



**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR**

**TESIS DE DOCTORADO EN FÍSICA**

**“Estudio de reacciones de interés catalítico sobre  
nanopartículas de Fe, Cu, Ag y Au”**

**Licenciada Guadalupe Sol Otero**

**BAHIA BLANCA**

**ARGENTINA**





UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

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

# PREFACIO

---

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Física, 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 septiembre de 2012 y febrero de 2017, bajo la dirección del Dra. María Marta Branda, Investigadora independiente del CONICET y Profesora adjunta de la cátedra Física IA, y la codirección de la Dra. Patricia G. Belelli, Investigadora independiente del CONICET.

Lic. Guadalupe Sol Otero

# AGRADECIMIENTOS

---

Han pasado cinco años ya de aquel primer día en que inicie mi doctorado y como se dice popularmente ha corrido mucha agua debajo del puente. Este hermoso pero arduo camino lo he recorrido acompañada por muchas personas e instituciones que han hecho de este viaje una gran experiencia. Por ello quiero brindar mis agradecimientos a la Universidad Nacional del Sur y departamento de Física, por la calidad de la educación brindada durante estos años. Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (IFISUR- CONICET) y Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (MiNCyT), por brindarme el financiamiento a través de Becas para realizar este doctorado.

También quiero agradecer a mis directoras por brindarme su apoyo y sabiduría con absoluta solidaridad, por saber entender cuando pase por momentos difíciles y por apretar las clavijas en los momentos necesarios. También voy a estar eternamente agradecida a mis compañeros de la oficina de becarios, todos ellos, los de antes y los de ahora, los que van y los que vienen, gracias por darme siempre una mano y sobre todo por los cafés, mates y charlas compartidas. También debo agradecer al profesor Ronei Miotto por recibirme en la Universidad Federal do ABC, en São Paulo, Brasil; durante mis estadías allí. Trabajar con él y su grupo, ha resultado enormemente enriquecedor a nivel profesional, y su calidez humana ha hecho que mi paso por Brasil sea sumamente agradable.

Por último, pero no por ello menos importante, quiero agradecer a mi familia, especialmente a mi esposo, que si no hubiera sido por su compañía, paciencia y

comprensión en todo momento no hubiera sido posible alcanzar esta meta. Quiero agradecerle por darme coraje e inspiración y por amarme cada día incansablemente, esta tesis es para vos.

# RESUMEN

---

La aparición de la computación desde hace cuatro décadas, y su incesante desarrollo, ha brindado el instrumento que permite la realización práctica de los cálculos de mecánica cuántica descriptos en esta tesis.

El objetivo de este trabajo ha sido realizar un estudio teórico sistemático para evaluar la reactividad de nanopartículas de diferentes metales, formas y dimensiones frente a reacciones de interés catalítico, más específicamente para la eliminación de poluentes gaseosos. En particular, se estudiaron diferentes superficies y nanopartículas de Au, Ag, Cu y Fe, se analizaron características generales y su comportamiento frente a la adsorción de especies tales como CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub> y a reacciones de deshidrogenación y oxidación.

Los cálculos realizados en este trabajo fueron llevados a cabo con el programa comercial VASP, que es un paquete para el desarrollo de simulaciones *ab initio* de mecánica cuántica y dinámica molecular.

La presente tesis cuenta con 8 capítulos; en primer lugar, una Introducción General donde se realiza un detallado reporte de todos los trabajos publicados relacionados con las reacciones aquí estudiadas, así también como el comportamiento de las nanopartículas metálicas como sustratos para otras reacciones. El Capítulo 2 consiste en una breve descripción de los métodos teóricos en los que se basan los cálculos desarrollados en este trabajo. El Capítulo 3 incursiona en los modelos estructurales que se utilizaron para simular las superficies y las nanopartículas así también como los detalles computacionales seleccionados para cada cálculo. Luego en

los Capítulos 4 y 5 se exponen los resultados, en primer término, se describe la oxidación de monóxido de carbono sobre Au Ag y Cu y luego la reacción de des-hidrogenación de amoníaco sobre Fe. Luego el Capítulo 6 en el que se presentan las Conclusiones Generales y un Capítulo 7 con información extra. Un capítulo 8 detallando las publicaciones que se realizaron a partir de los resultados obtenidos y por último el Capítulo 9 con las referencias bibliográficas.

# ABSTRACT

---

The emergence of computation four decades ago, and its development, has provided the instrument that allows the practical realization of the calculations of quantum theory described and used in this thesis

The main goal of this work has been to perform a systematic theoretical study to evaluate the reactivity of nanoparticles of different metals, forms and dimensions against reactions of catalytic interest, more specifically for the elimination of gaseous pollutants. In particular, different surfaces and nanoparticles of Au, Ag, Cu and Fe were studied, general characteristics and their behaviour against the adsorption of species such as CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> and to dehydrogenation and oxidation reactions were analyzed.

The calculations performed in this work were carried out with the VASP commercial program, which is a package for the development of ab initio simulations of quantum mechanics and molecular dynamics.

This thesis has 8 chapters; In the first place a General Introduction where a detailed report of all the published works related to the reactions studied here, as well as the behaviour of the metallic nanoparticles as substrates for other reactions is realized. Chapter 2 consists of a brief description of the theoretical methods on which the calculations developed in this work are based. Chapter 3 explores the structural models that were used to simulate surfaces and nanoparticles as well as the computational details selected for each calculation. Then in Chapters 4 and 5 the results are presented, first, the oxidation of carbon monoxide over Au Ag and Cu and then the

reaction of dehydrogenation of ammonia over Fe is described. Then the Chapter 6 in which they are presented The General Conclusions and Chapter 7 is an annex with extra information. Chapter 8 detailing the publications that were made from the results obtained, and lastly the Chapter 9 with references.

# ÍNDICE

---

Prefacio.....	4
Agradecimientos.....	5
Resumen .....	7
Abstract.....	9
Índice .....	11
Capítulo 1: Introducción general .....	13
1.1    Sustratos metálicos:.....	14
1.2    Monóxido de carbono:.....	19
1.3    Oxígeno molecular:.....	23
1.4    Amoníaco. ....	26
Capítulo 2: Métodos Teóricos.....	29
2.1    Conceptos Preliminares .....	30
2.2    Química cuántica en físico-química computacional .....	36
2.3    Cálculos DFT .....	39
2.4    Principios básicos de la teoría del funcional de la densidad .....	40
2.5    Teoremas de Hohenberg y Kohn .....	41
2.6    Ecuaciones de Kohn y Sham (K-S).....	43
2.7    Solución de las ecuaciones de Kohn y Sham.....	47
2.8    El Funcional de correlación e intercambio .....	47
2.9    Modelos Periódicos y de Clúster .....	49
2.10   Simulación computacional .....	53
Capítulo 3: Modelos.....	61
3.1    Superficies de Au, Ag, Cu y Fe.....	61
3.2    Nanopartículas de Au, Ag y Cu.....	67
3.3    Nanopartículas de Fe .....	72
3.4    Cálculo de energías .....	76
3.5    Adsorción de CO sobre superficies de Au, Ag y Cu.....	77
Capítulo 4: Estudio de la oxidación de CO sobre sustratos basados en Au, Ag y Cu metálicos	82

4.1	Adsorción y disociación de O <sub>2</sub> sobre nanopartículas de Au, Ag y Cu. ....	82
4.2	Co-adsorción de CO y O sobre superficies y nanopartículas de Au, Ag y Cu... ..	91
4.3	Adsorción de CO <sub>2</sub> sobre superficies y nanopartículas de Au, Ag y Cu.....	97
4.4	Reacción de oxidación de CO sobre superficies extendidas y nanopartículas de Au, Ag y Cu.....	106
4.5	Caminos de reacción para la oxidación de CO sobre superficies y nanopartículas de Au, Ag y Cu.....	109
Capítulo 5: Estudio de la primera des-hidrogenación de NH <sub>3</sub> sobre sustratos basados en Hierro metálico .....		116
5.1	Sustratos de Fe.....	116
5.2	Adsorción de nh <sub>3</sub> sobre superficies y nanopartículas. ....	120
5.3	Co - adsorción de nh <sub>2</sub> + h sobre superficies y nanopartículas .....	124
5.4	Caminos de reacción para la primera des – hidrogenación de amoníaco sobre superficies y nanopartículas .....	127
5.5	Estudio de la estructura electrónica de los sustratos en su interacción con el NH <sub>3</sub>	133
Capítulo 6: Conclusiones Generales.....		144
Capítulo 7: Información de Soporte.....		147
7.1	Densidades de estados P-DOS en Fe (111).....	147
7.2	Densidades de estados P-DOS de Fe <sub>22</sub> .....	151
7.3	Densidades de estado P-DOS en Fe <sub>80</sub> .....	156
7.4	Densidades de estado P-DOS de Fe <sub>113</sub> .....	160
Capítulo 8: Trabajos publicados.....		165
8.1	Artículos en revistas internacionales.....	165
8.2	Publicaciones en Actas de Congresos .....	166
8.3	Publicaciones en Congresos.....	167
Capítulo 9: Referencias .....		169

# Capítulo 1: INTRODUCCIÓN GENERAL

---

Casi la totalidad de la industria química actual depende del desarrollo, selección y aplicación de algún tipo de catalizador para obtener sus productos. Un catalizador es una sustancia que actúa dando un camino de reacción alternativo a una determinada reacción química con una energía de activación más baja que la habitual, alterando la composición de equilibrio final del producto mediante la modificación de la velocidad a la cual es obtenido.

Existen varios tipos de catálisis, entre ellos la que se conoce como heterogénea, que se da cuando el adsorbato y el catalizador o sustrato se encuentran en diferente fase; un caso particular es cuando el catalizador es un sólido y el adsorbato y producto están en fase gaseosa.

La actividad de un catalizador depende de la intensidad de la quimisorción. Si la quimisorción es fuerte el catalizador se cubrirá con el adsorbato, pero además la interacción adsorbato – sustrato no debe ser demasiado fuerte ya que de esta forma se impedirá la formación y posterior desorción de los productos, produciéndose el envenenamiento del catalizador. Lo ideal es que exista una interacción intermedia que permita la promoción de las nuevas especies.

Algunos de los problemas involucrados en el uso de catalizadores en la industria son los costos de fabricación, su eficiencia y vida útil. Es por ello que existe un desarrollo constante de nuevas tecnologías que ayudan a evitar estos inconvenientes; entre ellas se encuentran los materiales microporosos y los nanomateriales.

En la última década el descubrimiento de los nanomateriales ha ocasionado una revolución en la ciencia en general y en el estudio de procesos catalíticos en particular. El estudio de distintas nanopartículas con formas y tamaños variados brinda información respecto de su reactividad<sup>1</sup>, propiedades magnéticas<sup>2</sup>, ópticas<sup>3</sup>, etc.

En general se ha encontrado que los sitios de baja coordinación que exponen las nanopartículas, en bordes y esquinas aumentan la actividad catalítica del material en comparación con las superficies extendidas<sup>1, 4</sup>. También, el confinamiento de los electrones favorece la aparición de fenómenos ópticos o magnéticos, de gran interés en la ciencia actual<sup>5</sup>.

### 1.1 SUSTRATOS METÁLICOS:

Muchos metales son aptos para adsorber gases y actuar como catalizadores en reacciones químicas que involucran especies tales como: O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>x</sub>, etc. Gran cantidad de estos metales se ubican en el centro del bloque *d* de la tabla periódica, llamados metales de transición, y son muy activos frente a estos gases<sup>3</sup>.

Los metales de transición son metales típicos con cierta dureza, puntos de fusión y ebullición elevados (excepto el Hg), buena conductividad eléctrica y térmica. Sus propiedades características se las puede atribuir a la capacidad de los electrones del orbital *d* de deslocalizarse dentro de la red metálica.

El orbital *d* de estos elementos se encuentra parcialmente lleno y por ello se les atribuía el nombre de metales de transición; pero en la actualidad se les atribuye el nombre debido a que estos elementos tienen la capacidad de ser estables por sí solos, sin necesidad de reaccionar químicamente con otro elemento. Son capaces de lograrlo

promoviendo electrones de capas internas hasta completar la capa de valencia incompleta; a este fenómeno se lo conoce como transición electrónica y es la causa de la estabilidad y poca reactividad de estos materiales. Los metales que hemos elegido como sustratos catalíticos en esta tesis se encuentran entre los metales de transición; estos son el hierro (Fe), el oro (Au), la plata (Ag) y el cobre (Cu).

Las superficies de Au, Ag y Cu han sido ampliamente estudiadas desde los años 80 por Haruta<sup>6</sup> y Goodman<sup>7</sup>, siendo las caras estables más estudiadas experimentalmente las (111), (110) y (100). Si bien son parte de los metales de transición, estos tres metales son comúnmente conocidos como metales nobles ya que resultan poco o nada reactivos frente a moléculas neutras pequeñas, como el oxígeno, nitrógeno, monóxido de carbono, etc., especialmente el oro y en menor medida la plata y el cobre. Estudios experimentales han demostrado que la actividad catalítica de diferentes superficies con defectos es mayor cuando la reacción ocurre cerca de escalones y equinas, que cuando sucede sobre las terrazas.

La actividad catalítica de nanopartículas metálicas depende de varios factores, entre ellos la naturaleza del soporte, la existencia de defectos puntuales como vacancias, la presencia de promotores o el proceso de preparación del catalizador. También resulta fundamental la estructura electrónica de las partículas estudiadas<sup>8</sup>. Así mismo, Cheng y Goodman<sup>9</sup> han reportado que el efecto del tamaño de las nanopartículas en reacciones catalíticas estaría relacionado a la concentración de irregularidades en la superficie del catalizador y al tipo de sitios expuestos según la reacción de interés. En relación a tal efecto en catálisis se observa que en nanopartículas de tamaños menores que 100 átomos dominan los efectos cuánticos, donde un pequeño

cambio puede provocar grandes alteraciones de las propiedades de los sustratos (“todos los átomos cuentan”)<sup>10</sup>.

El estudio teórico de clusters (conjunto de átomos de pequeñas dimensiones) de Au de diferentes tamaños ha mostrado que deben darse ciertas características para que un sustrato resulte activo frente a una determinada reacción. Entre ellas la aparición de bandas de energía sin densidad electrónica (band gaps) en el perfil energético<sup>9</sup>. Esto ocurre por el confinamiento de los electrones debido al reducido tamaño de los racimos. Este efecto de confinamiento también hace que el orbital HOMO del oro resulte más localizado, efecto que favorece la capacidad para ceder electrones al orbital del adsorbato con el que está interactuando (cuanto más pequeño el clúster, más localizado resulta este orbital)<sup>11</sup>. La localización del HOMO genera una mayor capacidad de ceder electrones debido a que el solapamiento de los orbitales será mejor, ya que sus energías serán más próximas.

Hoy en día es bien sabido que el Au en forma de pequeños racimos finamente dispersos en superficies de óxidos metálicos presenta una alta actividad catalítica hacia los procesos de oxidación a temperaturas moderadas. También se ha encontrado que las nanopartículas de oro soportadas sobre carburo de titanio, TiC, tienen mejores propiedades catalíticas para la oxidación de CO, la desulfuración y para reacciones de hidrogenación, incluso que sobre los soportes de óxido usados comúnmente<sup>12</sup>. Además, las nanopartículas de Au, Cu y Ag soportadas sobre TiC son muy activas para la hidrogenación de CO<sub>2</sub> hacia metanol y metano<sup>13</sup>.

Lim et al.<sup>14</sup> han realizado experimentos con nanopartículas de plata soportadas en grafito pirolítico altamente ordenado (HOPG por sus siglas en inglés), donde se ha

catalizado con éxito la reacción de oxidación del monóxido de carbono. También comprobaron que la actividad de esta reacción es sumamente sensible al tamaño de la nanopartícula de Ag, alegando que se debe a las diferentes especies de óxidos de plata ( $\text{Ag}_2\text{O}/\text{AgO}$ ) que se forman en la superficie.

Por otro lado, los sistemas bimetálicos son catalizadores prometedores en lo que respecta a la selectividad y actividad. La performance del catalizador puede ser modificada notablemente con pequeños cambios, como ocurre con la presencia de otro elemento, llamado dopante, en la superficie del sustrato<sup>15</sup>. Muchas veces la presencia de esta segunda especie modifica la estructura electrónica de los átomos que forman esa superficie y estas modificaciones pueden actuar promoviendo o inhibiendo la reacción. En general, las propiedades que resultan en esta clase de catalizadores no son simples interpolaciones de las correspondientes a los metales originales, sino que actúan potenciando o debilitando las de los metales individuales. Existe una gran variedad de estudios experimentales y teóricos de catalizadores bimetálicos donde se evalúan las superficies de Au (111) o Au (110) con sustituciones de algunos átomos de Au con otros metales de transición<sup>16,17</sup>. Cuando el cobre es quien actúa como agente dopante en una superficie de Au (111) se observa un importante fenómeno catalítico en la reacción de disociación del oxígeno molecular, disminuyendo notablemente las barreras de activación, incluso mejorando aún los resultados obtenidos al dopar la misma superficie de oro con átomos de plata<sup>16</sup>. Las energías de activación teóricas para la disociación de la molécula de  $\text{O}_2$  registradas sobre superficies bimetálicas son del orden de las obtenidas en sistemas de pequeños clústeres libres de oro<sup>5</sup>.

En la última década, se han reportado resultados experimentales y teóricos sobre catalizadores nanoporosos de Au con residuos de Ag que catalizan eficientemente la reacción de CO. Este tipo de catalizadores se obtienen a partir de aleaciones Au-Ag eliminando la plata del modelo<sup>18</sup>.

Las nanopartículas de cobre no han sido tan ampliamente estudiadas como las de Au, aunque resultan sumamente útiles en la industria actual donde se realiza la reacción de reformado de agua ("*water gas shift*" - WGS), disociando la molécula de agua, con catalizadores basados en nanopartículas de Cu dispersas sobre los óxidos ZnO y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> <sup>19</sup>.

Por otra parte, el hierro (Fe) es un catalizador común en varias industrias desde la petroquímica, la producción de amoníaco a escala industrial<sup>20</sup>, hasta la purificación de aguas para consumo humano<sup>21,22,23</sup>. Si bien no siempre resulta ser el más reactivo, debido a su fácil oxidación, es ampliamente elegido por su abundancia (es el cuarto elemento más abundante en la corteza terrestre) y bajo costo.

El Fe es un metal que se lo suele depositar sobre un soporte para aumentar la dispersión y la actividad catalítica. Entre los soportes más comúnmente utilizados se pueden mencionar SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, carbón activado, nanotubos de carbono y nanofibras<sup>24,25</sup>. Se sabe además, que los metales con alta dispersión son diseñados con el fin de aumentar el número de sitios activos por unidad de área superficial<sup>26</sup>.

Debido a que los catalizadores bimetálicos han mostrado tener propiedades que difieren notablemente de las que poseen los metales "progenitores", para este metal también se encuentran en la literatura trabajos donde se estudia la presencia de un segundo metal en la formulación del catalizador. Como es el caso de la obtención de

hidrógeno a partir del amoníaco, sobre una superficie Fe-Pt (111), así como también para otras reacciones de interés.

El diseño de catalizadores con nuevos materiales nanoparticulados, abre un abanico de oportunidades frente a la fabricación de unidades catalíticas económicas y funcionales.

Se han elegido estos sustratos metálicos debido a alguna o algunas de las siguientes propiedades: disponibilidad, reactividad frente a los distintos adsorbatos y costos económicos. Se propone el modelado de catalizadores para CO en base a nanopartículas metálicas de Au, Ag y Cu para promover su adsorción, oxidación y posterior desorción, evitando la contaminación del catalizador. Además, se ha estudiado la posibilidad de crear catalizadores basados en nanopartículas de hierro para la obtención de hidrógeno a partir del amoníaco. Con este fin se han estudiado las propiedades físicas y químicas de diferentes nanopartículas y superficies de estos metales a fin de comprender su funcionamiento y viabilidad frente a las diferentes reacciones implicadas.

## 1.2 MONÓXIDO DE CARBONO:

La salud es uno de los principales intereses de la sociedad actual y la intoxicación por inhalación de monóxido de carbono (CO) es una afección que cobra alrededor de 4.5 millones de vidas por año en el mundo entero<sup>27</sup>.

El CO es un producto de la combustión incompleta de combustibles fósiles, ya sea como medio para calefaccionar hogares, como combustible de vehículos, o incluso en la industria. Si bien todavía no es posible erradicar el consumo de estos derivados del carbón, sí es posible diseñar dispositivos que limiten la emisión de estos gases tóxicos a

la atmosfera, ya sea en el ambiente de trabajo como en el doméstico, evitando así una gran cantidad de accidentes fatales.

La oxidación de la molécula de monóxido de carbono da como producto el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). Este último existe naturalmente en la atmosfera y es una de las principales fuentes de carbono para la vida en la tierra, aunque también uno de los causantes del efecto invernadero.

La molécula de monóxido de carbono está compuesta por un átomo de carbono y uno de oxígeno unidos a través de un triple enlace, que consta de dos enlaces covalentes y un enlace covalente dativo. Además, el átomo de carbono presenta dos electrones libres formando un orbital con la capacidad de reaccionar con otra sustancia.

El dióxido de carbono es una molécula lineal compuesta por dos átomos de oxígeno unidos a un átomo de carbono, a través de dos dobles enlaces covalentes. Las interacciones de los orbitales  $s$  y  $p_z$  del carbono se producen principalmente con los aportes de los orbitales  $p_z$  de los oxígenos, debido a que sus energías son más próximas, y no con los  $s$ .

Se observa experimentalmente, que la molécula de monóxido de carbono se adsorbe en sitios top en las tres superficies que se han analizado en esta tesis: Au (111), Ag (111) y Cu (111)<sup>28</sup>. Sin embargo ha constituido un verdadero desafío obtener los mismos resultados mediante cálculos teóricos. Lazić y col.<sup>29</sup> han logrado en su trabajo titulado: "Density functional theory with nonlocal correlation: A key to the solution of the CO adsorption puzzle" obtener resultados acordes a los experimentales. Estos autores concluyeron que es necesario realizar los cálculos con el funcional PBE

considerando la corrección de Van der Waals. De esta manera el CO se adsorbe preferencialmente sobre sitios top en las superficies de Pt (111) y Cu (111).

Entre otros autores, Norskov y col.<sup>30</sup>, mediante cálculos DFT hallaron que el monóxido de carbono se adsorbe sobre los bordes de superficies de oro con escalones, pero no sobre las superficies extendidas, este último resultado es un ejemplo de lo reportado por Lazić en su trabajo<sup>29</sup>. Este mismo fenómeno se repite en clústeres de Au<sub>n</sub> estudiados por Wu y col.<sup>31</sup>. El análisis teórico de la adsorción de CO sobre clústeres cargados positivamente, frente a los neutros o cargados negativamente, evidencia un aumento en la energía de adsorción, pero no modifica la geometría más estable.

Numerosos autores han estudiado teórica y experimentalmente la reacción de oxidación de monóxido de carbono en diferentes superficies extendidas de Au<sup>32</sup>, Ag<sup>33</sup> y Cu<sup>28,34</sup>, así como también en las mismas superficies con elementos dopantes como el Ni. En todos los casos las barreras de activación para la oxidación de CO que se obtienen son pequeñas del orden de 0.2 o 0.3 eV, lo que implica que sólo ocurrirá la reacción si la disociación de la molécula de O<sub>2</sub> es suficientemente activada por el catalizador, sin activar la ruptura del enlace C-O<sup>16</sup>, a través del mecanismo de Langmuir-Hinshelwood. En hexámeros aniónicos de oro se observa el mismo mecanismo, con barreras del orden de 0.6 eV<sup>35</sup>.

Si bien la disociación de la molécula de oxígeno parece ser el paso limitante frente a la oxidación de la molécula de monóxido de carbono, podría existir un camino de reacción alternativo, donde el monóxido reacciona directamente con la molécula de O<sub>2</sub>, siguiendo un mecanismo de tipo Eley-Rideal. Este mecanismo fue observado en un estudio teórico y experimental de Chou y col<sup>36</sup>. sobre superficies bimetalicas de Au-Ag

(110) (ref) y en monocapas o films delgados de SiC, en estudios DFT realizados por Synthica<sup>37</sup>. Ambos mecanismos ocurren en clústeres de Au<sub>10</sub> con barreras menores a 0.4 eV<sup>38</sup>.

Se han reportado cálculos realizados en nanopartículas de Au soportadas sobre óxidos, tales como ceria o titania<sup>39</sup>, donde se obtuvo experimentalmente una adsorción de CO un orden de magnitud más favorable que en catalizadores basados en Pt disperso soportado en TiO<sub>2</sub><sup>40</sup>. Incluso sobre TiO<sub>2</sub> se observó que la reacción de oxidación de CO ocurre a temperaturas menores a 70 °C<sup>41</sup>. Varios de los resultados hallados en este tema desarrollados en los últimos años, han sido recopilados por H.H. Kung en su trabajo: "Supported Au catalysts for low temperatura CO oxidation"<sup>42</sup>.

En cuanto a los estudios teóricos y experimentales sobre la adsorción de monóxido de carbono sobre sustratos de Cu, se observa que la mayor parte suceden sobre superficies metálicas de Cu (100), Cu (111) y Cu(211)<sup>28, 43, 44, 45</sup> y sobre superficies de óxidos de cobre soportados en alúmina<sup>46, 47</sup> o ceria<sup>48</sup>.

También se ha estudiado la oxidación del monóxido de carbono en las superficies de óxidos de cobre, CuO y Cu<sub>2</sub>O<sup>49</sup>. En los últimos años el auge de los materiales nanoestructurados ha inspirado a numerosos autores a investigar la oxidación de monóxido de carbono, o reducción de dióxido de carbono sobre nanopartículas de Cu<sup>44,50</sup>, nanopartículas soportadas sobre carbono vítreo<sup>51</sup> o sobre óxidos de grafeno<sup>52</sup>, así como también sobre nanocristales de Cu<sup>53,54</sup>. En todos los casos se concluye que el cobre es un excelente catalizador para la reacción de oxidación del CO, aunque en gran parte de los casos se ha observado envenenamiento del catalizador por CO<sub>2</sub>, razón por

la cual además se ha comenzado a experimentar con nanopartículas bimetálicas de Au-Cu<sup>55</sup>.

Las nanopartículas bimetálicas para la oxidación del monóxido de carbono mejoran notablemente la adsorción de ambos adsorbatos. C.M. Chang<sup>56</sup> en un estudio de teoría del funcional de la densidad utilizando el código VASP, analiza la oxidación de CO en nanopartículas no soportadas de Au<sub>55</sub>, Ag<sub>55</sub> y Au<sub>25</sub>Ag<sub>30</sub> y concluye que las tres nanopartículas favorecen la adsorción del monóxido y del oxígeno con respecto a las correspondientes superficies extendidas (111), siendo las bimetálicas las más favorables. En los tres casos hallan que los sitios de co-adsorción son el *top* y *bridge* para el CO y el O<sub>2</sub>, respectivamente.

### 1.3 OXÍGENO MOLECULAR:

En numerosas reacciones de oxidación, la adsorción disociativa de la molécula de oxígeno sobre un sustrato es la etapa determinante para que luego ocurra la reacción de interés, es decir, la reacción sólo ocurrirá una vez que el oxígeno este adsorbido en forma atómica<sup>18,55</sup>.

La molécula de oxígeno está formada por dos átomos de este elemento unidos por un enlace químico de tipo covalente doble, que resulta del llenado de los orbitales moleculares formados a partir de los orbitales atómicos de cada uno de los oxígenos. Las contribuciones de los orbitales 2s llenan los orbitales moleculares  $\sigma$  y  $\sigma^*$  y las contribuciones de los orbitales atómicos 2p llenan completamente los orbitales moleculares 3 $\sigma$  y  $\pi$ ; el  $\pi^*$  está parcialmente ocupado dando lugar a un par de electrones desapareados que dan origen a la gran reactividad de la molécula de oxígeno.

La reactividad de superficies metálicas frente a la disociación de la molécula de oxígeno, ha atraído el interés de varios investigadores tanto teóricos como experimentales, entre ellos Citri<sup>57</sup>, Wang<sup>48</sup>, Vattuone<sup>58</sup> que han estudiado esta reacción sobre superficies de plata. Por otro lado, Liu<sup>59</sup>, Fajin<sup>60</sup>, Mills<sup>11</sup> y Visart<sup>61</sup>, entre otros, han investigado la disociación de O<sub>2</sub> en distintas superficies y clústeres de Au.

Los resultados teóricos reportados en la bibliografía para la reacción de disociación de O<sub>2</sub> sobre las superficies de Au (100) y Au (111) indican que la barrera de activación es muy elevada, y por ende, poco probable. Sin embargo, la disociación de oxígeno molecular sí es favorable en la superficie de Au (111) si se pre-adsorbe oxígeno atómico y también sobre pequeños clústeres y nanopartículas, debido en este último caso a la exposición de átomos de Au de baja coordinación que facilitan el solapamiento entre el Au y O<sub>2</sub><sup>104</sup>.

Si bien en las superficies de Au (110), Au (211) y Au (221) existen variedad de átomos de baja coordinación, la disociación del O<sub>2</sub> no es frecuente<sup>62, 63,8</sup>. La capacidad catalítica de estos sustratos se ha visto favorecida para esta reacción cuando son dopados con átomos de plata. Lo mismo ocurre sobre superficies de plata dopadas con átomos de Au. A partir del análisis de pDOS, se evidencia que el oxígeno interactúa directamente con el átomo dopante, tomando carga de este último y debilitando así el enlace O-O, es por ello que el dopante actúa estabilizando la interacción del oxígeno con la superficie. Diversos autores han estudiado la reacción de oxidación de CO sobre una variedad de clústeres y nanopartículas de oro, entre ellos Roldan<sup>5</sup>, Norskov<sup>64</sup>, Remediakis<sup>65</sup> y Barrio<sup>66</sup>. Los cálculos teóricos sobre clústeres abarcan un rango de nanopartículas que va desde clústeres pequeños de 5, 10, 14, 25, 28, 38 átomos de oro

hasta clústeres de 55 y 79 átomos, donde observaron comportamientos diversos frente a la reacción de disociación. En los pequeños clústeres se observó la disociación favorable de la molécula de oxígeno, mientras que a partir de tamaños de 55 átomos la desorción comienza a ser más factible que la disociación. Existen trabajos experimentales que avalan estos resultados teóricos, entre ellos los de Wang<sup>48</sup> y Gong<sup>67</sup> sobre Au<sub>32</sub>, Lambert<sup>68</sup> y Hutchings<sup>69</sup> sobre nanopartículas más pequeñas.

Mills y col. concluyeron que para que el oro resulte activo frente a la adsorción y disociación de la molécula de oxígeno es necesario una combinación de factores tales como irregularidades en las superficies, dando lugar a la exposición de átomos de baja coordinación, la aparición de gaps de energía, el tamaño finito de las nanopartículas y el exceso de carga negativa en el Au<sup>11</sup>. Todas estas opciones brindan electrones fáciles de aceptar por los oxígenos, produciéndose la donación de electrones del oro al orbital  $\pi^*$  antienlazante del O. La irregularidad de la superficie es considerada esencial en la adsorción de oxígeno molecular, ya que la formación del enlace O–Au está acompañada de una transferencia de electrones del oro al orbital  $\pi^*$  del O<sub>2</sub>. La irregularidad actúa localizando el orbital HOMO del Au para proveer una mayor densidad electrónica en el sitio donde se adsorbe el O<sub>2</sub>. De esta forma la energía del orbital HOMO del Au se ubica muy cercana a la energía del orbital  $\pi^*$  del O<sub>2</sub> facilitando la transferencia de carga y generando un buen solapamiento orbital. El mismo fenómeno fue observado por Chang sobre las caras (111) de nanopartículas de Au<sub>55</sub> y Ag<sub>55</sub>, donde también se menciona que el sitio más favorable para la adsorción del O<sub>2</sub> es en una posición “acostada” con los dos átomos de oxígeno enlazándose con los átomos del metal de la superficie (sitio tipo *bridge*).

Existen otras condiciones necesarias para que ocurra la disociación de  $O_2$ , aunque no suficientes, por ejemplo, que exista una adsorción fuerte de la molécula de oxígeno sobre el sustrato; que exista un camino de reacción común a los diferentes sustratos (implicando que la reactividad no es geométrica sino electrónica) y además la cota máxima del tamaño de nanopartícula donde ocurre esta disociación<sup>5</sup>.

Se ha comprobado que la “fuerza” en la adsorción del  $O_2$  sobre clústeres aislados de Au, depende del número de electrones en el mismo. Si la cantidad de electrones es impar entonces la energía de adsorción será mayor, ya que el potencial de ionización es menor y facilita la accesibilidad del electrón que se encuentra en el orbital HOMO del Au. Este efecto no fue observado cuando pequeños clústeres de Au fueron depositados sobre la superficie Au (111), debido a que el sistema en estudio Au/Au (111) es esencialmente metálico<sup>11</sup> (su densidad electrónica es muy uniforme).

#### 1.4 AMONÍACO.

El amoníaco es un compuesto formado en base a nitrógeno e hidrógeno, cuya fórmula química es  $NH_3$ . Es un agente ampliamente usado en la industria de fertilizantes, productos farmacéuticos, de limpieza, industria alimenticia, fabricación de papel, plásticos y explosivos. En la actualidad se ha encontrado una nueva aplicación para el amoníaco, que propone su utilización como fuente de hidrógeno libre de residuos de carbono en las celdas de combustible de membrana de intercambio de protones (Proton exchange membrane fuel cells -PCMFS). Mediante la deshidrogenación catalítica del amoníaco se obtienen como productos nitrógeno ( $N_2$ ) e hidrógeno ( $H_2$ ) gaseosos<sup>59</sup>.

Las fuentes de hidrógeno tradicionales en general traen asociadas varias desventajas, entre ellas la contaminación por residuos y la alta capacidad explosiva del hidrógeno gaseoso. Por el contrario, el amoníaco en su estado líquido, presenta una forma segura de transporte y almacenamiento a presiones relativamente bajas. También es importante destacar que el amoníaco líquido almacena un 30% más de energía que la misma cantidad de hidrógeno líquido<sup>1</sup>. Otra ventaja es que ya existe mundialmente la infraestructura necesaria para la producción de amoníaco a nivel industrial; su producción aumentó un 35% entre los años 2006 y 2012 y la perspectiva continua en aumento.

La molécula de amoníaco presenta una estructura tipo pirámide trigonal, donde el nitrógeno se ubica en la cima de la pirámide sobre el triángulo formado por los hidrógenos con ángulos de 106.9°. En el nitrógeno un par de electrones se ubican en el estado fundamental 1s y 5 electrones distribuidos en los demás orbitales con número cuántico principal  $n=2$  (capa L). De estos un par de electrones ocupa el nivel 2s, mientras que los 3 restantes se ubican en los niveles 2px, 2py y 2pz. Al formar la molécula de amoníaco queda libre un par de electrones con el cual es capaz de enlazarse con otras especies, además de ser el responsable de su forma triangular o tetrahédrica .

Se ha estudiado la descomposición del amoníaco sobre diferentes sustratos ya sea en forma de superficies o como materiales nanoparticulados. Entre las superficies metálicas donde se han realizado estudios tanto teóricos como experimentales se encuentran las de Al<sup>55</sup>, Fe<sup>70</sup>, Re<sup>70, 71</sup>, Rh<sup>72</sup>, Ni<sup>73</sup>, Pt<sup>70</sup>, Pd, Ir. También fueron realizados estudios en otros materiales como el InN(0001), donde se han hallado dos caminos de reacción diferentes para la deshidrogenación del amoníaco<sup>74</sup>.

En general la comunidad científica está de acuerdo en que la descomposición del amoníaco consiste en los siguientes pasos elementales:  $\text{NH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{a})$ ,  $\text{NH}_3(\text{a}) \rightarrow \text{NH}_2(\text{a}) + \text{H}(\text{a})$ ,  $\text{NH}_2(\text{a}) \rightarrow \text{NH}(\text{a}) + \text{H}(\text{a})$ ,  $\text{NH}(\text{a}) \rightarrow \text{N}(\text{a}) + \text{H}(\text{a})$ ,  $\text{N}(\text{a}) + \text{N}(\text{a}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g})$ ,  $\text{H}(\text{a}) + \text{H}(\text{a}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$ , donde “g” y “a” corresponden al estado gaseoso y adsorbido de las especies, respectivamente. En algunos experimentos se determinó que la etapa de formación del nitrógeno gaseoso es el paso limitante de esta, mientras que en otros casos el paso limitante ha resultado ser la ruptura del enlace N-H de la primera deshidrogenación<sup>75, 76,77</sup>, lo que nos lleva a suponer que el paso limitante no es único y que puede ser dependiente del tipo de sustrato donde se realice la reacción.

Existen algunos grupos que han investigado la descomposición de amoníaco en nanopartículas de hierro. Entre ellos, Lanzani y Laasonen<sup>20</sup>. Se realizaron cálculos teóricos sobre nanopartículas de 55 átomos, mientras que Duan et al. han realizado investigaciones experimentales donde estudiaron nanopartículas que van desde los 40 a los 160 nm.

## Capítulo 2: MÉTODOS TEÓRICOS

---

La química computacional nos brinda un conjunto de herramientas para investigar una diversidad de propiedades químicas mediante una computadora. En general puede contribuir al conocimiento de geometrías moleculares, energías de interacción y reacción, y de transición de estados, espectros de UV e IR, etc.

Existen diferentes métodos teóricos que se utilizan en la actualidad, entre ellos se destacan la mecánica y dinámica molecular, que plantea estudiar los sistemas desde la física clásica, y por otro lado los mecano-cuánticos: cálculos ab-initio o de primeros principios, donde se resuelve directamente la ecuación de Schrödinger; cálculos semi-empíricos, que resuelven la ecuación de Schrödinger pero con aproximaciones que utilizan parámetros obtenidos de forma empírica, y los cálculos DFT, donde se resuelve la ecuación de Schrödinger utilizando como funcional a la densidad de estados.

Los métodos más veloces (desde el punto de vista computacional) son la mecánica y dinámica molecular, si bien tienen la cualidad de poder tratar sistemas grandes (muchos átomos), no pueden resolver problemas a nivel electrónico. Si se quieren estudiar propiedades electrónicas, los métodos más rápidos son los semiempíricos y los más exactos los ab-initio. Una alternativa de excelente performance y bajo costo computacional está representada por la aproximación DFT, método con el cual se realizaron todos los cálculos de este trabajo.

Los métodos implementados en la físico-química computacional además de aportar nuevos conocimientos a la ciencia básica, pueden ser de amplia importancia en la industria ya que permite testear muchas posibilidades de una forma más económica

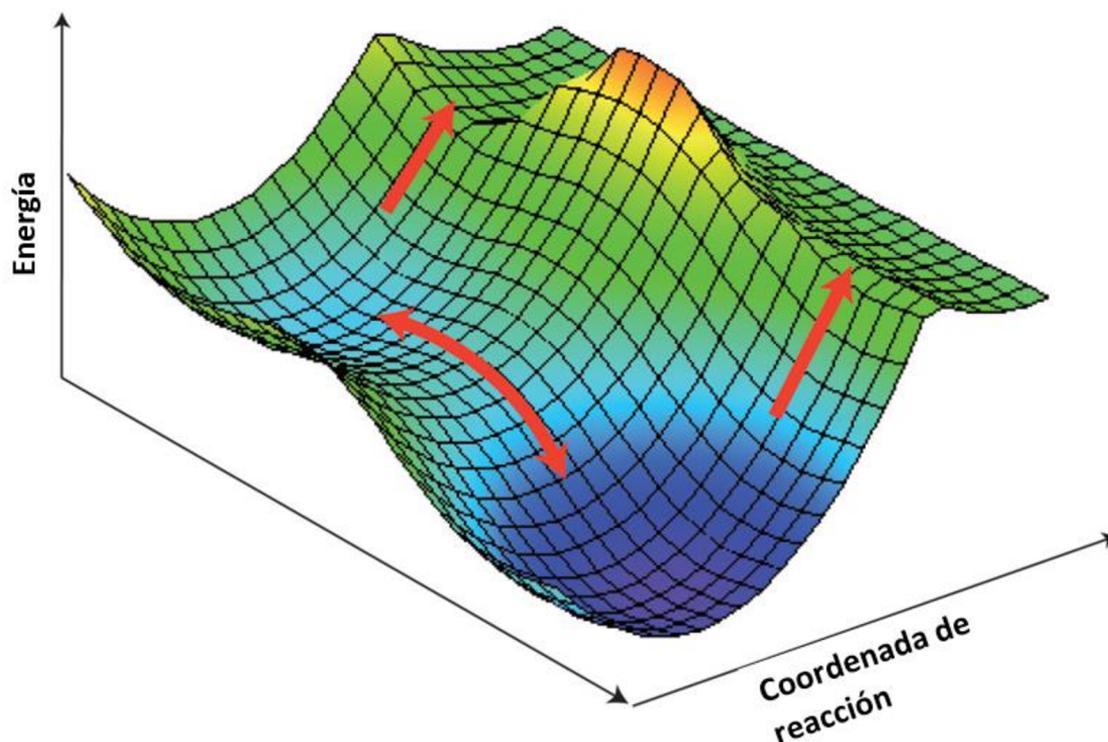
que la realización del experimento real y de esta forma ver si un determinado modelo es viable o no.

La industria farmacológica es una de las industrias que se ha visto más beneficiada con las simulaciones computacionales, ya que estas permiten descartar rápidamente modelos que no funcionan sin haber gastado demasiados recursos o tiempo y destinarlos a modelos con más posibilidades de funcionar.

## 2.1 CONCEPTOS PRELIMINARES

Gran parte de las propiedades de los sistemas químicos pueden estudiarse cualitativamente a partir de las superficies de energía potencial (PES). Las PES muestran la relación entre la energía potencial y la geometría de una molécula, o un sistema en general, además de ayudar a la química computacional a comprender como se pueden identificar y caracterizar estructuras de interés.

El término superficie de energía potencial fue implementado por primera vez en 1915 por Marcellin, luego Born y Oppenheimer fueron quienes por primera vez propusieron una aproximación que permite calcular la PES de una forma analítica simple.



**Figura 2.1:** Superficie de energía potencial PES.

En la figura 2.1 se muestra una PES<sup>78</sup> para el caso de una molécula diatómica donde sólo hay un parámetro geométrico para variar, es decir que es una superficie en una dimensión (1D) en un gráfico 2D de energía en función de una coordenada espacial (E vs q). En el caso de una molécula triatómica el gráfico es de energía en función de dos coordenadas geométricas (E vs  $q_1$   $q_2$ ) (ver figura 2.2), o sea es una superficie 2D en un gráfico 3D. Si tomamos un sistema mayor ya no sería posible realizar un gráfico completo, en cambio sería apropiado considerar que solo uno de los parámetros geométricos este variando mientras los demás se mantienen constantes.

Se puede obtener información relevante de los sistemas mediante el estudio de sus puntos estacionarios. Un punto estacionario en una superficie es un punto en el cual la superficie es plana, matemáticamente está caracterizada por:

$$\frac{\partial E}{\partial q_i} = 0 \quad (2.1)$$

Las moléculas o sistemas estables tienen superficies de energía potencial con puntos estacionarios que representan mínimos de esa superficie. Los mínimos con energía más baja son mínimos globales, mientras que los mínimos locales son aquellos puntos que son mínimos comparados solamente con los puntos que lo rodean (el entorno local).

Se puede trazar un camino o pasadizo de un mínimo global a otro a través de los mínimos locales que definen la coordenada de reacción o coordenada intrínseca. Cuando en la PES nos encontramos con un punto de ensilladura, entonces hemos encontrado un estado de transición. Este punto también es un punto estacionario, aunque en una sola de sus direcciones es un máximo, mientras que en las demás es mínimo.

En términos termodinámicos la teoría de Eyring establece que los estados de transición están identificados por un máximo en la energía libre a lo largo de la coordenada de reacción.

Las PES usualmente calculadas son entidades hipotéticas, físicamente irreales donde se desprecia la energía vibracional de las moléculas incluso a 0K. En los trabajos donde se desea tener una mejor aproximación de los resultados al experimento, se debe tener en cuenta la contribución de la energía vibracional del estado fundamental o ZPE (*zero point energy*).

Un punto estacionario donde dos coordenadas de reacción se cruzan, es lo que se conoce como “*hilltop*” o punto de ensilladura de orden superior; significa que existen dos caminos posibles para llegar al mínimo global.

En química computacional se centra principalmente el estudio sobre los puntos estacionarios de una PES; si analizamos mínimos entonces vemos la estabilidad de la molécula; mientras que en el análisis de una reacción química se estudia esencialmente el estado de transición de un mínimo a otro.

La primera PES fue calculada en 1931 por Eyring y Polanyi<sup>79</sup> usando un método semiempírico. Para realizarla fue fundamental la aproximación propuesta por Born y Oppenheimer 4 años antes (1927), donde se propone considerar que los núcleos de los átomos de una molécula están fijos mientras que los electrones tienen la capacidad de moverse. Matemáticamente la aproximación permite separar la ecuación de Schrödinger en dos partes, una electrónica y otra nuclear. Como considera que los núcleos están fijos (su movimiento es muy lento en comparación con el de los electrones) entonces solo resta resolver la ecuación de Schrödinger electrónica y sumarle la repulsión internuclear para obtener la energía interna total. Una consecuencia secundaria (más profunda) de la aproximación de Born-Oppenheimer es que las moléculas ahora tienen forma debido a que los núcleos están quietos.

Una PES calculada según la aproximación de Born-Oppenheimer es normalmente un conjunto de puntos que representa geometrías y las correspondientes energías que se calculan según una colección de núcleos fijos y los electrones necesarios para asignar carga y multiplicidad. Es en cierto modo una superficie que no representa exactamente al sistema en cuestión, ya que cada punto representa un núcleo estacionario.

La caracterización de los puntos estacionarios de una PES se realiza con la optimización geométrica. Si nos interesa hallar un mínimo, entonces estamos minimizando la energía; mientras que si queremos hallar un estado de transición estaremos buscando un máximo a través de una optimización de estados de transición.

Las optimizaciones geométricas se realizan comenzando con una estructura inicial que represente (lo mejor posible) al punto estacionario que deseamos hallar, y se lo somete a un algoritmo computacional que cambie sistemáticamente la geometría y calcule la energía de cada nueva geometría hasta hallar el punto estacionario deseado.

Actualmente las geometrías iniciales se crean con programas computacionales tales como VMD, Materials Studio, Gauss View, etc. Pero también se puede hacer de forma manual definiendo la matriz Z (o Z-matrix) de coordenadas internas, a través de longitudes de enlace, ángulos de enlace y diedros.

Una vez hallado el estado estacionario, éste se chequea a través del laplaciano de la energía para ver si se corresponde con un mínimo o un punto de ensilladura.

Para confirmar si se halló un mínimo de energía, la mayoría de los algoritmos usan el cálculo de la primera y segunda derivada de la energía respecto de los parámetros geométricos, y así se analiza la curvatura. La segunda derivada de la energía potencial respecto del desplazamiento geométrico representa la constante de fuerza a lo largo de la coordenada intrínseca que resulta de vital importancia en el análisis vibracional del sistema.

El cálculo analítico de las derivadas segundas (criterio de convergencia de la optimización por fuerza) es relativamente costoso en cuestión de tiempos

computacionales en contraste con el tiempo de cálculo de las derivadas primeras (criterio de convergencia en energía).

El cálculo de las derivadas segundas nos da las constantes de fuerza, que están asociadas a los modos de vibración normales de la molécula. El hecho que las frecuencias y las constantes de fuerza estén relacionadas nos da idea de que tan difícil es “estirar” o “contraer” a la molécula en esa dirección, por ende nos dice como es el modo normal de vibración en esa dirección en particular.

Se deben calcular las frecuencias de vibración para obtener el espectro de IR, puntos estacionarios y energías de punto cero (ZPE). En general para cálculos *ab-initio* y DFT las frecuencias de IR son sobreestimadas; pero al multiplicarlas por un factor obtenido empíricamente es posible llegar a un buen acuerdo con los resultados experimentales.

Los mínimos en una PES tienen todos los modos normales de vibración positivos ya que para cada modo de vibración posible existe una fuerza restauradora. Para un estado de transición, en cambio, todas las frecuencias son positivas (reales) menos una que es negativa (imaginaria), ya que es mínimo en todas las direcciones excepto en una que es máximo.

El ZPE es la energía que tiene la molécula a 0K; a pesar de estar en el cero absoluto de temperatura la molécula todavía vibra y en general, no es despreciable comparada a las energías de activación o reacción, es por ello que en un trabajo donde se desea cierta seriedad, es en general necesario incluirla o al menos hacer una evaluación de su importancia en el sistema particular que se está analizando.

## 2.2 QUÍMICA CUÁNTICA EN FÍSICO-QUÍMICA COMPUTACIONAL

Uno de los pilares de la física moderna es la física cuántica. El término “quantum” proviene del latín y significa cuanto. Fue Max Planck quien en 1900 lo utilizó para denotar la cantidad “limitada” en la que la energía puede ser absorbida o emitida; aunque la combinación de palabras que forman el término “mecánica cuántica” fue aparentemente aplicada por primera vez por Born en 1924.

La mecánica, en física tradicionalmente estudia el comportamiento de los objetos bajo la acción de una fuerza; entonces la físico-química cuántica se ocupa fundamentalmente del movimiento de los electrones bajo la influencia de las fuerzas electromagnéticas ejercidas por las cargas nucleares y entre los propios electrones.

La comprensión del comportamiento de los electrones en las moléculas nos permite entender configuraciones de equilibrio y reacciones entre las moléculas. Ese comportamiento está fundamentado en la mecánica cuántica y especialmente en la solución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo.

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.2)$$

La teoría cuántica tiene su origen en el estudio de la radiación de cuerpo negro por Planck en 1900 y en el efecto fotoeléctrico explicado por Einstein en 1905. Ambos indicaron que el flujo de energía en los procesos físicos no ocurre de forma continua, sino que, en forma discreta “cuanto a cuanto”.

La aproximación de Bohr funciona bien para los átomos tipo hidrogenoides, pero muestra muchas deficiencias para átomos más pesados. En la aproximación de Born los números cuánticos no surgen de manera natural, solamente el primer número cuántico

(n) surge de forma natural, mientras que  $l$ ,  $m$ , y  $m_s$  son impuestos para que la teoría coincida con el experimento. Los cuatro números cuánticos deberían surgir espontáneamente de la teoría que incluya el comportamiento de los electrones en los átomos, como es el caso de la mecánica de ondas de Schrödinger.

Entre 1925 y 1926 la mecánica matricial y la teoría de ondas, marcaron y facilitaron el nacimiento de la mecánica cuántica de Schrödinger. La ecuación de Schrödinger es una ecuación que no puede ser deducida, sino que es un postulado, una hipótesis que conduce a resultados compatibles con las observaciones experimentales. Puede escribirse de la siguiente forma para una partícula:

$$\nabla^2\Psi + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E - V)\Psi = 0 \quad (2.3)$$

Donde  $E - V = E_{\text{cinética}}$  de la partícula. Esta forma simple de escribirla, relaciona la amplitud  $\Psi$  de la partícula con la masa  $m$ .

$\Psi$  no tiene un significado físico por si sola; aunque si puede tener una interpretación física  $\Psi^2$ , que representa la probabilidad de encontrar la partícula cerca de un punto (xyz). La función  $\Psi$  es un orbital que depende de los números cuánticos  $n$ ,  $l$ ,  $m$ , y  $m_s$ . Se puede pensar que un orbital es una región del espacio ocupado por un electrón, con un conjunto particular de números cuánticos o como una función matemática que describe la energía y la forma del dominio espacial de un electrón.

La ecuación de Schrödinger supera desde la teoría cuántica a la aproximación de Born (esencialmente incluye el Principio de Incertidumbre), pero tiene solución analítica exacta sólo para sistemas de un electrón, como el átomo de hidrogeno. Para un átomo o molécula con más de un electrón la asignación de los electrones a los orbitales es una

aproximación ya que los orbitales aparecen como solución de la ecuación de Schrödinger para un átomo de hidrógeno.

La ecuación de Schrödinger de la que hemos hablado es no-relativista e independiente del tiempo. Es la ecuación que en general se resuelve para los problemas estudiados por la química cuántica.

La primera aplicación cuantitativa de la teoría cuántica a especies químicas significativamente más complejas que el hidrogeno, fue mediante el trabajo de Hückel<sup>80</sup> en complejos orgánicos insaturados entre 1930 y 1937.

El método desarrollado por Hückel con colaboración de Pauling (en 1931) considera arreglos con átomos de hibridación plana  $sp^2$  y evalúa las interacciones entre los electrones  $p$ .

Actualmente se utiliza con el marco que le da el concepto de hibridación, donde los electrones  $\pi$  de los orbitales  $p$  son tomados en cuenta, mientras que se ignoran los electrones  $\sigma$  de los orbitales  $sp^2$ . La hibridación es una herramienta matemática muy conveniente, mediante la cual los orbitales atómicos o moleculares se combinan para dar nuevos orbitales.

La ventaja del método de Hückel está en la simplicidad y precisión con que se resuelven los requerimientos de aromaticidad de moléculas orgánicas. Mientras que la debilidad recae en el hecho que solo trata los electrones  $\pi$ , lo que limita el método a tratar moléculas planas del tipo  $sp^2$ .

Con el anhelo de solucionar los inconvenientes del SHM surge el método de Hückel extendido (EHM) que contempla una base que no trata solamente los orbitales

p, sino que son tenidos en cuenta todos los orbitales atómicos de valencia al calcular la matriz de Fock y la integral de solapamiento (*overlap*).

Como el cálculo de las matrices de solapamiento depende de la geometría de la molécula, el método es apropiado, en principio, para calcular geometrías optimizadas, aunque en general para el EHM los resultados que se obtienen son solo aproximados.

Otra ventaja de EHM, es que es un método simple, muy rápido y puede ser aplicado a sistemas grandes, aunque no tiene en cuenta el spin o la repulsión electrón-electrón. Si queremos mejorar los resultados debemos recurrir a métodos más elaborados.

### 2.3 CÁLCULOS DFT

Los métodos *ab-initio* se basan en un modelo más exacto de la molécula a nivel cuántico, que comienza su análisis con la ecuación de Schrödinger. Los métodos *ab-initio* y semi-empíricos, son métodos que usan el concepto de funciones de ondas, aunque esta entidad no sea un observable medible de un átomo o molécula.

La teoría del funcional de la densidad (DFT) no es un método basado en el cálculo de las funciones de onda, sino que su entidad fundamental es la densidad de probabilidad electrónica  $\rho(xyz)$ ; también se la conoce como densidad de carga, y define la probabilidad de encontrar un electrón en un elemento de volumen  $dx dy dz$  centrado en un punto con coordenadas  $x$  y  $z$ .

Además de ser un observable físicamente medible, al que se le puede dar una interpretación, la densidad electrónica tiene otra propiedad interesante: es solamente

función de la posición (solo 3 variables) mientras que la función de onda de una molécula de  $n$  electrones es función de  $3n$  variables espaciales y una de spin por electrón).

La ventaja de implementar DFT es que con un costo computacional similar a un cálculo Hartree-Fock, se pueden obtener resultados prácticamente de la misma calidad que un método de Møller-Plesset de segundo orden (MP2). La única objeción para DFT es que no se conoce la forma matemática exacta de  $\rho(xyz)$ , que sí se puede obtener de los cálculos *ab-initio* a través de la resolución de la ecuación de Schrödinger.

## 2.4 PRINCIPIOS BÁSICOS DE LA TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD

En la interpretación de Born, el cuadrado de la función de onda  $\Psi$  es la densidad de probabilidad para esta función en un punto, y  $|\Psi^2| dx dy dz$  es la probabilidad de encontrar un electrón en un volumen  $dV$  mientras que para una función de onda multi-electrónica la relación entre  $\Psi$  y  $\rho$  resulta un tanto más complicada; aunque se puede demostrar que  $\rho(xyz)$ , está relacionada con las funciones de onda espaciales de un electrón  $\Psi_i$ . La función de onda Hartree-Fock se puede aproximar por un determinante de Slater<sup>81</sup> de spin orbital  $\Psi_\alpha, \Psi_\beta$  tal que:

$$\rho = \sum_{i=1}^n n_i |\Psi_i|^2 \quad (2.4)$$

Para funciones de onda multi-electrónicas, que surgen de considerar interacciones entre electrones, aparecen de forma similar tal que  $\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ . Como se puede observar al ser funciones de  $4n$  coordenadas (3 espaciales más una de spin) resulta muy difícil su tratamiento.

La teoría del funcional de la densidad busca calcular todas las propiedades de átomos y moléculas a partir del funcional de la densidad electrónica.

La idea de realizar los cálculos a partir de un funcional surgió de trabajos realizados alrededor de 1920 por Enrico Fermi, Llewellyn Thomas y P A M Dirac sobre gases de electrones (estadística de Fermi–Dirac). El modelo de Thomas–Fermi, luego mejorado por Dirac da muy buenos resultados para átomos, pero falla completamente para moléculas

El primer método DFT usado en química es el método  $X\alpha$ , éste fue introducido por Slater en 1951 como una simplificación a Hartree-Fock. El método  $X\alpha$  fue desarrollado en principio para átomos y sólidos, y luego aplicado en moléculas. Más tarde este método fue reemplazado por los métodos DFT más precisos como los de Kohn y Sham.

## 2.5 TEOREMAS DE HOHEMBERG Y KOHN

Existen dos teoremas que sustentan estos métodos; los teoremas de Hohenberg y Kohn<sup>82</sup>. El primer teorema establece que todas las propiedades de una molécula en estado fundamental están determinadas por la función densidad electrónica  $\rho_0(xyz)$ , entonces se puede calcular cualquier propiedad si conocemos  $\rho_0$  como por ejemplo la energía del estado fundamental  $E_0$ . Cualquier propiedad del estado fundamental es un funcional de la función densidad de estados electrónicos. Un funcional es una regla que transforma una función en un número:

$$E_0 = F[\rho_0] = E[\rho_0] \quad (2.5)$$

El primer teorema de Hohenberg y Kohn no es más que un teorema de existencia, ya que dice que existe un funcional, pero no nos dice como calcularlo.

El segundo teorema de Hohenberg y Kohn es el análogo al teorema de variación de la función de onda. Plantea que cualquier densidad electrónica de prueba va a dar una energía superior o igual que la del estado fundamental.

$$E_v[\rho_t] \geq E[\rho_0] \quad (2.6)$$

La densidad de estado de prueba debe cumplir con ciertas condiciones, una de ellas es que  $\int \rho_t(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = n$ , donde  $n$  es el número de electrones en la molécula y  $\rho_t(\mathbf{r}) \geq 0$  para todo  $\mathbf{r}$ . Este teorema nos asegura que cualquier valor de energía que calculamos con las ecuaciones de Kohn y Sham será mayor o igual a la energía real del sistema en el estado fundamental.

Los teoremas de Hohenberg y Kohn fueron probados en principio para estados fundamentales no degenerados, pero más tarde se demostró que son válidos también para estados degenerados.

Actualmente no se conoce la forma exacta del funcional de la densidad por lo que se usan distintas aproximaciones, lo que implica que el método de esta forma no sea variacional, y puede dar energías por debajo de la real.

En resumen, la idea de Kohn y Sham para cálculos DFT, fue expresar la energía molecular como la suma de varios términos, donde solo uno de ellos (uno pequeño) tienen en cuenta el funcional desconocido; luego tomar una densidad electrónica  $\rho$  arbitraria para iniciar el cálculo con las ecuaciones de Kohn y Sham, esta densidad electrónica inicial se va mejorando a través de un cálculo autoconsistente.

## 2.6 ECUACIONES DE KOHN Y SHAM (K-S)

La energía electrónica del estado fundamental de las moléculas es la sumatoria de la energía cinética de cada electrón para todos los electrones, la energía potencial atractiva entre el núcleo y el electrón y la energía potencial repulsiva entre dos electrones. Se puede escribir como:

$$E_0 = \langle T[\rho_0] \rangle + \langle V_{Ne}[\rho_0] \rangle + \langle V_{ee}[\rho_0] \rangle \quad (2.7)$$

Entonces si expresamos al potencial atractivo núcleo – electrón como:

$$\langle V_{Ne} \rangle = \int \rho_0(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.8)$$

donde  $v(\mathbf{r})$  es un potencial externo que surge de la interacción de todos los núcleos.

Pero aún nos falta expresar  $T\rho_0$  y  $V_{ee}[\rho_0]$ . Si suponemos un sistema tal que los electrones sean no interactuantes ( $\langle T_r[\rho_0] \rangle$ ), entonces podemos escribir una cantidad  $\Delta T\rho_0$  como la diferencia de energía cinética respecto de ese sistema de referencia como:

$$\Delta\langle T\rho_0 \rangle \equiv \langle T[\rho_0] \rangle - \langle T_r[\rho_0] \rangle \quad (2.9)$$

Y  $\Delta\langle V_{ee}[\rho_0] \rangle$  será la diferencia de la energía potencial con el sistema de referencia de la siguiente manera:

$$\Delta\langle V_{ee}[\rho_0]\rangle = \langle V_{ee}[\rho_0]\rangle - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(\mathbf{r}_1)\rho_0(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.10)$$

Esta forma de expresar la variación en la energía potencial de repulsión electrón-electrón es incorrecta, ya que considera la repulsión propia del electrón consigo mismo; pero el error puede ser compensado con un buen funcional de intercambio y correlación.

Teniendo en cuenta todos los términos anteriores la energía del sistema la puedo escribir como:

$$E_0 = \int \rho_0(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \langle T_r[\rho_0]\rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(\mathbf{r}_1)\rho_0(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \Delta\langle T\rho_0\rangle + \Delta\langle V_{ee}[\rho_0]\rangle \quad (2.11)$$

La suma de los dos últimos términos de la ecuación anterior es lo que se conoce como energía de intercambio y correlación ( $E_{xc}$ ):

$$E_{xc}[\rho_0] = \Delta\langle T\rho_0\rangle + \Delta\langle V_{ee}[\rho_0]\rangle \quad (2.12)$$

El término  $\Delta T$  representa la energía de correlación de los electrones mientras que  $\Delta V$  es la energía potencial de correlación más la energía de intercambio.

Si analizamos en detalle cada término podemos escribir al primero como:

$$\int \rho_0(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} = -\sum_{nucleo A} Z_A \int \frac{\rho_0(\mathbf{r}_1)}{r_{1A}} d\mathbf{r}_1 \quad (2.13)$$

Conociendo  $\rho_0$  se calcula fácilmente. El segundo término es el valor esperado de la suma de los operadores de energía cinética de un electrón sobre la función de onda del estado fundamental multi-electrón del sistema de referencia.

$$\langle T_r[\rho_0] \rangle = \langle \Psi_r | \sum_{i=1}^{2n} -\frac{1}{2} \nabla_i^2 | \Psi_r \rangle \quad (2.14)$$

Los spin orbitales son los de Kohn y Sham del sistema de referencia que solo se usan para calcular la energía cinética del sistema no interactuante y la función densidad electrónica.

El tercer término es la energía de repulsión electrostática que se calcula directamente cuando se conoce  $\rho_0$ .

El cuarto y último término es el de correlación e intercambio  $E_{xc}$ , que no tiene forma general conocida; y es el mayor problema a resolver en DFT. La densidad electrónica del sistema de referencia puede escribirse como:

$$\rho_0 = \rho_r = \sum_{i=1}^{2n} |\psi_i^{KS}(1)|^2 \quad (2.15)$$

donde  $\psi_i^{KS}$  son los orbitales espaciales de Kohn y Sham. Si sustituimos esta expresión en la ecuación de la  $E_0$  (ec 11) y haciendo una variación de  $E_0$  respecto de  $\psi_i^{KS}$ , sujeto a la restricción que se mantengan ortonormales, se obtienen las ecuaciones de Kohn y Sham.

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{nucleo A} \frac{Z_A}{r_{1A}} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + v_{xc}(1) \right] \psi_i^{KS}(1) = \varepsilon_i^{KS} \psi_i^{KS}(1) \quad (2.16)$$

$\varepsilon_i^{KS}$  son los niveles de energía de Kohn y Sham y  $v_{xc}(1)$  es el potencial de correlación e intercambio. Dado que las ecuaciones de Kohn y Sham son un conjunto de ecuaciones monoeléctricas con el subíndice  $i$  que va desde 1 hasta  $n$  recorriendo los  $2n$  electrones del sistema, el potencial de intercambio  $v_{xc}(1)$  se lo define como la derivada de  $E_{xc}[\rho_0]$ :

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta[\rho(\mathbf{r})]} \quad (2.17)$$

Una forma compacta de escribir las ecuaciones de K-S es:

$$\hat{h}^{KS}(1) \psi_1^{KS}(1) = \varepsilon_1^{KS} \psi_1^{KS}(1) \quad (2.18)$$

donde  $h$  es el operador definido entre corchetes en la ecuación (2.16)

La teoría del funcional de la densidad pura no considera orbitales ni funciones de onda, pero fueron incluidas por K-S para convertir la ecuación (2.7) en una herramienta computacional más útil.

La ecuación de K-S (2.11) es exacta si conocemos la forma exacta de  $\rho_0(r)$  y  $E_{xc}[\rho_0]$ , así obtendríamos la energía exacta del sistema. Al no conocer la forma analítica del potencial de intercambio y correlación no podemos hacer cálculos exactos de energía, podemos hacer cálculos aproximados que se pueden mejorar, aunque se conoce una forma sistemática de mejorar los cálculos como en H-F.

## 2.7 SOLUCIÓN DE LAS ECUACIONES DE KOHN Y SHAM

En un cálculo DFT se comienza con una densidad  $\rho(\mathbf{r})$  arbitraria, que se necesita para obtener una forma explícita del operador de Fock de Kohn y Sham  $\hat{h}^{KS}$ . En general esta densidad inicial se obtiene al sumar las densidades para todos los electrones de la molécula en el modelo de electrones no interactuantes.

Se expanden los orbitales de Kohn y Sham en términos de una función base  $\varphi$  :

$$\Psi_i^{KS} = \sum_{s=1}^m c_{si} \varphi_s \quad (2.19)$$

donde  $i$  va desde 1 hasta  $s$ .

Se calculan los elementos de la matriz de Fock de Kohn y Sham  $\hat{h}_{rs} = \langle \varphi_r | \hat{h}^{KS} | \varphi_s \rangle$ ; luego ésta se ortogonaliza y se diagonaliza y así se obtienen los primeros parámetros  $c$ , que se usan en la ecuación (16). Con la nueva función densidad se calculan los nuevos elementos de matriz  $\hat{h}_{rs}$  que dan valores mejorados de  $c$  y una vez más se tiene una función densidad que tiende a minimizar la energía del sistema. El proceso iterativo se continúa hasta que la densidad electrónica converja. Con esta densidad electrónica y los orbitales de Kohn y Sham se calcula la energía del sistema con la ecuación (2.11)

## 2.8 EL FUNCIONAL DE CORRELACIÓN E INTERCAMBIO

El mayor obstáculo a superar en DFT es que no se conoce la forma analítica para el potencial de correlación e intercambio que representa el cuarto término en la

ecuación (2.16) En su lugar existen algunas aproximaciones que funcionan suficientemente bien.

La aproximación más simple es la de la Densidad Local (LDA, *Local Density Approximation*). Esta supone que la densidad electrónica no varía con la posición, como en el caso del gas de electrones homogéneo. El funcional de correlación e intercambio en LDA puede calcularse con precisión ya que el método  $X\alpha$  de Slater es un ejemplo de LDA, (desarrollado antes que el método de Kohn y Sham), en el cual se desprecia la parte de correlación (ya que es muy pequeña) y la parte de intercambio se puede calcular como:

$$E_{XC}^{X\alpha} = E_X^{X\alpha} = -\frac{9}{8} \left(\frac{3}{\pi}\right) \alpha \int [\rho(\mathbf{r})]^{4/3} d\mathbf{r} \quad (2.20)$$

donde  $\alpha$  es un parámetro empírico y los diferentes coeficientes numéricos funcionan bien para ajustar los datos experimentales.

Se pueden obtener mejores resultados si se considera el spin de los electrones, este método “sin restricciones”, LSDA, tiene la ventaja de poder manejar sistemas con uno o más electrones desapareados. Con estos métodos se obtienen resultados suficientemente buenos de geometrías, frecuencias de vibración y otras propiedades electrónicas; pero los resultados de energías de disociación son en general muy pobres.

Una forma de mejorar los resultados surge al considerar que la densidad electrónica dentro del átomo y las moléculas varía considerablemente de un punto a otro. Actualmente la mayoría de los cálculos DFT consideran no solo la densidad local, sino también su gradiente; ésta se conoce como la aproximación del Gradiente

Generalizado (GGA, *Generalized Gradient Approximation*). Se trata de funcionales no locales y se pueden escribir como la suma de un término que representa la energía de intercambio y otro la de correlación, ambos negativos donde  $|E_X|$  es mucho mayor que  $|E_C|$  :

$$E_{XC} = E_X + E_C \quad (2.21)$$

Los primeros en poner en práctica este tipo de funcionales fueron Perdew en 1986 (P86), Becke con el funcional Becke88, Gill en 1996 (G96), luego Lee, Yang y Parr (LYP<sup>83</sup>); todos ellos son funcionales con funciones de onda gaussianas como base para los orbitales de Kohn Y Sham. Mientras que a la par fueron desarrollándose diferentes potenciales con ondas planas como funciones base, entre ellos los más difundidos en la actualidad son el de Perdew Burke y Ernzerhof (PBE)<sup>84</sup> y el de Perdew y Wang (PW91)<sup>85</sup>.

Un escalón más arriba se encuentra los funcionales híbridos que buscan mejorar el término de intercambio y correlación considerando el potencial exacto de intercambio de la teoría de Hartree Fock. El más difundido en la actualidad es B3LYP, que se basa en la función de Becke desarrollada en 1993 y luego modificado por Stevens al introducir el funcional de LYP elaborado en 1998.

## 2.9 MODELOS PERIÓDICOS Y DE CLÚSTER

Existen diferentes modelos para representar la fase condensada de la materia, uno de ellos es el modelo de clúster o de racimo, y los modelos periódicos. También existen combinaciones de ambos.

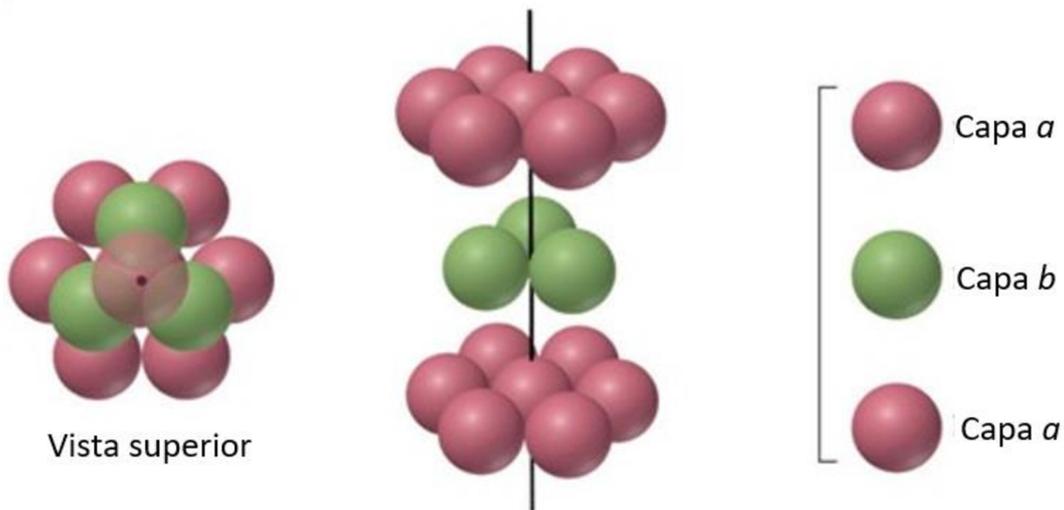
Con el modelo de clúster es posible obtener buenos resultados en el estudio de unos pocos átomos, como lo es una molécula aislada, o el centro activo de un catalizador. Sin embargo, tiene ciertas limitaciones ya que no resulta apropiado para describir sistemas metálicos o sistemas de capas cerradas donde se condiciona la estructura del clúster, a fin de que el número de electrones sea par. El modelo de clúster solo permite calcular con precisión propiedades de carácter local.

Los modelos periódicos se aplican al estudio de estructuras ordenadas tales como los sólidos cristalinos. La importancia de este modelo radica en la simplificación que significa el uso de condiciones periódicas ya que de esta forma la ecuación de Schrödinger se resuelve solo para átomos pertenecientes a la celda unitaria con la condición de que la función de onda no se afecta al aplicar el operador de traslación.

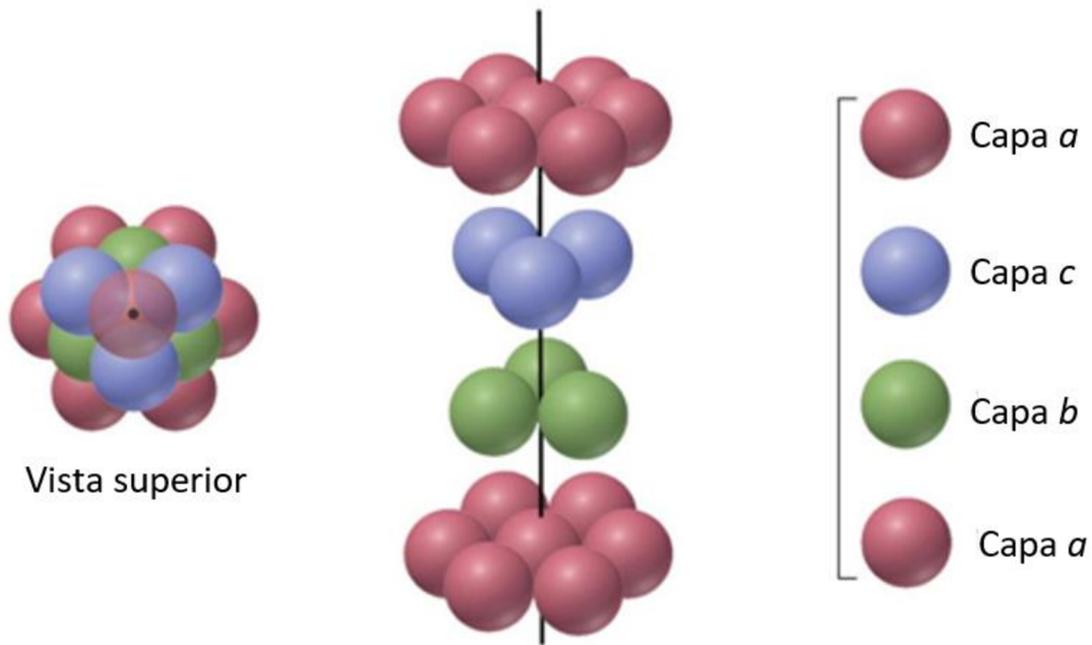
Una estructura periódica perfectamente ordenada existe solamente en el cero absoluto de temperatura (0K), pero esta condición es muy útil a fin de poder estudiar una porción del sólido de manera sencilla. A nivel atómico se puede considerar que un sólido macroscópico tiene extensión infinita entonces se elige una porción representativa de este sólido y se lo repite traslacionalmente en el espacio; a esta porción de sólido se la conoce como celda unidad y tiene la característica de contar con un número finito de átomos denominada "base", que transportada a lo largo de este arreglo periódico, llamado red cristalina, da como resultado la extensión completa del sólido.

Las redes cristalinas o redes de Bravais están definidas por tres vectores ortogonales que define la celda unidad. Existen varios tipos de celda unidad para un mismo sólido, pero solo una es la de menor volumen y se la conoce como celda primitiva.

Por lo general se emplean celdas unitarias de mayor tamaño, pero con geometrías más simples, como, por ejemplo: simple cubica (SC), cubica centrada en el cuerpo (BCC), cubica centrada en las caras (FCC), o hexagonales (HCP). La celda unidad junto con los átomos que forman la base, definen la estructura cristalina; la cantidad y ubicación de estos átomos sobre la celda unidad determinan el empaquetamiento (volumen ocupado). El mayor empaquetamiento ocurre en las estructuras tipo FCC donde es de tipo ABC y en las HCP donde es de tipo ABA. Ver Figuras 2.2 y 2.3.



**Figura 2.2:** Empaquetamiento tipo ABA.



**Figura 2.3:** Empaquetamiento tipo ABCA

El estudio de superficies se realiza mediante “cortes” del material de cierto espesor llamados usualmente con el término en inglés “*slabs*”. Estos modelos se construyen a partir de la celda unidad y reproduciéndola en el plano que se desea estudiar.

Para tener una correcta descripción tanto de la superficie como del *bulk* se debe considerar una cierta cantidad de capas atómicas que da un determinado espesor razonable para lograr la convergencia en la energía superficial.

Existen dos tipos de *slabs*, uno simétrico (ambos lados del *slab* simulan la superficie) y otro no simétrico (solo un lado representa la superficie). En general este tipo de modelos de *slab* no son apropiados para describir partículas dispersas en un soporte con esquinas o escalones, pero describen perfectamente los materiales con superficies sin defectos y requieren de una pequeña celda para representarlos gracias al uso del teorema de Bloch, lo que se traduce en un bajo costo computacional. Además,

permite el estudio de propiedades no locales, como el nivel de fermi, constantes elásticas, efectos de cubrimiento y energías de adsorción.

Otro modelo es el de agregado periódico, en él se construyen racimos o *clusters* a imagen y semejanza, partiendo de una supercelda unitaria del *bulk* a la cual se añade vacío en todas las direcciones del espacio creando los planos adecuados para tener el modelo deseado. De esta forma cada partícula está aislada dentro de la celda unidad y no interacciona con sus réplicas. Este modelo está restringido a cálculos DFT y tiene un alto costo computacional; pero cuenta con importantes ventajas ya que describe correctamente sistemas metálicos, evita efectos de borde (trata con partículas tridimensionales), no tiene restricciones de simetría (permite el estudio de las reacciones a bajo cubrimiento) y se pueden aprovechar las condiciones periódicas para estudiar superestructuras como nanocables o nanopartículas.

## 2.10 SIMULACIÓN COMPUTACIONAL

Los cálculos realizados en esta tesis fueron llevados a cabo con el programa comercial VASP<sup>86,87,88</sup>, que es un paquete para el desarrollo de simulaciones ab initio de mecánica cuántica y dinámica molecular. El programa puede fundamentar las simulaciones con el uso de pseudopotenciales e implementar un sistema proyector de ondas planas (PAW), con una base de ondas planas que en general no deben superar las 100, incluso para elementos como los metales de transición o el carbono u oxígeno.

El programa usa ciclos autoconsistentes para calcular el estado electrónico fundamental, que combinados con métodos numéricos muy eficientes dan como resultado un código sumamente robusto y rápido para evaluar las ecuaciones

autoconsistentes de Kohn y Sham. Para la diagonalización de las matrices usa los métodos de RRM-DISS y *blocked Davidson*, dos de los más veloces disponibles en la actualidad.

El código VASP necesita de cuatro archivos principales de ingreso de datos para realizar un cálculo, el INCAR, POSCAR, KPOINTS y POTCAR. El primero de ellos y más importante es un archivo donde se detallan todos los parámetros iniciales y las condiciones del cálculo a realizar, entre ellos se dan los datos de la relajación electrónica e iónica. Para muchos de estos parámetros existen valores predeterminados en caso de no ser especificados por el usuario.

Entre los parámetros iniciales que vale la pena resaltar en los cálculos realizados en este trabajo, se pueden destacar: el uso de ISPIN= 2 para realizar cálculos que incluyan polarización de spin en el sistema amoníaco-hierro, donde también se indicaron los estados magnéticos iniciales de los diferentes átomos con el parámetro MAGMOM. En los tres sistemas de metales nobles no fue necesario el uso de polarización de spin (ver capítulo 5).

Dentro los criterios de relajación electrónica es para destacar el parámetro ENCUT, que corresponde a la energía de corte (cutoff) de las ondas planas incluidas en el cálculo, que por defecto es la ENMAX que aparece en el archivo POTCAR y que contiene los potenciales usados para cada especie involucrada. El valor de ENCUT fue optimizado, iniciando con un ENCUT de 340 eV hasta finalizar con 615 eV. Tanto para el sistema de amoníaco-hierro como para CO<sub>x</sub>- metales nobles se resolvió que la mejor energía de corte estaba dada por ENCUT=415 eV.

Entre los parámetros de relajación electrónica el más importante es el IALGO donde se determina cuál es el algoritmo usado para la diagonalización de las matrices; en todos los cálculos de esta tesis se empleó un método de convergencia rápido (ALGO=*fast*, IALGO=48) que combina los algoritmos de los dos métodos principales RRM-DISS y *blocked Davidson*. Se realizaron testeos del método de convergencia, se realizaron cálculos de optimización geométrica y de frecuencias con ALGO= *very fast* e IALGO=38 (RRM-DISS), pero solo se obtuvieron resultados aceptables para el cálculo de frecuencias.

La relajación iónica se realizó con una convergencia por fuerza de  $-10^2$  eV con un promedio de 100 ciclos autoconsistentes. Para la optimización geométrica se empleó una combinación del algoritmo de gradiente conjugado (IBRION=2) que es apropiado para relajaciones complicadas, y una vez cerca del mínimo se realizó una optimización por el método de métrica variable quasi-newtoniano conocido como RRM-DIIS (IBRION=1).

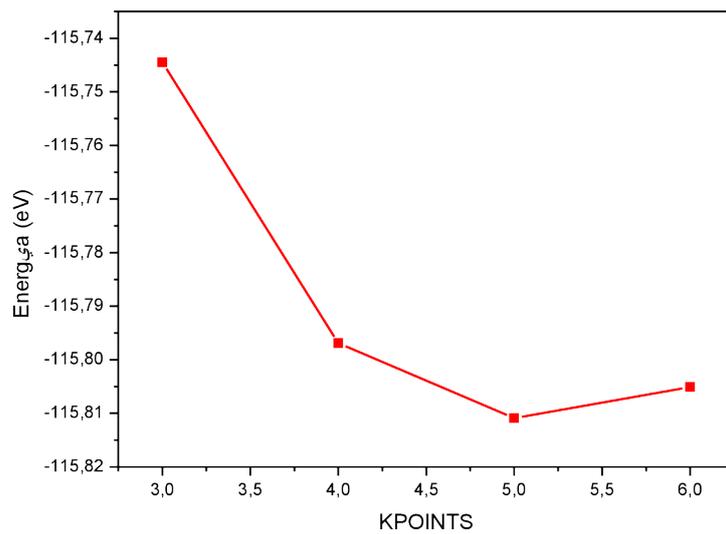
En el POSCAR se especifican las coordenadas de los átomos del sistema y la geometría de la red. Los potenciales para cada especie atómica son dados en el POTCAR, se emplearon potenciales que incluyen los efectos de correlación e intercambio con la aproximación del gradiente generalizado (GGA). Para los sistemas de metales nobles, debido a la necesidad de incluir los efectos dispersivos, se experimentó con el potencial de Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE), donde se puede tener en cuenta un término correctivo que incluye los efectos las fuerzas de van der Waals.

La corrección de Grimme<sup>89</sup> fue la elegida para incluir los efectos dispersivos. Esta es una corrección empírica que actúa sumando un término a la energía obtenida por el cálculo autoconsistente

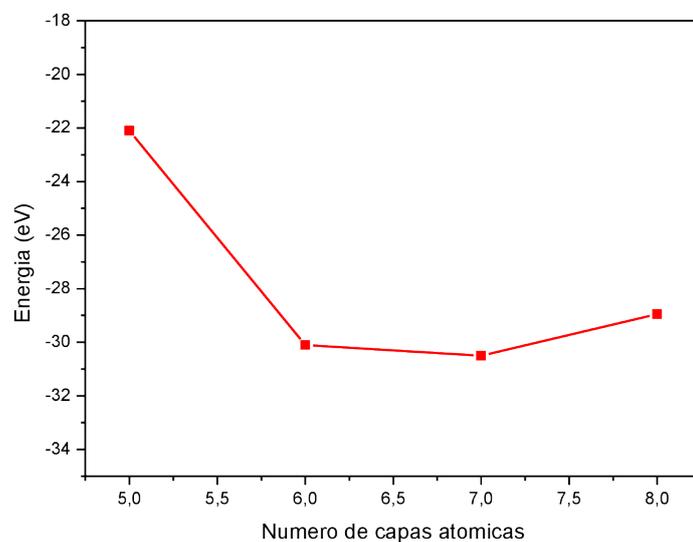
$$E^{DFT-D} = E^{DFT} + E^{disp} \quad (2.21)$$

donde  $E^{DFT-D}$  es la energía total del sistema,  $E^{DFT}$  es la energía que se obtiene del cálculo DFT a través de la solución de las ecuaciones de Kohn y Sham, y  $E^{disp}$  es el término empírico que actúa como corrección. Existen otros métodos para incluir los efectos dispersivos en los cálculos DFT, pero en este trabajo se consideró que la corrección de Grimme es la más apropiada debido a la gran cantidad de tests en diferentes sistemas, y al bajo costo computacional que representa.

El último de los archivos de entrada, fundamentales para los cálculos con VASP, es el KPOINTS donde se indican los puntos k y la densidad de la malla en la cual se realizan los cálculos. Para las superficies se optimizó este conjunto de puntos encontrando un valor 5x5x1 de malla Monkhorst Pack [14], mientras que en todas las nanopartículas se realizaron los cálculos a punto Gamma ya que no era necesario periodizar el cálculo.



**Figura 3.3:** Optimización de número de puntos K necesaria para la correcta descripción de las superficies Me (111) donde Me= Au Ag, Cu.



**Figura 3.3:** Optimización del número de capas que posee el slab para la correcta descripción de las superficies de Fe (111)

Retomando el tema tratado en el apartado 2.1 de este mismo capítulo, cuando se quieren calcular estados de transición a partir de la identificación de los puntos de ensilladura de la PES; el programa Vasp ha implementado dos métodos: NEB y DIMER.

Luego los estados de transición deben ser verificados mediante el cálculo de las frecuencias.

El método NEB [15] (*nudget elastic band*), diseñado para encontrar puntos de ensilladura en la superficie de energía potencial, encuentra un pasaje o camino de reacción desde los reactivos conocidos a los productos de una determinada reacción química. El método optimiza imágenes intermedias a lo largo de un posible camino de reacción. Las distintas imágenes intermedias equiespaciadas, se suponen vinculadas por fuerzas elásticas (como resortes) se optimizan geométricamente para hallar un camino de mínima energía hacia los productos, proyectando la componente de la fuerza debida al potencial en la dirección perpendicular a dicho camino.

Dos mejoras a este método se han implementado en VASP, una de ellas es el *Climbing Image Method* (CI-NEB) y otra está relacionada con la definición de la tangente. El método CI-NEB maximiza la energía a lo largo del camino y minimiza en el resto de las direcciones, cuando la imagen converge entonces será en el punto exacto de ensilladura.

Por otro lado, el método *Dimer* halla los puntos de ensilladura de la PES partiendo de una configuración inicial cualquiera y busca puntos silla cercanos, aunque también puede usarse a partir de un mínimo y buscar puntos silla en direcciones al azar. Este método en general funciona muy bien cuando se está estudiando sistemas complejos donde las reacciones ocurren mediante mecanismos inesperados. Cuando se realiza una NEB y luego se realiza el *dimer*, se obtiene una convergencia muy precisa al punto de ensilladura, y en general requiere de menos imágenes, por lo que resulta más eficiente.

Algunos archivos del Vasp son representativos de este método, entre ellos el MODECAR, el cual contiene direcciones iniciales a lo largo del *dimer*. El DIMCAR posee la información actualizada de la convergencia del *dimer*: constantes de fuerza y curvaturas.

La distribución de estados energéticos está representada por la densidad de estados (DOS), y dependiendo del sistema es posible calcularla para electrones, fotones y fonones. Puede ser expresada como función de la energía o del vector de onda  $\mathbf{K}$ . En presencia de potenciales locales suelen aparecer variaciones en las DOS; estas variaciones locales a menudo representan distorsiones del sistema original y se conocen como LDOS o PDOS por sus denominaciones en inglés "*local density of states*" o "*projected density of states*".

El estudio de la densidad de estados aparece en numerosas áreas de la física-y es útil para explicar numerosos fenómenos de origen cuántico.

En este trabajo la naturaleza de la interacción entre el adsorbato y el sustrato fue analizada mediante un estudio electrónico detallado de cargas de Bader<sup>90,91</sup>, Voronoi<sup>102</sup>, densidades de estados totales (DOS) y parciales (PDOS). Para entender la complejidad de una reacción resulta útil examinar la mezcla de los estados electrónicos entre las especies involucradas en dicha reacción.

Según Bader la definición de átomo se basa puramente en la densidad de carga. Los sistemas moleculares tienen mínimos en la densidad de carga entre los átomos y por ello, ésta es la posición natural para separar los átomos. Bader usa lo que se conoce como superficies de flujo nulo (densidad de carga con un mínimo en una posición perpendicular a la superficie) para dividir los átomos, de esta forma se puede decir que

la densidad de carga encerrada por un volumen definido por estas superficies es una buena aproximación de la carga total electrónica de un determinado átomo.

Existe un algoritmo desarrollado para VASP que realiza el análisis de cargas de Bader<sup>126</sup> y Voronoi , obtiene las densidades de cargas del CHGCAR de un cálculo de optimización geométrica. Da como salida las cargas totales asociadas a cada átomo y las superficies de flujo nulo que definen los volúmenes de Bader en los archivos ACF.dat, BCF.dat y AtomVolumes.dat

## Capítulo 3: MODELOS

---

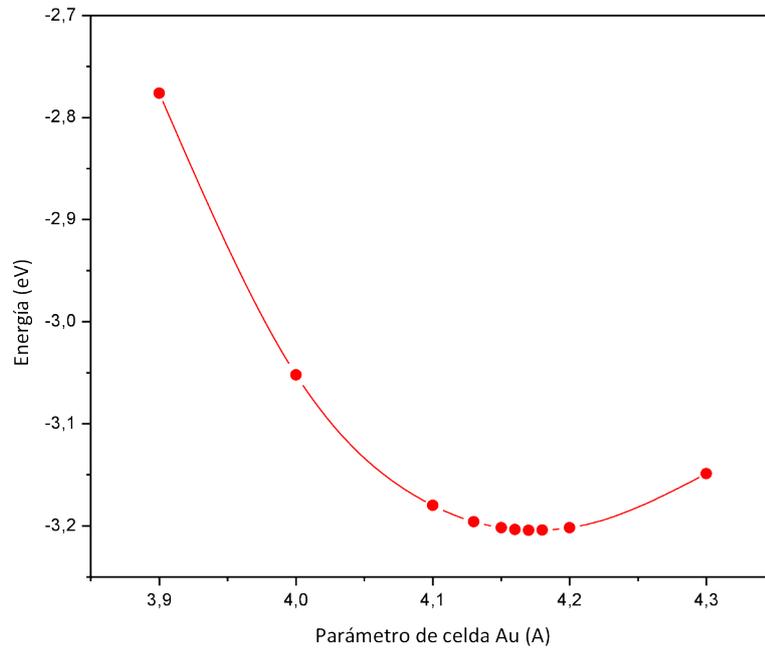
### 3.1 SUPERFICIES DE AU, AG, CU Y FE

Se analizaron las superficies de los metales oro, plata, cobre y hierro. En los cuatro casos fue elegido el plano (111) para realizar los cálculos por ser el más estable en los metales nobles y también el más frecuente en las nanopartículas que se diseñaron para realizar este trabajo.

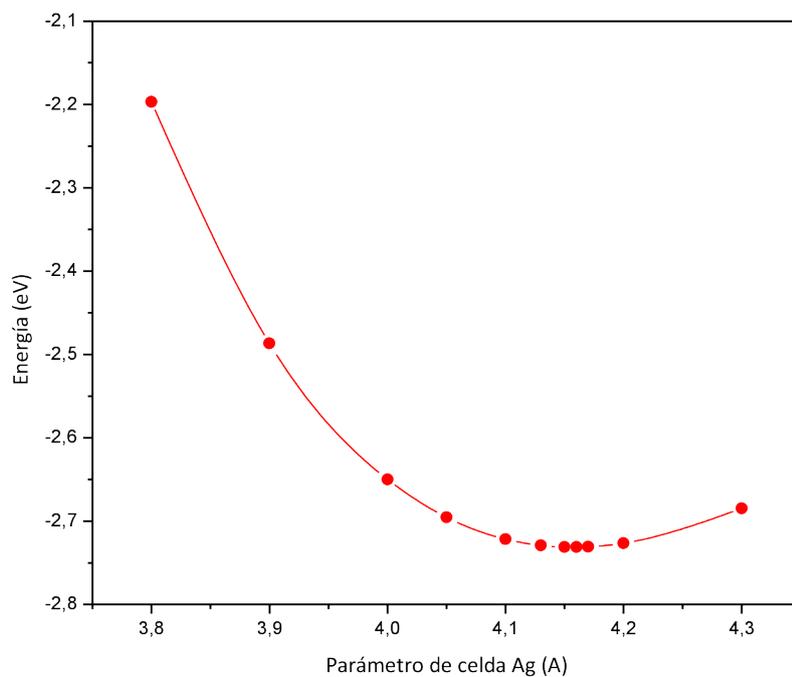
Las superficies extendidas de los metales nobles (Au, Ag y Cu) se construyeron con 5 capas de profundidad, exponiendo el plano (111) y eligiendo una celda unidad de  $2 \times 2$ . Se realizaron cálculos en celdas de  $3 \times 3$ , obteniéndose resultados similares a los obtenidos en celdas  $2 \times 2$ , por lo que se decidió seguir estudiando celdas  $2 \times 2$  ya que representan un menor costo computacional. Las mismas fueron construidas a partir de los parámetros de red previamente optimizados para los 3 metales. Los valores optimizados de los parámetros de red dieron para el oro  $4.17 \text{ \AA}$ , para la plata  $4.16 \text{ \AA}$  y para el cobre  $3.64 \text{ \AA}$  (ver tabla 3.1 y figuras 3.1, 3.2, 3.3). Los átomos de la superficie muestran un número de coordinación 9. Los valores obtenidos de los parámetros de red en Cu, Ag y Au son similares a los reportados por autores que han realizado por cálculos teóricos DFT, aunque resultan levemente superiores a los observados experimentalmente, la diferencia se la puede atribuir a que el funcional PBE+vdW suele sobreestimar los valores de parámetros de red.

	$a_0$	$a_0$ exp.	$a_0$ teo.
<b>Cu</b>	3.64	3.61	3.64 <sup>92</sup>
<b>Ag</b>	4.16	4.09	4.16 <sup>93</sup>
<b>Au</b>	4.17	4.08	4.18 <sup>94</sup>
<b>Fe</b>	2.81	2.86	2.84 <sup>63</sup>

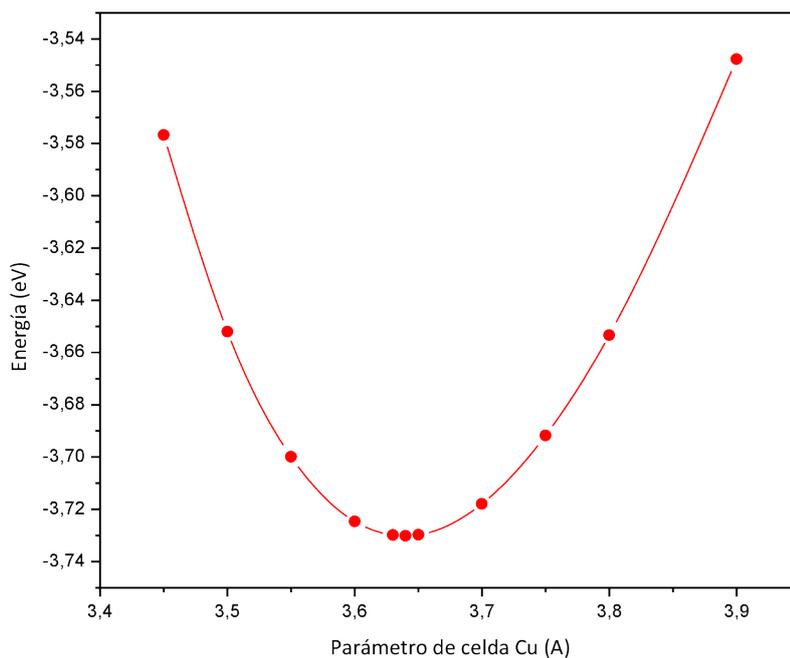
**Tabla 3.1:** Parámetros de red obtenidos en las superficies de Me (111), (Me=Au, Ag, Cu, Fe).



**Figura 3.1:** Parámetro de celda de Au



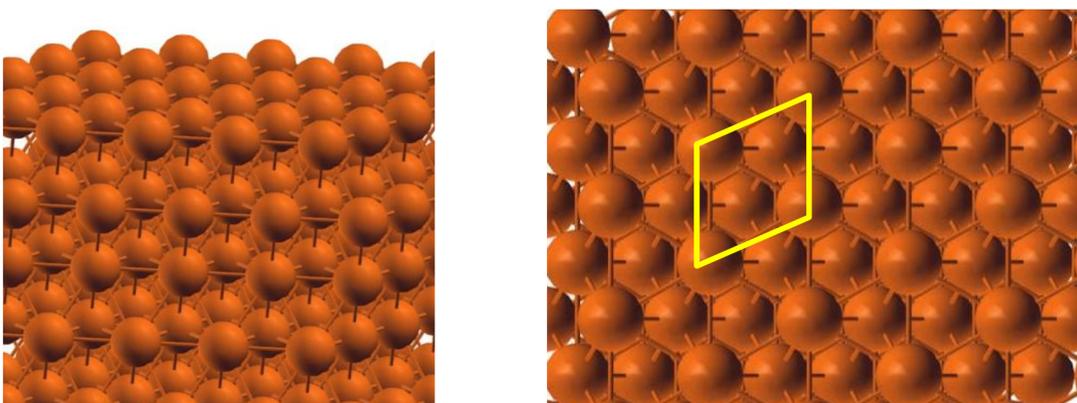
**Figura 3.2:** Parámetro de celda de Ag.



**Figura 3.3:** Parámetro de celda de Cu

Durante el proceso de optimización de las superficies se dejan fijas las dos capas inferiores y se relajan las tres superiores. Esto da como resultado una superficie

completamente plana y con apariencia relativamente compacta, como se muestra a continuación en la Figura 3.4. Se fijó un vacío de 10 Å entre la superficie y su réplica, que se ubica inmediatamente por encima (en dirección z). Se comprobó que este vacío es lo suficientemente grande para evitar la interacción en el eje z entre una superficie con el adsorbato y la réplica vecina.



**Figura 3.4:** Vista de perfil y superior de la superficie de Me(111), (Me=Au, Ag, Cu).

Sobre las superficies de los tres metales se estudió la adsorción de dióxido de carbono y la co-adsorción de monóxido de carbono y oxígeno. En la búsqueda de la geometría de adsorción más estable del dióxido de carbono se realizaron cálculos con el adsorbato en todas las posiciones posibles, los sitios estudiados son: top (sobre el metal), bridge (puente) y dos tipos distintos de *hollow* (hueco), hcp (empaquetamiento hexagonal compacto) y fcc (empaquetamiento cúbico centrado en las caras). Los mismos sitios fueron estudiados para la co-adsorción de los dos fragmentos que posteriormente formarían parte del dióxido de carbono.

El modelo de la superficie (111) de hierro está conformado por 6 capas metálicas y se utilizó una celda unidad 2x2. Se dejaron relajar las dos capas superiores. Esta

superficie es menos compacta que las de Cu, Ag y Au, su parámetro de red es de 2.81 Å (ver Tabla 3.1 y Figura 3.5), que resultó en buen acuerdo con lo que se encuentra en la bibliografía (2.86 Å experimental y 2.84 Å teórico).

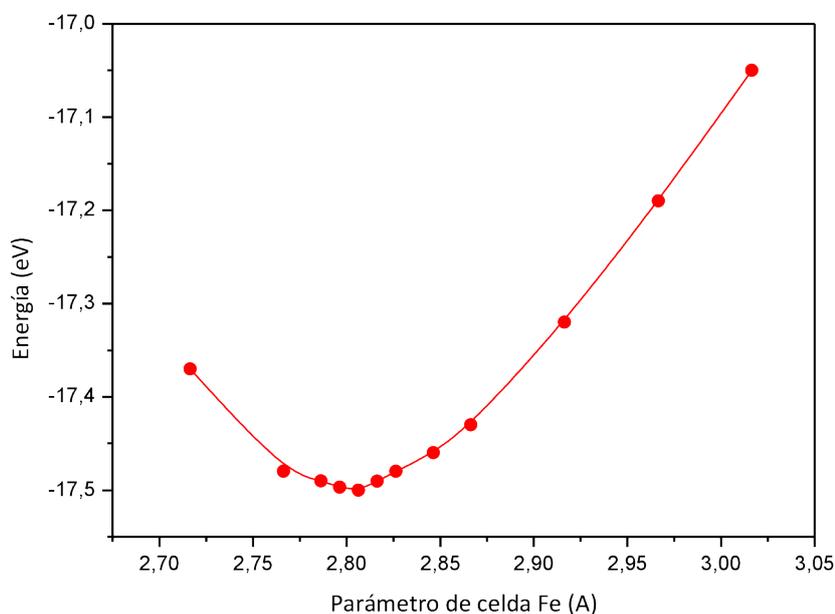


Figura 3.5: Parámetro de celda de Fe.

El número de coordinación de los átomos de la superficie es 5, y estos están coordinados con un primer vecino a 2.30 Å y con 4 segundos vecinos a 2.46 Å. Este valor resulta mucho menor que los encontrados en las superficies de los metales nobles. Esto es debido a que la estructura cristalina del hierro es de tipo bcc (*body-centered cubic*), mientras que las de oro, plata y cobre es de tipo fcc (*face-centered cubic*). El vacío para evitar la interacción entre los *slabs* en este caso es de 12 Å.

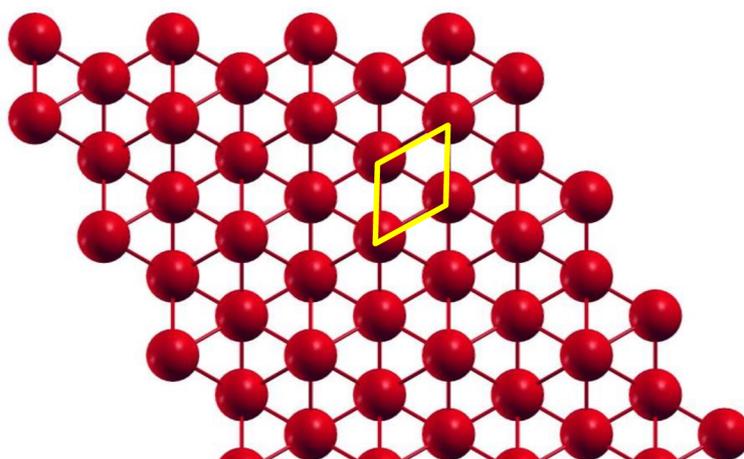
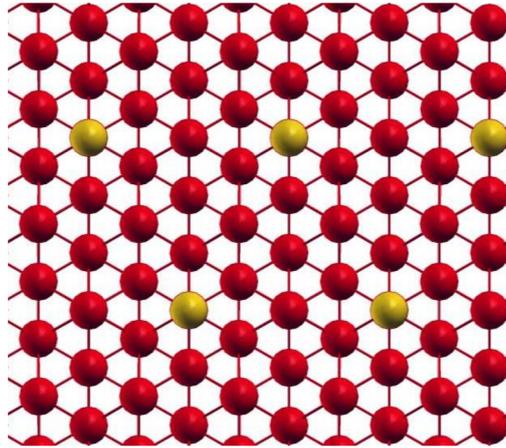


Figura 3.6: Vista superior de la superficie Fe (111)

Para estudiar la reactividad de átomos de menor coordinación, que los presentes en la superficie, se agregó un átomo de Fe (llamado de ahora en más adatom) en todas las posiciones posibles, esto es en sitios *top*, *bridge* y dos *hollow* diferentes, *hcp* o *fcc* (Tabla 3.2). Se encontró que el sitio más favorable (de menor energía) es *hollow hcp*, que corresponde a un átomo de Fe ubicado encima de otro átomo de hierro de la segunda capa de la superficie (Figura 3.7). Recientemente este sitio también fue reportado como el más estable para un adatom de Fe en la superficie de Fe (111)<sup>95</sup>. La distancia a la cual se une es de 2.49 Å a los 3 átomos de Fe superficiales, y ésta resultó ser levemente inferior a la distancia promedio Fe–Fe en la superficie de Fe (111).

	Eads (eV)	Dist. (Å)
<b>Top</b>	-3.34	2.13
<b>Hollow hcp</b>	<b>-3.88</b>	2.31/2.49
<b>Hollow Fcc</b>	-2.51	2.22/2.40

**Tabla 3.2:** Energías de adsorción del adatom de Fe sobre la superficie extendida Fe (111). En *Hollow hcp* y *fcc* el primer valor indica la distancia entre el adatom y el átomo que se encuentra por debajo de él en la segunda capa de metal, mientras que el segundo valor indica la distancia promedio a los tres átomos del sitio tri-coordinado de la superficie.



**Figura 3.7:** Vista superior de la superficie Fe (111) + adatom (en amarillo se muestra el adatom).

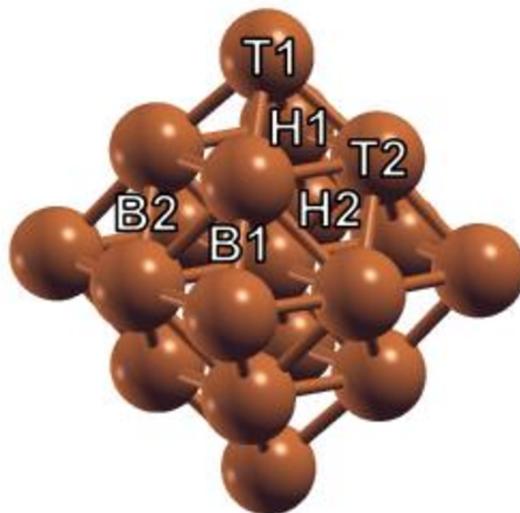
Sobre este sustrato se estudiaron las diferentes geometrías posibles para la adsorción de amoníaco y para los productos de su primera deshidrogenación, es decir, la co-adsorción de los fragmentos  $\text{NH}_2$  y H.

### 3.2 NANOPARTÍCULAS DE AU, AG Y CU.

Los modelos de nanopartículas de oro, plata y cobre se construyeron con 19, 38 y 55 átomos ( $\text{Me}_n$ , con  $n = 19, 38$  y 55 átomos). Como los tres metales elegidos tienen igual estructura cristalina, las nanopartículas de un mismo número de átomos tendrán la misma forma, aunque cada una fue construida con el parámetro de red optimizado correspondiente.

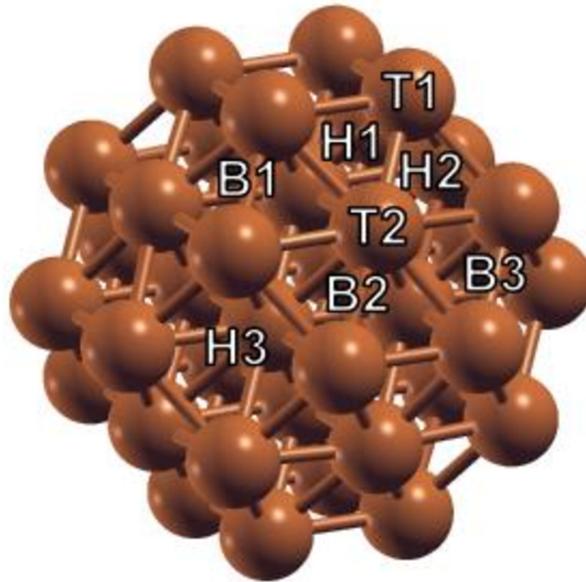
Las nanopartículas de 19 átomos son de forma bipiramidal u octaédrica, cuya dimensión es aproximadamente de 8 Å de diámetro y solo exponen la cara (111). Cuenta con 6 esquinas con coordinación 4, que es la coordinación más baja de esta nanopartícula. Cada una de las caras (111) presenta 6 sitios *bridge* equivalentes sobre

las aristas (B1) y 3 sobre la cara (B2). También son 4 los sitios *hollow* que aparecen sobre la cara (111) de las nanopartículas (3 sitios H1 y 1 sitio H2). (Ver figura 3.8 de los sitios).



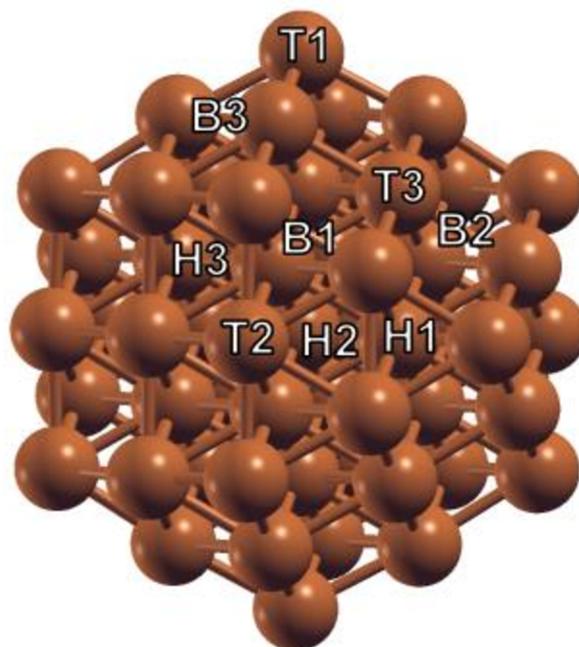
**Figura 3.8:** Nanopartícula  $Me_{19}$  con los posibles sitios de adsorción (Me=Au, Ag, Cu).

Las nanopartículas de 38 átomos son de forma octaédrica truncada y se exponen las caras (111) y (100). Su diámetro es de aproximadamente 9 Å. La coordinación de los átomos en la cara (111) y (100) es 6. Aparecen 3 sitios *bridge* análogos sobre las aristas que se forman entre dos planos (111) y otros 3, también análogos, entre las aristas formadas por los planos (111) y (100). Sobre cada una de las caras (111) hay 6 sitios *hollow* equivalentes. (Ver figura 3.9).



**Figura 3.9:** Nanopartícula  $Me_{38}$  con los posibles sitios de adsorción ( $Me=Au, Ag, Cu$ ) .

Las nanopartículas de 55 átomos tienen forma cuboctaédrica, exponiendo planos (100) y (111), su diámetro es de aproximadamente  $12 \text{ \AA}$  en su eje mayor. Tiene 6 caras (100) de forma cuadrada y 8 caras (111) de forma triangular. Existen 8 sitios *bridge* análogos sobre las aristas formadas por las caras (111) y (100), y 12 sitios *top* ubicados en los vértices de la nanopartículas con coordinación 5. En las caras (100) existen 4 sitios *hollow* equivalentes con coordinación 4, mientras que en las caras (111) de los 4 sitios *hollow*, solo 3 son equivalentes (fcc) y el restante es de tipo hcp. (Ver figura 3.10).



**Figura 3.10:** Nanopartícula  $Me_{59}$  con los posibles sitios de adsorción ( $Me=Au, Ag, Cu$ ).

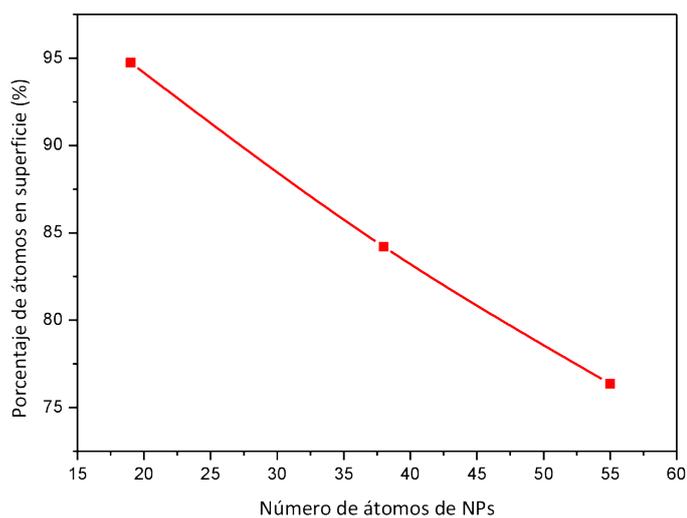
El porcentaje de átomos superficiales respecto del total de átomos que conforman la nanopartícula va decreciendo a medida que se aumenta el tamaño de las nanopartículas, mientras que la superficie exterior aproximada<sup>1</sup> aumenta, Ver Tabla 3.3 y Figuras 3.11 y 3.12. Esta característica es valorada<sup>55,96</sup>, por quienes diseñan nuevos catalizadores, ya que brindan la posibilidad de tener un área catalítica idéntica a la de una superficie extendida, pero ocupando menor espacio, con lo cual reducen los tamaños de los catalizadores. A su vez se benefician con la mayor reactividad que presentan las nanopartículas frente a una superficie.

---

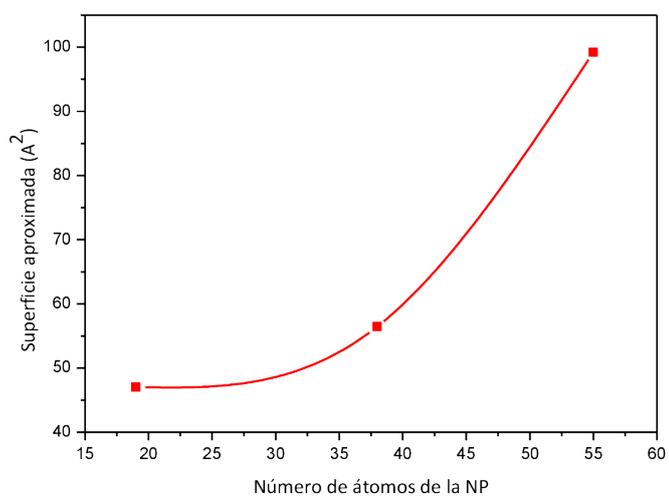
<sup>1</sup> Se aproxima la superficie exterior de la nanopartícula con la superficie de una esfera con el radio de la nanopartícula.

Características geométricas de las nanopartículas Au, Ag y Cu				
	Nº átomos sup.	% átomos sup.	Radio (Å)	Area aprox.( Å <sup>2</sup> )
<b>Me<sub>19</sub></b>	18	94.73	3.87	47.05
<b>Me<sub>38</sub></b>	31	84.21	4.24	56.47
<b>Me<sub>55</sub></b>	42	76.36	5.62	99.22

**Tabla 3.3:** Características geométricas de las nanopartículas metálicas estudiadas



**Figura 3.11:** Porcentaje de átomos en la superficie de las diferentes nanopartículas



**Figura 3.12:** Superficie aproximada de las diferentes nanopartículas en función de la cantidad de átomos

Los tres metales elegidos son considerados magnéticamente neutros, pero en vista de que existen trabajos donde se han observado fenómenos magnéticos en nanopartículas pequeñas de algunos de estos materiales<sup>97</sup>, se consideró estudiar la magnetización tanto en las superficies (111), como en las nanopartículas de Au, Ag y Cu de diferentes tamaños. En todos los casos se observó que el momento magnético era nulo, lo que permitió seguir avanzando con los cálculos sin consideración del spin.

Con el objeto de seleccionar el potencial de intercambio y correlación más apropiado para el estudio de la reacción de oxidación de CO, es que en primer término se analizó la adsorción de la molécula de CO en las tres superficies (111) extendidas, para luego, con el potencial seleccionado, poder continuar con los cálculos de adsorción y disociación de O<sub>2</sub>, co-adsorción de CO+O, adsorción de CO<sub>2</sub> y las energías de reacción y activación de la reacción: CO+O→CO<sub>2</sub>.

### 3.3 NANOPARTÍCULAS DE FE

Todas las nanopartículas de hierro son de crecimiento esférico con estructura fcc; se diseñaron nanopartículas de 16, 22, 32, 59, 80, 113 y 190 átomos, en todas ellas se exponen diferentes extensiones de las caras (100) y (111) (ver Figura 3.13).

La nanopartícula de 16 átomos tiene sus 6 laterales formados por caras (111) y una extensión de ~7 Å en su eje mayor. Sus extremos son un vértice con un átomo de coordinación 1.

La nanopartícula formada por 22 átomos tiene cuatro caras (111) en sus laterales y dos caras (100) en sus extremos; su diámetro es de ~7 Å. Los átomos que forman la cara (100) tienen coordinación 1 mientras que los átomos que forman las caras (111)

tienen coordinación 4. La cara (100) tiene un sitio *hollow*, de coordinación 4 y 4 sitios *bridge* análogos en las aristas que se forman con las caras (111). Sobre la cara (111) se exponen 6 sitios *bridge* y 6 sitios *hollow* análogos, mientras que sobre las aristas se muestran 6 sitios *bridge* análogos.

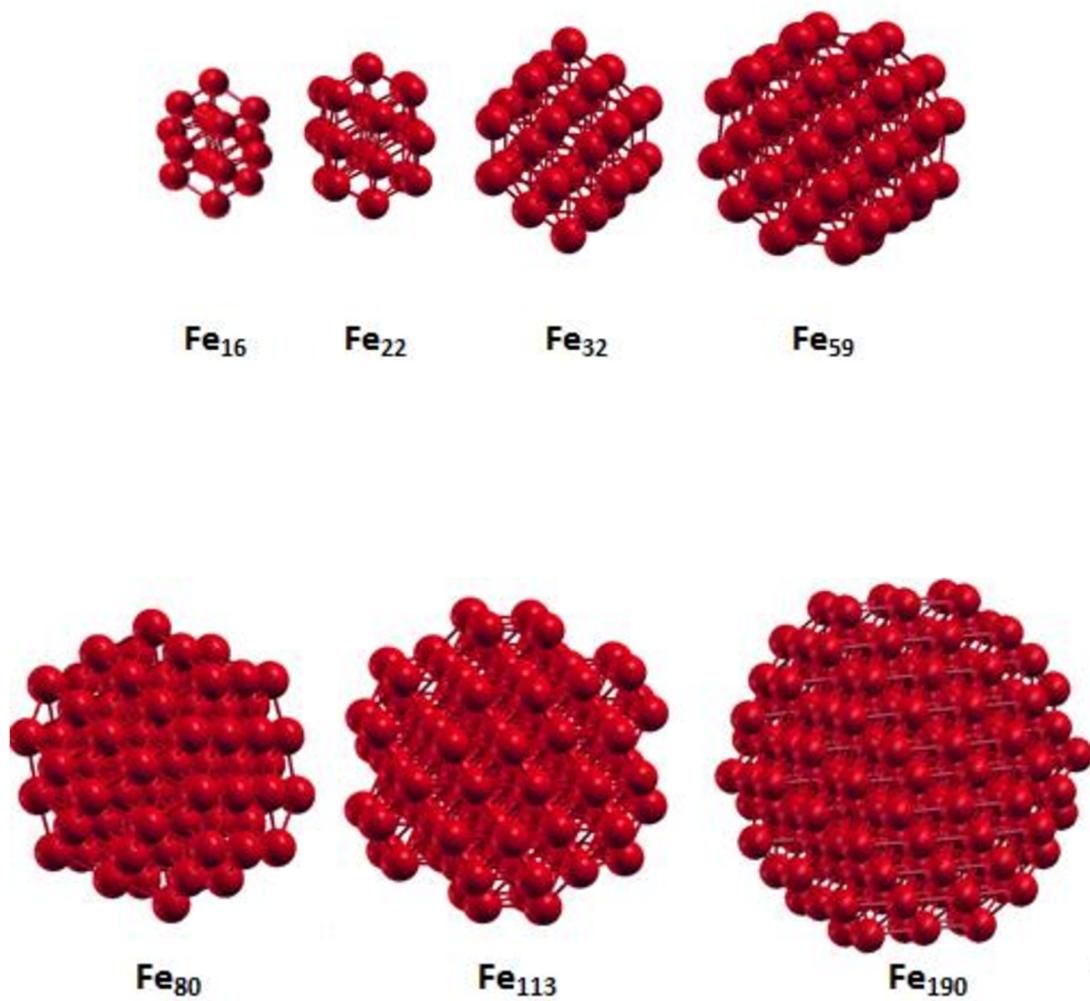


Figura 3.13: Secuencia de nanopartículas de Fe estudiadas.

La nanopartícula de 32 átomos de hierro tiene 8 caras (111) y 4 (100) totalizando 12 caras, su extensión es de aproximadamente 8 Å. Las caras (100) tienen 2 sitios *hollow* de coordinación 4, sitios *bridge* equivalentes en las aristas formadas por la unión de planos (111) y (100), y otros 2 sitios *bridge* en las aristas que intersectan dos planos (100). Por último, un sitio *bridge* ubicado sobre la cara (100). Los 10 vértices tienen coordinación 4.

En cuanto a la nanopartícula de 59 átomos podemos decir que todas sus caras son de forma hexagonal, quedando expuesto solo el plano (111). Esta nanopartícula tiene la particularidad de ser la única con un átomo ubicado en el centro de la misma. La coordinación de los átomos de las caras es 8, mientras que la coordinación correspondiente a los vértices es 3. Su diámetro es de 9.5 Å.

La nanopartícula de 80 átomos presenta dos caras (100) mientras que las demás exponen la cara (111). Su extensión es de unos 11 Å. Las caras (111) tienen forma triangular con 6 sitios *bridge* en las aristas y 3 sobre la cara, además de 4 sitios *hollow* equivalentes sobre la cara. En cuanto a las caras (100) aparecen 8 sitios *bridge* equivalentes sobre las aristas formadas por las caras (111) y (100), 4 sitios *bridge* sobre las caras y 4 *hollow* con coordinación 4.

Entre las nanopartículas de mayor tamaño la de 113 átomos resulta ser la más facetada, en ella aparecen caras (110) y (111) de la misma forma que en las anteriores, pero con variadas extensiones. Sus vértices tienen coordinación 2 o 4 y la extensión de su diámetro es de unos 12.5 Å.

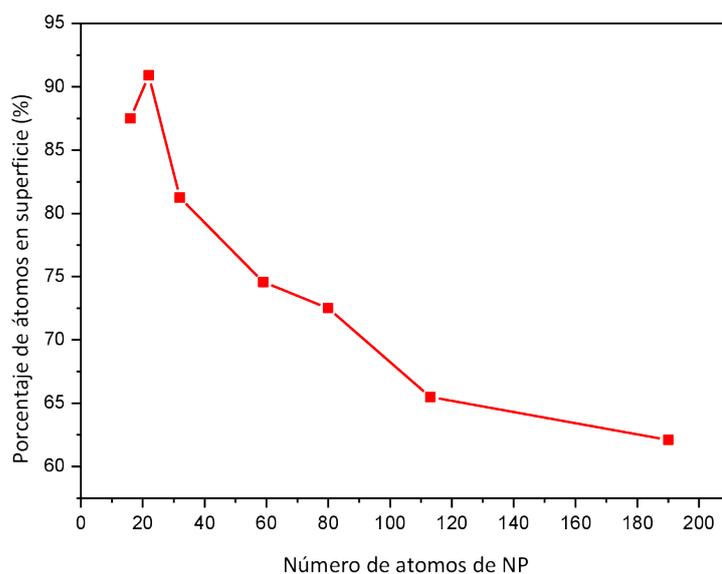
Por último, la nanopartícula más grande que se tuvo en cuenta para estos cálculos es de 190 átomos, cuyo tamaño es de unos 16 Å y expone principalmente la

cara (111) con diferentes extensiones. La coordinación de los átomos de los vértices es 2.

El porcentaje de átomos superficiales respecto del total de átomos que conforman la nanopartícula también fue analizado en los sustratos de Fe. De la misma forma que en Au, Ag y Cu también va decreciendo a medida que se aumenta el tamaño de las nanopartículas, mientras que la superficie exterior aproximada aumenta, Ver Tabla 3.4 y Figura 3.14.

<b>Características geométricas de las nanopartículas Au, Ag y Cu</b>				
	<b>Nº átomos sup.</b>	<b>% átomos sup.</b>	<b>Radio (Å)</b>	<b>Area aprox.( Å<sup>2</sup> )</b>
<b>Me<sub>16</sub></b>	14	87.50	7	22
<b>Me<sub>22</sub></b>	20	90.90	7	22
<b>Me<sub>32</sub></b>	26	81.25	8	201
<b>Me<sub>59</sub></b>	44	74.57	9.5	283
<b>Me<sub>80</sub></b>	58	72.50	11	380
<b>Me<sub>113</sub></b>	74	65.49	12.5	491
<b>Me<sub>190</sub></b>	118	62.11	16	805

**Tabla 3.4:** Características geométricas de las nanopartículas de Fe estudiadas



**Figura 3.14:** Porcentaje de átomos en la superficie de las diferentes nanopartículas

### 3.4 CÁLCULO DE ENERGÍAS

Los cálculos de las energías de adsorción, co-adsorción, reacción y barreras de activación del Capítulo 5 (deshidrogenación de amoníaco) de la presente tesis se calcularon según las siguientes ecuaciones:

$$E_{ads}(NH_3) = E(NH_3/Me) - E(NH_3) - E(Me) \quad (3.1)$$

$$E_{co-ads}(NH_2 + H) = E(NH_2 + H/Me) - E(NH_3) - E(Me) \quad (3.2)$$

$$E_{reacc}(NH_3 \rightarrow NH_2 + H) = E(CO + O/Me) - E(CO) - \frac{1}{2}E(O_2) - E(Me) \quad (3.3)$$

Los cálculos de las energías de adsorción, co-adsorción, reacción y barreras de activación del Capítulo 4 (oxidación de CO) de la presente tesis se calcularon según las siguientes ecuaciones:

$$E_{ads}(CO_2) = E(CO_2/Me) - E(CO_2) - E(Me) \quad (3.4)$$

$$E_{co--ads}(CO + O) = E(CO + O/Me) - E(CO) - \frac{1}{2}E(O_2) - E(Me) \quad (3.5)$$

$$E_{reacc} = -E(CO_2/Me) - (CO + O/Me) \quad (3.6)$$

Además, en el mismo capítulo se analizaron la adsorción de monóxido de carbono en las superficies extendidas de los metales y de oxígeno molecular en las diferentes nanopartículas analizadas. Los cálculos de las energías de adsorción, y reacción se realizaron con las siguientes ecuaciones:

$$E_{ads}(CO) = E(CO/Me) - E(CO) - E(Me) \quad (3.7)$$

$$E_{ads}(O_2) = E(O_2/Me) - E(O_2) - E(Me) \quad (3.8)$$

$$E_{co--ads} = E(O + O/Me) - E(O_2) - E(Me) \quad (3.9)$$

$$E_{reacc} = -(O + O/Me) - E(O_2/Me) \quad (3.10)$$

### 3.5 ADSORCIÓN DE CO SOBRE SUPERFICIES DE AU, AG Y CU

Se estudió la adsorción del monóxido de carbono sobre las superficies (111) de Au, Ag y Cu en todos los sitios posibles: *top* (t), *bridge* (b) y *hollow* (h), con el objeto de seleccionar el mejor potencial de intercambio y correlación así también como la necesidad o no de incluir correcciones por dispersión en los cálculos. En primer lugar se realizaron los cálculos usando como potencial de correlación e intercambio el PW91 (Perdew–Wang). En la Tabla 3.4 se presentan las energías de adsorción del CO sobre las superficies (111) de Au, Ag y Cu. Se observó que con este potencial la adsorción no se ve favorecida (valores entre paréntesis de Tabla 3.4). Sin embargo, el CO se adsorbe favorablemente sobre las superficies antes descritas si los cálculos se realizan con el

funcional PBE (Perdew, Burke y Ernzerhof) conjuntamente con la corrección de Grimme, que tiene en cuenta las fuerzas dispersivas de van der Waals (PBE-vdW) (ver Tabla 3.4).

Si solo se considera la energía de adsorción, tanto en Cu (111) como en Ag (111), el CO se adsorbe preferencialmente en un sitio *hollow*, mientras que en la superficie de Au (111) el sitio más estable resulta ser el *bridge*, aunque las energías de adsorción son muy similares en los tres sitios analizados de cada sustrato considerado (ver tabla 5.2). Aunque se espera que las distancias C-Me sean más cortas en *top*, que en *bridge* y que en *hollow*, se observa que para un mismo sitio de adsorción estos enlaces aumentan en la secuencia Cu < Au < Ag (ver Tabla 5.3). Las diferencias en el enlace C-O son muy leves al variar los metales del sustrato y los sitios de adsorción, estando levemente más estirado en sitio *hollow* en todos los metales, respecto del C-O en fase gaseosa (1.14 Å).

Hemos hallado aquí que el sitio preferencial de adsorción del CO sobre Cu (111) es en *hollow* y no en *top*, como ha sido reportado en la bibliografía; esto puede deberse a que el funcional utilizado PBE+vdW sobreestima levemente el solapamiento entre el carbono y los átomos del metal del sustrato. Lazic y col.<sup>29</sup> mostraron a partir de cálculos teóricos DFT la dificultad de predecir el sitio correcto para adsorción de CO en superficies (111) de metales de transición. Mediante estudios rigurosos de estructura electrónica y orbitales moleculares, han determinado que el solapamiento del sitio *hollow* está más sobreestimado que el del sitio *top*, esto sería debido a que en el sitio *hollow* la superposición es entre el carbono y tres átomos del sustrato, mientras que en el sitio *top* la superposición se da solamente entre el carbono y un solo átomo perteneciente al sustrato. En cuanto a los sitios más estables en Au y Ag, puede verse en la Tabla 3.4 que las energías correspondientes a los sitios más favorables analizados son similares

(diferencia de 0.01 eV), por lo tanto y tomando en cuenta lo dicho anteriormente para el cobre, puede concluirse que el sitio *top* también será igualmente probable.

<b>E<sub>ads</sub> CO sobre Me(111) (eV)</b>				
		<b>CO<sub>t</sub></b>	<b>CO<sub>b</sub></b>	<b>CO<sub>h</sub></b>
PBE-vdW (PW91)	<b>Cu</b>	-0.94 (+0.06)	-0.99 (-0.01)	<b>-1.07</b> (-0.01)
	<b>Ag</b>	-0.38 (0.00)	-0.37 (0.00)	<b>-0.39</b> (0.00)
	<b>Au</b>	-0.52 (0.00)	<b>-0.53</b> (0.00)	-0.49 (0.00)

**Tabla 3.4:** Energías de adsorción calculadas con PBE-vdW de CO/Me(111). Los valores resaltados son los más estables sobre cada metal. Entre paréntesis se encuentran los valores correspondientes a los cálculos PW91

<b>Distancias de adsorción de CO sobre Me(111) (Å)</b>				
		<b>CO<sub>t</sub></b>	<b>CO<sub>b</sub></b>	<b>CO<sub>h</sub></b>
		<b>C-Me / C-O</b>	<b>C-Me / C-O</b>	<b>C-Me / C-O</b>
PBE-vdW	<b>Cu</b>	1.84/1.16	1.98/1.18	2.05/1.18
	<b>Ag</b>	2.12/1.15	2.24/1.17	2.31/1.17
	<b>Au</b>	2.02/1.15	2.14/1.17	2.26/1.18

**Tabla 3.5:** Distancias de adsorción de CO/Me (111) obtenidas con PBE-vdW. La longitud del enlace de la molécula de CO libre es de 1.14 Å

Puede observarse que la estabilidad del CO adsorbido respeta el orden Cu > Au > Ag, que se condice con los reportes experimentales ya publicados. Las energías de adsorción ( $E_{ads}$ ) del CO halladas fueron de  $\sim -0.5$  eV sobre Cu(111)<sup>98 99</sup>, de  $\sim -0.4$  eV para Au(111)<sup>100</sup> y de  $\sim -0.3$  eV para Ag(111)<sup>101</sup>; a pesar que se observa una sobrestimación de los resultados teóricos obtenidos, especialmente sobre Cu(111), se obtuvo el mismo orden de reactividad. La estabilidad del CO observada sobre los diferentes metales se

asocia con la menor distancia C-Me en la adsorción, es decir, la estabilidad se da con el orden  $\text{Cu} > \text{Au} > \text{Ag}$  y la distancia C-Me aumenta en el orden  $\text{Cu} < \text{Au} < \text{Ag}$ .

Con el ánimo de definir el método apropiado de analizar las cargas de las especies atómicas involucradas en la reacción de oxidación del monóxido de carbono, se realizó la comparación entre el método de Bader y el de Voronoi. En la Tabla 3.6 se muestran los resultados obtenidos, en la mayoría de los casos excepto en  $\text{COt}/\text{Cu}(111)$  se observa que el método de Bader da valores por encima de lo esperado sugiriendo enlaces de tipo iónicos, cuando los enlaces entre el monóxido de carbono y los metales nobles son de tipo covalente. En función a los resultados obtenidos y a lo reportado por Fonseca Guerra et al<sup>102</sup> quienes afirman que el análisis de cargas de Bader es poco realista, mientras que recomiendan el de Voronoi ya que representa cargas que tienen un significado químico más apropiado. Guerra y sus colaboradores, han llegado a estas conclusiones mediante la evaluación de 5 métodos diferentes para el análisis de cargas en cálculos teóricos de primeros principios, entre ellos Bader y Voronoi.

Cargas Bader vs Voronoi de CO/Me (111)							
		COt		COb		COh	
		Bader	Voronoi	Bader	Voronoi	Bader	Voronoi
<b>Cu</b>	C	-0.66	-0.56	1.69	0.01	1.67	0.02
	O	-1.00	-1.01	-2.02	-0.31	-2.06	-0.36
	Cu	0.01	0.05	0.14	0.15	0.12	0.04
	Cu			0.13	0.13	0.14	0.21
	Cu					0.11	0.04
<b>Ag</b>	C	1.74	-0.22	1.80	-0.16	1.81	-0.18
	O	-1.87	0.00	-2.00	-0.19	-2.05	-0.25
	Ag	0.15	0.21	0.09	0.08	0.08	0.08
	Ag			0.01	0.10	0.09	0.23
	Ag					0.06	0.05
<b>Au</b>	C	1.83	-0.18	1.65	-0.09	1.90	-0.41
	O	-1.89	-0.04	-1.79	-0.42	-2.08	-0.31
	Au	0.19	0.29	0.10	0.15	0.08	0.11
	Au			-0.03	0.11	0.07	0.43
	Au					0.05	0.11

**Tabla 3.6:** Evaluación de los métodos de Bader y Voronoi para el análisis de cargas en CO/Me(111) en u.a.

# Capítulo 4: ESTUDIO DE LA OXIDACIÓN DE CO SOBRE SUSTRATOS BASADOS EN AU, AG Y CU METÁLICOS

---

## 4.1 ADSORCIÓN Y DISOCIACIÓN DE O<sub>2</sub> SOBRE NANOPARTÍCULAS DE AU, AG Y CU.

La oxidación del monóxido de carbono no es posible sobre ninguno de los sustratos analizados si no existe la adsorción disociativa del oxígeno molecular (en caso que se considere un mecanismo de reacción de Langmuir-Hinselwood)<sup>35,37,43,56,103</sup>. Es por ello que se estudió la adsorción de la molécula de oxígeno sobre las nanopartículas Me<sub>19</sub>, Me<sub>38</sub> y Me<sub>55</sub>.

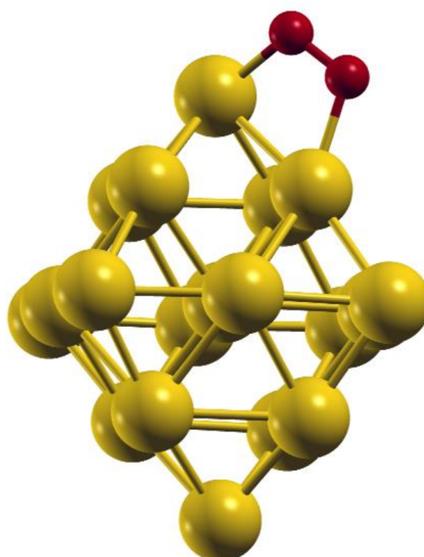
Las energías de adsorción obtenidas en las nanopartículas de 19 átomos se muestran en la Tabla 4.1. Entre paréntesis son reportados los valores correspondientes a las distancias O–Me de adsorción, expresados en Å. En estas nanopartículas fueron analizados todos los sitios geométricos posibles, mientras que en las nanopartículas de 38 y 55 átomos solamente fueron analizados sitios semejantes a los más estables hallados en las nanopartículas de 19 átomos. Se puede observar que el sitio más estable en las nanopartículas de 19 átomos es un *bridge* B1, donde la molécula de oxígeno se ubica de forma horizontal (H) sobre la arista de la nanopartícula como puede verse en la ver Figura 4.1. La preferencia por este sitio se debe a que el oxígeno tiene más afinidad con átomos dadores de electrones como ha sido demostrado por Whetten y col<sup>104</sup>. en su trabajo de adsorción de O<sub>2</sub> sobre clústeres de oro pequeños (entre 2 y 22 átomos).

Cabe destacar, a partir de los valores mostrados en la Tabla 4.1, que no siempre se consiguieron sitios de adsorción estables sobre todos los metales de las nanopartículas de 19 átomos. Observar que sobre Au<sub>19</sub> no se obtuvo adsorción en

ninguno de los sitios evaluados cuando se realizaron los cálculos con PBE+vdW. El resultado que se reporta fue obtenido realizando cálculos que tienen en cuenta correcciones relativistas<sup>105,106,107</sup>. Para estudiar la adsorción y disociación del oxígeno molecular sobre metales pesados, es decir metales con muchos electrones como es el caso del oro, se ha reportado la necesidad de incluir cálculos no colineales donde se corrigen los errores asociados a efectos relativistas<sup>108</sup>. Mediante este estudio, fue posible hallar un sitio donde ocurre adsorción de oxígeno molecular, y a su vez lograr un orden de reactividad comparable con resultados bibliográficos ya existentes que reportan energías de adsorción, esto es  $\text{Cu} > \text{Au} \geq \text{Ag}$ <sup>109</sup>.

$E_{\text{ads}} \text{O}_2 \text{ sobre Me}_{19} \text{ (eV)}$			
	<b>Cu</b>	<b>Ag</b>	<b>Au</b>
<b>O<sub>2</sub> T1H</b>	---	---	---
<b>O<sub>2</sub> T1V</b>	-1.63 (1.85)	-1.12(2.17)	---
<b>O<sub>2</sub> B1H</b>	<b>-2.11(1.88)</b>	<b>-1.44(2.19)</b>	<b>-1.59(2.25)</b>
<b>O<sub>2</sub> B1V</b>	-1.46(1.99)	-1.1(2.31)	---
<b>O<sub>2</sub> B2</b>	-1.23(1.97)	---	---
<b>O<sub>2</sub> H</b>	-1.23(1.98)	-0.82(2.41)	---
<b>O<sub>2</sub> H2</b>	---	-1.02(2.36)	----
<b>O<sub>2</sub> H3</b>	-2.01(1.88)	---	---

**Tabla 4.1:** Energías de adsorción de  $\text{O}_2/\text{Me}_{19}$ . Los valores resaltados son los más estables. Entre paréntesis se encuentran los valores correspondientes a las distancias O–Me de adsorción, expresados en Å. En negritas y cursiva se muestra el valor de  $E_{\text{ads}}$  obtenido a partir de cálculos con efectos relativistas.



**Figura 4.1:** Vista de sitio de adsorción *bridge* B1 en las nanopartículas  $Me_{19}$  con los oxígenos sobre la arista ubicados de forma horizontal cada uno sobre un átomo de metal.

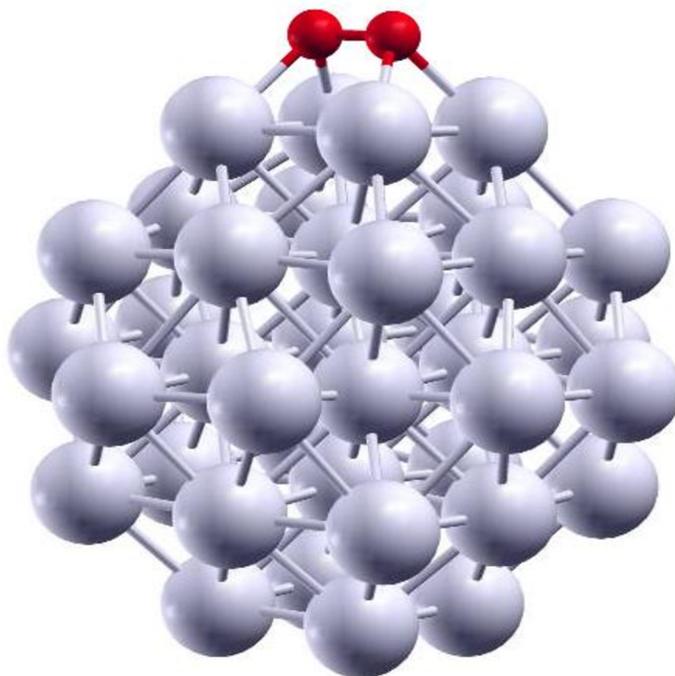
Sobre las nanopartículas de 38 y 55 átomos se analizó un sitio análogo al más favorable obtenido sobre las nanopartículas de 19 átomos; en esta configuración el  $O_2$  está horizontal sobre un sitio *bridge* (ver Figura 4.2 y 4.3).

En la Tabla 4.2 se muestran las energías de adsorción de  $O_2/Me$ . En negritas y cursiva se muestran los valores de  $E_{ads}$  obtenidos con cálculos realizados teniendo en cuenta efectos relativistas. Luego, en la Tabla 4.3 se presentan las distancias O–Me y O–O para la adsorción de  $O_2$  sobre las nanopartículas metálicas. Para Au solamente se reportan los valores correspondientes a la geometría obtenida con efectos relativistas.

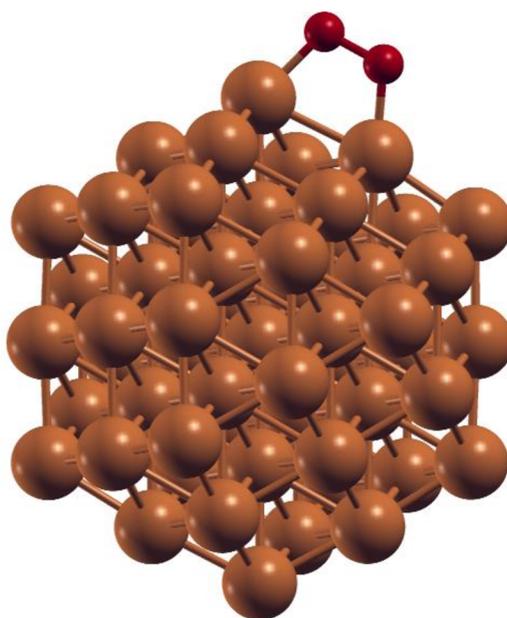
Cabe destacar que el sitio de adsorción es equivalente en las nanopartículas de 19 y 55 átomos, pero levemente diferente sobre la nanopartícula de 38 átomos (ver Figuras 4.1, 4.2 y 4.3). Esto se debe a que en las dos primeras nanopartículas, ambos sitios metálicos coinciden en que pertenecen a una arista, con uno de ellos formando una esquina. En cambio, en la nanopartícula de 38 átomos los dos átomos metálicos que

forman la arista son también esquinas, y los átomos ubicados en esquinas tienen menor número de coordinación que los que se encuentran sólo en aristas.

Para los tres metales, los valores de energías de adsorción de  $O_2$  claramente muestran la preferencia por las nanopartículas de 38 átomos, esto probablemente esté asociado a la particularidad de los sitios de adsorción previamente mencionada. Sin embargo, al ir variando el metal la adsorción es más fuerte en el orden  $Cu > Ag \geq Au$  (Tabla 4.2). Si bien los valores obtenidos para  $Au_{38}$  difieren bastante al considerar o no efectos relativistas, las diferencias no son tan significativas al aumentar el tamaño de la nanopartícula.



**Figura 4.2:** Vista de sitio de adsorción *bridge* B1 en las nanopartículas  $Me_{38}$  con los oxígenos sobre la cara (111) de la nanopartícula  $Ag_{38}$ .



**Figura 4.3:** Vista de sitio de adsorción *bridge* B1 en las nanopartículas Me<sub>55</sub> con los oxígenos sobre la arista ubicados de forma horizontal cada uno sobre un átomo de metal.

En general, las distancias O–Me se elongan en la medida que aumenta el número atómico del metal (Cu < Ag < Au) y en sentido inverso se observa el incremento de la distancia O–O, que indica una mayor activación de la molécula de O<sub>2</sub> hacia su disociación (Tabla 4.3). La nanopartícula de Cu<sub>38</sub> se destaca como la más reactiva frente a las restantes para la disociación de O<sub>2</sub>, mostrando una elongación del 25% del enlace O–O en comparación con el enlace de la molécula libre (1.24 Å).

<b>E<sub>ads</sub> O<sub>2</sub> sobre las nanopartículas de Cu, Ag y Au (eV)</b>			
	<b>O<sub>2</sub> / Me<sub>19</sub></b>	<b>O<sub>2</sub> / Me<sub>38</sub></b>	<b>O<sub>2</sub> / Me<sub>55</sub></b>
<b>Cu</b>	-2.11	-3.12	-2.17
<b>Ag</b>	-1.44	-2.00	-1.27
<b>Au</b>	<b>-1.59</b>	<b>-2.25/ -1.70</b>	<b>-0.94/ -0.89</b>

**Tabla 5.2:** Energías de adsorción de O<sub>2</sub>/Me. En negritas y *cursiva* se muestran los valores de E<sub>ads</sub> obtenidos con cálculos realizados con efectos relativistas.

<b>Datos geométricos de O<sub>2</sub> adsorbido sobre las nanopartículas de Cu, Ag y Au (Å)</b>			
	<b>O<sub>2</sub> / Me<sub>19</sub></b>	<b>O<sub>2</sub> / Me<sub>38</sub></b>	<b>O<sub>2</sub> / Me<sub>55</sub></b>
<b>Cu</b>	1.88/1.40	1.98/1.56	1.88/1.40
<b>Ag</b>	2.19/1.35	2.26/1.47	2.19/1.34
<b>Au</b>	<b>2.25/1.32</b>	<b>2.16/1.35</b>	<b>2.24/1.31</b>

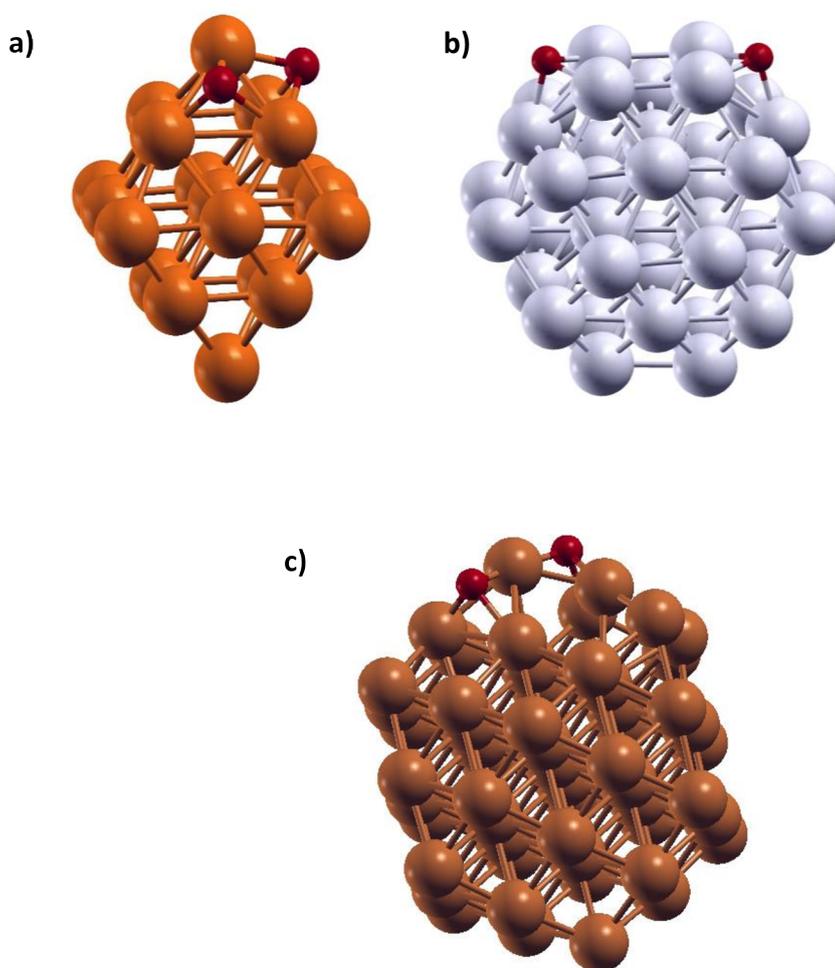
**Tabla 4.3:** Distancias O–Me y O–O para la adsorción de O<sub>2</sub> sobre las nanopartículas metálicas. Para Au solamente se reportan los valores correspondientes a la geometría obtenida con efectos relativistas.

Considerando estos resultados se puede concluir que existe una interacción química real entre adsorbato y sustrato, donde se induce la existencia de una transferencia de carga desde el orbital *d* del metal al  $\pi^*$  del oxígeno y para ello, debe existir buen solapamiento orbital. Un resultado similar donde analizan dicha transferencia de cargas, fue obtenido por Mills y col. en un trabajo realizado a partir de cálculos DFT, de la adsorción de oxígeno sobre superficies de Au(111)<sup>11</sup>. Para realizar esta afirmación ellos estudiaron la estructura electrónica tanto del adsorbato (O<sub>2</sub>) como de la superficie Au (111).

No es objetivo de esta tesis hacer un estudio exhaustivo de la reacción de disociación del oxígeno molecular adsorbido en las diferentes nanopartículas, sino realizar una exploración para asegurar la existencia de oxígeno atómico adsorbido sobre las superficies de las nanopartículas usadas como catalizadores en la reacción de oxidación del CO. Para ello, fue necesario evaluar la energía de reacción para saber si es factible o no la presencia de O atómico en las superficies de las nanopartículas. Si bien ya se concluyó que la molécula de O<sub>2</sub> se adsorbe en las tres nanopartículas estudiadas,

es necesario analizar también la co-adsorción de los dos átomos de O provenientes de la disociación de la molécula de  $O_2$  adsorbida.

En la Tabla 4.4 se muestran las energías de co-adsorción más estables de dos átomos de oxígeno sobre las nanopartículas estudiadas. Los sitios de adsorción más favorables son sitios *hollow* sobre todos los sustratos (ver Figuras 4.4 a, b y c). Fajin y col<sup>8</sup>. también reportaron la adsorción de átomos de oxígeno sobre nanopartículas de  $Au_{38}$  en sitios *hollow* tipo H1 en lados opuestos de la nanopartícula; sus resultados se encuentran en buen acuerdo con los presentados en esta tesis. Nuevamente el orden de reactividad para la co-adsorción de los átomos de O es  $Cu > Ag > Au$  en  $Me_{38}$  y  $Me_{55}$ .



**Figura 4.4:** Vista de los sitios de co-adsorción en sitios hollow de los átomos de oxígeno en las nanopartículas  $Me_{19}$ ,  $Me_{38}$  y  $Me_{55}$ .

En la Tabla 4.5, se reportan los valores de las distancias interatómicas O–Me, de cada O disociado con el átomo metálico que interacciona de la nanopartícula. Por simplicidad y teniendo en cuenta que son distancias muy semejantes es que se reporta el promedio de las dos distancias O–Me. A partir de datos de bibliografía<sup>110</sup> se sabe que la distancia para el óxido de cobre es 1.866 Å y para los óxidos de Ag y Au son 2.082 Å y 2.078 Å respectivamente. Se puede observar que los valores calculados son muy similares a los correspondientes a los respectivos óxidos, entre 1.84 Å y 1.90 Å para Cu, 2.08-2.16 Å para Ag y 2.02-2.08 Å para Au, y por lo tanto los átomos de O estarían formando enlaces covalentes polares en todos estos casos.

	$E_{\text{co-ads O+O}}$ (eV)		
	<b>Me<sub>19</sub></b>	<b>Me<sub>38</sub></b>	<b>Me<sub>55</sub></b>
<b>Cu</b>	-3.69	-4.71	-4.98
<b>Ag</b>	-1.75	-2.58	-2.02
<b>Au</b>	<b>-3.25</b>	-2.61/ <b>-2.34</b>	-0.97

**Tabla 4.4:** Energías de co-adsorción de los átomos de oxígeno. Los valores en escritos en negrita son los obtenidos mediante cálculos spin-orbita.

	$d(\text{O–Me})$ (Å)		
	<b>Me<sub>19</sub></b>	<b>Me<sub>38</sub></b>	<b>Me<sub>55</sub></b>
<b>Cu</b>	1.84	1.90	1.86
<b>Ag</b>	2.08	2.16	2.08
<b>Au</b>	2.02	2.08	2.03

**Tabla 4.5:** Distancias O–Me para la co-adsorción de O+O sobre las nanopartículas metálicas. Para Au solamente se reportan los valores correspondientes a la geometría obtenida con efectos relativistas.

En la Tabla 4.6 se reportan las energías de reacción para la disociación de  $O_2$  sobre las nanopartículas estudiadas. Como se puede apreciar, la reacción es más exotérmica en los tres tamaños de nanopartículas de cobre, luego siguen las nanopartículas de plata y las menos reactivas resultan ser las de oro, excepto sobre  $Me_{19}$  donde la nanopartícula de oro resultó ser la más reactiva. Este fenómeno ha sido ya reportado por otros autores<sup>39</sup> quienes observaron que nanopartículas pequeñas de oro, con átomos de muy baja coordinación, son altamente reactivas frente a especies tales como oxígeno, monóxido de carbono, etc<sup>6</sup>.

La alta reactividad del cobre frente al oxígeno respecto de plata y de oro probablemente, tenga estrecha relación con la nobleza de estos tres materiales respecto de la oxidación, es de notar que tanto en Ag como en cobre la reactividad aumenta conforme aumenta el tamaño de la nanopartícula, mientras que en Au sucede lo contrario, la reactividad de las nanopartículas disminuye cuando aumenta el tamaño de las nanopartículas. Resultados semejantes reportan Roldan y colaboradores en su trabajo teórico, realizado a partir de cálculos DFT: "*Critical size for  $O_2$  dissociation by Au nanoparticles*"<sup>5</sup>. Ellos observan que no ocurre disociación de oxígeno sobre  $Au_{55}$  si no se tienen en cuenta correcciones de van der Waals y/o relativistas.

$E_{\text{reacc O}_2}$ (eV)			
	$\text{O}_2 / \text{Me}_{19}$	$\text{O}_2 / \text{Me}_{38}$	$\text{O}_2 / \text{Me}_{55}$
<b>Cu</b>	-1.58	-1.59	-2.84
<b>Ag</b>	-0.38	-0.58	-0.75
<b>Au</b>	<b>-1.66</b>	-0.36/ <b>-0.64</b>	<b>-0.04</b>

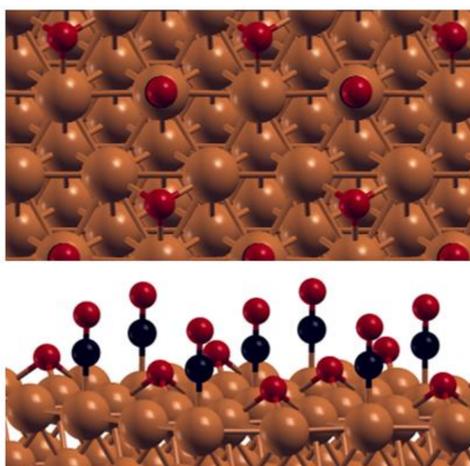
**Tabla 4.6:** Energías de reacción para la disociación de oxígeno molecular. Los valores resaltados son los obtenidos mediante cálculos spin-orbita. Todos los sitios para oxígeno molecular son hollow.

#### 4.2 CO-ADSORCIÓN DE CO Y O SOBRE SUPERFICIES Y NANOPARTÍCULAS DE AU, AG Y CU.

Las energías de co-adsorción del monóxido de carbono y el oxígeno sobre las superficies (111) de Au, Ag y Cu fueron determinadas a partir de un estudio sistemático de todos los sitios posibles de adsorción tanto para el O como para el CO. Como se puede apreciar en la Tabla 4.7 los sitios más estables para los tres metales corresponden a la adsorción del monóxido de carbono en un sitio *top* y el átomo de oxígeno en un sitio *hollow* (CO<sub>t</sub> + O<sub>h</sub>), ver Figura 4.5. Se observa que existen ciertas configuraciones donde no se reportan resultados, esto se debe a que dicha geometría inicial no presenta ningún mínimo de energía potencial. Por lo tanto dichas geometrías iniciales varían durante la optimización y migran hacia alguna de las configuraciones finales reportadas (ver Tabla 4.7).

	$E_{\text{co-ads CO + O sobre Me(111)}} \text{ (eV)}$		
	<b>COt+Oh</b>	COb+Oh	COh+Ob
<b>Cu</b>	<b>-3.41</b>	---	---
<b>Ag</b>	<b>-1.76</b>	-1.31	---
<b>Au</b>	<b>-1.50</b>	-0.88	-1.18

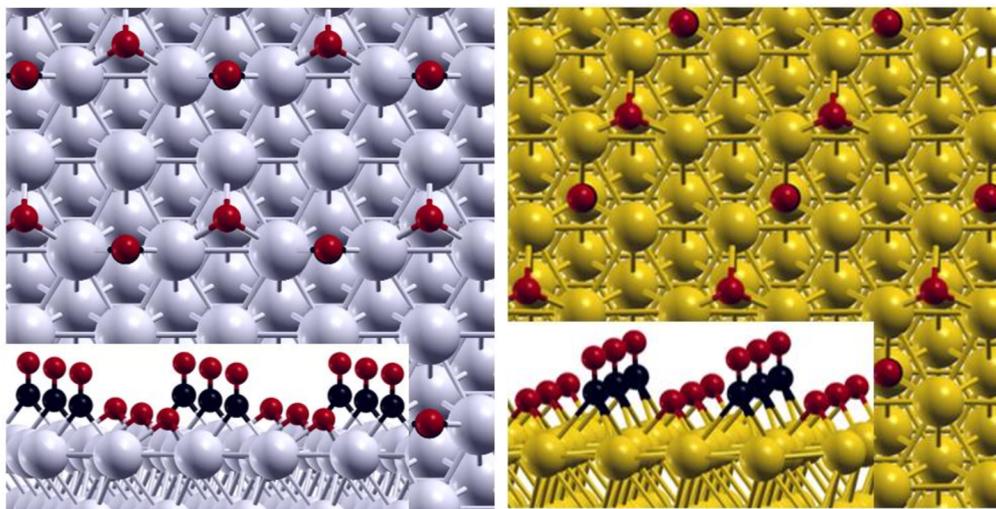
**Tabla 4.7:** Energías de co-adsorción de CO+O/Me(111). Los valores resaltados corresponden a los sitios más favorables.



**Figura 4.5:** Vista superior y de perfil de COt+Oh/Cu(111).

Existen resultados teóricos realizados con funcionales de tipo rPBE y PW91, contrastados con una gran colección de datos experimentales, que respaldan estas configuraciones cuando el CO y el O se co-adsorben sobre estos metales<sup>28</sup>. Como ya se dijo anteriormente, a partir de la optimización, otras combinaciones posibles para los sitios de adsorción migraron hacia sitios más estables, aunque también se observó una generación espontánea del CO<sub>2</sub>. Dentro de las configuraciones posibles y favorables energéticamente de co-adsorción sobre Ag y Cu se obtuvieron por ejemplo: COb+Oh sobre Ag(111) y COb+Oh y COh+Ob en Au(111) (ver Tabla 4.7 y Figuras 4.6 a y b) . Estos

últimos resultados concuerdan con los hallados sobre superficies Ag (110) y Au-Ag(110), las últimas son superficies bimetálicas formadas por superficies de Ag(110) decoradas con filas de átomos de oro en su superficie, donde la adsorción ocurre sobre sitios de coordinación 2 o 3.

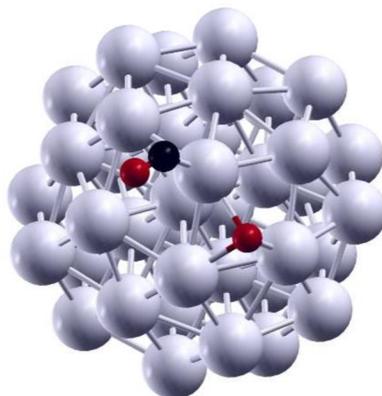


**Figura 4.6:** Vista superior y de perfil de CO<sub>b</sub>+O<sub>h</sub> sobre Ag (111) y CO<sub>h</sub>+O<sub>b</sub> en Au (111).

El orden de reactividad de las diferentes superficies metálicas (111) sigue la secuencia: Cu > Ag > Au, que está de acuerdo con el conocimiento popular: el oro se destaca como el metal más noble con respecto de la oxidación.

La co-adsorción de CO y O en las nanopartículas de 19, 38 y 55 átomos, como era previsible, aporta más combinaciones de sitios favorables respecto de las superficies extendidas. Mientras que la mayor variedad de sitios favorables en las superficies extendidas y en las nanopartículas de 19 átomos fue hallada en Au (ver Tablas 4.7 y 4.8 respectivamente), en Me<sub>38</sub> la mayor variedad aparece en Ag<sub>38</sub> (Tabla 4.9); pero aun así los sitios que minimizan la energía siguen siendo CO<sub>t</sub> + O<sub>h</sub> (ver Figura 4.7 a y b), donde el CO se adsorbe en sitio *top* y el O en sitio *hollow*. Esta geometría es común a los tres

sustratos estudiados (superficies de Me (111) y nanopartículas de Me<sub>19</sub> y Me<sub>38</sub>), excepto en Ag<sub>38</sub> donde esta geometría no es estable. En su lugar, se obtuvo como el sitio más estable el correspondiente a la combinación de sitios COb+Oh (ver Figura 4.8), sitios que también aparecen como favorables sobre la superficie de Ag (111).



**Figura 4.8:** Vista superior de COb+Oh sobre Ag<sub>38</sub>

En cuanto a la estabilidad de ambas especies co-adsorbidas, se observa que sobre las nanopartículas de 38 átomos, al igual que sobre las correspondientes superficies de Me (111), el orden es el mismo: Cu > Ag > Au; mientras que en las nanopartículas de 19 el orden de estabilidad de la co-adsorción de CO + O es Cu > Au > Ag. En la Tabla 4.8 puede observarse que la co-adsorción más estable sobre el metal oro se da en Au<sub>19</sub> (-2.26 eV). Este resultado está de acuerdo con otros reportados en la literatura, donde la mayor reactividad se presentaría en pequeños clústeres de oro y luego iría disminuyendo a medida que crece el tamaño de la nanopartícula. Llegando a ser mínima en la superficie extendida<sup>39,111,112</sup>.

E <sub>co-ads</sub> CO + O sobre Me <sub>19</sub> (eV)							
	COt		COb			COh	
	Ob	Oh	Ot	Ob	Oh	Ot	Ob
<b>Cu</b>	---	<b>-3.40</b>	---	---	-3.19	-1.84	---
<b>Ag</b>	-1.49	<b>-1.72</b>	---	---	---	---	-0.96
<b>Au</b>	-2.04	<b>-2.26</b>	-1.29	-1.53	-2.03	---	---

**Tabla 4.8:** Energías de co-adsorción de CO+O/Me<sub>19</sub>. Los valores resaltados son los más estables.

E <sub>co-ads</sub> CO + O sobre Me <sub>38</sub> (eV)									
	COt			COb			COh		
	Ot	Ob	Oh	Ot	Ob	Oh	Ot	Ob	Oh
<b>Cu</b>	---	---	<b>-3.75</b>	---	---	---	---	---	-3.53
<b>Ag</b>	---	---	---	---	-1.9	<b>-2.43</b>	-1.55	-1.61	-1.49
<b>Au</b>	-0.97	-1.68	<b>-1.94</b>	---	---	---	---	---	---

**Tabla 4.9:** Energías de co-adsorción de CO+O/Me<sub>38</sub>. Los valores resaltados son los más estables.

En las Tablas 4.10 y 4.11 se presentan los parámetros geométricos más relevantes en la co-adsorción de CO+O sobre las nanopartículas Me<sub>19</sub> y Me<sub>38</sub>. Sólo se muestran los sitios más estables, es decir para Cu<sub>19</sub>, Ag<sub>19</sub>, Au<sub>19</sub>, Cu<sub>38</sub> y Au<sub>38</sub>: COt y Oh; para Ag<sub>38</sub>: COb y Oh. En primer lugar se observa una muy pequeña variación de la longitud de enlace del C–O adsorbido con respecto a la molécula libre. En casi todos los casos se incrementa levemente ( $\sim 0.01\text{\AA}$ ) con respecto a la molécula de CO libre y disminuye  $\sim 0.04\text{\AA}$  en Cu<sub>19</sub>. La distancia menor para C–Me corresponde a la adsorción en ambas nanopartículas de Cu. En el caso de las Me<sub>19</sub> se observa que esta distancia es menor para Au que para Ag, en concordancia con la adsorción más fuerte en oro. Por

otro lado, el hecho que en  $\text{Ag}_{38}$  se observe una  $d(\text{C}-\text{Me})$  mayor que en  $\text{Au}_{38}$  está justificado porque en la primera la ubicación del C es en bridge y en la segunda es en top.

Por último, al evaluar las  $d(\text{O}-\text{Me})$ , lo más destacable es una diferencia muy importante en  $\text{Cu}_{19}$  y  $\text{Cu}_{38}$ , justificando la fuerte  $E_{\text{ads}}$  en la nanopartícula más grande con una  $d(\text{O}-\text{Me})$  bastante más corta.

Distancias de la co-adsorción de CO + O sobre $\text{Me}_{19}$ (Å)			
	C–O	C–Me	O–Me
<b>Cu</b>	1.10	1.56	2.74
<b>Ag</b>	1.15	2.08	2.16
<b>Au</b>	1.15	1.94	2.12

**Tabla 4.10:** Distancias de co-adsorción de CO+O/ $\text{Me}_{19}$ . Los valores corresponden a los sitios más estables, es decir COt y Oh.  $d(\text{C}-\text{O})$  libre: 1.14Å

Distancias de la co-adsorción de CO + O sobre $\text{Me}_{38}$ (Å)			
	C–O	C–Me	O–Me
<b>Cu</b>	1.16	1.85	1.89
<b>Ag</b>	1.16	2.11	2.17
<b>Au</b>	1.15	1.98	2.17

**Tabla 4.11:** Distancias de co-adsorción de CO+O/ $\text{Me}_{38}$ . Los valores corresponden a los sitios más estables, es decir COt y Oh para Cu y Au; y COb y Oh para Ag.  $d(\text{C}-\text{O})$  libre: 1.14Å

A partir de los resultados hallados en las nanopartículas de 19 y 38 átomos, se estudiaron sólo los sitios más favorables sobre las nanopartículas  $\text{Me}_{55}$ . En este caso los

sitios más favorables energéticamente fueron: CO<sub>b</sub>+O<sub>h</sub> para Cu y CO<sub>t</sub>+O<sub>h</sub> para Ag, sin embargo no se encontraron sitios de adsorción estables en la Au<sub>55</sub>.

Un resumen de los valores más estables sobre cada sustrato se muestra en la Tabla 4.12.

<b>E<sub>co-ads</sub> CO+O (eV)</b>				
	<b>CO+O / Me<sub>(111)</sub></b>	<b>CO+O / Me<sub>19</sub></b>	<b>CO+O / Me<sub>38</sub></b>	<b>CO+O / Me<sub>55</sub></b>
<b>Cu</b>	-3.41 (t-h)	-3.40 (t-h)	-3.75 (t-h)	-3.48 (b-h)
<b>Ag</b>	-1.76 (t-h)	-1.72 (t-h)	-2.43 (b-h)	-1.53(t-h)
<b>Au</b>	-1.50 (t-h)	-2.26 (t-h)	-1.94 (t-h)	

**Tabla 4.12:** Resumen de las energías de co-adsorción de CO+O/Me conformada con los valores más estables sobre cada sustrato.

#### 4.3 ADSORCIÓN DE CO<sub>2</sub> SOBRE SUPERFICIES Y NANOPARTÍCULAS DE AU, AG Y CU

Se evaluó la adsorción de dióxido de carbono por ser el producto directo de la reacción de oxidación de CO. Este estudio sobre los diferentes sustratos, además de permitir el cálculo de las energías de reacción, a las cuales se hizo referencia en el Capítulo 3, permite analizar si es factible o no su posterior desorción luego de la reacción de oxidación del monóxido de carbono.

En la Tabla 4.13 se muestran las energías de adsorción del CO<sub>2</sub> sobre las tres superficies metálicas (111). Como se puede apreciar en esta tabla, las reacciones de adsorción son débiles y muy similares para todos los sitios y sobre todas las superficies metálicas. Este comportamiento concuerda con los datos geométricos presentados en la Tabla 4.14. La distancia de adsorción (C–Me) es muy larga, sugiriendo una adsorción del tipo física (fisorción). Aquí también, las distancias C–Me aumentan en el orden Cu < Au < Ag. Si bien los valores de adsorción son muy parecidos se puede apreciar una

cierta preferencia; las geometrías más estables para la adsorción del CO<sub>2</sub> son en sitios *hollow* sobre Cu y Ag (Figura 4.9), mientras que en Au el sitio más favorable es en *bridge* (Figura 4.10). En concordancia con una fisisorción, las distancias C–O y el ángulo ∠OCO de la molécula de CO<sub>2</sub> prácticamente no se modifican al variar el tipo de sitio ni el adsorbato respecto de los valores obtenidos para el CO<sub>2</sub> en fase gaseosa. Los enlaces C–O son en promedio de 1.18 Å, igual que libre es de 1.18 Å. La molécula libre de CO<sub>2</sub> es lineal y al adsorberse el ángulo ∠OCO cambia a un valor promedio de 179° para todos los sitios y las superficies metálicas.

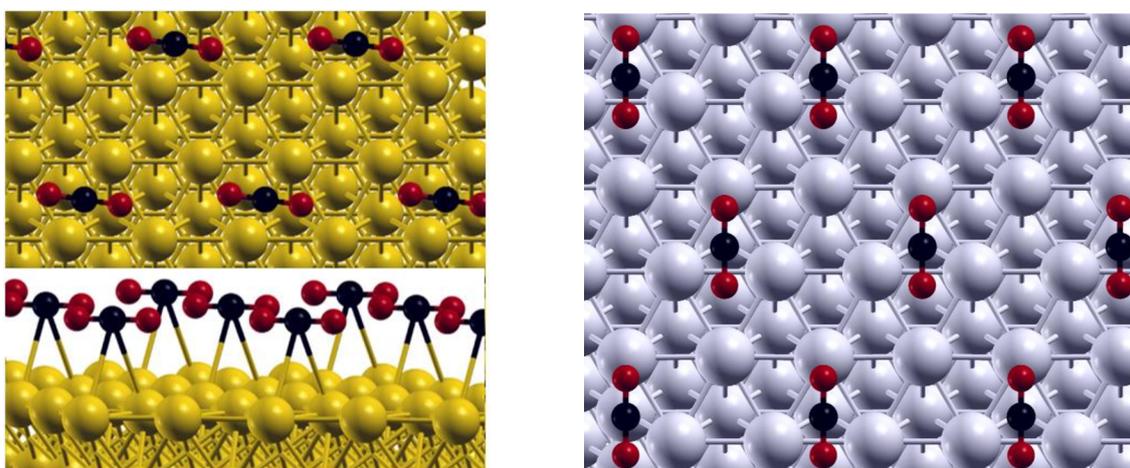


Figura 4.10: Vista superior y de perfil de CO<sub>2</sub>b sobre Au(111) vista superior de CO<sub>2</sub>h sobre Ag(111)

E <sub>ads</sub> CO <sub>2</sub> sobre Me(111) (eV)			
	CO <sub>2</sub> t	CO <sub>2</sub> b	CO <sub>2</sub> h
Cu	-0.19	-0.17	<b>-0.24</b>
Ag	<b>-0.23</b>	-0.17	<b>-0.23</b>
Au	<b>-0.23</b>	<b>-0.31</b>	-0.27

Tabla 4.13: Energías de adsorción de CO<sub>2</sub>/Me(111). Los valores resaltados son los más estables.

Parámetros geométricos de la adsorción de CO <sub>2</sub> sobre Me(111)			
	CO <sub>2</sub> t	CO <sub>2</sub> b	CO <sub>2</sub> h
<b>Cu</b>	3.01	3.09	3.27
<b>Ag</b>	3.19	3.19	3.42
<b>Au</b>	3.07	3.41	3.35

**Tabla 4.14:** Distancias d(C–Me) en Å para CO<sub>2</sub>/Me(111).

En las Tabla 4.15 se muestran las energías de adsorción de CO<sub>2</sub> sobre las nanopartículas de 19 átomos y en la Tabla 4.16 los parámetros geométricos más relevantes. Se observa que el CO<sub>2</sub> sobre Me<sub>19</sub> presenta adsorción favorable en los tres sitios con diferente coordinación: *top*, *bridge* y *hollow*, presentando la mínima energía en los sitios de mayor coordinación (*bridge* y *hollow*) (ver Figura 4.11 a y b). Si bien las energías son levemente más estables en Au, la mayor distorsión del CO<sub>2</sub> adsorbido se da sobre Cu<sub>19</sub>, especialmente para los sitios *bridge* y *hollow*. Pueden observarse en la Tabla 4.16 que los enlaces C–O se elongan y que el ángulo de la molécula se distorsiona notablemente, de 180° a aproximadamente 140°. Este resultado está asociado a que la molécula de CO<sub>2</sub>, en este caso, se adsorbe interaccionando con un enlace C–O paralelo a la superficie, mientras que en los restantes casos sólo el átomo de C es el que interactúa con el sustrato. Esta geometría no fue observada sobre la superficie de Cu (111).

Sobre las nanopartículas de Au y Ag, el CO<sub>2</sub> se adsorbe aún más alejado de la superficie, mediante una interacción física, como se observó sobre las correspondientes superficies (111). Sobre las nanopartículas de 19 átomos, si bien se observa un cierto

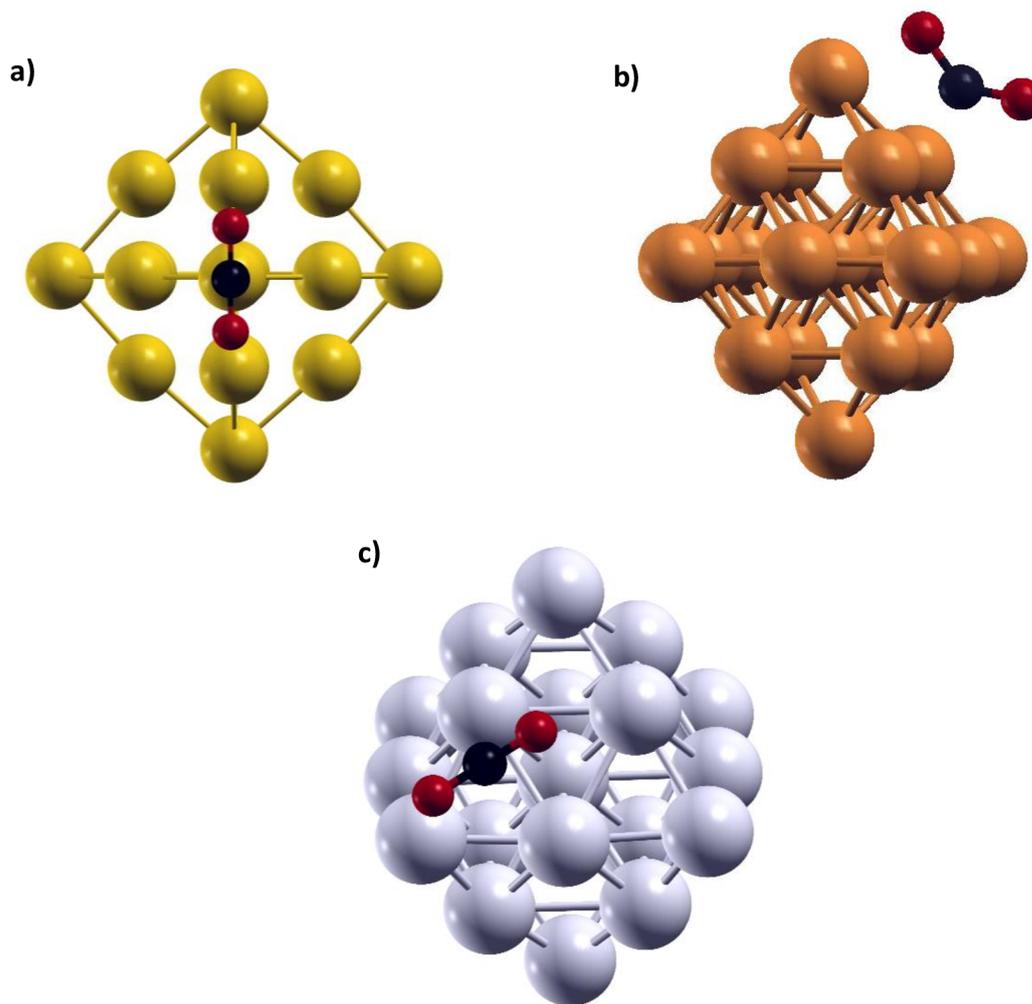
orden de estabilidad en la adsorción de CO<sub>2</sub>, esto es Au > Ag > Cu, los sitios más estables presentan valores muy semejantes.

<b>E<sub>ads</sub> CO<sub>2</sub> sobre Me<sub>19</sub> (eV)</b>			
	<b>CO<sub>2</sub> T1</b>	<b>CO<sub>2</sub> B2</b>	<b>CO<sub>2</sub> H1</b>
<b>Cu</b>	-0.08	-0.13	<b>-0.16</b>
<b>Ag</b>	-0.12	<b>-0.18</b>	<b>-0.18</b>
<b>Au</b>	-0.10	<b>-0.20</b>	<b>-0.20</b>

**Tabla 4.15:** Energías de adsorción de CO<sub>2</sub>/Me<sub>19</sub>. Los valores resaltados son los más estables.

<b>Parámetros geométricos relevantes de la adsorción de CO<sub>2</sub>/Me<sub>19</sub>.</b>			
	<b>CO<sub>2</sub>T1</b>	<b>CO<sub>2</sub>B2</b>	<b>CO<sub>2</sub>H1</b>
	<b>C–Me / C–O/∠OCO</b>	<b>C–Me / C–O/∠OCO</b>	<b>C–Me / C–O/∠OCO</b>
<b>Cu</b>	2.66/1.18/177.48	2.30/1.23/136.78	2.30/1.22/144.03
<b>Ag</b>	3.02/1.18/179.77	3.36/1.18/178.52	3.89/1.18/179.27
<b>Au</b>	3.16/1.18/179.77	3.45/1.17/179.70	3.31/1.18/178.64

**Tabla 4.16:** Distancias C–Me y C–O (en Å), y ángulos ∠OCO (°) de adsorción de CO<sub>2</sub> sobre Me<sub>19</sub>.



**Figura 4.11** CO<sub>2</sub> adsorbido sobre una nanopartícula de a) Au<sub>19</sub> en *top* y b) Cu<sub>19</sub> en *bridge* y c) Ag<sub>19</sub> en *hollow*.

En las nanopartículas de 38 átomos, el orden de estabilidad de CO<sub>2</sub> adsorbido cambia a Ag > Au > Cu, siendo la energía de adsorción del sitio más estable sobre Ag<sub>38</sub> prácticamente el doble de la obtenida sobre Au<sub>38</sub> (ver Tabla 4.17). En general, se observan valores de adsorción muy bajos en los diferentes sitios de la nanopartícula de Cu<sub>38</sub>, indicando claramente la fisisorción del CO<sub>2</sub>. Tanto en Ag como en Cu se repite el sitio más favorable para la adsorción obtenido para Ag<sub>19</sub> y Cu<sub>19</sub>. En las nanopartículas de Ag<sub>19</sub>, Ag<sub>38</sub>, Cu<sub>19</sub> y Cu<sub>38</sub> como en las correspondientes superficies (111), el sitio elegido

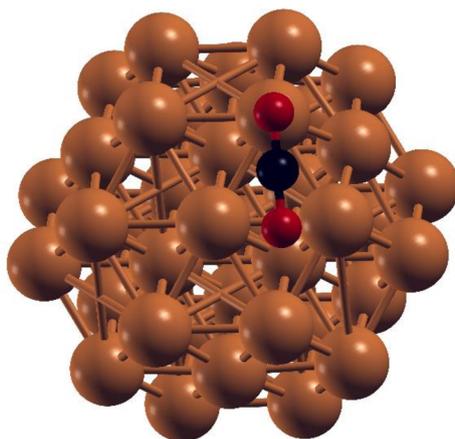
por el dióxido de carbono para su adsorción es un sitio de coordinación 3 (*hollow*) (ver Figura 4.12), mientras que para el metal Au no existe un sitio que se repite al cambiar la morfología del sustrato. Recordemos que se obtuvo el sitio *bridge* sobre Au (111), el sitio *hollow* sobre Au<sub>19</sub> y el sitio *top* sobre Au<sub>38</sub> (ver Figuras 4.10 y 4.13 a-b). Los sitios *hollow* H1 y H2 (que corresponden a sitios hcp y fcc, respectivamente) dieron las mismas energías sobre Cu, pero no sobre Ag. Sobre la nanopartícula de Ag<sub>38</sub> muy pocos sitios son favorables para la adsorción, sin embargo cuando lo son, su estabilidad es muy alta. Por último, sobre Au se observó que existen más sitios posibles de adsorción que sobre Ag, pero menos estables.

E <sub>ads</sub> CO <sub>2</sub> sobre Me <sub>38</sub> (eV)							
	CO <sub>2</sub> T1	CO <sub>2</sub> T2	CO <sub>2</sub> B1	CO <sub>2</sub> B3	CO <sub>2</sub> H1	CO <sub>2</sub> H2	CO <sub>2</sub> H3
<b>Cu</b>	-0.11	-0.15	-0.10	-0.12	<b>-0.19</b>	<b>-0.19</b>	---
<b>Ag</b>	---	-0.05	<b>-1.20</b>	---	<b>-1.20</b>	---	-0.17
<b>Au</b>	-0.47	<b>-0.64</b>	---	-0.54	---	---	-0.37

**Tabla 4.17:** Energías de adsorción de CO<sub>2</sub>/Me<sub>38</sub>. Los valores resaltados son los más estables.

Parámetros geométricos de las adsorciones de CO <sub>2</sub> sobre Me <sub>38</sub> .							
	CO <sub>2</sub> T1	CO <sub>2</sub> T2	CO <sub>2</sub> B1	CO <sub>2</sub> B3	CO <sub>2</sub> H1	CO <sub>2</sub> H2	CO <sub>2</sub> H3
<b>Cu</b>	3.00	3.07	2.05	3.04	2.33	2.33	---
<b>Ag</b>	3.02	3.16	-3.50	---	3.38	---	3.43
<b>Au</b>	3.23	3.45	---	3.39	---	---	3.63

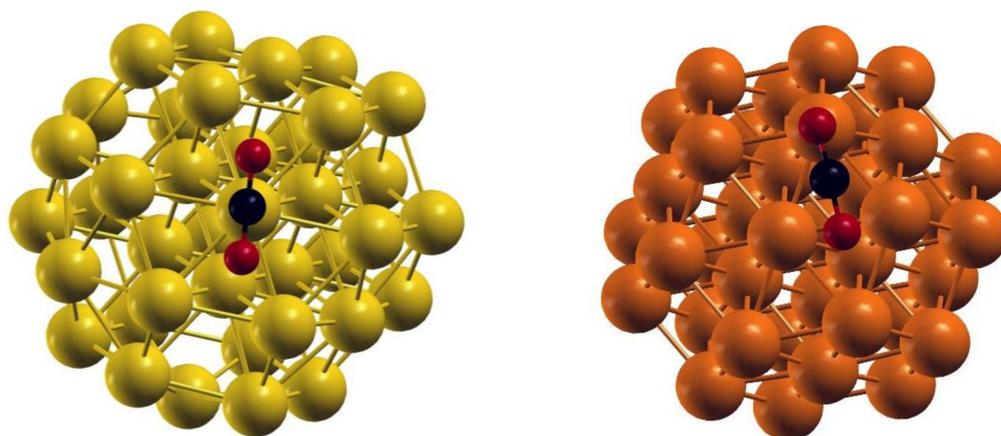
**Tabla 4.18:** Distancias interatómicas C–Me para la adsorción de CO<sub>2</sub> sobre Me<sub>38</sub> expresadas en Å.



**Figura 4.13:** CO<sub>2</sub> adsorbido en Ag<sub>38</sub>, sitio hollow.

Para los tres metales la adsorción del CO<sub>2</sub> aumenta al incrementar el tamaño de la nanopartícula de 19 a 38 átomos, y aumenta también respecto de las superficies (111), exceptuando para el Cu, donde la adsorción más favorable se dio sobre Cu (111).

A través de un amplio estudio de los posibles sitios de adsorción del CO<sub>2</sub> sobre la nanopartícula de 55 átomos, se observó que los valores de  $E_{ads}$  son menores para los tres metales con respecto a las nanopartículas más pequeñas (ver Tabla 4.19). A pesar de la diversidad de sitios posibles muy pocos de ellos resultaron factibles para la adsorción (ver Tabla 4.20). Sobre el único metal que el CO<sub>2</sub> muestra algún tipo de interacción es con el Cu, ya que se modifican las longitudes de enlace C–O y el ángulo interno del CO<sub>2</sub> (ver sitios H1 y H3 en Cu<sub>55</sub>). Sin embargo este hecho no se ve reflejado en las energías de adsorción, ya que como se puede ver en la Tabla 4.19 éstas son muy cercanas a cero. En las Figuras 4.13 a y b se muestra la adsorción de CO<sub>2</sub> en sitio *top* sobre Au<sub>55</sub> y sitio *hollow* sobre Cu<sub>55</sub>.



Figuras 4.13 a) CO<sub>2</sub> en sitio top sobre Au<sub>55</sub> y sitio Hollow sobre Cu<sub>55</sub>.

<b>E<sub>ads</sub> CO<sub>2</sub> sobre Me<sub>55</sub> (eV)</b>			
	<b>Cu</b>	<b>Ag</b>	<b>Au</b>
<b>CO<sub>2</sub> T1</b>	-0.07	-0.12	0.04
<b>CO<sub>2</sub> T2</b>	-0.1	0.02	-0.01
<b>CO<sub>2</sub> T3</b>	<b>-0.15</b>	-0.1	-0.01
<b>CO<sub>2</sub> B1</b>	-0.11	-0.01	0.05
<b>CO<sub>2</sub> B2</b>	-0.06	-0.13	0.12
<b>CO<sub>2</sub>B3</b>	-0.1	-0.14	0.11
<b>CO<sub>2</sub> H1</b>	0.05	-0.15	---
<b>CO<sub>2</sub> H2</b>	-0.07	<b>-0.19</b>	---
<b>CO<sub>2</sub> H3</b>	-0.1	-0.13	-0.01

**Tabla 4.19:** Energías de adsorción de CO<sub>2</sub>/Me<sub>55</sub>. Los valores resaltados son los más estables.

<b>Parámetros geométricos relevantes en la adsorción de CO<sub>2</sub> sobre Me<sub>55</sub></b>			
	<b>Cu</b>	<b>Ag</b>	<b>Au</b>
<b>CO<sub>2</sub> T1</b>	2.89/1.17/178.25	3.13/1.18/178.48	---
<b>CO<sub>2</sub> T2</b>	2.97/1.18/178.38	3.03/1.18/179.60	3.40/1.18/179.31
<b>CO<sub>2</sub> T3</b>	<b>3.02/1.17/178.34</b>	3.23/1.18/178.49	3.56/1.18/179.36
<b>CO<sub>2</sub> B1</b>	3.06/1.18/176.96	3.012/1.18/178.99	--
<b>CO<sub>2</sub> B2</b>	2.96/1.17/178.29	3.57/1.17/175.56	---
<b>CO<sub>2</sub>B3</b>	3.15/1.17/177.88	3.28/1.18/179.17	---
<b>CO<sub>2</sub> H1</b>	2.08/1.23/145.37	3.29/1.18/177.16	---
<b>CO<sub>2</sub> H2</b>	3.18/1.18/175.51	<b>3.49/1.18/179.21</b>	---
<b>CO<sub>2</sub> H3</b>	2.19/1.30/125.91	3.53/1.18/178.93	4.08/1.18/179.71

**Tabla 4.20:** Distancias (C–Me / C–O) en Å y ángulos ∠OCO en grados para la adsorción de CO<sub>2</sub> sobre Me<sub>55</sub>

A partir del análisis de este sistema hallamos que las menores energías de adsorción de CO<sub>2</sub>, se registraron sobre las nanopartículas de 55 átomos, tanto para Ag como para Cu. En Au<sub>55</sub> las E<sub>ads</sub> halladas fueron prácticamente nulas. Este resultado estaría indicando que sobre este sustrato la desorción del CO<sub>2</sub> se vería beneficiada, indicando ser una buena opción como catalizador para esta reacción.

Se analizaron las diferencias en las cargas de Voronoi en el adsorbato (dióxido de carbono) y en los átomos del sustrato metálico que interactúan. La mayor interacción entre el C y los sustratos metálicos se observa en las nanopartículas de mayor tamaño, mientras que la menor se ve en las superficies, en cuanto a los oxígenos se puede decir que en la gran mayoría de los casos la interacción es similar.

En la Tabla 4.21 se muestran los resultados obtenidos para los sitios más estables en la adsorción del dióxido de carbono sobre los diferentes sustratos, se muestran las cargas de uno, dos o tres átomos de metal debido a que el sitio más estable es un *top*, *bridge* o *hollow* respectivamente.

Cargas de Voronoi en los sitios más estables de CO <sub>2</sub> (u.a.)					
	Átomo	Me (111)	Me <sub>19</sub>	Me <sub>38</sub>	Me <sub>55</sub>
<b>Cu</b>	C	0.29	0.31	0.49	0.49
	O	-0.3	-0.38	-0.32	-0.33
	O	-0.12	-0.47	-0.31	-0.34
	Cu	-0.12	0.19	0.04	0.1
	Cu	0.14	0.18	0.07	
	Cu	0.13	0.08	0.04	
<b>Ag</b>	C	0.3	0.5	0.5	0.48
	O	-0.26	-0.36	-0.31	-0.33
	O	-0.22	-0.37	-0.32	-0.34
	Ag	0.15	0.1	0.08	0.1
	Ag		0.13	0.06	0.1
	Ag				0.1
<b>Au</b>	C	0.22	0.48	0.51	0.51
	O	-0.28	-0.36	-0.31	-0.31
	O	-0.24	-0.36	-0.31	-0.32
	Au	0.13	0.12	0.06	0.16
	Au	0.26	0.06		

**Tabla 5.12:** Diferencia de cargas Voronoi en los átomos del dióxido de carbono y del metal que interactúa.

#### 4.4 REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE CO SOBRE SUPERFICIES EXTENDIDAS Y NANOPARTÍCULAS DE AU, AG Y CU

Se calcularon las energías de reacción de oxidación de CO ( $E_{\text{reacc}}$ ) sobre las superficies (111) de los tres metales y los resultados obtenidos son reunidos en la Tabla 4.22. Sólo fueron reportados los pares de sitios más favorables del CO y O en la co-adsorción.

En los casos evaluados, las energías de reacción siempre son exotérmicas. Puede observarse que la reactividad en las superficies (111) siguen el orden Au > Ag > Cu.

$E_{\text{reacc}}$ sobre Me(111)			
	COt /CO <sub>2</sub> t	COb /CO <sub>2</sub> b	COh /CO <sub>2</sub> h
	Oh	Oh	Ob
<b>Cu</b>	<b>-0.57</b>	---	---
<b>Ag</b>	-2.26	<b>-2.66</b>	---
<b>Au</b>	-2.53	---	<b>-2.86</b>

**Tabla 4.22:** Energías de reacción (eV) de CO+O → CO<sub>2</sub>/Me(111). Los valores resaltados son los más favorables.

El orden de reactividad es inverso al correspondiente a las co-adsorciones, es decir, cuanto más estable es la co-adsorción menos reactiva es la superficie a la formación de CO<sub>2</sub>.

También se calcularon las energías de reacción de oxidación de CO ( $E_{\text{reacc}}$ ) sobre las tres nanopartículas: Me<sub>19</sub>, Me<sub>38</sub> y Me<sub>55</sub>. Los resultados se muestran en las Tablas 4.23-4.25. Sólo fueron considerados los pares de sitios más favorables en la co-adsorción de CO y O sobre cada sustrato. Con el objeto de facilitar la comparación de reactividades en las diferentes nanopartículas, se conformó la Tabla 4.25 con los valores más estables sobre cada sustrato.

$E_{\text{reac}}$ sobre $\text{Me}_{19}$							
	$\text{COt} / \text{CO}_2\text{t}$		$\text{COb} / \text{CO}_2\text{b}$			$\text{COh} / \text{CO}_2\text{h}$	
	Ob	Oh	Ot	Ob	Oh	Ot	Ob
<b>Cu</b>	---	-0.37	---	---	-0.53	<b>-1.57</b>	---
<b>Ag</b>	-2.36	-2.11	---	---	---	---	<b>-2.99</b>
<b>Au</b>	-2.05	-1.61	<b>-2.70</b>	-2.34	-1.50	---	---

**Tabla 4.23:** Energías de reacción (eV) de  $\text{CO}+\text{O} \rightarrow \text{CO}_2/\text{Me}_{19}$ . Los valores resaltados son los más estables.

$E_{\text{reac}}$ sobre $\text{Me}_{38}$									
	$\text{COt}$			$\text{COb}$			$\text{COh}$		
	Ot	Ob	Oh	Ot	Ob	Oh	Ot	Ob	Oh
<b>Cu</b>	---	---	<b>-0.61</b>	-0.36	-0.41	-0.35	---	---	-0.45
<b>Ag</b>	---	---	---	---	-2.06	-1.83	-3.44	-3.38	<b>-3.50</b>
<b>Au</b>	<b>-2.90</b>	-2.18	-1.93	---	---	---	---	---	---

**Tabla 4.24:** Energías de reacción (eV) de  $\text{CO}+\text{O} \rightarrow \text{CO}_2/\text{Me}_{38}$ . Los valores resaltados son los más estables.

$E_{\text{reac}} \text{CO}+\text{O} \rightarrow \text{CO}_2$				
	$\text{CO}+\text{O} / \text{Me}(111)$	$\text{CO}+\text{O} / \text{Me}_{19}$	$\text{CO}+\text{O} / \text{Me}_{38}$	$\text{CO}+\text{O} / \text{Me}_{55}$
<b>Cu</b>	-0.57 (t+h-t)	-1.57 (h+t-h)	-0.61 (t+h-t)	0.37 (b+h-b)
<b>Ag</b>	-2.66 (b+h-b)	-2.99 (h+t-h)	-3.50 (h+h-h)	-2,47 (h+h-h)
<b>Au</b>	-2.86 (h+b-h)	-2.70 (b+b-b)	-2.90 (t+t-t)	---

**Tabla 4.25:** Resumen de energías de reacción (eV) de  $\text{CO}+\text{O} \rightarrow \text{CO}_2/\text{Me}$ . Conformada con los valores más estables sobre cada sustrato.

En todos los casos evaluados sobre las nanopartículas de los tres metales las reacciones resultaron ser exotérmicas. Puede verse que la reactividad de las nanopartículas de 38 átomos sigue el orden  $Au > Ag > Cu$ , semejante a las correspondientes superficies (111). Sin embargo, en las nanopartículas  $Me_{19}$  se invierte el orden de los metales plata y oro, resultando la secuencia de mayor a menor reactividad:  $Ag > Au > Cu$ . Nuevamente se observa que los órdenes de reactividad son inversos a los hallados para las co-adsorciones, es decir que: cuanto más estable es la co-adsorción menor es la energía de reacción, y por ende, menos reactiva hacia la formación de  $CO_2$ .

Al analizar las energías de reacción obtenidas sobre las nanopartículas para esta reacción en particular, podemos inferir que existe un franco aumento de la reactividad respecto a las correspondientes superficies (111), dado también por la cantidad de sitios que resultan favorables en la co-adsorción sobre las nanopartículas.

#### 4.5 CAMINOS DE REACCIÓN PARA LA OXIDACIÓN DE CO SOBRE SUPERFICIES Y NANOPARTÍCULAS DE AU, AG Y CU.

En vista de los resultados obtenidos se prosiguió a realizar el cálculo de los estados de transición de la reacción de oxidación del monóxido de carbono sobre los sustratos previamente analizados. De todas las combinaciones donde ocurre favorablemente la oxidación solamente se eligieron los más estables y que fueran geoméricamente probables para estudiar los caminos de reacción. En la tabla 4.26 se

muestran las energías de activación obtenidas en la reacción  $\text{CO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2$  en la superficie (111) y en las nanopartículas  $\text{Me}_{19}$  y  $\text{Me}_{38}$ .

Los resultados muestran que el orden seguido por las barreras de activación, en las  $\text{Me}_{19}$  es  $\text{Au} > \text{Ag} > \text{Cu}$ , mientras que en las nanopartículas de 38 átomos, al igual que en las superficies extendidas, se invierten las reactividades de la plata y el cobre.

Barreras de activación de la reacción $\text{CO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2/\text{Me}$			
Metal	$\text{CO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2/\text{Me}(111)$	$\text{CO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2/\text{Me}_{19}$	$\text{CO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2/\text{Me}_{38}$
Cu	0.53	0.31	0.64
Ag	0.44	0.90	0.42
Au	(*)	1.11	(*)

**Tabla 4.26:** Energías de activación (eV) de la reacción de oxidación de  $\text{CO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2/\text{Me}$ . El asterisco entre paréntesis significa que no se halló un estado de transición en ese sustrato.

A partir de los datos reportados en la Tabla 4.26 podemos extraer que, en cobre la menor barrera de activación corresponde a la nanopartícula más pequeña. Observar que en  $\text{Cu}_{38}$  la barrera es un 50% mayor (0.64eV) que en  $\text{Cu}_{19}$  (0.31eV), pero similar o levemente superior a la encontrada en la superficie Cu (111).

Por el contrario, en  $\text{Ag}_{38}$  se halla una barrera casi un 50% menor (0.42eV) que en  $\text{Ag}_{19}$  y de un valor muy similar al hallado para la superficie extendida, la reacción de oxidación se ve favorecida respecto de la desorción de los reactivos. Esta energía de activación es semejante a la que tiene la reacción en  $\text{Cu}_{19}$ , donde la barrera es aún menor (0.31 eV) y por ende la oxidación será la opción elegida por el sistema, teniendo en cuenta también la elevada estabilidad de la co-adsorción de CO y O.

En Au<sub>19</sub> la barrera de activación es más grande (1.11 eV) y la oxidación podría competir con la desorción de los reactivos.

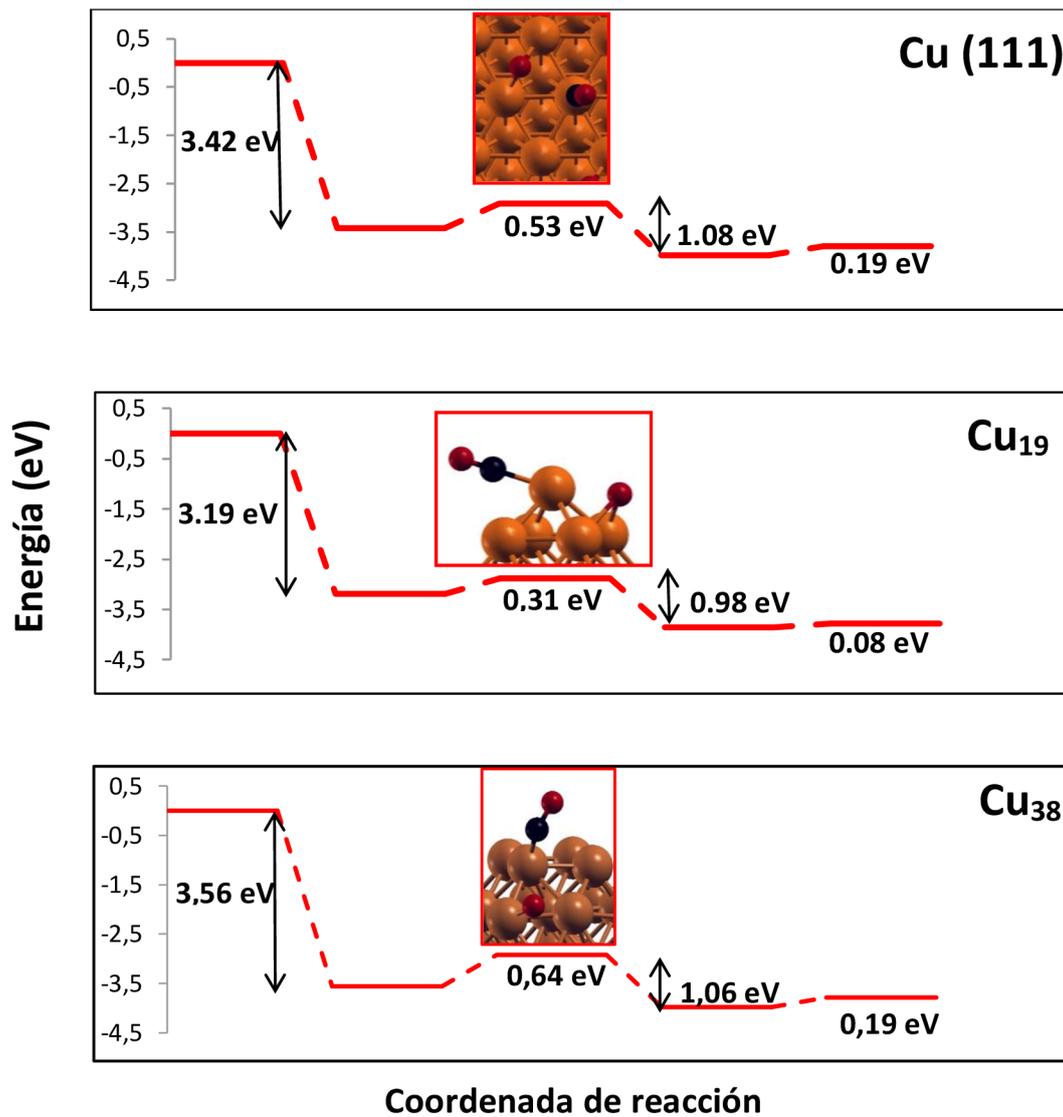
Los perfiles energéticos de los estados de transición sobre las superficies extendidas (111), nanopartículas Me<sub>19</sub> y las nanopartículas Me<sub>38</sub>, se muestran en las figuras 4.14, 4.15 y 4.16 para Cu, Ag y Au, respectivamente. El cero de energía (inicial) corresponde a la energía de CO + ½ O<sub>2</sub> (ambas especies libres) + sustrato. Luego se grafica el paso hacia la co-adsorción CO+O/sustrato. Seguidamente se encuentra la barrera de la reacción de oxidación y el respectivo estado de transición (TS); luego la energía final que corresponde a CO<sub>2</sub>/sustrato. Por último, la energía correspondiente a CO<sub>2</sub> libre + sustrato.

Los tres perfiles diseñados para cobre, superficie (111) y nanopartículas de 19 y 38 átomos indican que este metal es excelente para que se lleve a cabo esta reacción (ver Figura 4.14). En primer lugar se puede ver la gran estabilidad de las especies CO y O co-adsorbidas con respecto a las mismas libres, con energías de co-adsorción menores a -3 eV. Luego, las barreras de energía para que se produzca la reacción de oxidación son todas relativamente pequeñas (<0.7eV). Como ya se mencionó, el sustrato más reactivo para esta reacción es Cu<sub>19</sub>. Por último, la pequeña cantidad de energía requerida para la desorción de la especie gaseosa CO<sub>2</sub>. También en este último caso es más efectiva la nanopartícula pequeña, Cu<sub>19</sub>.

Los sustratos de Ag también parecen adecuados para la reacción de oxidación (ver Figura 4.15), ya que nuevamente encontramos estabilidad de las especies CO y O co-adsorbidas con respecto a las mismas libres, aunque con este metal las energías de co-adsorción son menores que con Cu. Las barreras para la oxidación también son bajas,

aunque como ya se mencionó anteriormente, el sustrato menos reactivo en este caso es la nanopartícula Ag<sub>19</sub>. También en este metal se requiere superar una baja barrera de energía para lograr la desorción de la especie gaseosa CO<sub>2</sub>.

Por último, la nanopartícula de oro Au<sub>19</sub> analizada muestra también gran estabilidad de las especies CO y O co-adsorbidas con respecto a las mismas libres (ver Figura 4.16). La barrera de energía encontrada para la reacción de oxidación es un poco mayor que las anteriores analizadas (~1 eV) pero aun así, está más favorecido el desarrollo de la reacción que la desorción hacia las especies CO y O<sub>2</sub> gaseosas, Por último, la barrera de energía para lograr la desorción de la especie libre CO<sub>2</sub> también es muy pequeña y es altamente probable que ésta ocurra.



**Figura 4.14:** Perfil de energías en la reacción de oxidación de CO sobre la superficie Cu(111) y nanopartículas Cu<sub>19</sub> y Cu<sub>38</sub>.

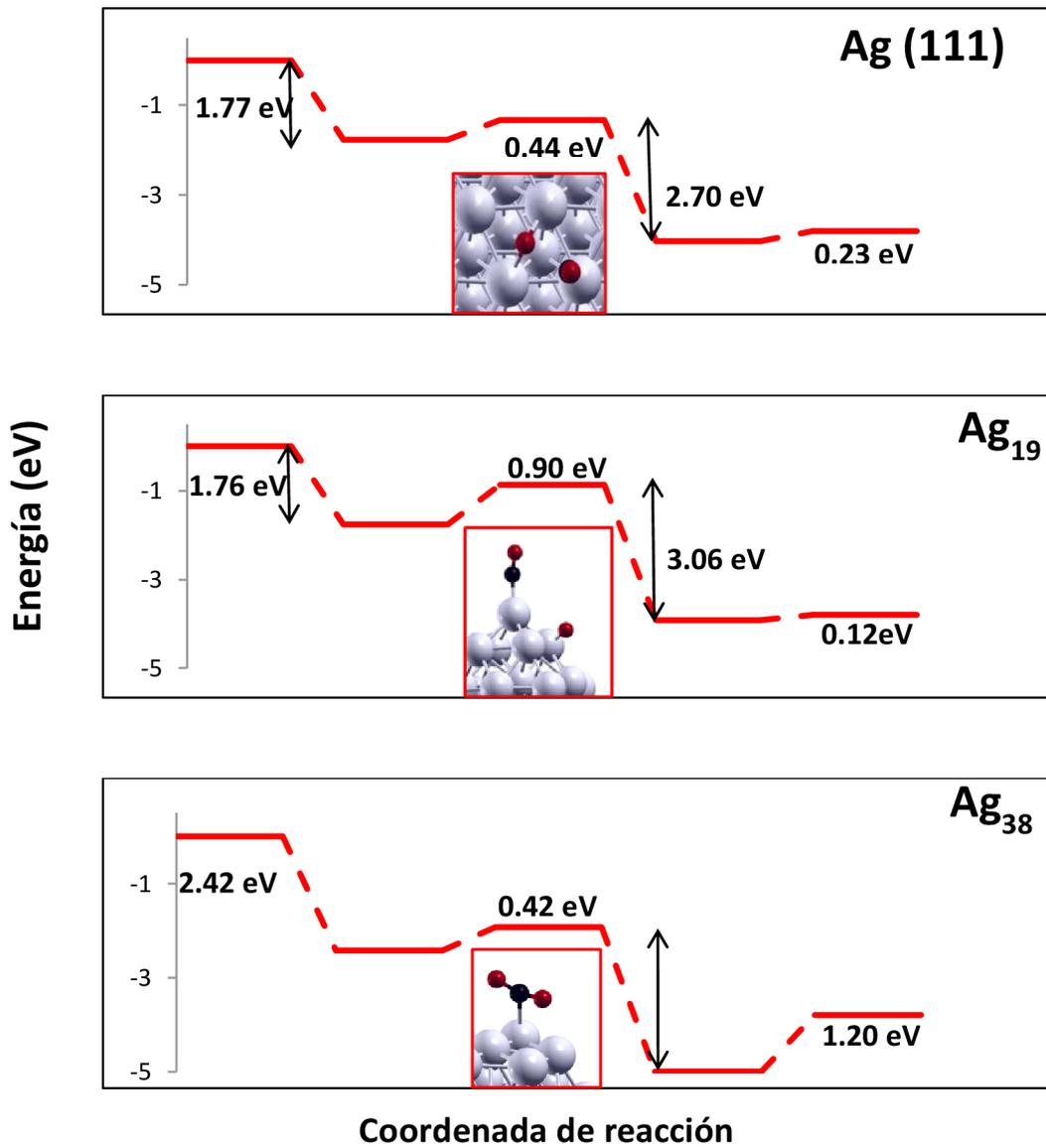
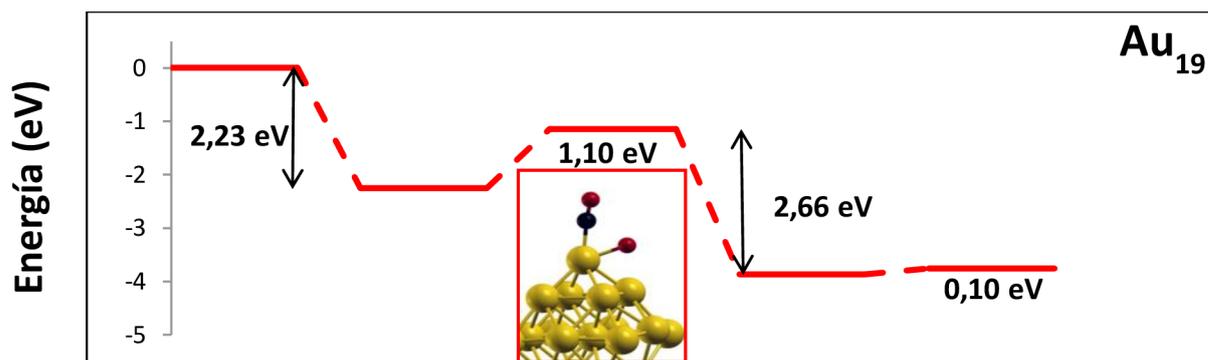


Figura 4.15: perfil de energías en la reacción de oxidación de CO sobre la superficie Ag(111) y nanopartículas Ag<sub>19</sub> y Ag<sub>38</sub>.



Coordenada de reacción

Figura 4.16: perfil de energías en la reacción de oxidación de CO sobre la nanopartícula Au<sub>19</sub>.

# Capítulo 5: ESTUDIO DE LA PRIMERA DES-HIDROGENACIÓN DE NH<sub>3</sub> SOBRE SUSTRATOS BASADOS EN HIERRO METÁLICO<sup>2</sup>

---

## 5.1 SUSTRATOS DE FE

Se han estudiado las superficies de Fe (111) y la superficie Fe (111) con un adatom, y las diferentes nanopartículas enumeradas en el capítulo 3. Como cálculo preliminar se realizó la optimización de del parámetro de red del “*bulk*” y se obtuvo un valor de 2,81 Å.

Debido a la estructura cubica centrada en el cuerpo (*bcc*) que posee el Fe, la superficie de Fe (111) es una superficie lisa, muy abierta que permite a los átomos que se adsorban sobre ella la posibilidad de incorporarse a la superficie.

---

<sup>2</sup>Con los resultados presentados en este capítulo se ha realizado una publicación en una revista internacional y se ha aportado a varios congresos. Ver anexo de publicaciones.

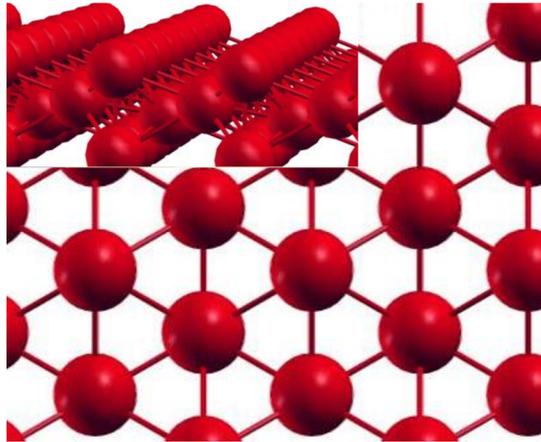


Figura 5.1: Vista superior y perfil de la superficie Fe (111)

En la adsorción del adatom de Fe sobre de la superficie Fe (111) se estudiaron todas las posiciones posibles, entre ellas, sitios *top*, *bridge* y dos *hollow* diferentes, *hcp* o *fcc* (ver diferencia en el capítulo 3). El sitio más favorable es *hollow hcp*, que corresponde a ubicarse encima del átomo de hierro de la segunda capa de la superficie (figura 5.2). Recientemente éste sitio fue reportado como el más estable para un adatom de Fe en la superficie de Fe (111)<sup>113</sup>. La distancia a la cual se adsorbe es de 2,49 Å a los 3 átomos de Fe superficiales, que resultó ser levemente inferior a la promedio Fe–Fe en la superficie de Fe (111).

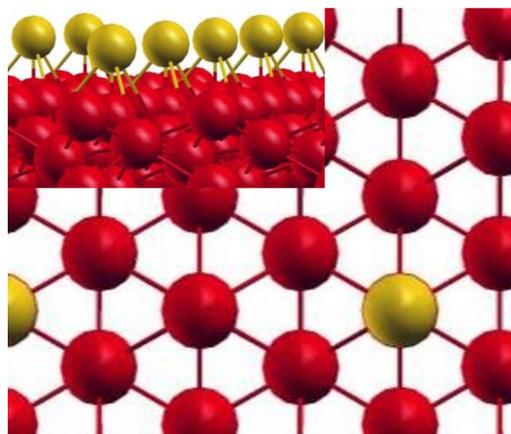


Figura 5.2: Vista superior y perfil de la superficie Fe (111)+adatom

Una característica interesante de las nanopartículas es que cada una expone varias caras diferentes de la red cristalina; entre las más frecuentes se encuentran la (100) y la (111) del arreglo *fcc* (Figura 3.7). En la nanopartícula de Fe<sub>16</sub> no es apreciable ninguna cara, pero en Fe<sub>22</sub> ya comienzan a aparecer cuatro planos *fcc* (111) que están conectados por los vértices con dos planos *fcc* (100). La nanopartícula de Fe<sub>32</sub> es similar a la de 22 átomos pero con superficies más extendidas, mientras que la de 59 átomos es comparable a las anteriores en su superficie y es la única que presenta un átomo central.

Al incrementar el tamaño de la nanopartícula, se presentan caras de mayor extensión, pero manteniendo las disposiciones (111) y (100). Esto ocurre tanto en la nanopartícula de Fe<sub>80</sub> como en la de 190 átomos. En la de Fe<sub>113</sub>, se observa un facetado mayor que aporta un menor grado de coordinación a los átomos de la superficie.

Considerando la naturaleza magnética intrínseca del hierro, se estudió la magnetización en ambas superficies (111) y en todas las nanopartículas. Los momentos magnéticos obtenidos se muestran en la Tabla 5.1.

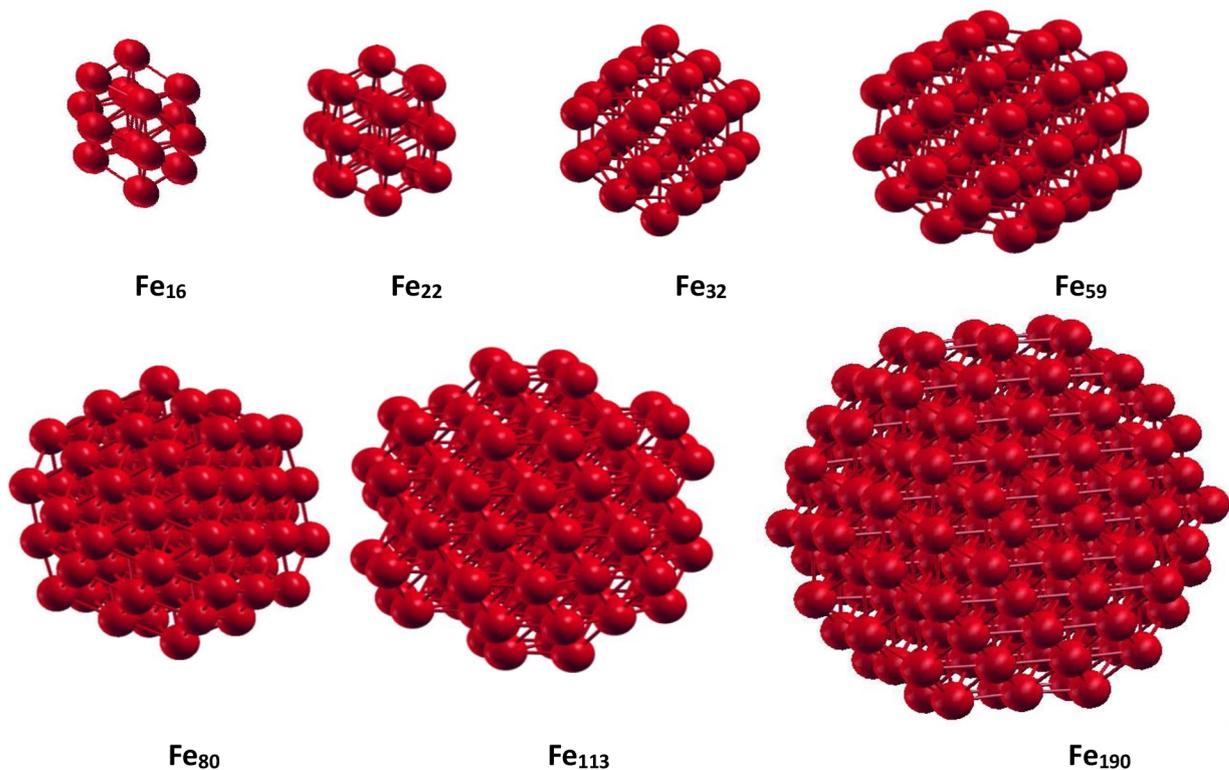


Figura 5.3: Secuencia de nanopartículas de Fe

<b>Momentos magnéticos (<math>\mu\text{B}/\text{átomo}</math>)</b>			
<b>Sustratos</b>	<b>Sustratos limpios</b>	<b>NH<sub>3</sub></b>	<b>NH<sub>2</sub> + H</b>
Fe <sub>16</sub>	2.29 – 3.08	2.27 – 3.13	2.41 – 3.20
Fe <sub>22</sub>	2.30 – 2.83	2.27 – 2.90	2.29 – 2.89
Fe <sub>32</sub>	1.93 – 2.91	1.95 – 2.92	1.92 – 2.95
Fe <sub>59</sub>	1.55 – 2.78	1.56 – 2.81	1.58 – 2.81
Fe <sub>80</sub>	2.13 – 2.89	2.14 – 2.90	2.12 – 2.90
Fe <sub>113</sub>	2.16 – 2.97	2.15 – 2.94	1.72 – 2.92
Fe <sub>190</sub>	1.89 – 2.84	1.88 – 2.85	1.89 – 2.83
Fe(111)	2.47-2.91	2.44 – 2.91	2.3 – 2.91
Fe(111) + adatom*	2.46 – 2.95 (2.87)	2.28 – 2.91 (-2.53)	2.48 – 2.94 (2.63)

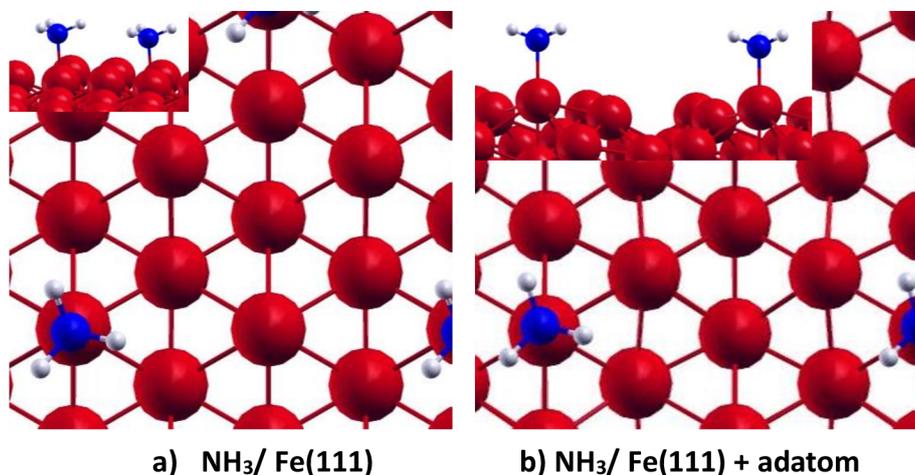
Tabla 5.1: Momentos magnéticos de los sustratos limpios y con los diferentes adsorbatos.

En la superficie Fe (111) la mayor magnetización se presenta en los átomos de la superficie y va disminuyendo hacia el interior; cuando se agrega un átomo en la superficie, éste toma valores de magnetización similares a los de la superficie y se mantiene una distribución similar a la observada en la superficie Fe (111). A pesar de la vasta cantidad de publicaciones que estudian las superficies de hierro, solo algunas de ellas reportan valores del momento magnético de la superficie Fe (111). Se reportaron valores que oscilan entre 2.62 y 2.81  $\mu\text{B}/\text{átomo}$  para los átomos superficiales<sup>114</sup>, y son consistentes con los hallados en esta tesis.

La magnetización en las nanopartículas crece del interior hacia las capas exteriores, excepto en  $\text{Fe}_{32}$ , que la mayor magnetización aparece en la capa subsuperficial. La mayor magnetización aparece en el átomo más alejado del centro de la nanopartícula  $\text{Fe}_{16}$ ; por otro lado, la menor magnetización se obtiene en el átomo central de  $\text{Fe}_{59}$ , que es la característica distintiva de la misma. Algunos trabajos teóricos confirman que el momento magnético de las nanopartículas se ve influenciado por su forma y tamaño, con valores entre 1.96 y 3.38  $\mu\text{B}/\text{átomo}$ <sup>115, 116</sup>. En buen acuerdo con los resultados obtenidos en esta tesis, hallaron que el clúster más pequeño (de 13 átomos de hierro) tiene el valor de magnetización más grande, mientras que los clústeres de mayor tamaño (entre 53 y 57 átomos) presentan valores entre 1.96 y 2.72  $\mu\text{B}/\text{átomo}$ .

## 5.2 ADSORCIÓN DE $\text{NH}_3$ SOBRE SUPERFICIES Y NANOPARTÍCULAS.

Diferentes sitios de adsorción para el amoníaco fueron analizados en Fe (111) y en Fe (111) + adatom y en todas las nanopartículas. Sin importar el sustrato el amoníaco siempre se adsorbe en sitio top. (Figura 5.4a y b)



**Figura 5.4a:** Vista superior y perfil de las superficies Fe (111) con el amoníaco adsorbido en posición top.

La adsorción de amoníaco sobre la superficie de Fe (111), se produce a través del nitrógeno, que es quien se une a un átomo de hierro de la superficie mediante el orbital molecular  $sp^3$  formado por la hibridación del nitrógeno y los tres hidrógenos. Sobre la superficie Fe (111) + adatom ocurre lo mismo que en la superficie limpia. Estos resultados están de acuerdo con los hallados por diferentes autores en diferentes sustratos<sup>117, 118</sup>. Es interesante notar que en ambas superficies el amoníaco se adsorbe en sitios de baja coordinación, como el adatom y se repite esta singularidad en todas las nanopartículas (se adsorbe en esquinas), excepto en la de 190 átomos que si bien se adsorbe en un sitio de baja coordinación, no es una esquina sino sobre una de las caras (111) de la nanopartícula. Ver Figura 5.4

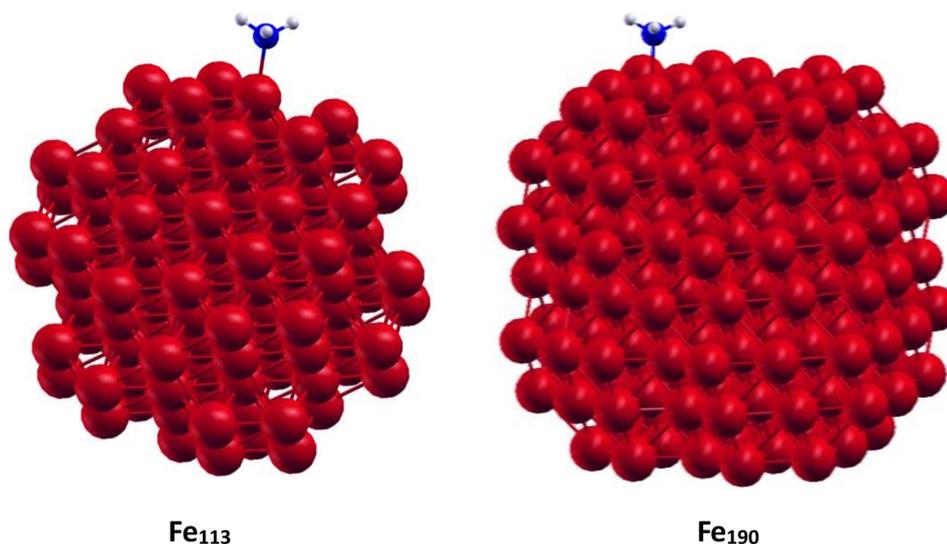


Figura 5.4: Amoníaco adsorbido sobre nanopartículas de Fe<sub>113</sub> y Fe<sub>190</sub>.

Las distancias N –Fe es menor en la superficie que en las nanopartículas, y los ángulos N-H-N se ven levemente distorsionados en todos los sustratos, respecto del valor de la molécula de NH<sub>3</sub> en fase gaseosa (106.4°) (Ver Tabla 5.2). Mediante cálculos DFT Huang et al<sup>117</sup> hallaron para NH<sub>3</sub> adsorbido sobre Ir (100) a 0.25 ML un ángulo de 110,4°.

Energías de adsorción de NH <sub>3</sub> sobre Fe			
Sustrato	E <sub>ads</sub> (eV)	d(N-Fe) (Å)	∠H-N-H (°)
Fe <sub>16</sub>	-0.96	2.13	107.3
Fe <sub>22</sub>	-1.04	2.10	108.0
Fe <sub>32</sub>	-0.98	2.09	107.6
Fe <sub>59</sub>	-1.01	2.10	108.0
Fe <sub>80</sub>	-1.09	2.09	107.8
Fe <sub>113</sub>	-1.37	2.10	107.5
Fe <sub>190</sub>	-1.59	2.14	107.1
Fe(111)	-1.13	2.07	109.3
Fe(111) + adatom	-1.10	2.10	108.1

Tabla 5.2: Energías, distancias y ángulos de adsorción de NH<sub>3</sub> en los diferentes sustratos de Fe.

Si comparamos la energía de adsorción para la interacción entre el amoníaco y los diferentes sustratos podemos ver que sobre la superficie Fe (111) y Fe (111) + adatom las energías de adsorción son similares, probablemente se deba a que la adsorción ocurre sobre átomos superficiales con la misma coordinación. Los valores calculados en esta tesis (aprox - 1.11 eV) son ligeramente superiores a los reportados por Satoh, Fujimoto y Kobayasi<sup>119</sup> (- 0.94 eV) y Lin et al<sup>120</sup> aprox - 0.7 eV). Se pueden establecer al menos dos razones para justificar estas diferencias: ambos autores usaron un enfoque teórico diferente y no han considerado las fuerzas de dispersión en sus resultados. Recientemente fue publicado por Lejaeghere<sup>121</sup> et al entre otros que el uso de diferentes códigos inevitablemente causará diferencias en los resultados finales reportados. Como fue mencionado por Schmidt *et al*<sup>122</sup>., la influencia de las fuerzas dispersivas ha sido fundamental en la comprensión de los diferentes tipos de interacciones en las superficies.

Los cálculos realizados de forma teórica indican que la energía de adsorción aumenta con el tamaño de la nanopartícula. Para Fe<sub>80</sub> la energía de adsorción es similar a la de las superficies Fe (111) y Fe (111) + adatom. En las nanopartículas más grandes las energías de adsorción son incluso mayores. A pesar de que existen algunas oscilaciones entre los valores de la energía de adsorción entre las nanopartículas de 32 y 80 átomos hay una tendencia clara indicando una mayor estabilidad del amoníaco al adsorberse sobre las partículas de mayor tamaño.

La adsorción de NH<sub>3</sub> sobre las nanopartículas ha sido poco estudiada desde un punto de vista teórico. El estudio de la adsorción del amoníaco sobre pequeños clústeres de Fe<sub>n</sub> (n=1-4 átomos) indicó que el sitio top es el más estable con energías de adsorción

que aumentan con el número de átomos de Fe que forma el cluster, desde -0.90 a -1.35 eV sobre Fe a Fe<sub>4</sub>, respectivamente.

Por otro lado, Lanzani y Laasonen<sup>20</sup> han publicado una energía de adsorción de amoníaco en un sitio top de una nanopartícula de Fe<sub>55</sub> de -0.37 eV. Si bien el sustrato analizado en esta tesis no es exactamente el mismo, no debería esperarse tanta diferencia entre las energías de adsorción del amoníaco entre las nanopartículas de Fe<sub>55</sub> y Fe<sub>59</sub>. Atribuimos la diferencia al uso de distintos enfoques teóricos y a la inclusión de las fuerzas dispersivas.

Al evaluar la magnetización de los átomos de hierro luego de la adsorción de NH<sub>3</sub>, se observa que no hay cambios significativos en comparación con los obtenidos en los sustratos limpios; la única diferencia notable es el cambio del momento magnético del adatom de Fe (111) + adatom, que adquiere un valor de igual módulo y diferente signo (cambia su spin) (Tabla 5.1).

### 5.3 CO - ADSORCIÓN DE NH<sub>2</sub> + H SOBRE SUPERFICIES Y NANOPARTÍCULAS

El siguiente paso del estudio fue evaluar la co-adsorción de NH<sub>2</sub> y H en todos los sustratos considerados anteriormente, para que nos permita analizar los caminos de reacción para la primera des-hidrogenación del amoníaco.

En las dos superficies (con y sin adatom) los productos se adsorben en sitios que llamamos *pseudo-bridge* (Figura 5.5), pero sobre la superficie Fe (111) + adatom las distancias son más cortas que en Fe (111) (Tabla 5.3).

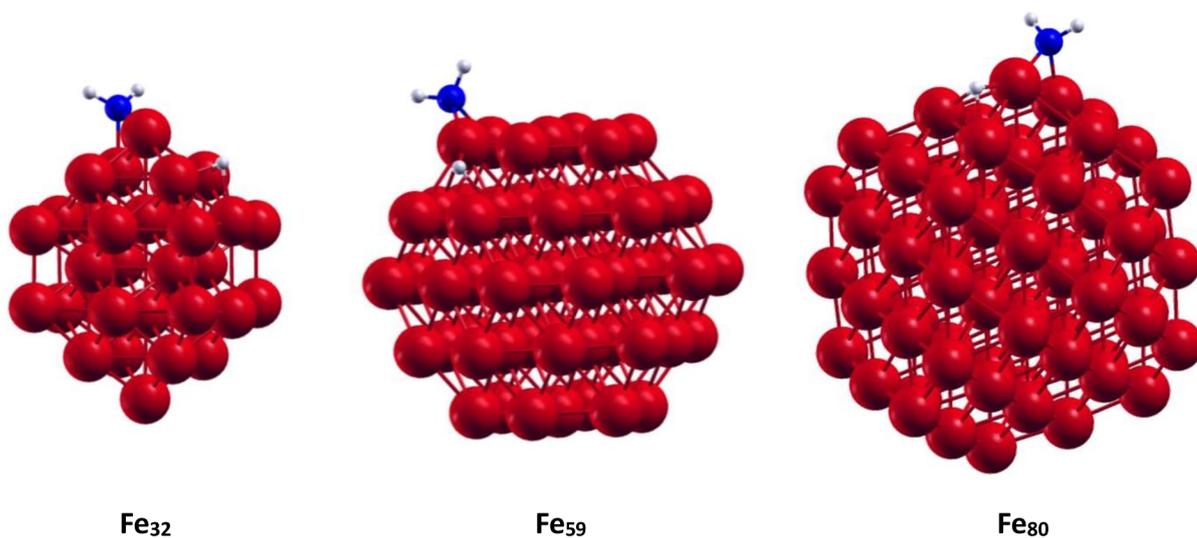
Energías de co-adsorción de NH <sub>2</sub> +H sobre los sustratos de Fe					
Sustrato	E <sub>co-ads</sub> (eV)	d(N-Fe) (Å)	d(N-H)(Å)	d(H-Fe)(Å)	∠H-N-H (°)

Fe <sub>16</sub>	-0.93	1.86	3.78	1.73	109.4
Fe <sub>22</sub>	-1.41	2.00	4.38	1.72	107.9
Fe <sub>32</sub>	-1.45	1.98	4.39	1.80	108.4
Fe <sub>59</sub>	-1.66	1.98	3.64	1.75	108.4
Fe <sub>80</sub>	-1.92	1.97	3.54	1.78	108.4
Fe <sub>113</sub>	-2.31	2.06	3.63	2.50	108.5
Fe <sub>190</sub>	-2.54	2.05	3.62	2.25	108.4
Fe(111)	-1.41	2.01	4.11	1.71	109.3
Fe(111) + adatom	-1.69	1.97	3.13	1.64	108.6

**Tabla 5.3:** Energías, distancias y ángulos de la co-adsorción de NH<sub>2</sub> + H en los diferentes sustratos de Fe.

En las nanopartículas los sitios más favorables para la co-adsorción de NH<sub>2</sub> y H son apenas diferentes a los de las superficies. En las nanopartículas más grandes los fragmentos de NH<sub>2</sub> y H se adsorben preferentemente en sitios *bridge* y *hollow*, respectivamente (Figura 5.6), mientras que en las nanopartículas más pequeñas ambos productos se adsorben sobre sitios de baja coordinación.

Sobre la nanopartícula de Fe<sub>16</sub>, NH<sub>2</sub> y H se adsorben preferentemente en *top* y *bridge*, mientras que en Fe<sub>22</sub> ambos eligen sitios *bridge*. Por otro lado, cuando se analiza los sitios más estables en Fe<sub>113</sub> se observa que el fragmento NH<sub>2</sub> se adsorbe en un sitio *pseudo-bridge* y el H en un sitio *bridge*, aunque más elongado que en los casos anteriores. Esta nanopartícula es muy facetada con un pobre desarrollo planar en sus superficies. En la nanopartícula de Fe<sub>190</sub> los fragmentos NH<sub>2</sub> y H se ubican en diferentes caras de la misma, el NH<sub>2</sub> se adsorbe sobre el sitio *bridge* de una cara (111) cercano a una arista; mientras que el H migra de esa cara hacia el borde ubicándose a una distancia de 3.62 Å del NH<sub>2</sub> en un sitio *pseudo bridge*.



**Figura 4.6:** Fragmentos NH<sub>2</sub> y H co-adsorbidos sobre nanopartículas de Fe<sub>32</sub>, Fe<sub>59</sub> y Fe<sub>80</sub>

Varios autores han reportado co-adsorciones de NH<sub>2</sub> + H sobre superficies de hierro, pero en la actualidad no existen análisis similares en nanopartículas. Nuestros resultados hallados sobre las superficies de Fe (111) y de Fe (111) + adatom y sobre nanopartículas, en general están de acuerdo con lo reportado por otros grupos.

Zhang y col.<sup>123</sup> reportaron la co-adsorción de NH<sub>2</sub> + H sobre pequeños clústeres (Fe<sub>n</sub>, n=1-4), pero las energías correspondientes fueron obtenidas teniendo en cuenta las especies aisladas H y NH<sub>2</sub>, por este motivo, no fue posible compararlas con las obtenidas en esta tesis.

El momento magnético de los átomos de hierro no presentan cambios significativos en los diferentes sustratos luego de la co-adsorción de los distintos fragmentos (Tabla 5.1). Los parámetros más relevantes y las energías de co-adsorción ( $E_{\text{co-ads}}$ ) están reunidos en la Tabla 5.3. Los enlaces N-Fe son más cortos en la adsorción sobre sitios *top*, mientras que los más largos aparecen para sitios *pseudo-bridge*, donde las distancias N-H están extremadamente estiradas. En general, los valores de energía

obtenidos muestran una co-adsorción más favorable en las nanopartículas que en las superficies; además, los valores van en aumento a medida que el tamaño de la nanopartícula se incrementa. Las energías de reacción ( $E_{\text{reac}}$ ) son exotérmicas, ya que en todos los casos la co-adsorción de  $\text{NH}_2$  y H es más estable que la adsorción del  $\text{NH}_3$ , y éstas se vuelven más exotérmicas a medida que crece el tamaño de la nanopartícula (Tabla 5.4). Esta misma tendencia fue observada sobre clusters de Fe. La energía de reacción de las nanopartículas  $\text{Fe}_{113}$  y  $\text{Fe}_{190}$  son similares, lo que puede indicar que las barreras de activación deberían decrecer al aumentar el tamaño de las nanopartículas a partir de este punto.

Energías de reacción $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}$	
Sustrato	$E_{\text{reac}}$ (eV)
$\text{Fe}_{16}$	0.03
$\text{Fe}_{22}$	-0.37
$\text{Fe}_{32}$	-0.47
$\text{Fe}_{59}$	-0.65
$\text{Fe}_{80}$	-0.83
$\text{Fe}_{113}$	-0.94
$\text{Fe}_{190}$	-0.95
Fe(111)	-0.29
Fe(111) + adatom	-0.59

**Tabla 5.4:** Energías de reacción de la des hidrogenación  $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}$  en los diferentes sustratos de Fe.

#### 5.4 CAMINOS DE REACCIÓN PARA LA PRIMERA DES – HIDROGENACIÓN DE AMONÍACO SOBRE SUPERFICIES Y NANOPARTÍCULAS

Basados en los resultados previos, evaluamos los caminos de reacción para la primera des-hidrogenación del amoníaco sobre los sustratos analizados anteriormente.

Tomando en cuenta que las energías de adsorción del amoníaco, las energías de co-adsorción de  $\text{NH}_2$  y H y que las energías de reacción de la des-hidrogenación se ven favorecidas con el incremento del tamaño de las nanopartículas, se decidió seleccionar sólo algunos casos para estudiar los caminos de reacción. Se eligió la superficie Fe(111) y tres nanopartículas que representan tamaños diferentes  $\text{Fe}_{22}$ ,  $\text{Fe}_{80}$  y  $\text{Fe}_{113}$ . Los perfiles energéticos de la des-hidrogenación de  $\text{NH}_3$  sobre los sustratos seleccionados se presentan en la Figura 5.7, donde se incluyen las correspondientes geometrías del estado de transición (ET). En la tabla 5.5 se reunieron los valores de las energías de activación ( $E_{\text{act}}$ ) y los parámetros geométricos más relevantes de los estados de transición para esta reacción sobre las nanopartículas de hierro y la superficie Fe (111).

<b>Energías de activación de la des hidrogenación <math>\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}</math></b>				
<b>Sustratos</b>	<b><math>E_{\text{act}}</math></b>	<b>d(N-Fe)</b>	<b>d(N-H)</b>	<b>d(H-Fe)</b>
Fe <sub>22</sub>	1.09	1.92	1.35	1.69
Fe <sub>80</sub>	1.05	1.86	2.69	1.66
Fe <sub>113</sub>	1.03	1.85	1.40	1.71
Fe(111)	1.05	1.89	1.60	1.60

**Tabla 4.5:** Energías de activación de la des hidrogenación  $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}$  en los diferentes sustratos de Fe.

El perfil energético de la des-hidrogenación del amoníaco sobre la superficie de Fe (111) muestra una energía de activación de 1.05 eV (Fig. 5.7a). Este valor es levemente inferior al hallado por Lin et al.<sup>120</sup>, de 1.23 eV sobre la misma superficie. La diferencia puede atribuirse a una interacción mayor entre el adsorbato y el sustrato al considerar las interacciones de van der Waals, provocando el descenso de la barrera de activación. En  $\text{Fe}_{22}$  la reacción ocurre luego de sobrepasar la barrera del estado de

transición de 1.09 eV (Fig. 5.7b), muy cercana a la obtenida para la superficie de Fe (111). En los otros dos caminos de reacción, sobre las nanopartículas de Fe<sub>80</sub> y Fe<sub>113</sub>, no existen diferencias significativas en los valores de las barreras de activación con respecto a las dos anteriores (Figs. 5.7c y 5.7d).

A pesar de que los valores de las barreras de activación son similares, las geometrías cambian (Tabla 5.5). Las distancias N-H se estiran desde un valor 1.35 Å hasta 2.69 Å. La distancia mayor se puede atribuir al gran cambio que ocurre desde la geometría inicial hasta final, y debido a que la posición del hidrógeno es cercana al estado final. Por lo tanto, desde un punto de vista geométrico, este ET puede ser considerado un estado de transición tardío (Postulado de Hammond—Leffler<sup>124 125</sup>). Sin embargo, en los otros casos los fragmentos de NH<sub>2</sub> no cambian significativamente sus posiciones respecto del sitio de adsorción del NH<sub>3</sub>, entonces estas geometrías de estado de transición se pueden asociar a estructuras tempranas, de acuerdo con el Postulado de Hammond—Leffler. Como tendencia general, estos resultados indican que la energía requerida para la primera des-hidrogenación del NH<sub>3</sub> está asociada a la ruptura del enlace N – H en lugar de la migración posterior de los productos de la reacción a los sitios finales. Las demás distancias reportadas no muestran diferencias significativas entre ellas.

Tomando en consideración los resultados obtenidos, uno puede concluir que la primera des-hidrogenación del amoníaco está fuertemente relacionada al sustrato (Fig. 5.7). En la superficie de Fe (111) comenzando en un estado inicial, la barrera de activación es levemente menor que la energía de adsorción del NH<sub>3</sub>, indicando que la desorción del amoníaco competirá directamente con la des-hidrogenación. Este mismo

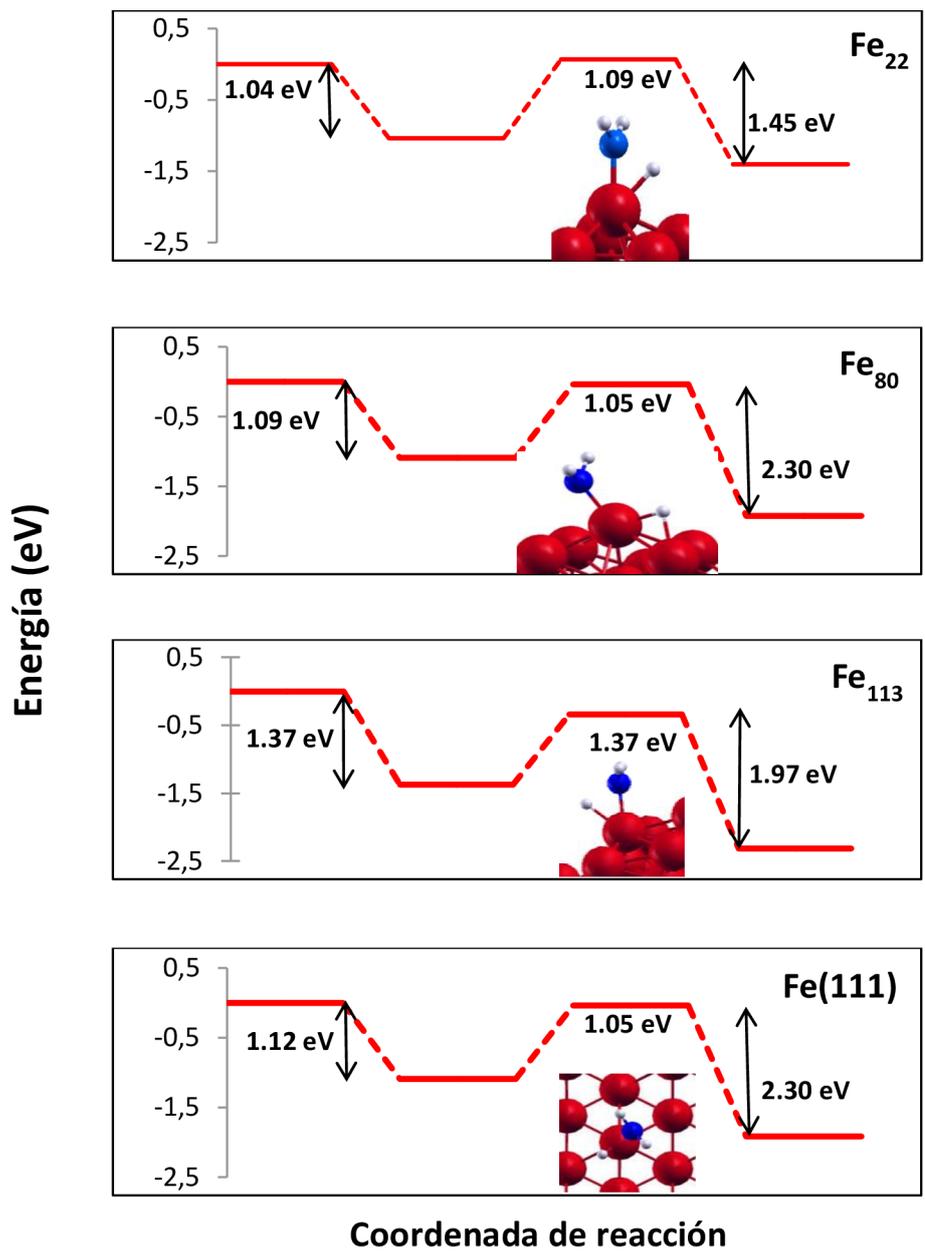
comportamiento se observó sobre las nanopartículas de Fe<sub>22</sub> y Fe<sub>80</sub>: las energías de activación y las energías de adsorción tienen valores similares. Finalmente, la barrera de activación sobre Fe<sub>113</sub> es menor que la energía de adsorción de NH<sub>3</sub>, por esta razón se ve favorecida la disociación sobre esta nanopartícula. Además la reacción inversa, síntesis de amoníaco, necesita la mayor energía de activación sobre esta nanopartícula (1.97 eV), al ser comparada con los otros sustratos evaluados.

La diferencia de reactividades entre las superficies y las nanopartículas se debe a las energías de adsorción del amoníaco y la co-adsorción de NH<sub>2</sub> y H. La disociación del amoníaco depende de la fuerza de la adsorción, ya que las barreras de activación tienen valores similares para la superficie de Fe (111) y para todas las nanopartículas consideradas.

A pesar que los sitios de adsorción son similares en las nanopartículas, la estabilidad de la adsorción de NH<sub>3</sub> se incrementa desde la nanopartícula de menor a la de mayor tamaño. Uno puede inferir que los valores de las energías de adsorción alcanzarían una meseta al continuar incrementando el tamaño de la nanopartículas. Tomando en cuenta que los sitios reactivos corresponden a esquinas y aristas en las nanopartículas estudiadas, y que el porcentaje de estos sitios decrece con el aumento del tamaño de la nanopartícula, entonces también se espera que la reactividad se revierta cuando la partícula alcance un tamaño lo suficientemente grande.

Resultados experimentales en la descomposición del amoníaco en diferentes nanopartículas metálicas muestran la mayor actividad entre los tamaños de 5 a 7 nanómetros. Aunque las nanopartículas propuestas en nuestros modelos son más

pequeñas, alrededor de 1.6 nm para Fe<sub>190</sub>, las tendencias generales son consistentes con las observaciones experimentales.



**Figura 5.7:** Perfiles energéticos de los estados de transición en las superficies de Fe (111), Fe<sub>22</sub>, Fe<sub>80</sub> y Fe<sub>113</sub>. Se presentan valores de adsorción, barrera de activación y co-adsorción de NH<sub>2</sub>+H respecto de amoníaco gaseoso

## 5.5 ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE LOS SUSTRATOS EN SU INTERACCIÓN CON EL NH<sub>3</sub>

La distribución de estados energéticos está representada por la densidad de estados (DOS), y dependiendo del sistema es posible calcularla para electrones, fotones y fonones. Puede ser expresada como función de la energía o del vector de onda **K**. En presencia de potenciales locales suelen aparecer variaciones en las DOS; estas variaciones locales a menudo representan distorsiones del sistema original y se conocen como LDOS o PDOS por sus denominaciones en inglés "*local density of states*" o "*projected density of states*".

El estudio de la densidad de estados aparece en numerosas áreas de la física y es útil para explicar numerosos fenómenos de origen cuántico. En este trabajo la naturaleza de la interacción entre el adsorbato y el sustrato fue analizada mediante un estudio electrónico detallado de cargas de Bader<sup>126</sup>, densidades de estados totales (DOS) y parciales (PDOS). Para entender la complejidad de una reacción resulta útil examinar la mezcla de los estados electrónicos entre las especies involucradas en dicha reacción.

En metales las funciones de onda electrónicas de los electrones de conducción se encuentran deslocalizadas en toda la partícula, entonces a los electrones se los puede describir como "partículas en una caja". Por lo tanto, las densidades de estado tendrán una dependencia con el tamaño de la caja que, en este caso, es representada por el tamaño de la nanopartículas<sup>97</sup>. Este fenómeno es una de las probables causas de la actividad catalítica en las nanopartículas formadas por metales de transición.

Los átomos tienen bien definidos los orbitales atómicos, pero dependiendo de la extensión del solapamiento en un sólido, estos pueden permanecer más o menos perturbados o combinarse para extender las estructuras de bandas<sup>97</sup>. Los orbitales internos, o de *core*, se encuentran confinados a un volumen relativamente pequeño (localizados), mientras que cada átomo contribuye con sus estados electrónicos a una banda, por lo que el ancho de la banda en una DOS será proporcional a la cantidad de átomos que estén contribuyendo a la misma.

Se estudiaron las densidades totales y parciales del *bulk* la capa superior de la superficie Fe (111) y la capa exterior de la nanopartícula Fe<sub>22</sub>, con y sin el adsorbato con el objetivo de analizar la interacción entre cada uno de los sustratos y el adsorbato. En un paso más adelante se focalizó el estudio en el átomo específico de Fe del sustrato que interacciona con el N del adsorbato.

A primera vista en una comparación entre la DOS del *bulk* de hierro, la superficie limpia de Fe (111) y las nanopartículas libres Fe<sub>22</sub> y Fe<sub>80</sub>, puede verse que la banda *d*, tanto en la superficie como en las nanopartículas se estrecha respecto de la del *bulk*. Este fenómeno coincide con lo observado por Blonski et al<sup>127</sup>. En el estudio de las propiedades electrónicas de las superficies de hierro con estructura bcc. El estrechamiento de la banda *d* se observa en todas las superficies estudiadas, incluyendo la Fe (111) donde la banda se extiende desde -4,5.0 eV hasta 5 eV, cuando en el *bulk* el comienzo de la banda ocurre en -6.0 eV y se extiende hasta 6 eV (ver Fig. 5.8). Algo similar sucede en la nanopartícula de Fe<sub>22</sub>, donde la banda se extiende de -5.5 eV hasta 4 eV. Este fenómeno de estrechamiento de la banda se asocia a la menor cantidad de

átomos que conforman tanto la superficie como la nanopartícula, lo que resulta en una menor cantidad de estados disponibles.

Teniendo en cuenta que la orientación en el espacio de los átomos de Fe en las nanopartículas no es regular, la interacción con el adsorbato puede darse con diferentes orbitales atómicos, es por ello que se consideró la necesidad de analizar todos los orbitales de valencia ya que la direccionalidad del enlace varía según el sistema estudiado.

En la superficie Fe (111), al comparar la PDOS de la banda  $s$  del átomo de Fe, con y sin amoníaco adsorbido, no se observa desplazamiento. Si se considera la banda  $p$  en sus tres posibles direcciones,  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ , las variaciones son muy pequeñas.

Las PDOS de la banda  $d$  del Fe en la superficie (111) muestran que la mayor variación ocurre en el orbital  $d_z^2$  del átomo de Fe con y sin la adsorción del amoníaco (ver Figura 5.9). Se observan estados desocupados que, luego de la adsorción de  $\text{NH}_3$  desaparecen, mientras que aparece un mayor número de estados por debajo del nivel de Fermi. Esto estaría indicando que el átomo de Fe recibe carga electrónica del  $\text{NH}_3$  al adsorberse. Como es de esperar el desbalance entre los estados “*up*” y “*down*” del Fe, que representa la magnetización del átomo, es más notable en los orbitales  $d$  del metal.

A partir del análisis de las PDOS de las nanopartículas  $\text{Fe}_{22}$  y  $\text{Fe}_{80}$  puede notarse que, cuando aumenta el tamaño de la nanopartícula hay más átomos que la componen y esto produce la hibridización de los estados electrónicos, entonces las bandas tienden a asemejarse a las de la superficie extendida (111). Exceptuando los orbitales  $d$  que no presentan alteraciones antes y después de la adsorción, en las restantes PDOS realizadas aparecen pequeños cambios. En particular, la nanopartícula de  $\text{Fe}_{22}$  muestra un

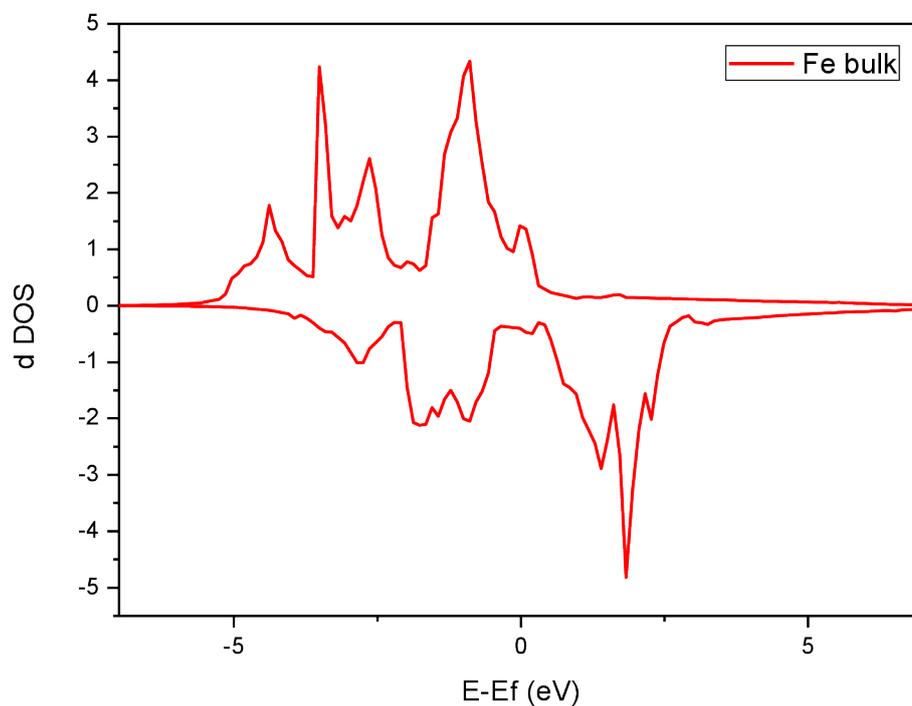
corrimiento hacia energías menores de los estados ocupados del orbital  $s$  cuando se adsorbe el  $\text{NH}_3$ , principalmente en el rango de energía desde  $\sim -7.5$  eV a  $-3.0$  eV (ver Figura 5.10). En la banda  $p$ , los cambios más importantes se observaron en el orbital de geometría  $p_z$ , donde niveles desocupados pasan a ocuparse y aparecen por debajo del nivel de Fermi (Fig. 5.11 - 5.16). En esta nanopartícula los estados más afectados por la adsorción del amoníaco corresponden a los orbitales  $s$  y  $p$ . Debido a su tamaño pequeño, la nanopartícula expone para la interacción orbitales diferentes que están asociados con su geometría.

De forma semejante a lo que ocurre en la nanopartícula  $\text{Fe}_{22}$ , en la  $\text{Fe}_{80}$  también se observa un corrimiento hacia energías menores de los estados ocupados del orbital  $s$  cuando se adsorbe el  $\text{NH}_3$ . De las bandas  $p$ , la de mayor cambio es nuevamente la  $p_z$ , ya que por geometría es la más accesible a la interacción con el adsorbato *on-top*. Se aprecia una disminución de los estados desocupados y un aumento de los ocupados, indicando que ese átomo de Fe recibe carga electrónica del átomo de N. (figuras 5.17 y 5.18)

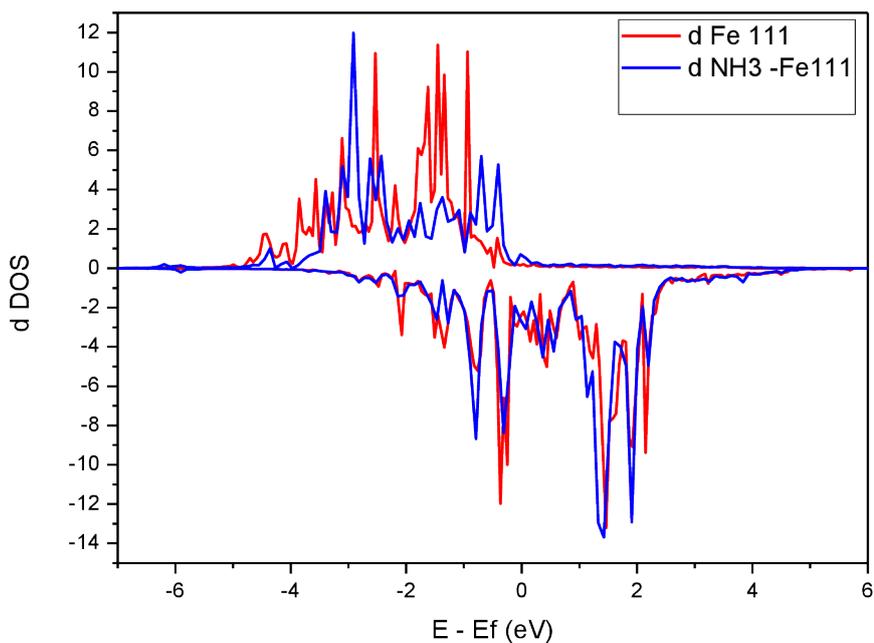
Como se observó en la nanopartícula de  $\text{Fe}_{22}$ , en este caso las bandas  $d$  prácticamente no muestran interacción con el adsorbato, ya que no se aprecian cambios significativos (Figura 5.19).

A partir del análisis de las PDOS es posible concluir que la geometría superficial en la cual se encuentra el átomo de Fe que interacciona con el amoníaco condiciona cuáles serán los orbitales que participarán en dicha interacción. Como fue mostrado previamente, para la superficie Fe (111) se trata de los orbitales  $dz^2$  y para las nanopartículas,  $\text{Fe}_{22}$  y  $\text{Fe}_{80}$ , los  $s$  y  $p$ .

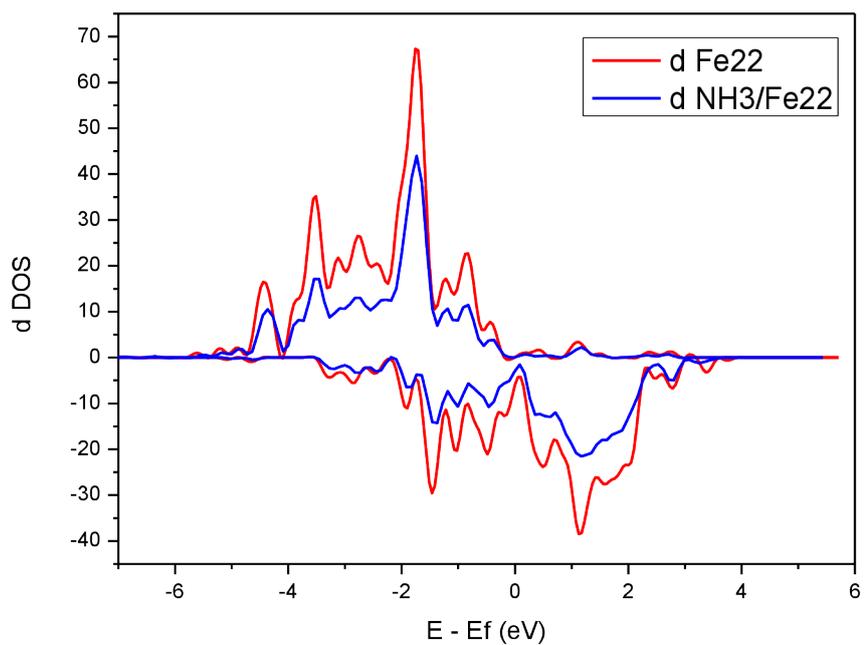
Lin en su trabajo “computational investigation on adsorption and dissociation of the NH<sub>3</sub> molecule on the Fe(111) surface”<sup>63</sup> ha reportado densidades parciales (PDOS) de la interacción de amoniaco con la superficie (111) de hierro. Entre las publicadas figuran el adsorbato y el sustrato antes de la interacción, la adsorción del amoniaco sobre sobre la superficie de hierro y la correspondiente a la primera deshidrogenación. En los dos últimos casos se observa una interacción fuerte en el rango de energías que va desde -5.0 eV a -10.0 eV entre los orbitales s del hidrogeno, p del nitrógeno, y d del hierro; donde se evidencian los rasgos característicos de una hibridación.



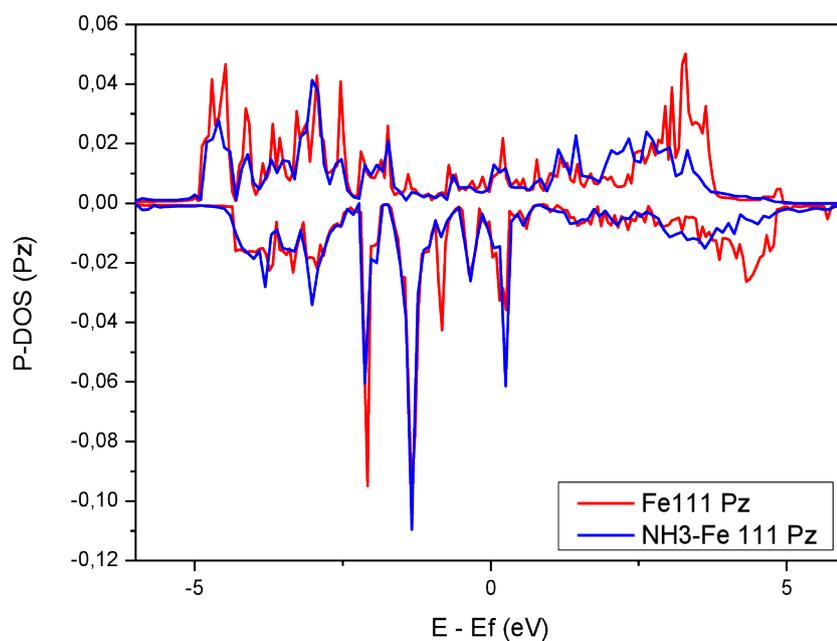
**Figura 5.8:** Densidad de estados de la banda d del *bulk* de Fe.



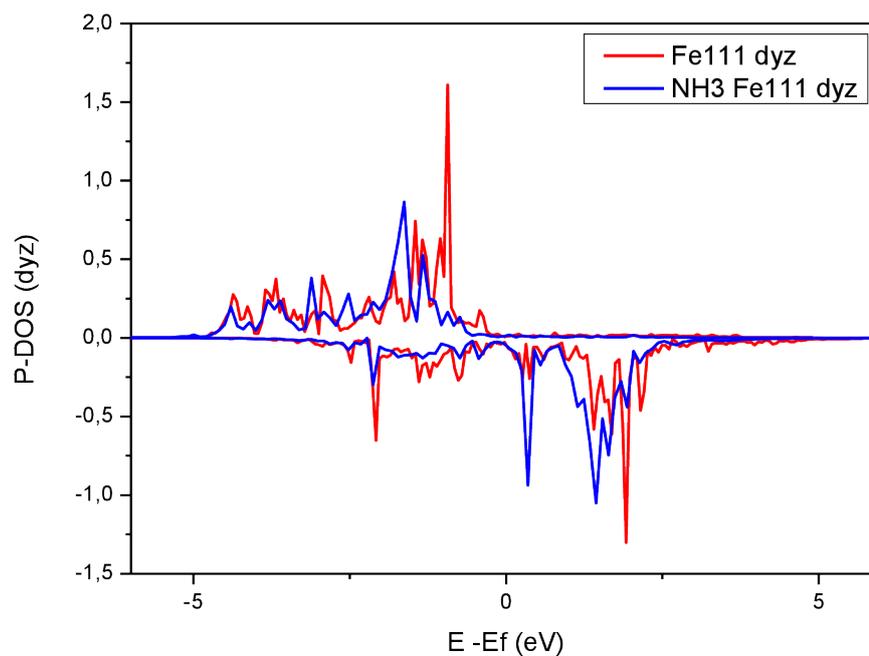
**Figura 5.9:** Densidad de estados de la banda d de la superficie extendida de Fe (111) (rojo) y de la misma superficie con el amoniaco adsorbido (azul).



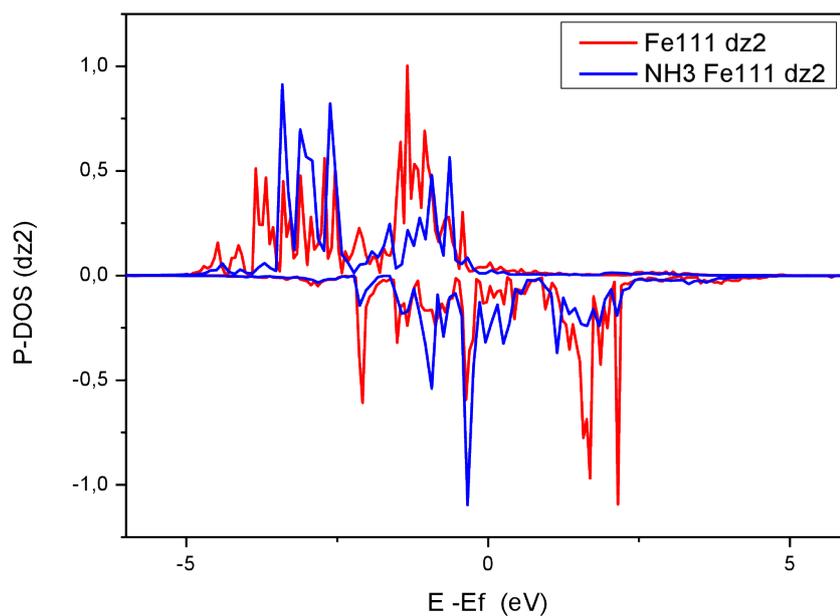
**Figura 5.10:** Densidad de estados de la banda d de Fe<sub>22</sub> (rojo) y de la misma nanopartícula con el amoniaco adsorbido (azul).



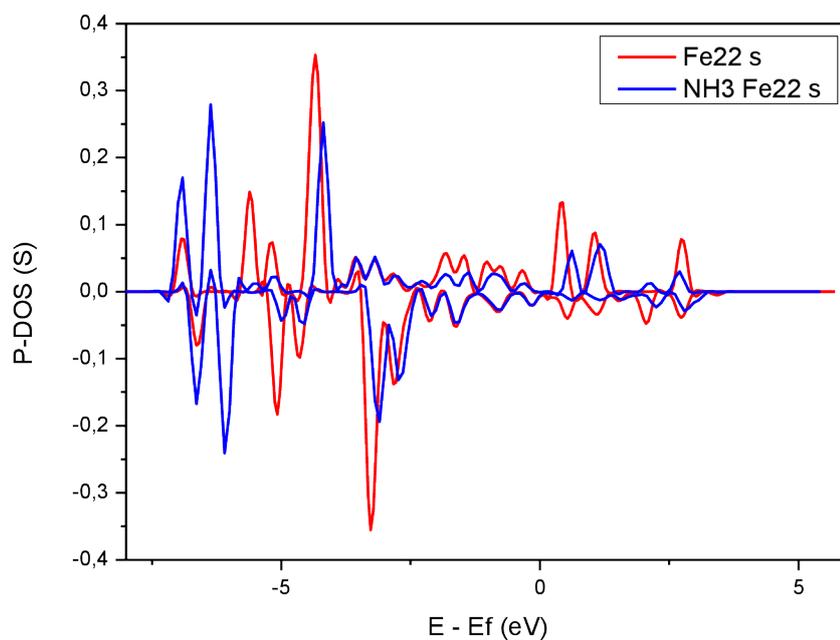
**Figura 5.11:** Densidad de estados de la banda  $p_z$  de la superficie extendida de Fe (111) (rojo) y de la misma superficie con el amoníaco adsorbido (azul).



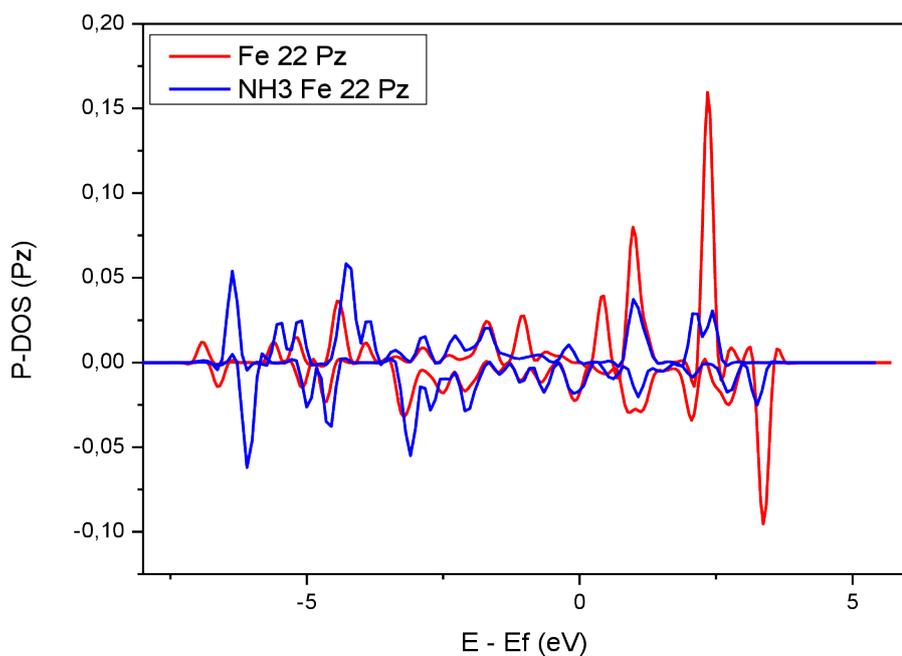
**Figura 5.12:** Densidad de estados de la banda  $dyz$  de la superficie extendida de Fe (111) (rojo) y de la misma superficie con el amoníaco adsorbido (azul).



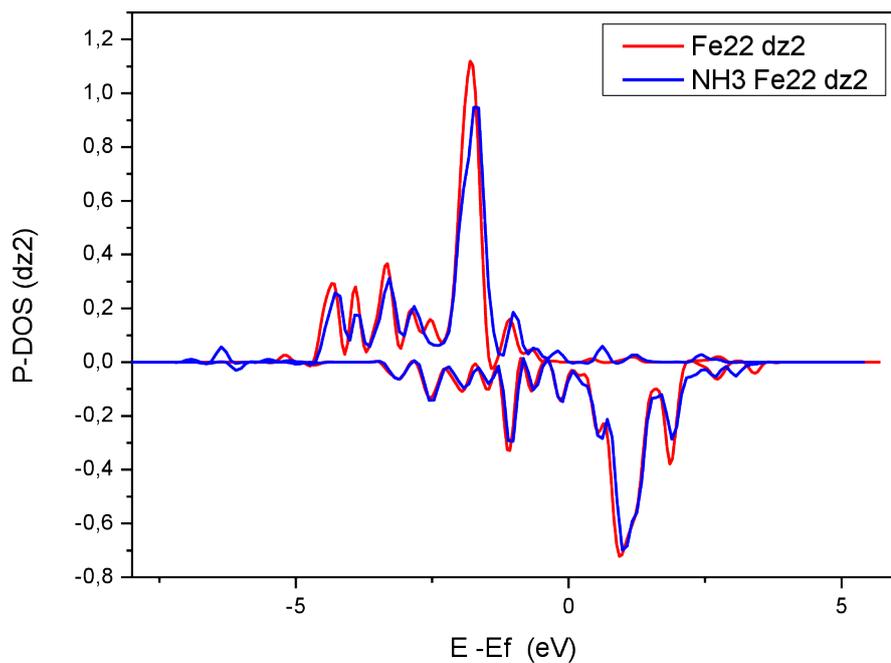
**Figura 5.13:** Densidad de estados de la banda  $dz^2$  de la superficie extendida de Fe (111) (rojo) y de la misma superficie con el amoníaco adsorbido (azul).



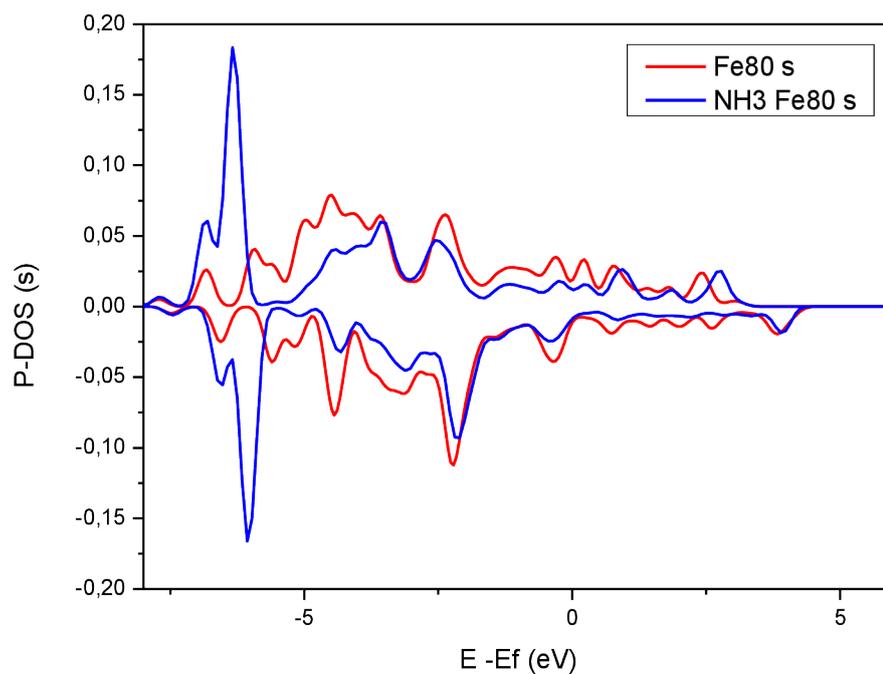
**Figura 5.14:** Densidad de estados de la banda  $s$  de  $Fe_{22}$  (rojo) y de la misma nanopartícula con el amoníaco adsorbido (azul).



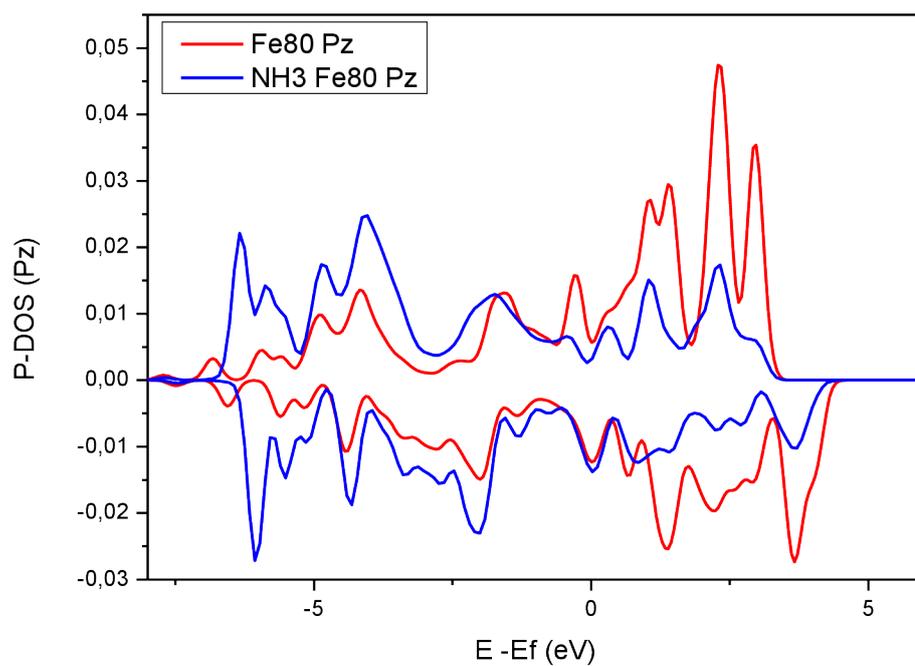
**Figura 5.15:** Densidad de estados de la banda pz de Fe22 (rojo) y de la misma nanopartícula con el amoníaco adsorbido (azul).



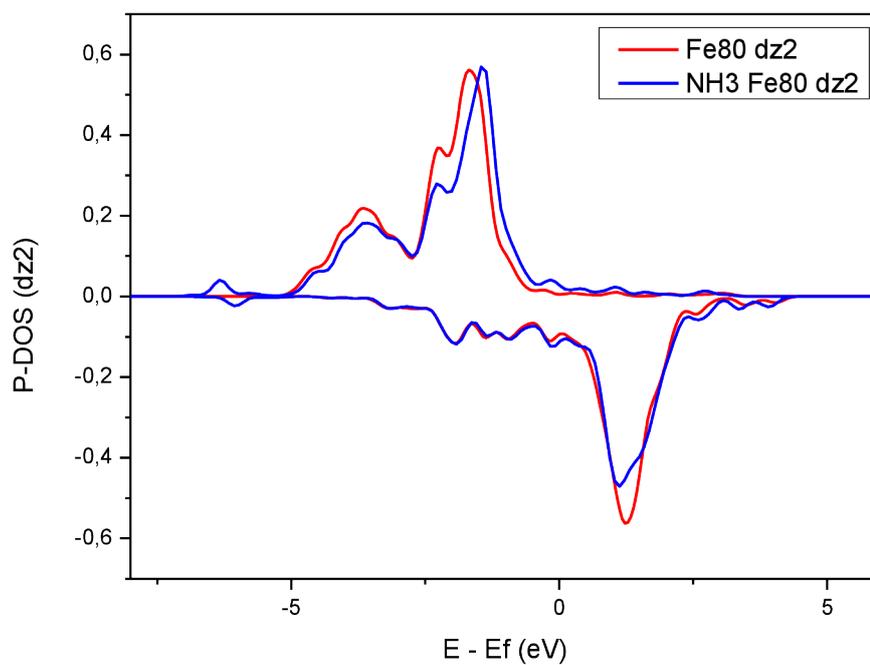
**Figura 5.16:** Densidad de estados de la banda  $dz^2$  de Fe<sub>22</sub> (rojo) y de la misma nanopartícula con el amoníaco adsorbido (azul).



**Figura 5.17:** Densidad de estados de la banda s de  $\text{Fe}_{80}$  (rojo) y de la misma nanopartícula con el amoníaco adsorbido (azul).



**Figura 5.18:** Densidad de estados de la banda pz de  $\text{Fe}_{80}$  (rojo) y de la misma nanopartícula con el amoníaco adsorbido (azul).



**Figura 5.19:** Densidad de estados de la banda  $dz^2$  de  $Fe_{80}$  (rojo) y de la misma nanopartícula con el amoníaco adsorbido (azul).

## Capítulo 6: CONCLUSIONES GENERALES

---

En esta tesis se evaluaron dos reacciones de gran interés catalítico sobre nanopartículas metálicas y se compararon los resultados con los obtenidos para las correspondientes superficies extendidas: la reacción de oxidación del monóxido de carbono y la reacción de des-hidrogenación de amoníaco.

Se estudiaron Nanopartículas metálicas de varios tamaños no soportadas y las correspondientes superficies extendidas (111). Se analizaron sus características morfológicas, estructura electrónica y propiedades magnéticas.

A partir de los estudios realizados, se debe destacar en primer lugar que los cálculos periódicos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), incluyendo términos de dispersión (DFT-D), son de gran importancia para la correcta descripción de las reacciones catalíticas aquí evaluadas y para obtener resultados comparables a los experimentales. Esto implica que las adsorciones y las co-adsorciones de las especies aquí estudiadas:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}$  y  $\text{CO}_2$  sobre superficies y nanopartículas metálicas, así como también la búsqueda de los estados de transición en cada reacción, requieren indefectiblemente del uso de las correcciones de van der Waals.

En general se observó que a medida que se incrementa el tamaño de la nanopartícula en los sistemas de Fe y Ag, se aprecia una mayor estabilidad de las energías de co-adsorción y la reacción se vuelve más exotérmica.

En la reacción de oxidación de  $\text{CO}$ , se obtuvo que el  $\text{CO}$  y el  $\text{O}$  se adsorben preferentemente en sitios *top* y *hollow*, respectivamente sobre las tres superficies  $\text{Me}(111)$  y sobre las nanopartículas:  $\text{Me}_{19}$  y  $\text{Me}_{38}$  y  $\text{Me}_{55}$  (siendo Me: Au, Ag y Cu).

Sobre sustratos de Ag, tanto la co-adsorción de CO y O como la reacción de oxidación se ven favorecidas sobre las nanopartículas, aumentando de manera directamente proporcional con su tamaño.

Este comportamiento no se observa en Cu ni en Au. Cuando el metal es Cu, si bien se ve favorecida la estabilidad de la co-adsorción de CO y O con el aumento del tamaño de la nanopartícula, la reacción de oxidación resultó ser mucho más probable sobre la nanopartícula más pequeña, de Cu<sub>19</sub>. Sobre sustratos de Au ocurre algo diferente a los sustratos de Cu, la reacción de oxidación es más favorable a medida que aumenta el tamaño de las nanopartículas, mientras que la energía de co-adsorción es más estable en Au<sub>19</sub>.

Cabe destacar que si bien el cobre es el sustrato más reactivo frente a la oxidación de monóxido de carbono, también es el más propenso a sufrir envenenamiento debido a la alta reactividad que presenta frente a una variedad de adsorbatos diferentes, por lo tanto, si bien el oro y la plata se muestran algo menos reactivos, es más probable que no sufran tal envenenamiento y podrían ser catalizadores más efectivos para la oxidación de CO.

En Au (111) y en Au<sub>38</sub> no fue posible hallar un estado de transición que responda a un mecanismo de tipo Langmuir-Hinselwood, por lo cual se puede inferir que en este tipo de sustratos el mecanismo de reacción será diferente. Sin embargo, en Au<sub>19</sub> se halló un estado de transición que responde a un mecanismo tipo L-H que se lo puede asociar a la alta reactividad que presentan las nanopartículas pequeñas de oro frente a especies como el CO y CO<sub>2</sub>.

El amoníaco se adsorbe preferentemente en sitios top, tanto en las superficies de Fe(111) como en las diferentes nanopartículas estudiadas. En las nanopartículas de hierro el sitio de adsorción top siempre se ubica en una esquina, excepto en la de Fe<sub>190</sub> que se sitúa sobre un plano (111).

La adsorción del NH<sub>3</sub> se vuelve más intensa sobre las nanopartículas de mayor tamaño, Fe<sub>113</sub> y Fe<sub>190</sub>, con respecto a la adsorción sobre las superficies Fe(111). Los fragmentos de la primera des-hidrogenación del amoníaco (NH<sub>2</sub> y H) también incrementan su estabilidad a medida que aumenta el tamaño de la nanopartícula; consecuentemente, la reacción de des-hidrogenación se vuelve más exotérmica.

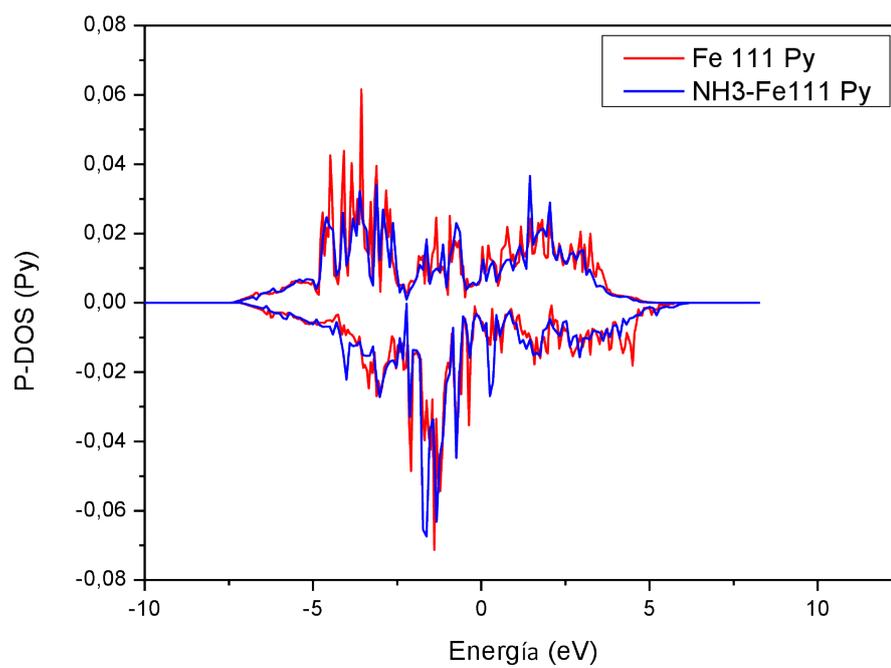
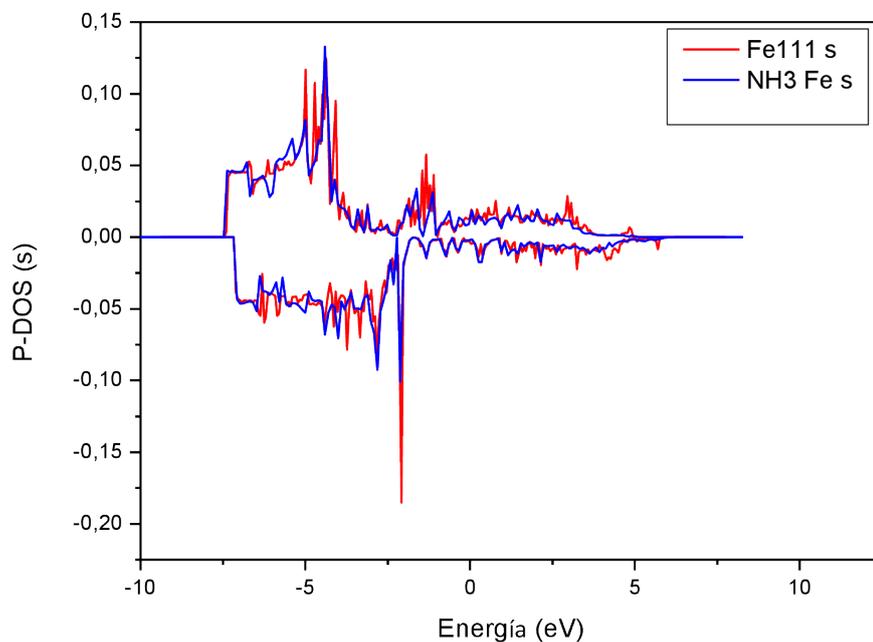
Si bien las barreras de activación halladas para la superficie de Fe(111) y para los clústeres elegidos son semejantes, se puede concluir que la reacción dependerá de la fuerza de la adsorción del amoníaco más que de la energía de la barrera de activación.

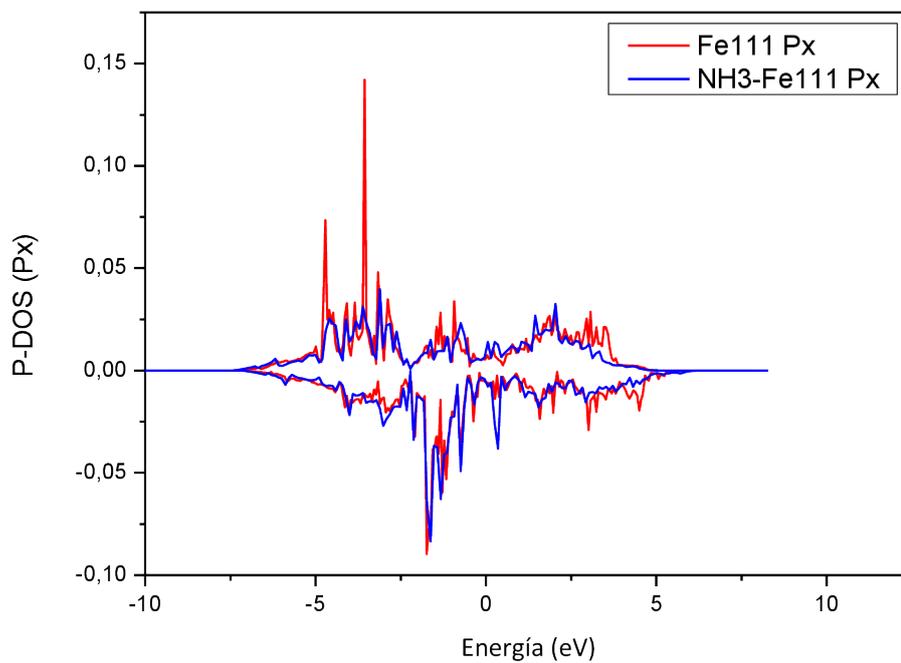
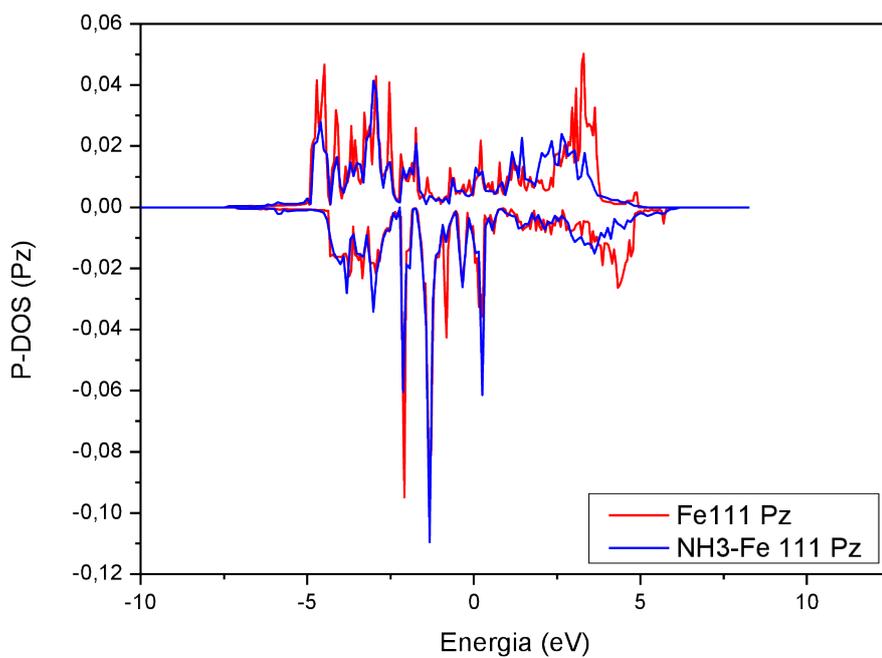
Mediante el análisis de la estructura electrónica de los sustratos de hierro analizados, es posible concluir que la geometría superficial en la cual se encuentra el átomo de Fe que interactúa con el amoníaco, condiciona los orbitales que participaran en la interacción.

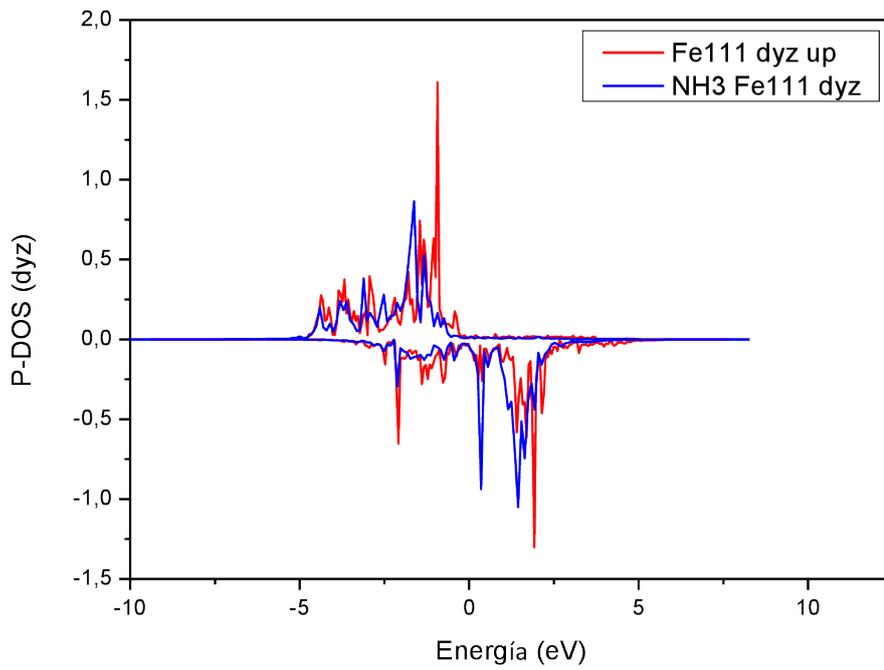
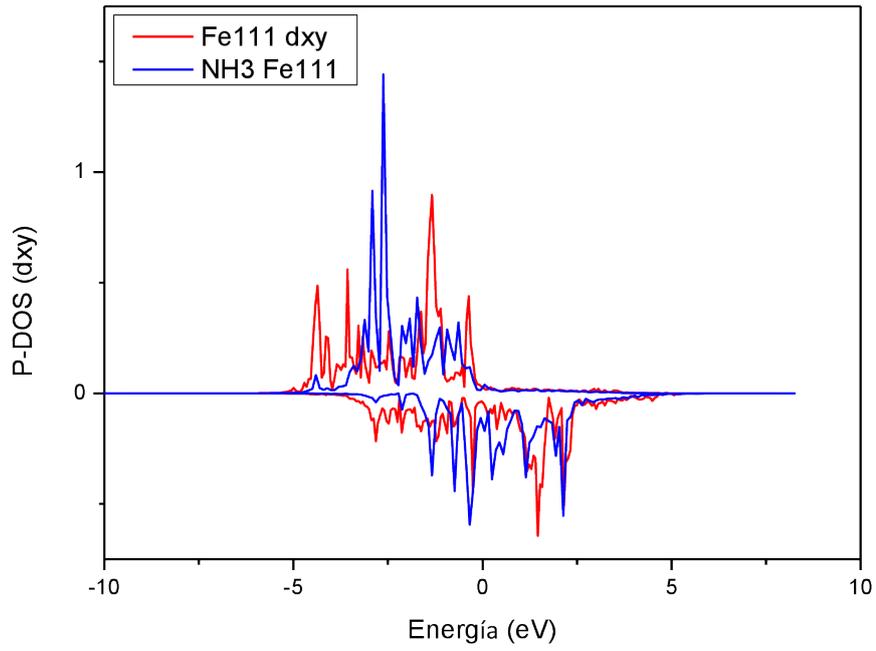
Por último, vale la pena remarcar que, si bien no es posible reproducir en un experimento a la mayoría de las nanopartículas estudiadas en esta tesis de forma teórica, la nanopartícula Fe<sub>190</sub> tiene un tamaño aproximado de 1.6 nm que permite su reproducción física.

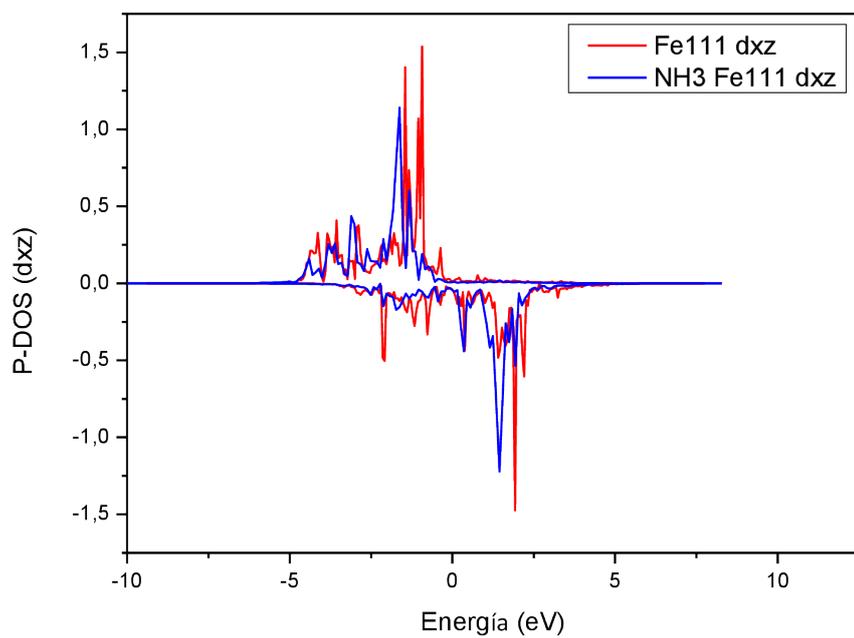
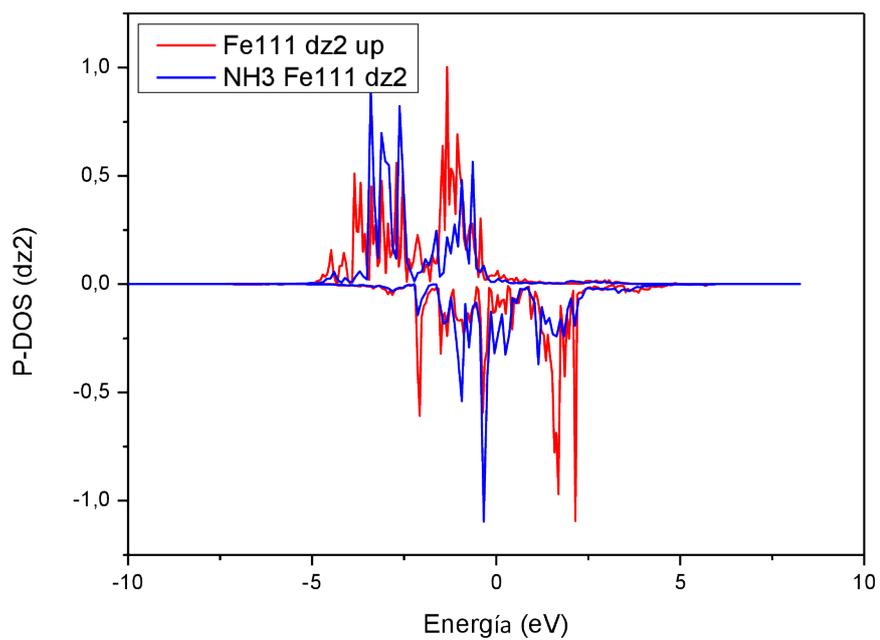
# Capítulo 7: INFORMACIÓN DE SOPORTE

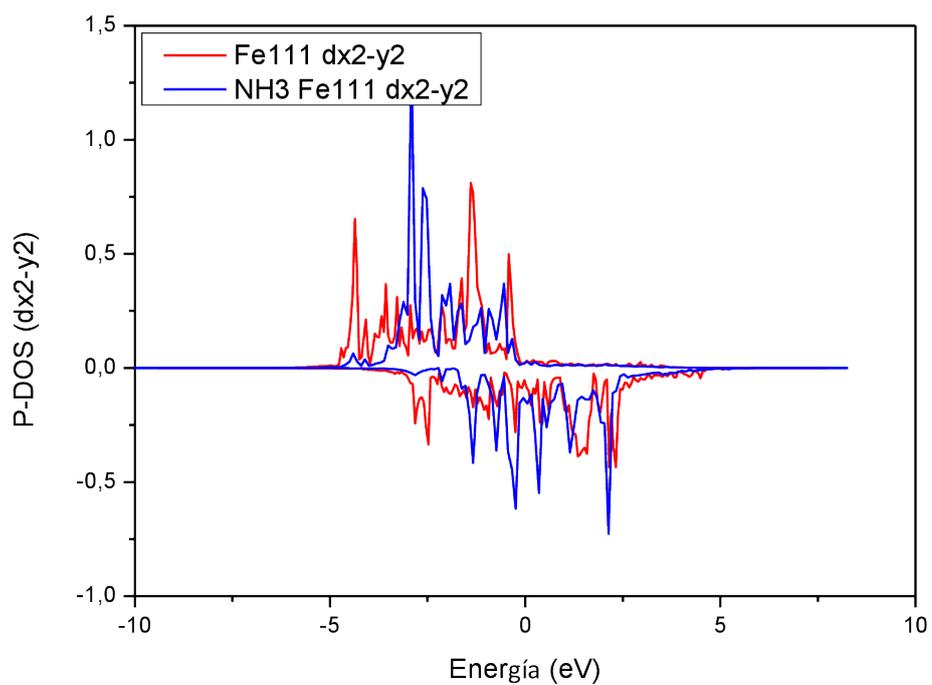
## 7.1 DENSIDADES DE ESTADOS P-DOS EN Fe (111)



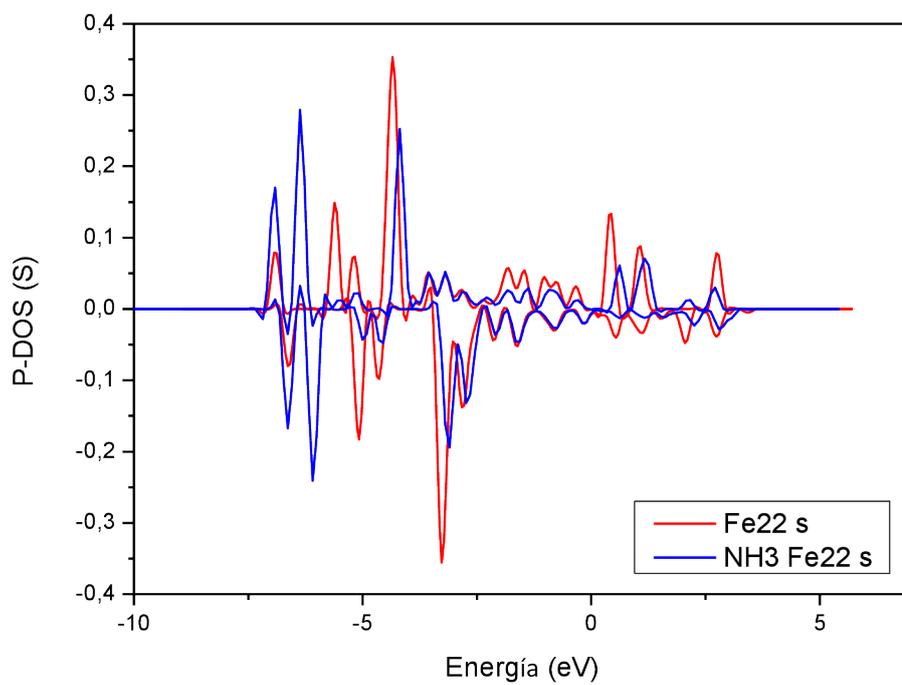


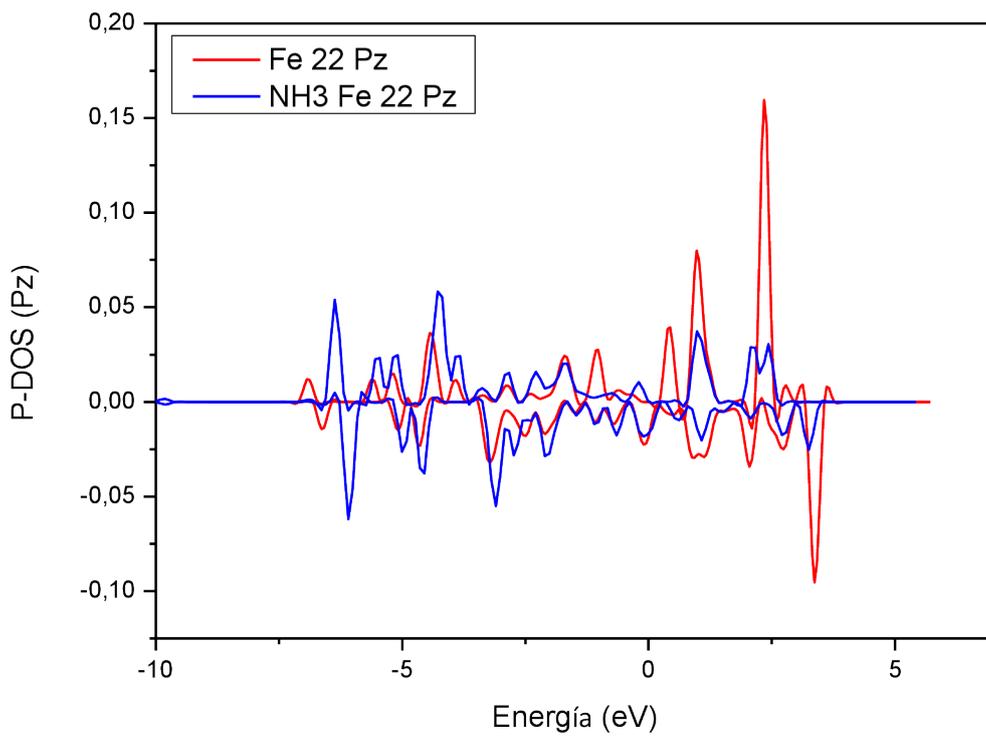
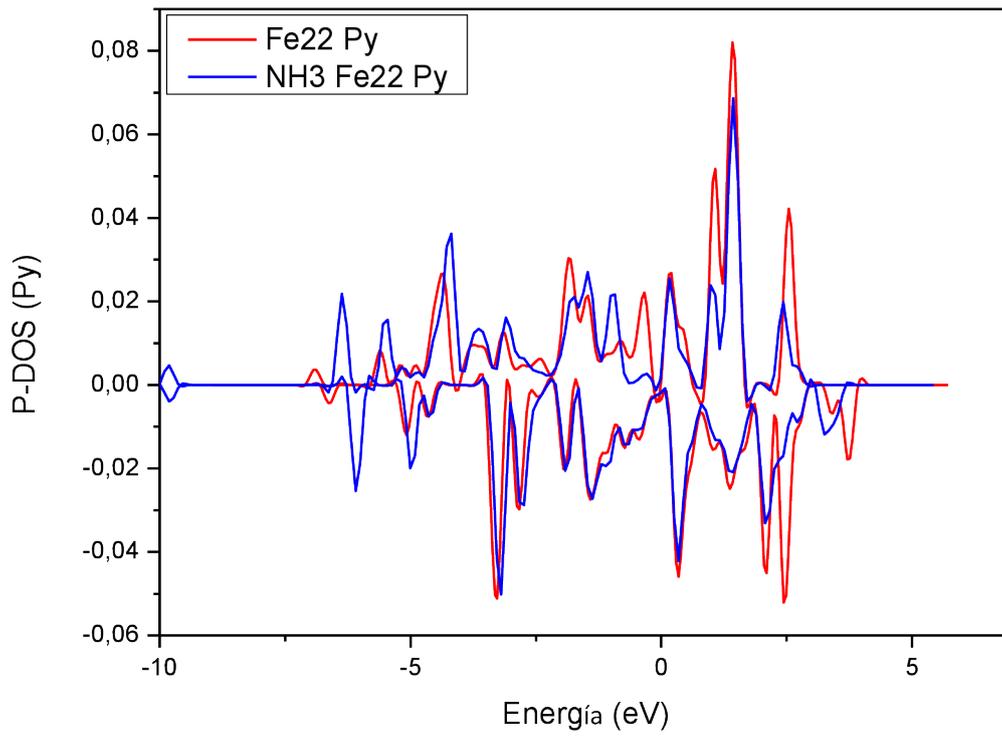


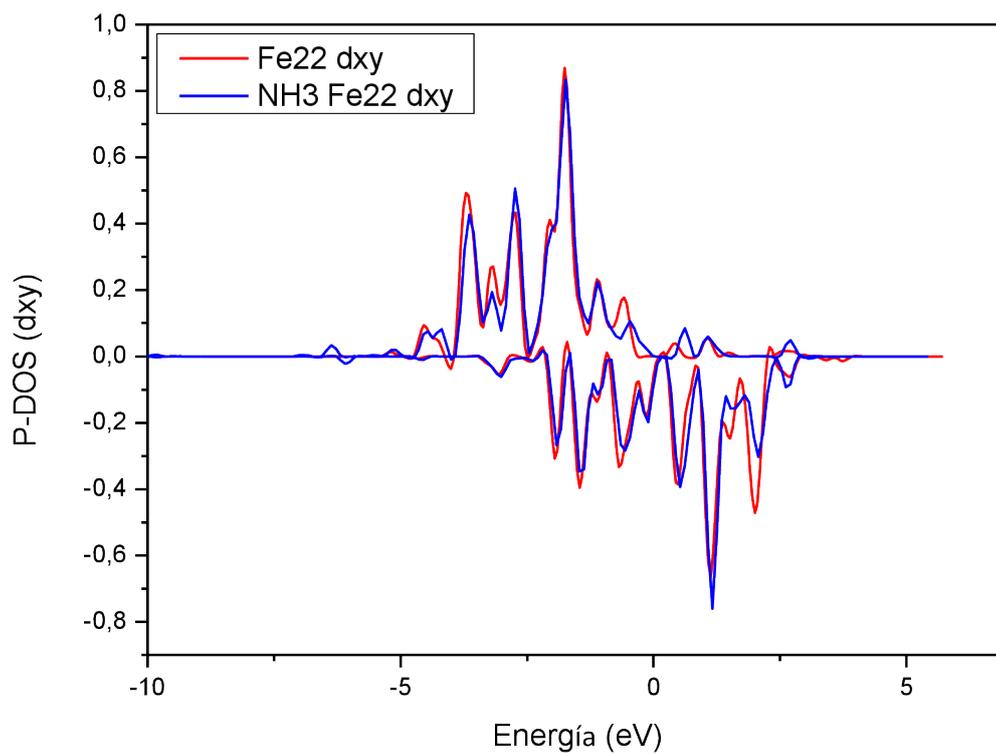
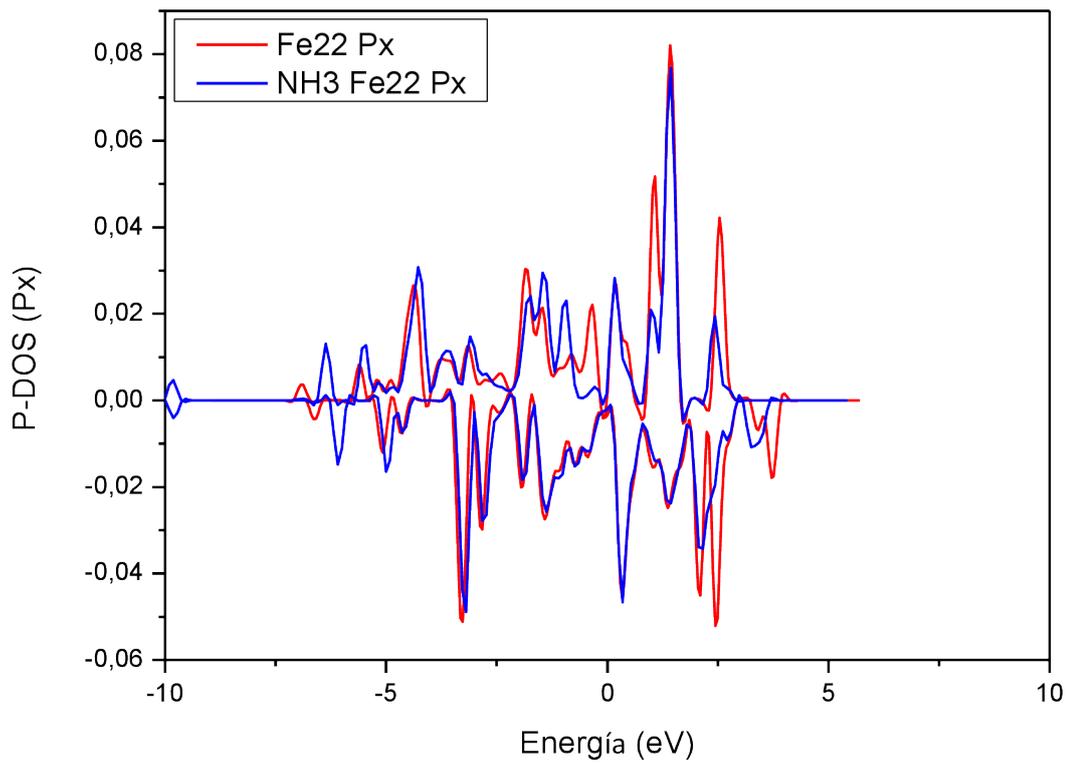


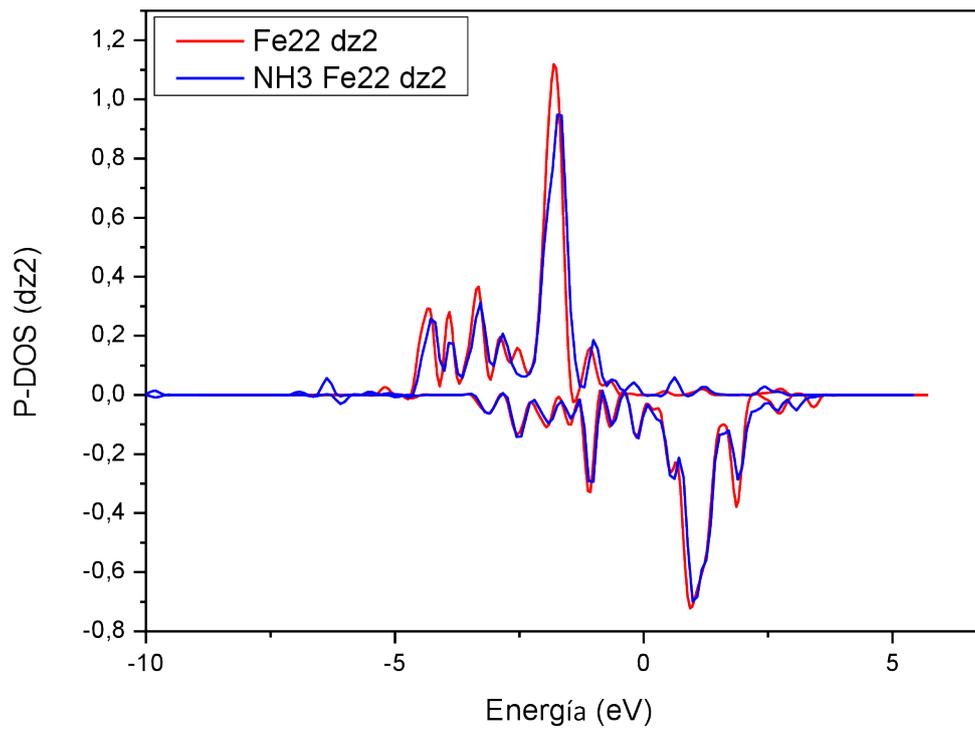
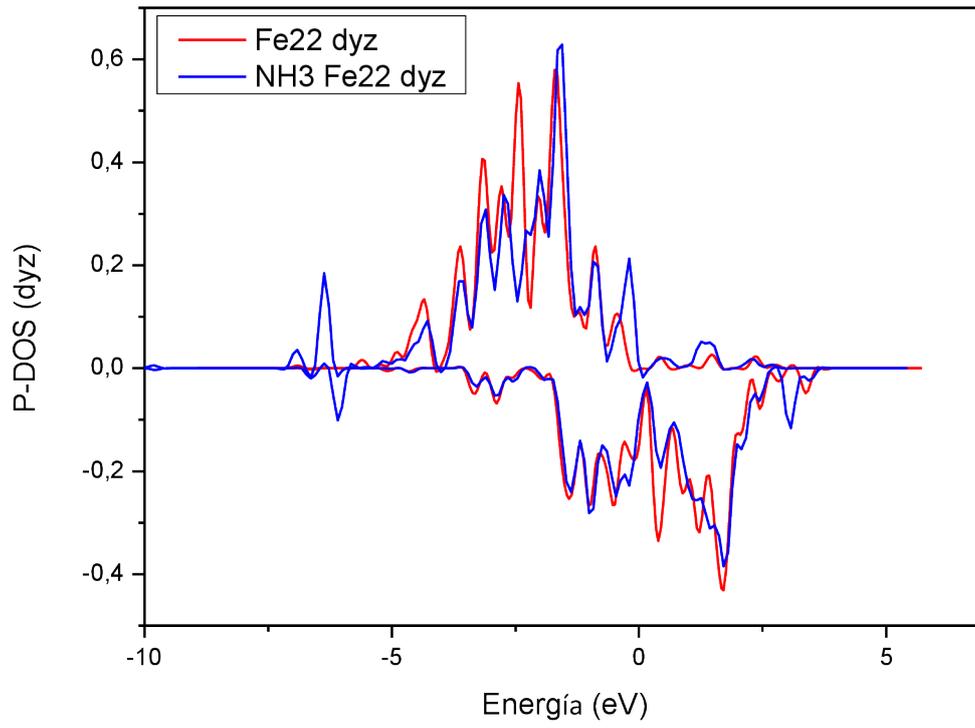


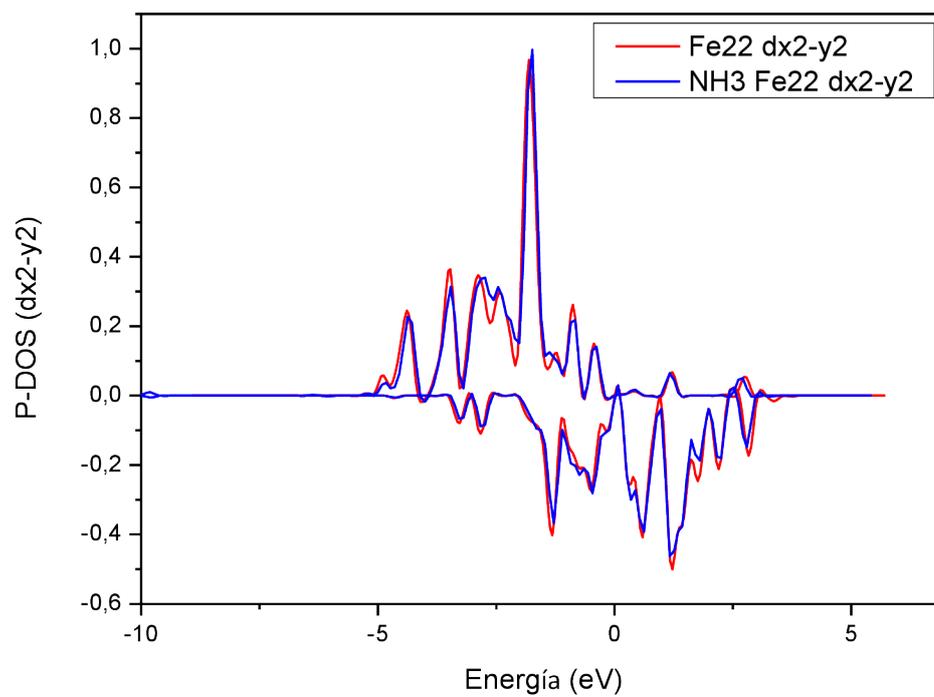
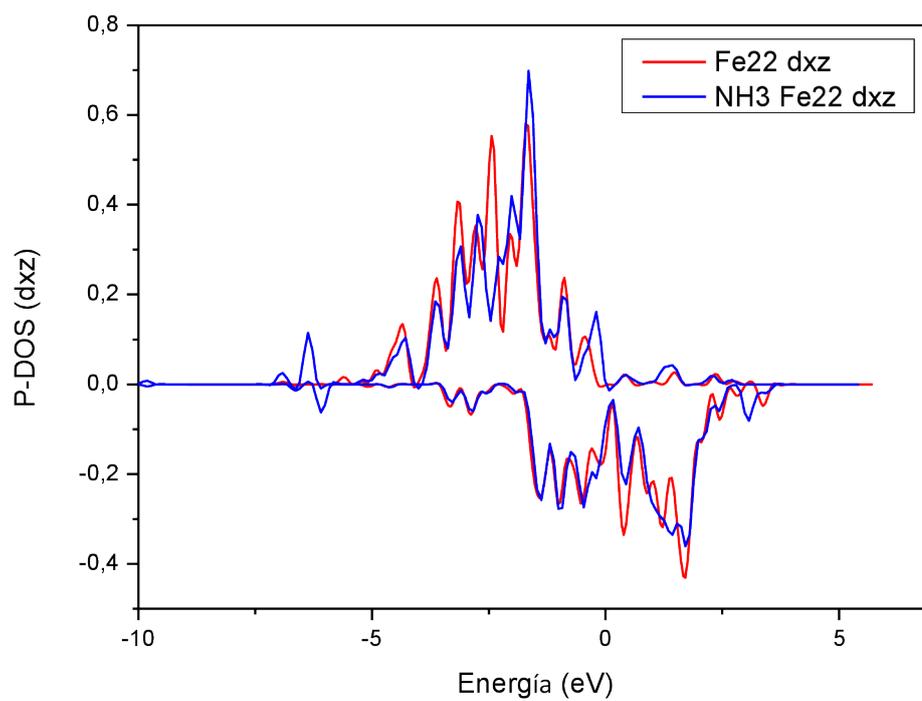
## 7.2 DENSIDADES DE ESTADOS P-DOS DE Fe22



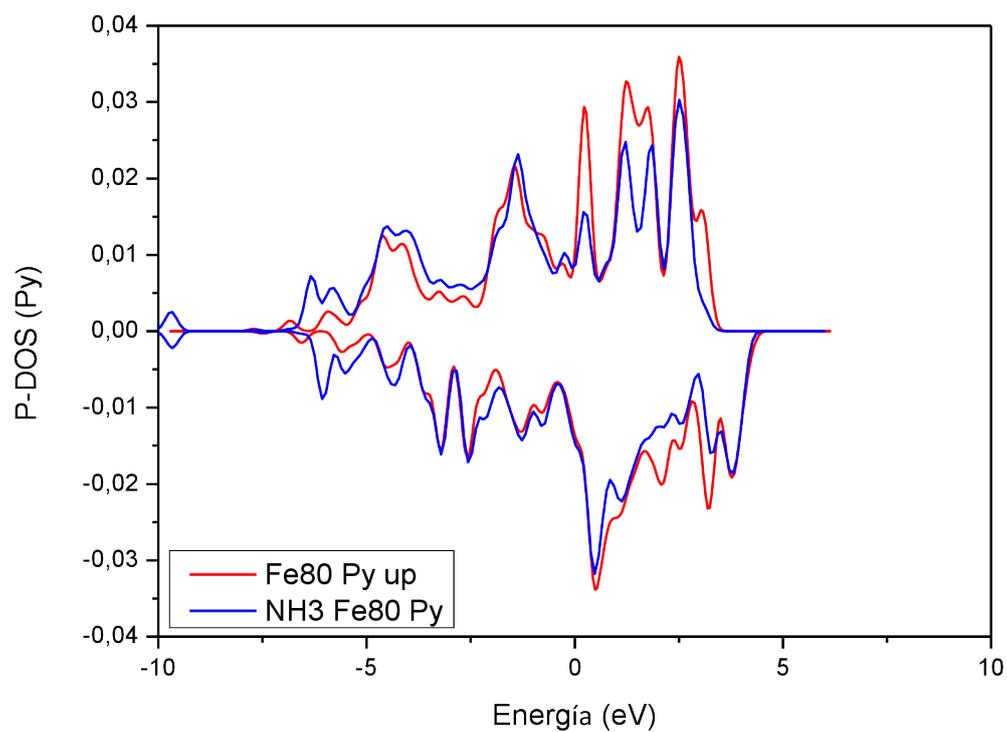
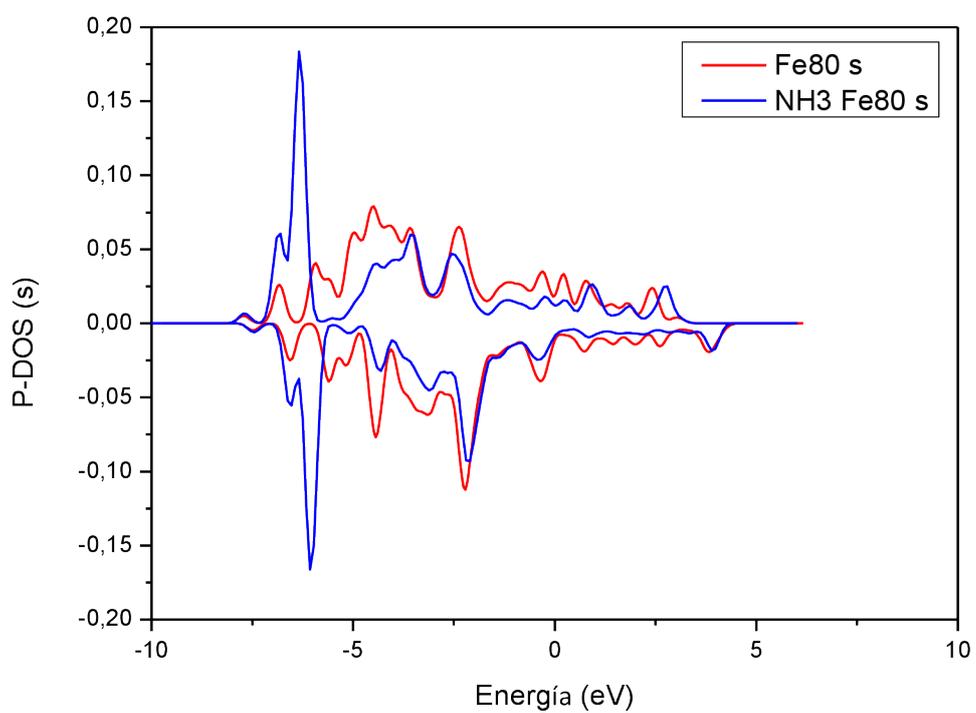


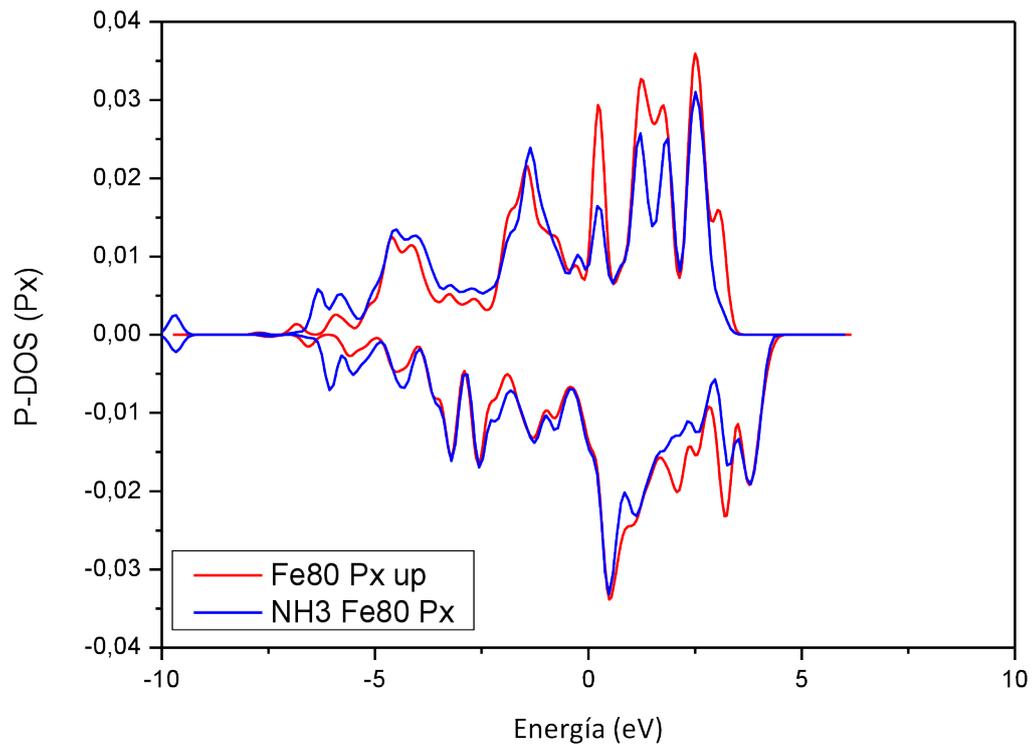
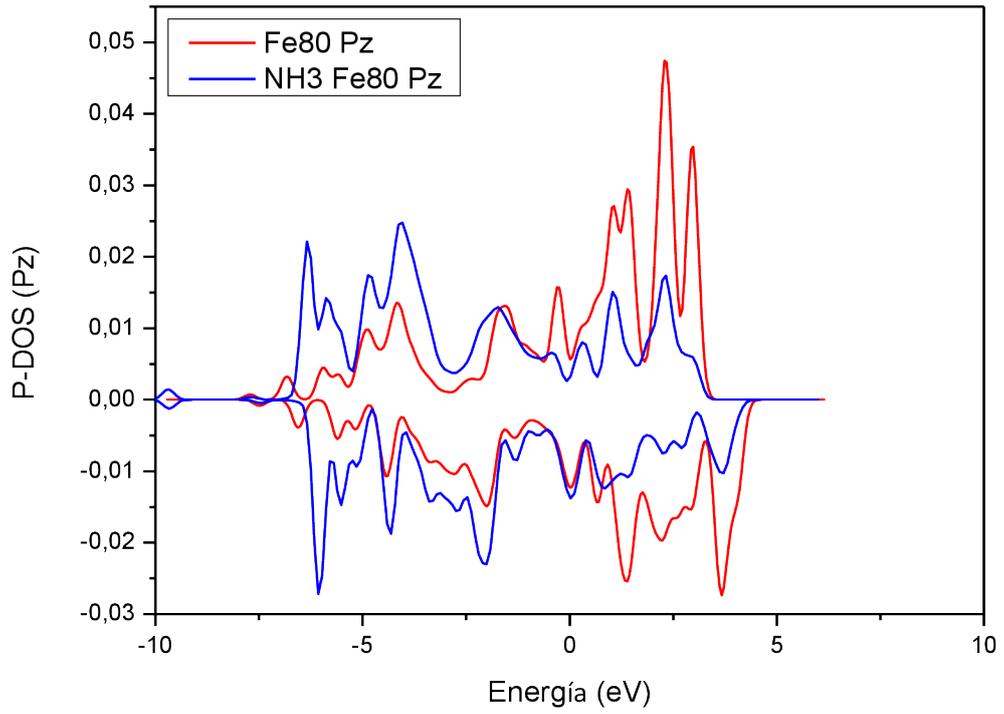


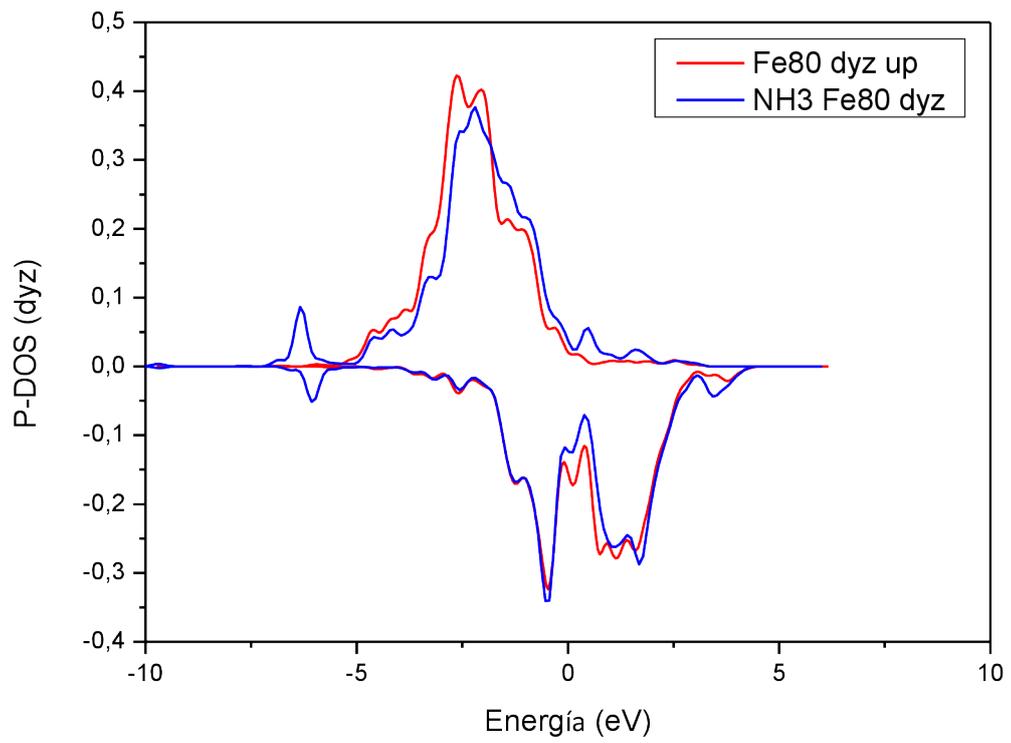
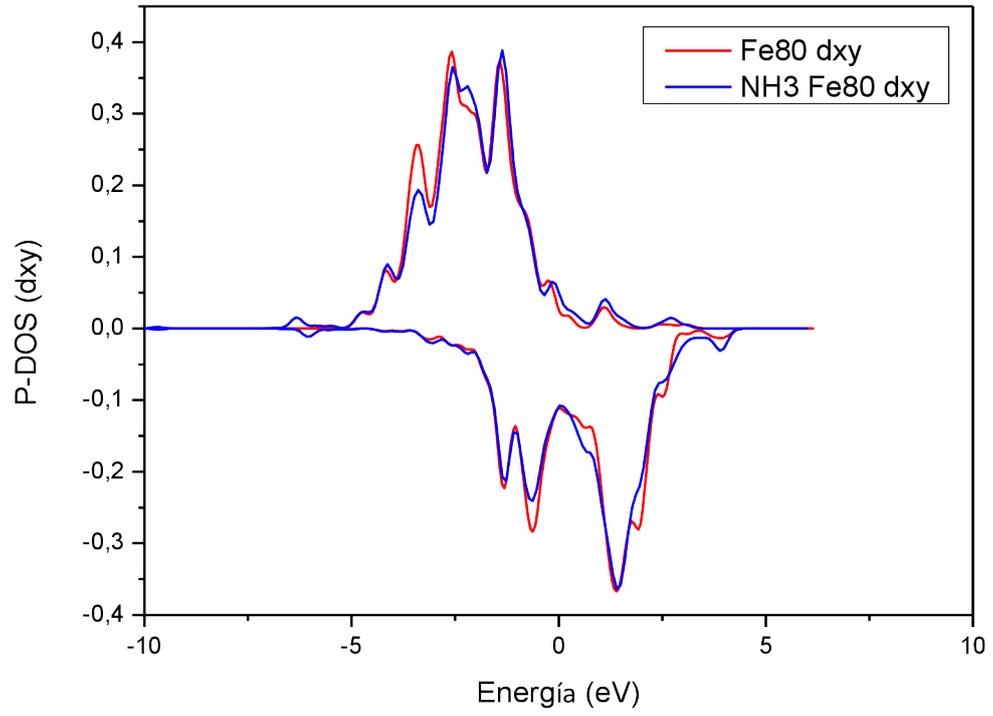


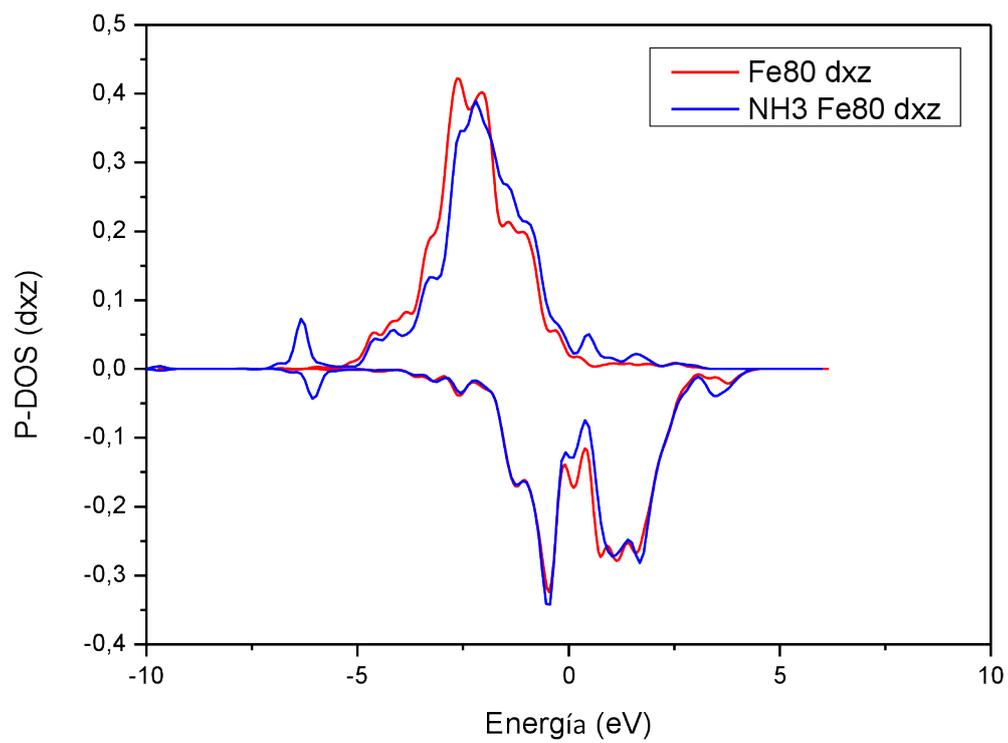
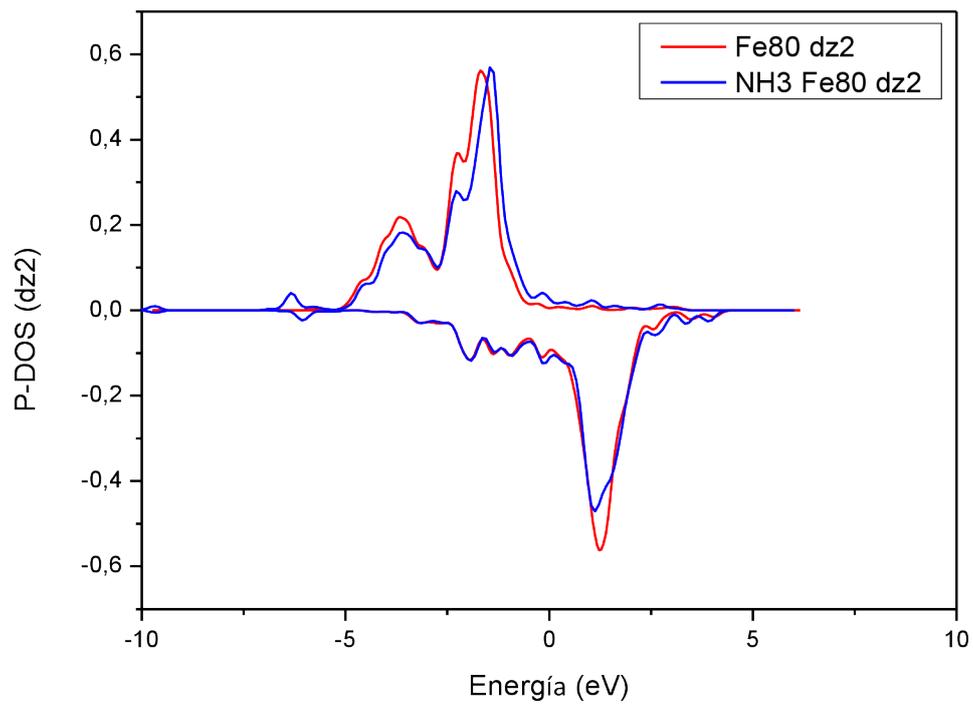


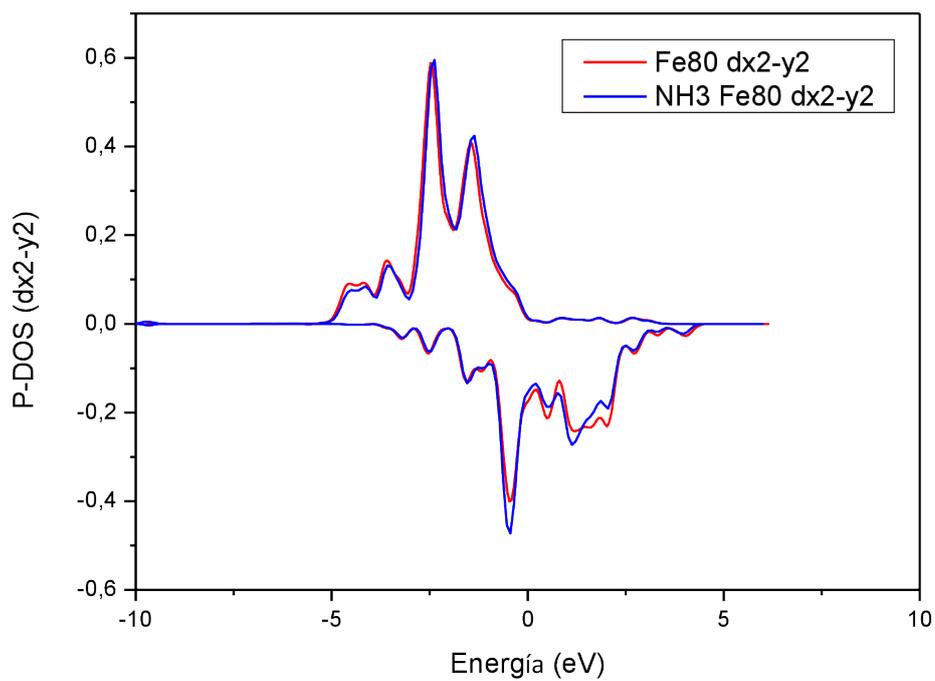
### 7.3 DENSIDADES DE ESTADO P-DOS EN Fe80



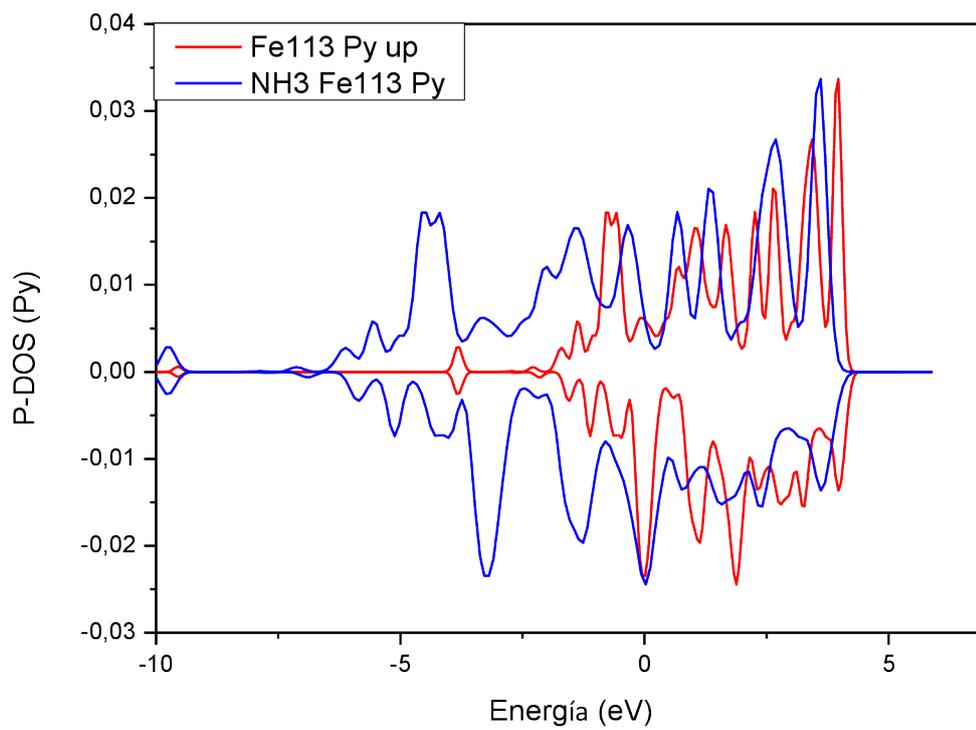


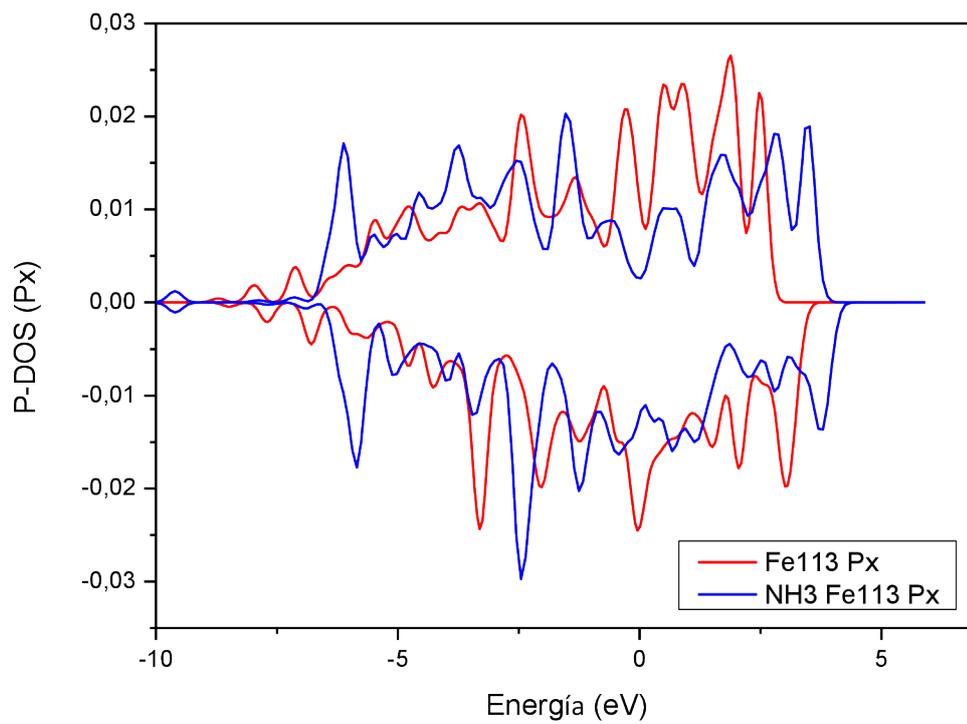
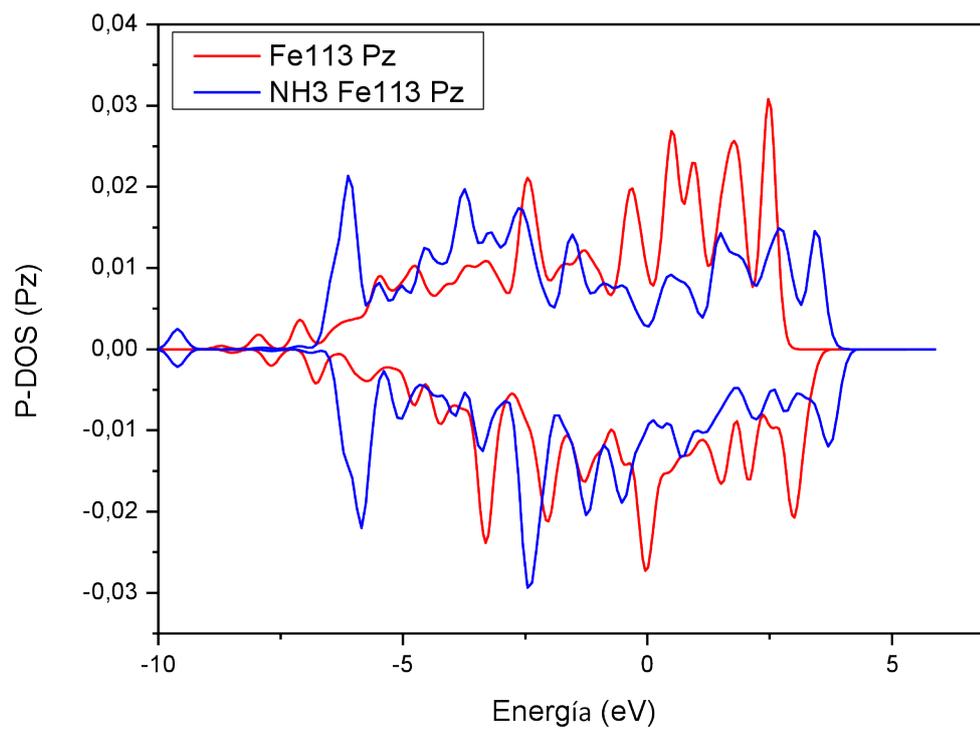


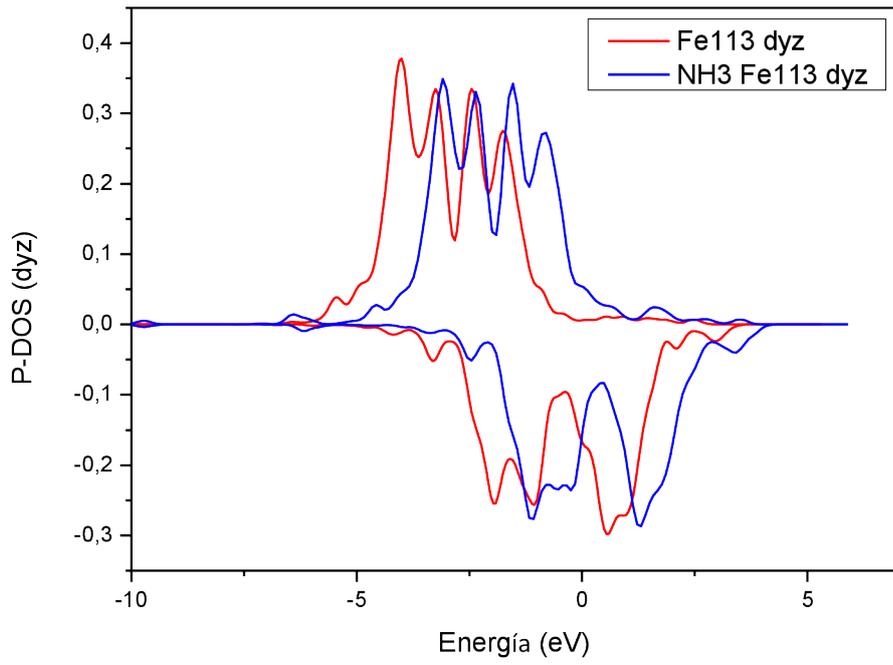
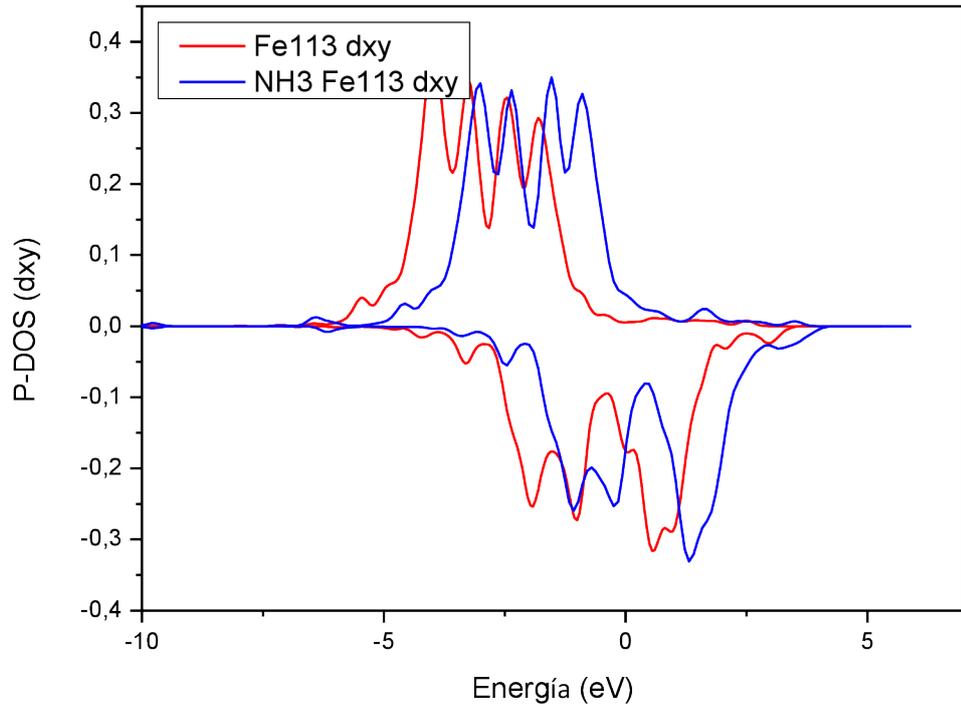


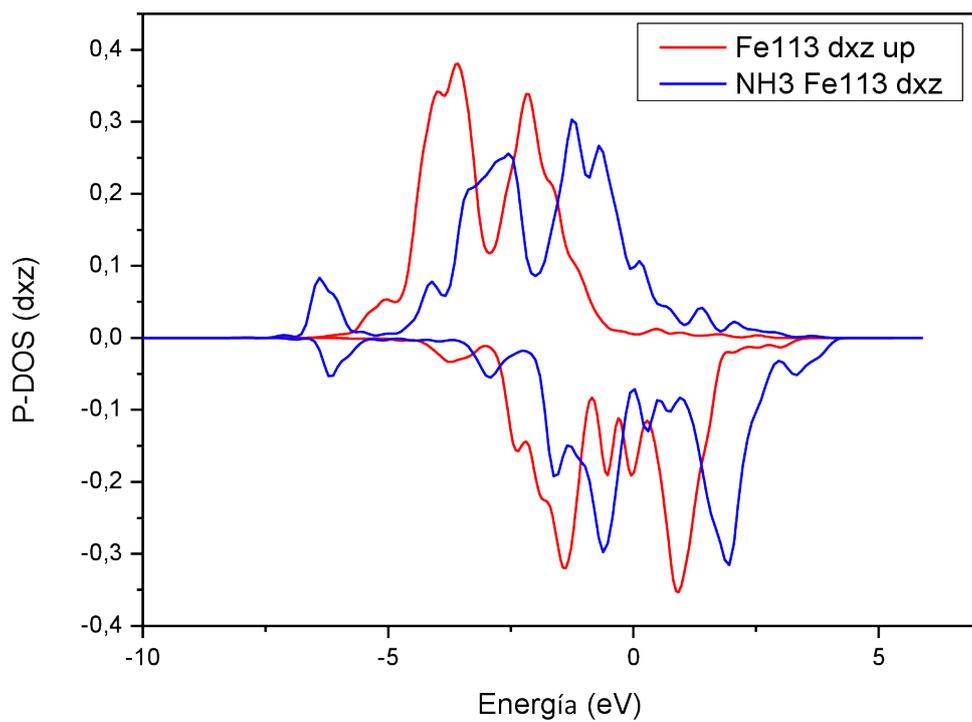
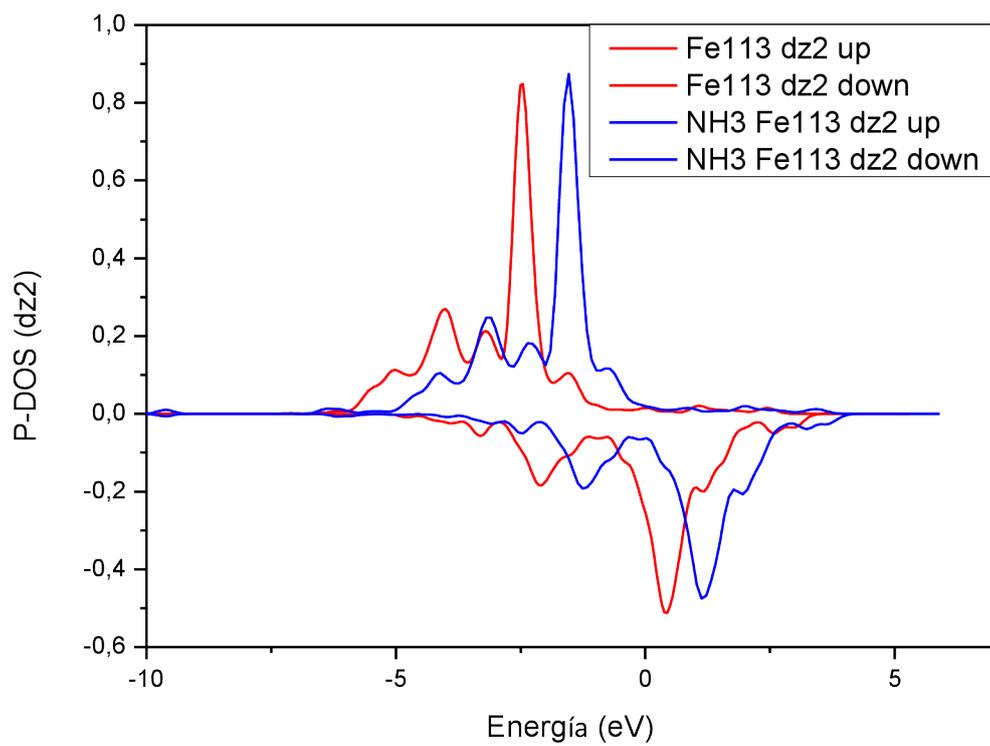


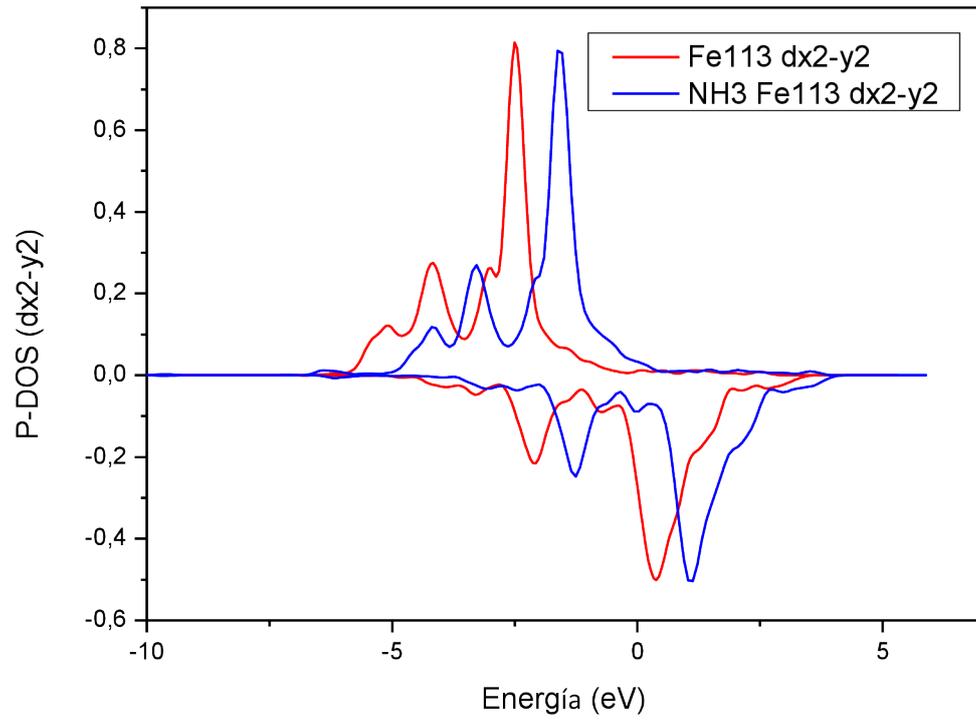
#### 7.4 DENSIDADES DE ESTADO P-DOS DE Fe113











# Capítulo 8: TRABAJOS PUBLICADOS

## 8.1 ARTÍCULOS EN REVISTAS INTERNACIONALES

- “Comparative density functional theory based study of the reactivity of Cu, Ag and Au nanoparticles and of (111) surfaces towards CO oxidation and NO<sub>2</sub> reduction”. B. Pascucci, G. S. Otero, P. G. Belelli, F. Illas and M. M. Branda, **Journal of Molecular Modeling** **20** (2014) 2448

J Mol Model (2014) 20:2448  
DOI 10.1007/s00894-014-2448-5

ORIGINAL PAPER

### Comparative density functional theory based study of the reactivity of Cu, Ag, and Au nanoparticles and of (111) surfaces toward CO oxidation and NO<sub>2</sub> reduction

B. Pascucci · G. S. Otero · P. G. Belelli · F. Illas · M. M. Branda

Received: 27 February 2014 / Accepted: 26 August 2014  
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2014

**Abstract** The reactivity of Cu, Ag, and Au nanoparticles and of the corresponding (111) surfaces of these elements toward CO oxidation and NO<sub>2</sub> reduction has been investigated by means of DFT and DFT-D calculations. The co-adsorption energies of CO and O on Ag and Au surfaces are smaller than that corresponding to Cu surface but the oxidation reaction is energetically more favored for the heavier metals. The adsorption energy of NO<sub>2</sub>,  $E_{\text{ads}}$ , is about 50 % larger on nanoparticles than on the metal perfect surfaces, following the almost general rule stating that the lower coordinated sites are those where the interaction is the largest. Interestingly for the co-adsorption and oxidation of CO an increase of reactivity is found for the Au nanoparticles, which is attributed to the large number of low coordinated sites due to the specific shape of this nanoparticle induced by the adsorbates.

**Keywords** Adsorption · Catalysts · DFT-D · Metal nanoparticles

**Introduction**

Two of the most dangerous and noxious atmospheric pollutants are NO<sub>x</sub> and CO which are produced in the combustion of fossil fuels either through incomplete combustion or because

of the presence of traces of elemental nitrogen. The former is responsible for acid rain whereas CO is harmful to human health because it binds to Fe hemoglobin thus hindering arrival of oxygen to vital organs. For these reasons, NO<sub>x</sub> catalytic reduction and CO oxidation reactions have long been studied and more recently attracted the attention of several groups investigating the catalytic properties of Au nanoparticles. Catalysis by Au nanoparticles is a field of enormous interest triggered by the independent works of Haruta [1] and Goodman [2] and followed by many other groups [3–6]. Today it is very well known that Au in the form of small clusters or finely dispersed on metal oxides exhibits high catalytic activity toward oxidation processes at mild temperature. It has also been found that, compared to the commonly used oxide supports, Au nanoparticles supported on TiC have even better catalytic properties for CO oxidation, desulfurization, and hydrogenation reactions [7]. Besides, Au, Cu, and Ni nanoparticles supported on TiC are very active for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol and methane [8].

An important question regarding these experiments concerns the reactivity of metallic nanoparticles compared to that of extended surfaces. This comes from the fact that the experimental studies of Goodman et al. [2, 9] using a variety of surface science techniques, including scanning tunneling microscopy/spectroscopy (STM/STS) and elevated pressure reaction kinetics measurements on Au clusters ranging in diameter from 1 to 6 nm, show that the structure sensitivity of this reaction is related to a quantum size effect with respect to the thickness of the gold islands; islands with two Au layers are most effective for catalyzing the oxidation of CO. Even smaller particles are those found to be active when supported on TiC [7]. Likewise, from theoretical calculations, Hvolbak et al. [10] have found that Au nanoparticles with less than 3–5 nm in diameter are catalytically active for several chemical reactions. These authors find that the fraction of low-coordinated Au atoms scales approximately with the catalytic

This paper belongs to Topical Collection QUITEL 2013

B. Pascucci · G. S. Otero · P. G. Belelli · M. M. Branda (✉)  
Instituto de Física del Sur, CONICET y Departamento de Física,  
Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253, 8000 Bahía Blanca,  
Argentina  
e-mail: cabranda@criba.edu.ar

F. Illas  
Departament de Química Física & Institut de Química Teòrica i  
Computacional (IQTCUB), Universitat de Barcelona, C/ Martí i  
Franquès 1, 08028 Barcelona, Spain

Springer

- “Evaluating the size of Fe nanoparticles for ammonia adsorption and dehydrogenation”. G. S. Otero, B. Pascucci, M. M. Branda, R. Miotto, P. G. Belelli. **Computational Materials Science** **124** (2016) 220–227

Computational Materials Science 124 (2016) 220–227



Contents lists available at [ScienceDirect](#)

Computational Materials Science

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/commatsci](http://www.elsevier.com/locate/commatsci)



---

## Evaluating the size of Fe nanoparticles for ammonia adsorption and dehydrogenation

G.S. Otero<sup>a</sup>, B. Pascucci<sup>a</sup>, M.M. Branda<sup>a</sup>, R. Miotto<sup>b</sup>, P.G. Belelli<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>IPISUR, CONICET and Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253, 8000 Bahía Blanca, Argentina  
<sup>b</sup>Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, Av. Dos Estados 5001, CEP 09210-580, Santo André, SP, Brazil



---

ARTICLE INFO

*Article history:*  
 Received 22 June 2016  
 Received in revised form 29 July 2016  
 Accepted 30 July 2016

*Keywords:*  
 Nanoclusters  
 Iron  
 Ammonia dehydrogenation  
 DFT

ABSTRACT

The interaction of NH<sub>3</sub> with different Fe clusters and nanoparticles was evaluated using a periodic density functional theory method. The preferred adsorption sites, adsorption energies of NH<sub>3</sub>, the transition states and the corresponding activation energies of the first NH<sub>3</sub> dehydrogenation reaction on different small Fe nanoparticles were compared with those obtained for bare Fe(1 1 1) and Fe(1 1 1) with an adatom. On seven clusters investigated (Fe<sub>16</sub>, Fe<sub>22</sub>, Fe<sub>32</sub>, Fe<sub>50</sub>, Fe<sub>80</sub>, Fe<sub>113</sub> and Fe<sub>190</sub>), NH<sub>3</sub> was found to adsorb on top sites, while the NH<sub>2</sub> and H products adsorb on bridge and hollow sites, respectively. Higher NH<sub>3</sub> adsorption energies were obtained and the dehydrogenation reaction was found to be more exothermic when the size of clusters increases. Although similar activation barriers were found for different nanoparticles and bare surfaces, the NH<sub>3</sub> first dehydrogenation is favored when the size of nanoclusters increases. © 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

---

1. Introduction

In the last decade, the new ways to obtain clean hydrogen for proton-exchange in membrane fuel cells (PEMFCs) and other energetic industries have been gaining increased interest, especially for the replacement of natural gas and heating oil [1–4]. Hydrogen is traditionally obtained from gas coal or biomass reforming. However, the new environmental demands indicate the necessity to obtain clean hydrogen, free from carbon residues, through alternative processes. One of these processes has gained noticeable notoriety: the catalytic dehydrogenation of ammonia giving N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> as final products. Ammonia has some advantages with respect to other conventional hydrogen sources: one is its safe transport and storage as a liquid at relatively low pressures. In addition, liquid ammonia stores 30% more energy than the same amount of liquid hydrogen [1]. Global infrastructure for large-scale production and distribution is already in place. This potential alternative source of energy has attracted a great deal of attention with the purpose of finding an efficient and economic catalyst to promote NH<sub>3</sub> dehydrogenation. Several metallic surfaces, such as Ru, Ni, Fe, Ir, Rh, Pd, Pt and Co [3], have already been tested and proved to be catalysts for ammonia decomposition. Among them, the Ru-based catalyst was found to be the most active at high temperatures (600 K) [5]. However, their high

production costs have enabled further developments in order to replace it [4]. In general, these metals are supported to increase dispersion and catalytic stability. Among the most common supports we can mention the SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, activated carbon, carbon nanotubes (CNTs) and nanofibers (CNFs) [6–15]. Firstly, the high metal dispersion was designed with a view to increase the number of active sites per available surface area [16]. However, when the particles are extremely small (nanometric size), they show different behavior with respect to systems where extended surfaces are present. This behavior is mainly related to the presence of low coordination sites in nanoparticles, located on edges of steps or corners, improving reactivity significantly. This is consistent with the fact that defects, edges and corners have already been indicated as preferential adsorption sites in a variety of systems ranging from semiconductors to metal surfaces [17–19]. This particular property has been widely explored for different reactions on Fe nanoparticles [20–22]. From the theoretical point of view, the ammonia decomposition has been studied on different close-packed metallic [1,4,23–26] and bimetallic surfaces [5]. From these results, the rate-limiting step of whole reaction cannot be clearly established, since it is extremely dependent on the type of metallic surface [27]. As an example, Duan and co-workers [4,28] and Zhang et al. [8] have recognized the 2N<sub>ads</sub> → N<sub>2(gas)</sub> recombination as the rate determining step of NH<sub>3</sub> decomposition; Stolbov and Rahman [1], on the other hand, have indicated that the first dehydrogenation stage needs

\* Corresponding author.  
 E-mail address: [patricia.belelli@uns.edu.ar](mailto:patricia.belelli@uns.edu.ar) (P.G. Belelli).  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2016.07.040>  
 0927-0256/© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 8.2 PUBLICACIONES EN ACTAS DE CONGRESOS

- “Reacción de disociación de NO<sub>2</sub> en la superficie (111) y en nanopartículas de Cu, Ag y Au”. B. Pascucci, G. S. Otero, P. G. Belelli y M. M. Branda. **XIX Congreso Argentino de Catálisis, VIII Congreso de Catálisis del Mercosur**, 21 al 23 de septiembre de 2015, Bahía Blanca, Argentina. **ISBN 978-987-655-070-3**

### 8.3 PUBLICACIONES EN CONGRESOS

1. "Análisis cinemático del lanzamiento de una pelota de básquetbol". Freije, L.; Otero, G. S.; Ambrosio, M.; Perillo, M.M.; Costabel M.D. **89° Reunión Nacional de Física**. Asociación Física Argentina. Página 33. Bahía Blanca, Buenos Aires, 20 al 23 Septiembre de 2004.
2. "Mediciones de distancia sin instrumentos específicos. Análisis del error asociado en mediciones a ojo". Mauricio M. Perillo, Sol Otero, Marcelo D. Costabel. **91° Reunión Nacional de Física**. Asociación Física Argentina. Página 28, Merlo, San Luis, 29 a 25 de septiembre de 2006.
3. "Caracterización de la basicidad y acidez de superficies de óxidos mixtos a partir de propiedades electrónicas". Walter G. Reimers, sol G. Otero, Norberto J. Castellani, María Marta Branda **93 Reunión Nacional de Física Argentina y XI Reunión de la Sociedad Uruguaya de Física**, Buenos Aires, 15 al 19 de septiembre de 2008.
4. "Estudio de vacancias de oxígeno y migración de vacancias en CeO<sub>2</sub>", Sol G. Otero, Walter G. Reimers, N.J. Castellani y María M. Branda, **4to Encuentro de Física y Química de Superficies**, La Plata (octubre de 2009).
5. "Reacción de disociación de NO<sub>2</sub> -> NO + O catalizada por la superficie (111) y nanopartículas de Cu, Ag y Au". Bruno Pascucci, Sol Guadalupe Otero, Francesc Illas y María M. Branda. **V Encuentro de Física y Química de Superficies**, Rosario, Argentina, 27 al 29 de octubre de 2011.
6. "Reacción de oxidación de CO + O -> CO<sub>2</sub> catalizada por nanopartículas de Cu, Ag y Au, estudio teórico DFT". Sol Guadalupe Otero, Bruno Pascucci, Walter G. Reimers, Francesc Illas y María M. Branda. **V Encuentro de Física y Química de Superficies**, Rosario, Argentina, 27 al 29 de octubre de 2011.
7. "Reacción de disociación de NO<sub>2</sub> sobre la cara (111) y sobre nanopartículas de Cu, Ag y Au; estudio teórico DFT". Bruno Pascucci, Sol Guadalupe Otero, Patricia Gabriela Belelli, Francesc Illas y María M. Branda. **Nano-Córdoba 2012**, Villa Carlos Paz, Córdoba, Argentina, 1 al 3 de Octubre de 2012.
8. "Estudio teórico comparativo de la reacción de oxidación de CO sobre nanopartículas de Cu, Ag y Au y la superficie extendida de la cara (111)". Sol Guadalupe Otero, Bruno Pascucci, Patricia Gabriela Belelli y María M. Branda.

- Nano-Córdoba 2012**, Villa Carlos Paz, Córdoba, Argentina, 1 al 3 de Octubre de 2012.
9. "Density Functional Theory based study of NO<sub>2</sub> reduction by Cu, Ag and Au: nanoparticles versus extended surfaces". B. Pascucci, G. S. Otero, P. G. Belelli, F. Illas and M. M. Branda. **XXXIX Congreso Internacional de Químicos Teóricos de Expresión latina**, Granada, España, de 30 de Junio a 5 de Julio de 2013.
  10. "Theoretical study of CO oxidation by Cu, Ag and Au nanoparticles and extended surfaces". G. S. Otero, B. Pascucci, F. Illas, M. M. Branda and P. G. Belelli. **XXXIX Congreso Internacional de Químicos Teóricos de Expresión latina**, Granada, España, de 30 de Junio a 5 de Julio de 2013.
  11. "Ammonia adsorption on Fe nanoparticles, a density functional study", S.G. Otero, R. Miotto, M.M. Branda, P Belelli, **2nd Nanoscience and Advanced Material Workshop**, Santo André SP, Brasil (2013).
  12. "Ammonia adsorption and dehydrogenation on Fe nanoparticles", S.G. Otero, R. Miotto, M.M. Branda, P Belelli, **10th Congress of the World Association of Theoretical and Computational Chemists WATOC 2014**, Santiago, Chile (2014)
  13. "Efecto de la morfología y dimensiones de nanopartículas metálicas en la reducción de NO<sub>2</sub>: Un estudio DFT". B. Pascucci, G. S. Otero, P. G. Belelli y M. M. Branda. **XVI Encuentro de Superficies y Materiales Nanoestructurados - Nano 2016**, 11 al 13 de mayo de 2016, Buenos Aires, Argentina.
  14. "Evaluando el tamaño de nanopartículas de hierro para la adsorción y des-hidrogenación de amoníaco". B. Pascucci, G. S. Otero, P. G. Belelli y M. M. Branda. **XVI Encuentro de Superficies y Materiales Nanoestructurados - Nano 2016**, 11 al 13 de mayo de 2016, Buenos Aires, Argentina

## Capítulo 9: REFERENCIAS

---

- <sup>1</sup> X. Duan, G. Qian, X. Zhou, Z. Sui, D. Chen, W. Yuan, "Tuning the size and shape of Fe nanoparticles on carbon nanofibers for catalytic ammonia decomposition" *App. Catal. B* 101 (2011) 189–196.
- <sup>2</sup> A.V.Postnikov, P Entel and J.M. Soler; "Density functional simulation of small Fe nanoparticles" *Eur. Phys. J. D* 25, 261-270 DOI:10.1140/epjd/e2003-00209-3
- <sup>3</sup> S.Shan, et. al. "metallic nanoparticles for catalysis applications" DOI: 10.1016/B978-1-78242-228-0.00010-7
- <sup>4</sup> F. Viñes, J.R.B. Gomes, F.Illias, "Understanding the reactivity of metallic nanoparticles: beyond the extended model surfaces for catalysis", *Chem. Soc. Rev.* (2014) 10.1039/c3cs60421g
- <sup>5</sup> A. Roldan, S. Gonzales, J. M. Ricart, F. Illas; "Adsorption and diffusion of Au atoms on the (001) surface of Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, and Mo carbides" *Chem Phys Chem* 2009,10,348-351.
- <sup>6</sup> M. Haruta, "Size- and support-dependency in the catalysis of gold" *Catal. Today* 1997, 36, 153.
- <sup>7</sup> M. Valden, X. Lai, D. W. Goodman, "Onset of Catalytic Activity of Gold Clusters on Titania with the Appearance of Nonmetallic Properties" *Science* 1997, 281, 1647.
- <sup>8</sup> J. L. C. Fajín, M. N. D. S. Cordeiro, and J. R. B. Gomes, "On the theoretical understanding of the unexpected O<sub>2</sub> activation by nanoporous gold.," *Chem. Commun. (Camb).*, vol. 47, no. 29, pp. 8403–5, 2011.
- <sup>9</sup> D. Meier, D. W. Goodman, "The Influence of Metal Cluster Size on Adsorption Energies: CO Adsorbed on Au Clusters Supported on TiO<sub>2</sub>" *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126 (6), pp 1892–1899
- <sup>10</sup> S. V. Patwardhan F.S. Emami, R.J. Berryll, S.E. Jones, R.R. Naik, O. Deschaume, H. Heinz, C.C. Perry, "Chemistry of Aqueous Silica Nanoparticle Surfaces and the Mechanism of Selective Peptide Adsorption" *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134 (14), pp 6244–6256
- <sup>11</sup> G. Mills, M. S. Gordon, and H. Metiu, "Oxygen adsorption on Au clusters and a rough Au (111) surface: The role of surface flatness, electron confinement, excess electrons, and band gap," *J. Chem. Phys.*, vol. 118, no. 9, pp. 4198–4205, 2003.
- <sup>12</sup> A. Sanchez , S. Abbet , U. Heiz , W.-D. Schneider , H. Häkkinen, R. N. Barnett , and Uzi Landma, "When Gold Is Not Noble: Nanoscale Gold Catalysts" *J. Phys. Chem. A*, **1999**, 103 (48), pp 9573–9578
- <sup>13</sup> Rodriguez JA, Evans J, Feria L, Vidal AB, Liu P, Nakamura,K, Illas F (2013). *J. Catal* 307:162–169
- <sup>14</sup> D. C. Lim, I. Lopez-Salido, and Y. D. Kim, "Size selectivity for CO-oxidation of Ag nanoparticles on highly ordered pyrolytic graphite (HOPG)," *Surf. Sci.*, vol. 598, no. 1–3, pp. 96–103, 2005.
- <sup>15</sup> A. Politano, V. Formoso, G. Chiarello, "Chemical Reactions at Clean and Alkali-Doped Mismatched Metal/Metal Interfaces" *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113 (1), pp 316–320

- <sup>16</sup> J. L. C. Fajín, M. N. D. S. Cordeiro, and J. R. B. Gomes, "DFT study on the reaction of O<sub>2</sub> dissociation catalyzed by gold surfaces doped with transition metal atoms," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 458, pp. 90–102, 2013
- <sup>17</sup> H. Wang et al., "Multifunctional TiO<sub>2</sub> nanowires-modified nanoparticles bilayer film for 3D dye-sensitized solar cells," *Optoelectron. Adv. Mater. Rapid Commun.*, vol. 4, no. 8, pp. 1166–1169, 2010.
- <sup>18</sup> A. Wittstock et al., "Nanoporous Au: An unsupported pure gold catalyst?," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 14, pp. 5593–5600, 2009.
- <sup>19</sup> C.V. Ovesen, J. Schiøtz, P. Stoltze, H. Topsøe, J.K. Nørskov. "Kinetic Implications of Dynamical Changes in Catalyst Morphology during Methanol Synthesis over Cu/ZnO Catalysts" Volume 168, Issue 2, June 1997, Pages 133-142
- <sup>20</sup> G. Lanzani, K. Laasonen. "NH<sub>3</sub> adsorption and dissociation on a nanosized iron cluster" *Int. J. of Hydrogen Energy* 35 (2010), 6571-6577.
- <sup>21</sup> O. Çelebi, Ç. Uzum, T. Shahwan, H. N. Erten. "A radiotracer study of the adsorption behavior of aqueous Ba<sup>2+</sup> ions on nanoparticles of zero-valent iron" *J. of Hazardous Materials* 148 (2007) 761-767
- <sup>22</sup> R.a. Crane, M.Dickinson, I.C. Popescu, T.B. Scott." Magnetite and zero-valent iron nanoparticles for the remediation of uranium contaminated environmental water" *Water research* 45 (2011) 2931-2942
- <sup>23</sup> P. Varanasi, A. Fullani, S. Sidhu. "Remediation of PCB contaminated soils using iron nano-particles" *Chemosphere* 66 (2007) 1031-1038
- <sup>24</sup> S.F. Yin, Q.H. Zhang, B.Q. Xu, W.X. Zhu, C.F. Ng, C.T. Au, "Investigation on the catalysis of CO<sub>x</sub>-free hydrogen generation from ammonia" *J. Catal.* 224 (2004) 384–396.
- <sup>25</sup> X. Duan, J. Zhou, G. Qian, P. Li, X. Zhou, D. Chen, Chin. "Carbon Nanofiber-Supported Ru Catalysts for Hydrogen Evolution by Ammonia Decomposition" *J. Catal.* 31 (2010) 979–986.
- <sup>26</sup> B.C. Gates, "Supported Metal Clusters: Synthesis, Structure, and Catalysis" *Chem. Rev.* 95 (1995) 511–522.
- <sup>27</sup> OMS
- <sup>28</sup> F. Abild-Pedersen and M. P. Andersson, "CO adsorption energies on metals with correction for high coordination adsorption sites - A density functional study," *Surf. Sci.*, vol. 601, no. 7, pp. 1747–1753, 2007.
- <sup>29</sup> Lazić, P., Alaei, M., Atodiresei, N., Caciuc, V., Brako, R., & Blügel, S. (2010). Density functional theory with nonlocal correlation: A key to the solution of the CO adsorption puzzle. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 81(4), 1–6. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.045401>
- <sup>30</sup> B. Hammer and J. K. Nørskov, "Theoretical Surface Science and Catalysis — Calculations and Concepts," *Adv. Catal.*, vol. 45, pp. 71–129, 2000.
- <sup>31</sup> Wu, S. H., & Chen, D. H. (2004). Synthesis of high-concentration Cu nanoparticles in aqueous CTAB solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 273(1), 165–169. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.01.071>

- <sup>32</sup> Camellone Matteo Farnesi; Fabris S “Reaction Mechanisms for the CO Oxidation on Au/CeO(2) Catalysts: Activity of Substitutional Au(3+)/Au(+) Cations and Deactivation of Supported Au(+) Adatoms” J. AM. CHEM. SOC. (2009). **131**, 30. 10473 – 10483.
- <sup>33</sup> M. Bowker. M.A. Barteau,R.J. Madix “Oxygen induced adsorption and reaction of H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO and CO<sub>2</sub> on single crystal Ag(110)” Volume 92,1980, 528-548
- <sup>34</sup> S. D. Senanayake et al., “Interfacial Cu<sup>+</sup> promoted surface reactivity: Carbon monoxide oxidation reaction over polycrystalline copper titania catalysts,” Surf. Sci., vol. 652, pp. 206–212, 2016.
- <sup>35</sup> T. Davran-Candan, A. E. Aksoylu, and R. Yildirim, “Reaction pathway analysis for CO oxidation over anionic gold hexamers using DFT,” J. Mol. Catal. A Chem., vol. 306, no. 1–2, pp. 118–122, 2009.
- <sup>36</sup> J. P. Chou, W. W. Pai, C. C. Kuo, J. Der Lee, C. Hong Lin, C. Wei, “Promotion of CO Oxidation on Bimetallic Au–Ag(110) Surfaces: A Combined Microscopic and Theoretical Study” J. Phys. Chem. C, 2009, 113 (30), pp 13151–13159
- <sup>37</sup> S. Sinthika, S. T. Vala, Y. Kawazoe, and R. Thapa, “CO Oxidation Prefers the Eley-Rideal or Langmuir-Hinshelwood Pathway: Monolayer vs Thin Film of SiC,” ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 8, no. 8, pp. 5290–5299, 2016.
- <sup>38</sup> N. Lopez and J. K. Norskov, “Catalytic CO oxidation by a gold nanoparticle: a density functional study,” J Am Chem Soc, vol. 124, no. 38, pp. 11262–11263, 2002.
- <sup>39</sup> M. Haruta, “When gold is not noble: Catalysis by nanoparticles,” *Chem. Rec.*, vol. 3, no. 2, pp. 75–87, 2003.
- <sup>40</sup> M. Haruta, “Oxidation of Carbon Monoxide,” vol. 183, pp. 172–183, 1987
- <sup>41</sup> A. Corma, “Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals” *Chem. Rev.*, 2007, 107 (6), pp 2411–2502
- <sup>42</sup> Kung, M. C., Davis, R. J., & Kung, H. H. (2007). Understanding Au-Catalyzed Low-Temperature CO Oxidation, 11767–11775.
- <sup>43</sup> W.K. Kuhn, J. Szanyi, D.W. Goodman “CO adsorption on Pd(111): the effects of temperature and pressure” Volume 274, Issue 3, 15 August 1992, Pages L611-L618
- <sup>44</sup> F. S. Roberts, K. P. Kuhl, and A. Nilsson, “High selectivity for ethylene from carbon dioxide reduction over copper nanocube electrocatalysts,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 54, no. 17, pp. 5179–5182, 2015.
- <sup>45</sup> S. D. Senanayake et al., “Interfacial Cu<sup>+</sup> promoted surface reactivity: Carbon monoxide oxidation reaction over polycrystalline copper??titania catalysts,” Surf. Sci., vol. 652, pp. 206–212, 2016.
- <sup>46</sup> T. Huang, T. Yu, and S. Chang, “Effect of Calcination Atmosphere on CuO /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst for Carbon Monoxide Oxidation,” vol. 52, pp. 157–163, 1989
- <sup>47</sup> E.D. Pierron, J.A. Rashkin, J.F. Roth “Copper oxide on alumina: I. XRD studies of catalyst composition during air oxidation of carbon monoxide” J. of Catal. Volume 9, Issue 1, September 1967, Pages 38-44
- <sup>48</sup> J. B. Wang, D.-H. Tsai, and T.-J. Huang, “Synergistic Catalysis of Carbon Monoxide Oxidation over Copper Oxide Supported on Samaria-Doped Ceria,” *J. Catal.*, vol. 208, no. 2, pp. 370–380, 2002.

- <sup>49</sup> G.G. Jernigan, G.A. Somorjai, "Carbon Monoxide Oxidation Over Three different Oxidation States of Copper: Metallic Copper, Copper (I)Oxide, Copper (II) Oxide—A surface Science and Kinetic Studie" *J.of Catal.* vol. 147, pp. 567-577, 1994.
- <sup>50</sup> R. Kas, R. Kortlever, A. Milbrat, M. T. M. Koper, G. Mul, and J. Baltrusaitis, "Electrochemical CO<sub>2</sub> reduction on Cu<sub>2</sub>O-derived copper nanoparticles: controlling the catalytic selectivity of hydrocarbons.," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 24, pp. 12194–201, 2014.
- <sup>51</sup> K. Manthiram, B. J. Beberwyck, and A. P. Alivisatos, "Enhanced electrochemical methanation of carbon dioxide with a dispersible nanoscale copper catalyst," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 38, pp. 13319–13325, 2014.
- <sup>52</sup> P. Fakhri, B. Jaleh, and M. Nasrollahzadeh, "Synthesis and characterization of copper nanoparticles supported on reduced graphene oxide as a highly active and recyclable catalyst for the synthesis of formamides and primary amines," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 383–384, pp. 17–22, 2014.
- <sup>53</sup> A. Verdaguier-casadevall, *et al.* "Probing the Active Surface Sites for CO Reduction on Oxide-Derived Copper Electrocatalysts" *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137 (31), pp 9808–9811
- <sup>54</sup> C. W. Li, J. Ciston, and M. W. Kanan, "Electroreduction of carbon monoxide to liquid fuel on oxide-derived nanocrystalline copper.," *Nature*, vol. 508, no. 7497, pp. 504–7, 2014.
- <sup>55</sup> D. Kim, J. Resasco, Y. Yu, A. M. Asiri, and P. Yang, "Synergistic geometric and electronic effects for electrochemical reduction of carbon dioxide using gold-copper bimetallic nanoparticles.," *Nat. Commun.*, vol. 5, no. May, p. 4948, 2014.
- <sup>56</sup> C. M. Chang, C. Cheng, M.C. Wei, "CO Oxidation on Unsupported Au<sub>55</sub>, Ag<sub>55</sub> and Au<sub>25</sub>Ag<sub>30</sub>" vol.128, pp 124710-1, 2008.
- <sup>57</sup> O. Citri, R. Baer, R. Kosloff "The role of non adiabatic mechanisms in the dissociation dynamics of O<sub>2</sub> on silver surfaces" *Surf. Sci.* Volume 351, Issues 1–3, 1 May 1996, Pages 24-42
- <sup>58</sup> L. Vattuone, *et al.* "Oxygen interaction with disordered and nanostructured Ag(001) surfaces" *The Journal of Chemical Physics* 115, 3346 (2001); doi: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1386432>
- <sup>59</sup> D. Liu, Y. F. Zhu, and Q. Jiang, "DFT Study of CO oxidation on Cu<sub>2</sub>O–Au Interfaces at Au–Cu Alloy Surfaces," *RSC Adv.*, vol. 5, pp. 1587–1597, 2015.
- <sup>60</sup> J. L. C. Fajín, M. N. D.s. Cordeiro, J. R. B. Gomes, and F. Illas, "On the need for spin polarization in heterogeneously catalyzed reactions on nonmagnetic metallic surfaces," *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 8, no. 5, pp. 1737–1743, 2012.
- <sup>61</sup> T. Visart de Bocarmé, *et al.* "Oxygen adsorption on gold nanofacets and model clusters" *The Journal of Chemical Physics* 125, 054703 (2006); doi: <http://dx.doi.org/10.1063/1.2227396>
- <sup>62</sup> J. L. C. Fajín, F. Illas, and J. R. B. Gomes, "Effect of the exchange-correlation potential and of surface relaxation on the description of the H<sub>2</sub> O dissociation on Cu (111)," *J. Chem. Phys.*, vol. 130, no. 22, pp. 1–8, 2009.
- <sup>63</sup> R.J. Lin, F.Y. Li, H. L. Chen, "computational investigation on adsorption and dissociation of the NH<sub>3</sub> molecule on the Fe(111) surface" *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115 (2), pp 521–528

- <sup>64</sup> J. K. Nørskov et al., "Universality in Heterogeneous Catalysis," *J. Catal.*, vol. 209, no. 2, pp. 275–278, 2002.
- <sup>65</sup> I. N. Remediakis, N. Lopez, and J. K. Nørskov, "CO oxidation on gold nanoparticles: Theoretical studies," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 291, no. 1–2, pp. 13–20, 2005.
- <sup>66</sup> L. Barrio, P. Liu, J. A. Rodriguez, J. M. Campos-Martin, J. L. G. Fierro, "Effects of Hydrogen on the Reactivity of O<sub>2</sub> toward Gold Nanoparticles and Surfaces" *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111 (51), pp 19001–19008
- <sup>67</sup> X. Gu, I. M. Ji, S. H. Wei, and X. G. Gong, "AUN clusters (N=32,33,34,35): Cagelike structures of pure metal atoms," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 70, no. 20, pp. 32–36, 2004.
- <sup>68</sup> M. Lambert, *et al.* "Selective oxidation with dioxygen by gold nanoparticle catalysts derived from 55-atom clusters" *Nature* 454, 981-983 (21 August 2008)
- <sup>69</sup> Lu, Q., Rosen, J., Zhou, Y., Hutchings, G. S., Kimmel, Y. C., Chen, J. G., & Jiao, F. (2014). A selective and efficient electrocatalyst for carbon dioxide reduction. *Nature Communications*, 5, 3242. <https://doi.org/10.1038/ncomms4242>
- <sup>70</sup> E. Shustorovich "The Bond-Order Conservation Approach to Chemisorption and Heterogeneous Catalysis: Applications and Implications" *Adv. in Catal. Volume 37*, 1990, Pages 101-163
- <sup>71</sup> Z. Rosenzweig, M. Asscher "Interaction of NH<sub>3</sub> with Re(0001): An optical second harmonic generation study" *Surf. Sci. Volume 225, Issue 3*, 2 January 1990, Pages 249-259
- <sup>72</sup> R. Metkemeijer, P. Achard "Ammonia as a feedstock for a hydrogen fuel cell; reformer and fuel cell behaviour" *Journal of Power Source. Volume 49, Issues 1–3*, April 1994, Pages 271-282
- <sup>73</sup> I.C. Bassignana, K. Wagemann, J. Küppers, G. Ertl. "Adsorption and thermal decomposition of ammonia on a Ni(110) surface: Isolation and identification of adsorbed NH<sub>2</sub> and NH" *Volume 175, Issue 1*, 1 September 1986, Pages 22-44
- <sup>74</sup> W. Walkosz, P. Zapol, and G. B. Stephenson, "A DFT study of reaction pathways of NH<sub>3</sub> decomposition on InN (0001) surface", *J. Chem. Phys.* 137, 054708 (2012).
- <sup>75</sup> S. Stolbov, T. S. Rahman "First Principles Study of Adsorption, Diffusion and Dissociation of NH<sub>3</sub> on Ni and Pd Surfaces" *Condensed Matter - Materials Science* (2005)
- <sup>76</sup> J.C. Ganley F.S. Thomas E.G. Seebauer R.I. Masel "A Priori Catalytic Activity Correlations: The Difficult Case of Hydrogen Production from Ammonia" *Cat. Lett.* July 2004, Volume 96, Issue 3, pp 117–122
- <sup>77</sup> R. Z. Sørensen, Asbjørn K. Ulrich Q. Søren J.O. Hansen C. H. Christensen, "Promoted Ru on high-surface area graphite for efficient miniaturized production of hydrogen from ammonia" *Cat. Lett.* November 2006, Volume 112, Issue 1, pp 77–81
- <sup>78</sup> E. Lewars, "Computational Chemistry: introduction to the theory and a applications of molecular and quantum mechanics"; Kluwer Academic Publishers, 2003. ISBN:0-306-48391-2
- <sup>79</sup> H Eyring. "The Activated Complex and the Absolute Rate of Chemical Reactions" *Chem. Rev.*, **1935**, 17 (1), pp 65–77
- <sup>80</sup> W Hückel "Structural chemistry of inorganic compounds" 1950 - Elsevier Pub. Co

- <sup>81</sup>J. C. Slater. "A Simplification of the Hartree-Fock Method" *Phys. Rev.* 81, 385 – Published 1 February 1951
- <sup>82</sup> P. Hohenberg and W. Kohn "Inhomogeneous Electron Gas" *Phys. Rev.* 136, B864 – Published 9 November 1964
- <sup>79</sup> C. Lee, W. Yang, and R G. Parr, "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density", *Phys. Rev. B* 37, 785 – Published 15 January 1988.
- <sup>84</sup> J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868.
- <sup>85</sup> Perdew JP, Chevary JA, Vosko SH, Jackson KA, Pederson MR, Singh DJ, Fiolhais C (1993) 46:6671, 1992) *Phys Rev B* 48:4978
- <sup>86</sup> G. Kresse, J. Hafner, "Ab initio molecular dynamics for liquid metals" *Phys. Rev. B* 47 (1993) 558–561.
- <sup>87</sup> G. Kresse, J. Hafner, "Ab initio molecular dynamics for open-shell transition metals" *Phys. Rev. B* 48 (1993) 13115–13118
- <sup>88</sup> G. Kresse, J. Hafner, "Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium" *Phys. Rev. B* 49 (1994) 14251–14268.
- <sup>89</sup> S. Grimme, J. "Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction" *Comput. Chem.* 27 (2006) 1787–1799.
- <sup>90</sup> R. F. W. Bader, M. T. Carroll, J. R. Cheeseman, and C. Chang, "Properties of atoms in molecules: atomic volumes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 109, no. 26, pp. 7968–7979, 1987
- <sup>91</sup> R. F. W. Bader, "A bond path: a universal indicator of bonded interactions," *J. Phys. Chem. A*, vol. 5639, no. 98, pp. 7314–7323, 1998.
- <sup>92</sup> P.G. Belelli, G.R. Garda, R.M. Ferullo, "DFT study of isocyanate chemisorption on Cu(100): Correlation between substrate–adsorbate charge transfer and intermolecular interactions" *Surf. Sci.* **605** (2011) 1202–1208
- <sup>93</sup> A. Michaelides, M.L. Bocquet, P. Sautet, A. Alavi, D.A. King, "Structures and thermodynamic phase transitions for oxygen and silver oxide phases on Ag{1 1 1}" *Chem. Phys. Lett.* 367 (2003) 344–350.
- <sup>94</sup> M. Mavrikakis, P. Stoltze, J.K. Nørskov, "Making gold less noble" *Catal. Letters* 64 (2000) 101–106.
- <sup>95</sup> P.E. Barnard, J.J. Terblans, H.C. Swart, "P.E. Barnard, J.J. Terblans, H.C. Swart, *Appl. Surf. Sci.* 356 (2015) 213–220" *Appl. Surf. Sci.* 356 (2015) 213–220.
- <sup>96</sup> Gual, A., Godard, C., Castillón, S., Curulla-Ferré, D., & Claver, C. (2012). Colloidal Ru, Co and Fe-nanoparticles. Synthesis and application as nanocatalysts in the Fischer-Tropsch process. *Catalysis Today*, 183(1), 154–171. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.11.025>
- <sup>97</sup> E. Roduner, "Size matters: why nanomaterials are different," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 35, no. 7, p. 583, 2006.
- <sup>98</sup> Hollins P, Pritchard J, "Interactions of CO molecules adsorbed on Cu(111)" (1979). *Surf Sci* 89:486–495

- <sup>99</sup> Vollmer S, Witte G, Wöll C “Determination of Site Specific Adsorption Energies of CO on Copper” (2001). *Cat Lett* 77: 97–101
- <sup>100</sup> Mc Elhiney G, Papp H, Pritchard J, “The adsorption of Xe and CO on Ag(111)” (1976). *Surf Sci* 54:617–634
- <sup>101</sup> Elliot GS, Miller D. “Comparative density functional theory based study of the reactivity of Cu, Ag, and Au nanoparticles and of (111) surfaces toward CO oxidation and NO<sub>2</sub> reduction” (1984) *Proc 14th. University of Tokyo Press, Tokyo*, pp 349–358
- <sup>102</sup> Fonseca Guerra, C., Handgraaf, J. W., Baerends, E. J., & Bickelhaupt, F. M. (2004). Voronoi Deformation Density (VDD) Charges: Assessment of the Mulliken, Bader, Hirshfeld, Weinhold, and VDD Methods for Charge Analysis. *Journal of Computational Chemistry*, 25(2), 189–210. <https://doi.org/10.1002/jcc.1035>
- <sup>103</sup> B. Eren, C. Heine, H. Bluhm, G. A. Somorjai, and M. Salmeron, “Catalyst Chemical State during CO Oxidation Reaction on Cu(111) Studied with Ambient-Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy and Near Edge X-ray Adsorption Fine Structure Spectroscopy,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 34, pp. 11186–11190, 2015.
- <sup>104</sup> Whetten A. Desireddy, “Ultrastable silver nanoparticles.,” *Nature*, vol. 501, no. 7467, pp. 399–402, 2013.
- <sup>105</sup> Bikshapathi, M., Singh, S., Bhaduri, B., Mathur, G. N., Sharma, A., & Verma, N. (2012). Fe-nanoparticles dispersed carbon micro and nanofibers: Surfactant-mediated preparation and application to the removal of gaseous VOCs. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 399, 46–55.
- <sup>106</sup> D. D. Koelling and B. N. Harmon, “A technique for relativistic spin-polarised calculations,” *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 10, no. 16, pp. 3107–3114, 1977.
- <sup>107</sup> J. Henk, M. Hoesch, J. Osterwalder, a Ernst, and P. Bruno, “Spin–orbit coupling in the L-gap surface states of Au(111): spin-resolved photoemission experiments and first-principles calculations,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 16, no. 43, pp. 7581–7597, 2004.
- <sup>108</sup> L. Xiao and L. Wang, “From planar to three-dimensional structural transition in gold clusters and the spin-orbit coupling effect,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 392, no. 4–6, pp. 452–455, 2004.
- <sup>109</sup> Freyschlag, C. G., & Madix, R. J. (2011). Precious metal magic: Catalytic wizardry. *Materials Today*, 14(4), 134–142. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(11\)70085-2](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(11)70085-2)
- <sup>110</sup> M.K. Gupta, R. Mittal, S.L. Chaplot, S. Rols, “Phonons, nature of bonding, and their relation to anomalous thermal expansion behavior of M<sub>2</sub>O (M = Au, Ag, Cu)”, *J. Appl. Phys.* 115 (2014) 93507.
- <sup>111</sup> N. Turaeva and M. L. Preuss, “Electronic effects in CO oxidation by nanoparticle catalysts,” *Catal. Commun.*, vol. 65, pp. 30–33, 2015.
- <sup>112</sup> S. Chrétien, S. K. Buratto, and H. Metiu, “Catalysis by very small Au clusters,” *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 11, no. 5–6, pp. 62–75, 2007.
- <sup>113</sup> P.E. Barnard, J.J. Terblans, H.C. Swart, *Appl. Surf. Sci.* 356 (2015) 213–220.

- <sup>114</sup> P. Błonski, A. Kiejna, *Surf. Sci.* 601 (2007) 123–133.
- <sup>115</sup> C. Köhler, G. Seifert, T. Frauenheim, “Magnetism and the potential energy hypersurfaces of Fe<sub>53</sub> to Fe<sub>57</sub>” *Comput. Mater. Sci.* 35 (2006) 297–301.
- <sup>116</sup> H.M. Duan, Q.Q. Zheng, “Symmetry and magnetic properties of transition metal clusters” *Phys. Lett. A* 280 (2001) 333–339.
- <sup>117</sup> W. Huang, W. Lai, D. Xie, “First-principles study of decomposition of NH<sub>3</sub> on Ir(1 0 0)” *Surf. Sci.* 602 (2008) 1288–1294.
- <sup>118</sup> X. Duan, J. Ji, G. Qian, C. Fan, Y. Zhu, X. Zhou, D. Chen, W. Yuan, “Ammonia decomposition on Fe(1 1 0), Co(1 1 1) and Ni(1 1 1) surfaces: A density functional theory study” *J. Molec. Catal. A: Chem.* 357 (2012) 81–86.
- <sup>119</sup> S. Satoh, H. Fujimoto, H. Kobayashi, “Theoretical Study of NH<sub>3</sub> Adsorption on Fe(110) and Fe(111) Surfaces” *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 4846–4852.
- <sup>120</sup> R.J. Lin, F.Y. Li, H.L. Chen, “Computational Investigation on Adsorption and Dissociation of the NH<sub>3</sub> Molecule on the Fe(111) Surface” *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 521–528.
- <sup>121</sup> K. Lejaeghere et al. “Reproducibility in density functional theory calculations of solids”, *Science* 351 (6280) (2016). aad3000.
- <sup>122</sup> F. Ortman, F. Bechstedt, and W. G. Schmidt, “Semiempirical van der Waals correction to the density functional description of solids and molecular structures” *Phys. Rev. B* 73, (2006) 205101
- <sup>123</sup> X. Zhang, Z. Lu, D. Ma, Z. Yang, “Adsorption and dissociation of ammonia on small iron clusters” *Int. J. Hydrogen, Energy* 40 (2015) 346–352.
- <sup>124</sup> G.S. Hammond, “A Correlation of Reaction Rates” *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 334–338.
- <sup>125</sup> J.E. Leffler, “Parameters for the Description of Transition States” *Science* 117 (1953) 340–341.
- <sup>126</sup> E. Sk, “Bader Analysis : Calculating the Charge on Individual Atoms in Molecules & Crystals,” *Molecules*, no. 111, pp. 0–24.
- <sup>127</sup> P. Błonski, A. Kiejna “Structural, electronic, and magnetic properties of bcc iron surfaces” *Surf. Sci.* Volume 601, Issue 1, 1 January 2007, Pages 123–133