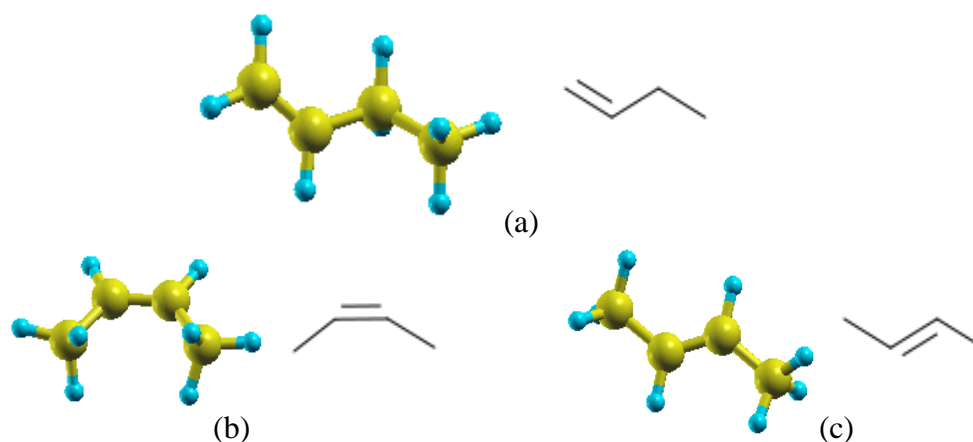


Figura 3.9 Moléculas libres: (a) 1-buteno, (b) *cis*-2-buteno y (c) *trans*-2-buteno.

El 2B es un isómero constitucional del 1B y tiene el doble enlace C=C entre los átomos C₂ y C₃. Su fórmula desarrollada es CH₃-CH=CH-CH₃ y presenta dos isómeros geométricos: el *cis* y *trans* (**Figura 3.9 (b) y (c)**). La diferencia entre ellos consiste en la posición relativa en la que se encuentran dispuestos los grupos metilos (CH₃) y los átomos

de H alrededor del doble enlace C=C. La existencia de dos isómeros diferentes para el 2B reside en que la rotación a lo largo del doble enlace C=C está restringida.

La optimización geométrica total de cada uno de los tres isómeros butenos en fase gaseosa se realizó en una celda unidad de dimensiones significativas ($20 \times 20 \times 20 \text{ \AA}^3$) para evitar las interacciones laterales entre las moléculas en la repetición periódica de la celda. Además, se optimizó la molécula de H₂ necesaria en el proceso de hidrogenación, utilizando una celda unidad de ($10 \times 10 \times 10 \text{ \AA}^3$). Los valores obtenidos para todas las moléculas gaseosas se resumen en la **Tabla 3.4** y están en buen acuerdo con los valores teóricos reportados en la literatura [31,32]. Las distancias C=C y C-C de la molécula 13BD son coincidentes con los datos experimentales [33]. Para la molécula de H₂, la distancia obtenida es similar a la experimental de 0.74 Å [34,35].

Tabla 3.4 Distancias de enlace de todas las moléculas libres, expresadas en Å (cálculos SP).

Molécula	C-C	C=C	C-H	H-H
13BD	1.45	1.34	1.09	---
1B	1.52	1.33	1.10	---
<i>cis</i> -2B	1.51	1.34	1.10	---
<i>trans</i> -2B	1.50	1.34	1.10	---
H ₂	---	---	---	0.75

También se calcularon las frecuencias vibracionales del 13BD en fase gaseosa (ver **Apéndice (A.5)**) y se encontró un buen acuerdo entre los valores experimentales y teóricos [36-38], que validan el modelo usado.

3.4 Adsorción en superficies

La hidrogenación es un tipo de reacción química que involucra la adición de hidrógeno a una molécula. La mayoría de las hidrogenaciones se producen en presencia de un catalizador, es decir que, la adsorción de los reactivos es condición necesaria (pero no suficiente) para asegurar la reacción sobre la superficie de un sólido. Para que esta reacción ocurra, la adsorción debe ser un proceso exotérmico.

La adsorción es el resultado de la atracción entre las moléculas (adsorbato) y la superficie del sólido (adsorbente o sustrato). Esta atracción es de tipo química y se la denomina quimisorción; implica la formación de enlaces químicos debida a la transferencia de electrones entre adsorbato y adsorbente.

Por consiguiente, en el marco de esta tesis se adsorbieron las moléculas 13BD, 1B, *cis*-2B y *trans*-2B sobre las superficies de interés y se evaluaron sus parámetros geométricos y energías de adsorción. El cálculo de dicha energía proporciona una medida directa de la fuerza de la interacción adsorbato-superficie. Además, permite estudiar la estabilidad relativa de los diferentes sitios de adsorción para un mismo adsorbato, como sería el caso del 13BD, u obtener las estabildades relativas de adsorción de diferentes moléculas sobre una misma superficie.

La *energía de adsorción* (E_{ads}) se obtiene mediante la fórmula:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{molécula/sup}} - E_{\text{molécula}} - E_{\text{sup}} \quad (3.1)$$

donde $E_{\text{molécula/sup}}$ es la energía del sistema molécula-superficie, $E_{\text{molécula}}$ es la energía de la molécula en estado gaseoso y E_{sup} es la energía de la superficie sin el adsorbato. Con esta definición, una energía E_{ads} negativa indica que es un proceso de quimisorción exotérmica y, por lo tanto, corresponde a una adsorción estable sobre la superficie.

En nuestro estudio, las moléculas fueron ubicadas sobre una superficie representada por una celda (3×3) obteniendo un cubrimiento de $1/9$ de la monocapa (0.11 MC), es decir, una molécula por cada nueve átomos de Pd de superficie expuesta. De esta manera, se evitan las interacciones entre moléculas adsorbidas debido a la periodicidad del método.

3.5 Reacción de hidrogenación

La reacción de hidrogenación parcial del 13BD se evaluó considerando el mecanismo propuesto por Horiuti-Polanyi [39,40]. En la **Figura 3.10** se muestra en forma detallada los posibles intermediarios.

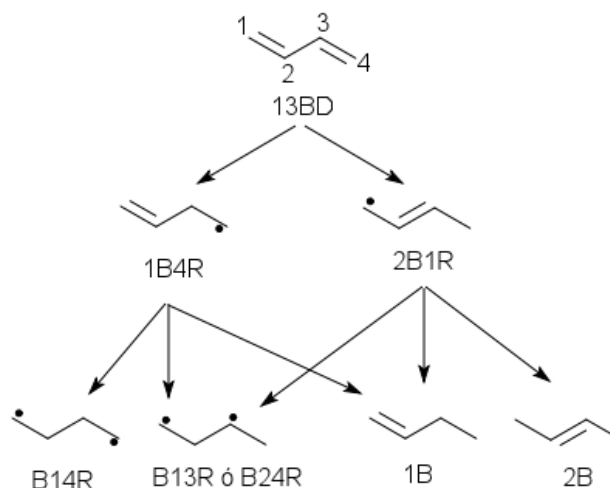


Figura 3.10 Hidrogenación catalítica vía el Mecanismo Horiuti-Polanyi.

Según este mecanismo la hidrogenación parcial del 13BD puede ocurrir siguiendo dos caminos: uno a través del intermediario 1-buten-4-ilo (1B4R) y el otro a través del intermediario 2-buten-1-ilo (2B1R), formados por la adición de un H al C_3 y C_4 , respectivamente. Para ambos radicales hay tres posibilidades de agregar el segundo átomo de H: en 1-buten-4-ilo (1B4R) la adición del H al C_1 produce el diradical butan-1,3-diilo (B13R) o butan-2,4-diilo (B24R), la adición al C_2 el diradical butan-1,4-diilo (B14R) y la adición al C_4 produce la especie 1-buteno. El radical 2-buten-1-ilo (2B1R) produce:

2-buteno, butan-1,3-diilo (B13R) y 1-buteno según se adicione el H al C₁, C₂ y C₃, respectivamente. Por simplicidad, la nomenclatura utilizada sigue las convenciones de IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) para los radicales en fase gaseosa. En la nomenclatura abreviada (entre paréntesis), el primer número indica la posición del doble enlace que permanece luego de la hidrogenación y el segundo número representa la ubicación del C que forma el radical.

3.5.1 Energía de reacción

Para evaluar los posibles caminos de reacción fue necesario calcular las energías a lo largo de todos los pasos de la reacción de hidrogenación parcial del 13BD. Para ello se definió una *energía de reacción* (E_{reac}) utilizando como referencia las energías del 13BD adsorbido ($E_{\text{C}_4\text{H}_6/\text{sup}}$) y de un átomo de H adsorbido ($E_{\text{H}/\text{sup}}$). Así la fórmula queda definida de la siguiente manera:

$$E_{\text{reac}} = E_{\text{C}_4\text{H}_x/\text{sup}} + (8 - x)E_{\text{H}/\text{sup}} + (x - 6)E_{\text{sup}} - E_{\text{C}_4\text{H}_6/\text{sup}} - 2E_{\text{H}/\text{sup}} \quad (3.2)$$

donde $E_{\text{C}_4\text{H}_x/\text{sup}}$ indica la energía de la especie C_4H_x adsorbida sobre la superficie, siendo $x = 6, 7, 8$ y E_{sup} es la energía de la superficie limpia. La especie C_4H_x puede corresponder tanto a la co-adsorción del 13BD e H, como a los intermediarios parcialmente hidrogenados o a la co-adsorción del intermediario e H. Al igual que para la E_{ads} de las moléculas libres, un valor negativo de la E_{reac} indica un proceso exotérmico.

Mediante el cálculo de estos valores de energía se realizaron los perfiles energéticos de la hidrogenación parcial del 13BD, que se presentarán en el **Capítulo 6**.

3.6 Conclusiones del capítulo

En este capítulo se estudiaron las propiedades estructurales, magnéticas y electrónicas tanto de las superficies puras de Pd(111) y Ni(111) como las bimetálicas Pd_nNi_m(111), donde n es el número de capas de Pd apiladas sobre m capas de Ni ($n = 0 - 4$, con $n + m = 4$).

A medida que se depositan más capas de Pd sobre Ni, la constante de red aumenta debido al mayor tamaño de los átomos de Pd respecto al de los átomos de Ni, requiriendo más espacio para ubicarse en la red. En todos los casos estudiados, los átomos de Pd adquieren un estado ferromagnético y los momentos magnéticos de los átomos de Ni en contacto con ellos se incrementan en $\sim 0.2 \mu\text{B}/\text{átomo}$.

La distancia interplanar entre las dos primeras capas atómicas aumenta alcanzando un valor máximo para Pd₂Ni₂ y luego disminuye a medida que el sistema se asemeja más a la superficie pura de Pd. Una situación análoga se presenta en el comportamiento de la función trabajo, alcanzando un valor máximo de 5.43 eV para la misma superficie bimetálica.

Las curvas DOS correspondientes a los átomos de Pd en todas las superficies bimetálicas estudiadas, muestran un ensanchamiento progresivo de la banda d llegando a un máximo de 1 eV, en comparación a la superficie pura de Pd(111). Este incremento de la banda de valencia se debe al mayor solapamiento entre los átomos de Pd causado por la menor distancia interatómica Pd-Pd al depositarse pseudomórficamente sobre Ni(111), correspondiendo a un efecto puramente geométrico. También se obtuvieron desplazamientos de los centros de las bandas d mencionadas hacia mayores valores de energía de enlace, debido a las interacciones electrónicas Pd-sustrato.

En las superficies bimetálicas, el desbalance observado entre los estados *spin-up* y *spin-down* de los átomos de Pd y de Ni está en buen acuerdo con los correspondientes

valores del momento magnético promedio del sistema.

3.7 Referencias bibliográficas

- [1] Y. Y. Sun, H. Xu, Y. P. Feng, A. C. H. Huan, A. T. S. Wee, *Surf.Sci.* 548 (2004) 309.
- [2] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, Vol. 1 John Wiley & Sons, New York, London, (1963).
- [3] J. James, D. K. Saldin, T. Zheng, W. T. Tysoe, D. S. Sholl, *Catalysis Today* 105 (2005) 74.
- [4] G. Kresse, J. Hafner, *Surf. Sci.* 459 (2000) 287.
- [5] A. Migani, F. Illas, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 11894.
- [6] P. A. P. Nascente, M. F. Carazzolle, A. de Siervo, S. S. Maluf, R. Landers, G. G. Kleiman, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 281 (2008) 3 y referencias incluidas en este trabajo.
- [7] P. Herman, B. Tardy, D. Simon, J. M. Guigner, B. Bigot, J. C. Bertolini, *Surf. Sci.* 307 (1994) 422.
- [8] M. Mavrikakis, B. Hammer, J. K. Nørskov, *Phys Rev Letters* 81 (1998) 2819.
- [9] C. Kittel, *Introducción a la física del estado sólido* (Reverté, Barcelona, 1995).
- [10] V. L. Moruzzi, P. M. Marcus, *Phys. Rev. B* 39 (1989) 471.
- [11] O. Rader, E. Vescovo, J. Redinger, S. Blügel, C. Carbone, W. Eberhardt, W. Gudat, *Phys. Rev. Lett.* 72 (1994) 2247.
- [12] X. F. Jin, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 11809.
- [13] V. O. Golub, R. Gontarz, G. N. Kakazei, N. A. Lesnik, *J. Magn. Magn. Mater.* 174 (1997) 95.
- [14] N. Speetzen, B. J. H. Stadler, E. Yuan, R. H. Victora, X. Qi, J. H. Judy, N. Supper, T. Pohkil, *J. Magn. Magn. Mat.* 287 (2005) 181.
- [15] M. A. Quiroga, G. F. Cabeza, N. J. Castellani, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2007) 355.
- [16] G. Gómez, G. F. Cabeza, P. G. Belelli, *J. Magn. Magn. Mater.* 321 (2009) 3478.
- [17] Y. S. Shi, M. F. Wang, D. Qian, G. S. Dong, X. F. Jin, Ding-Sheng Wang, *J. Magn. Magn. Mat.* 277 (2004) 71.
- [18] Z. B. Tang, C. S. Tian, L.F. Yin, G. S. Dong, X. F. Jin, *J. Magn. Magn. Mat.* 310 (2007) 1804.
- [19] J. Kolaczkiwicz, E. Bauer, *Surf. Sci.* 423 (1999) 292.

- [20] B. Ghosh, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 4908.
- [21] Ch. Oshima, A. Nagashima, *J. Phys. Condens. Matter* 9 (1997) 1.
- [22] S. Schuppler, N. Fischer, W. Steinmann, R. Schneider, E. Bertel, *Phys. Rev. B* 42 (1990) 9403.
- [23] H. B. Michaelson, *J. Appl. Phys.* 48 (1977) 4729.
- [24] R. Fischer, S. Schuppler, N. Fischer, Th. Fauster, W. Steinmann, *Phys. Rev. Lett.* 70 (1993) 654.
- [25] W. Lai, D. Xie, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 23904.
- [26] M. Todorova, K. Reuter, M. Scheffler, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 14477.
- [27] A. Migani, F. Illas, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 11894.
- [28] D. Gu, S. K. Dey, P. Majhi, *Appl. Phys. Lett.* 89 8 (2006) 2907.
- [29] A. B. Mukhopadhyay, J. Sanz, C. B. Musgrave, *J. Mat. Sci.* 45 (2010) 4924.
- [30] G. F. Cabeza, N. J. Castellani, P. Légaré, *J. Phys. Chem. Solids* 67 (2006) 690.
- [31] A. Valcárcel, A. Clotet, J.M. Ricart, F. Delbecq, P. Sautet, *Surf. Sci.* 549 (2004) 121.
- [32] G. R. De Maré, Y. N. Panchenko, J. Vander Auwera, *J. Phys. Chem. A* 101 (1997) 3998.
- [33] W. Caminati, G. Grassi, A. Bauder, *Chem. Phys. Lett.* 148 (1988) 13.
- [34] K. P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Structure and Molecular Spectra IV: Constants of Diatomic Molecules* (Van Nostrand-Reinhold, New York, 1979).
- [35] K. P. Huber, in: D.E. Gray (Ed.), *American Institute of Physics Handbook* (McGraw-Hill, New York, 1979).
- [36] P. Boopalachandran, N. C. Craig, J. Laane *J. Phys. Chem. A* 116 (2012) 271.
- [37] G. R. De Maré, Y. N. Panchenko, J. Vander Auwera, *J. Phys. Chem. A* 101 (1997) 3998.
- [38] K.W. Wiberg, R. E. Rosenberg, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 1509.
- [39] J. Horiuti, M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.* 30 (1934) 1164.
- [40] J. Horiuti, M. Polanyi, *J. Mol. Catal. A Chem.* 199 (2003) 185.

CAPÍTULO 4**Adsorción de moléculas sobre una monocapa de Pd sobre
Ni(111) - PdNi₃(111)****4.1 Adsorción del 1,3-butadieno (C₄H₆)****4.1.1 Propiedades estructurales**

La molécula de 1,3-butadieno (13BD) fue adsorbida sobre una de las caras de la superficie modelo PdNi₃(111) en diferentes sitios de adsorción: di- π -*cis*, di- π -*trans*, 1,2,3,4-tetra- σ , 1,2-di- σ -3,4- π y 1,4-di- σ -2,3- π (ver **Figura 4.1**). Estos sitios corresponden a los principales modos de adsorción reportados en la literatura para el dieno sobre una superficie de Pd(111) [1]. Las diferencias entre estos sitios de adsorción residen en el tipo de interacción de los átomos de Pd de la superficie con los de C pertenecientes al doble enlace: si los átomos de C se unen a un mismo Pd el enlace es tipo π y si cada C se une a un átomo de Pd distinto el enlace es tipo σ .

En todos los modos de adsorción, la cadena carbonada se adsorbe de manera paralela al sustrato y con sus dos dobles enlaces C=C interactuando con la superficie del metal. En las dos configuraciones de adsorción di- π la diferencia reside en la conformación de la molécula adsorbida (*cis* o *trans*). En el modo 1,2-di- σ -3,4- π , los dobles enlaces C=C interaccionan con la superficie de manera diferente; uno de ellos se une con dos átomos de Pd vecinos, mientras que el otro está enlazado a un único átomo de Pd. La adsorción del 13BD en el modo 1,4-di- σ -2,3- π es similar a la descrita anteriormente pero los átomos de C involucrados en los enlaces di- σ y π son otros. Finalmente, en el modo de adsorción 1,2,3,4-tetra- σ la molécula tiene una conformación *trans* e interactúa con la superficie del metal a través de cuatro enlaces σ .

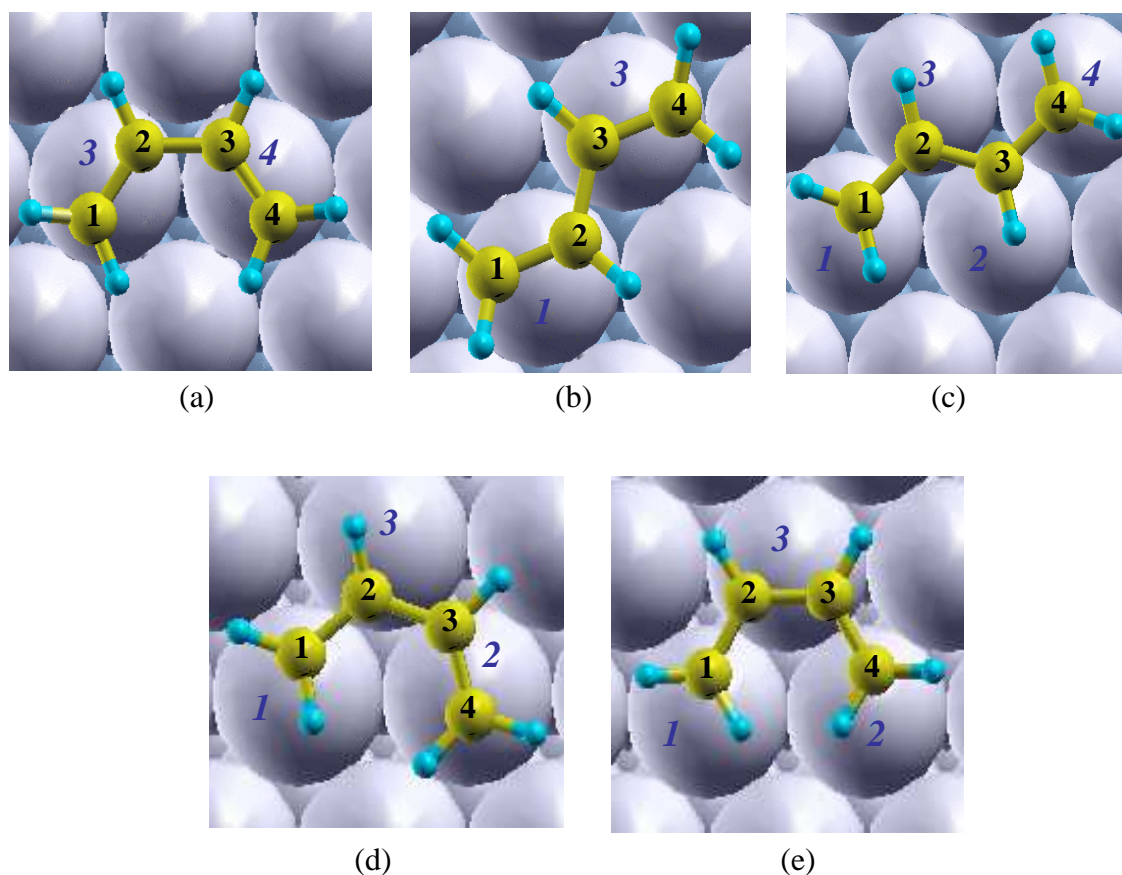


Figura 4.1 Los sitios de adsorción del 1,3-butadieno optimizado en la superficie PdNi₃(111): (a) di- π -*cis*, (b) di- π -*trans*, (c) 1,2,3,4-tetra- σ , (d) 1,2-di- σ -3,4- π y (e) 1,4-di- σ -2,3- π . En la figura se indica con números de color negro los átomos de C de la cadena hidrocarbonada, mientras que los átomos de Pd se indican con números de color azul y en cursiva.

En la **Tabla 4.1** se muestran los parámetros geométricos optimizados y las energías de adsorción del 13BD en las diferentes configuraciones de adsorción. Se realizaron cálculos NSP y SP para evaluar si el efecto magnético observado en las superficies bimetalicas Pd-Ni modifica la estabilidad relativa de los sitios de adsorción del 13BD.

Se observa un estiramiento de los dobles enlaces (C_1-C_2 y C_3-C_4) con respecto a la molécula en fase gaseosa (1.34 Å), mientras que en el simple enlace C_2-C_3 no hay cambios significativos (1.45 Å). Sólo en el caso del modo de adsorción 1,4-di- σ -2,3- π el simple enlace central C_2-C_3 se acorta, ganando un cierto carácter de doble enlace durante el

proceso de adsorción debido a la redistribución de los electrones π de la molécula. Los estiramientos de los dobles enlaces C=C suelen ser más pronunciados cuando se adsorben de modo di- σ . El ángulo formado por los átomos C-C-C no presentó grandes diferencias con respecto al valor obtenido en la molécula libre (124°). La geometría interna de la molécula no varía significativamente al cambiar el tipo de cálculo con el cual se llevó a cabo (NSP o SP).

Tabla 4.1 Parámetros geométricos más relevantes del 13BD adsorbido en los diferentes sitios sobre la superficie PdNi₃(111). Las distancias de enlace están expresadas en Å, los ángulos C-C-C en grados y las energías de adsorción (E_{ads}) en eV.

Modos de adsorción	E_{ads}	C ₁ -C ₂	C ₂ -C ₃	C ₃ -C ₄	Pd-C ₁	Pd-C ₂	Pd-C ₃	Pd-C ₄	$\angle(\text{C-C-C})$
<i>di-π-cis</i>									
NSP	-0.72	1.41	1.46	1.42	2.15	2.23	2.22	2.16	126
SP	-0.42	1.41	1.46	1.41	2.20	2.28	2.27	2.21	126
<i>di-π-trans</i>									
NSP	-0.66	1.40	1.45	1.40	2.21	2.24	2.20	2.27	123
SP	-0.44	1.40	1.45	1.40	2.21	2.23	2.22	2.24	123
<i>1,2,3,4-tetra-σ</i>									
NSP	-0.68	1.44	1.44	1.43	2.15	2.34	2.41	2.15	122
SP	-0.52	1.43	1.43	1.43	2.16	2.34	2.43	2.16	122
<i>1,2-di-σ-3,4-π</i>									
NSP	-0.57	1.44	1.44	1.41	2.14	2.25	2.39	2.19	121
SP	-0.38	1.44	1.45	1.41	2.17	2.27	2.42	2.22	121
<i>1,4-di-σ-2,3-π</i>									
NSP	-0.62	1.45	1.43	1.45	2.14	2.26	2.27	2.15	123
SP	-0.43	1.44	1.43	1.44	2.15	2.28	2.30	2.16	123

Por otro lado, las distancias Pd-C dependen de la geometría del sitio de adsorción y del tipo de enlace que forma la molécula con la superficie; siendo en general los enlaces σ más cortos que los π . En esta superficie los átomos de Pd están contraídos a una distancia Pd-Pd de 2.57 Å, que es mucho menor que la correspondiente a la superficie pura de Pd (2.81 Å). En esta situación, la molécula de 13BD debe enlazarse a átomos de Pd más juntos y esto modifica las distancias de enlace Pd-C, respecto de una superficie Pd(111)

[1]. En general, las distancias de enlace Pd-C son levemente más largas para esta molécula adsorbida sobre la superficie bimetálica PdNi₃(111) que sobre una monometálica de Pd(111).

Además, en la mayoría de los modos de adsorción estos enlaces son levemente más largos cuando se realizan cálculos SP. Este comportamiento puede estar asociado a la menor relajación superficial que sucede en el cálculo SP al adsorberse el 13BD. Por ejemplo, la distancia entre las capas 1 y 2 de la superficie aumenta hasta un 5% para la adsorción di- π -*cis*, en el cálculo NSP, mientras que la expansión es de 2.5% en un cálculo SP, respecto de la superficie limpia de PdNi₃(111). Estos resultados muestran una mayor interacción de la monocapa de Pd con el sustrato Ni cuando se tiene en cuenta la magnetización del sistema (cálculo SP).

En la primera columna de la **Tabla 4.1** se indican los valores de energía de adsorción para la molécula 13BD. Al analizar las energías de todas las estructuras evaluadas, se observa que el sitio de adsorción más estable cambia de acuerdo al tipo de cálculo realizado. A nivel NSP y SP, los modos de adsorción más estables son el di- π -*cis* y 1,2,3,4-tetra- σ , respectivamente. La diferencia de E_{ads} entre los dos primeros sitios de adsorción más estables es más importante en cálculos NSP que en cálculos SP. Los valores de las energías de adsorción del 13BD obtenidos para esta superficie son mucho menores que los correspondientes sobre una superficie monometálica de Pd(111) [1]. Como fue mencionado en el **Capítulo 3**, el menor parámetro de red produce una disminución en las energías de adsorción del 13BD, de acuerdo con lo observado por Nørskov y col. [2] cuando adsorbió O sobre superficies de Ru con diferentes parámetros de red.

Cabe destacar que si bien el modo de adsorción 1,2,3,4-tetra- σ es el más estable, los modos di- π -*trans*, 1,4-di- σ -2,3- π y di- π -*cis* son igualmente probables sobre esta superficie al presentar una diferencia energética de sólo 0.1 eV en el cálculo SP.

Mediante un estudio experimental realizado con NEXAFS (*Near Edge X ray Absorption Fine Structure*) [3] y un estudio teórico utilizando Hückel extendido [4] se aportaron evidencias de que la molécula de butadieno se adsorbe de modo di- π sobre una superficie pura de Pd(111). Otro aporte teórico, utilizando un modelo de *cluster* de Pd₇ embebidos en Ni(111) y empleando también el método de Hückel extendido, mostró que el modo de adsorción más estable es el di- π -cis (-0.65 eV) [5]. En este último caso, que podría asemejarse a nuestra superficie bimetálica PdNi₃(111), no se tuvo en cuenta la magnetización del sistema y es por ello que coincide con nuestros resultados obtenidos bajo la modalidad NSP.

4.1.2 Propiedades electrónicas

4.1.2.1 Función trabajo

Las variaciones de la función trabajo ($\Delta\Phi$) que ocurren después de la adsorción de la molécula de 13BD sobre la superficie de PdNi₃(111), con respecto a la superficie limpia se muestran en la **Tabla 4.2**. En todos los casos el 13BD cede carga a la superficie evidenciándose a través del valor negativo de la $\Delta\Phi$. Es sabido que cuando un doble enlace, como por ejemplo el C=C, interacciona con un metal se produce una transferencia de carga electrónica desde el orbital molecular σ del doble enlace hacia un orbital d vacío del metal, pero también existe una retro-donación desde un orbital d ocupado del metal hacia el orbital π^* vacío del doble enlace. Como resultado se obtiene un debilitamiento del doble enlace C=C, pero el enlace Pd-C se refuerza. La magnitud de las dos contribuciones en el enlace metal-molécula se refleja en el cambio de la función trabajo, que indica la transferencia de carga neta entre el adsorbato y el metal. Entonces, en las adsorciones del 13BD sólo podemos decir que existe un efecto dominante de donación de la molécula hacia el metal más que de retro-donación.

Tabla 4.2 Variaciones de la función trabajo ($\Delta\Phi$), expresada en eV, para los distintos modos de adsorción de la molécula 13BD sobre la superficie de PdNi₃(111). Se muestran los valores obtenidos a partir de cálculos NSP y SP.

Modos de adsorción	$\Delta\Phi$	
	NSP	SP
di- π - <i>cis</i>	-1.23	-1.31
di- π - <i>trans</i>	-1.27	-1.32
1,2,3,4-tetra- σ	-1.21	-1.27
1,2-di- σ -3,4 π	-1.19	-1.28
1,4-di- σ -2,3 π	-1.33	-1.23

Los valores de la $\Delta\Phi$ no presentan grandes cambios al variar el tipo de adsorción, ni tampoco al compararlos con los obtenidos al realizar cálculos NSP y SP. Esto indicaría que los cambios químicos generados por el butadieno en el sólido no son lo suficientemente sensibles para los distintos modos de adsorción. Otro sistema como el CO adsorbido sobre diferentes aleaciones de PdCu(110), mostraron que la determinación experimental de la $\Delta\Phi$ es muy sensible para evaluar cuantitativamente la composición de la superficie de las aleaciones [6]. En nuestro caso, la superficie contiene solamente átomos de Pd en la capa superior y su interacción con la molécula de 13BD no muestra un grado de sensibilidad hacia el modo de adsorción.

4.1.2.2 Momento dipolar

La variación de la función trabajo está directamente asociado al cambio del dipolo eléctrico en la superficie después de la adsorción de la molécula, sólo en dirección normal a la misma. Entonces, para complementar los resultados anteriores, se evaluaron las

contribuciones del momento dipolar en cada caso y las mismas son presentadas en la **Tabla 4.3**.

Tabla 4.3 Variaciones del momento dipolar ($\Delta\mu$), momento dipolar del 13BD distorsionado (μ_{13BD}) y momento dipolar debido a la transferencia de carga (μ_{transf}), expresadas en Debye, del 13BD adsorbido en los distintos modos en la superficie PdNi₃(111) obtenidos mediante cálculos NSP y SP.

Sitio de adsorción	$\Delta\mu$		μ_{13BD}		μ_{transf}	
	NSP	SP	NSP	SP	NSP	SP
di- π - <i>cis</i>	-1.71	-1.70	-0.71	-0.64	-1.00	-1.06
di- π - <i>trans</i>	-1.82	-1.71	-0.67	-0.58	-1.15	-1.13
1,2,3,4-tetra- σ	-1.68	-1.62	-0.99	-0.93	-0.69	-0.69
1,2-di- σ -3,4 π	-1.66	-1.63	-0.92	-0.85	-0.74	-0.78
1,4-di- σ -2,3 π	-1.97	-1.61	-1.05	-0.99	-0.92	-0.62

La variación del momento dipolar ($\Delta\mu$) es el resultado de dos contribuciones: una debido a la molécula 13BD sola (μ_{13BD}) y la otra al reordenamiento de carga después de la quimisorción (μ_{transf}) [7], que resulta de la formación de los enlaces químicos entre el adsorbato y la superficie. Teniendo en cuenta, que el cubrimiento se mantuvo fijo en 1/9 MC para todos los casos, el $\Delta\mu$ puede ser considerado una propiedad intensiva expresada por unidad de molécula adsorbida. Los valores del μ_{13BD} fueron calculados con la geometría de la molécula adsorbida en cada caso sin la presencia de la superficie metálica. Las distorsiones en la molécula generaron diferentes valores de μ_{13BD} dependientes del sitio de adsorción. Los valores de μ_{13BD} son bajos cuando las deformaciones son pequeñas, como ocurre en el sitio de adsorción di- π -*trans*, y los valores son grandes cuando las

distorsiones son mayores, como sucede en el sitio 1,4-di- σ -2,3 π . En particular, el μ_{13BD} de la molécula libre es nulo.

En la misma **Tabla 4.3** también se presentan las transferencias de carga (μ_{transf}) para cada sitio de adsorción. Estos valores se obtuvieron por diferencia entre la variación del momento dipolar total del sistema y el momento dipolar de la molécula 13BD adsorbida ($\mu_{\text{transf}} = \Delta\mu - \mu_{13BD}$). Los valores negativos nos indican que las adsorciones son gobernadas por fuertes efectos de donación desde la molécula hacia la superficie metálica, más que por efectos de retro-donación.

Los modos de adsorción di- π presentan los valores más altos de μ_{transf} , como se ha encontrado anteriormente con otros adsorbatos y otras superficies [8]. Los modos de adsorción del 13BD que poseen una geometría interna menos distorsionada son los sitios con mayores valores de μ_{transf} .

Mediante este análisis se pudo corroborar que los valores negativos observados en la función trabajo son consecuencia de los cambios que se producen en el dipolo eléctrico en la superficie luego de la adsorción. Como los $\Delta\mu$ no cambian significativamente entre los distintos tipos de adsorción, tampoco se obtuvo una variación en la $\Delta\Phi$. Además fue posible identificar las contribuciones al dipolo y que éstas sí dependen de las geometrías de adsorción del 13BD.

4.1.2.3 Densidad de estados

Se realizaron las curvas PDOS (cálculo SP) correspondientes a la interacción de un átomo de C de la molécula 13BD con un átomo de Pd de la superficie al adsorberse en el sitio más estable 1,2,3,4-tetra- σ . En particular para este modo de adsorción, cada átomo de C del 13BD se une a un átomo diferente de Pd con una geometría tal que sus orbitales p_z son los que interaccionan principalmente con los orbitales d_z^2 del Pd (**Figura 4.2 (a)**) y en

menor medida con los d_{yz} (**Figura 4.2 (b)**). La banda d_z^2 del Pd presenta un desplazamiento hacia valores más elevados de energía de enlace con respecto a la superficie limpia, además de observarse un gran desdoblamiento de los estados pertenecientes a los orbitales p_z del C. Por otro lado aparece un pico a -6.6 eV, que se debe a la interacción del orbital p_z del C con la banda d_{yz} del Pd, como puede visualizarse en la **Figura 4.2 (b)**. Esta banda no presenta un cambio tan significativo como el correspondiente a la banda d_z^2 , ya que sólo se observa una alteración leve en la distribución de los estados, pero manteniendo prácticamente igual el intervalo de energías en la cual aparece. Una característica interesante es la pérdida casi total del desbalance entre los estados *spin-up* y *spin-down* de la banda d_z^2 del Pd que estaba presente en la superficie limpia. Este comportamiento podría atribuirse a la disminución del momento magnético de los átomos de Pd que interactúan con el adsorbato, como se verá en la próxima sección.

Mediante los resultados de PDOS fue posible afirmar, para este modo de adsorción, que los átomos de C pertenecientes a los dobles enlaces C=C del 13BD interaccionan principalmente con la banda d_z^2 de los átomos de Pd de la superficie bimetalica. De un análisis equivalente fue posible distinguir el tipo de interacción predominante para cada modo de adsorción del 13BD. Tanto para el sitio di- π -*cis* como para el sitio di- π -*trans* el orbital p_z del C interacciona principalmente con la banda d_{yz} del Pd; en cambio para el 1,2-di- σ -3,4 π y para el 1,4-di- σ -2,3 π existen dos interacciones diferentes dependiendo de si el átomo de C del doble enlace se une al Pd mediante enlace σ o π . Cuando el enlace es σ la interacción preponderante del orbital p_z del C ocurre con la banda d_z^2 y cuando el enlace es π la mayor interacción es con la banda d_{yz} del Pd. Estos resultados no son mostrados en esta tesis.

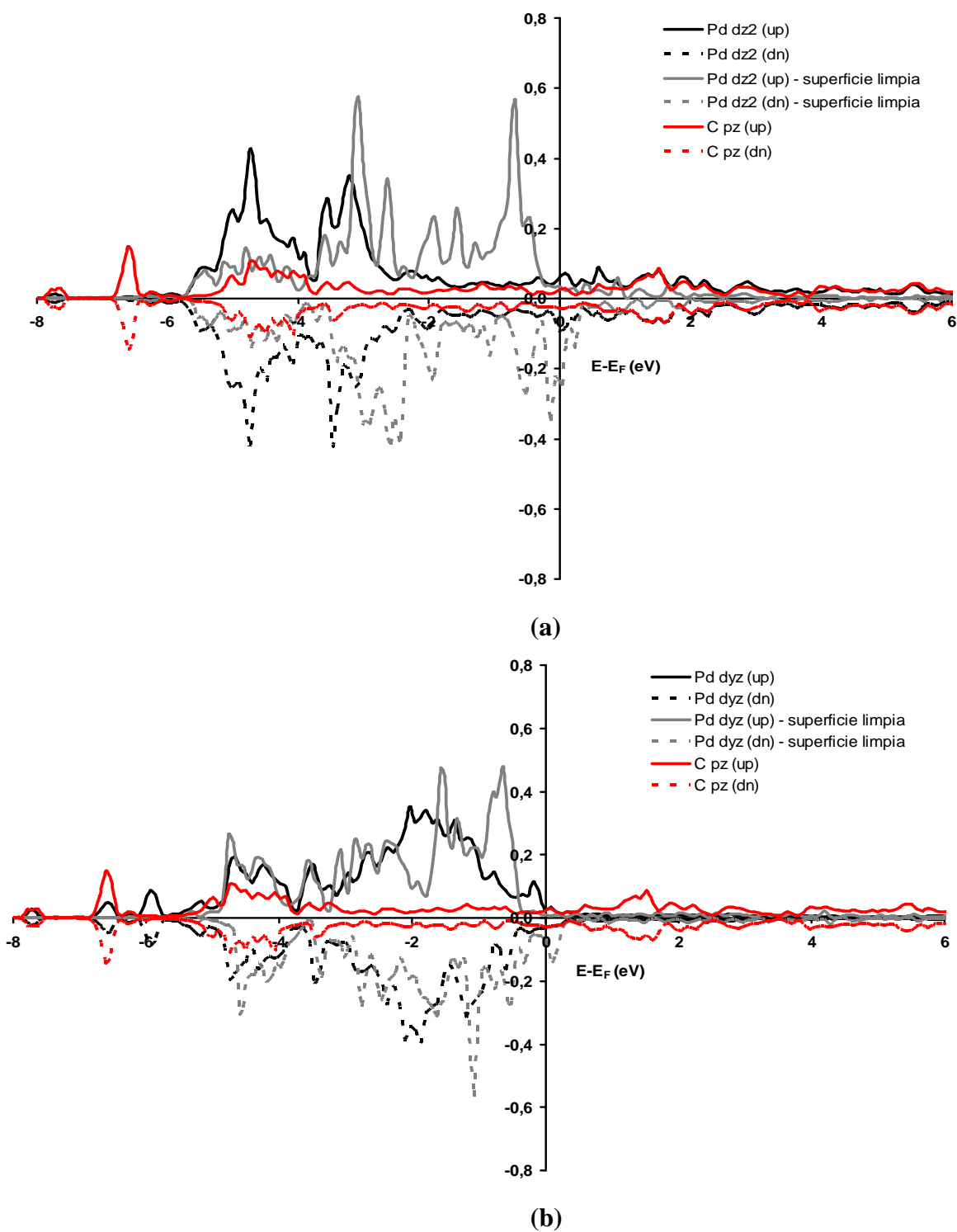


Figura 4.2 Curvas PDOS correspondientes a la interacción de un átomo de C del 13BD con un átomo de Pd de la superficie PdNi₃(111) adsorbido en el sitio 1,2,3,4-tetra- σ (SP). Se muestra el orbital p_z del C interactuando con (a) el orbital d_z^2 y (b) el orbital d_{yz} , ambos del Pd. En la leyenda: (up) y (dn) significan *spin-up* y *spin-down*, respectivamente.

4.1.3 Propiedades magnéticas

En la **Tabla 4.4**, se resumen los momentos magnéticos (μ) de los átomos de Pd en la superficie PdNi₃ que interactúan con los átomos de C del 13BD. En todos los casos los átomos de C no presentan μ . En cambio, los μ de los átomos de Pd que forman enlace con los átomos de C (valores resaltados en negritas) son los que sufren las mayores variaciones, en comparación con los átomos de Pd vecinos (valores sin resaltar). Éstos al recibir densidad de carga electrónica por parte del adsorbato disminuyen su momento magnético.

Tabla 4.4 Momentos magnéticos ($\mu_B/\text{átomo}$) de los átomos de Pd que interaccionan con la molécula de 13BD al adsorberse sobre los distintos sitios de la superficie PdNi₃(111) obtenidos con cálculos SP. Los valores de μ correspondientes a los átomos al de Pd que interactúan directamente con los átomos de C están resaltados en negrita.

Átomos	di- π -cis	di- π -trans	1,2,3,4-tetra- σ	1,2-di- σ -3,4 π	1,4-di- σ -2,3 π
PdNi₃(0.13)^a					
Pd ₁	0.09	0.04	0.03	0.05	0.04
Pd ₂	0.09	0.09	0.05	0.06	0.04
Pd ₃	0.05	0.04	0.04	0.05	0.04
Pd ₄	0.05	0.09	0.03	0.10	0.10

^a μ para la superficie limpia se muestra entre paréntesis.

La comparación de nuestros resultados con los reportados en la literatura resulta escasa, ya que los cálculos obtenidos por otros autores en sistemas análogos no tienen en cuenta la magnetización de los átomos de Ni, es decir que los cálculos son spin no polarizado (NSP) [9]. Sin embargo, una tendencia similar a la obtenida en nuestros resultados fue observada en un análisis teórico de la adsorción de CO sobre una superficie de Ni(110) [10], donde la pérdida de magnetización también es mayoritaria en aquellos

átomos de Ni directamente unidos a la molécula. Por otro lado, resultados experimentales también han mostrado una disminución de los μ del Ni cuando el CO e H son adsorbidos sobre pequeños *clusters* de Ni [11].

En la **Figura 4.3** se ilustra claramente este comportamiento donde los valores de los μ de los átomos de Pd que interactúan con la molécula de 13BD disminuyen en mayor medida respecto de toda la primera capa de átomos de Pd, y a su vez decrecen acompañando el aumento en la estabilización del sitio de adsorción. Se observa que el descenso del μ de la monocapa de Pd es mayor para el modo de adsorción 1,2,3,4-tetra- σ debido a que es el sitio que mayor relación de Pd interactuantes presenta (4 átomos de los 9 átomos superficiales), además de que éstos son los que tuvieron mayor merma en sus μ . Esta relación disminuye para el resto de los modos de adsorción (2/9 y 3/9 para los modos de adsorción di- π y 1,2-di- σ -3,4 π y para el 1,4-di- σ -2,3 π , respectivamente). Por otro lado, el modo de adsorción 1,2,3,4-tetra- σ es el que presenta la mayor estabilidad con valores de μ más bajos. Este hecho podría estar relacionado con una mejor redistribución electrónica luego de la quimisorción del 13BD sobre la superficie.

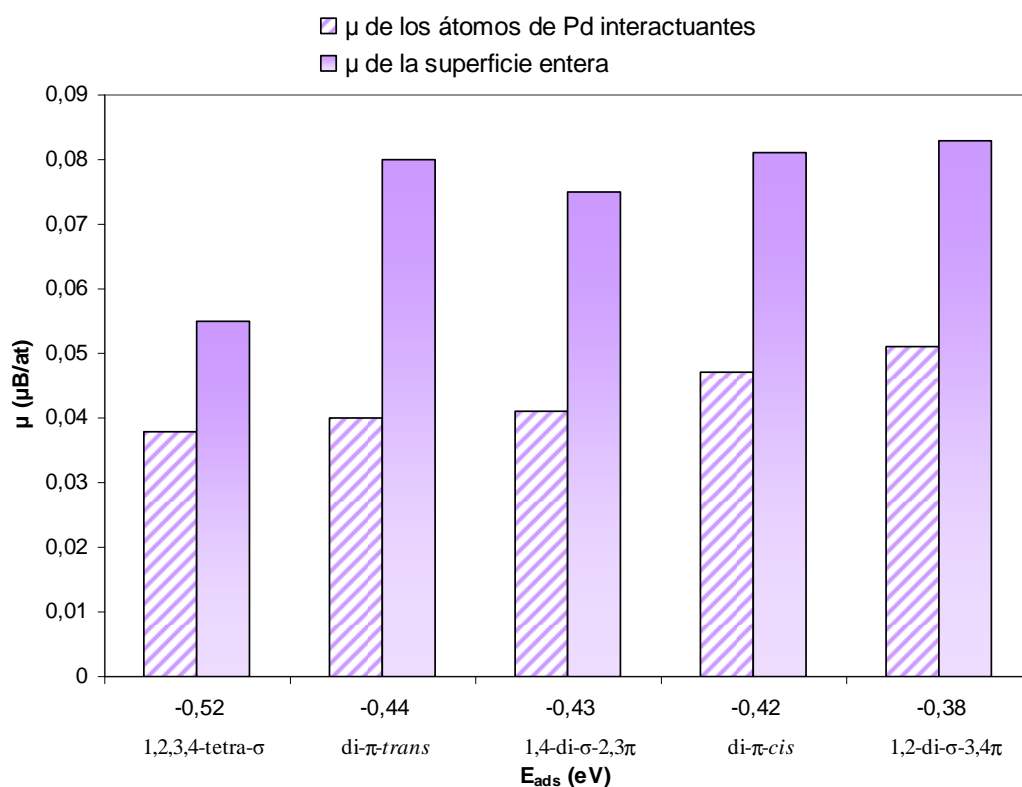


Figura 4.3 Momentos magnéticos promedio (μ) de los átomos de Pd en la superficie PdNi₃(111) que interactúan con el 13BD en función de las energías de adsorción (E_{ads}). Se muestran también los μ de toda la primera capa de Pd.

4.2 Adsorción de butenos (C₄H₈)

Se realizaron las adsorciones de los alquenos 1B y *cis/trans*-2B por ser los productos de la hidrogenación parcial del 13BD (**Figura 4.4**). Estos isómeros fueron adsorbidos en los modos di- σ y π [1]. En las **Tablas 4.5** y **4.6** se presentan las distancias de enlace de cada molécula y las correspondientes energías cuando se adsorben en los modos di- σ y π , respectivamente. Los dobles enlaces C=C se elongan 0.1 Å al adsorberse en el modo di- σ y 0.05 Å en el modo π , en comparación con las respectivas moléculas libres (1.34 Å). En todos los casos, el doble enlace C=C se mantiene paralelo a la superficie, mientras que los grupos alquilos se acomodan alejándose de la misma [1,8,12].

De esta manera los isómeros *cis/trans*-2B pierden la planaridad de sus moléculas libres y esto queda expresado a través del valor del ángulo diedro. El cambio más significativo ocurre cuando los isómeros se adsorben en el modo di- σ , con un ángulo menor respecto de los 180° correspondientes a la molécula plana. En general, la adsorción de los isómeros en el modo π implica una menor deformación de los mismos debido a la mayor distancia con la superficie. La geometría interna de los isómeros es similar para ambos tipos de cálculos presentados (NSP y SP).

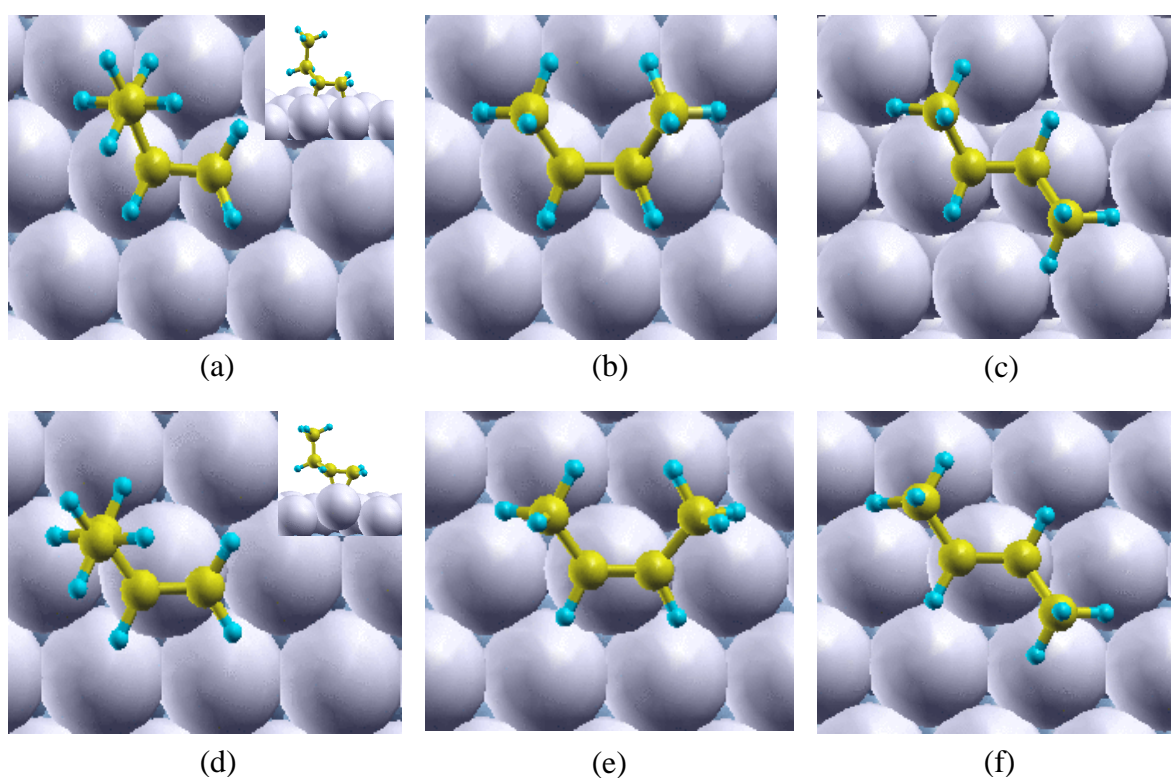


Figura 4.4 Los modos de adsorción del 1B y *cis/trans*-2B sobre la superficie metálica PdNi₃(111).

Las figuras (a) - (c) corresponden al modo de adsorción di- σ y (d) - (f) al modo de adsorción π .

Tabla 4.5 Parámetros geométricos más relevantes de los butenos adsorbidos en el modo di- σ sobre la superficie PdNi₃(111). Las distancias de enlace están expresadas en Å, los ángulos diedros C-C-C-H en grados y las energías de adsorción (E_{ads}) en eV.

Adsorbato	E_{ads}	C ₁ -C ₂	C ₂ -C ₃	C ₃ -C ₄	C-C-C-H	Pd-C ₁ [#]	Pd-C ₂ [#]	Pd-C ₃ [#]	Pd-C ₄ [#]
1B									
NSP	-0.46	1.44	1.52	1.55	134.1	2.15	2.13	[3.04]	[4.44]
SP	-0.33	1.44	1.52	1.54	135.4	2.16	2.14	[3.05]	[4.45]
<i>cis</i> -2B									
NSP	-0.35	1.51	1.45	1.52	141.5	[2.98]	2.17	2.16	[2.98]
SP	-0.25	1.51	1.45	1.51	141.6	[2.99]	2.18	2.19	[2.99]
<i>trans</i> -2B									
NSP	-0.32	1.52	1.46	1.51	124.5	[2.89]	2.13	2.14	[2.94]
SP	-0.16	1.52	1.45	1.52	124.5	[2.91]	2.16	2.16	[2.94]

Los números entre corchetes indican distancias entre dos átomos que no están enlazados directamente.

Tabla 4.6 Parámetros geométricos más relevantes de los butenos adsorbidos en el modo π sobre la superficie PdNi₃(111). Las distancias de enlace están expresadas en Å, los ángulos diedros C-C-C-H en grados y las energías de adsorción (E_{ads}) en eV.

Adsorbato	E_{ads}	C ₁ -C ₂	C ₂ -C ₃	C ₃ -C ₄	C-C-C-H	Pd-C ₁ [#]	Pd-C ₂ [#]	Pd-C ₃ [#]	Pd-C ₄ [#]
1B									
NSP	-0.45	1.40	1.51	1.54	156.0	2.20	2.21	[3.10]	[4.50]
SP	-0.40	1.40	1.51	1.54	157.0	2.22	2.21	[3.12]	[4.53]
<i>cis</i> -2B									
NSP	-0.47	1.50	1.40	1.50	160.0	[3.18]	2.22	2.22	[3.19]
SP	-0.38	1.50	1.40	1.50	160.8	[3.18]	2.24	2.25	[3.20]
<i>trans</i> -2B									
NSP	-0.41	1.51	1.41	1.51	147.3	[3.11]	2.20	2.20	[3.14]
SP	-0.22	1.50	1.40	1.51	145.2	[3.14]	2.22	2.23	[3.16]

Los números entre corchetes indican distancias entre dos átomos que no están enlazados directamente.

Para la adsorción di- σ la estabilidad sigue el orden 1B > *cis*-2B > *trans*-2B, manteniendo una diferencia de 0.08 eV entre ellos cuando el cálculo es SP. Cuando los

isómeros se adsorben en el modo π sus estabilidades son prácticamente equivalentes para el cálculo NSP, mientras que se observa una desestabilización importante para el *trans*-2B si el cálculo es SP.

En general, se obtuvo una estabilidad mayor de los butenos al adsorberse en el sitio π , algo que no es usual encontrar en otras superficie metálicas estudiadas para diferentes adsorbatos conteniendo dobles enlaces C=C. Por ejemplo, etileno adsorbido en diferentes superficies metálicas (Pd, Pt, Pd-Ni) con diferentes planos expuestos (111, 110, 100) siempre presenta mejor estabilidad sobre el sitio di- σ que sobre el sitio π [1,10,13-15]. El hecho que se invierta el modo de adsorción de los butenos sobre la superficie de PdNi₃(111) podría atribuirse a la contracción que sufren los Pd depositados sobre Ni.

Además, los butenos son menos estables sobre esta superficie bimetálica que el modo más inestable del 13BD. Es importante destacar que esta estabilidad relativa entre butenos y el 13BD es muy dependiente del cubrimiento en la superficie catalítica y se invierte al aumentar el cubrimiento [1]. Los catalizadores de Pd tienen una alta selectividad hacia los butenos y baja selectividad para la formación de butanos. Este comportamiento ha sido atribuido a la adsorción preferencial del dieno en comparación con los butenos [16]. La relación entre los isómeros *cis/trans* del 2B es también sensible a los sitios activos del catalizador [17].

4.3 Adsorción de los intermediarios de la hidrogenación

4.3.1 Especies radicales C₄H_x (x = 7-8)

Un paso previo al estudio de la reacción de hidrogenación parcial del 13BD es la adsorción de los intermediarios según el mecanismo de Horiuti-Polanyi explicado en la **sección 3.5 del Capítulo 3**. En este mecanismo la primera hidrogenación implica la formación inicial de dos radicales diferentes C₄H₇. Si la adición del H es en los átomos de

C centrales (C_2 ó C_3) se produce el radical 1-buten-4-ilo $CH_2=CHCH_2CH_2\cdot$ (1B4R), y si la adición es en los átomos de C terminales (C_1 ó C_4) se obtiene el radical 2-buten-1-ilo $CH_2\cdot CH=CHCH_3$ (2B1R).

Para cada intermediario (1B4R y 2B1R) hay tres posibilidades de añadir un segundo H (ver **Figura 3.10** en **sección 3.5** del **Capítulo 3**). Desde el 1-buten-4-ilo se producen los di-radicales butan-2,4-diilo $CH_3CH\cdot CH_2CH_2\cdot$ (B24R) y di-radical butan-1,4-diilo $CH_2\cdot CH_2CH_2CH_2\cdot$ (B14R) y la especie 1B. Partiendo del radical 2-buten-1-ilo se obtienen las especie 2B y 1B y el di-radical butan-1,3-diilo $CH_2\cdot CH_2CH\cdot CH_3$ (B13R). A pesar de obtener a través de dos caminos diferentes las especies B24R y B13R, éstas son estrictamente equivalentes. Por consiguiente, se nombrarán B13R de acuerdo con la nomenclatura IUPAC. Ambos di-radicales son también llamados metalociclos. Este tipo de adsorción es común en los dihaloalcanos, de fórmula general $CH_2X(CH_2)_nCH_2X$, (donde $n = 1,2$ y $X =$ halógeno) que se adsorben disociativamente en ultravacío [18-20].

La **Figura 4.5** muestra los modos de adsorción más estables del 1B4R, 2B1R, B13R y B14R, que también pueden ser caracterizados teniendo en cuenta el tipo de enlace que forma con la superficie metálica, estos son: 1,2,4-tri- σ ; 1- σ -2,3- π ; 1,3-di- σ y 1,4-di- σ , respectivamente.

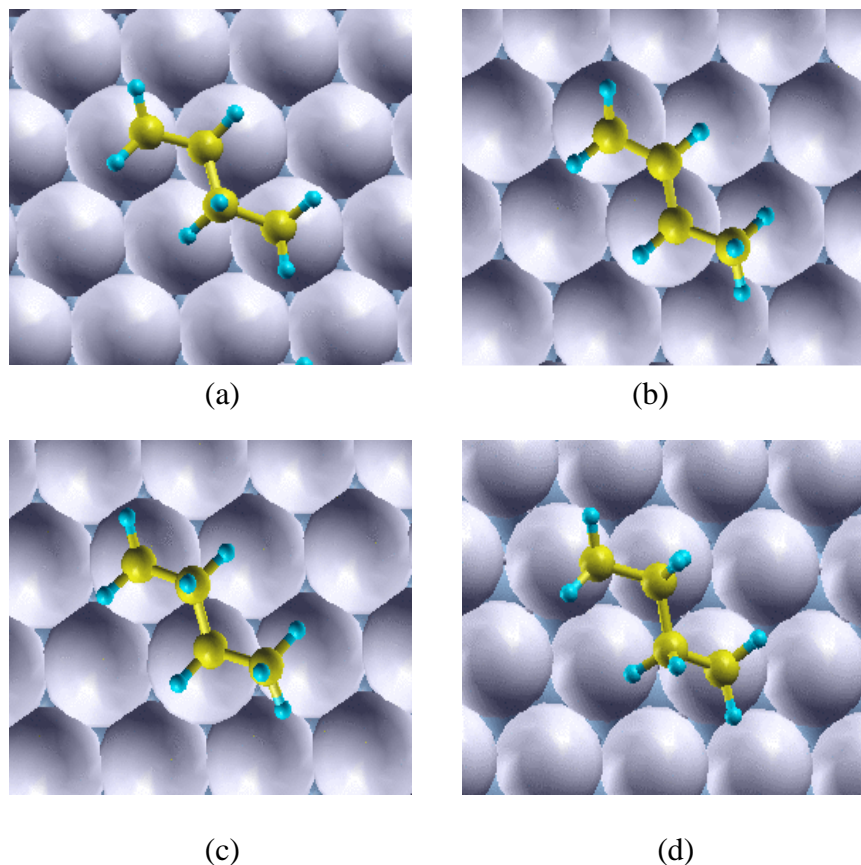


Figura 4.5 Modos de adsorción del (a) 1-buten-4-ilo (1B4R), (b) 2-buten-1-ilo (2B1R), (c) butan-1,3-diilo (B13R) y (d) butan-1,4-diilo (B14R) sobre la superficie PdNi₃(111).

Las distancias de enlace optimizadas más importantes se muestran en la **Tabla 4.7**. Al analizar las geometrías de adsorción de las especies mono-radicales se observan que siguen las mismas tendencias que las obtenidas para el 13BD y los butenos, donde los dobles enlaces C=C que interactúan directamente con la superficie metálica presentan valores mayores que el correspondiente a un doble enlace C=C de una molécula libre. En este sentido, el enlace C₁-C₂ del intermediario 1B4R es de 1.43 Å. En el caso del intermediario 2B1R, el enlace C₁-C₂, que correspondería a un enlace simple C-C, es más corto al igual que el enlace C₂-C₃, lo que indica un cierto carácter alílico en su modo de adsorción. Este carácter alílico de la estructura de adsorción podría ser responsable de la estabilización adicional observada para este radical. En esta especie también se obtiene

una distancia de enlace Pd-C₂ bastante larga (2.58 Å), posiblemente debido al acomodamiento de la molécula sobre la superficie. Si comparamos la geometría de adsorción del radical 2B1R sobre la superficie PdNi₃(111) respecto de las encontradas en literatura sobre Pd(111) y Pt(111) [21], se puede apreciar que cuanto menor es el parámetro de red de la superficie sobre la cual se adsorbe, menor es la diferencia entre los enlaces C₁-C₂ y C₂-C₃, lo que nos estaría indicando que tiene mayor carácter alílico.

Tabla 4.7 Distancias de enlace más relevantes, expresadas en Å, y energías de reacción (E_{reac}), expresadas en eV, de las especies C₄H_x (x = 7-8) adsorbidas sobre la superficie PdNi₃(111), obtenidas mediante cálculos NSP y SP.

Radicales	E_{reac}	C ₁ -C ₂	C ₂ -C ₃	C ₃ -C ₄	Pd-C ₁ [#]	Pd-C ₂ [#]	Pd-C ₃ [#]	Pd-C ₄ [#]
1B4R								
NSP	0.12	1.44	1.52	1.52	2.16	2.18	[3.17]	2.08
SP	0.08	1.43	1.52	1.52	2.17	2.21	[3.17]	2.08
2B1R								
NSP	-0.30	1.42	1.43	1.51	2.12	2.58	2.16	[3.37]
SP	-0.31	1.43	1.42	1.51	2.14	2.58	2.20	[3.22]
B13R								
NSP	0.01	1.51	1.52	1.51	2.08	[3.36]	2.09	[3.24]
SP	-0.10	1.51	1.52	1.51	2.08	[3.38]	2.09	[3.29]
B14R								
NSP	0.16	1.52	1.53	1.52	2.08	[3.11]	[3.17]	2.08
SP	0.08	1.52	1.54	1.52	2.08	[3.09]	[3.15]	2.08

Los números entre corchetes indican distancias entre dos átomos que no están enlazados directamente.

Todas las distancias C-C de las especies di-radicales están dentro del rango 1.51-1.54 Å, indicando que los cuatro átomos de C tienen hibridación sp³. Como se puede observar para todos los radicales evaluados, no se obtienen diferencias significativas en las distancias Pd-C y C-C al realizar la optimización geométrica con ambos tipos de cálculo (NSP/SP).

Con el fin de comparar las estabildades de adsorción de estos radicales (que no existen en fase gaseosa) se calcularon las energías de reacción (E_{reac}) utilizando como referencia las energías del 13BD y del H adsorbidos de manera independiente sobre la superficie. Así, la **ecuación 3.2**, presentada en el **Capítulo 3**, queda resumida a la **ecuación 4.1** y a la **ecuación 4.2** si el número de átomos de H (x) es 7 y 8, respectivamente.

$$\text{si } x = 7 \quad E_{\text{reac}} = (E_{\text{C}_4\text{H}_7/\text{sup}} + E_{\text{sup}}) - (E_{\text{C}_4\text{H}_6/\text{sup}} + E_{\text{H}/\text{sup}}) \quad (4.1)$$

$$\text{si } x = 8 \quad E_{\text{reac}} = (E_{\text{C}_4\text{H}_8/\text{sup}} + 2E_{\text{sup}}) - (E_{\text{C}_4\text{H}_6/\text{sup}} + 2E_{\text{H}/\text{sup}}) \quad (4.2)$$

Los resultados muestran una mayor estabilidad del intermediario 2B1R respecto del 1B4R, dada principalmente por el carácter alílico del primero, como fue mencionado previamente al analizar la geometría de adsorción (ver **Tabla 4.7**). Los valores de energías para el intermediario 2B1R llegan a ser negativos, indicando que este paso es exotérmico. Por otro lado, los resultados cambian si los cálculos realizados son SP o NSP. Aquí es relevante la necesidad de que los cálculos sean SP para lograr una buena descripción de la estabilidad de los radicales y di-radicales. En particular, el di-radical B14R es bastante más inestable que el B13R.

Como nuestro objetivo es estudiar la hidrogenación parcial del 13BD hacia las distintas especies C_4H_8 , es relevante comparar las energías de reacción de los di-radicales con los butenos, como por ejemplo el 1B que presenta una E_{reac} de -0.67 eV (con cálculo SP). El di-radical B13R es 0.57 eV menos estable que el 1B, mientras que la diferencia de energía aumenta a 0.75 eV si se considera el di-radical B14R. Debido a la elevada inestabilidad de éste último, no fue considerado en el proceso de hidrogenación.

En la **Tabla 4.8** se presentan los momentos magnéticos de los átomos de C y de Pd interactuantes. Para cada caso se exhiben los valores correspondientes a los átomos de C donde está localizado el radical y el átomo de Pd que interactúa directamente con él, denominado Pd(C_r).

Tabla 4.8 Momentos magnéticos de los radicales adsorbidos sobre la superficie de PdNi₃(111), expresadas en $\mu\text{B}/\text{átomo}$.

Radicales	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	Pd (C _r)
1B4R	---	---	---	-0.006	0.032
2B1R	-0.011	0.008	-0.009	---	0.032
B13R	-0.015	---	-0.017	---	0.002 0.006
B14R	-0.016	---	---	-0.018	0.015 0.009

A pesar de que los valores de los momentos magnéticos son muy pequeños, se analizan para ayudar a la caracterización de los radicales. Se observa una leve magnetización de los átomos de C donde está localizado el radical. En el mono-radical 1B4R y en los di-radicales B13R y B14R se identifica claramente la ubicación de los mismos a partir de los respectivos momentos magnéticos. Sin embargo, el intermediario 2B1R presenta valores de μ en tres átomos de C, lo que nuevamente confirma su carácter alílico. Para casi todos los radicales, el signo del momento magnético de los C es opuesto al de los átomos de Pd de la superficie. En cambio, en el 2B1R aparecen valores de μ con signos opuestos entre sí localizados en los dos átomos de C que forman el doble enlace C=C (C₂ y C₃). Por otro lado, se obtuvo una merma significativa del momento magnético de los átomos de Pd directamente unidos a los C localizando el radical, aunque los Pd restantes también disminuyen sus valores de μ respecto de los correspondientes a la

superficie sola ($0.13 \mu_B/\text{átomo}$). Este comportamiento es más importante en los casos de los di-radicales. Por último, los cambios ocurridos en los μ de los Pd superficiales nos indican que existe una redistribución electrónica luego de la adsorción.

4.4 Co-adsorción de las especies C_4H_x ($x = 6-7$) y del átomo de hidrógeno

Se procedió a analizar las interacciones entre las especies C_4H_x ($x = 6-7$) y el átomo de hidrógeno, que incluyen las co-adsorciones del 13BD, 1B4R y 2B1R con el átomo de H ubicado en distintos sitios adyacentes sobre la superficie del metal.

Previamente se evaluó la adsorción del H solo en distintas posiciones de la superficie metálica: sobre un sitio mono-coordinado (*top*), di-coordinado (*bridge*) y tri-coordinado (*hollow hcp* y *hollow fcc*) (ver **Apéndice (A.6)**). La diferencia entre ambos sitios *hollow* está en si el hueco tiene un átomo en la segunda o en la tercera capa de metal, respectivamente. De todos estos sitios se encontró que el más estable es el *hollow fcc*, en muy buen acuerdo con resultados previos reportados en literatura [21-25].

Las especies C_4H_x se ubicaron en su sitio de adsorción más estables y el H dispuesto en los sitios *hollow fcc* cercanos al átomo de C a hidrogenar. Se testearon las diferentes posiciones del H para cada C a hidrogenar y se eligió la configuración más estable como geometría inicial en la búsqueda de los caminos de reacción. En la **Figura 4.6** se muestran las posiciones iniciales del H co-adsorbido con el 13BD (**a**), con el 1B4R (**b**) y con el 2B1R (**c**).

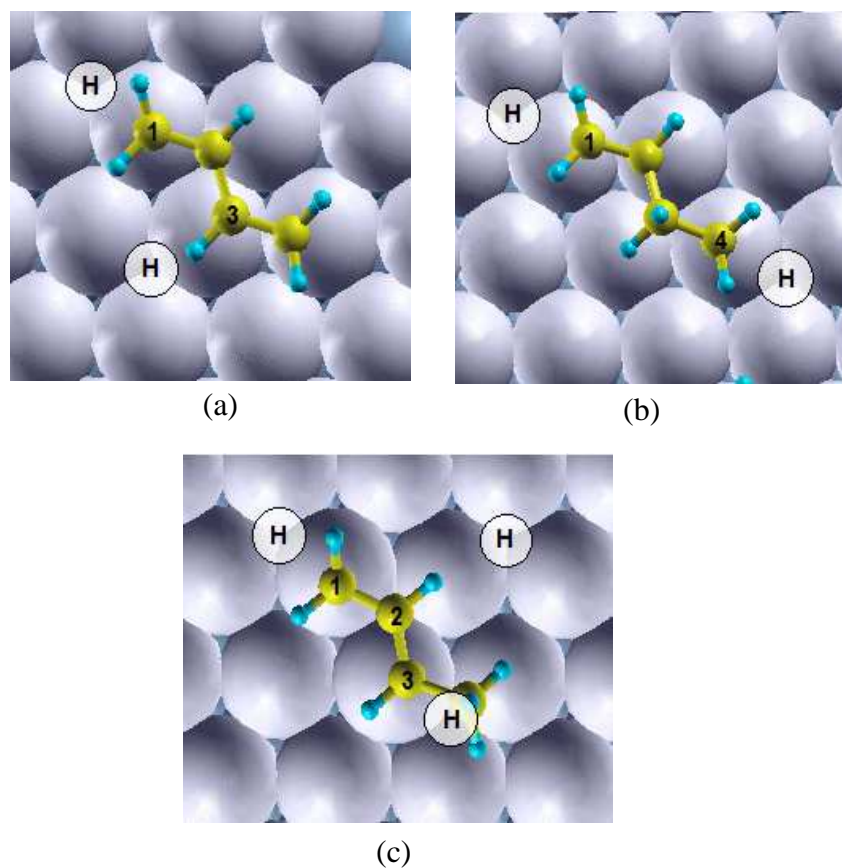


Figura 4.6 Posiciones iniciales del H en la co-adsorciones: (a) 13BD + H, (b) 1B4R + H y (c) 2B1R + H. Los átomos de C con los cuales interacciona el átomo de H están numerados.

En las co-adsorciones evaluadas, las especies 13BD y 1B4R no presentaron cambios geométricos significativos, respecto de sus geometrías de adsorción como especies aisladas. Sin embargo, para el radical 2B1R los enlaces que conforman el alilo ($\bullet\text{C}_1\text{-C}_2=\text{C}_3$) varían y son dependientes de la ubicación del H adsorbido. Cuando el H se co-adsorbe cerca del C_2 no hay cambios importantes en la geometría del 2B1R. Por otro lado, si el H se co-adsorbe cerca del C_1 ó del C_3 se producen simultáneamente un debilitamiento y un acortamiento de los dos enlaces que forman el alilo, respecto de la especie 2B1R adsorbida sola. Si la co-adsorción con el H ocurre cerca del C_1 estos enlaces cambian a 1.41 y 1.44 Å, mientras que si se acerca al C_3 los valores son 1.44 y 1.41 Å, respecto del radical adsorbido aislado (1.43 y 1.42 Å). A pesar de que los cambios parecen

muy leves, para la especie 2B1R son significativos por presentar el carácter alílico ya mencionado.

Por otro lado, se observó cierto debilitamiento del enlace Pd-C que se encuentra en la cercanía del átomo de H co-adsorbido con el 13BD. Cuando el H se adsorbe cerca del C₁ el cambio es muy leve (0.02 Å), pero si el H se adsorbe cerca del C₃ el estiramiento de este enlace llega a ser mayor de 0.1 Å. Este hecho claramente sugiere la existencia de un problema estérico (ver **Apéndice (A.7)**).

En todos los casos, el átomo de H difunde sobre la superficie metálica desde el sitio *hollow fcc*, más cercano al hidrocarburo, hacia la posición pseudo *bridge*. En la **Figura 4.7** se muestra un ejemplo de la geometría de co-adsorción del 13BD y del H en la posición *hollow fcc*, antes del proceso de optimización y en la posición pseudo *bridge*, después de la optimización. La altura del H sobre la superficie es de aproximadamente 1.0 Å, valor que es también observado cuando el H se encuentra en la posición *bridge* sobre la superficie Pd(111) [26]. Este comportamiento puede estar relacionado con el hecho de que el átomo de H y las especies C₄H_x comparten al menos uno de los átomos de Pd en la superficie, sumado a la elevada movilidad del H en superficies metálicas, como las de Pd(111) y Pt(111) [1,27]. Resultados similares fueron observados por Neurock y van Santen [28] en la co-adsorción con etileno sobre Pd(111), donde el H cambia su posición de tri-coordinado a di-coordinado, y por Valcárcel y col. [21] en la co-adsorción con 13BD sobre Pt(111) y Pd(111).

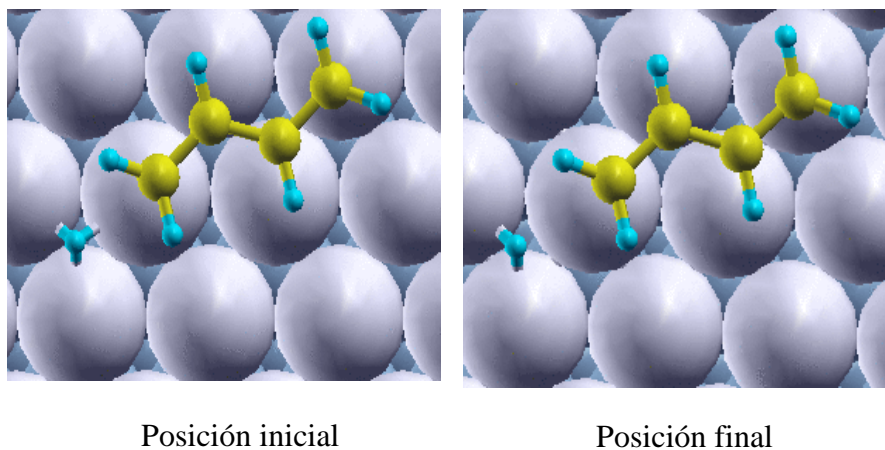


Figura 4.7 Movimiento del átomo de H durante la optimización geométrica.

A los efectos de comparación, se calcularon las energías de reacción para las co-adsorciones respecto de las energías del 13BD y del H adsorbidos sin interacción. Así la energía de reacción calculada con la **ecuación 3.2** del **Capítulo 3**, queda expresada como la **ecuación 4.3** y la **ecuación 4.4**, si x es 7 y 8, respectivamente. Mediante este análisis es posible cuantificar la interacción lateral o repulsión que se produce por la cercanía de ambos adsorbatos.

$$\text{si } x = 7 \quad E_{\text{reac}} = (E_{\text{C}_4\text{H}_6 + \text{H}/\text{sup}} + E_{\text{sup}}) - (E_{\text{C}_4\text{H}_6/\text{sup}} + E_{\text{H}/\text{sup}}) \quad (4.3)$$

$$\text{si } x = 8 \quad E_{\text{reac}} = (E_{\text{C}_4\text{H}_7 + \text{H}/\text{sup}} + 2E_{\text{sup}}) - (E_{\text{C}_4\text{H}_6/\text{sup}} + 2E_{\text{H}/\text{sup}}) \quad (4.4)$$

En la **Tabla 4.9** se muestran las energías de reacción (E_{reac}) calculadas con las **ecuaciones 4.3** y **4.4** y otras energías denominadas de interacción lateral o repulsión (ΔE_{int}). Estas últimas fueron calculadas como la diferencia entre la E_{reac} de la especie co-adsorbida con el H (valores en la **Tabla 4.9**) y la E_{reac} de la especie adsorbida sin interacción con el H (valores ya presentados en la **Tabla 4.7**). Así, los valores de ΔE_{int} dan una medida de la interacción entre las diferentes especies y el H cuando están co-

adsorbidos. Para el 13BD los valores de E_{reac} y ΔE_{int} son iguales porque ambas energías ya están expresadas respecto de las especies adsorbidas independientemente. En cambio, para los intermediarios 1B4R y 2B1R la interacción lateral neta de la co-adsorción con H está representada por ΔE_{int} .

Tabla 4.9 Energías de reacción (E_{reac}) y de interacción lateral (ΔE_{int}), expresadas en eV, de las especies C_4H_x ($x = 6-7$) co-adsorbidas con H sobre la superficie PdNi₃(111), obtenidas mediante cálculos NSP y SP.

Co-adsorción	E_{reac}		ΔE_{int}	
	NSP	SP	NSP	SP
13BD + H (cerca de C ₁)	0.23	0.24	0.23	0.24
13BD + H (cerca de C ₃)	0.23	0.26	0.23	0.26
1B4R + H (cerca de C ₁)	0.33	0.22	0.21	0.14
1B4R + H (cerca de C ₄)	0.41	0.34	0.29	0.27
2B1R + H (cerca de C ₁)	-0.10	-0.30	0.20	0.02
2B1R + H (cerca de C ₂)	-0.13	-0.19	0.17	0.13
2B1R + H (cerca de C ₃)	-0.23	-0.20	0.07	0.13

En todos los casos, la co-adsorción produce una inestabilidad en el sistema dada por los valores positivos de ΔE_{int} . La interacción lateral o repulsión está comprendida entre 0.13 y 0.30 eV, respecto de las especies adsorbidas sin interacción. Estos resultados son similares a los encontrados en literatura para las reacciones de hidrogenación de etileno [28], de acetileno [29] y de 13BD [21] sobre diferentes superficies metálicas. La co-adsorción del 2B1R + H (cerca de C₁) es el único caso donde prácticamente no existe repulsión entre las especies co-adsorbidas (cálculo SP). Para éste último caso, la distancia entre el H y el 2B1R es de 2.80 Å mientras que en la mayoría de los casos restantes esta distancia es menor a 2.50 Å (ver **Tabla A.7**, en el **Apéndice (A.7)**).

En la **Tabla 4.10** se presenta la magnetización de las especies co-adsorbidas con H. En todos los casos el H presentó un momento magnético muy pequeño de $-0.002 \mu\text{B}/\text{átomo}$, equivalente al que presenta cuando está solo sobre la superficie de $\text{PdNi}_3(111)$. Cuando el H se co-adsorbe con el 13BD o con el 1B4R le induce un μ leve al átomo de C más cercano, que previamente no presentaba. Además, para el intermediario 1B4R los valores de los μ en los C del radical aumentan respecto de la molécula adsorbida aislada; en cambio, para el intermediario 2B1R se obtuvieron diferentes resultados dependiendo de dónde se co-adsorbe el H. Cuando lo hace cerca del C_2 no genera cambios geométricos relevantes en el radical 2B1R, es por ello que tampoco se obtienen cambios significativos en su magnetización. En cambio, cuando el H se adsorbe cerca del C_1 ó del C_3 se producen cambios geométricos en el intermediario, lo que genera una disminución de su carácter alílico y del momento magnético en el C radical.

Tabla 4.10 Momentos magnéticos de las especies co-adsorbidas sobre la superficie de $\text{PdNi}_3(111)$, expresados en $\mu\text{B}/\text{átomo}$. En **negritas** se resaltan los valores de los momentos magnéticos de los átomos de C cercanos al H co-adsorbido.

Co-adsorción	C_1	C_2	C_3	C_4	Pd_c
13BD + H (cerca de C_1)	-0.003	---	---	---	0.021
13BD + H (cerca de C_3)	---	---	-0.005	---	0.045
1B4R + H (cerca de C_1)	-0.004	---	---	-0.012	0.012
1B4R + H (cerca de C_4)	---	---	---	-0.008	0.031 0.018
2B1R + H (cerca de C_1)	-0.002	0.006	-0.008	---	0.017 0.021
2B1R + H (cerca de C_2)	-0.010	0.011	-0.009	---	0.019 0.021
2B1R + H (cerca de C_3)	-0.010	0.006	-0.004	---	0.008 0.013

4.5 Conclusiones del capítulo

Durante todo el desarrollo de este capítulo fue posible describir las adsorciones del 13BD, de los intermediarios y de los productos de reacción mediante una extensa caracterización realizada a través del análisis de sus geometrías, energías de adsorción, densidades de estados y magnetizaciones en el caso de los cálculos SP.

El modo de adsorción más estable del 13BD cambia al variar el tipo de cálculo, NSP y SP, siendo los sitios de preferencia el di- π -*cis* y el 1,2,3,4-tetra- σ , respectivamente. Los valores de sus energías de adsorción sobre esta superficie son mucho menores que los correspondientes sobre una superficie pura de Pd(111).

Los productos de reacción (butenos) presentaron una mayor estabilidad al adsorberse en el sitio π , hecho atribuible a la contracción que sufren los Pd depositados sobre Ni.

En cuanto a los intermediarios de la reacción, existe una mayor estabilidad del radical 2B1R respecto del 1B4R, dada principalmente por el carácter alílico del primero. El valor de energía del intermediario 2B1R llega a ser negativo, indicando que este paso es exotérmico.

La co-adsorción del átomo de H en cercanías de las diferentes especies (C_4H_x) genera una inestabilidad del sistema, que pudo cuantificarse a través de la energía de interacción lateral o de repulsión, respecto de las especies adsorbidas sin interacción.

La mejor descripción del sistema evaluado fue hallada utilizando el tipo de cálculo SP, ya que no sólo fue posible representar mejor la superficie de PdNi₃(111) (como fue detallado en el **Capítulo 3**), sino que también fue posible una correcta descripción de los intermediarios radicales. Este hecho no es tenido en cuenta en el cálculo NSP, así como tampoco fue considerado en los resultados presentados por otros autores. Por este motivo,

los posibles caminos de reacción para la hidrogenación parcial del 13BD serán evaluados realizando sólo cálculos SP.

4.6 Referencias bibliográficas

- [1] A. Valcárcel, A. Clotet, J. M. Ricart, F. Delbecq, P. Sautet, *Surf. Sci.* 549 (2004) 121.
- [2] M. Mavrikakis, B. Hammer, J. K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998) 2819.
- [3] J. C. Bertolini, A. Cassuto, Y. Jugnet, J. Massardier, B. Tardy, G. Tourillon, *Surf. Sci.* 349 (1996) 88.
- [4] P. Sautet y J. F. Paul, *Catal. Lett.* 9 (1991) 245.
- [5] P. Hermann, D. Simon, P. Sautet, B. Bigot, *J. Catal.* 167 (1997) 33.
- [6] A. Hammoudeh, J. Loboda-Cackovic, M. S. Mousa, J.H. Block, *Vacuum* 48 (1997) 187.
- [7] P. C. Rusu, G. Brocks, *Phys.Rev. B* 74 (2006) 073414.
- [8] P. G. Belelli, R. M. Ferullo, N. J. Castellani, *Surf. Sci.* 604 (2010) 386.
- [9] J. S. Filhol, D. Simon, P. Sautet, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 3228.
- [10] Q. Ge, S. J. Jenkins y D. A. King, *Chem.Phys.Lett.* 327 (2000) 125.
- [11] M. B. Knickelbein, *J. Chem.Phys.* 115 (2001) 1983.
- [12] C. Thomazeau, P. Raybaud, H. Toulhoat, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 12287.
- [13] J. S. Filhol, D. Simon, P. Sautet, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 1604.
- [14] V. Pallassana, M. Neurock, V. S. Lusvardi, J. J. Lerou, D. D. Kragten, R. A. van Santen, J. *Phys. Chem. B* 106 (2002) 1656.
- [15] J. S. Filhol, D. Simon, P. Sautet, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 3228.
- [16] J. Silvestre-Albero, G. Rupprechter, Hans-Joachim Freund. *Chem. Commun.* (2006) 80.
- [17] P. R. N. Souza, M. M. Pereira, O. A. C. Antunes, D. A. G. Aranda¹, J. W. M. Carneiro, *Braz. J. Chem. Eng.* 19 (2002) 187.
- [18] B. E. Bent, R. G. Nuzzo, B. R. Zegarski, L. H. Dubois. *J. Am Chem. Soc.* 113 (1991) 1143.
- [19] T. B. Scoggins, J. M. White, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 7958.
- [20] D. Chrysostomou, A. Chou, F. Zaera, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 5968.

- [21] A Valcárcel, A. Clotet, J. M. Ricart, F. Delbecq, P. Sautet, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 14175.
- [22] W. Eberhardt, S. G. Louie, E. W. Plummer, *Phys. Rev. B* 28 (1993) 465.
- [23] V. Pallassana, M. Neurock, L. B. Hansen, B. Hammer, J. K. Nørskov, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 6146.
- [24] M. Pérez Jigato, B. Coussens, D. A. King, *Phys. Rev. B* 118 (2003) 5623.
- [25] J. Greeley, M. Mavrikakis, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 3460 y referencias incluidas en este trabajo.
- [26] G. Kresse, J. Hafner, *Surf. Sci.* 459 (2000) 287.
- [27] P. Légaré, *Surf. Sci.* 559 (2004) 169.
- [28] M. Neurock, R. A. van Santen, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 11127.
- [29] P. A. Sheth, M. Neurock, C.M. Smith, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 2009.

CAPÍTULO 5**Adsorción de moléculas sobre tres monocapas de Pd sobre
Ni(111) - Pd₃Ni(111)****5.1 Adsorción del 1,3-butadieno (C₄H₆)****5.1.1 Propiedades estructurales**

Los sitios de preferencia del 13BD evaluados en esta superficie fueron los mismos que los estudiados en la superficie de PdNi₃(111). En la **Figura 5.1** se muestran las geometrías de los sitios de adsorción: di- π -*cis*, di- π -*trans*, 1,2,3,4-tetra- σ , 1,2-di- σ -3,4- π y 1,4-di- σ -2,3- π . Éstos fueron propuestos y evaluados por otros autores para las superficies puras de Pd(111) y de Pt(111) [1]. Como se mencionó en el **Capítulo 4**, las diferencias entre estos sitios de adsorción residen en el tipo de interacción entre los átomos de Pd superficiales y los de C pertenecientes a los dobles enlaces: enlace π y enlace σ .

En la **Tabla 5.1** se resumen los resultados obtenidos de la optimización geométrica del 13BD en cada sitio y sus correspondientes energías de adsorción. No se observan grandes diferencias al comparar el orden de estabilidad de los distintos sitios de adsorción para el 13BD, realizados con los dos niveles de cálculo (NSP y SP). El modo de adsorción más estable es el 1,2,3,4-tetra- σ , seguido por el sitio 1,4-di- σ -2,3- π . El orden de estabilidad de los distintos modos de adsorción del 13BD y las distancias simples y dobles C-C son similares a las reportadas sobre una superficie de Pd(111) [1]. Las diferencias no significativas entre ambas superficies porque, como ya se mencionó en la **sección 3.2** del **Capítulo 3**, la superficie de Pd₃Ni(111) es la que presenta mayor similitud con la superficie de Pd(111) [2]. Sobre la superficie de Pt(111) también se halló que el modo de adsorción más estable del 13BD es el 1,2,3,4-tetra- σ [1,3]. Por otro

lado, según datos experimentales efectuados con HREELS (*High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy*), NEXAFS (*Near Edge X ray Absorption Fine Structure*) y STM (*Scanning Tunneling Microscope*), el modo más estable sobre la cara (110) de Pd es el di- π [4].

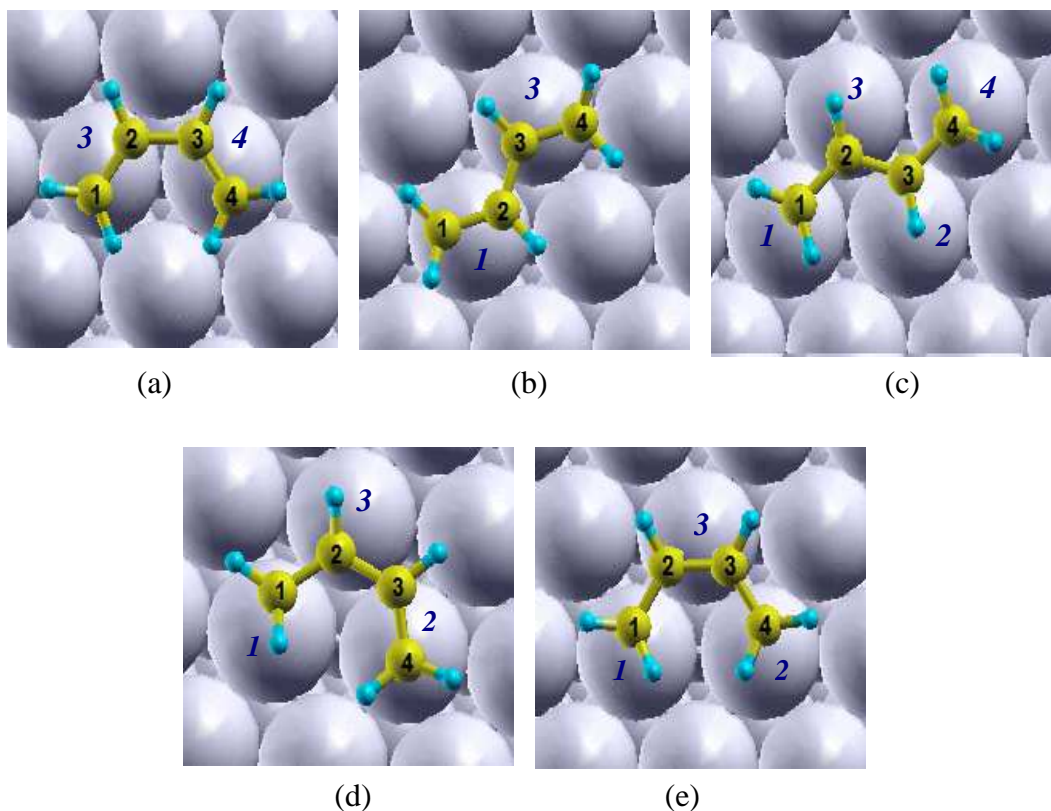


Figura 5.1 Los sitios de adsorción del 1,3-butadieno en la superficie Pd₃Ni(111): (a) di- π -*cis*, (b) di- π -*trans*, (c) 1,2,3,4-tetra- σ , (d) 1,2-di- σ -3,4- π y (e) 1,4-di- σ -2,3- π . En la figura se indica con números de color negro los átomos de C de la cadena hidrocarbonada, mientras que los átomos de Pd se indican con números de color azul y en cursiva.

Los valores de E_{ads} obtenidos sobre Pd₃Ni(111) son mayores que los encontrados sobre PdNi₃(111). Este hecho estaría asociado al mayor parámetro de celda de la primera superficie, como fue previamente mencionado en la **sección 3.2.1** del **Capítulo 3** y reportado por Nørskov y col. [5] al quimisorber CO y O sobre diferentes superficies de Ru(0001) con distintos parámetros de celda.

Tabla 5.1 Parámetros geométricos más relevantes del 13BD adsorbido en los diferentes sitios sobre la superficie Pd₃Ni(111). Las distancias de enlace están expresadas en Å, los ángulos C-C-C en grados (°) y las energías de adsorción (E_{ads}) en eV.

Modos de adsorción	E _{ads}	C ₁ -C ₂	C ₂ -C ₃	C ₃ -C ₄	Pd-C ₁	Pd-C ₂	Pd-C ₃	Pd-C ₄	∠(C-C-C)
<i>di-π-cis</i>									
NSP	-1.20	1.41	1.46	1.41	2.16	2.24	2.27	2.16	126
SP	-1.16	1.41	1.46	1.41	2.17	2.24	2.27	2.16	126
<i>di-π trans</i>									
NSP	-1.16	1.41	1.46	1.42	2.21	2.24	2.17	2.26	123
SP	-1.14	1.41	1.46	1.41	2.20	2.24	2.17	2.29	123
<i>1,2,3,4-tetra-σ</i>									
NSP	-1.52	1.45	1.45	1.44	2.12	2.24	2.29	2.11	121
SP	-1.49	1.45	1.45	1.43	2.10	2.22	2.29	2.10	121
<i>1,2-di-σ-3,4-π</i>									
NSP	-1.35	1.45	1.45	1.42	2.12	2.18	2.36	2.15	123
SP	-1.32	1.46	1.45	1.42	2.11	2.18	2.37	2.15	123
<i>1,4-di-σ-2,3-π</i>									
NSP	-1.39	1.45	1.43	1.45	2.11	2.26	2.25	2.11	123
SP	-1.35	1.45	1.43	1.45	2.11	2.27	2.26	2.11	123

En esta superficie también se observó un estiramiento de los dobles enlaces (C₁-C₂ y C₃-C₄) con respecto a la molécula en fase gaseosa (1.34 Å), mientras que en el simple enlace C₂-C₃ no hay cambios significativos (1.45 Å), excepto para el modo de adsorción 1,4-di-σ-2,3-π, donde el simple enlace central C₂-C₃ se acorta a 1.43 Å, ganando un cierto carácter de doble enlace debido a la redistribución de los electrones π de la molécula. El ángulo formado por los átomos C-C-C no presentó grandes diferencias con respecto al valor obtenido en la molécula libre (124°), excepto para el 1,2,3,4-tetra-σ que mostró un valor levemente menor (121°). Por otro lado, las distancias superficiales entre los átomos de Pd-Pd en Pd₃Ni(111) son mayores respecto de las distancias entre los átomos de Pd en PdNi₃(111) (2.75 Å y 2.57 Å, respectivamente). Debido a esto, la interacción del 13BD con el substrato es más apropiada para su geometría interna y por ende las distancias Pd-C, en general, son menores y el dieno

menos distorsionado sobre Pd₃Ni(111). Un ejemplo sería el modo 1,2,3,4-tetra- σ , donde los enlaces Pd-C disminuyen hasta 0.14 Å.

5.1.2 Propiedades electrónicas

5.1.2.1 Función trabajo

Los valores negativos de las variaciones de la función trabajo ($\Delta\Phi$) nuevamente indican, que para todos los sitios de adsorción la molécula de 13BD cede carga electrónica a la superficie de Pd₃Ni(111) (**Tabla 5.2**). Sin embargo, no se observan grandes cambios al variar el modo de adsorción, ni tampoco al compararlos con los obtenidos cuando se consideró la magnetización de los átomos de Ni (cálculo SP). Las diferencias más significativas se obtuvieron en los sitios 1,2,3,4-tetra- σ y di- π -*trans*, que corresponden a los modos de adsorción del 13BD que mayores cambios geométricos sufrieron entre los niveles de cálculo NSP y SP. Los sitios di- π -*cis* y di- π -*trans* registraron los valores más negativos y son a su vez los que presentan menores E_{ads} . Es decir, que cuanto más desbalanceada es la transferencia electrónica, donación y retro-donación, más inestable resulta el modo de adsorción.

Tabla 5.2 Variación de la función trabajo ($\Delta\Phi$), expresada en eV, para los distintos modos de adsorción de la molécula 13BD sobre la superficie de Pd₃Ni(111). Se muestran los valores obtenidos a partir de cálculos NSP y SP.

Modos de adsorción	$\Delta\Phi$	
	NSP	SP
di- π - <i>cis</i>	-1.23	-1.32
di- π - <i>trans</i>	-1.16	-1.35
1,2,3,4-tetra- σ	-1.12	-1.23
1,2-di- σ -3,4 π	-1.19	-1.22
1,4-di- σ -2,3 π	-1.28	-1.23

Tampoco se observan cambios muy importantes al comparar estos resultados con los obtenidos sobre la superficie PdNi₃(111). En ambas superficies, el modo de adsorción *di-π-trans* es el que presentó efectos más fuertes de donación que de retro-donación, expresado por el valor más negativo de $\Delta\Phi$ (cálculo SP).

5.1.2.2 Momento dipolar

Se evaluaron las contribuciones del momento dipolar para cada modo de adsorción y son presentados en la **Tabla 5.3**. Las variaciones del momento dipolar son mayores cuando el cálculo es SP respecto del NSP, evidenciándose una transferencia de carga más significativa desde la molécula hacia la superficie. El *di-π-trans* es el que presenta mayor μ_{transf} , que concuerda con su valor de $\Delta\Phi$ más negativo y es el que tiene a su vez, menor energía de adsorción.

Tabla 5.3 Variaciones del momento dipolar ($\Delta\mu$), momento dipolar del 13BD distorsionado ($\mu_{13\text{BD}}$) y momento dipolar debido a la transferencia de carga (μ_{transf}), expresadas en Debye, del 13BD adsorbido en los distintos modos en la superficie de Pd₃Ni(111), obtenidos mediante cálculos NSP y SP.

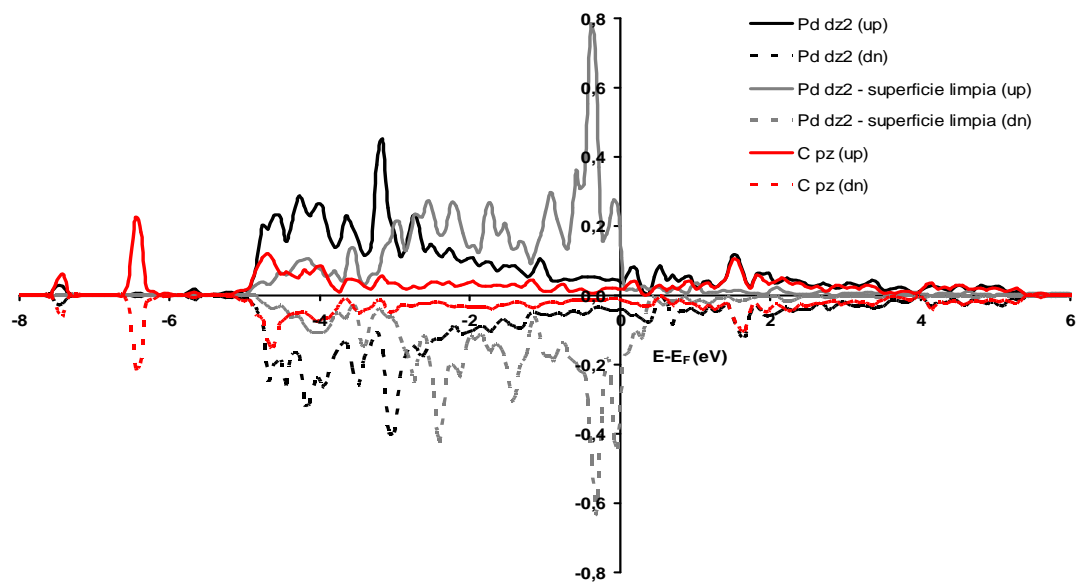
Sitio de adsorción	$\Delta\mu$		$\mu_{13\text{BD}}$		μ_{transf}	
	NSP	SP	NSP	SP	NSP	SP
<i>di-π-cis</i>	-1.90	-2.03	-0.80	-0.77	-1.10	-1.26
<i>di-π-trans</i>	-1.84	-2.08	-0.81	-0.75	-1.03	-1.33
1,2,3,4-tetra-σ	-1.75	-1.90	-1.21	-1.15	-0.54	-0.75
1,2-di-σ-3,4π	-1.81	-1.93	-1.06	-1.02	-0.75	-0.91
1,4-di-σ-2,3π	-1.88	-1.90	-1.13	-1.11	-0.74	-0.78

Para los sitios más estables, el cambio del $\Delta\mu$ se debe mayoritariamente al dipolo eléctrico generado al modificarse geoméricamente el 13BD adsorbido (μ_{13BD}), mientras que para los sitios menos estables, resulta más significativo el aporte de la transferencia neta de carga (μ_{transf}).

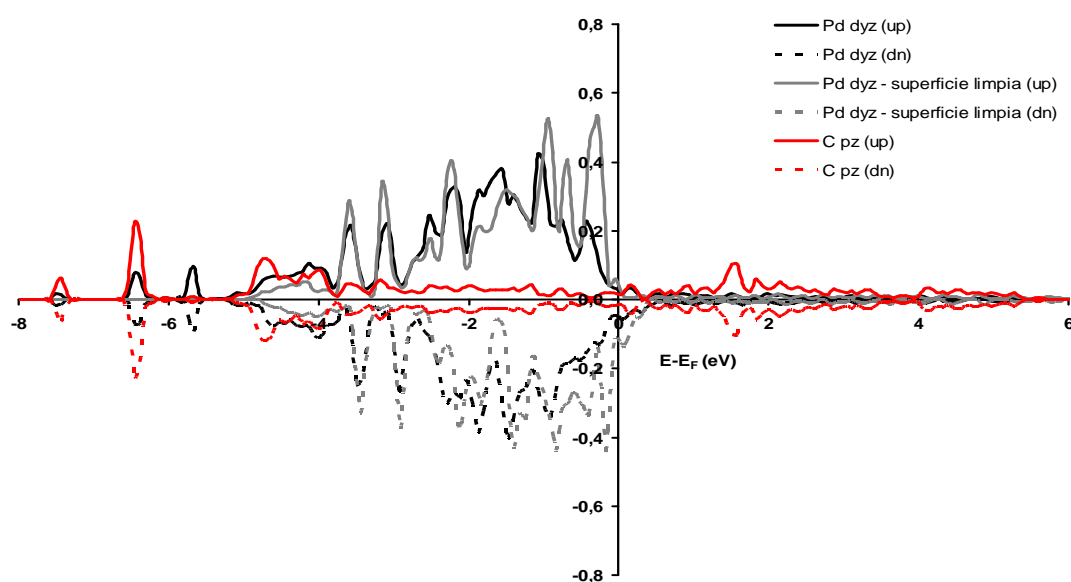
5.1.2.3 Densidad de estados

Se analizaron las curvas PDOS (SP) del 13BD adsorbido en el sitio preferencial 1,2,3,4-tetra- σ , correspondientes a la interacción de un átomo de C con un átomo de Pd de la superficie de Pd₃Ni(111). Como se puede observar en la **Figura 5.2 (a)**, la interacción se produce principalmente entre los orbitales p_z del átomo de C con la banda d_z^2 del metal, dando como resultado importantes desdoblamientos, especialmente para el orbital p_z . La banda d_z^2 presenta una distribución de estados más desplazada hacia mayores valores de energía de enlace, con respecto a la superficie limpia. Este mismo comportamiento fue observado sobre la superficie pura Pd(111) [1]. Los picos discernibles en -7.4 eV y en +1.5 eV corresponden a la interacción de los orbitales p_z del átomo de C con la banda d_z^2 , mientras que el pico a -6.5 eV corresponde a la interacción con la banda d_{yz} del Pd (ver **Figura 5.2 (b)**). Esta última banda no exhibe un cambio tan significativo como en la banda d_z^2 , ya que sólo muestra leves desplazamientos y cambios en la distribución de estados respecto de la banda correspondiente a la superficie limpia.

En un estudio presentado por Mittendorfer y col. [3] se analizaron las densidades de estados del 13BD adsorbido en la configuración más favorable $\eta 4$ tetra- σ sobre Pd(111) y Pt(111), formando una superestructura ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$)R19° correspondiente al cubrimiento 0.14 MC. Hallaron un fuerte entrelazamiento orbital entre el substrato y el adsorbato, siendo aún mayor sobre Pt(111).



(a)



(b)

Figura 5.2 Curvas PDOS correspondientes a la interacción de un átomo de C del 13BD con un átomo de Pd de la superficie Pd₃Ni(111) adsorbido en el sitio 1,2,3,4-tetra- σ (SP). Se muestra el orbital p_z del C interactuando con (a) el orbital d_z^2 y (b) el orbital d_{yz} , ambos del Pd. En la leyenda: (up) y (dn) significan *spin-up* y *spin-down*, respectivamente.

Si comparamos las curvas PDOS de las dos superficies estudiadas con el 13BD adsorbido en el mismo sitio, se puede concluir que el comportamiento es similar en

cuanto a los cambios en la distribución de estados de las superficies con el adsorbato, con respecto de la superficie limpia, y que los picos característicos de la interacción de los orbitales p_z del C con los orbitales d_{yz} del Pd se siguen manteniendo. La diferencia radica en el mayor desdoblamiento inicial que tiene la superficie limpia de PdNi₃(111) respecto de la de Pd₃Ni(111), que vuelve a repetirse en las superficies con el adsorbato.

5.1.3 Propiedades magnéticas

Los momentos magnéticos (μ) de los átomos de Pd en la superficie Pd₃Ni(111) que interactúan directamente con los átomos de C del 13BD (valores resaltados en negritas de la **Tabla 5.4**) disminuyen en comparación con los átomos de Pd restantes (valores sin resaltar de la **Tabla 5.4**). Esto es debido a la transferencia de carga por parte del 13BD. Sin embargo, el modo de adsorción *di- π -trans* es el que presenta los mayores valores de μ , a pesar de tener el mayor valor de μ_{transf} . Este comportamiento podría estar indicando que parte de la carga cedida por el 13BD sería redistribuida al resto del sólido.

Tabla 5.4 Momentos magnéticos ($\mu_B/\text{átomo}$) de los átomos de Pd que interactúan con la molécula de 13BD al adsorberse sobre los distintos sitios de la superficie PdNi₃(111), obtenidos con cálculos SP. Los valores de μ correspondientes a los átomos de Pd que interactúan directamente con los átomos de C están resaltados en negrita.

Átomos	di- π -cis	di- π -trans	1,2,3,4-tetra- σ	1,2-di- σ -3,4 π	1,4-di- σ -2,3 π
Pd₃Ni (0.28)^a					
Pd ₁	0.20	0.10	0.07	0.06	0.06
Pd ₂	0.21	0.21	0.08	0.06	0.06
Pd ₃	0.08	0.10	0.08	0.07	0.06
Pd ₄	0.08	0.22	0.07	0.19	0.19

^a el valor de μ para la superficie limpia se muestra entre paréntesis.

En la **Figura 5.3** se ilustran los cambios en los valores de los μ de los átomos de Pd que interactúan con el 13BD y de toda la primera capa superficial, en función de la energía de adsorción de los diferentes sitios. A medida que disminuye el valor del μ aumenta la estabilidad del sitio de adsorción. El valor promedio del μ de la primera capa sigue siendo más alto en el modo *di- π -trans* respecto del resto de los modos de adsorción. Esto confirmaría la distribución de carga cedida por el 13BD al resto del sólido, en vez de localizarse en la superficie.

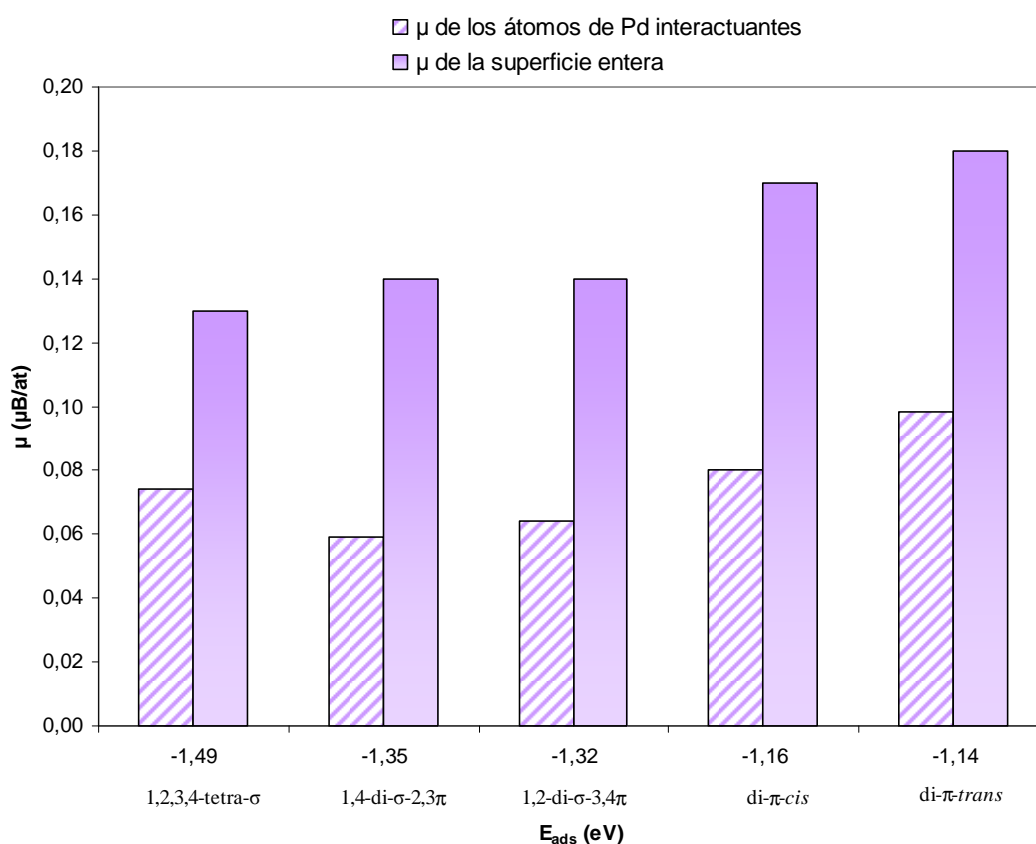


Figura 5.3 Momentos magnéticos promedio (μ) de los átomos de Pd en la superficie Pd₃Ni(111) que interactúan con el 13BD en función de las energías de adsorción (E_{ads}). Se muestran también los μ de toda la primera capa de Pd.

Los valores de μ de la superficie limpia de Pd₃Ni(111) y con el adsorbato son mayores que los correspondientes a la superficie de PdNi₃(111). Sin embargo, en ambas superficies la tendencia es similar, los μ disminuyen en la misma dirección en que los

modos de adsorción del 13BD se estabilizan sobre el sustrato. Este comportamiento puede deberse a la menor redistribución de carga electrónica, cedida por el adsorbato, al resto de la superficie (menor número de electrones desapareados en los Pd interactuantes).

Se han obtenido resultados similares para la adsorción del CO sobre Ni, tanto teóricos sobre la superficie (110) [6] como experimentales sobre *clusters* [7].

5.2 Adsorción de butenos (C_4H_8)

Los productos de la hidrogenación parcial del 13BD (1B y *cis/trans*-2B) en los modos de adsorción di- σ y π son mostrados en la **Figura 5.4**. Los isómeros *cis/trans*-2B pierden su planaridad debido a que el doble enlace C=C se mantiene paralelo a la superficie, mientras que los grupos sustituyentes se alejan de la misma.

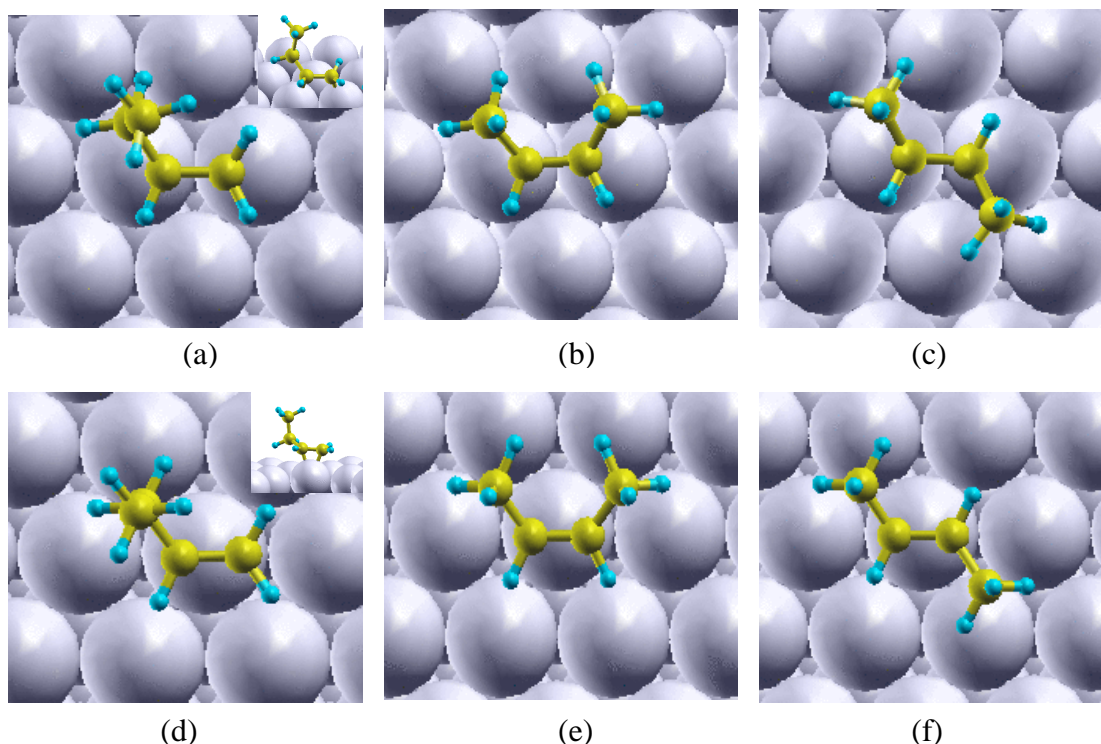


Figura 5.4 Los modos de adsorción del 1B y *cis/trans*-2B sobre la superficie metálica $Pd_3Ni(111)$. Las figuras (a) - (c) corresponden al modo de adsorción di- σ y (d) - (f) al modo de adsorción π .

En las **Tablas 5.5** y **5.6** se presentan las distancias de enlace de cada molécula y las energías cuando se adsorben en los modos di- σ y π , respectivamente. En sus geometrías de adsorción, el correspondiente doble enlace C=C está más elongado en el modo di- σ , con una diferencia de ~ 0.05 Å para los tres isómeros, respecto del modo π . Los ángulos diedros de todas las moléculas son menores cuando se adsorben en el modo di- σ que en el π , debido a que están más distorsionadas sobre el primer sitio.

Tabla 5.5 Parámetros geométricos más relevantes de los butenos adsorbidos en el modo di- σ sobre la superficie Pd₃Ni(111). Las distancias de enlace están expresadas en Å, los ángulos diedros C-C-C-H en grados y las energías de adsorción (E_{ads}) en eV.

Adsorbato	E_{ads}	C ₁ -C ₂	C ₂ -C ₃	C ₃ -C ₄	C-C-C-H	Pd-C ₁ [#]	Pd-C ₂ [#]	Pd-C ₃ [#]	Pd-C ₄ [#]
<i>1B</i>									
NSP	-0.81	1.45	1.52	1.54	132.8	2.12	2.15	[2.96]	[4.84]
SP	-0.77	1.45	1.52	1.54	136.1	2.12	2.16	[2.96]	[4.42]
<i>cis-2B</i>									
NSP	-0.75	1.51	1.46	1.51	136.8	[2.95]	2.14	2.14	[2.94]
SP	-0.68	1.51	1.46	1.51	139.7	[2.95]	2.15	2.14	[2.93]
<i>trans-2B</i>									
NSP	-0.69	1.52	1.47	1.51	148.7	[2.95]	2.14	2.12	[2.95]
SP	-0.57	1.52	1.46	1.51	153.7	[2.95]	2.14	2.12	[2.95]

Los números entre corchetes indican distancias entre dos átomos que no están enlazados directamente.

El modo de adsorción de preferencia para todos los isómeros del buteno es el modo di- σ . En ambos sitios el orden de estabilidad es $1B > cis-2B > trans-2B$, sin importar la naturaleza del cálculo empleado.

Tabla 5.6 Parámetros geométricos más relevantes de los butenos adsorbidos en el modo π sobre la superficie Pd₃Ni(111). Las distancias de enlace están expresadas en Å, los ángulos diedros C-C-C-H en grados y las energías de adsorción (E_{ads}) en eV.

Adsorbato	E_{ads}	C ₁ -C ₂	C ₂ -C ₃	C ₃ -C ₄	C-C-C-H	Pd-C ₁ [#]	Pd-C ₂ [#]	Pd-C ₃ [#]	Pd-C ₄ [#]
1B									
NSP	-0.63	1.40	1.51	1.54	152.5	2.21	2.28	[3.46]	[4.91]
SP	-0.68	1.40	1.51	1.54	150.0	2.22	2.27	[3.37]	[4.85]
<i>cis</i> -2B									
NSP	-0.60	1.51	1.40	1.51	155.1	[3.44]	2.26	2.27	[3.44]
SP	-0.60	1.50	1.40	1.50	155.9	[3.40]	2.26	2.28	[3.40]
<i>trans</i> -2B									
NSP	-0.48	1.51	1.41	1.51	154.8	[3.36]	2.25	2.26	[3.25]
SP	-0.43	1.51	1.40	1.51	153.0	[3.35]	2.27	2.28	[3.25]

Los números entre corchetes indican distancias entre dos átomos que no están enlazados directamente.

El orden de estabilidad de los butenos se conserva entre ambas superficies bimetalicas estudiadas en esta tesis (comparar con las **Tablas 4.5 y 4.6 del Capítulo 4**), pero no así el modo de adsorción preferido. Sobre la superficie Pd₃Ni(111) la estabilidad de los butenos es mayor al adsorberse en el sitio di- σ , siendo comparable con la superficie pura de Pd(111) [1,8]; mientras que sobre PdNi₃(111) la mayor estabilidad se presenta en el modo π . Este comportamiento puede deberse a los factores geométricos de contracción causados al depositar una monocapa de Pd sobre el sustrato de Ni.

5.3 Adsorción de los intermediarios de la hidrogenación

5.3.1 Especies radicales C₄H_x (x = 7-8)

La adsorción de los intermediarios es el paso previo al estudio de la hidrogenación parcial del 13BD (**sección 4.3.1 del Capítulo 4**) según el mecanismo de Horiuti-Polanyi (**sección 3.5 del Capítulo 3**). En la **Figura 5.5** se muestran los modos

de adsorción más estables de las especies radicales 1B4R, 2B1R, B13R y B14R sobre la superficie de Pd₃Ni(111) y sus parámetros más relevantes se reúnen en la **Tabla 5.6**.

Las distancias de los enlaces insaturados para ambos mono-radicales están elongadas respecto de un doble enlace C=C (1.32 Å). En el radical 1B4R, los enlaces C₂-C₃ y C₃-C₄ corresponden a un enlace simple (1.53 Å); en cambio en el intermediario 2B1R los enlaces C₁-C₂ y C₂-C₃ presentan valores entre 1.43-1.44 Å, manifestando un cierto comportamiento alílico en su modo de adsorción. También, la distancia de enlace Pd-C₂ del 2B1R es mucho mayor respecto de los restantes intermediarios (2.60-2.58 Å), y puede atribuirse al acomodamiento de la molécula sobre la superficie. En general, las distancias C-C y C=C de los compuestos evaluados son similares a las reportadas cuando los mismos fueron adsorbidos sobre una superficie de Pd(111) [8].

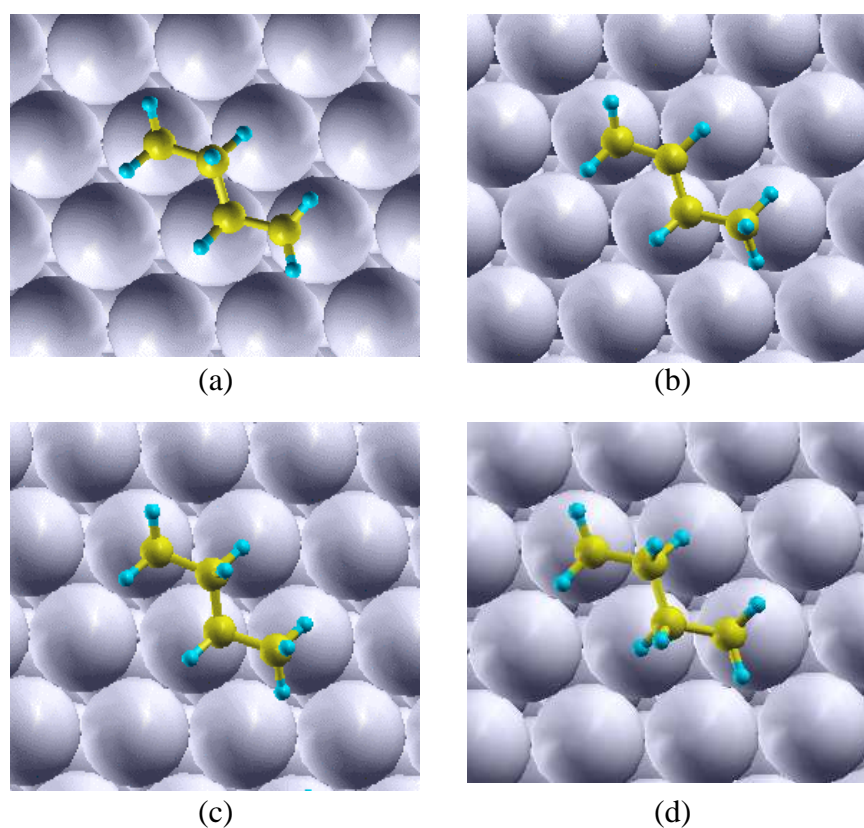


Figura 5.5 Modos de adsorción del (a) 1-buten-4-ilo (1B4R), (b) 2-buten-1-ilo (2B1R), (c) butan-1,3-diilo (B13R) y (d) butan-1,4-diilo (B14R) sobre la superficie Pd₃Ni(111).

Los enlaces C-C de las especies di-radicales están comprendidas en un rango de 1.51-1.54 Å, independientemente del nivel de cálculo (NSP/SP). No se hallaron diferencias significativas para las distancias C-H (1.10 Å), a excepción del B14R, donde el valor resultó ser de 1.13 Å por estar el átomo de H interactuando directamente con la superficie del metal (enlaces C₂-H y C₃-H). Estos valores sugieren que dichos enlaces C-H están levemente activados debido a la proximidad con la superficie metálica (Pd-H = 2.15 y 2.05 Å, respectivamente). Un comportamiento similar se ha observado también en la superficie Pd(111) [8].

Tabla 5.6 Distancias de enlace más relevantes, expresadas en Å, de las especies C₄H_x (x = 7-8) adsorbidas sobre la superficie Pd₃Ni(111) y sus correspondientes energías de reacción (E_{reac}), expresadas en eV, obtenidas mediante cálculos NSP y SP.

Radicales	E _{reac}	C ₁ -C ₂	C ₂ -C ₃	C ₃ -C ₄	Pd-C ₁ [#]	Pd-C ₂ [#]	Pd-C ₃ [#]	Pd-C ₄ [#]
1B4R								
NSP	0.74	1.45	1.52	1.51	2.13	2.14	[2.91]	2.07
SP	0.69	1.45	1.52	1.52	2.14	2.16	[2.91]	2.07
2B1R								
NSP	0.38	1.43	1.43	1.51	2.11	2.60	2.16	[3.08]
SP	0.37	1.44	1.43	1.51	2.11	2.58	2.18	[2.93]
B13R								
NSP	1.21	1.51	1.51	1.51	2.09	[2.91]	2.08	[2.87]
SP	1.08	1.51	1.51	1.52	2.07	[2.93]	2.11	[2.90]
B14R								
NSP	1.34	1.52	1.54	1.52	2.09	[2.92]	[2.87]	2.09
SP	1.23	1.52	1.54	1.52	2.09	[2.91]	[2.86]	2.09

Los números entre corchetes indican distancias entre dos átomos que no están enlazados directamente.

Para comparar las estabildades relativas de estas especies se calcularon las energías de reacción (E_{reac}) utilizando como referencia las energías del 13BD y del H adsorbidos de manera independiente sobre la superficie (ver **ecuaciones 4.1** y **4.2** del

Capítulo 4). Cuanto más pequeño es el valor de la E_{reac} más estable resulta la adsorción. Todos los valores de energía son positivos indicando que los procesos son endotérmicos, siendo a su vez las energías mayores cuando los cálculos son NSP. El radical 2B1R es el más estable debido a la deslocalización de la carga a través de su estructura resonante, seguido por el 1B4R, B13R y por último el B14R (**Tabla 5.6**).

Además se compararon las E_{reac} de los di-radicales B13R y B14R con los butenos, por ser también productos doblemente hidrogenados en la reacción de hidrogenación parcial del 13BD. Los butenos presentan un valor promedio de E_{reac} de ~ -0.57 eV (con cálculo SP), indicando claramente que son más estables que los di-radicales B13R y B14R (1.07 y 1.23 eV, respectivamente). A partir de esta comparación se puede concluir que el proceso se verá favorecido hacia los butenos como productos de la reacción. Por este motivo, el intermediario B14R no será considerado en el estudio del camino de reacción debido su elevado valor de energía.

Las E_{reac} de los radicales son mayores sobre de Pd₃Ni(111) que sobre PdNi₃(111) y el orden de estabilidad cambia. El B13R presenta una elevada inestabilidad sobre Pd₃Ni(111) que puede estar asociada a la repulsión estérica entre sus átomos de C saturados (C₂ y C₄) y la superficie (ver **Tabla 5.6**). Sobre PdNi₃(111), esta repulsión estaría minimizada debido a las mayores distancias C₂-Pd y C₄-Pd (ver **Tabla 4.7** del **Capítulo 4**).

En la **Tabla 5.7** se presentan los momentos magnéticos de los átomos de C y de los de Pd que interactúan directamente entre sí (Pd (C_r)). En esta superficie los átomos de C donde está localizado el radical adquieren una muy leve magnetización, respecto de los restantes átomos de C. Como es de esperar, en el mono-radical 1B4R, sólo el C₄ es el que presenta magnetización, mientras que en los di-radicales B13R y B14R, los respectivos átomos de C, son los que presentan valores no nulos de μ . El mono-radical

2B1R exhibe valores de momentos magnéticos en tres átomos de C, lo que estaría confirmando su carácter alílico. Sus valores de μ aparecen con signos opuestos entre sí en los átomos de C que forman el doble enlace C=C (C₂-C₃).

Tabla 5.7 Momentos magnéticos de los radicales adsorbidos sobre la superficie de Pd₃Ni(111), expresadas en μ_B /átomo.

Radicales	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	Pd (C _r)
1B4R	---	---	---	-0.007	0.051
2B1R	-0.004	0.007	-0.004	---	0.089
B13R	-0.007	---	-0.007	---	0.049 0.055
B14R	-0.007	---	---	-0.007	0.048 0.064

Los momentos magnéticos de los átomos de Pd analizados disminuyeron significativamente sus valores respecto de los correspondientes a la superficie sola (0.28 μ_B /átomo), al igual que los átomos de Pd restantes de la superficie, aunque en menor medida. Estos resultados indican que existe una redistribución electrónica luego de la adsorción de las moléculas.

5.4 Co-adsorción de las especies C₄H_x (x = 6-7) y del átomo de hidrógeno

Se examinaron las co-adsorciones de las especies radicales C₄H_x (x = 6-7) con un átomo de H próximo al sitio de enlace sobre la superficie metálica. Como la adsorción más estable del H sobre esta superficie ocurre en el sitio tri-coordinado *hollow fcc* (ver **Apéndice (A.6)**) se testaron estas situaciones adyacentes al átomo de C a hidrogenar. Las configuraciones más estables de las especies C₄H_x y el H co-adsorbidos sobre la superficie fueron elegidas como geometrías iniciales para buscar los posibles caminos de

reacción (**Figura 5.6**). En cada caso se enumeraron los átomos de C con los cuales interacciona el H para formar las respectivas especies hidrogenadas.

La presencia del átomo de H, cercana a las moléculas, no generó cambios significativos en los parámetros estructurales de las especies C_4H_x ($x = 6,7$), respecto de sus correspondientes geometrías de especies adsorbidas aisladas.

Se calcularon las energías de reacción (E_{reac}) y las energías de interacción lateral o repulsión (ΔE_{int}), como fueron descritas en la **sección 4.4** del **Capítulo 4** (ecuaciones **4.3** y **4.4**) y fueron reunidas en la **Tabla 5.9**.

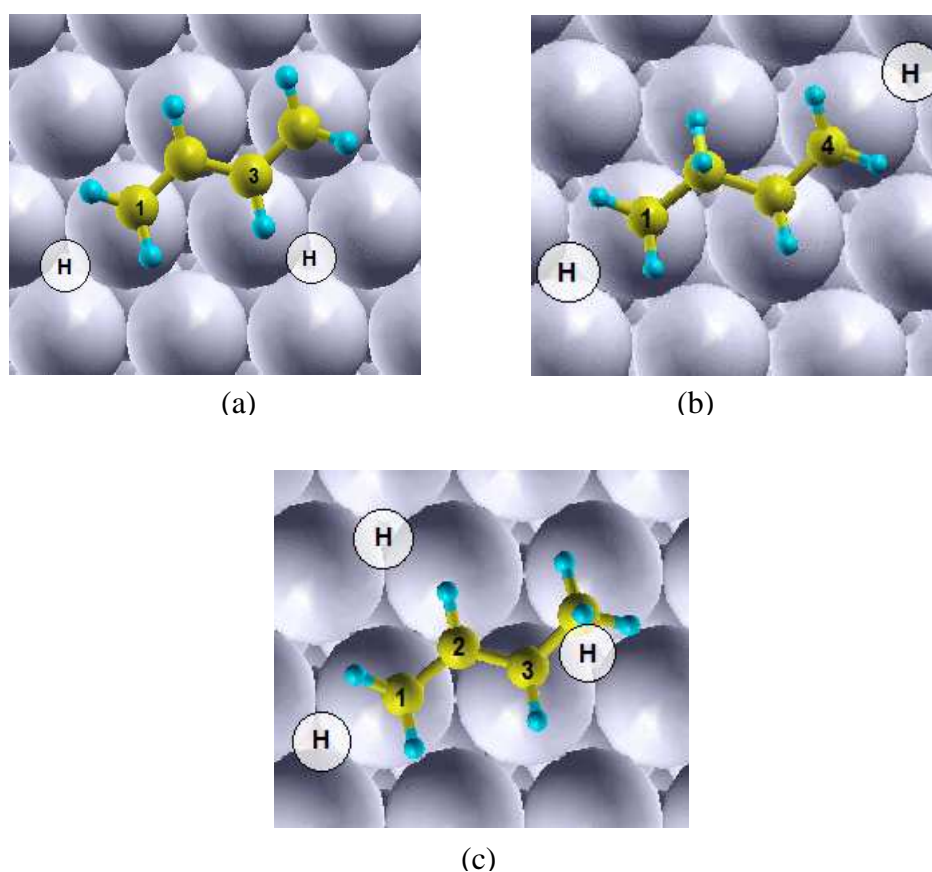


Figura 5.6 Posiciones iniciales del H en las co-adsorciones: (a) 13BD + H, (b) 1B4R + H y (c) 2B1R + H.

Todas las energías de reacción calculadas para las co-adsorciones son positivas indicando un requerimiento energético para lograr dicha situación. Los valores obtenidos

a partir de cálculos SP son levemente inferiores que los obtenidos mediante cálculos NSP. Sin embargo, los valores de ΔE_{int} son los que realmente cuantifican la interacción lateral, respecto de sus correspondientes especies adsorbidas de manera independiente. Esta repulsión lateral está íntimamente asociada con las distancias interatómicas en cada caso. Es de esperar que cuanto más alejados estén el adsorbato y el átomo de H, menor será la ΔE_{int} . Como ocurre en el caso del intermediario 2B1R con el átomo de H cercano al C_2 , donde la ΔE_{int} es nula debido a la elevada distancia C-H de 3.19 Å. En los casos restantes las distancias C-H rondan los 2.50 Å. Un comportamiento similar fue observado sobre la superficie de PdNi₃(111) para la co-adsorción de 2B1R con el H cercano al C_1 .

Tabla 5.9 Energías de reacción (E_{reac}) y de interacción lateral (ΔE_{int}), expresadas en eV, de las especies C_4H_x ($x = 6-7$) co-adsorbidas con H sobre la superficie Pd₃Ni(111), obtenidas mediante cálculos NSP y SP.

Co-adsorción	E_{reac}		ΔE_{int}	
	NSP	SP	NSP	SP
13BD + H (cerca de C_1)	0.21	0.17	0.21	0.17
13BD + H (cerca de C_3)	0.21	0.17	0.21	0.17
1B4R + H (cerca de C_1)	0.92	0.80	0.18	0.11
1B4R + H (cerca de C_4)	1.00	0.89	0.26	0.20
2B1R + H (cerca de C_1)	0.72	0.56	0.34	0.19
2B1R + H (cerca de C_2)	0.54	0.37	0.16	0.00
2B1R + H (cerca de C_3)	0.75	0.61	0.37	0.24

Sobre la superficie PdNi₃(111), las co-adsorciones del 2B1R con H dieron valores negativos de E_{reac} (proceso exotérmico), mientras que sobre Pd₃Ni(111) siempre se

obtuvieron valores positivos (procesos endotérmicos), al igual que lo reportado sobre una superficie pura de Pd(111) [8].

Las magnetizaciones de las especies co-adsorbidas con H se presentan en la **Tabla 5.10**. La cercanía entre las especies suele inducir muy leves momentos magnéticos y/o cambios en los átomos interactuantes. Sobre esta superficie los cambios son extremadamente pequeños o inexistentes. Para los intermediarios 1B4R y 2B1R, los μ en los C del radical prácticamente no cambian respecto de la molécula adsorbida aislada y en la co-adsorción 13BD + H cerca del C₃ no se obtuvo magnetización.

Tabla 5.10 Momentos magnéticos de las especies co-adsorbidas sobre la superficie de Pd₃Ni(111), expresados en $\mu\text{B}/\text{átomo}$. En **negritas** se resaltan los valores de los momentos magnéticos de los átomos de C cercanos al H co-adsorbido.

Co-adsorción	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	Pd _C
13BD + H (cerca de C ₁)	-0.002	---	---	---	0.059
13BD + H (cerca de C ₃)	----	---	---	----	0.035
1B4R + H (cerca de C ₁)	-0.006	---	---	-0.003	0.082
1B4R + H (cerca de C ₄)	---	---	---	-0.006	0.037
2B1R + H (cerca de C ₁)	-0.003	0.006	-0.004	---	0.054 0.075
2B1R + H (cerca de C ₂)	-0.004	0.005	-0.003	---	0.073 0.052
2B1R + H (cerca de C ₃)	-0.004	0.006	-0.004	---	0.080 0.075

5.5 Conclusiones del capítulo

En este capítulo se describen las adsorciones del 13BD, de los intermediarios y de los productos de reacción sobre la superficie Pd₃Ni(111) mediante el análisis de la geometría, las energías de adsorción, las densidades de estados y la magnetización en el caso de los cálculos SP.

Para cada situación se identificaron las geometrías más estables que serán utilizadas como puntos de partida y de llegada en el posterior análisis de la reacción de hidrogenación. En particular, el modo de adsorción más estable es el 1,2,3,4-tetra- σ , seguido por el sitio 1,4-di- σ -2,3- π para ambos tipos de cálculo (NSP y SP). Este mismo orden de estabilidad fue obtenido sobre la superficie más estudiada Pd(111).

A partir del análisis de los valores de los μ de los átomos de Pd interactuantes con la molécula de 13BD, se observó que los mismos disminuyen a medida que aumenta la estabilidad del sitio de adsorción. Este comportamiento puede estar asociado con la menor redistribución electrónica hacia el resto del sólido. La carga cedida se localiza en los Pd interactuantes y por lo tanto el μ disminuye.

El orden de estabilidad de los butenos es 1B > *cis*-2B > *trans*-2B con preferencia por el sitio di- σ , tendencia comparable con la superficie pura de Pd(111).

El radical 2B1R resultó ser el intermediario más estable debido a que la carga se deslocaliza a través de su estructura resonante.

A pesar de que el sitio más estable de adsorción del 13BD no se altera al variar el tipo de cálculo empleado (NSP y SP), se obtuvo una mejor descripción de los intermediarios radicales realizando los cálculos a nivel SP. A raíz de estos resultados y de los reportados en el **Capítulo 4**, los caminos de reacción se evaluaron realizando sólo cálculos Spin Polarizado (SP).

5.6 Referencias bibliográficas

- [1] A. Valcárcel, A. Clotet, J. M. Ricart, F. Delbecq, P. Sautet, *Surf. Sci.* 549 (2004) 121.
- [2] G. Gómez, G. F. Cabeza, P. G. Belelli, *J. Magn. Magn. Mater.* 321 (2009) 3478.
- [3] F. Mettendorfer, C. Thomazeau, P. Raybaud, H. Toulhoat, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 12287.
- [4] S. Katano, S. Ichihara, H. Ogasawara, H. S. Kato, T. Komeda, M. Kawai, K. Domen, *Surf. Sci.* 502 (2002) 164.
- [5] M. Mavrikakis, B. Hammer, J. K. Norskov, *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998) 2819.
- [6] Q. Ge, S. J. Jenkins, D. A. King, *Chem. Phys. Lett.* 327 (2000) 125.
- [7] M. B. Knickelbein, *J. Chem. Phys.* 115 (2001) 1983.
- [8] A. Valcárcel, A. Clotet, J. M. Ricart, F. Delbecq, P. Sautet, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 14175.

CAPITULO 6***Hidrogenación Parcial del 13BD sobre una y tres monocapas de Pd sobre Ni(111) - PdNi₃(111) y Pd₃Ni(111)*****6.1 Caminos de reacción y barreras de activación**

La Teoría del Complejo Activado o Teoría del Estado de Transición fue desarrollada simultáneamente por Henry Eyring, Meredith G. Evans y Michael Polanyi [1-3]. El postulado de esta teoría consiste en la formación de un complejo activado o estado de transición (ET) a partir del reactante y que éste luego se descompone para dar los productos. La teoría supone que el complejo activado está en equilibrio termodinámico con los reactantes. Es frecuente que se confunda el ET con un intermediario de reacción; sin embargo este estado no es ninguna especie concreta, es altamente inestable, en el que uno o más enlaces químicos están muy próximos a romperse o a formarse. Este ET posee una energía superior a la de los reactivos y productos constituyendo entre ellos una barrera energética que debe superarse para que la reacción tenga lugar. En base a esta teoría se han estudiado los caminos de reacción y las barreras de activación (ΔE_{ET}) de la hidrogenación parcial del 13BD sobre las superficies multilaminares modelo PdNi₃(111) y Pd₃Ni(111).

Los estados de transición tienen un tiempo de vida nulo por ser máximos de energía y no pueden ser observados experimentalmente. A raíz de ello, Hammond [4] introdujo un postulado que permitió resolver este problema, considerando que la geometría de un estado de transición tenderá a parecerse a la geometría de la especie menos estable, ya sea reactivo, producto o intermediario reactivo. Por ejemplo, si el proceso es exotérmico la energía del ET será parecida al reactivo y por ende, puede suponerse que el ET estructuralmente se parecerá más al reactivo. A este ET se lo

denomina “estado de transición temprano” (**Figura 6.1 (a)**), en donde el enlace que se rompe está levemente roto y el que se forma está muy poco formado. En cambio, si el proceso es endotérmico la energía del ET se parecerá a la del producto y así también su estructura. Este ET se denomina “estado de transición tardío” (**Figura 6.1 (b)**) y el enlace que se rompe está prácticamente roto y el que se forma casi todo formado. Estos conceptos serán útiles cuando se analicen las geometrías de los ET.

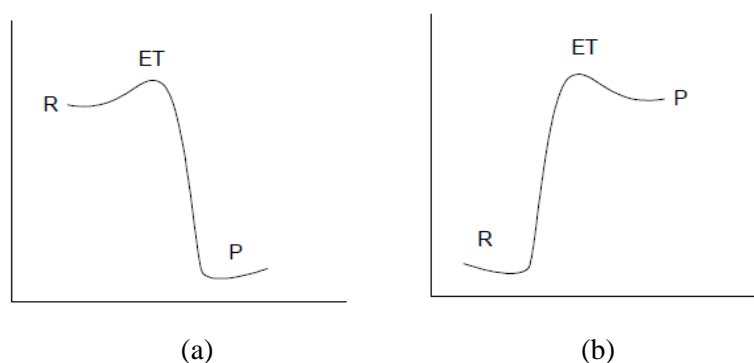


Figura 6.1 Esquema para representar el perfil de energía de la reacción con: (a) ET temprano y (b) ET tardío. Las letras R y P corresponden a los reactivos y productos, respectivamente [4].

6.1.1 Superficie de PdNi₃(111)

Como se explicó en la **sección 3.5 del Capítulo 3** la hidrogenación del 13BD puede ocurrir a través de dos especies intermediarias C₄H₇, dependiendo de dónde ocurra la inserción del átomo de H: 1-buten-4-ilo (1B4R) y 2-buten-2-ilo (2B1R), es por ello que se requiere de la búsqueda de varios estados de transición para la completa descripción de la reacción. En esta reacción, el ET forma una estructura básica cíclica de tres centros (Pd-C-H); cuando el H co-adsorbido comienza a unirse químicamente al C, formando un nuevo enlace C-H, los enlaces Pd-H y Pd-C se estiran. En la **Figura 6.2** se presentan las geometrías de los ET obtenidas sobre la superficie PdNi₃(111).

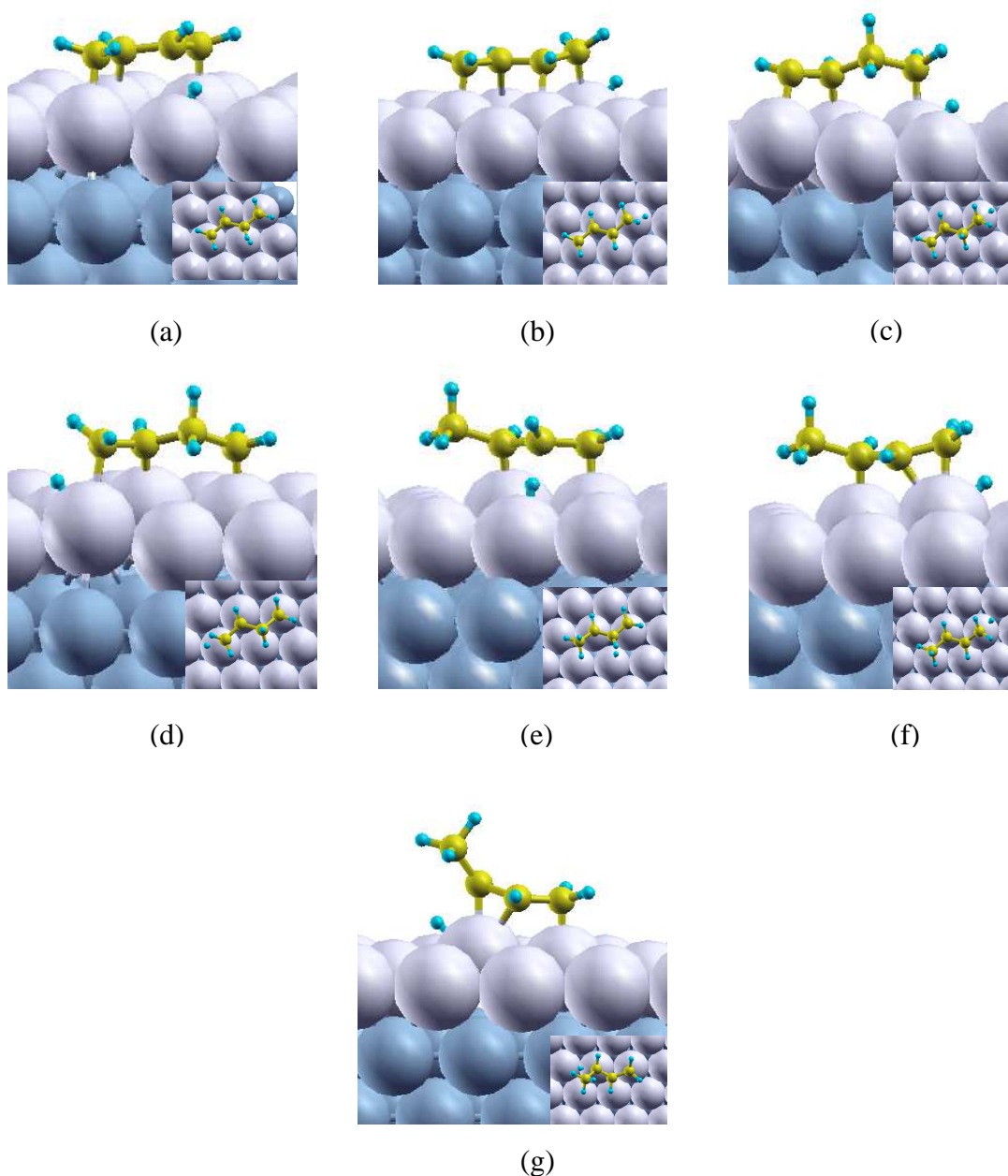


Figura 6.2 Estructuras de los estados de transición para la hidrogenación parcial del 13BD sobre la superficie PdNi₃(111): desde (a) 13BD a 1B4R, (b) 13BD a 2B1R, (c) 1B4R a B13R, (d) 1B4R a 1B, (e) 2B1R a *trans*-2B, (f) 2B1R a B13R y (g) 2B1R a 1B.

En la **Tabla 6.1** se muestran los valores de energía de las barreras de activación y las distancias de enlace Pd-H, C-H y Pd-C que caracterizan al estado de transición. También se presentan los perfiles energéticos correspondientes a esta superficie en la

Figura 6.3. En líneas generales estos perfiles asociados a los caminos de reacción se grafican a partir de los reactivos (C_4H_6) para proporcionar los productos (C_4H_8) adsorbidos sobre la superficie, asumiendo un determinado nivel cero de energía. En nuestro caso, este valor de referencia corresponde a la suma de las energías del 13BD adsorbido y de los dos átomos de H adsorbidos a una distancia infinita (sin interacción). No se realizó la corrección de la Energía del Punto Cero (*Zero Point Energy* - ZPE) porque se comprobó que las energías de las barreras de activación variaban por debajo de 0.01 eV.

Tabla 6.1 Barreras de activación (ΔE_{ET}), dadas en eV, y distancias de enlaces de las estructuras cíclicas de tres centros, expresadas en Å, de los ET para la hidrogenación parcial del 13BD sobre la superficie PdNi₃(111), a través de los intermediarios 1B4R y 2B1R.

Estado de transición	ΔE_{ET}	Pd-H	C-H	Pd-C
13BD + H \rightarrow 1B4R	0.88	1.63	1.68	2.82
13BD + H \rightarrow 2B1R	0.65	1.63	1.65	2.38
1B4R + H \rightarrow B13R	0.87	1.59	1.66	2.41
1B4R + H \rightarrow 1B	0.60	1.60	1.62	2.27
2B1R + H \rightarrow <i>trans</i> -2B	0.60	1.66	1.59	2.24
2B1R + H \rightarrow B13R	1.01	1.67	1.57	3.09
2B1R + H \rightarrow 1B	0.69	1.65	1.74	2.29

En la hidrogenación del 13BD a través del intermediario 1B4R (**Figura 6.2 (a)**), la distancia C-H se redujo de 2.76 Å, en el estado de co-adsorción, a 1.68 Å. La distancia Pd-C en el punto de ensilladura se incrementó de 2.55 a 2.82 Å, indicando un debilitamiento del enlace Pd-C. En cambio, cuando la hidrogenación ocurre vía el

intermediario 2B1R (**Figura 6.2 (b)**), la distancia C-H se acorta desde 2.57 Å en el estado de co-adsorción a 1.65 Å. A pesar de que el H se adionaría en un átomo de C primario y éste pasaría a cambiar su hibridización de sp^2 a sp^3 , la estructura del hidrocarburo en el ET sigue manteniendo su planaridad. Cuando el enlace C-H empieza a formarse, el enlace Pd-C se alarga hasta llegar a un valor de 2.38 Å en el ET, en comparación con la distancia de 2.17 Å en el estado inicial.

En el camino de la hidrogenación, el primer paso vía el intermediario 1B4R es menos exotérmico que vía el intermediario 2B1R (0.18 eV para el 1B4R y 0.56 eV para el 2B1R). Esta diferencia puede ser atribuida a la mayor estabilidad del 2B1R debido a su carácter alílico, según se mencionó en la **sección 4.3.1, Tabla 4.7** ($E_{\text{reac}} = 0.08$ eV para el 1B4R respecto de -0.31 eV para el 2B1R). La energía del estado de transición a través del 1B4R es de 1.14 eV por encima del nivel cero de energía y la barrera de activación, dada con respecto a los reactivos co-adsorbidos, es de 0.88 eV. En cambio, la energía total calculada para el punto de ensilladura vía el radical 2B1R es de 0.89 eV, mientras que la barrera de activación intrínseca es de 0.65 eV. La diferencia de energías totales entre estos dos estados de transición (ET1) es de 0.25 eV. La reacción a través del intermediario 2B1R es favorecida con respecto a la del 1B4R por una diferencia entre las barreras energéticas de 0.23 eV.

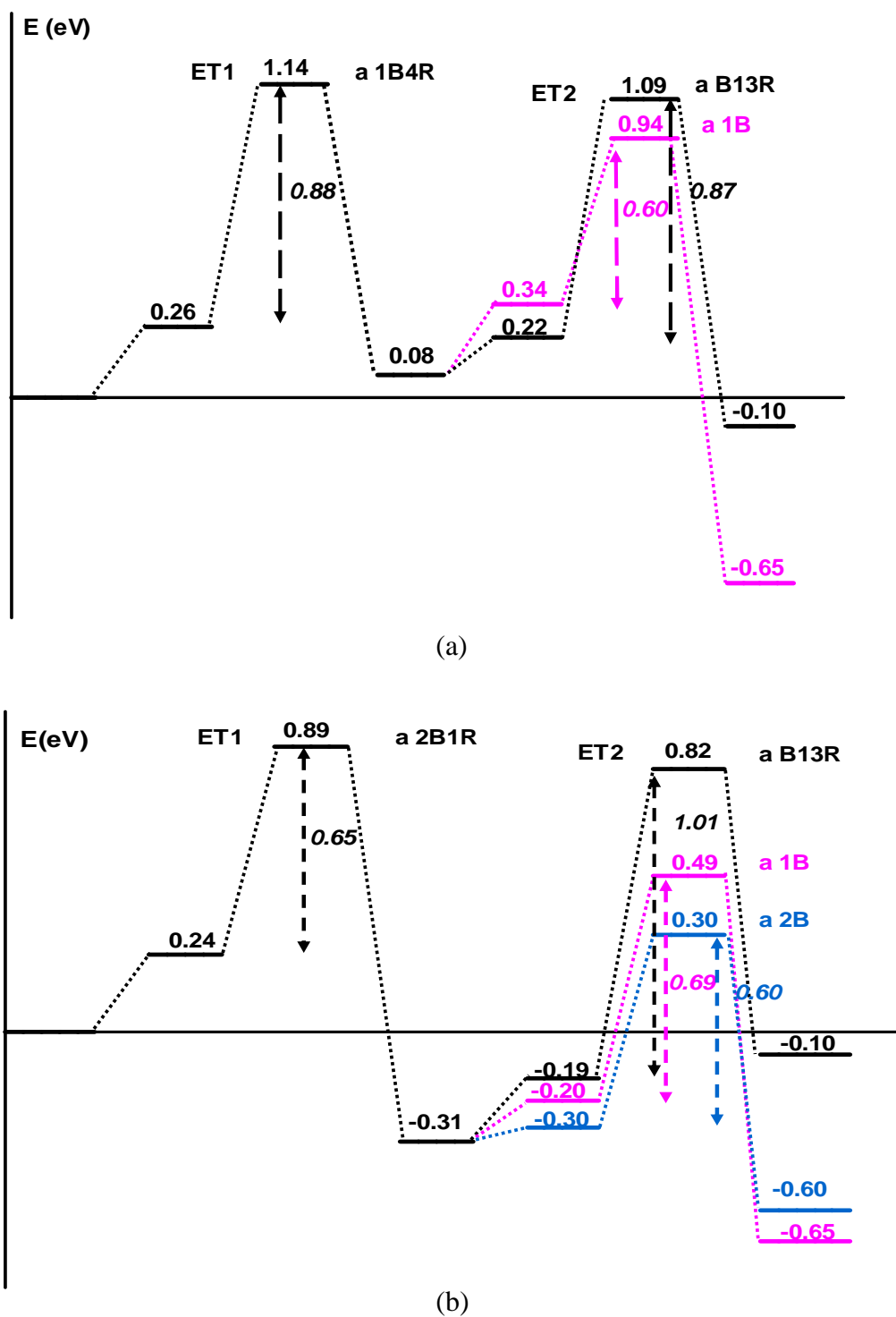
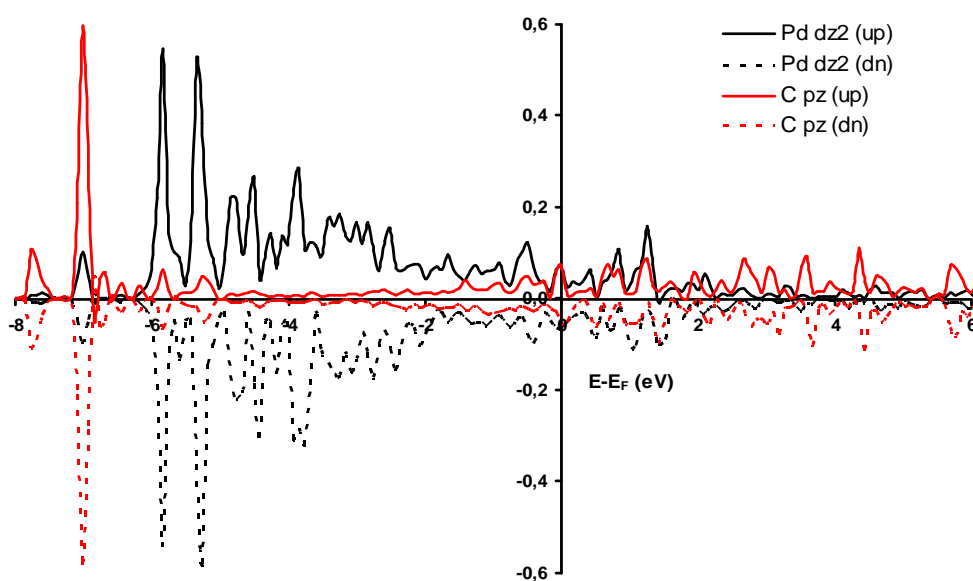


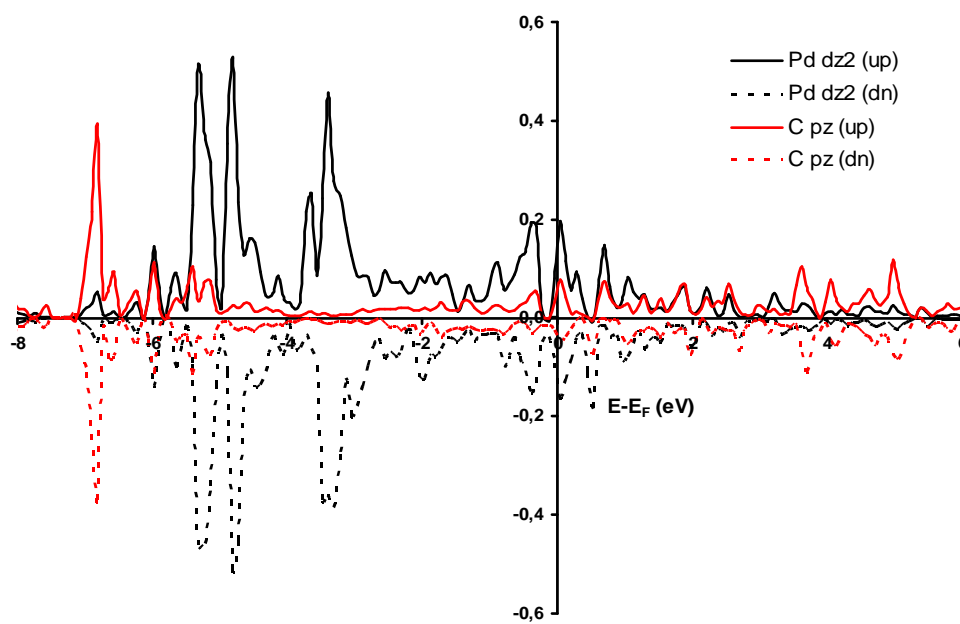
Figura 6.3 Perfil energético de la hidrogenación parcial del 1,3BD sobre la superficie $\text{PdNi}_3(111)$, de acuerdo a los intermediarios: (a) 1-buten-4-ilo (1B4R) y (b) 2-buten-1-ilo (2B1R). Para brindar una mayor claridad al lector, la segunda etapa de hidrogenación se dibujó con un color diferente dependiendo del producto final: B13R (negro), 1B (rosa) y 2B (azul). En cursiva se muestran los valores de las barreras de activación (ΔE_{ET}).

Como ambos caminos de reacción resultaron exotérmicos, las geometrías de los ET previamente analizadas se asemejan más a los reactivos, es decir que se trata de estados de transición tempranos (Postulado de Hammond), siendo aún más temprano el ET del camino hacia el intermediario 2B1R. Esta afirmación pudo corroborarse al comparar los cambios sufridos por los tres enlaces en juego del ET desde los reactivos (co-adsorción 13BD + H) hasta el ET. Para el radical 1B4R los cambios de los enlaces C-H, Pd-C y Pd-H fueron de 1.08, 0.27 y 0.32 Å, respectivamente. En cambio para el radical 2B1R los cambios de estos enlaces fueron de 0.92, 0.21 y 0.24 Å, respectivamente, siendo todos ellos menores que los cambios producidos para formar el intermediario 1B4R.

Si bien el ET no puede ser aislado ni observado directamente, se realizaron las curvas PDOS (SP) correspondientes a los ET del primer paso de las dos vías de reacción, con el objetivo de caracterizar aún más el complejo activado de dichas reacciones y compararlas entre sí. En la **Figura 6.4** se muestran las densidades de estados parciales (PDOS) correspondientes a los estados de transición 13BD + H → 1B4R (**a**) y 13BD + H → 2B1R (**b**) para la interacción del orbital p_z del C con los orbitales d_z^2 del átomo de Pd que conforman la estructura cíclica de tres centros. Se analizaron los diferentes orbitales del átomo de Pd, pero sólo se presenta el d_z^2 debido a que éste fue el que mostró cambios más significativos respecto a la superficie sola, y mejor solapamiento con los estados p_z del C, y por ende, es el que interactúa en mayor medida con el átomo de C.



(a)



(b)

Figura 6.4 Curvas PDOS correspondientes a la interacción del átomo de C con el átomo de Pd de la superficie PdNi₃(111) involucrados en la estructura cíclica de tres centros. Se muestra el orbital p_z del C y el orbital d_z^2 del Pd en el ET: (a) 13BD + H \rightarrow 1B4R y (b) 13BD + H \rightarrow 2B1R. En la leyenda (up) y (dn) significan *spin-up* y *spin-down*, respectivamente.

En el ET hacia el intermediario 2B1R se observa una mayor ocupación del nivel de Fermi respecto al ET correspondiente a la otra especie 1B4R. En el rango de energía entre ~ -7.0 y -4.0 eV se presenta un mayor solapamiento y/o hibridación de los estados p_z del C con la banda d_{z^2} del Pd. Este hecho se corresponde con la menor distancia del enlace Pd-C en el ET hacia el intermediario 2B1R, con respecto al intermediario 1B4R (ver **Tabla 6.1**). Por tal razón, el pico p_z del C que aparece en -7.0 eV, en ambas curvas, es más intenso en la densidad de estados del ET hacia el intermediario 1B4R.

También, se calcularon las variaciones del momento magnético para los átomos involucrados en los estados de transición por ambas vías (1B4R y 2B1R) y se obtuvieron valores despreciables (del orden de la milésima de $\mu\text{B}/\text{átomo}$). Es decir que el proceso de hidrogenación no modifica significativamente la magnetización inicial del sistema.

El segundo paso de la hidrogenación es algo más complejo, puesto que la inserción del H en diferentes posiciones cercanas al 1B4R da los productos 1B y B13R. Partiendo de la co-adsorción del intermediario 1B4R con el H cerca del C_4 , se requiere de 0.87 eV para la formación de la especie B13R y la estructura del ET presenta distancias de 1.66 Å para el enlace C-H, de 1.59 Å para el enlace Pd-H y de 2.41 Å para la distancia Pd-C (**Fig. 6.2 (c)**). En cambio, la formación del 1B necesitaría sólo 0.60 eV. Debido a que su formación es mucho más exotérmica que la del B13R (-0.99 eV vs. -0.32 eV), la geometría del ET muestra una distancia Pd-C más corta de 2.27 Å (**Fig. 6.2 (d)**), indicando que la estructura se asemeja más a los reactivos.

Cuando la hidrogenación ocurre a través del intermediario 2B1R, se forman tres productos: B13R, 1B y 2B. Nuevamente, la especie B13R es la de mayor requerimiento energético con un valor de barrera de activación de 1.01 eV. A diferencia del ET obtenido vía el intermediario 1B4R, su estructura cíclica de tres centros Pd-C-H

presenta las distancias para el enlace C-H de 1.57 Å, para el enlace Pd-H de 1.67 Å y para el enlace Pd-C de 3.09 Å, indicando que se trata de una estructura más tardía (**Fig. 6.2 (f)**). Para la obtención de los isómeros butenos se necesitan menores energías, siendo aún más baja para el 2B (0.60 eV para el 2B y 0.69 eV para el 1B). En ambos casos, las estructuras son tempranas donde la mayor interacción está dada por el enlace Pd-C (**Fig. 6.2 (e) y (g)**). Por ejemplo, se observó un ligero debilitamiento del enlace Pd-C para obtener el 2B (la distancia Pd-C en el ET es de 2.24 Å comparada con 2.13 Å en la co-adsorción 2B1R + H). Algo similar ocurre en el ET hacia la formación del 1B, donde el enlace Pd-C se elonga sólo 0.11 Å respecto de la co-adsorción, a pesar de que en la geometría final este C queda totalmente separado de la superficie formando el grupo metilo (distancia final Pd-C = 4.53 Å).

En esta etapa de la hidrogenación, los valores de energía totales encontrados en los puntos de ensilladura (ET2) son inferiores comparados con los obtenidos en la primera etapa (ET1). La formación de los productos finales 1B y 2B se ve energéticamente más favorecida que la especie B13R. Por lo tanto, se podría descartar la formación de la especie di-radical debido a su menor estabilidad dentro del proceso, pero especialmente por las elevadas barreras de activación por superar. Este hecho sucede cuando la hidrogenación ocurre a través de ambos intermediarios (0.87 eV vía el 1B4R y 1.01 eV vía el 2B1R). Por otro lado, el camino de mínima energía encontrado se produciría a través del intermediario 2B1R; puede observarse en la **Figura 6.3 (b)** que a pesar que la formación del isómero 1B requiere una barrera energética levemente mayor a la del 2B (0.09 eV), este producto es 0.05 eV más estable. La relación 1B/2B, dadas a partir de la razón entre las barreras de activación correspondientes, es de ~ 1.15, mayor que la reportada para la superficie Pd(111) de 0.80 [5]. Por lo tanto, un

catalizador de estas características demandará una barrera energética menor para producir el 2B, dando así un cambio en la selectividad.

Si comparamos los resultados extraídos de los perfiles de reacción sobre el PdNi₃(111) con los obtenidos por Sautet y col. sobre Pd(111) [5], es posible indicar que el camino también ocurrirá preferentemente a través del 2B1R sobre ambas superficies, pero el catalizador bimetálico será mucho más activo que el monometálico del Pd puro. Estos resultados están en muy buen acuerdo con los obtenidos experimentalmente por otros autores [6]. La reactividad catalítica en la hidrogenación del 13BD sobre un catalizador que contiene un depósito de 0.5 MC de Pd sobre Ni(111) resulta ser el doble de la obtenida sobre un catalizador puro de Pd(111), además de ser 100% selectiva hacia la formación de butenos mientras el 13BD está presente en fase gaseosa.

6.1.1.1 Isomerización del *trans*-2B al *cis*-2B sobre PdNi₃(111)

En condiciones de hidrogenación parcial, un doble enlace puede cambiar de configuración *cis* a *trans* o de *trans* a *cis* (isomerización geométrica), o cambiar de posición dentro de la cadena de átomos de carbono (isomerización posicional). Ambos tipos de isomerización se dan frecuentemente en ácidos grasos sometidos a hidrogenación. Este hecho es muy importante puesto que altera las propiedades físicas de los triglicéridos y produce una gran variedad de productos muy importantes en la industria de las grasas y aceites. Es decir, los productos intermedios de la hidrogenación parcial pueden rotar, hecho que siempre ocurre, y cambiar de configuración.

En estudios experimentales previos, realizados sobre una superficie de Pt(111), se identificó una preferencia para la conversión del *trans*-2B a su isómero *cis* [7-8]. Por otro lado en un estudio teórico posterior, se propuso que la isomerización *trans/cis* del 2B podría estar asociada con los cambios geométricos que sufre la molécula al

adsorberse sobre la superficie de modo di- σ o π , así como también a la reestructuración que sufre la superficie luego de la adsorción [9]. Por lo tanto, los autores indican que sería esperable que una superficie rugosa se reestructure menos y por ende favorezca la isomerización. Esto podría ser utilizado para mejorar la selectividad en las reacciones catalíticas.

Debido a que el producto más esperable es el *trans*-2B y que el objetivo buscado en esta tesis es obtener una mayor selectividad hacia el isómero *cis* en una hidrogenación parcial de aceites comestibles, se estudió la isomerización del *trans*-2B al *cis*-2B sobre nuestra superficie modelo PdNi₃(111). Esta reacción se produciría a través de un mecanismo de hidrogenación-deshidrogenación propuesto por Horiuti-Polanyi [10]; en el caso particular de la isomerización del *trans/cis*-2B implica la formación de un radical butilo debido a la hidrogenación del alqueno co-adsorbido con un H sobre la superficie. Este intermediario butilo, tiene la posibilidad de rotar libremente sobre el eje C-C central de la molécula y luego eliminar un átomo de H originándose el nuevo isómero. En la **Figura 6.5** se presenta un esquema de dicho mecanismo.

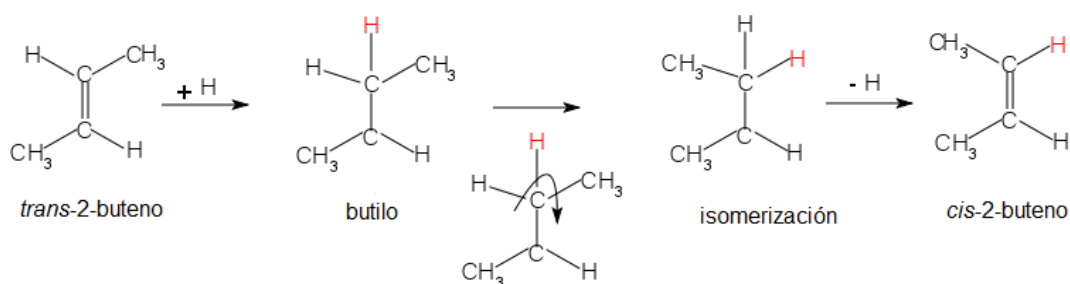


Figura 6.5 Esquema del mecanismo de reacción de isomerización *trans/cis*-2B.

Los resultados de evaluar la reacción de isomerización desde el isómero *trans*-2B al *cis*-2B sobre PdNi₃(111) son reunidos en la **Tabla 6.2**, mientras que en la **Figuras 6.6** y **6.7** se presentan las correspondientes geometrías optimizadas de los complejos activados y el perfil energético, respectivamente. Se testearon diferentes posiciones del

átomo de H cercanas al átomo de C a hidrogenar y se eligieron las configuraciones más estables para ambas co-adsorciones. La coordenada de reacción se inicia con el *trans*-2B co-adsorbido con el H en el sitio *hollow* más cercano. El primer estado de transición, desde el *trans*-2B + H hacia el intermediario *trans*-2-butilo, muestra una leve inclinación de la molécula hacia el lado opuesto al que se une el nuevo H, conservando así el ángulo CH₃-C=C. En este ET el enlace Pd-C se estira 0.62 Å. La formación del intermediario *trans*-2-butilo requiere de un gasto energético de 0.98 eV. En esta especie el H co-adsorbido se enlaza al átomo de C formando el enlace C-H de 1.11 Å, es por ello que se produce un cambio en la hibridización de los átomos de C a sp³ y como consecuencia se elonga el enlace C=C dando un simple enlace C-C. Luego, por rotación del radical *trans*-2-butilo a través del simple enlace C-C se obtiene el *cis*-2-butilo, que necesita sólo 0.10 eV. Las distancias Pd-C son de 3.26 y de 3.59 Å para el *trans*-2-butilo y *cis*-2-butilo, respectivamente. El isómero *cis*-2-butilo es -0.10 eV más estable que el *trans*-2-butilo.

Tabla 6.2 Barreras de activación (ΔE_{ET}), expresadas en eV, y distancias de enlaces más destacadas, expresadas en Å, de los estados de transición desde *trans*-2B al *cis*-2B sobre la superficie PdNi₃(111). Además, se agregaron las geometrías optimizadas de las co-adsorciones y de los intermediarios.

Estado de transición	ΔE_{ET}	Pd-H	C-H	Pd-C	C=C
<i>trans</i> -2B + H	---	1.83	2.97	2.15	1.45
<i>trans</i> -2B + H → <i>trans</i> -2butilo	0.98	1.59	1.83	2.77	1.43
<i>trans</i> -2butilo	---	2.37	1.11	3.26	1.52
<i>trans</i> -2butilo → <i>cis</i> -2butilo	0.10	3.57	1.10	3.23	1.52
<i>cis</i> -2butilo	---	2.87	1.10	3.59	1.52
<i>cis</i> -2butilo → <i>cis</i> -2B + H	1.16	1.59	1.83	2.86	1.43
<i>cis</i> -2B + H	---	1.87	2.47	2.17	1.44

El mayor costo energético sucede en la etapa de deshidrogenación del *cis*-2-butilo hacia la co-adsorción del *cis*-2B y el H (barrera energética de 1.16 eV). Este ET presenta un mayor despegue que el *trans*-2-butilo, minimizando cualquier interacción repulsiva entre los grupos metilos que se encuentran del mismo lado del enlace central C-C y los átomos de Pd subyacentes. En particular, los cambios geométricos de los ET correspondientes a las barreras de mayor requerimiento energético muestran idénticas distancias Pd-H y C-H, y una diferencia de 0.10 Å en la distancia Pd-C.

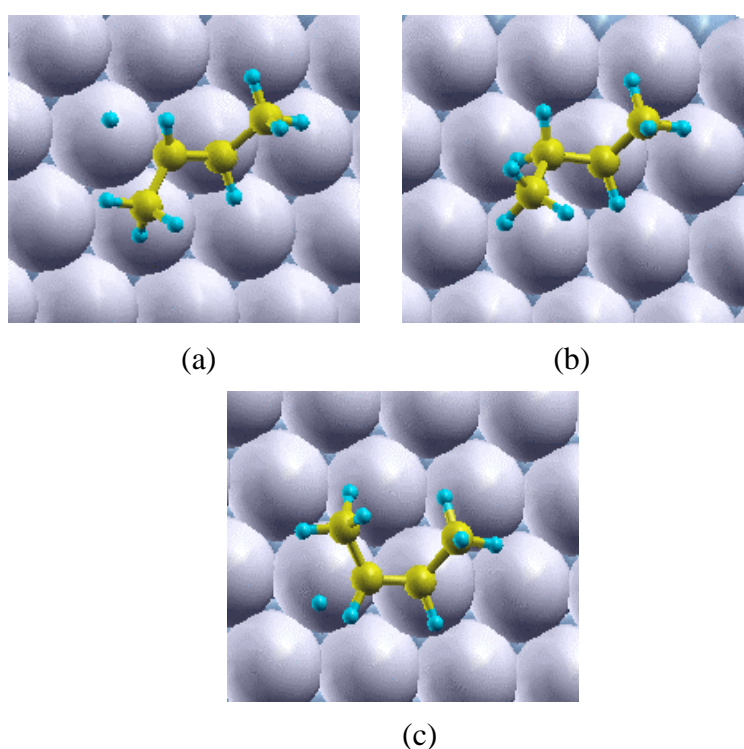


Figura 6.6 Estructuras de los estados de transición en la isomerización del *trans*-2B al *cis*-2B sobre la superficie PdNi₃(111): desde (a) *trans*-2B a *trans*-2butilo, (b) *trans*-2butilo a *cis*-2butilo y (c) *cis*-2butilo a *cis*-2B.

La posterior co-adsorción del *cis*-2B y el H sí experimentan una inestabilidad respecto de ambas especies adsorbidas de manera independiente (~0.10 eV). Las mayores barreras energéticas a superar en este mecanismo de reacción ocurren cuando

los isómeros butilos deben deshidrogenarse: 1.10 y 1.16 eV para la deshidrogenación del *trans*-2-butilo y del *cis*-2-butilo, respectivamente.

De estos resultados se podría concluir que la reacción de isomerización geométrica desde el *trans*-2B al *cis*-2B, o viceversa, requiere un costo energético muy importante, es por ello, que esta reacción sería muy poco probable sobre esta superficie.

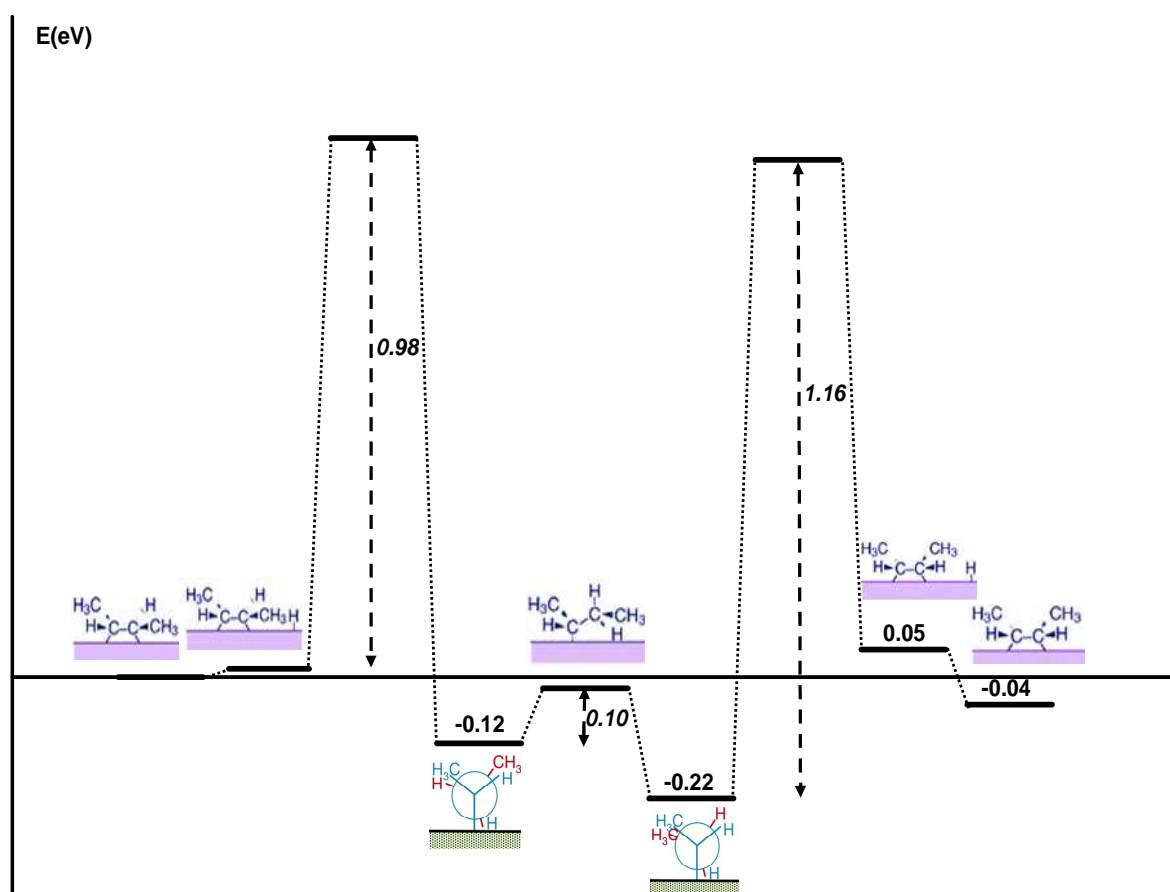


Figura 6.7 Perfil energético de la isomerización del *trans*-2B al *cis*-2B sobre la superficie PdNi₃(111). En cursiva se muestran los valores de las barreras de activación (ΔE_{ET}).

Resultados experimentales de TPD (*Temperature-Programmed Desorption*), donde se realizó un intercambio H-D en los isómeros 2B adsorbidos independientemente sobre una superficie de Pt(111), mostraron que el producto se desorbía a menor temperatura cuando se partía del isómero *trans*-2B que cuando se partía del *cis*-2B (diferencia de 45 K) [8]. Los autores interpretaron estos resultados

asumiendo que en el proceso de intercambio H-D también sucede una isomerización. A partir de ello, sostienen que la isomerización desde el isómero *trans*-2B al *cis*-2B es más rápida que la isomerización inversa. Además atribuyen esta diferencia, en parte, a la mayor estabilidad del isómero *cis*-2B adsorbido, donde los grupos metilos unidos del mismo lado del doble enlace C=C pueden minimizar la repulsión con la superficie inclinando el plano de la molécula hacia un lado, alejando dichos grupos de la superficie. Este comportamiento no ocurre en el *trans*-2B que tiene los grupos metilos en ambos lados del doble enlace C=C. Mediante los resultados TPD expuestos en el trabajo de Zaera y col. [8], sólo se puede afirmar la temperatura de desorción de los productos, que está asociada a la fuerza de enlace con la que están unidos a la superficie, pero no de cuándo se formaron los productos.

En la superficie modelo de PdNi₃(111), el isómero *cis*-2B también es levemente más estable que el *trans*-2B, pero la isomerización sería más factible que suceda desde el *cis*-2B al *trans*-2B que la reacción inversa, donde las barreras de activación son de 0.89 y de 1.10 eV para el primer caso y de 0.98 y 1.16 eV para el segundo caso. A pesar de que las diferencias energéticas entre los dos sentidos de la reacción son pequeñas (0.10 eV o menor), ambas situaciones requieren de elevadas energías para que ocurran. Por lo tanto, es de espera que esta reacción no suceda a bajas temperaturas (300 K).

6.1.1.2 Obtención del isómero *cis*-2B a partir del 13BD adsorbido en el modo di- π -*cis* sobre PdNi₃(111)

Cuando en el **Capítulo 4** se analizaron los modos de adsorción del 13BD y sus respectivas energías, se mencionó que el sitio di- π -*cis* sería también muy probable sobre esta superficie bimetalica, de manera similar que el modo más estable 1,2,3,4-tetra- σ (diferencia energética de 0.10 eV). Por este motivo, se analizó el camino de reacción

para la hidrogenación parcial del 13BD partiendo del sitio de adsorción di- π -*cis* hacia la formación del isómero *cis*-2B, que se obtiene directamente por geometría. Sólo se consideró el camino a través del intermediario 2B1R, debido a su mayor estabilidad dada por su carácter alílico, como fue mencionado anteriormente.

En la **Tabla 6.3** se presentan las energías de activación de los ET y los parámetros geométricos de las especies adsorbidas y de los complejos activados (**Figura 6.8**). Las distancias C-H de los ET son menores con respecto a las especies co-adsorbidas pero mayores con respecto a sus productos. Caso contrario sucede con las distancias Pd-C donde son mayores los valores en los ET con respecto a la co-adsorción del 13BD + H, indicando la separación del átomo de C con la superficie. Las estructuras geométricas de los ET se asemejan más a la de los reactivos, es decir, que corresponden a estados de transición tempranos.

Tabla 6.3 Barreras de activación (ΔE_{ET}), expresada en eV, y distancias de enlaces más destacadas, expresadas en Å, de las especies involucradas en la hidrogenación del 13BD hacia el *cis*-2B sobre la superficie PdNi₃(111). Además, se agregaron las geometrías optimizadas de las co-adsorciones y de los intermediarios.

Adsorción	ΔE_{ET}	Pd-H	C-H	Pd-C
13BD + H	---	3.06	2.95	2.23
13BD + H \rightarrow 2B1R (ET1)	0.47	1.87	1.64	2.45
2B1R	---	3.51	1.10	2.96
2B1R + H	---	2.98	3.47	2.14
2B1R + H \rightarrow <i>cis</i> -2B (ET2)	0.51	1.76	1.58	2.29
<i>cis</i> -2B	---	3.32	1.10	3.01

El perfil energético para este camino de reacción se muestra en la **Figura 6.9**. Las barreras de energía para superar el ET1 y ET2 son muy inferiores a las obtenidas en

la reacción de isomerización. Ambos pasos de la reacción son exotérmicos, lo que estaría de acuerdo con sus geometrías de los ET que indican que son estados de transición tempranos. Estos resultados estarían señalando que la formación del *cis*-2B sobre la superficie de PdNi₃(111) sería más factible a partir de la hidrogenación parcial del 13BD adsorbido de modo di- π -*cis*, en vez de formarse a partir de la isomerización geométrica del *trans*-2B.

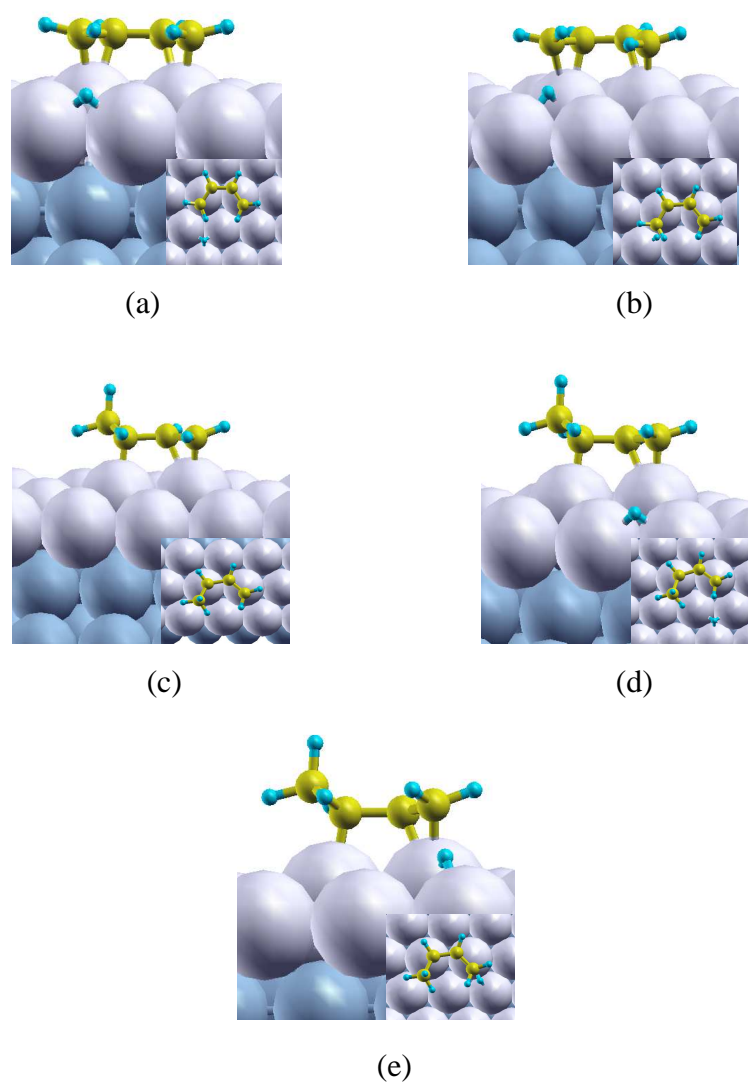


Figura 6.8 Estructuras de las especies adsorbidas y de los estados de transición para la obtención del isómero *cis*-2B a partir del 13BD adsorbido en el modo di- π -*cis* sobre la superficie PdNi₃(111): (a) 13BD + H, (b) 13BD a 2B1R, (c) 2B1R, (d) 2B1R + H y (e) 2B1R a *cis*-2B.

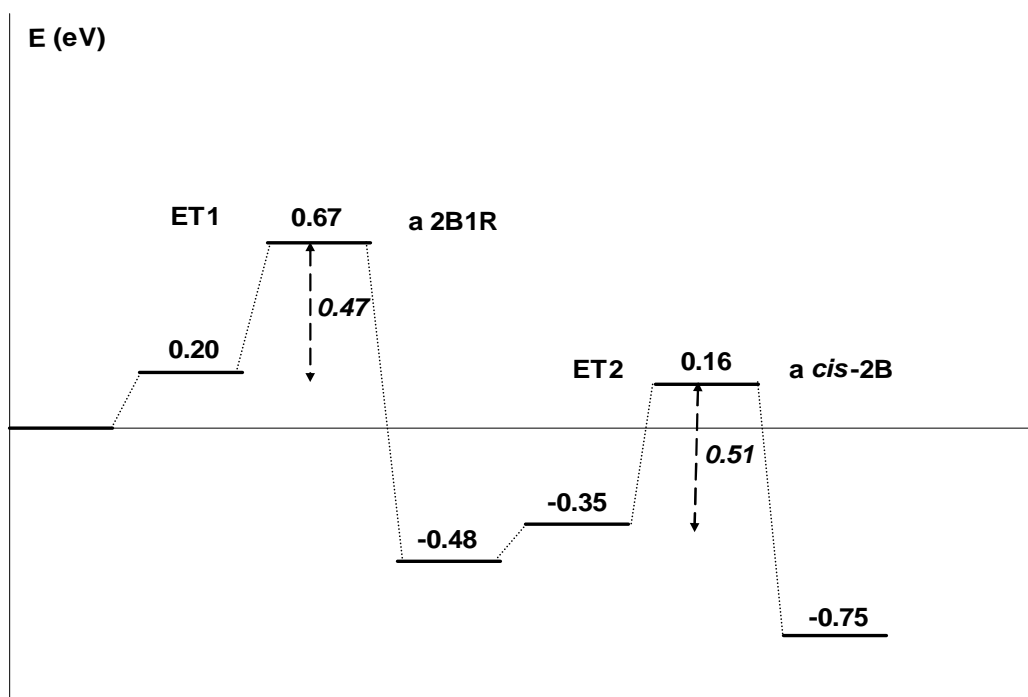


Figura 6.9 Perfil energético de la hidrogenación parcial del 13BD al *cis*-2B sobre la superficie PdNi₃(111), a través del intermediario 2-buten-1-ilo (2B1R). En cursiva se muestran los valores de las barreras de activación (ΔE_{ET}).

En un reciente trabajo teórico-experimental [11] hallaron que nanopartículas de oro exhiben una preferencia única en la reacción de hidrogenación del 13BD hacia la formación del isómero *cis*-2B, en comparación con el *trans*-2B. Los autores explican este comportamiento a través de las energías de adsorciones teóricas del 13BD adsorbido de modo $di-\pi$ -*cis* y $di-\pi$ -*trans* sobre Au(111), Au(100) y *clusters* de Au. Observaron que el 13BD adsorbido de modo $di-\pi$ -*cis* es más estable cuando ocurre sobre los bordes o esquinas del *cluster* de Au. Este comportamiento fue también observado al realizar cálculos teóricos sobre *clusters* de Cu y Ag [11].

A partir del estudio de las diferentes reacciones que ocurrirían durante una hidrogenación sobre la superficie de PdNi₃(111), se puede concluir que la actividad y

selectividad mejorarían entre los isómeros estructurales butenos hacia la formación del 2B, respecto de una superficie pura de Pd(111). Por otra parte, sobre esta superficie el 13BD sigue adsorbiéndose mayoritariamente en el sitio 1,2,3,4-tetra- σ y éste ya presenta geometría *trans* y por ende dará el *trans*-2B. Debido a que su posterior isomerización requiere de elevadas energías (~ 1.00 eV) esta reacción no es esperable; por lo tanto para lograr la formación del isómero *cis*-2B es necesario que el 13BD se adsorba preferencialmente en el sitio di- π -*cis* y por hidrogenación dé el producto *cis*-2B. Mediante la deposición de una monocapa de Pd sobre Ni(111) se logró disminuir la diferencia energética del 13BD adsorbido en los sitios 1,2,3,4-tetra- σ y di- π -*cis* observada sobre Pd(111), pero no revertirla. Sin embargo, ésta diferencia de sólo 0.10 eV es fácilmente superable a las temperaturas de hidrogenación, y así la formación del *cis*-2B sería más favorable de que ocurra al igual que el *trans*-2B.

Debido a que no existen resultados experimentales que analicen la relación de los isómeros geométricos 2B obtenidos con catalizadores bimetalicos de Pd-Ni, se compara con una superficie pura de Pd(111). En un trabajo experimental con UHV [12] se estudió la reacción de hidrogenación del 13BD sobre Pd(111) para conocer el mecanismo de reacción y obtener así información sobre sus parámetros cinéticos; en particular examinaron el efecto de la temperatura de reacción y el de la coadsorción del CO. A bajas temperaturas (298 K) la relación *trans/cis* fue de 3.6, mientras que esta relación bajó a 2.2 cuando la temperatura de hidrogenación fue de 373 K. Este resultado estaría de acuerdo con el obtenido por Sautet y col. [13], donde el sitio 1,2,3,4-tetra- σ es ~ 0.30 eV más estable que el di- π -*cis*. Entonces, es de esperar que nuestros resultados puedan disminuir aún más esta relación favoreciendo la obtención del *cis*-2B, ya que la leve diferencia energética entre ambos sitios de adsorción del 13BD, es fácilmente superada con las temperaturas de hidrogenación mencionadas. Una vez sobrepasado ese

obstáculo energético, el camino de hidrogenación del 13BD adsorbido en el sitio di- π -*cis* es energéticamente más favorable que el obtenido en el sitio 1,2,3,4-tetra- σ . Por lo tanto nuestro modelo de catalizador PdNi₃(111) podría aumentar la selectividad hacia la formación del *cis*-2B respecto de la obtenida sobre la superficie pura de Pd(111).

6.1.2 Superficie de Pd₃Ni(111)

Sobre esta superficie también se evaluaron los caminos de reacción para la hidrogenación del 13BD a través de los intermediarios previamente mencionados. Las estructuras del estado de transición (ET) se muestran en la **Figura 6.10** y en la **Tabla 6.4** se presentan los valores de energía para las barreras de activación y las distancias de enlace que caracterizan al estado de transición.

Al comparar las geometrías de los ET en diferentes superficies se observa que las distancias analizadas no siguen una tendencia. Esto puede deberse a que las dos superficies bimetálicas PdNi estudiadas en esta tesis difieren en los parámetros de celda. Debido a este hecho, la geometría de adsorción de las moléculas varía y como consecuencia también varían las distancias relativas en cada estructura de los ET.

Un ejemplo puede visualizarse al comparar las distancias Pd-H, Pd-C y C-H correspondientes a la co-adsorción del 13BD + H sobre Pd₃Ni(111) y sobre PdNi₃(111) en la obtención del radical 1B4R, donde las distancias son de 1.88, 2.31 y 2.85 Å, respectivamente sobre la primera superficie y de 1.95, 2.55 y 2.76 Å, cuando la adsorción ocurre sobre la segunda superficie. Entonces, una manera de comparar las geometrías de los ET sobre ambas superficies bimetálicas es analizando los cambios relativos (estiramientos o acortamientos) de los enlaces Pd-H, Pd-C y C-H con sus correspondientes estados iniciales (co-adsorción). Los valores obtenidos para los

estiramientos (valores positivos) y los acortamientos (valores negativos) en la estructura cíclica de tres centros se resumen en la **Tabla 6.4** (valores en *cursiva*).

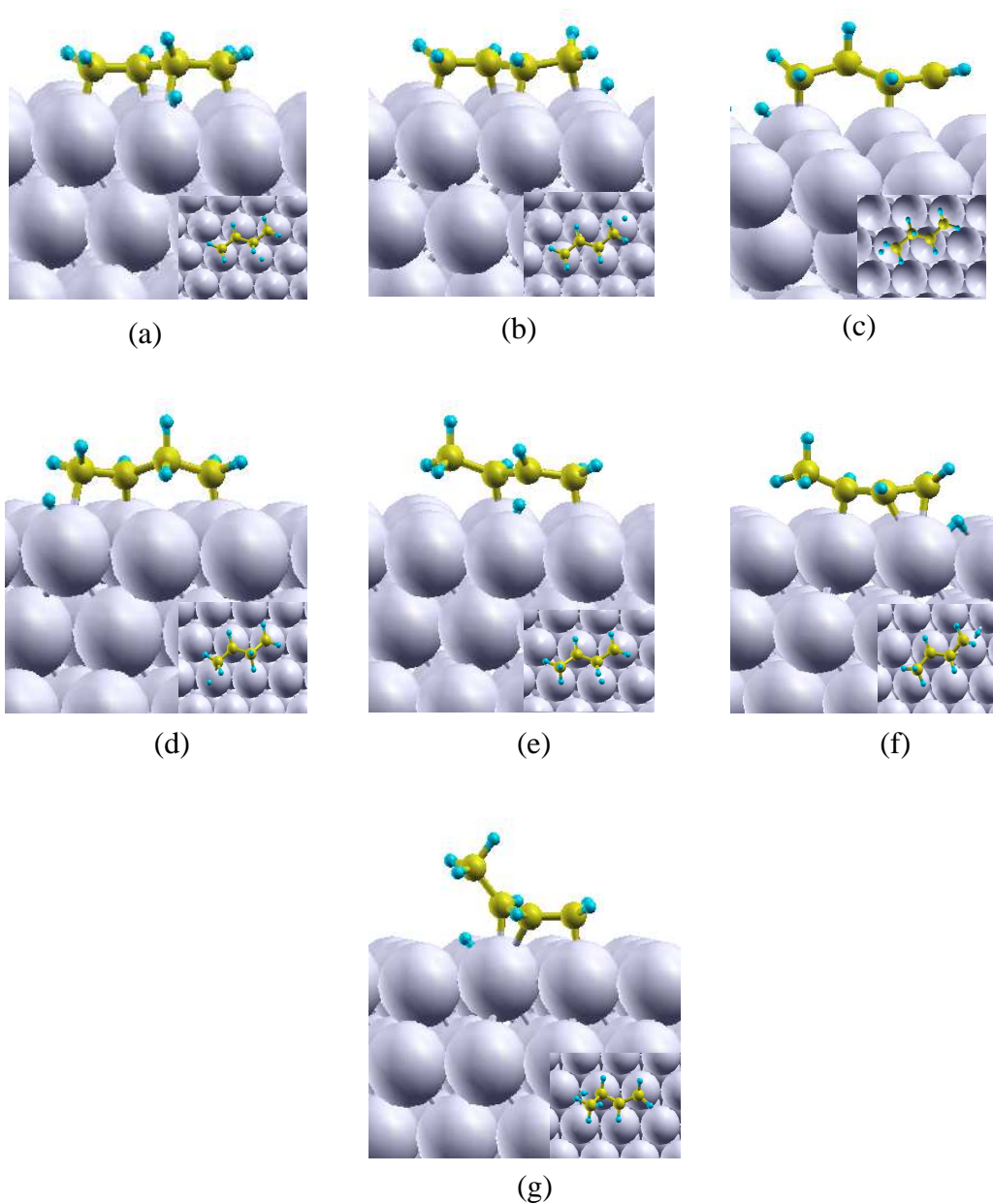


Figura 6.10 Estructuras de los estados de transición para la hidrogenación parcial del 13BD sobre la superficie Pd_3Ni (111): desde (a) 13BD a 1B4R, (b) 13BD a 2B1R, (c) 1B4R a B13R, (d) 1B4R a 1B, (e) 2B1R a 2B, (f) 2B1R a B13R y (g) 2B1R a 1B.

Tabla 6.4 Barreras de activación (ΔE_{ET}), dadas en eV, y distancias de enlaces de la estructura cíclica de tres centros, expresadas en Å, de los ET para la hidrogenación parcial del 13BD sobre la superficie Pd₃Ni(111). A modo de comparación, se agregaron las distancias de enlace obtenidas sobre la superficie PdNi₃(111). Los valores en cursiva corresponden a las diferencias correspondientes para cada enlace desde su estado inicial (co-adsorción) hacia el ET.

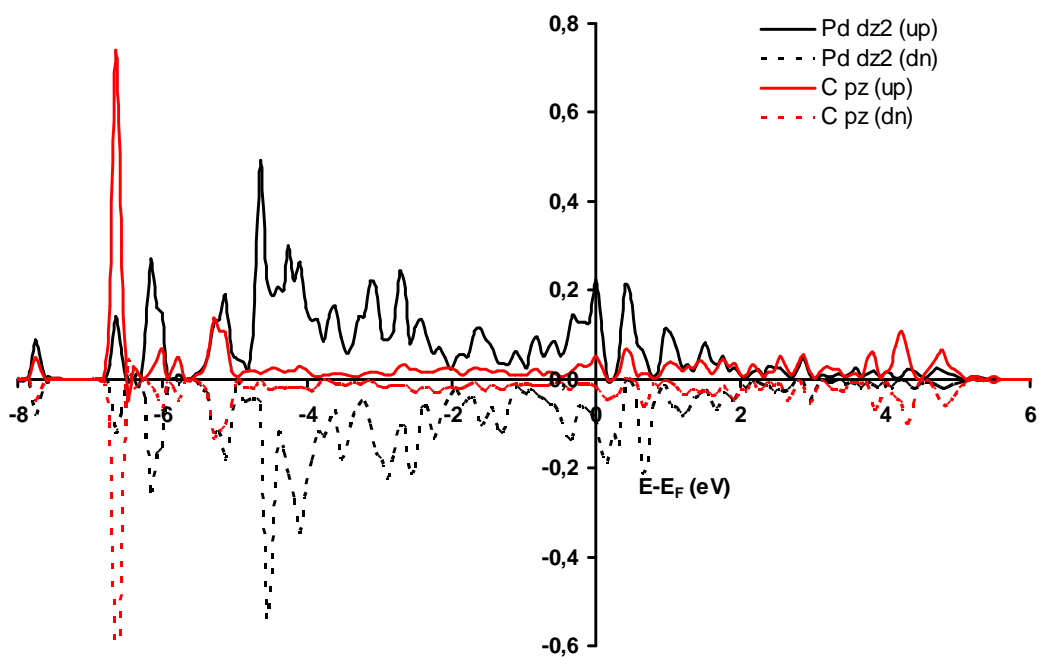
Estado de transición	Pd ₃ Ni(111)				PdNi ₃ (111)			
	ΔE_{ET}	Pd-H	Pd-C	C-H	ΔE_{ET}	Pd-H	Pd-C	C-H
13BD + H → 1B4R	1.18	1.60 <i>0.28</i>	2.54 <i>0.23</i>	1.68 <i>-1.17</i>	0.88	1.63 <i>0.32</i>	2.82 <i>0.27</i>	1.68 <i>-1.08</i>
13BD + H → 2B1R	1.00	1.60 <i>0.28</i>	2.35 <i>0.22</i>	1.64 <i>-1.01</i>	0.65	1.63 <i>0.24</i>	2.38 <i>0.20</i>	1.65 <i>-0.92</i>
1B4R + H → B13R	1.04	1.60 <i>0.27</i>	2.42 <i>0.26</i>	1.66 <i>-1.10</i>	0.87	1.59 <i>0.22</i>	2.41 <i>0.26</i>	1.66 <i>-1.08</i>
1B4R + H → 1B	0.76	1.62 <i>0.40</i>	2.27 <i>0.19</i>	1.50 <i>-0.96</i>	0.60	1.60 <i>0.31</i>	2.27 <i>0.20</i>	1.62 <i>-0.95</i>
2B1R + H → 2B	0.67	1.79 <i>0.10</i>	2.34 <i>0.21</i>	1.50 <i>-1.10</i>	0.60	1.66 <i>0.13</i>	2.24 <i>0.11</i>	1.59 <i>-1.09</i>
2B1R + H → B13R	1.22	1.59 <i>0.25</i>	2.88 <i>0.13</i>	1.67 <i>-1.52</i>	1.01	1.67 <i>0.20</i>	3.09 <i>0.01</i>	1.57 <i>-1.53</i>
2B1R + H → 1B	0.80	1.69 <i>0.15</i>	2.29 <i>0.08</i>	1.61 <i>-0.90</i>	0.69	1.65 <i>0.14</i>	2.29 <i>0.11</i>	1.74 <i>-0.86</i>

En términos generales, se puede indicar que cuanto mayores son los valores positivos y negativos del enlace (valor absoluto), la geometría del ET es más tardía. Esto se observa en mayor medida en los ET sobre Pd₃Ni(111), debido a que los pasos de la reacción suelen ser más endotérmicos sobre esta superficie. En algunos casos las distancias de enlace son muy similares, sin embargo las variaciones de las mismas demuestran el verdadero cambio del enlace. Por lo tanto, se puede resumir que las geometrías de los estados de transición estarían de acuerdo con el Postulado de Hammond.

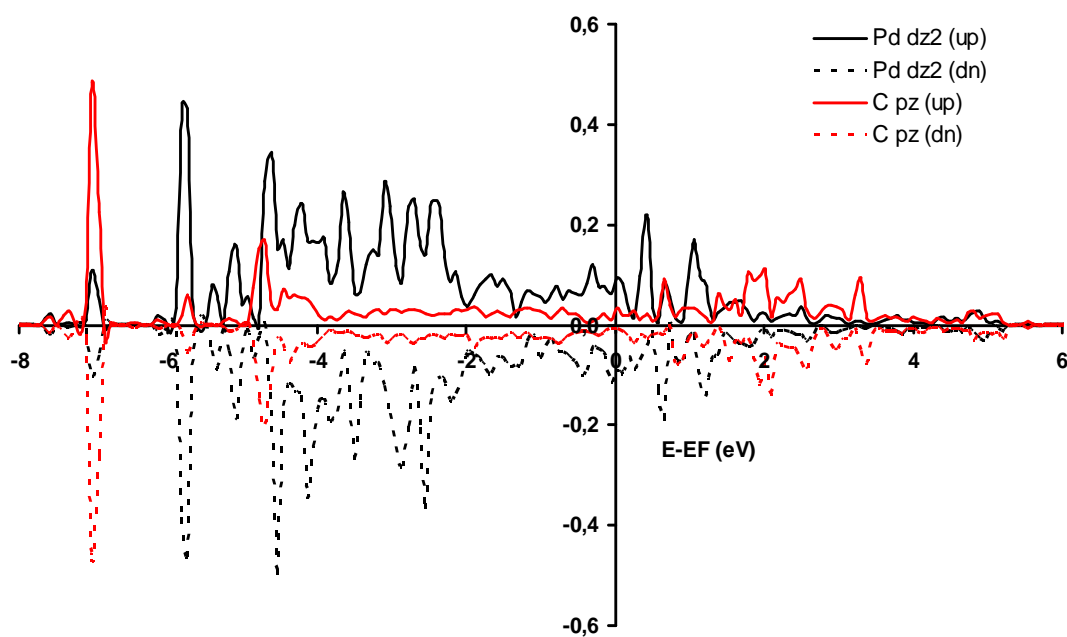
En la **Figura 6.11** se muestran las densidades de estados parciales (PDOS) correspondientes a los estados de transición 13BD + H → 1B4R (**a**) y 13BD + H → 2B1R (**b**) cuando interaccionan el orbital p_z del C con los orbitales d_z^2 del átomo de Pd

que conforman la estructura cíclica de tres centros. Se evidencia el mayor desdoblamiento de la banda d del Pd y el solapamiento con los estados p_z del C en el rango de energía entre ~ -7.0 y -4.0 eV. Sin embargo, en el ET hacia el intermediario 2B1R aparece un pico a valores más negativos que -7.0 eV, es decir que presenta una energía de enlace mayor. Este hecho se corresponde con la menor distancia del enlace Pd-C en este radical (ver **Tabla 6.4**). En la curva asociada al ET hacia el 1B4R, este pico aparece a menores energías de enlace que -7.0 eV y es además más alto, indicando un menor solapamiento con la banda d del Pd. Estos resultados confirman la mayor interacción de la superficie con el ET hacia el 2B1R que hacia el 1B4R.

Comparando los perfiles energéticos correspondientes a las superficies en estudio (ver **Figuras 6.3** y **6.12**) podemos observar que el primer paso de la hidrogenación es endotérmico a través de ambos intermediarios sobre Pd₃Ni(111), en particular para el radical 1B4R, situación que difiere en la otra superficie PdNi₃(111) donde el proceso es exotérmico. La formación de los intermediarios 1B4R y 2B1R requieren de ~ 0.35 eV más sobre la superficie Pd₃Ni(111) que sobre PdNi₃(111). Al comparar las barreras de activación entre ambos radicales, se obtiene una diferencia menor sobre Pd₃Ni(111) respecto de PdNi₃(111) (diferencia de 0.18 y 0.23 eV, respectivamente).

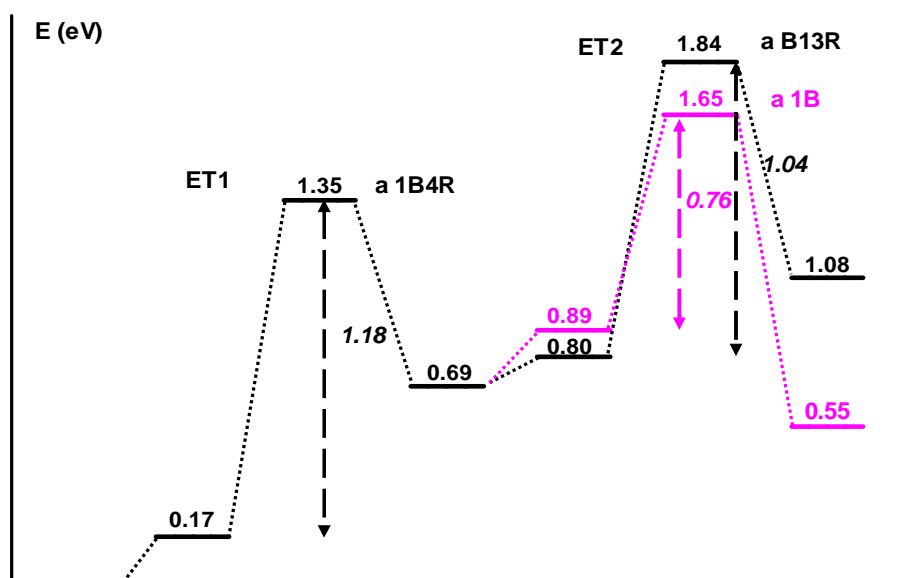


(a)

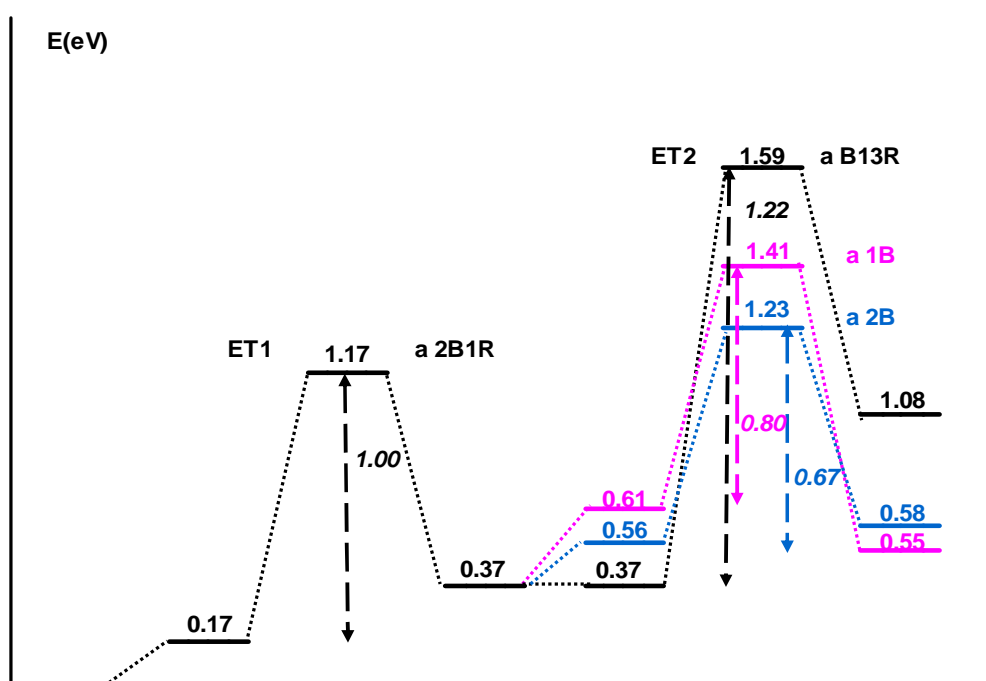


(b)

Figura 6.11 Curvas PDOS correspondientes a la interacción del átomo de C con el átomo de Pd de la superficie Pd₃Ni(111) involucrados en la estructura cíclica de tres centros. Se muestra el orbital p_z del C y el orbital d_z^2 del Pd en el ET: (a) 13BD + H \rightarrow 1B4R y (b) 13BD + H \rightarrow 2B1R. En la leyenda (up) y (dn) significan *spin-up* y *spin-down*, respectivamente.



(a)



(b)

Figura 6.12 Perfil energético de la hidrogenación parcial del 13BD sobre la superficie $\text{Pd}_3\text{Ni}(111)$, de acuerdo a los intermediarios: (a) 1-buten-4-ilo (1B4R) y (b) 2-buten-1-ilo (2B1R). Por cuestión de claridad, la segunda etapa de hidrogenación se dibuja con un color diferente dependiendo del producto final: B13R (negro), 1B (rosa) y 2B (azul). En cursiva se muestran los valores de las barreras de activación (ΔE_{ET}).

En la segunda etapa de la hidrogenación parcial se observaron distintos comportamientos. Sobre la superficie de Pd₃Ni(111) la obtención del B13R es siempre endotérmica, mientras que para el 1B y 2B son exotérmica y levemente endotérmica, respectivamente. Sin embargo, la formación de los productos siguen manteniendo la misma tendencia que sobre PdNi₃(111), pero requiriendo mayores barreras de activación. El B13R nuevamente es el que más energía necesita, siendo aún mayor cuando el mecanismo sucede a través del intermediario 2B1R. Las diferencias entre las barreras de activación sobre ambas superficies son de 0.17 y 0.21 eV para la formación de los productos B13R por ambos mecanismos y de 0.16 y 0.11 eV para el 1B vía los radicales 1B4R y 2B1R, respectivamente. La obtención del 2B presenta una muy leve diferencia de 0.07 eV entre las dos superficies bimetalicas. Todos estos resultados indican que la hidrogenación del 13BD es más favorable sobre PdNi₃(111), debido a las menores barreras de activación para la obtención de los intermediarios y de los productos. Además, el mecanismo más probable sería a través del radical 2B1R, siendo el producto menos favorable el B13R.

La hidrogenación parcial del 13BD resultó ser exotérmica sobre PdNi₃(111), con barreras de activación más bajas que sobre Pd₃Ni(111), indicando la mayor reactividad de la superficie que contiene una monocapa de Pd sobre Ni(111). Este resultado estaría en muy buen acuerdo con el obtenido por J. C. Bertolini [14], al testear la hidrogenación del 13BD hacia los butenos sobre dos superficies que contenían 1 y 3 MC de Pd sobre Ni(111). La actividad reportada fue de 14×10^{15} y de 8×10^{15} moléc. cm⁻² s⁻¹, respectivamente.

A modo de comparación en la **Tabla 6.5** se presentan los resultados para la reacción de hidrogenación del 13BD sobre la superficie Pd₃Ni(111) y los obtenidos por otros autores sobre la superficie pura de Pd(111) [5]. Esta comparación resulta

interesante con el fin de visualizar si las leves diferencias entre sus parámetros de celda (2.75 Å y 2.80 Å, respectivamente) afectan la reacción estudiada. En la primera etapa de la hidrogenación, las distancias Pd-H correspondientes a los ET hacia ambos mono-radicales son menores comparadas con la superficie de Pd(111), encontrándose para el radical 2B1R una diferencia de 0.13 Å. Los enlaces Pd-C y C-H son mayores en la superficie de Pd₃Ni(111), hallándose diferencias entre 0.11-0.14 Å para el enlace C-H y de 0.16 Å para la distancia Pd-C en el ET vía el radical 1B4R. Estas características estarían indicando que los ET obtenidos sobre Pd₃Ni(111) son más tempranos que sobre Pd(111), aunque también se observa un mayor despegue del átomo de C de la superficie, especialmente en el caso donde se forma el radical 1B4R. Por otra parte, puede destacarse una diferencia de 0.19 eV entre las energías de los respectivos ET para la obtención del radical 2B1R. Sobre ambas superficies, el camino resulta ser más favorable a través del intermediario 2B1R que a través del 1B4R. Este resultado estaría asociado al carácter alilo del radical 2B1R.

En la segunda etapa de la hidrogenación, se observan que las distancias Pd-H de los ET son menores que las correspondientes a la superficie Pd(111), excepto para el estado de transición de la etapa $2B1R + H \rightarrow 2B$. Los enlaces C-H y Pd-C son generalmente mayores para las geometrías de los ET sobre Pd₃Ni(111), indicando que el complejo activado tiene enlaces C-H menos formados y con una mayor separación del átomo de C con la superficie. Como la estructura de tres centros debe ser concertada, es decir que los enlaces Pd-C y Pd-H se rompen a medida que el enlace C-H se forma, las geometrías obtenidas corresponden a complejos activados más inestables y esta puede ser la causa de las mayores barreras de activación encontradas sobre la superficie de Pd₃Ni(111). El ET correspondiente a la etapa $2B1R + H \rightarrow 2B$ es el único que presenta

un enlace C-H más formado y con la distancia Pd-C no tan elongada, es por ello que la energía de activación para esta etapa es más baja que sobre Pd(111).

Tabla 6.5 Barreras de activación (ΔE_{ET}), dadas en eV, y distancias de enlaces de la estructura cíclica de tres centros, expresadas en Å, de los ET para la hidrogenación parcial del 13BD sobre la superficie Pd₃Ni(111). Los valores dados en cursiva corresponden a los reportados para la superficie de Pd(111) en la referencia [5].

Estado de transición	ΔE_{ET}	Pd-H	C-H	Pd-C
13BD + H → 1B4R	1.18	1.60	1.68	2.54
	<i>1.19</i>	<i>1.61</i>	<i>1.57</i>	<i>2.38</i>
13BD + H → 2B1R	1.00	1.60	1.64	2.35
	<i>0.81</i>	<i>1.73</i>	<i>1.50</i>	<i>2.31</i>
1B4R + H → B13R	1.04	1.60	1.66	2.42
	<i>0.90</i>	<i>1.72</i>	<i>1.52</i>	<i>2.34</i>
1B4R + H → 1B	0.76	1.62	1.50	2.27
	<i>0.58</i>	<i>1.71</i>	<i>1.57</i>	<i>2.24</i>
2B1R + H → 2B	0.67	1.79	1.50	2.34
	<i>0.85</i>	<i>1.75</i>	<i>1.49</i>	<i>2.31</i>
2B1R + H → B13R	1.22	1.59	1.67	2.88
	<i>0.97</i>	<i>1.72</i>	<i>1.40</i>	<i>3.06</i>
2B1R + H → 1B	0.80	1.69	1.61	2.29
	<i>0.68</i>	<i>1.81</i>	<i>1.46</i>	<i>2.36</i>

En la superficie de Pd(111) casi todos los caminos de reacción son endotérmicos, excepto en la segunda etapa de la hidrogenación donde la obtención del producto 1B a través del radical 1B4R es exotérmico [5]. La superficie Pd₃Ni(111) sigue la misma tendencia en líneas generales, observándose sólo una diferencia en la segunda etapa de la hidrogenación, a través del radical 2B1R, donde el camino de reacción 2B1R + H → 1B es levemente exotérmico. A pesar de que, en general las barreras de activación no fueron mejoradas sobre la superficie de Pd₃Ni(111) respecto de una superficie de Pd puro, sí se obtuvo un cambio en la selectividad debido a que la formación del 2B sería más probable que la del 1B sobre la superficie bimetálica. La

relación de barreras de activación de 1B/2B es de ~ 1.2 vs. ~ 0.8 , respectivamente, es decir que, cuanto más grande es esta relación mayor es la selectividad hacia el isómero 2B. Además la proporción de butano sería menor asociada a la posterior hidrogenación del di-radical B13R.

En cuanto a la comparación entre las dos superficies Pd-Ni, se observa que la selectividad del catalizador PdNi₃(111) hacia la formación del 2B, respecto del 1B, es levemente superior que la del catalizador Pd₃Ni(111), y mucho mayor cuando se compara con el producto B13R. Por lo tanto, un catalizador de estas características produciría una distribución de productos con una relación 1B/2B cercana a la unidad y con muy baja formación de butano (o prácticamente nula). Los butenos formados se desorberán mientras el 13BD esté presente en la fase gaseosa, ya que la adsorción del dieno está fuertemente favorecida (-0.16 y -0.52 eV, respectivamente). Estos resultados estarían en muy buen acuerdo con datos experimentales realizados sobre una superficie de 0.5 MC de Pd sobre Ni(111) [6] (**sección 6.1.1** de este **Capítulo**).

Sobre esta superficie no se realizó el camino de hidrogenación parcial del 13BD adsorbido en el sitio di- π -*cis*, debido a que éste último es menos estable como fue reportado por A. Valcárcel y col. [13] sobre la superficie pura de Pd(111). Es de esperar entonces que durante el proceso de hidrogenación el 13BD se adsorba preferentemente en el sitio 1,2,3,4-tetra- σ , para luego dar el *trans*-2B como producto.

6.1.2 Superficies de PdNi₃(111) y de Pd₃Ni(111) como modelo de catalizadores de la reacción de hidrogenación de aceites vegetales

Para proponer las superficies bimetálicas estudiadas como potenciales catalizadores de *la hidrogenación de aceites comestibles*, se han discutido los resultados obtenidos del 13BD y comparado con los reportados en la literatura sobre distintas

superficies, en particular con la de Pd(111). Así mismo, estos resultados, podrían ser extrapolados hacia los publicados sobre la hidrogenación de aceites comerciales.

Como se indicó oportunamente en la revisión bibliográfica del **Capítulo 1**, existen varios trabajos experimentales [6,15-19] y algunos teóricos, [5,13,20,21] donde se evaluaron las propiedades de catalizadores a través de la hidrogenación del 13BD. Esta reacción fue notablemente mejorada sobre la superficie modelo PdNi₃(111) respecto a la reportada para Pd(111), haciéndola mucho más activa y levemente más selectiva hacia la formación de productos con isomería *cis*.

Diversos trabajos de investigación, también evaluaron el rendimiento de los catalizadores más empleados en la hidrogenación de aceites de interés biotecnológico (aceite de girasol, soja, canola, etc.). Algunos de ellos, emplearon catalizadores de Ni [22,23], de Pd soportados sobre diferentes alúminas [24] y de Pd con el agregado de Ni [25], siendo uno de los más recientes, sobre un bimetalico de Pt-Ni [26]. Si bien nuestros resultados no aplican a ninguno de los casos estudiados experimentalmente, y de acuerdo a lo concluido con anterioridad, es de esperar que un catalizador que contenga amplias extensiones de su superficie con una monocapa de Pd sobre Ni(111), pueda brindar una mejor actividad y selectividad hacia los productos con menores contenidos de isómeros *trans*. Por consiguiente, se podrían realizar estudios experimentales de hidrogenación parcial de un aceite vegetal utilizando un catalizador a preparar de acuerdo con las características del modelado PdNi₃(111).

Los resultados expuestos en esta tesis nos brindan información predictiva que puede ser utilizada por los científicos experimentales para diseñar nuevos catalizadores con fines específicos, como es el caso de los utilizados para la hidrogenación parcial de aceites comestibles, ya que es deseable que sean selectivos hacia productos 0% *trans*.

6.3 Conclusiones del capítulo

La hidrogenación parcial del 13BD sobre las superficies bimetálicas PdNi₃(111) y Pd₃Ni(111) fue evaluada siguiendo el mecanismo propuesto por Horiuti-Polanyi. El proceso total resultó ser exotérmico sobre la superficie PdNi₃(111), donde las adsorciones de los intermediarios involucrados en el mecanismo son más favorables y con barreras de activación más bajas.

De los dos caminos de reacción posibles sobre las superficies en estudio, el más favorable sería a través del intermediario 2B1R. En ambas superficies, la formación del di-radical B13R está asociada a barreras de activación muy elevadas, por lo cual este producto es altamente improbable. Por lo tanto, es de esperar que estos catalizadores produzcan isómeros butenos (1B, *cis/trans*-2B), mientras el 13BD esté presente en fase gaseosa. La hidrogenación parcial del 13BD sobre estas superficies bimetálicas modificaría la proporción de productos mayoritarios 2B y 1B, dando así un leve cambio en la selectividad respecto de la superficie pura Pd(111) [5].

Sobre la superficie de PdNi₃(111) se estudió la isomerización del *trans* al *cis*-2B, por ser el producto más esperable de la hidrogenación parcial del 13BD adsorbido en el modo 1,2,3,4-tetra- σ . Los resultados obtenidos muestran que el mayor costo energético sucede en la etapa de deshidrogenación del *cis*-2-butilo hacia la co-adsorción del *cis*-2B y el H, razón por la cual, este mecanismo es muy poco probable que suceda a las moderadas temperaturas de hidrogenación.

Por otra parte, el *cis*-2B podría ser generado a partir de la hidrogenación del 13BD adsorbido en el sitio di- π -*cis*. De acuerdo a los caminos de reacción obtenidos, la estabilidad del sitio de adsorción del 13BD 1,2,3,4-tetra- σ es 0.10 eV mayor que el modo di- π -*cis*, pero esta leve diferencia energética es fácilmente superada con las temperaturas de hidrogenación mencionadas. Por lo tanto, la producción del *cis*-2B y

del *trans*-2B, sería igualmente probable sobre una superficie de PdNi₃(111), dando así un aumento de la selectividad hacia la formación del *cis*-2B respecto de la reportada sobre la superficie pura de Pd(111). Es para destacar, que la obtención de cada uno de los isómeros del 2B se produciría exclusivamente a partir de la hidrogenación del 13BD adsorbido inicialmente en diferentes sitios.

6.4 Referencias bibliográficas

- [1] K. J. Laidler, M. C. King., *J. Phys. Chem.* (1983) 2657.
- [2] H. Eyring, *J. Chem. Phys.* 3 (1935) 107.
- [3] M. G. Evans, M Polanyi, *Trans. Faraday Soc.* 31 (1935) 875.
- [4] G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 334.
- [5] A. Valcárcel, A. Clotet, J. M. Ricart, F. Delbecq, P. Sautet, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 14175.
- [6] P. Hermann, B. Tardy, D. Simon, J. M. Guigner, B. Bigot, J. C. Bertolini, *Surf. Sci.* 307 (1994) 422.
- [7] I. Lee, R. Morales, M. A. Albiter, F. Zaera, *Proc. Nat. Acad. Sci. (PNAS) U.S.A.*, 105 (2008) 15241.
- [8] I. Lee, F. Zaera, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 12174.
- [9] F. Delbecq, F. Zaera, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 14924.
- [10] M. Polanyi, J. Horiuti, *Trans. Faraday Soc.* 30 (1934) 1164.
- [11] X. Yang, A. Wang, Y. Wang, T. Zhang, J. Li, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 3131.
- [12] J. S. Albero, G. Rupprechter, H. J. Freund, *J. Catal.* 235 (2005) 52.
- [13] A. Valcárcel, A. Clotet, J. M. Ricart, F. Delbecq, P. Sautet, *Surf. Sci.* 549 (2004) 121.
- [14] J. C. Bertolini, *Appl. Catal. A: Gen.* 191 (2000) 15.
- [15] J. C. Bertolini, A. Cassuto, Y. Jugnet, J. Massardier, B. Tardy, G. Tourillon, *Surf. Sci.* 349 (1996) 88.

- [16] P. Miegge, J. L. Rouseet, B. Tardy, J. Massardier, J. C. Bertolini, *J. Catal.* 149 (1994) 404.
- [17] P. Hermann, J. M. Guigner, B. Tardy, Y. Jugnet, D. Simon, J. C. Bertolini, *J. Catal.* 163 (1996) 169.
- [18] J. C. Bertolini, *Appl. Catal. A* 191 (2000) 15.
- [19] R. B. Moyes, P. B. Wells, J. Grant, N. Y. Salman, *Appl. Catal. A: Gen.* 229 (2002) 251.
- [20] P. Hermann, D. Simon, P. Sautet, B. Bigot, *J. Catal.* 167 (1997) 33.
- [21] D. Loffreda, C. Michel, F. Delbecq, P. Sautet, *J. Catal.* 308 (2013) 374.
- [22] D. Jovanović, R. Radovic, L. Mares, M. Stanković, B. Marković, *Catal. Today* 43 (1998) 21.
- [23] D. Jovanović, Ž. Čupić, M. Stanković, L. Rožić, B. Marković, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 159 (2000) 353.
- [24] C. Piqueras, S. Bottini, D. Damiani, *Appl. Catal. A: Gen.* 313 (2006) 177.
- [25] A. J. Wright, A. Wong, L. L. Diosady, *Food Res. Int.* 36 (2003) 1069.
- [26] S. McArdle, J. J. Leahy, T. Curtin, D. Tanner, *Appl. Catal. A: Gen.* (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2013.08.033>].

CAPÍTULO 7

Conclusiones Generales

A partir del interés suscitado en investigar la hidrogenación parcial de aceites comestibles sobre catalizadores metálicos, se desarrolló a lo largo de la tesis un estudio teórico del mecanismo de esta reacción utilizando como modelo de aceite al dieno conjugado más simple (13BD), y como modelo de catalizador, al sistema bimetálico Pd-Ni. Esta elección se basó en numerosos trabajos experimentales oportunamente mencionados, que los han utilizado con el fin de estudiar la hidrogenación catalítica del 13BD.

Del análisis de las propiedades estructurales, magnéticas y electrónicas tanto de las superficies puras, Pd(111) y Ni(111), así como también de las bimetálicas, PdNi₃(111), Pd₂Ni₂(111) y Pd₃Ni(111), se concluyó que a medida que se depositan más capas de Pd sobre Ni la constante de red aumenta, los átomos de Pd adquieren un estado ferromagnético y los momentos magnéticos de los átomos de Ni en contacto con ellos se incrementan. Se seleccionaron los modelos bimetálicos de PdNi₃(111) y Pd₃Ni(111) por presentar propiedades electrónicas y geométricas diferentes entre sí y también en relación a sus respectivas superficies monometálicas. Sobre ellas, se adsorbieron los reactivos, intermediarios y productos de la hidrogenación parcial del 13BD.

Sobre la superficie PdNi₃(111), al realizar cálculos SP el modo de adsorción más estable del 13BD resultó ser el 1,2,3,4-tetra- σ , mientras que con cálculos NSP, el sitio más estable es el di- π -*cis*. De aquí la importancia de considerar la polarización de spin en los cálculos. Las energías obtenidas de todas las moléculas en estudio fueron menores al adsorberse sobre la superficie PdNi₃(111) y similares al comparar la

superficie Pd₃Ni(111) con la pura de Pd(111). El modo de adsorción más estable de los butenos cambia con la superficie expuesta: sobre PdNi₃(111) se adsorben preferencialmente en el sitio π y sobre Pd₃Ni(111) en el sitio di- σ , siendo este último semejante al obtenido en la superficie pura de Pd(111).

La hidrogenación parcial del 13BD resultó ser exotérmica sobre la superficie PdNi₃(111) con barreras de activación más bajas, que sobre la superficie de Pd₃Ni(111). Este resultado estaría indicando una mayor reactividad de la superficie que contiene una monocapa de Pd sobre Ni(111). De los dos caminos de reacción estudiados el que sucede a través del intermediario 2B1R siempre es más favorable respecto del que se produciría vía el radical 1B4R. Por lo tanto, es de esperar que la hidrogenación ocurra a través del radical 2B1R.

En ambas superficies, la formación de la especie B13R está asociada a barreras de activación muy elevadas a través de los dos intermediarios, por lo cual este producto es altamente improbable (no se espera formación de butano). Las relaciones 1B/2B, dadas a partir de la razón entre las barreras de activación correspondientes, son similares para las superficies modelo PdNi₃(111) y Pd₃Ni(111), pero menores que la reportada para Pd(111). Por lo tanto, los catalizadores bimetálicos producirían una mayor selectividad hacia el 2B.

La relación de isómeros *cis/trans* del 2B se estudió a partir de dos caminos sobre la superficie de PdNi₃(111): la isomerización geométrica del *trans*-2B, producto de la hidrogenación del 13BD adsorbido en el sitio más estable 1,2,3,4-tetra- σ y la formación del *cis*-2B a partir de la hidrogenación parcial del 13BD adsorbido en el sitio di- π -*cis*. En el primer camino las barreras de activación fueron muy elevadas, siendo muy poco probable que suceda a las bajas temperaturas de hidrogenación. El segundo camino es exotérmico con barreras energéticas mucho más bajas. Por lo tanto, es de esperar que la

formación del *cis*-2B ocurra exclusivamente a partir de la hidrogenación del 13BD adsorbido inicialmente en el sitio *di- π -cis*.

Debido a que es muy leve la diferencia energética entre los sitios de adsorción *di- π -cis* y 1,2,3,4-tetra- σ del 13BD y que sería compensada a las temperaturas de hidrogenación, la selectividad hacia a la formación del *cis*-2B aumentaría respecto de la reportada para Pd(111). La búsqueda hacia una mayor selectividad para obtener el isómero *cis*-2B recae exclusivamente en la adsorción predominante del 13BD en el sitio *di- π -cis*. Mediante la deposición de una monocapa de Pd sobre Ni(111), se logró disminuir la diferencia energética del 13BD adsorbido entre ambos sitios, respecto de la observada sobre Pd(111) (de 0.33 eV a 0.1 eV), pero no revertirla.

En cuanto al aporte académico de esta tesis se puede expresar que, si bien los resultados obtenidos no aplican a ninguna de las investigaciones experimentales de la literatura, es de esperar que un catalizador que contenga amplias extensiones de su superficie con una monocapa de Pd sobre Ni(111), mejore la actividad y selectividad hacia los productos con menores contenidos de isómeros *trans*, respecto de la reportada sobre un catalizador de Pd(111). De esta manera, el objetivo propuesto se habrá cumplido con el propósito de contribuir al desarrollo biotecnológico de las industrias alimentarias, utilizando una herramienta computacional para predecir el comportamiento de un potencial *catalizador modelo*.

Propuesta de trabajo:

Como se pudo extraer de las conclusiones, se espera que la formación de los ácidos grasos parcialmente saturados *cis* se deba exclusivamente a la adsorción del ácido en un sitio *di- π -cis*, es por ello, que una propuesta de trabajo sería diseñar un catalizador bimetálico Pd-Ni, posiblemente una aleación donde se cambien las

proporciones de los metales hasta lograr que el sitio di- π -*cis* sea mucho más estable que el sitio 1,2,3,4-tetra- σ . Es de esperar que la proporción de Pd superficial sea elevada, respecto de la de Ni como se observa experimentalmente. Una vez encontrada dicha aleación de Pd-Ni, se podrán evaluar los caminos de reacción para la hidrogenación parcial del 13BD hacia la formación del *cis*-2B.

Apéndices

A.1 Ciclo auto-consistente.....	166
A.2 Archivos para la ejecución del código VASP.....	168
A.3 Archivos para la ejecución del NEB.....	169
A.4 Curvas de densidades locales de estados (LDOS) de las distintas capas del catalizador bimetalico Pd _n Ni _m (111).....	170
A.5 Frecuencias Vibracionales para la molécula 13BD en fase gaseosa.....	171
A.6 Adsorción del H atómico sobre una superficie (111).....	172
A.7 Distancias relativas de las co-adsorciones de diferentes especies con H en distintas posiciones sobre la superficie de PdNi ₃ (111).....	173
A.8 Referencias bibliográficas.....	174

A.1 Ciclo auto-consistente

En la **Figura A.1** se muestra un diagrama de flujo que emplea el programa VASP para lograr la convergencia electrónica [1]. La densidad de carga de entrada y las funciones de onda son magnitudes independientes. Dentro de cada ciclo auto-consistente, la densidad de carga se utiliza para configurar el Hamiltoniano, por lo tanto las funciones de onda se optimizan iterativamente para que se acerquen a las funciones de onda exacta de este Hamiltoniano. De las funciones de onda optimizadas, se calcula una nueva densidad de carga, que luego se compara con la densidad de carga de entrada. Si no son consistentes, el ciclo se repite hasta que se logra la auto-consistencia.

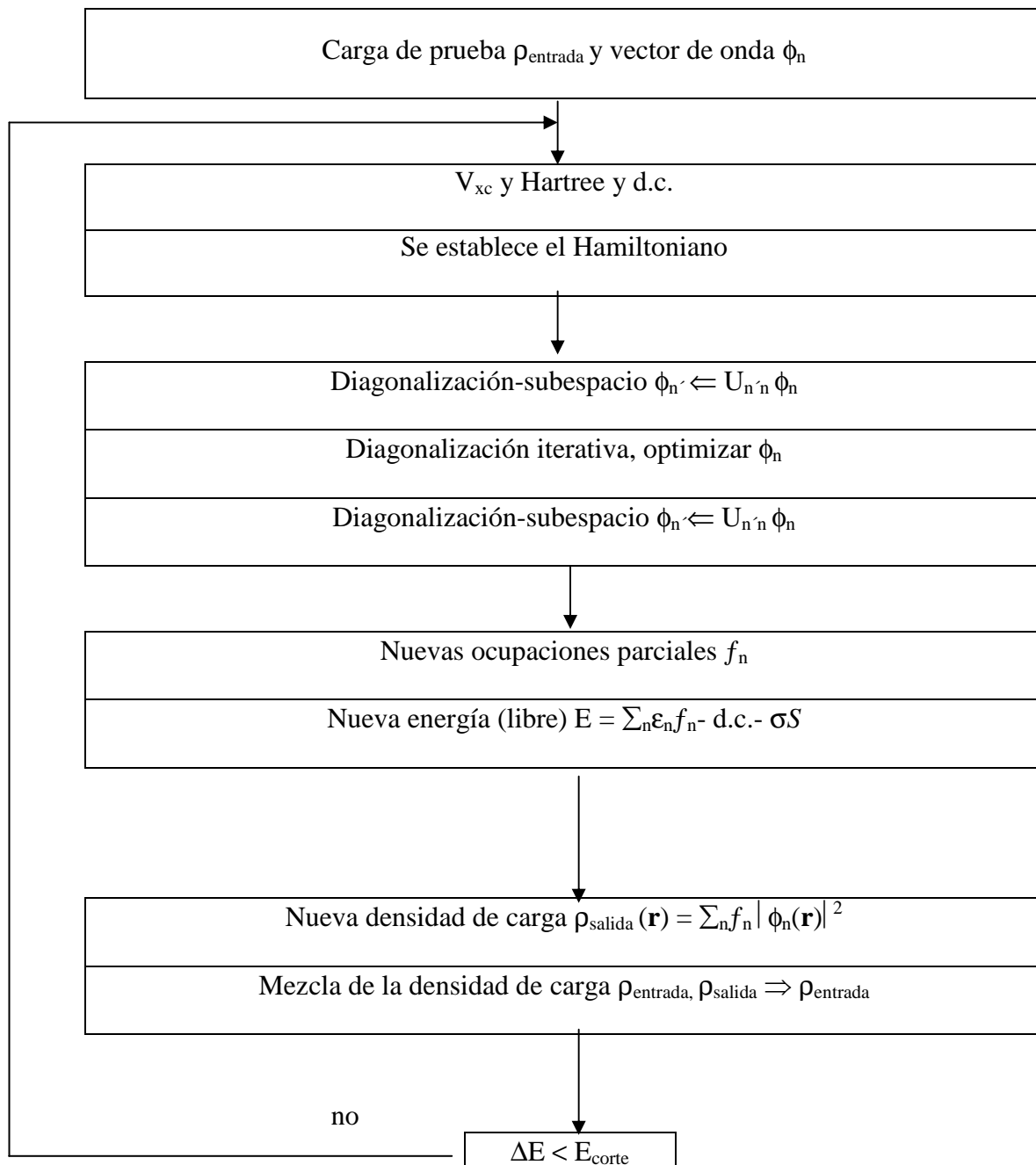


Figura A.1 Diagrama de flujo del VASP

A. 2 Archivos para la ejecución del código VASP

El archivo INCAR es fundamental, ya que controla qué hacer y cómo hacerlo. Hay un gran número de parámetros que deben ser optimizados para el sistema en estudio, tales como la energía de corte, parámetros de mezclado de la densidad de carga, además de contener valores por defecto adecuados.

El archivo KPOINTS debe contener la malla de puntos k del espacio recíproco. Existen diferentes formatos, en nuestro caso se usó el método Monkhorst-Pack.

El archivo POSCAR contiene la información estructural del sistema. Se construye con los datos de la geometría de la red: constante de red, vectores de base de la celda unidad, número de átomos por cada especie atómica y las posiciones atómicas. También permite el cambio de la coordenada atómica durante la relajación iónica.

Por último, el archivo POTCAR debe ser armado con los pseudopotenciales de los distintos átomos implicados en nuestro estudio, a partir de los provistos por el programa. En particular se ha trabajado con los PAW, que dan una buena descripción del *core* para los metales de transición y óxidos.

La configuración electrónica de cada elemento involucrado en el modelo periódico fueron las siguientes: para el níquel $d^8 s^2$, para el paladio $s^1 d^9$, y para el átomo de carbono $s^2 p^2$. Para el caso del átomo de hidrógeno se utilizó el US-PP.

A. 3 Archivos para la ejecución del NEB

Como se mencionó anteriormente, para la ejecución del método NEB es necesario conocer el estado inicial y final de la reacción, ambos bien caracterizados como puntos estacionarios. Estos ficheros POSCAR deben tener liberadas las coordenadas de los átomos que reaccionan, mientras que los correspondientes a la superficie optimizada se dejaron fijos.

Los archivos INCAR, KPOINTS y POTCAR deben ubicarse en el directorio en el que se inicia el VASP. A partir del estado inicial y final, por interpolación lineal se generan una serie de imágenes (n) que se ubicarán en los subdirectorios numerados 01, 02, ..., n , es decir que la imagen 1 estará en el subdirectorio 01 y así sucesivamente. En el subdirectorio 00 estará el POSCAR de la configuración inicial y en el 0($n+1$) estará el POSCAR de la configuración final.

La etiqueta IMÁGENES = número de imágenes (especificado en el archivo INCAR) impulsa al VASP a ejecutar el método de la banda elástica, dividiendo la cantidad de procesadores especificados en la corrida por la cantidad de imágenes. El primer grupo de procesadores lee el archivo POSCAR desde el directorio 01, el segundo grupo lo hace desde el 02, etc. En el método de la banda elástica se optimizarán las imágenes intermedias y mantendrán fijos los extremos. El resultado del cálculo NEB se escribe en cada subdirectorio 01, 02, ..., etc, al igual que una optimización.

A.4 Curvas de densidades locales de estados (LDOS) de las distintas capas del catalizador metálico $\text{Pd}_n\text{Ni}_m(111)$

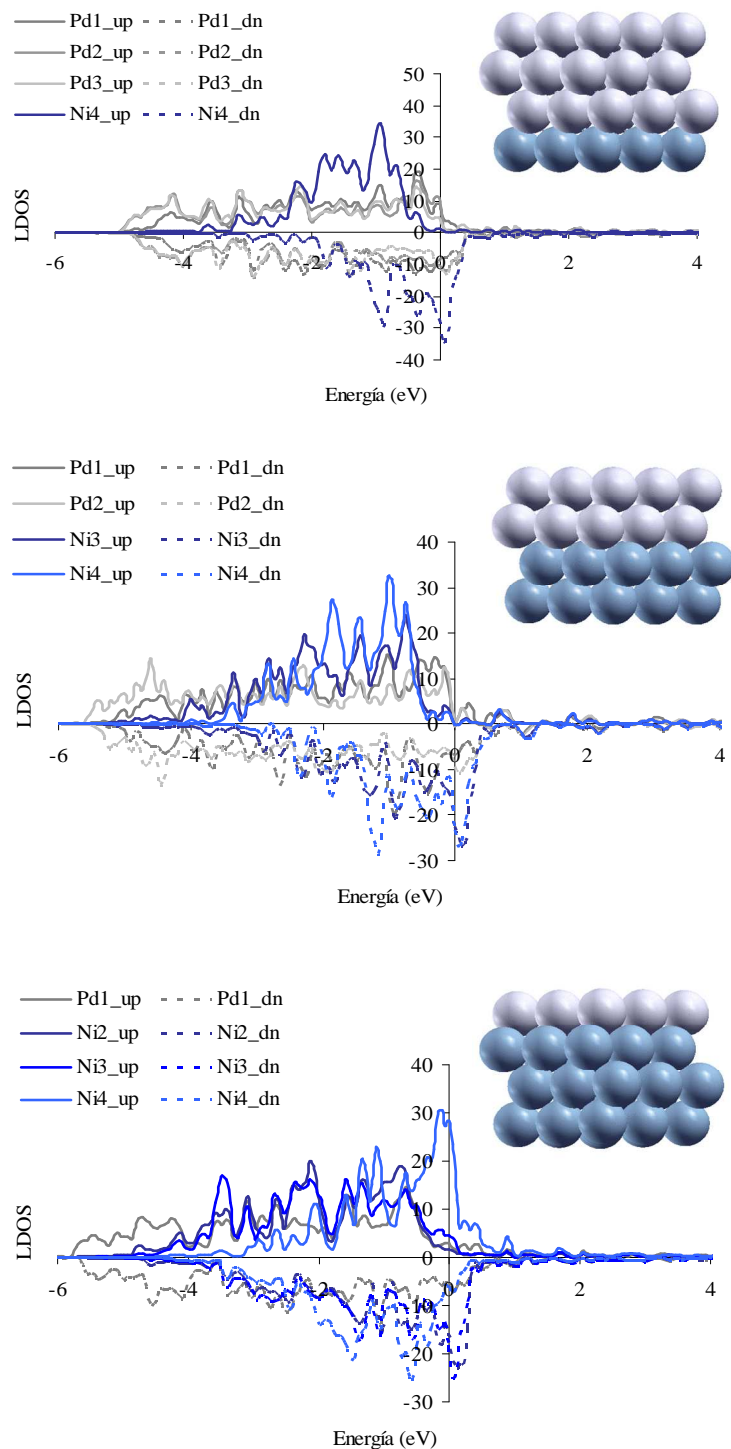


Figura A.4 LDOS para los sistemas bimetalicos $\text{Pd}_n\text{Ni}_m(111)$ donde n es el número de capas de Pd apiladas sobre m capas de Ni ($n = 1 - 3$, con $n + m = 4$). En la leyenda (up) y (dn) significan *spin-up* y *spin-down*, respectivamente.

A.5 Frecuencias Vibracionales para la molécula 13BD en fase gaseosa

Exp (cm ⁻¹) ^[2]	Calculada (cm ⁻¹)	Modo de vibración
3100	3192	CH ₂ tensión asimétrica
3100	3182	CH ₂ tensión asimétrica
3055	3111	CH tensión
3013	3084	CH ₂ tensión simétrica
3010	3075	CH ₂ tensión simétrica
3013	3060	CH tensión
1644	1652	C=C tensión simétrica
1597	1603	C=C tensión asimétrica
1441	1436	CH ₂ tijereteo simétrico
1381	1387	CH ₂ tijereteo asimétrico
1291	1283	CH flexión en el plano
1295	1282	CH flexión en el plano
1203	1201	C-C tensión
1014	1036	CH torsión fuera del plano
965	987	CH torsión fuera del plano
990	972	CH ₂ balanceo asimétrico
908	926	CH ₂ aleteo asimétrico
908	903	CH ₂ aleteo simétrico
888	890	CH ₂ balanceo simétrico
752	774	CH ₂ torsión asimétrica
525	556	CH ₂ torsión simétrica
512	503	C=C-C flexión en el plano
291	277	C=C-C flexión fuera del plano
163	222	C-C

A.6 Adsorción del H atómico sobre una superficie (111)

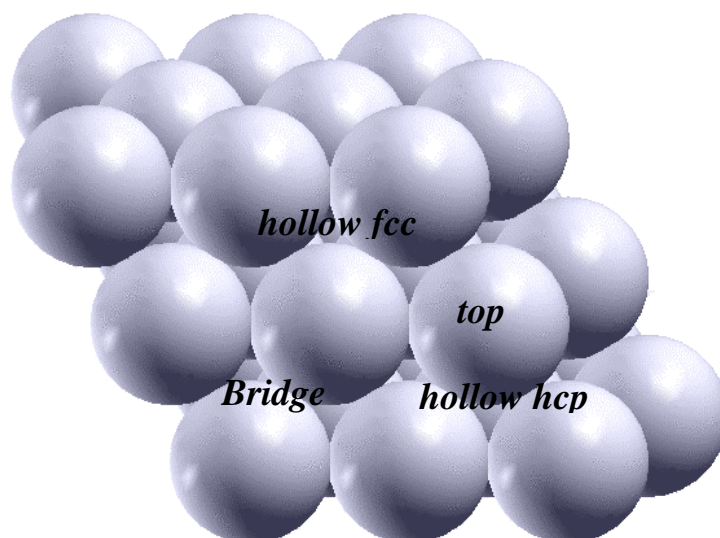


Figura A.6 Representación de los sitios: *top*, *bridge*, *hollow fcc* y *hollow hcp* sobre una superficie de Pd(111).

Tabla A.6 Energía de adsorción (E_{ads}), expresada en eV, y distancia vertical del H a la primera capa metálica (Z), expresada en Å, para cada sitio de enlace de ambas superficies.

Sitios	PdNi ₃ (111)		Pd ₃ Ni(111)	
	E_{ads}	Z	E_{ads}	Z
<i>Top</i>	1.33	1.56	0.70	1.55
<i>Bridge</i>	-0.13	1.12	-0.42	1.08
<i>Hollow fcc</i>	-0.26	1.05	-0.59	0.86
<i>Hollow hcp</i>	0.92	0.45	-0.53	0.84

A.7 Distancias relativas de las co-adsorciones de diferentes especies con H en distintas posiciones sobre la superficie de PdNi₃(111).

Tabla A.7 Distancias relativas, expresadas en Å, de las co-adsorciones de diferentes especies con H en distintas posiciones sobre la superficie de PdNi₃(111), obtenidas mediante cálculos NSP y SP.

Co-adsorción	d(C-H _{ads})		d(H-H _{ads})		d(Pd-C _x [#])	
	NSP	SP	NSP	SP	NSP	SP
13BD + H (cerca de C ₁)	2.54	2.57	2.45	2.46	2.15	2.18
13BD + H (cerca de C ₃)	2.82	2.76	2.20	2.12	2.56	2.55
1B4R + H (cerca de C ₁)	2.68	2.94	2.55	2.85	2.15	2.15
1B4R + H (cerca de C ₄)	2.49	2.57	2.41	2.47	2.07	2.07
2B1R + H (cerca de C ₁)	2.49	2.78	2.45	2.83	2.12	2.13
2B1R + H (cerca de C ₂)	3.08	3.10	2.36	2.37	3.09	3.08
2B1R + H (cerca de C ₃)	2.71	2.56	2.47	2.27	2.17	2.18

[#] x corresponde al número de C indicado entre paréntesis en la primera columna

A.8 Referencias bibliográficas

- [1] G. Kresse, M. Marsman, J. Furthmüller, *Manual del VASP*, Computational Physics, Faculty of Physics, Universität Wien, Sensengasse 8, A-1130 Wien, Austria.
- [2] G. R. De Maré, Y. N. Panchenko, J. Vander Auwera, *J.Phys. Chem. A* 101 (1997) 3998.

Lista de las abreviaturas y los acrónimos

13BD	1,3-Butadieno
1B	1-Buteno
1B4R	1-buten-4-ilo
2B1R	2-buten-1-ilo
AES	<i>Auger electron spectroscopy</i>
AGT	<i>Ácidos grasos trans</i>
ANEBA	<i>Adaptive Nudged Elastic Band Approach</i>
B13R	butan-1,3-diilo
B14R	butan-1,4-diilo
B24R	butan-2,4-diilo
<i>cis</i> -2B	<i>cis</i> -2-Buteno
BLYP	Becke-Lee-Yang-Parr
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
DOS	<i>Density of States</i>
EHMO	<i>Extended Hückel molecular orbital</i>
FCC	<i>Face Centered Cubic</i>
GGA	<i>Generalized Gradient Approximation</i>
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
HREELS	<i>High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy</i>
IR	<i>Infrared</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LDA	<i>Local Density Approximation</i>
LDOS	<i>Local Density of States</i>

LEED	<i>Low Energy Electron Diffraction</i>
LEIS	<i>Low energy ion scattering spectroscopy</i>
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
MD	<i>Molecular Dynamics</i>
MC	Monocapa
MEP	<i>Minimum Energy Path</i>
MM2	Mecánica molecular
NEB	<i>Nudged Elastic Band Method</i>
NEXAFS	<i>Near Edge X ray Absorption Fine Structure</i>
NSP	<i>No spin polarized - Spin No Polarizado</i>
OMS	Organización Mundial de la Salud
OPS	Organización Panamericana de la Salud
PAW	<i>Projector Augmented Wave</i>
PBE	<i>Perdew-Burke-Ernzerhof</i>
PDOS	<i>Projected Density of States</i>
PM3	<i>Parametrized Method 3</i>
PROPIA	Programa de Prevención del Infarto en Argentina
PW91	Perdew-Wang 91
RMM-DIIS	<i>Residual minimization scheme, direct inversion in the iterative subspace</i>
SEM	<i>Scanning electron microscopy</i>
SMSI	<i>Strong Metal Support Interaction</i>
SP	<i>Spin polarized - Spin Polarizado</i>
STM	<i>Scanning Tunneling Microscope</i>
TPD	<i>Temperature-Programmed Desorption</i>

<i>trans-2B</i>	<i>trans-2-Buteno</i>
<i>UHV</i>	<i>Ultra High Vacuum</i>
<i>UPS</i>	<i>Ultraviolet Photoemission Spectroscopy</i>
<i>US-PP</i>	<i>Ultra-Soft PseudoPotential</i>
<i>VASP</i>	<i>Vienna Ab-initio Simulation Package</i>
<i>XPD</i>	<i>X-ray photoelectron diffraction</i>
<i>XPS</i>	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>
<i>XRD</i>	<i>Spectroscopy and X-ray powder diffraction</i>
<i>ZPE</i>	<i>Zero point energy</i>

Publicaciones y trabajos presentados

Publicaciones

-*Electronic and magnetic properties of Pd-Ni multilayers: Study using density functional theory*, G. Gómez, G. F. Cabeza, P. G. Belelli, *J. Magn. Mater.* 321 (2009) 3478-3482.

-*The adsorption of 1,3-butadiene on Pd/Ni multilayers: The interplay between spin polarization and chemisorption strength*, G. Gómez, P. G. Belelli, G. F. Cabeza, N. J. Castellani, *J. Solid State Chem.* 183 (2010) 3086-3092.

-*Evaluating Pd-Ni layered catalysts for selective hydrogenation of 1,3-butadiene: A theoretical perspective*, G. Gómez, P. G. Belelli, G. F. Cabeza, N. J. Castellani, enviado para su evaluación a la revista internacional *J. Molec. Catal. A: Gen.* (08/2013).

Presentaciones en Reuniones Científicas

-*Adsorción de 1,3-butadieno sobre Pd(111) y PdNi(111) estudiada con métodos de primeros principios*, G. F. Cabeza, G. Gómez y N. J. Castellani en la 91ª Reunión Nacional de Física, AFA2006. Merlo, San Luis, 25 al 29 de Septiembre de 2006.

-*Estudio teórico comparativo de la adsorción de 1,3-butadieno sobre Pd(111) y PdNi(111)*, G. F. Cabeza, G. Gómez y N. J. Castellani en el XXII Congreso Interamericano de Ingeniería Química – V Congreso Argentino de Ingeniería Química, Buenos Aires, 1 al 4 de Octubre de 2006.

-Estudio de la adsorción de 1,3-butadieno sobre Pd(111) y PdNi(111), G. F. Cabeza, G. Gómez y N. J. Castellani en el XV Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Orgánica. Tandil, 17 al 20 de Abril de 2007.

-Estudio DFT de la adsorción de butadieno sobre Pd/Ni(111), G. F. Cabeza, G. Gómez y N. J. Castellani en Sólidos07. Huerta Grande, Córdoba, 6 al 9 de Noviembre de 2007.

-Estudio teórico comparativo de la adsorción de 1,3-butadieno sobre Pd(111) y Pd/Ni(111), G. F. Cabeza y G. Gómez en el III Congreso Encuentro de Física y Química de Superficies. Bahía Blanca, 29 de Noviembre de 2007 al 1 de Diciembre de 2007.

-Adsorción de 1,3-butadieno sobre Pd(111) y Pd/Ni(111). Estudio comparativo empleando la Teoría de la Funcional Densidad, G. Gómez, G. F. Cabeza y N. J. Castellani en el Simposio Iberoamericano de Catalisis-SICAT, Benalmádena-Costa, Málaga, España, 22 al 27 de Junio de 2008.

-Influencia del bimetálico Pd/Ni(111) en la adsorción del 1,3-butadieno. Estudio Teórico empleando DFT, G. Gómez, G. F. Cabeza y N. J. Castellani en el XXVII Congreso Argentino de Química. San Miguel de Tucumán, 17 al 19 de Septiembre de 2008.

-Estudio teórico de la estructura electrónica y del magnetismo en la adsorción de 1,3-butadieno sobre Pd/Ni(111), G. Gómez, G. F. Cabeza y P. G. Belelli en el XVI

Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica. Salta, 18 al 21 de Mayo de 2009.

-Estudio teórico de la influencia del magnetismo en la adsorción de 1,3-butadieno sobre la superficie bimetálica Pd/Ni(111), G. Gómez, P. G. Belelli y Gabriela F. Cabeza en el XVI Congreso Argentino de Catalisis. Ciudad de Buenos Aires, 3 al 7 de Agosto de 2009.

-Estudio teórico comparativo de la adsorción de 1,3-butadieno sobre Pd₃Ni₁(111) y Pd₁N₃(111), G. Gómez, P. G. Belelli y G. F. Cabeza en la 94 ° Reunión Nacional de Física. Rosario, Santa Fe, 14 al 18 de Septiembre de 2009.

-Estudio teórico de los intermediarios de la reacción de hidrogenación del 1,3-butadieno sobre una superficie bimetálica Pd₃Ni₁(111), G. Gómez, P. G. Belelli, G. F. Cabeza y N. J. Castellani en el 4° Encuentro de Física y Química de Superficie. La Plata, 22 al 24 de Octubre de 2009.

-Evaluación teórica de los caminos de reacción para la hidrogenación catalítica del 1,3-butadieno sobre una superficie bimetálica PdNi₃(111), G. Gómez, P. G. Belelli, G. F. Cabeza y N. J. Castellani en el XXII CICAT, Congreso Iberoamericano de Catálisis. Chile, 5 al 10 de Septiembre de 2010.

-Hidrogenación catalítica de 1,3-butadieno. Estudio periódico DFT de los posibles caminos de reacción sobre una superficie bimetálica PdNi₃(111), G. Gómez, P. G.

Belelli, G. F. Cabeza y N. J. Castellani en el 95° Reunión Nacional de Física. Malargüe, 28 de Septiembre al 1 de Octubre de 2010.

-Estudio teórico de los posibles caminos de reacción para la hidrogenación parcial del 1,3-butadieno sobre una superficie Pd₃Ni(111), G. Gómez, P. G. Belelli, G. F. Cabeza y N. J. Castellani en el XVII CAC, Congreso Argentino de Catálisis. Salta, 17 al 20 de Octubre de 2011.

-Estudio teórico de la hidrogenación parcial del 1,3-butadieno sobre una superficie PdNi₃(111), G. Gómez, P. G. Belelli, G. F. Cabeza y N. J. Castellani en el 5° Encuentro de Física y Química de Superficie. Rosario, 27 al 29 de Octubre de 2011.

-Análisis DFT de los caminos de reacción para la hidrogenación parcial del sobre un catalizador bimetalico multicapa Pd₃Ni(111), G. Gómez, P. G. Belelli, G. F. Cabeza y N. J. Castellani en XXIII CICAT, Congreso Iberoamericano de Catálisis. Santa Fe, 2 al 7 de Septiembre de 2012.

-Estudio teórico comparativo de los caminos de reacción para la hidrogenación parcial del 1,3-butadieno sobre las superficies bimetalicas PdNi₃(111) y Pd₃Ni(111), G. Gómez, P. G. Belelli, G. F. Cabeza y N. J. Castellani en la 97° Reunión Nacional de Física. Villa Carlos Paz, Córdoba, 25 al 28 de Septiembre de 2012.

-Estudio teórico de los caminos de reacción para la obtención del cis-2-buteno a partir de la hidrogenación del 1,3-butadieno sobre PdNi₃(111), G. Gómez, P. G. Belelli, G.

F. Cabeza y N. J. Castellani en el XVIII Congreso Argentino de Catálisis. San Luis, 30 de Octubre al 1 de Noviembre de 2013.

-Evaluating Pd-Ni layered catalysts for selective hydrogenation of 1,3-butadiene: A theoretical perspective, G. Gómez, P. G. Belelli, G. F. Cabeza en el Workshop on Novel Methods for Electronic Structure Calculations. Montevideo, Uruguay, 3 al 5 de Diciembre de 2013.