



Casa abierta al Tiempo

Universidad Autónoma Metropolitana

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

**Modelos Teóricos de la interacción de moléculas sonda con
catalizadores metálicos de RhCu**

Tesis que presenta

Silvia González Pérez

Para la obtención del grado de

Doctor en Ciencias (Química)

Asesor: Dra. Carmen Sousa Romero

Colaboradores:

Prof. Francesc Illas Riera

Dra. Virineya Bertin Mardel

México, D. F. 9 de julio de 2004



Unidad Iztapalapa

Casa abierta al Tiempo

Universidad Autónoma Metropolitana

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

**Modelos Teóricos de la interacción de
moléculas sonda con catalizadores
bimetálicos de RhCu**

Tesis que presenta

Silvia González Pérez

Para la obtención del grado de

Doctor en Ciencias (Química)

Asesor: **Dra. Carmen Sousa Romero**

Colaboradores:

Prof. Francesc Illas Riera

Dra. Virineya Bertin Mardel

R. Z. S.
COORDINADOR DEL
PROGRAMA EN QUÍMICA

México, D. F. 9 de julio de 2004

Esta tesis fue elaborada en la **Universidad Autónoma Metropolitana** con estancias en el Departamento de Química Física de la Facultad de Química, **Universidad de Barcelona**.

El desarrollo de esta tesis fue posible gracias al apoyo financiero del **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología**.

El tiempo de cálculo fue concedido por el grupo de investigación del Prof. Francesc Illas, el Centro de Supercomputación de Cataluña (**CESCA**) y el Centro de Paralelismo de Barcelona (**CEPBA**).

“Sígueme. Exactamente en el siguiente recodo está la tierra del olvido, en donde los corazones pueden descansar”
Azteca

Gary Jennings

Índice

Introducción	1
 PARTE I	
Antecedentes	5
 Capítulo 1. Fundamentos teóricos del estudio	11
1.1 La teoría de los funcionales de la densidad	12
1.2 Descripción de la densidad electrónica de los sistemas de estudio	16
1.2.1 Descripción de la densidad electrónica de los modelos finitos	16
1.2.2 Descripción de la densidad electrónica de los modelos periódicos	18
1.3 Análisis de población	21
1.3.1 Método de Mulliken	21
1.3.2 Método de los operadores de proyección	22
1.4 Método CSOV	25
1.5 El estado electrónico de los sistemas	32
 Capítulo 2. Los modelos periódicos y de agregado	33
2.1 El modelo finito	33
2.2 El modelo periódico	34
2.3 Los modelos finitos o de cúmulo empleados en este estudio	36
2.3.1 Los modelos de superficie	38
2.3.2 Los modelos de partículas	42
2.4 Los modelos infinitos o periódicos	45

PARTE II

Capítulo 3. La adsorción de H₂ sobre los modelos de agregado	53
3.1 Antecedentes	53
3.2 La geometría de adsorción de la molécula de H₂ sobre los modelos finitos	55
3.2.1 La adsorción de H ₂ sobre los modelos de superficie	55
3.2.2 La adsorción del H ₂ sobre los modelos de partícula	58
3.3 Resultados de la adsorción del H₂ sobre los modelos de superficie	58
3.3.1 La adsorción del H ₂ sobre la superficie (111) de Rh	59
3.3.2 La adsorción del H ₂ sobre las superficies (111) de RhCu	61
3.4 Resultados de la adsorción del H₂ sobre los modelos de partícula	65
Conclusiones	71
Capítulo 4. La adsorción de CO en los modelos de agregado	73
4.1 Antecedentes de la adsorción de CO en metales	73
4.2 Adsorción de CO en los modelos de superficie finitos	79
4.3 Adsorción de CO en los modelos de partícula	94
Conclusiones	96
Capítulo 5. Adsorción de CO y NO en los modelos periódicos	99
5.1 Antecedentes	99
5.2 Las superficies metálicas	104
5.3 Los sitios de adsorción del CO y NO en los modelos periódicos	106
5.4 Resultados de la adsorción de CO en los modelos periódicos	108
5.4.1 La adsorción en los sitios monometálicos de las superficies de Rh, Cu y RhCu	109
5.4.2 La adsorción de CO en el puente bimetálico de las superficies de RhCu	116
5.5 La adsorción de NO en los modelos periódicos	117
5.5.1 Adsorción de NO en las superficies monometálicas	120
5.5.2 Adsorción de NO en los sitios bimetálicos de las superficies bimetálicas	121
5.5.3 Adsorción de NO en los sitios bimetálicos	123
Conclusiones	126
Conclusiones generales y perspectivas	129

PARTE III

Theoretical Study of the Catalytic Activity of Bimetallic RhCu Surfaces and Nanoparticles toward H₂ Dissociation	133
Theoretical study of the chemisorption of CO on bimetallic RhCu surfaces and nanoparticles	135
Electric field effects in the chemisorption of CO on bimetallic RhCu surface models	137
Bibliografía	139
Apéndice	159
Agradecimientos	

Introducción

Los procesos catalíticos son fundamentales en la industria química tanto desde el punto de vista económico como de producción. La catálisis permite modificar los procesos químicos para obtener productos de interés industrial y tecnológico en intervalos de tiempo más cortos que sin el uso de los catalizadores, el abanico de posibilidades de aplicación de estos productos es muy amplio e incluye desde combustibles, fertilizantes y plásticos hasta productos farmacéuticos.

Los catalizadores metálicos han sido extensamente empleados en diversas reacciones industriales de oxidación, reducción, hidrogenación, deshidrogenación, isomerización y aromatización, mientras que el uso de catalizadores bimetálicos es cada día más generalizado en la industria petrolera, de transformación y automotriz. Su empleo va desde las reacciones de deshidrogenación, reformación y la obtención de los más diversos productos químicos hasta la conversión de gases de combustión dentro de los escapes automotrices en los convertidores catalíticos, cuyo uso es ahora tan indispensable, sobre todo en las grandes ciudades con el fin de disminuir la contaminación atmosférica que causa deterioro en los materiales y los vegetales y enfermedades en los seres humanos, sobretodo en el aparato respiratorio y la vista.

El aumento en el uso de los catalizadores bimetálicos con respecto al de los catalizadores con un solo metal ha sido evidente en los últimos años, ya que la combinación adecuada de dos metales permite mejorar algunas propiedades de un catalizador monometálico, como la resistencia al envenenamiento, la dispersión, la selectividad o la estabilidad. Las diferencias en las características catalíticas del bimetálico con respecto a las de un monometálico se han intentado explicar con los cambios estructurales y electrónicos que provoca el segundo metal; los primeros se refieren a los cambios en la configuración geométrica, la generación o eliminación de sitios activos en el primer metal

causados por la presencia del segundo; los cambios electrónicos son resultado del enlace heterometálico que puede provocar cambios en la población electrónica de los átomos metálicos, modificando su actividad catalítica hacia las moléculas que reaccionan.

Los avances científicos en el campo de la Ciencia de Superficies ha puesto de manifiesto la necesidad de complementar los datos experimentales con estudios teóricos para profundizar en el conocimiento del comportamiento de los sistemas catalíticos, de forma que en la actualidad la utilización de métodos teóricos para racionalizar la búsqueda de nuevos materiales con las propiedades deseadas es una práctica cada vez más extendida entre los grupos experimentales. Para ello es necesario entender a nivel atómico la estructura electrónica del sistema, las interacciones dentro del mismo y las propiedades químicas de la superficie del catalizador, de los reactivos y los productos con el fin de conocer la forma en que se desarrolla el proceso catalítico y determinar los factores que determinan la actividad y selectividad del catalizador .

En el estudio de los catalizadores bimetálicos, la investigación científica experimental busca obtener catalizadores más eficaces y eficientes, sobretodo por medio de la técnica de ensayo y error, mientras que la investigación teórica intenta explicar el comportamiento de los sistemas catalíticos que se utilizan para aproximarse a la explicación del fenómeno catalítico en estos materiales y predecir las propiedades de nuevos materiales.

La presente investigación teórica tiene como objetivo sumarse a los esfuerzos por intentar explicar el funcionamiento de los materiales bimetálicos, centrándose en el sistema RhCu cuya actividad catalítica es interesante desde el punto de vista científico. En este contexto, este estudio aporta una metodología para tratar este tipo de catalizadores y algunos indicios que permiten explicar algunos aspectos del comportamiento de este tipo de materiales. En este estudio se ha empleado la teoría de los funcionales de la densidad en modelos de agregados y periódicos para estudiar los efectos electrónicos y geométricos de la presencia del Cu en el comportamiento catalítico del Rh y viceversa, durante la adsorción de moléculas sonda: H₂, CO y NO. Para ello se analizaron los cambios en la energía, la

geometría de adsorción y la frecuencia de vibración de las moléculas adsorbidas con respecto a la composición del sustrato.

Esta tesis se ha estructurado en tres partes diferenciadas:

En la Parte I se presenta la información preliminar para abordar los sistemas de estudio empezando con los antecedentes, en donde se revisan las principales aportaciones realizadas al estudio de los catalizadores bimetálicos, tanto desde el punto de vista teórico como experimental. Seguidamente en el capítulo 1 se reseña la teoría y los aspectos computacionales más relevantes del estudio; en el capítulo 2 se describen los modelos de agregados y periódicos empleados en esta tesis para modelar la superficie (111) y partículas en fase gas de los metales y los sistemas bimetálicos.

La Parte II incluye los resultados obtenidos en el trabajo de investigación desarrollado. Se inicia con el capítulo 3 que incluye una revisión de los trabajos previos de la disociación del H_2 como reacción de prueba para el estudio de la reactividad de superficies metálicas, los resultados obtenidos en el estudio de la adsorción de esta molécula en modelos de agregados de rodio y RhCu se discuten enfocándose a los cambios en la reactividad del rodio por la presencia de un segundo metal. En el capítulo 4 se presenta un resumen de los estudios de la reactividad de los metales empleando para ello la adsorción de CO, se comentan los resultados obtenidos en la adsorción de esta molécula en modelos de cúmulos de Rh, Cu y diferentes composiciones de RhCu, y se analizan y discuten los efectos electrónicos y geométricos de la presencia de un segundo metal en la actividad catalítica de un catalizador metálico. Finalmente, en el capítulo 5 se presenta una introducción sobre los estudios realizados de la adsorción de NO sobre superficies metálicas como paso previo para la reducción de esta molécula por medio de la oxidación de CO y su importancia como reacción para disminuir la contaminación atmosférica. Además se presentan los resultados obtenidos en la adsorción de estas dos moléculas en modelos periódicos de Rh, Cu y dos diferentes composiciones de RhCu, se discuten los cambios inducidos por la presencia de un segundo metal en la superficie metálica y los puntos concordantes con el estudio de la interacción del CO con los modelos de agregados.

Los capítulos 3, 4 y 5 se finalizan con las conclusiones de cada estudio y en un apartado posterior se condensan las conclusiones generales obtenidas a partir del análisis de los resultados obtenidos en todo el trabajo de investigación.

En la Parte III se incluyen las publicaciones de los resultados presentados en este estudio, el artículo “Theoretical Study of the Catalytic Activity of Bimetallic RhCu Surfaces and Nanoparticles toward H₂ Dissociation” incluye los resultados del capítulo 3 de esta tesis, mientras que el artículo “Theoretical study of the chemisorption of CO on bimetallic RhCu surfaces and nanoparticles” corresponde a los resultados presentados en el capítulo 4. Se ha incluido también el artículo “Electric field effects in the chemisorption of CO on bimetallic RhCu surface models”, que aunque este estudio no se encuentra dentro de los objetivos de esta tesis, es un complemento al sistema estudiado.

En el apéndice se mencionan algunos datos útiles para el manejo del código VASP, que es uno de los programas utilizados en este estudio.

PARTE I

Antecedentes

Los sistemas con dos metales en su composición denominados materiales bimetalicos tienen aplicaciones en campos tales como la Electroquímica, la Catálisis, la Microelectrónica y la fabricación de películas magnéticas [1-3]. En lo referente a la Catálisis Heterogénea, la presencia de un segundo metal en un catalizador metálico mejora sus propiedades catalíticas [4,5], por ello los catalizadores bimetalicos se emplean en diversas reacciones químicas industriales, incluso en mayor cantidad que los sistemas con un solo metal.

Entre los cambios que origina en el material la presencia de un segundo metal se pueden mencionar: (i) incrementa su actividad catalítica [6], como en el caso del bimetalico de CoCu en la descomposición de etileno; (ii) mejora su resistencia al envenenamiento [7,8], 0.1% en peso de rodio en el catalizador de Pt elimina su inhibición causada por impurezas de azufre durante la oxidación de propano y propeno, el Ge en un catalizador de reformación [9] de platino causa este mismo efecto, en la aleación de PtRu [10], el segundo metal disminuye el envenenamiento por H₂ en la adsorción de CO en platino debido a que la transferencia de carga electrónica del Ru al platino provoca que la adsorción del CO sea más exotérmica [11]; (iii) modifica la dispersión, como sucede al agregar rutenio a un catalizador de Pd en la combustión de metano [12]; (iv) aumenta la selectividad [13], la presencia de Ag en paladio mejora la selectividad hacia la obtención de hexeno en la hidrogenación de hexadieno, la dilución del níquel por el Cu cambia la selectividad en el sistema CuNi [14], el Cr mejora la selectividad del paladio para la oxidación de metano [15]; (v) mantiene la estabilidad, por ejemplo el platino preserva la actividad del catalizador de Ni durante la hidrogenación de hidrocarburos [16].

En la Catálisis Heterogénea, los cambios en la estructura de la superficie o en el ambiente químico de los reactivos adsorbidos pueden originar cambios importantes

en el desarrollo de una reacción química. El enlace heterometálico provoca cambios en la densidad electrónica de los átomos metálicos localizados en la superficie, cambiando sus propiedades químicas, a estos cambios se le conoce como efecto ligando o electrónico [5,17-19]. La adición de un segundo metal puede provocar cambios en la selectividad de la reacción, que posiblemente se deban a la generación o la eliminación de sitios activos de los átomos metálicos, este es el llamado efecto geométrico o estructural [5,14,17,19].

Las aportaciones al estudio de la reactividad química de las superficies bimetalicas continúan desde 1930. Entre ellas se puede mencionar a Dowden [20,21], quien propuso que un catalizador es activo si tiene parcialmente llena su banda *d* y una alta densidad de estados en el nivel de Fermi, estas condiciones son necesarias para que exista transferencia electrónica entre la superficie metálica y las moléculas adsorbidas. Desde este punto de vista, la unión de dos metales permite obtener un material con las propiedades adecuadas para ser un buen catalizador, viendo a la aleación como un todo en que los metales pierden sus propiedades individuales.

En cambio, otros investigadores [22-24] propusieron que cada metal conserva en gran medida su naturaleza, y las diferencias en el comportamiento del sistema se deben a cambios en ambos componentes. Ésta última propuesta fue apoyada por recientes estudios [2,25], que señalan que los metales de transición empleados como catalizadores (como el platino, el iridio, el rodio, entre otros) preservan sus propiedades al formar aleaciones; Rodríguez y Goodman [4,18] confirmaron esta hipótesis, basándose en el estudio del proceso de adsorción de CO sobre diversos sistemas bimetalicos con espectroscopia de IR, en el cual concluyeron que cada metal conserva, en gran medida, sus propiedades durante la adsorción.

Con respecto al estudio del efecto estructural del segundo metal en un catalizador se han realizado varias propuestas en el transcurso del tiempo: en la década de los treinta [26,27] se planteó la importancia de la geometría del sitio de

adsorción de las moléculas en el catalizador. Al respecto, Balandin y otros científicos [28] postularon que un sitio metálico es diferente dependiendo del ambiente metálico que lo rodea; sin embargo, se debe considerar que las reacciones químicas no dependen en la misma forma de la geometría de la superficie de adsorción, por ejemplo, la hidrogenación es insensible a la estructura de la superficie, mientras que este factor sí es importante en otras reacciones, como la síntesis Fischer-Tropsch de algunos hidrocarburos, la hidrogenólisis y la formación de éter a partir de alcoholes [2]. Rodríguez y Goodman concluyeron que no sólo la superficie es importante, también su entorno, es decir, el sitio activo no es bidimensional, si no tridimensional [18].

El estudio de la reactividad de los sistemas formados por capas metálicas adsorbidas sobre la superficie de un metal diferente (conocidas como *overlayers* en inglés) ha hecho valiosas aportaciones al conocimiento de la interacción heterometálica, a pesar de ser sistemas idealizados y no catalizadores reales. Rodríguez y Goodman [18] correlacionaron el cambio en la energía del nivel de *core* (el *core* incluye al núcleo atómico y a los electrones más cercanos) del metal que forma la superficie del catalizador, con el cambio en su energía de adsorción de CO respecto al metal puro, concluyendo que el cambio en la energía del nivel del *core* en los átomos de la superficie metálica causado por el metal adsorbido modifica su actividad catalítica.

Scheffler y colaboradores [29] propusieron que la transferencia de densidad electrónica de una capa de Cu sobre superficies de Rh, Pd y Ag aumenta la densidad de estados del cobre en el nivel de Fermi, y por lo tanto aumenta la reactividad del Cu. Weinert y Watson [30] postularon que el cambio en el nivel de *core* de un metal (que tenga su banda *d* casi llena) debido a la presencia de otro metal es un buen indicador de los cambios en la energía del centro de gravedad de la banda *d*. En esta misma dirección, Hammer [31,32], Norskov y colaboradores propusieron que la posición del centro de esta banda está relacionada con la fuerza del enlace formado

por la superficie y el adsorbato (en su caso de estudio, el CO) y por consecuencia también se relaciona con la reactividad de las superficies. Otros autores [33] han observado en el estudio de la adsorción de CO en PdCu, que además de los cambios en los mecanismos de transferencia de carga electrónica causadas por el segundo metal, los cambios en ciertas propiedades, como la repulsión de Pauli, también afectan a las características catalíticas de los sistemas.

Existen casos en los que no ha sido posible discernir si el efecto geométrico o el efecto electrónico, es el responsable de los cambios en la reactividad de los materiales bimetalicos con respecto a la de los metales puros. Por ejemplo: (i) la actividad de numerosos catalizadores bimetalicos para la formación de CN se ha explicado por la posibilidad de la existencia de varios sitios activos, pero también por la presencia de un efecto electrónico [5]; (ii) el hecho de que la reactividad de los catalizadores bimetalicos tiene un máximo de actividad a cierta composición, puede explicarse con la mayor cantidad de sitios activos [5], pero también con una sinergia de los dos metales [32] la cual se relaciona con el efecto electrónico.

La búsqueda de nuevos materiales bimetalicos y la explicación de los cambios en las propiedades catalíticas de una aleación formada por dos metales son campos activos de la investigación científica y tecnológica. Por una parte, la investigación experimental intenta obtener los catalizadores más eficaces y eficientes que posean la composición metálica adecuada para cada reacción, empleando generalmente la técnica de ensayo y error [34,35], además busca caracterizar los sitios reactivos y estudiar la estructura superficial de la aleación y el efecto de los factores electrónicos utilizando para ello técnicas espectroscópicas. Por otra parte, la investigación teórica intenta explicar el efecto de un segundo metal en el comportamiento de los sistemas catalíticos [36] que se emplean en la industria empleando para ello técnicas de modelado de materiales y métodos basados en los principios de la Mecánica Cuántica.

Existen estudios que combinan técnicas experimentales y métodos teóricos para acercarse a la explicación del comportamiento de los catalizadores bimetálicos, por ejemplo, un estudio de este tipo [37] concluyó que en la obtención de CO e hidrógeno a partir de metano, el oro disminuye el envenenamiento del catalizador de Ni, debido a que el oro hace menos exotérmica la quimisorción del carbono, impidiendo que éste se adsorba e inhiba la actividad del Ni.

Los estudios teóricos también han intentado acercarse al diseño de sistemas bimetálicos [38], al predecir las propiedades de nuevos materiales, como la propuesta del CoMo para la síntesis de amoníaco, con base a los resultados de la energía de adsorción de la molécula de N₂ en varios metales. Este trabajo pretende sumarse a esta última línea de investigación, cuyo objetivo es estudiar el efecto electrónico y geométrico de un segundo metal en el sistema bimetálico RhCu dentro del marco de la teoría de los funcionales de la densidad empleando modelos periódicos y cúmulos.

Es interesante el estudio del catalizador bimetálico RhCu debido a que presenta propiedades catalíticas peculiares, a que ambos metales que lo forman son catalizadores y a que existe una fuerte interacción entre los dos metales [39] lo que se refleja en los grandes cambios en sus propiedades de quimisorción cuando forman el bimetálico.

El rodio es un excelente catalizador de oxidación, por ello se ha empleado en la oxidación de CO [40], aunque también es efectivo en la disociación de NO y en especial por medio de la oxidación de CO [41] y en la obtención de aldehídos a partir de alquenos [42], y como catalizador de reformación [43], hidrogenación y deshidrogenación [44,45].

El cobre tiene alta actividad en varias reacciones, por ejemplo la formación de formaldehído a partir de metanol [46], la reducción de NO, la oxidación de compuestos halogenados, la deshidrogenación de acetonas, la oxidación de amoníaco

para obtener N_2 y la reducción de nitrobenzeno para producir anilina [42]. Se ha observado que el cobre es un buen catalizador para la disociación de enlaces moleculares débiles, a excepción del O_2 que posee una alta energía de disociación, alrededor de 120 kcal/mol [46].

Como catalizador bimetálico, el RhCu se ha estudiado desde 1975 [47] en diversas reacciones como la oxidación de CO [48,49], la deshidrogenación catalítica de metano para producir etano [50], la reformación de hidrocarburos, [51,52], la deshidrogenación de hidrocarburos [53-59] y la reducción de NO con CO [60]. En estas reacciones se observó que las características catalíticas del bimetálico son mejores que las del Rh, en particular, a bajas composiciones de cobre la actividad para la quimisorción de H_2 [54,55,61] es mayor que la del rodio. También se sabe que el Cu cambia la selectividad del Rh, hacia ciertos productos en la hidrogenación de hidrocarburos [55-57]. Estas características hacen del bimetálico RhCu un sistema interesante para estudiar los efectos electrónicos y geométricos de un segundo metal.

Capítulo 1.

Fundamentos teóricos del estudio

En este capítulo se ha reunido un compendio de las bases teóricas del estudio realizado sin pretender entrar en detalle, se enumeran los principales aspectos de la teoría utilizada en que se basan los métodos y técnicas empleadas para cumplir los objetivos de este trabajo de investigación.

La Química Cuántica, a partir de la aplicación de los principios de la Mecánica Cuántica, intenta explicar el comportamiento y las propiedades de los fenómenos químicos en áreas tan importantes como la Electroquímica, la Ciencia de Superficies y la Catálisis. Estos fenómenos son generalmente muy complejos e implican interacciones difíciles de describir. La teoría de la mecánica cuántica no relativista postula que la energía de un sistema, E , se puede obtener a partir de la función de onda asociada al sistema, Ψ , por medio de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$(1.1) \quad \hat{H} \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r})$$

La solución exacta de la ecuación (1.1) sólo se puede obtener para sistemas pequeños, por el contrario, los sistemas de interés en la química cuántica se caracterizan por su gran tamaño y su complejidad, por ello ha sido necesario emplear métodos aproximados. Sin embargo, el desarrollo del mundo informático ha permitido contar con herramientas computacionales muy potentes para acercarse a problemas más complicados de forma más precisa.

Los diferentes métodos que ofrece la Mecánica Cuántica pueden agruparse en dos tipos. Por una parte los basados en la obtención de la función de onda, como el método Hartree-Fock (HF) [62,63], interacción de configuraciones (CI, Configuration Interaction) [64-66], los métodos semiempíricos que ajustan algunos parámetros para obtener las soluciones y los basados en la teoría de perturbaciones (MPn, Moller-Plesset de orden n) [67], y por otra parte, los basados en la densidad electrónica (DFT, Density Functional Theory) [68,69] calculan la energía teniendo como variable básica a la densidad electrónica, expresándola como un funcional de ésta. Debido a que los métodos mencionados han sido convenientemente explicados en la literatura especializada [70-72] y en las publicaciones referidas, en adelante se presenta sólo una breve revisión sobre la teoría empleada en esta tesis para el tratamiento de los sistemas de estudio.

La información obtenida sobre las propiedades de adsorción se complementa con otras técnicas de análisis, como los análisis de población empleando el método de Mulliken y el de un operador de proyección, y el método CSOV (*Constrained Space Orbital Variation*, variación de orbitales en espacios restringidos), que permite descomponer la energía de interacción entre adsorbato y sustrato, en contribuciones a las que se les puede asignar un significado físico.

1.1 La teoría de los funcionales de la densidad

Esta teoría está basada en la idea de que a partir de la densidad electrónica es posible obtener la energía del sistema de manera que no es necesario conocer la forma de la función de onda. La idea de expresar la energía de un sistema electrónico en términos de la densidad ha estado presente desde los primeros planteamientos de la Mecánica Cuántica, empleada principalmente en el estudio de la física del estado sólido, con los trabajos de Thomas, Fermi, Dirac y Wigner.

La teoría de Fermi y Dirac [73], en la década de los treinta, expresa a la energía electrostática y cinética en función de la densidad electrónica. El método Hartree-Fock-Slater o método X_α surge de un trabajo de Slater [74], en el cual el autor propone representar el potencial de intercambio y correlación por medio de una función proporcional a la densidad electrónica elevada a la potencia 1/3. En 1964, Hohenberg y Kohn [68] probaron que la energía del estado fundamental de un sistema de N electrones interactuantes está determinada por la densidad electrónica del estado fundamental y plantearon estos dos teoremas.

Teorema 1. A la densidad electrónica del estado fundamental de un sistema no degenerado de varios electrones, le corresponde un potencial externo o un múltiplo suyo. De este teorema se deriva que la energía del estado fundamental del sistema puede ser obtenida a partir de la densidad electrónica del estado fundamental. Es decir, la energía $E = [\rho(\vec{r})]$ puede escribirse como un funcional de la densidad de carga electrónica $\rho(\vec{r})$, que a su vez, es función de la posición de cada partícula del sistema, \vec{r} .

Teorema 2. Existe un funcional $E_{el}[\rho(\vec{r})]$ que toma su valor mínimo (la energía del estado fundamental) para la densidad de carga electrónica correcta $n(\vec{r}) = \rho(\vec{r})$ de entre todas las densidades de carga $n(\vec{r})$ correspondientes a un sistema de N electrones en un potencial externo V_{ext} .

La implementación práctica de estos teoremas fue posible gracias a Kohn y Sham [69] quienes propusieron en el año 1965 expresar la energía de un sistema de partículas interactuantes en términos de un sistema de partículas independientes, por medio de un funcional único, $E_{el}[\rho(\vec{r})]$ que tiene la forma:

$$(1.2) \quad E_{el}[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + \int dr V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) + \frac{e^2}{2} \iint dr dr' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|r - r'|} + E_{xc}[\rho(\vec{r})]$$

donde $T_s[\rho(\vec{r})]$ es la energía cinética del sistema considerándolo como partículas independientes, V_{ext} es el potencial externo al que están sujetos los electrones, el tercer término corresponde a la repulsión coulombica entre cada par electrónico (uno en la posición \vec{r} y otro en \vec{r}') y $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ es la energía de intercambio y correlación, cuya forma exacta todavía es desconocida. Por este motivo se suelen emplear funcionales modelo dentro de alguna aproximación para expresar el funcional de correlación e intercambio.

Dentro de la aproximación de la densidad local (LDA, Local Density Approximation) [72], los efectos del intercambio y la correlación dependen localmente de la densidad, es decir están determinados por la densidad electrónica en cada punto, el funcional de intercambio y correlación está expresado en la ecuación (1.3). Con estos métodos se obtienen valores de geometría y frecuencia de vibración cercanos a los datos experimentales [75,76], sin embargo, esta aproximación no describe correctamente la termoquímica de los sistemas, como la energía de adsorción y la energía de cohesión [77].

$$(1.3) \quad E_{xc}^{LDA} = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r}$$

En esta expresión, el funcional de intercambio y correlación se expresa como la suma del término de intercambio y del término de correlación. Para expresar el término de intercambio han surgido varias propuestas, como la propuesta por Dirac que tiene la forma expresada en la ecuación (1.4), pero no se conoce la expresión analítica del término de correlación, por lo que se utilizan expresiones analíticas aproximadas ajustadas [78,79] a valores obtenidos con cálculos de Monte Carlo.

$$(1.4) \quad \epsilon_x[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho(\vec{r})^{\frac{1}{3}}$$

Otra aproximación consiste en incluir los gradientes de la densidad en la descripción de los efectos de correlación e intercambio obteniéndose de esta forma el valor de la densidad en cada punto y su variación alrededor de éste. Con esta aproximación, denominada GGA (Generalized Gradient Aproximation) o no local [72], se suelen obtener buenos resultados de geometrías de equilibrio, frecuencias y densidades electrónicas, aunque las energías de adsorción obtenidas con esta aproximación están sobreestimadas [80,81]. La expresión de los términos de intercambio y correlación, dentro de esta aproximación, se muestra en la ecuación (1.5) donde cada funcional propuesto tiene una forma específica con ciertos parámetros ajustados con el fin de describir adecuadamente las propiedades del funcional universal de intercambio y correlación.

$$(1.5) \quad E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d\vec{r}$$

Por último, también se han propuesto funcionales híbridos que combinan términos locales y no locales, como el funcional híbrido de intercambio y correlación B3LYP [82] expresado en la ecuación 1.6. Este funcional combina el intercambio de Hartree-Fock, el funcional de intercambio propuesto por Becke [83], el funcional de correlación local de Vosko, Wilk y Nusair [79] y el funcional de correlación propuesto por Lee, Yang y Parr [84] que incluye términos locales y no locales. Becke determinó las constantes A, B y C ajustándolas a las propiedades termodinámicas de un conjunto de moléculas. El funcional B3LYP proporciona una buena representación de las propiedades termodinámicas de compuestos que contienen metales de transición, a pesar de que estos elementos no se consideraron en su ajuste [36,85-87].

$$(1.6) \quad E_{xc}^{B3LYP} = (1 - A - B)E_x^{LDA} + AE_x^{HF} + BE_x^{B88} + CE_c^{LYP} + (1 - C)E_c^{VWN}$$

En este trabajo, para el estudio de la adsorción en los modelos de agregados se empleó el funcional híbrido B3LYP implementado en los códigos Gaussian98 [88] y

HONDO9.5 [89] y para tratar a los modelos periódicos se usó el funcional PW91 (Perdew-Wang 91) desarrollado dentro de la aproximación GGA [90], implementado en el programa VASP [91-93]. Ambos funcionales se han empleado para el estudio de la adsorción en sistemas similares [36,87,94-97], obteniéndose resultados aproximados a los experimentales.

1.2 Descripción de la densidad electrónica de los sistemas de estudio

1.2.1 Descripción de la densidad electrónica en los modelos finitos

Construir una función de onda completa de átomos pesados, como los metales de transición, empleando todas las funciones de base necesarias para representar a todos los electrones implica un tiempo de cálculo muy grande, además los electrones del *core* y de valencia tienen comportamientos diferentes, debido a que los electrones cercanos al núcleo son atraídos con más fuerza hacia éste y no intervienen en los enlaces químicos, de manera que su forma no depende en gran medida del ambiente químico en que se encuentre el átomo; al contrario, los electrones de valencia participan en las interacciones interatómicas, la atracción ejercida por el núcleo es menor y su energía cinética es mayor.

Para representar la densidad electrónica del *core* de los átomos de los metales de transición es muy común emplear pseudopotenciales de *core* efectivo, (ECP, Effective Core Potential) [98], esta aproximación consiste en dividir a los electrones del sistema en los correspondientes a los de la valencia y a los de *core*, la densidad de los electrones de valencia se obtiene por medio de combinaciones lineales de funciones gaussianas, mientras que los electrones del *core* son considerados fijos durante el cálculo y su densidad electrónica es representada con pseudopotenciales, éstos son potenciales generados para reproducir el efecto que tienen estos electrones sobre el resto del sistema, normalmente a partir del estudio de sistemas atómicos.

En este estudio los orbitales atómicos de las moléculas se construyeron con conjuntos de funciones de base para describir todos los electrones, mientras que para los metales se combinó el uso de pseudopotenciales para describir al *core* y conjuntos de funciones de base para los electrones de valencia.

La densidad electrónica del hidrógeno se representó con el conjunto de funciones de base 6-31G**, que combina 3 y 1 funciones gaussianas contraídas con doble polarización para representar el electrón. La densidad electrónica del C y el O con el conjunto de base VTZ con polarización de Ahlrichs [99], se probó el conjunto de base 6-31G* (que incluye 6 funciones gaussianas contraídas para describir a los electrones de *core*, 3 y 1 funciones contraídas con polarización para representar a los electrones de valencia) [100], sin embargo el error de superposición de base en el cálculo de la energía interacción entre la molécula y el agregado, de alrededor de 6 kcal/mol (alrededor del 15 % de error), se consideró que era considerablemente mayor al obtenido con el conjunto base VTZ (4 % de error aproximadamente), por lo tanto no se utilizó.

La densidad electrónica de los átomos metálicos se describió utilizando los pseudopotenciales LANL2 obtenidos por Hay y Wadt [101] que dejan explícitos 19 electrones del Cu ($3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$) y 17 electrones del Rh ($4s^2 4p^6 4d^8 5s^1$) en la valencia, los cuales están expresados en términos de una combinación lineal de funciones de base gaussianas contraídas doble ζ (GTO, Gaussian Type Orbitals), LANL2DZ.

1.2.2 Descripción de la densidad electrónica en los modelos periódicos

Los sólidos pueden ser considerados como la repetición infinita en tres dimensiones de una celda unitaria, de esta forma se construyen trasladando ésta celda en el espacio mediante vectores con propiedades periódicas. Esta aproximación permite estudiar sólidos, defectos y superficies. Para el estudio de las superficies se define una supercelda formada por una serie de capas atómicas (llamada *slabs*, en inglés) y un espacio vacío, con condiciones periódicas a la frontera, que al ser trasladada en las tres dimensiones, permite construir una superficie infinita en dos direcciones y finita en la dirección normal a la superficie, haciendo posible que los átomos de la capa más externa tengan las propiedades de los átomos de una superficie real. En el siguiente capítulo, este modelo se describe con más detalle.

En la ecuación de Schrödinger expresada de la siguiente forma:

$$(1.7) \quad \hat{H} \Psi(\vec{r}) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right) \Psi = E \Psi$$

el potencial, $V(\vec{r})$ para sistemas periódicos tiene la periodicidad de la red y la ecuación de onda se representa como una combinación de ondas planas, que cumplen la condición de ser periódicas.

$$(1.8) \quad \Psi(\vec{r}) = \Psi(\vec{r} + \vec{R})$$

donde \vec{R} es el vector de traslación de la celda unidad para formar la red:

$$(1.9) \quad \vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$$

n_i son enteros y a_i las componentes del vector unitario.

El tratamiento de un sistema infinito, con infinito número de electrones y describir a cada función de onda electrónica por medio de la expansión infinita de un conjunto base es un problema de suma complejidad que, usando el teorema de Bloch, se reduce al problema de resolver la función de onda de una celda unitaria con la expansión de un número finito de ondas planas expresadas en coordenadas del espacio recíproco y de esta forma se obtienen las propiedades de los sistemas periódicos con mayor eficiencia, a un costo computacional reducido. Usando el teorema de Bloch [73], la función de onda puede ser expresada como una combinación lineal de ondas planas, las cuales cumplen con la periodicidad de la red, y tienen la forma dada en la ecuación (1.10), donde \vec{k} es un vector de onda.

$$(1.10) \quad \Psi(\vec{r}) = \sum_k C_k e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

El vector de la red en el espacio recíproco tiene la forma de la ecuación (1.11) y su relación unívoca con \vec{R} , está dada por la ecuación (1.12).

$$(1.11) \quad \vec{G} = h \vec{a}_1^* + k \vec{a}_2^* + l \vec{a}_3^*$$

$$(1.12) \quad \vec{a}_1 \cdot \vec{a}_1^* + \vec{a}_2 \cdot \vec{a}_2^* + \vec{a}_3 \cdot \vec{a}_3^* = 2\pi$$

El uso de las ondas planas, al igual que las funciones gaussianas, presenta dificultades para construir adecuadamente a la función de onda de los átomos pesados; por ello para representar la densidad electrónica de los electrones del *core* por medio de ondas planas también se emplea la aproximación del pseudopotencial, pues de lo contrario es necesario emplear un número muy grande de ondas planas; mientras que las funciones de onda de los electrones de valencia son manipuladas para que den los mismos niveles de energía que las funciones de onda que incluyen todos los electrones explícitamente.

Los electrones de valencia se pueden describir utilizando los métodos de onda aumentada que emplean diferentes formas de la función de onda en las diferentes regiones de la valencia del átomo, uno de estos métodos es el método del proyector de ondas planas aumentadas (PAW, *Projector Augmented Wave*) [102].

El método PAW hace asequible la función de onda completa, y permite estudiar a los metales de transición con moderado esfuerzo computacional, combinando diferentes formas de la función de onda para cada región del átomo. En este método, para representar la región de valencia se construye una función de onda suavizada extendida sobre todo el espacio llamada pseudofunción de onda, esta función al no tener nodos es diferente de la completa en la región interna del átomo; cerca del núcleo, se restan y se suman ondas parciales a la pseudofunción, para incorporar la parte nodal de la función de onda completa. La ecuación (1.13) es la transformación lineal de una pseudofunción a la correspondiente función de onda completa conforme al método PAW de Bloch [102].

$$(1.13) \quad |\Psi\rangle = |\tilde{\Psi}\rangle - \sum_i |\phi_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \Psi \rangle + \sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \Psi \rangle$$

El primer término es la denominada pseudofunción de onda, $\tilde{\Psi}$ construida con la expansión de ondas planas. El segundo término es una expansión de funciones de onda parciales ($|\phi\rangle$) de la función de onda completa cerca del núcleo, estas funciones de onda parciales son soluciones a la ecuación de Schrödinger para una energía y un potencial atómico dado igual al de la función de onda completa y se calculan con una expansión de armónicos esféricos; \tilde{p} es el proyector de funciones y la sumatoria va sobre todos los estados electrónicos i del átomo. El tercer término es una expansión de pseudofunciones de onda parciales ($|\tilde{\phi}\rangle$) que igualan la forma de la función completa, y por lo tanto se eligen suavizadas.

1.3 Análisis de población

1.3.1 Método de Mulliken

Como no hay un procedimiento único para asociar el número de electrones correspondiente a cada átomo dentro de una molécula, existen diversas técnicas de análisis de población que intentan asignar la carga electrónica de cada átomo que constituye una molécula. La más empleada es el análisis de población de Mulliken, el cual parte de la definición de la densidad de carga (ecuación 1.14) y del número total de electrones (N) de una función de onda monodeterminantal (1.15).

$$(1.14) \quad \rho(\vec{r}) = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \phi_{\mu}(\vec{r}) \phi_{\nu}^*(\vec{r})$$

$$(1.15) \quad N = 2 \sum_i^{\frac{N/2}{} } \int d\vec{r} |\psi_i(\vec{r})|^2$$

donde $P_{\mu\nu}$ es la matriz de ocupación que distribuye el número total de electrones en orbitales moleculares ψ_i doblemente ocupados, estos orbitales moleculares se expanden en función de orbitales atómicos, ϕ_{μ} , para obtener:

$$(1.16) \quad N = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} = \sum_{\mu} (PS)_{\mu\mu} = \text{tr}PS$$

donde \mathbf{P} es la matriz de ocupación y \mathbf{S} la matriz de traslape o solapamiento y $(PS)_{\mu\nu}$ se puede interpretar como el número de electrones asociados al orbital atómico, ϕ_{μ} . De esta forma, al asumir que las funciones de base están centradas en un núcleo atómico, el número de electrones asociados al átomo A será la suma de la ecuación

(1.16) sobre todas las funciones de base centradas en ese átomo; por lo tanto, la carga asociada a cada átomo, q_A , se calcula de la siguiente forma:

$$(1.17) \quad q_A = Z_A - \sum_{\mu \in A} (PS)_{\mu\mu}$$

donde Z_A es la carga del núcleo atómico de A y el índice de la suma indica que se suman todas las funciones de base centradas en A . Este análisis de población se caracteriza por su simplicidad, pero tiene el inconveniente de depender del tamaño de la base utilizada.

1.3.2 Método de los operadores de proyección

El uso de los operadores de proyección permite asignar las cargas electrónicas de los átomos o fragmentos A y B del sistema o molécula AB , y cuantificar la carga transferida entre ambos. Este formalismo se basa en una idea original de Davidson, empleada por Bagus y colaboradores [103-105] para determinar la carga electrónica de los fragmentos de sistemas formados, por ejemplo, por una molécula y un sustrato que la adsorbe.

Para un sistema AB constituido por dos fragmentos, A y B , es posible expresar sus N orbitales moleculares como una combinación lineal de la base atómica $|\chi_p\rangle$ donde $p = 1, \dots, N$:

$$(1.18) \quad |\psi_i\rangle = \sum_{p=1}^N C_{pi} |\chi_p\rangle, \quad i = 1, \dots, N$$

en forma similar, para la molécula A :

$$(1.19) \quad |\alpha_i\rangle = \sum_{p=1}^N A_{pi} |\chi_p\rangle, \quad i = 1, \dots, N_A$$

y la molécula B :

$$(1.20) \quad |\beta_i\rangle = \sum_{p=1}^N B_{pi} |\chi_p\rangle, \quad i = 1, \dots, N_B,$$

donde $N_A + N_B = N$

El valor esperado del operador de proyección asociado a los orbitales moleculares de A , $\hat{P}_i = |\alpha_i\rangle\langle\alpha_i|$, aplicado sobre la función de onda autoconsistente del sistema AB , $|\Psi_{AB}\rangle$, proporciona una medida del número de electrones N_i , asociados al orbital $|\alpha_i\rangle$ contenidos en la función de onda de la molécula AB :

$$(1.21) \quad N_i = \langle\Psi_{AB}|\alpha_i\rangle\langle\alpha_i|\Psi_{AB}\rangle = \sum_{j=1}^N n_j \langle\psi_j|\alpha_i\rangle\langle\alpha_i|\psi_j\rangle = \sum_{j=1}^N n_j S_{ij}^2$$

n_j es la ocupación de cada orbital molecular de AB y S_{ij} es la matriz de traslape o solapamiento entre los orbitales moleculares de A y los de B , que se puede expresar en base a orbitales atómicos:

$$(1.22) \quad S_{ij} = \langle\alpha_i|\psi_j\rangle = \sum_p \sum_q^N A_{ip} S_{pq} C_{qj}$$

donde $i = 1, \dots, N_A$, y $p, q, j = 1, \dots, N$, S_{pq} es cada elemento de la matriz de traslape atómico. Puesto que el valor máximo de n_j es 2, también lo será de N_i y valdrá 2

cuando el orbital α_i esté completamente incluido en la función Ψ_{AB} y 0 cuando no esté incluido.

Con estos datos es posible calcular el número total de electrones del átomo A en el sistema AB sumando sobre todos sus orbitales ocupados:

$$(1.23) \quad N_A = \sum_{i=1}^{N_{\text{occ}}} N_i$$

y la carga electrónica neta de A , restando el número de electrones del átomo A :

$$(1.24) \quad q_A = Z_A - N_A$$

Si N_i tiene un valor intermedio entre 0 y 2, significa que α_i está parcialmente ocupado en Ψ_{AB} , este caso es de difícil interpretación ya que N_i puede estar influenciado por el solapamiento con otros orbitales moleculares de los fragmentos A y B del sistema AB , para lo cual es necesario corregir este solapamiento. Esta corrección consiste en proyectar los orbitales ocupados de A sobre la función de onda de B , Ψ_B en sus posiciones en el sistema AB :

$$(1.25) \quad N_i' = \langle \Psi_B | \alpha_i \rangle \langle \alpha_i | \Psi_B \rangle$$

para restar este valor al obtenido anteriormente y corregir el número de electrones asociados a este orbital:

$$(1.26) \quad N_i^c = N_i - N_i'$$

para obtener el número de electrones corregido del fragmento A :

$$(1.27) \quad N'_A = \sum_{i=1}^{N_{Aoc}} N'_i$$

y similarmente a la ecuación (1.24), obtener la carga electrónica total corregida del fragmento:

$$(1.28) \quad q_A^c = Z_A - (N_A - N'_A)$$

Las ventajas de este método es que el cálculo de las ocupaciones es muy rápido y su dependencia del tamaño de la base utilizada es ligera [103].

1.4 Método CSOV

El método CSOV [106-108] permite analizar la energía total de interacción entre dos átomos o fragmentos A y B , que forman un sistema AB , separando las contribuciones al enlace químico de forma que a cada fracción se le puede asignar un significado físico. Estas contribuciones son la repulsión de Pauli, la polarización de cada unidad en respuesta a la presencia de la otra y la donación de carga en ambos sentidos. Aunque inicialmente se propuso este método para analizar las soluciones de la ecuación de Schrödinger obtenidas con métodos como HF (Hartree-Fock), o multiconfiguracionales, recientemente se ha implementado a la energía obtenida con la teoría de los funcionales de la densidad. Márquez [109] y colaboradores emplearon este análisis en el estudio de la adsorción de CO y NH₃ en superficies de Cu y Pt. Originalmente este método se diseñó para enlaces covalentes dativos, pero posteriormente se ha generalizado para aplicarse a la descomposición de la energía de interacción de cualquier tipo de enlace.

La técnica CSOV se basa en la solución por etapas de las ecuaciones variacionales dentro de un espacio restringido en lugar de utilizar el espacio variacional completo. Los orbitales se dividen en conjuntos ocupados y virtuales de cada fragmento, por lo tanto, el espacio variacional completo está dividido en orbitales ocupados de A (A_{ocu}), de B (B_{ocu}) y sus respectivos virtuales (A_{virt} y B_{virt})

A partir de la forma matricial del operador de Fock expresado en término de orbitales atómicos, χ_i :

$$(1.29) \quad \sum_p \langle \chi_p | \hat{f} | \phi_i \rangle c_{qi} = \epsilon_i \langle \chi_p | \phi_i \rangle c_{qi}$$

cuya forma matricial, ecuación (1.30) se resuelve autoconsistentemente,

$$(1.30) \quad \mathbf{F} \mathbf{c} = \mathbf{S} \mathbf{c} \boldsymbol{\epsilon}$$

donde los elementos de la matriz de Fock $F_{pq} = \langle \chi_p | \hat{f} | \chi_q \rangle$ y los de la matriz de traslape $S_{pq} = \langle \chi_p | \chi_q \rangle$ están expresados en el conjunto de base compuesto por orbitales atómicos $\{\chi_i\}$. Para resolver la ecuación (1.30) una forma consiste en emplear la ortogonalización de Lödwin, construyendo $\mathbf{S}^{1/2}$, o alternativamente también se puede solucionar eligiendo un conjunto de orbitales moleculares, $\{\psi_i\}$ construido a partir de una ortogonalización de Schmidt de los orbitales de A y B , que a distancia infinita sean ortogonales, pero no a la distancia de equilibrio dentro de AB ; esta elección permite que, dentro del análisis CSOV, los orbitales puedan participar o no en ciertas interacciones. Este conjunto base de orbitales atómicos, $\{\chi_i\}$ se expresa en términos de orbitales atómicos $\{\chi_i\}$, como:

$$(1.31) \quad |\psi_j\rangle = \sum_p U_{pj} |\chi_p\rangle$$

donde la matriz U transforma la base atómica a la base molecular, de esta forma, el operador de Fock se escribe:

$$(1.32) \quad \mathbf{F}' = \mathbf{U}^\dagger \mathbf{F} \mathbf{U}$$

donde \mathbf{F}' es el operador de Fock expresado en la nueva base $\{|\psi_i\rangle\}$, y cada uno de sus elementos es:

$$(1.33) \quad F'_{ij} = \langle \psi_i | \hat{f} | \psi_j \rangle$$

La ecuación (1.30) expresada en la base molecular, $\{|\psi_i\rangle\}$ tiene la siguiente forma:

$$(1.34) \quad \mathbf{F}' \mathbf{c}' = \mathbf{c}' \epsilon$$

donde $\mathbf{c} = \mathbf{U} \mathbf{c}'$.

De esta forma, los orbitales moleculares ψ^A y ψ^B pueden ser identificados como orbitales ocupados o virtuales de los fragmentos A y B en el sistema AB . En el análisis CSOV ciertas interacciones se bloquean, lo que significa que ciertos elementos de la matriz \mathbf{F}' se hacen cero. Si el orbital molecular del fragmento de A $|\psi_j^A\rangle$ no interactúa con el orbital del fragmento B $|\psi_j^B\rangle$, entonces $F'_{ij} = 0$ antes de la diagonalización. En caso de que el sistema tenga capas abiertas ($B_{c.ab}$), los orbitales de las capas abiertas se ortogonalizan a los de la capa cerrada.

El análisis CSOV se inicia dividiendo el espacio variacional total en cuatro conjuntos o cinco, si uno de los fragmentos tiene capas abiertas, a cada paso del análisis, a estos conjuntos se les aplican ciertas restricciones, estos cinco conjuntos son: el espacio de los orbitales moleculares ocupados de A (OA_{ocup}), el de los orbitales ocupados de B (OB_{ocup}), los de los espacios virtuales de A (OA_{virt}) y B (OB_{virt}) y el que corresponde a las capas abiertas, en caso de que existan. A cada paso del análisis, los orbitales moleculares se ortogonalizan con diferentes restricciones en los conjuntos espaciales, construyendo a cada paso la matriz F' y obteniendo en cada uno una contribución a la energía de interacción del sistema, la $E_{\text{referencia}}$ es la energía de los fragmentos a distancia infinita, que se toma como referencia para calcular la energía de interacción. Cada contribución es acumulativa, por lo que a cada paso se considera su contribución y las anteriores.

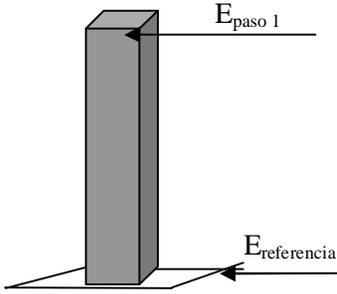
A continuación se presenta una descripción y un esquema de la energía con respecto a la energía de referencia a cada paso del análisis CSOV, así como una representación matricial del operador de Fock (F') construido en cada paso. En la representación de la matriz F' , las filas son los orbitales ψ_i y las columnas son los orbitales ψ_j , la interacción de los orbitales ψ_i y ψ_j en un determinado paso del análisis se indica con cuadros sombreados, mientras que los elementos nulos de la matriz se indican con un cero.

Paso 1. Repulsión de Pauli.

Los orbitales del sistema AB se dividen en ocupados de A (OA_{ocu}) y B (OB_{ocu}), virtuales de A (OA_{virt}) y B (OB_{virt}) y orbitales de capa abierta de B ($OB_{\text{c.ab}}$). Se ortogonalizan las densidades fijas de A , y los orbitales moleculares ocupados de capa cerrada y abierta de B ($OB_{\text{c.ab}}$) se normaliza la función de onda de AB sin permitir la interacción de los orbitales de un fragmento con el otro.

Esta superposición de las densidades electrónicas de los dos fragmentos proporciona la interacción electrostática entre ellos: la interacción coulombica y la repulsión de Pauli provocada por la interpenetración de las distribuciones de carga.

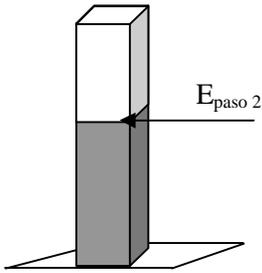
$\mathbf{F}' =$		OA_{ocu}	OB_{ocu}	$OB_{c.ab}$	OB_{virt}	OA_{virt}
	OA_{ocup}		0	0	0	0
	OB_{ocup}	0			0	0
	$OB_{c.ab}$	0			0	0
	OB_{virt}	0	0	0	0	0
	OA_{virt}	0	0	0	0	0



Paso 2. Polarización de B.

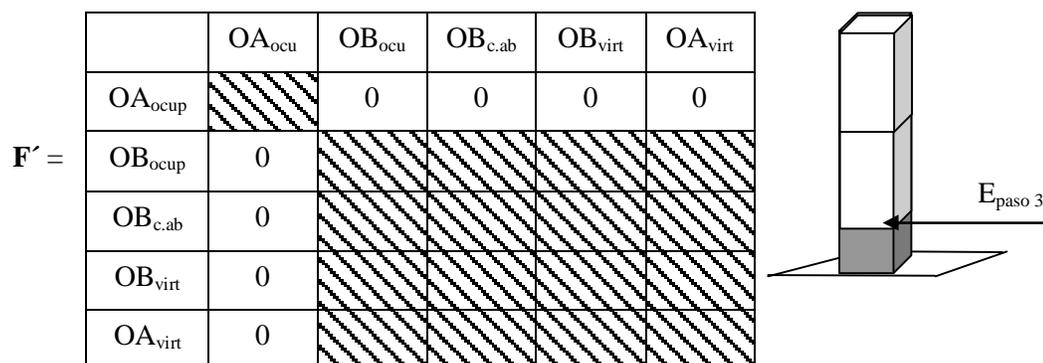
Para obtener la polarización de B como respuesta a la presencia de A, se impide interactuar a los orbitales de A, mientras que se ortogonalizan los orbitales ocupados de B en su espacio y en el de sus orbitales virtuales.

$\mathbf{F}' =$		OA_{ocu}	OB_{ocu}	$OB_{c.ab}$	OB_{virt}	OA_{virt}
	OA_{ocup}		0	0	0	0
	OB_{ocup}	0				0
	$OB_{c.ab}$	0				0
	OB_{virt}	0				0
	OA_{virt}	0	0	0	0	0



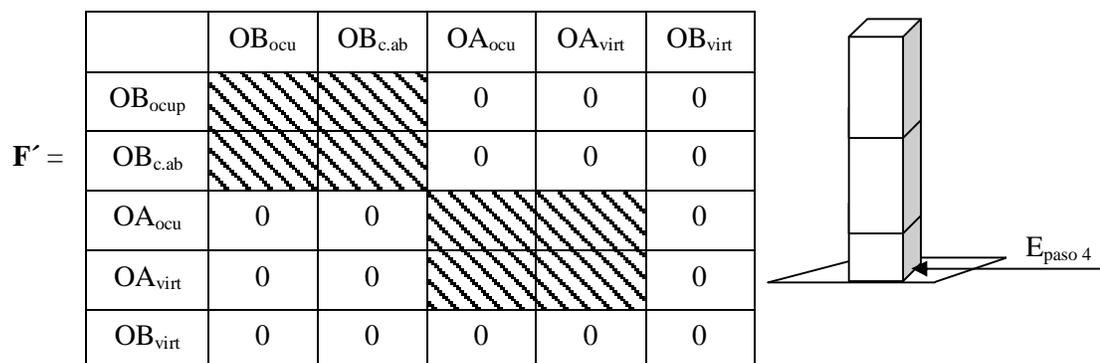
Paso 3. Transferencia de carga de B a A .

La contribución a la energía de interacción debida a la transferencia de carga electrónica de B a A , se obtiene a partir de la diagonalización de los orbitales de B , en el espacio variacional compuesto por el de sus orbitales (ocupados y virtuales) y por el de los virtuales de A .



Paso 4. Polarización de A .

A la contribución obtenida de la diagonalización de la densidad electrónica de A y los orbitales ocupados de B obtenidos en el paso 3, en el espacio de los orbitales ocupados de ambos fragmentos más el espacio de los virtuales de A , se le atribuye la polarización de A como respuesta a su interacción con B .

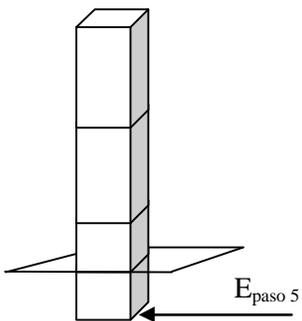


Paso 5. Transferencia de carga de *A* a *B*.

Para obtener esta contribución se diagonalizan los orbitales ocupados de *A* y *B* en el espacio de sus orbitales ocupados y de los virtuales de *B*.

$\mathbf{F}' =$

	OB_{ocu}	$OB_{c.ab}$	OA_{ocu}	OA_{virt}	OB_{virt}
OB_{ocup}			0	0	0
$OB_{c.ab}$			0	0	0
OA_{ocu}	0	0			
OA_{virt}	0	0			
OB_{virt}	0	0			

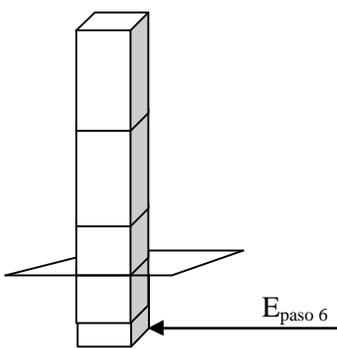


Paso 6. Resto de las contribuciones.

Por último, se efectúa un cálculo autoconsistente sin restricciones, la energía obtenida en este paso debe ser muy similar al obtenido en el paso anterior, si existe una diferencia, esto indica que las etapas no son separables, es decir, que están acopladas.

$\mathbf{F}' =$

	OA_{ocu}	OB_{ocu}	$OB_{c.ab}$	OA_{virt}	OB_{virt}
OA_{ocup}					
OB_{ocup}					
$OB_{c.ab}$					
OA_{virt}					
OB_{virt}					



En este análisis, la energía de interacción total se cuantifica mediante la siguiente fórmula:

$$(1.35) E_{\text{interacción}} = E_{\text{(paso 6)}} - E_{\text{referencia}} = \sum_{i=1}^6 E_{\text{paso}_i}$$

y cada contribución con significado físico se cuantifica mediante las diferencias de energía obtenidas en cada paso:

$$(1.36) \Delta E_{\text{(paso } i)} = E_{\text{(paso } i)} - E_{\text{(paso } i-1)}$$

1.5 El estado electrónico de los sistemas

Este trabajo de investigación no abarca el estudio de diferentes estados de multiplicidad de espín en los sistemas tratados, todos los cálculos se realizaron únicamente en el estado electrónico de capa cerrada para todos los sistemas, en forma similar a la mayoría de trabajos similares realizados dentro del marco de la DFT [110]. Esta elección es justificable debido a que: (i) no se estudia el proceso de disociación de la molécula de hidrógeno, sólo son de interés las estructuras finales de los sistemas, por lo que la molécula se puede considerar como un sistema de capa cerrada ya que en el estado final, cada átomo de H con un electrón desapareado puede aparearse con los electrones de los átomos metálicos en los que se adsorbe; (ii) los metales estudiados, Rh y Cu, no tienen propiedades magnéticas en bulto.

Capítulo 2.

Los modelos periódicos y de agregados

Para representar teóricamente a los sólidos se conocen dos tipos de modelos [111,112]: el modelo periódico y el modelo de agregado o finito (o *cluster* en inglés), el uso de cada uno tiene ventajas y limitaciones según sus características, y ambos aportan información importante sobre el comportamiento del material y sobre los fenómenos electroquímicos, magnéticos o catalíticos que tienen lugar en ellos o en sus superficies. Una posibilidad adicional al uso de estos dos modelos, sugerida recientemente para estudiar la catálisis heterogénea, es combinarlos en un sistema híbrido compuesto por dos regiones [113,114], de forma que cada una es tratada con diferente nivel de cálculo. La región que interviene directamente en el proceso catalítico se trata con modelos finitos y se calcula con mayor precisión, mientras que la segunda es tratada como una superficie infinita con una aproximación menos rigurosa. En adelante se describen las características de estos dos tipos de modelos con más detalle, ya que son los empleados en los estudios realizados en esta tesis.

2.1 El modelo de cúmulo o agregado

El cúmulo o agregado como modelo es un conjunto aislado de cierto número de átomos, que intenta representar la región del sólido donde se lleva a cabo el fenómeno catalítico, incluyendo los átomos activos del catalizador y su entorno. Este modelo puede ser muy próximo a la forma de los catalizadores reales, y ha probado su efectividad para reproducir propiedades locales [111,112,115,116], a pesar de su sencillez y de que a primera vista pudiera parecer inadecuado para tratar átomos metálicos cuyo grado de deslocalización de su densidad electrónica es muy grande.

Una ventaja adicional es que su uso permite aplicar todos los métodos disponibles de la Química Cuántica, tanto los basados en la DFT como los basados en la construcción de la función de onda. Sin embargo, tiene limitaciones importantes, como el tamaño del modelo que puede llegar a ser un factor importante para estudiar la catálisis [111,117,118], debido a que algunas propiedades varían cuantitativamente con el tamaño y la forma del agregado.

El número de átomos incluidos en el agregado está limitado al costo computacional de la aproximación mecanocuántica utilizada. Por ejemplo, el tratamiento de átomos metálicos con el método CI está restringido a unos 10 átomos aproximadamente [119-125], por el contrario, el uso de DFT permite incluir más de cien átomos metálicos en el modelo [126,127], dependiendo de la aproximación empleada y los conjuntos de base para describir el sistema.

Una técnica para estudiar sistemas con gran cantidad de átomos metálicos consiste en dividir al modelo en dos regiones, una región local y una externa que se tratan a diferente nivel de aproximación: los átomos de la región local, que interactúan directamente con el adsorbato, se tratan con la máxima calidad posible con conjuntos de base extensos y considerando explícitamente todos sus electrones o usando pseudopotenciales con pocos electrones en el *core*. En cambio, los átomos de la región externa son descritos con pseudopotenciales que incluyen pocos electrones en la valencia y conjuntos de bases más limitados [128].

2.2 El modelo periódico

Este modelo aprovecha la periodicidad de los sistemas sólidos para representar todo un material infinito, a través de una celda unidad con condiciones periódicas a la frontera. Para construir una superficie se emplea una celda unidad, llamada supercelda, formada por un conjunto de capas atómicas y un espacio vacío

(ver la figura 2.1) y que por simetría traslacional, al ser repetida en las tres dimensiones, construye una superficie que en la dirección normal es finita y en las otras dos direcciones es infinita.

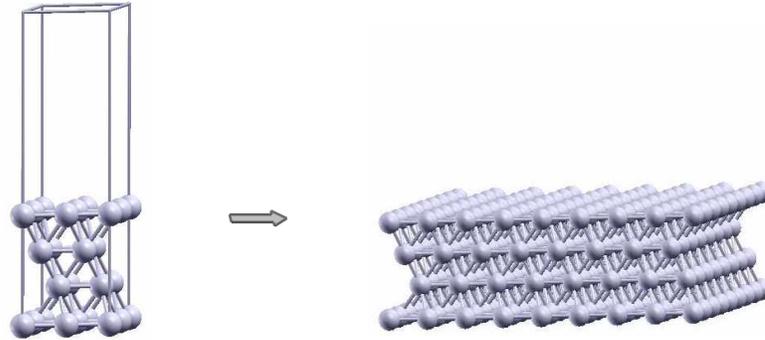


Figura 2.1 Supercelda formada por 4 capas de átomos metálicos y un espacio vacío que por sus condiciones periódicas a la frontera forma una superficie infinita.

El espacio vacío permite que los átomos de la primera capa tengan las mismas características que los átomos de una superficie real, los cuales, en una dirección están en contacto con los átomos de la capa siguiente y en sentido contrario interaccionan sólo con el vacío, o bien, con moléculas o átomos adsorbidos (ver la figura 2.2).

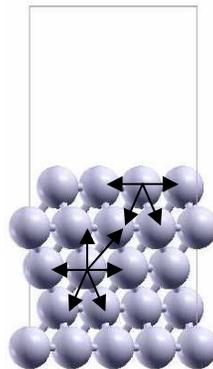


Figura 2.2 Esquema de las interacciones de un átomo en la superficie y de otro en el seno de un material.

Este modelo tiene la ventaja de ser tratable con técnicas computacionales de bajo costo, empleando combinaciones de ondas planas para representar la función de onda del material, además permite el estudio de las propiedades de largo alcance, como el nivel de Fermi, las constantes elásticas, el efecto del recubrimiento y la energía de quimisorción. Sin embargo, tiene el inconveniente de representar una estructura ideal sin los defectos propios de la superficie real de un catalizador metálico, que por lo general está formado por partículas con algunos cientos de átomos dispersas sobre un soporte, cuya superficie tiene defectos como dislocaciones, bordes y esquinas. No obstante, estos modelos son una descripción adecuada de los materiales que tienen superficies perfectas obtenidas a partir de un cristal y en condiciones controladas, por lo que se emplean para determinar algunos aspectos fundamentales del fenómeno catalítico.

En este trabajo de investigación se han empleado los dos tipos de modelos descritos, para estudiar el efecto de la presencia de un segundo metal en las propiedades catalíticas del rodio y del cobre, con el fin de obtener conclusiones independientes del modelo y de aprovechar las ventajas que cada uno ofrece para una mejor descripción del fenómeno. En adelante se describen las características de todos los modelos empleados. En el estudio de la adsorción de H_2 y CO se utilizaron los modelos de agregados con el doble fin de representar una superficie y una partícula, además se utilizaron modelos periódicos para estudiar la adsorción de CO y NO sobre superficies metálicas y bimetálicas.

2.3 Los modelos finitos o de cúmulos empleados en este estudio

Determinar el número de átomos a incluir dentro del modelo es un factor importante a tomar en cuenta para la construcción del cúmulo. En estudios como el presente, en el que se emplean métodos de cálculo basados en DFT, que permiten la inclusión de varias decenas de átomos, es posible determinar la precisión de los resultados con respecto al tamaño del modelo. Sin embargo, para los sistemas bajo

estudio no se efectuó un estudio de la convergencia de las propiedades de interés respecto al tamaño del cúmulo, debido a que, en trabajos previos sobre el estudio del efecto del Cu en la adsorción de H₂ [36], CO y NO en Pd [33], con un cúmulo de 10 átomos metálicos se obtuvieron estructuras geométricas de adsorción y frecuencias de vibración similares a las experimentales y a las obtenidas con modelos periódicos, concluyéndose que este número de átomos metálicos es suficiente para obtener resultados razonables de las propiedades locales estudiadas en esta investigación; cabe mencionar que se probó que el empleo de modelos más grandes no proporcionaba resultados muy diferentes. Tomando en cuenta lo anterior, se han empleado modelos de agregados o cúmulos de 10 átomos metálicos para estudiar el efecto electrónico y geométrico del Cu en un catalizador de rodio y viceversa en la adsorción de H₂ y CO. Estos agregados modelan un fragmento de una superficie metálica en el que está presente el sitio activo de adsorción y sus primeros vecinos.

El efecto electrónico se estudió conservando la conformación geométrica de los modelos mono y bimetálicos, de esta forma se puede estudiar la dependencia de la reactividad de los metales con la composición, empleando como referencia las propiedades observadas en los agregados que contienen un solo metal. En el estudio del efecto geométrico de un segundo metal en un catalizador metálico, se compararon los resultados de la adsorción de las moléculas de H₂ y CO en los modelos de partículas, con respecto a los modelos de superficie.

Para corroborar los resultados obtenidos en el estudio con estos modelos finitos, se estudió la adsorción de la molécula de CO en modelos periódicos de superficies metálicas de rodio, cobre y dos diferentes composiciones de RhCu. Adicionalmente se estudió la adsorción de NO ya que, la adsorción de ambas moléculas es el paso previo para la reducción de NO por oxidación de CO llevada a cabo en los convertidores catalíticos con el fin de disminuir la contaminación atmosférica.

2.3.1 Los modelos de superficie

Para estudiar el efecto electrónico de la presencia de un segundo metal en la actividad catalítica del rodio y del cobre se han considerado modelos monometálicos y bimetálicos con diferentes composiciones con la misma forma geométrica para intentar eliminar en lo posible el efecto geométrico del segundo metal.

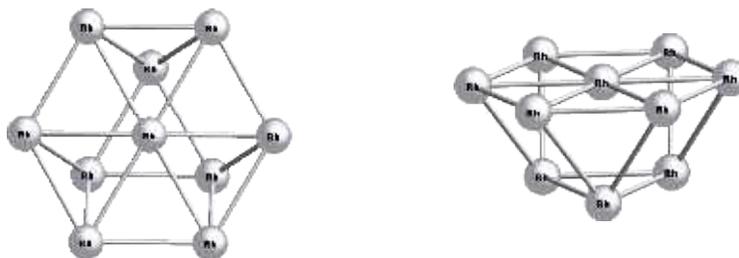


Figura 2.3 Vista superior y en perspectiva del modelo de superficie de rodio.

Los modelos metálicos y bimetálicos representan una región de la superficie (111) de una red cúbica centrada en las caras (*fcc*, *face centered cubic*), que es el empaquetamiento que presentan ambos metales. Las distancias interatómicas del cúmulo se han mantenido fijas, para representar la interacción del resto del material que envuelve al agregado. Como lo muestra la figura 2.3, los modelos contienen 10 átomos metálicos distribuidos en dos capas, la primera la forman 7 átomos: un átomo en el centro más 6 átomos formando un hexágono regular y la segunda capa está formada por tres átomos en forma triangular, de esta forma el átomo metálico del centro tiene la coordinación correspondiente a un átomo en la superficie. Este cúmulo ha sido empleado previamente como modelo para estudiar la quimisorción de H_2 , CO y NO en Pd [36,33], incluso se ha determinado con espectroscopia de absorción de

rayos X (EXAFS) que algunas partículas de Rh soportadas en alúmina tiene una forma geométrica muy similar [129].

En los modelos monometálicos, las distancias interatómicas son las distancias a primeros vecinos en el seno de la estructura cristalina de cada metal [130]: Rh-Rh: 2.69 Å, Cu-Cu: 2.56 Å, estos valores son similares a los obtenidos experimentalmente en estudios de EXAFS [131] en cúmulos bimetálicos con 14 Å de diámetro: Rh-Rh 2.68 y Cu-Cu 2.62 Å. De esta forma, la superficie del modelo de rodio mide horizontalmente, 5.38 Å y 4.66 Å en su longitud vertical, mientras que el modelo de Cu mide, 5.12 Å y 4.44 Å, respectivamente.

La figura 2.4 muestra todas las composiciones de los agregados metálicos y bimetálicos utilizados en este estudio.

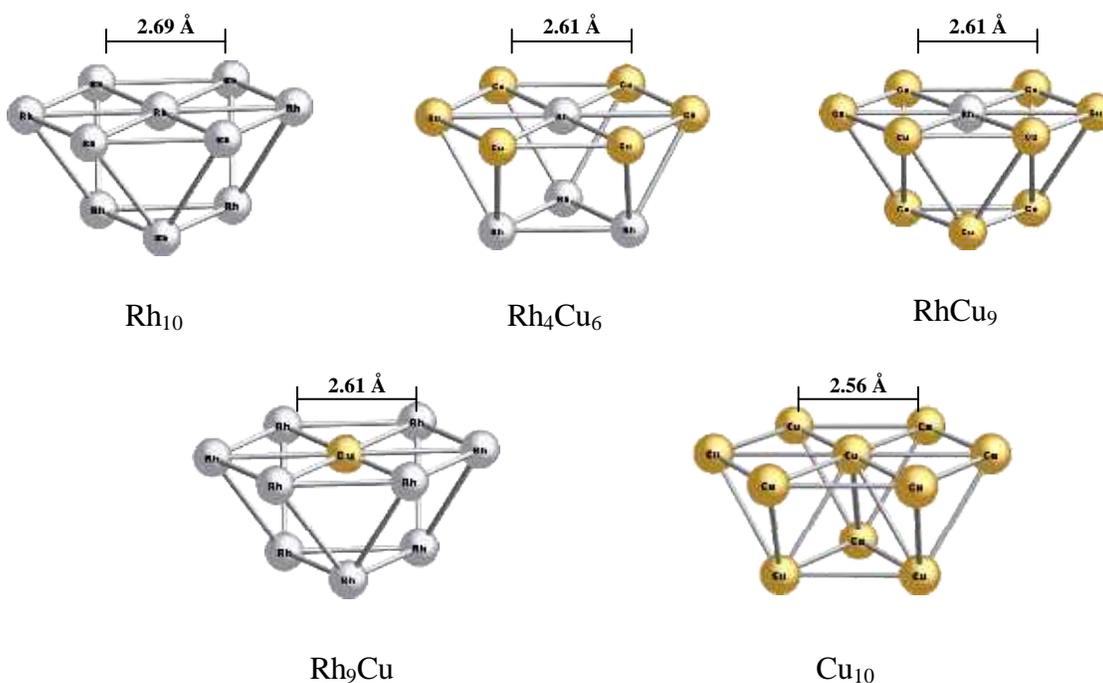


Figura 2.4 Los modelos de las superficies de Rh, Cu y de las diferentes composiciones bimetálicas.

Para elegir las composiciones de los agregados bimetalicos, se consideró la información proporcionada por el diagrama de fases binario de este sistema [132], el cual indica que estos dos metales son parcialmente miscibles y que en el sistema bimetalico existe una fase rica en Rh y otra fase rica en Cu a temperaturas menores de 900 K. Para la composición rica en Rh se empleó un cúmulo con proporción atómica Rh:Cu de 9:1, con la misma configuración geométrica del cúmulo Rh₁₀, con el átomo de Cu en el centro de la capa superior y los átomos de Rh formando el hexágono y el triángulo de la capa inferior. El modelo RhCu₉, se construyó en forma similar al agregado de Rh₉Cu en orden inverso.

Para estudiar sistemáticamente el efecto del Cu en las propiedades de adsorción del Rh, evitando al máximo perder la simetría, se ha construido un modelo Rh₄Cu₆ como composición intermedia entre los dos extremos mencionados, y aunque conforme al diagrama de fases no se encuentra en el seno de un cristal de la aleación de RhCu, es posible que exista en partículas bimetalicas soportadas. Este agregado es un tetraedro de rodio formado por el átomo central de la capa superior y el triángulo de la capa inferior, rodeado por los seis átomos de cobre en hexágono.

La distancia Rh-Cu considerada en la construcción de los modelos bimetalicos, 2.61 Å, se ha obtenido por interpolación entre las distancias Rh-Rh y Cu-Cu. Este valor se aproxima a la distancia de 2.64 Å obtenida en un estudio de EXAFS en partículas de RhCu soportadas [131]. En todos los modelos bimetalicos, la longitud horizontal de la superficie mide 5.22 Å, es decir 0.2 Å más pequeña que la del modelo de rodio y 0.1 Å mayor que en el modelo de Cu.

Para estudiar los cambios debidos a la presencia de un segundo metal, se ha comparado la reactividad en la adsorción de hidrógeno y de CO sobre los modelos de Rh y Cu y sobre los modelos bimetalicos; cabe mencionar que la adsorción de H₂ con un modelo igual de Cu ha sido estudiada anteriormente [115] por lo que los

resultados que se presentan sobre esta interacción sólo hacen referencia a esa publicación.

Las moléculas se colocaron en los centros activos más simétricos, a pesar de que el modelo es muy pequeño es posible distinguir dentro de él, los sitios de adsorción posibles en una superficie (111) de una estructura cúbica centrada en las caras, como lo muestra la figura 2.5: (i) el hueco denominado hcp (*hexagonal cubic packed*, empaquetamiento cúbico hexagonal) está formado por tres átomos en un arreglo triangular y un átomo de la siguiente capa que coincide con el centro del triángulo, (ii) el hueco conocido como fcc (*face centered cubic*, cúbico centrado en las caras), está formado por tres átomos sin que haya ningún átomo a bajo de ellos; (iii) el sitio en puente o bicoordinado, es el hueco formado por dos átomos vecinos; y por último, (iv) el sitio lineal, que es sobre un átomo en la superficie.

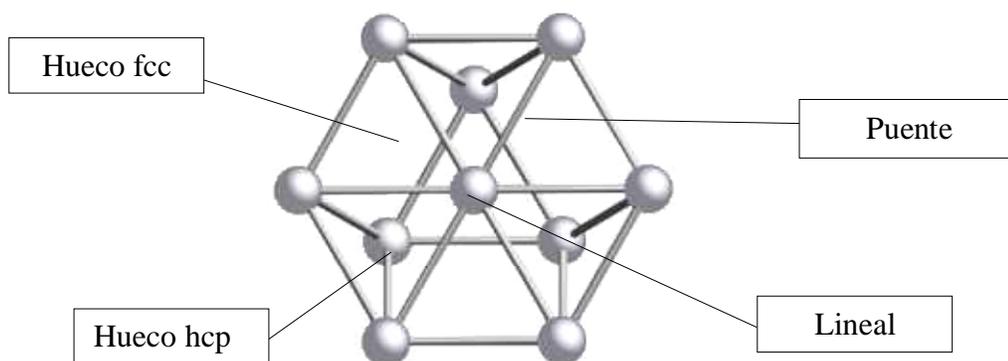


Figura 2.5 Los sitios de adsorción presentes en la superficie del modelo de agregado.

La molécula de H_2 se acercó perpendicularmente conservando el eje de la molécula paralelo a la superficie del modelo de superficie, y colocando cada uno de los átomos en los sitios más simétricos, en puente (la adsorción en este sitio se indica la figura 2.6a) y en los dos huecos tricoordinados. Mientras que la molécula de CO se adsorbió linealmente (figura 2.6b) sobre el átomo central del modelo, con el eje molecular perpendicular a la superficie del agregado y el carbono interactuando

directamente con el metal, debido a que éste es el único sitio favorecido energéticamente.

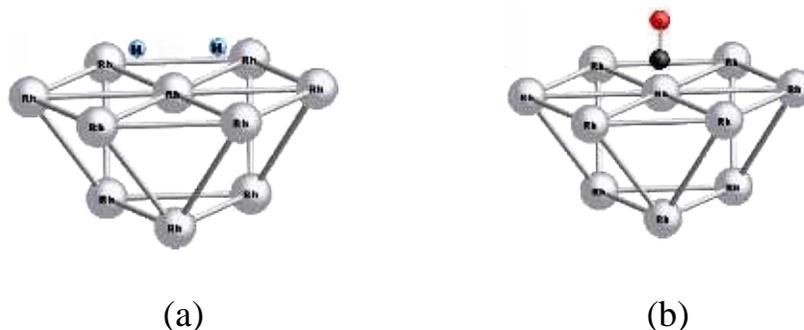


Figura 2.6 La adsorción de las moléculas de (a) H_2 y (b) CO en el modelo de superficie de rodio. Los átomos de H se indican con color azul, el átomo de C con color negro y el átomo de O con rojo.

2.3.2 Los modelos de partículas

Para estudiar el efecto geométrico del Cu en el Rh y viceversa se utilizaron modelos de partículas mono y bimetalicas. A partir de la geometría de los modelos de superficie, la estructura se optimizó completamente para permitir su relajación y obtener la conformación de mínima energía más cercana a la de los modelos de superficie. Este modelo pretende representar un fragmento de una partícula mayor o una partícula muy pequeña incrustada en la superficie de un soporte. Es posible considerar que la conformación geométrica de la partícula depende sólo de las interacciones entre los átomos metálicos ya que la influencia del soporte en la geometría de las partículas metálicas es pequeña, como lo han determinado varios autores en el estudio de partículas metálicas de Cu y el Ni soportadas en MgO [133,134].

En general las variaciones en las distancias interatómicas de los diferentes cúmulos fueron pequeñas, como se observa en la figura 2.7 que muestra que la geometría optimizada de los modelos de partículas con las diferentes composiciones metálicas es similar a la de los modelos de superficie, a excepción del Cu_{10} , cuya geometría relajada es muy diferente del modelo de superficie. Las geometrías obtenidas tras el proceso de optimización han resultado más estables por 39.2, 23.9, 10.8, 4.7 y 26.1 kcal/mol en Rh_{10} , Rh_9Cu y Rh_4Cu_6 , RhCu_9 y Cu_{10} , respectivamente.

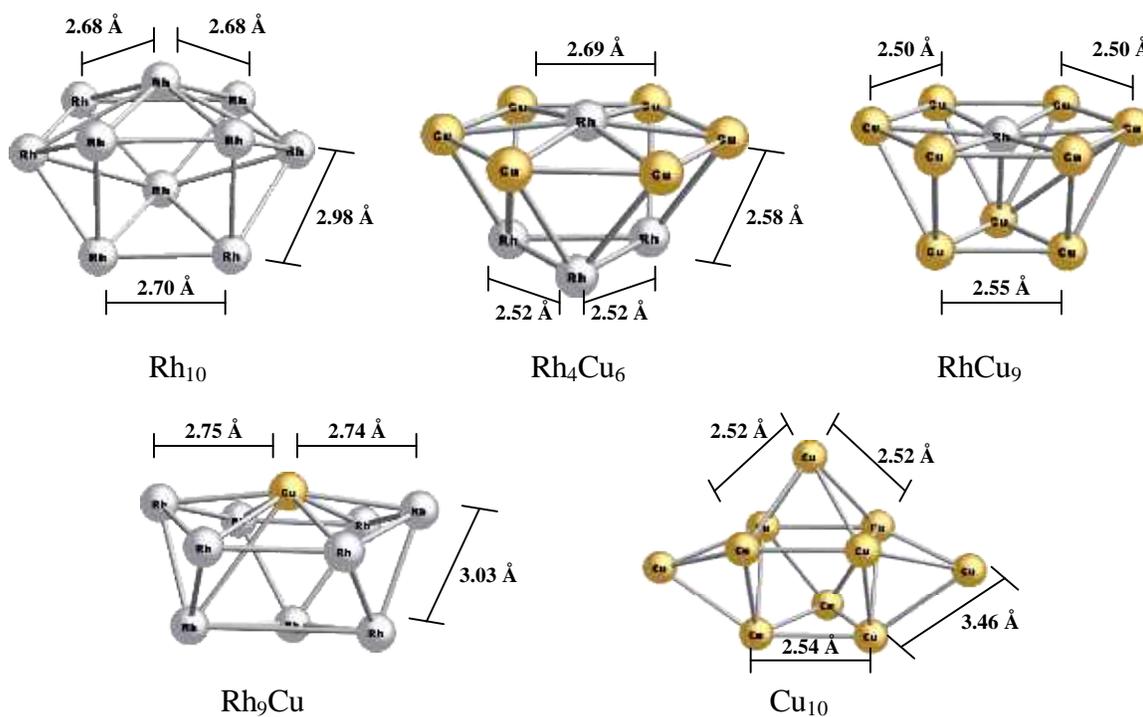


Figura 2.7 Modelos de las partículas de las diferentes composiciones bimetalicas.

En el modelo de rodio, la distancia entre átomos vecinos cambia muy poco, algunas distancias a primeros vecinos se incrementan como máximo por 0.13 y se reducen por 0.24 Å; el cambio máximo de la distancia Rh-Rh en el modelo Rh_9Cu , es ± 0.2 Å, mientras que la distancia Rh-Cu aumentó 1.2 Å en la máxima elongación. Este cambio tan grande se debió principalmente a la separación del átomo de cobre del hexágono formado por átomos de Rh; en el modelo Rh_4Cu_6 , la variación en la

distancia Rh-Cu fue menor a 0.1 Å y la distancia entre átomos de rodio aumentó 0.38 Å; en el agregado RhCu₉, la distancia Cu-Cu aumentó 0.2 Å y la distancia entre Rh y Cu disminuyó menos de 0.1 Å. Como ya se mencionó los cambios más drásticos en la geometría optimizada se observaron en el modelo de Cu, debido a que las distancias a primeros vecinos aumentaron hasta 1.73 Å y en algunos casos se redujeron en 0.1 Å. Todos estos resultados se resumen en cambios en la distancia a primeros vecinos de menos del 10 %, salvo el caso de Cu₁₀ y Rh₉Cu, en donde se observaron variaciones más notables.

Durante la quimisorción del hidrógeno, la geometría de los modelos de superficie se optimizó completamente hasta alcanzar el mínimo energético más cercano a la configuración inicial, permitiendo relajarse todas las posiciones de los átomos metálicos, manteniendo sólo un plano de simetría perpendicular al eje de la molécula, para garantizar que los sitios que adsorban a cada átomo de hidrógeno sean equivalentes. Conservar este plano de simetría en la adsorción de CO no fue necesario debido a que esta molécula se adsorbe linealmente sobre el átomo central del modelo y el plano pasa por el eje de la molécula, por lo tanto, en este caso la geometría de los átomos de todo el sistema se optimizó completamente.

En todos los sistemas bimetalicos se observa una preferencia del cobre a localizarse en la superficie, lo que concuerda con datos teóricos [135] sobre la segregación del Cu en una superficie de Rh y viceversa, que indican que la presencia de cobre en la superficie de Rh está más favorecida que la del rodio en Cu en el sistema bimetalico RhCu. Debido a que en los modelos de partículas no hay grandes distorsiones con respecto a los modelos de las superficies, la adsorción de ambas moléculas se realizó en forma similar.

2.4 Los modelos infinitos o periódicos empleados en este estudio

Los modelos periódicos empleados para estudiar la adsorción de CO y NO en Rh, Cu y RhCu, son superceldas con condiciones periódicas a la frontera que modelan la superficie (111) de la estructura cúbica centrada en las caras, que como ya se mencionó, es la que forman los metales puros. Para garantizar la correcta descripción de las propiedades de adsorción, se determinaron todos los parámetros geométricos de la celda: (i) la distancia a primeros vecinos, necesaria para calcular los vectores de la red periódica, que se obtuvo a partir de la constante de red del bulto optimizada (la optimización de este parámetro se presenta en la figura 2.8), este último valor se comprobó obteniendo el módulo de bulto y el volumen por átomo; (ii) el número mínimo de capas metálicas se determinó con respecto a la energía superficial de los metales puros, mientras que (iii) el número de capas relajadas y (iv) la longitud del espacio vacío se determinó con respecto a la energía de adsorción del CO sobre la superficie de rodio. En la tabla 2.1 se presentan los valores obtenidos para algunas de estas propiedades, entre paréntesis se encuentran los datos experimentales disponibles.

Tabla 2.1 Propiedades obtenidas teóricamente para las superficies (111) de rodio y cobre empleando el funcional PW91 dentro de la aproximación GGA. Los datos experimentales se presentan entre paréntesis.

Propiedades	Rh	Cu
Parámetro de red, a (Å)	3.844 (3.803 ^[130])	3.636 (3.615 ^[130])
Distancia a primeros vecinos, d (Å)	2.72 (2.69 ^[130])	2.57 (2.56 ^[130])
Módulo de bulto, B (GPa)	256.6 (266.5 ^{[136]*})	134.5 (137.3 ^{[137]*})
Volumen por átomo (Å ³)	14.20 (13.75 ^[130])	12.02 (11.85 ^[130])
Energía superficial (J/m ²)	3.33 (2.66 ^[138] , 2.70 ^[139])	2.21 (1.79 ^[138] , 1.83 ^[139])

* A temperatura de 293 K

Como se observa en la tabla 2.1, las propiedades obtenidas son similares a las publicadas previamente. La constante de red del bulto, se obtuvo teóricamente optimizando este valor con respecto a la energía del sistema, como lo indica la figura 2.8 y la distancia a primeros vecinos es calculada a partir de la constante de red con la ecuación 2.1.

$$(2.1) \quad d = \sqrt{\frac{1}{2}} a$$

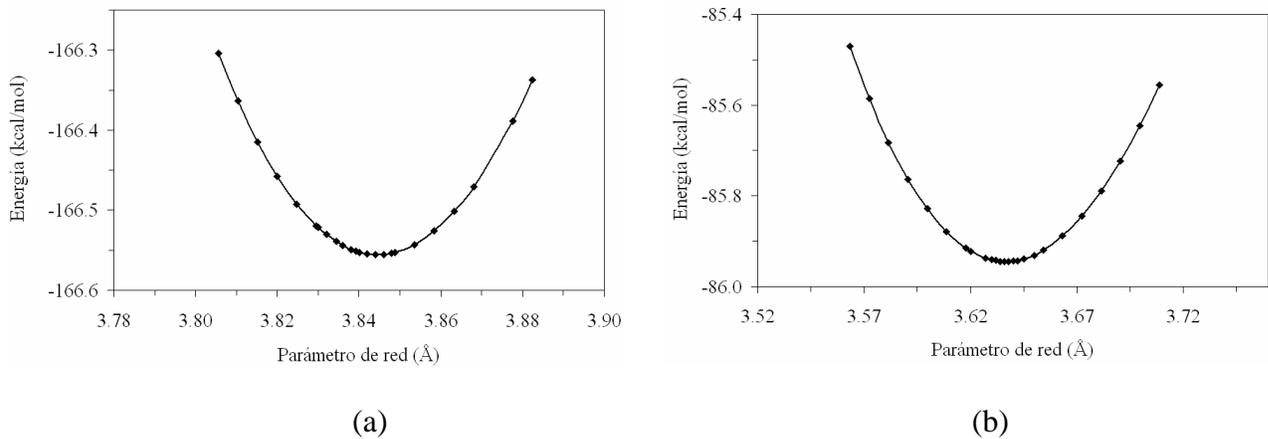


Figura 2.8 Optimización del parámetro de red del (a) Rh y del (b) Cu con respecto a la energía de un átomo en el seno del metal.

El módulo de bulto B , el inverso de la compresibilidad, se obtuvo con la primera igualdad de la ecuación 2.2, a partir de la pendiente de la recta formada por la variación de la presión con respecto al cambio en el volumen de la celda, como lo indica la figura 2.9.

$$(2.2) \quad B = -V_0 \left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_{V_0} = -V_0^2 \left. \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right|_{V_0}$$

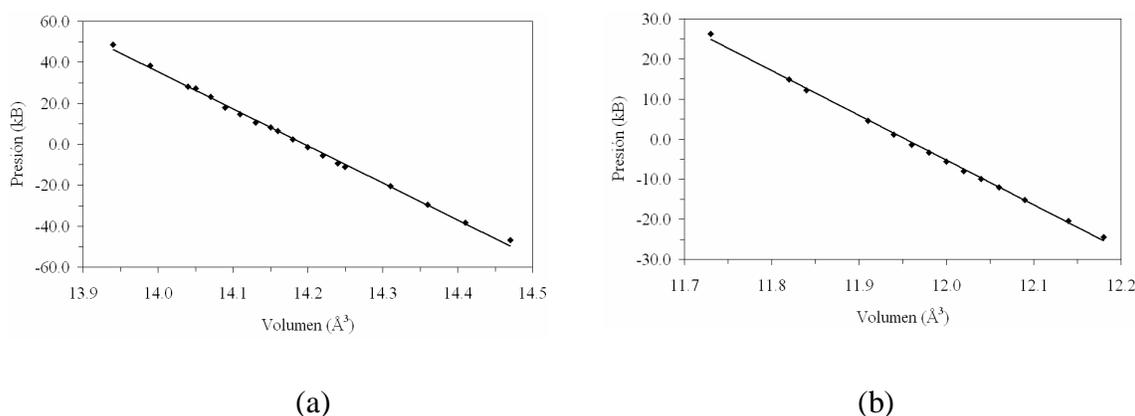


Figura 2.9 Variación de la presión del sistema a diferentes valores del volumen de la celda del (a) Rh y del (b) Cu.

La energía superficial es la diferencia entre la energía de un átomo en el bulto (E_{bulto}) y en la superficie. Una forma de calcularla es emplear la ecuación (2.3) en donde $N_{\text{átomos}}$ es el número de átomos presente en la supercelda; en la figura 2.10 se representa el cambio de esta propiedad con respecto al números de capas de la supercelda y se observó que a partir de 4 capas los valores obtenidos para cada metal es prácticamente constante con una variación máxima de 0.7 kcal/mol.

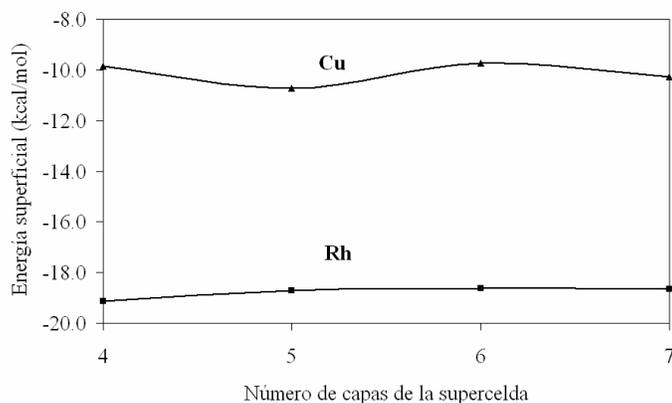


Figura 2.10 Energía superficial con respecto al número de capas incluidas en el modelos de superficie (111) de Rh y Cu, calculada con la fórmula 2.3.

$$(2.3) E_{\text{superficial}} = \frac{E_{\text{supercelda}} - N_{\text{átomos}} \times E_{\text{bulto}}}{2}$$

Otra posibilidad es restar la energía de la celda de superficie a la energía de una celda de bulto con igual número de átomos y al resultado dividirlo entre el doble del área de la celda. La energía superficial calculada de esta forma para las superceldas con 5 capas de Rh y Cu se presenta en la tabla 2.1 en unidades de J/m^2 .

El número mínimo de capas en el modelo para describir correctamente el fenómeno de la adsorción sobre las superficies metálicas se comprobó calculando la energía de adsorción del CO sobre Rh; se construyeron varios modelos de superficie con estructuras de 2×2 y 4×4 de la celda unidad y diferentes números de capas. La figura 2.11 muestra la celda unidad y las estructuras (2×2) y (4×4) de la celda unidad.

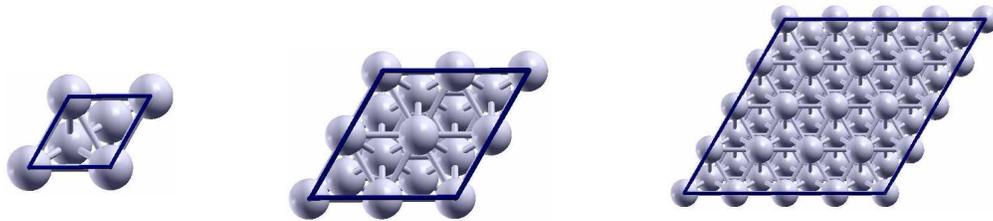


Figura 2.11 Vista superior de la celda unidad del modelo de Rh y las estructuras 2×2 y 4×4 formadas a partir de ésta.

Debido a que para cada estructura le corresponde un tamaño de celda diferente, es necesario emplear un número diferente de puntos k en el espacio recíproco. La energía de cada modelo se calculó variando el número de puntos k , en la figura 2.12 se muestra la variación de la energía de adsorción con respecto al número de puntos k para cada modelo. Como se observa, la diferencia entre todos los modelos es muy pequeña, de alrededor de 2 kcal/mol , lo que indica que un modelo de

cinco capas es una buena opción para describir el fenómeno de la adsorción sobre una superficie metálica, e incluso 4 capas ya es un modelo aceptable.

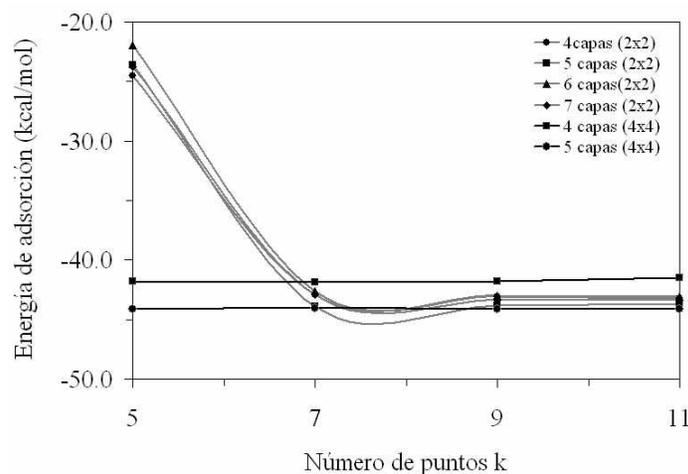


Figura 2.12 Variación de la energía de adsorción con respecto al número de puntos k para los diferentes modelos.

En la construcción de los modelos de superficie, se debe considerar que se emplearán los mismos modelos para los sistemas bimetálicos y monometálicos, con el fin de incluir la menor cantidad de variantes entre ellos y para que los resultados en todas las superficies con las diferentes composiciones sean comparables. Aunque la supercelda 2x2 es un modelo suficiente para estudiar la adsorción en las superficies monometálicas, para el estudio de la presencia de un segundo metal, resultará ser una superficie muy pequeña, debido a que con la inclusión de un solo átomo de Cu, todos los átomos de Rh de la superficie estarían afectados por un átomo de Cu. Para modelar una superficie en que existan átomos de Rh rodeados sólo de átomos de Rh es necesario construir una supercelda con más átomos en la superficie.

Por este motivo en este estudio se utilizó la supercelda con 5 capas atómicas, con 16 átomos por capa formando la estructura 4x4, y una red de 5x5x1 puntos k en el espacio recíproco para todas las composiciones. Para la composición bimetálica

rica en Rh, se sustituyó uno de los átomos de superficie del modelo de rodio por un átomo de cobre, de esta forma este átomo de superficie coincide con el átomo central del modelo de agregado rico en rodio, Rh_9Cu y se le denomina Cu/Rh; mientras que la composición rica en cobre, Rh/Cu se obtuvo de forma similar partiendo del modelo de cobre y sustituyendo un átomo de la superficie por un átomo de rodio. En la figura 2.13 se presentan los modelos bimetálicos de Rh y Cu.

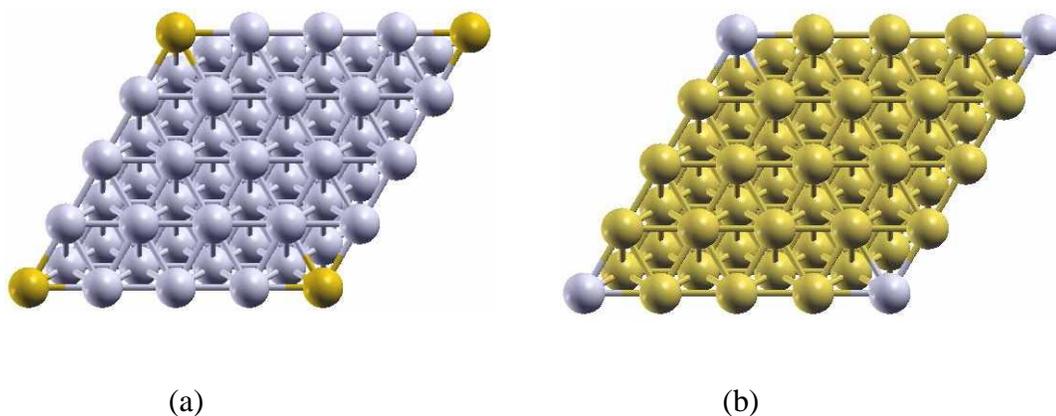


Figura 2.13 Vista superior de los modelos periódicos de los sistemas bimetálicos, (a) Cu/Rh y (b) Rh/Cu.

Los sitios de adsorción para las moléculas de CO y NO en los modelos periódicos se muestran en la figura 2.14. Debido a que la cantidad de sitios activos es diferente en los modelos monometálicos y en los bimetálicos, se indican en uno y otro caso los sitios de adsorción posibles en los modelos de rodio y de Cu/Rh. La diferencia de la cantidad de centros activos entre las superficies monometálicas y las dos composiciones de RhCu se debe a que en el caso de los sistemas bimetálicos, además de los sitios presentes en las superficies de Rh o Cu cuyos centros activos son equivalentes dentro de toda la superficie, existen los centros activos influenciados por el segundo metal, que hacen diferentes algunos sitios. Por ejemplo, los huecos tricoordinados o en puente formados por más de un átomo metálico. Por otra parte, con estos modelos se observó el efecto de la presencia de un segundo metal,

comparando las propiedades de adsorción de los sitios monometálicos colocados cerca o lejos del átomo del segundo metal.

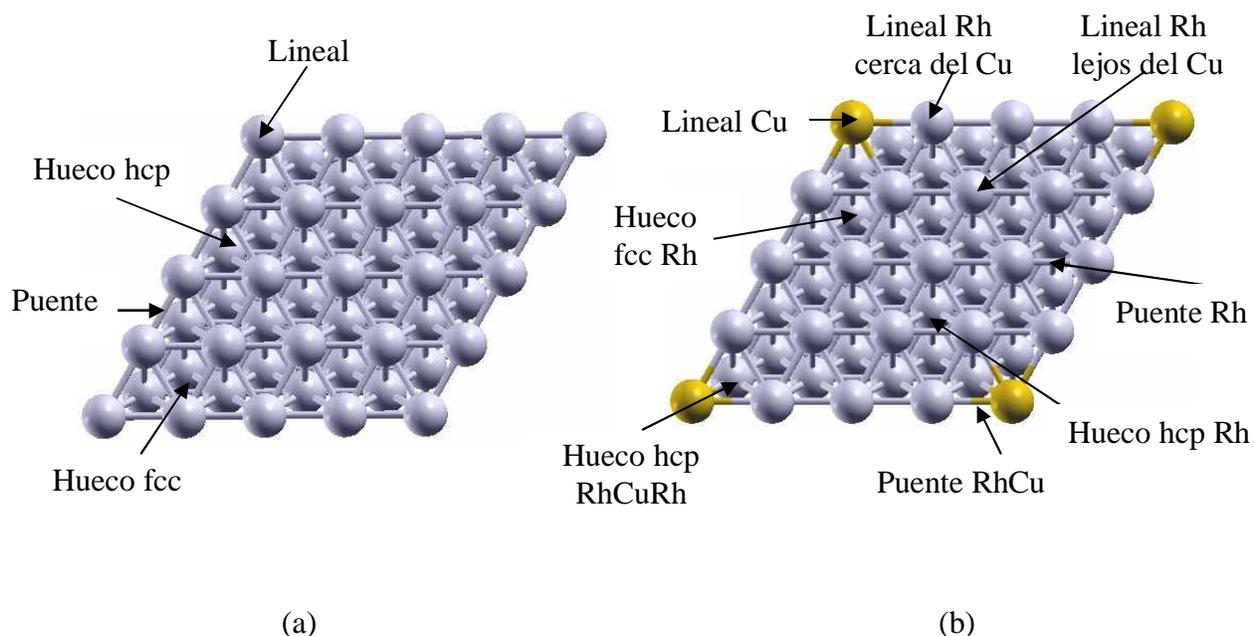


Figura 2.14 Sitios posibles de la adsorción de las moléculas en el modelo de (a) Rh y (b) Cu/Rh.

En la construcción del modelo de superficie fue necesario considerar el reordenamiento de la capa metálica superior, como respuesta a su interacción con el vacío y por consecuencia al reordenamiento de las siguientes capas que responden a esa modificación de la geometría. Por este motivo, en los modelos empleados en este estudio se determinó el número de capas relajadas necesario para describir la adsorción de CO, se obtuvo la energía de adsorción con 1, 2, 3 y 4 capas relajadas y se observó que con la relajación de tres capas ya no hay cambios en la energía de adsorción con respecto al sistema con 2 capas relajadas. Como se observa en la figura 2.15, el cambio es mínimo a partir del relajamiento de una capa; más aún desde el

relajamiento de la segunda capa, el valor es prácticamente constante, por lo tanto, se ha elegido relajar dos capas.

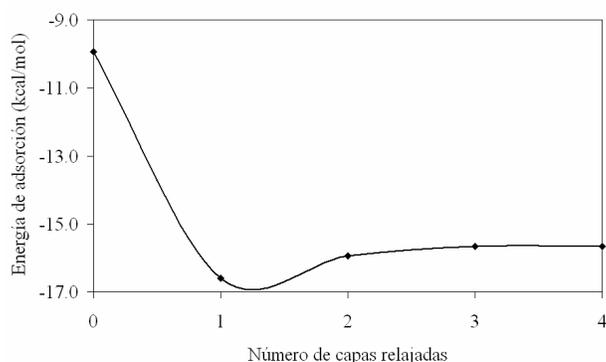


Figura 2.15 Variación de la energía de adsorción del CO sobre la superficie de Cu con respecto al número de capas relajadas en el modelo.

Otro parámetro importante en la construcción de una supercelda es la longitud del espacio vacío en la dirección normal de la superficie, en este estudio se determinó calculando la variación de la energía de adsorción del CO sobre Rh, con respecto a la cantidad de espacio vacío, el cual se varió en el intervalo comprendido entre 6 y 12 Å. Se observa en la figura 2.16 que la energía de adsorción permanece prácticamente invariante con respecto a la cantidad de espacio vacío. Por lo tanto, se ha incluido un vacío de 10 Å como en varios estudios similares [32,95,97,140].

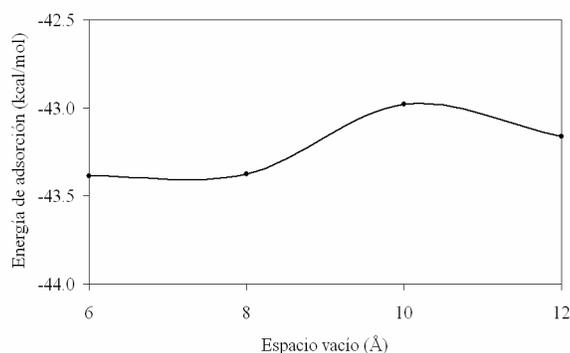


Figura 2.16 Energía de adsorción de CO sobre la superficie de rodio con respecto a la cantidad de espacio vacío en la supercelda.

Capítulo 3.

La adsorción de H₂ sobre los modelos de agregado

En este capítulo se presenta los resultados obtenidos del estudio de los efectos geométricos y electrónicos de la presencia del Cu en el Rh, en la adsorción del hidrógeno. Para este estudio se emplearon los modelos de agregados descritos en el apartado 2.3 de esta tesis. Antes de presentar los resultados y su discusión, se presenta una breve introducción sobre los estudios realizados de este proceso en superficies metálicas, en especial en las superficies de Rh, Cu y bimetálicas de RhCu.

3.1 Antecedentes

El proceso de la adsorción de H₂ es una de las reacciones más estudiadas, no sólo por que su simplicidad permite probar la reactividad de las superficies metálicas [141], bimetálicas [142,143], de óxidos [144], zeolitas [145] y en metales soportados [146,147], sino también por ser un paso importante en los mecanismos de diversas reacciones, como la hidrogenación, la deshidrogenación, la reformación, la hidrogenólisis y la transformación de hidrocarburos [148].

El estudio de la adsorción en diversos metales ha permitido concluir que en los metales de transición con su banda *d* parcialmente llena, la activación de este proceso tiene una barrera muy pequeña, de 2 kcal/mol o menor, y que el proceso es exotérmico e implica una energía de alrededor de -25 kcal/mol [149]; siendo una excepción el Cu, cuya barrera de activación se estima en 14 kcal/mol, y se considera que no disocia la molécula, pero sí adsorbe átomos de hidrógeno [150].

Diversos estudios de la adsorción de H₂ sobre la superficie (111) de Ni [151], Pt [152], Ir [153] y Rh [154] han concluido que al aumentar la cobertura de hidrógeno sobre la superficie, disminuye la energía de activación del proceso; en el caso particular del rodio, esta energía disminuye de 18.6 kcal/mol a 4 kcal/mol con respecto a la cobertura del adsorbato sobre la superficie metálica [154]. Varios estudios de la quimisorción de H₂ en la superficie (111) de Rh [154] con espectroscopia de difracción de electrones de baja energía (LEED) encontraron evidencias de que esta molécula forma una estructura (1x1) al formarse una monocapa ($\theta = 1$) [154-156].

Un estudio teórico [157] concluyó que en los metales de la segunda serie de transición, los electrones de la banda 4*d* participan más en el enlace de quimisorción que los electrones de la banda 3*d* de los metales de la primera serie de transición; en referencia a los centros activos, en este mismo estudio se determinó que la adsorción de hidrógeno en los metales de estructura con empaquetamiento hexagonal compacto se lleva a cabo en huecos tricoordinados del tipo fcc, y en la estructura cúbica centrada en las caras, los dos huecos tricoordinados, hcp y fcc, están igualmente favorecidos, a excepción del Rh, en el que, el hueco fcc es el centro activo más estable por 2.4 kcal/mol con respecto al otro sitio tricoordinado.

El sistema bimetalico RhCu se ha empleado como catalizador en varias reacciones que incluyen la adsorción de hidrógeno y de compuestos hidrogenados en su mecanismo, por ejemplo, la conversión de metano a etano y la deshidrogenación de hidrocarburos [53,54,56,158]. En estos estudios se ha observado que además de que las características catalíticas del bimetalico son mejores que las del Rh, este bimetalico exhibe un comportamiento muy interesante, una pequeña cantidad de Cu agregada al Rh aumenta la adsorción de H₂ [53,61], sin embargo, un mayor contenido de cobre disminuye la adsorción a niveles menores que la correspondiente al monometalico, Chou y colaboradores [61] estimaron esta pequeña cantidad en 5 % en peso de la composición metálica, y explican la disminución de la actividad observada

por la cobertura de los átomos de Rh por los de Cu, puesto que se ha sugerido que en esta aleación la superficie está enriquecida con Cu [159], lo que dificulta la adsorción de H_2 ; sin embargo, para el aumento de la adsorción de la molécula debido a la presencia de una pequeña cantidad de Cu no se ha encontrado una explicación.

Como ya se mencionó en el capítulo 2, la miscibilidad del cobre y el rodio es solo parcial, el diagrama de fases de este sistema indica una región rica en Rh y otra rica en Cu [160]. Varios estudios [52,55,161] concluyen que el cobre ocupa preferentemente sitios de baja coordinación. El cobre no sólo aumenta la dispersión del Rh [158,161], también altera sus propiedades de quimisorción y reactividad, cambiando por ejemplo, la proporción de los sitios de adsorción [161] modificando por consecuencia la selectividad del catalizador metálico [53,56].

Las modificaciones en la actividad del Rh causadas por la presencia del cobre se han atribuido a la formación de una aleación con un comportamiento diferente a cualquiera de los dos metales y a la transferencia electrónica entre ellos. Algunos autores concluyeron que el rodio transfiere carga electrónica al cobre basándose en estudios con espectroscopia de absorción de rayos X (XANES) y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) [53,161-163]. Sin embargo, se debe tomar en cuenta que un análisis de población electrónica puede ser incorrecto, en especial en casos como la formación de un enlace heterometálico en que la redistribución de la densidad electrónica es pequeña.

3.2 La geometría de adsorción del H_2 sobre los modelos finitos

3.2.1 La adsorción de H_2 sobre los modelos de superficie

Para estudiar la adsorción disociativa de la molécula de hidrógeno en los modelos de superficie de Rh y de las diferentes composiciones bimetálicas, se

optimizó la distancia interatómica del H_2 y la distancia perpendicular entre la molécula y la superficie de los cúmulos, manteniendo la forma geométrica de los modelos de superficie.

En el acercamiento de la molécula no se consideró el caso en que el eje molecular es perpendicular, debido a que en estudios de quimisorción de H_2 en PdCu [164] se observó que este acercamiento es repulsivo, o que conduce a la posición paralela. Se llevó a cabo una búsqueda sistemática de los posibles centros activos de adsorción barriando toda la superficie de los agregados, acercando a la molécula de H_2 con su eje paralelo a la superficie del modelo, como se indica en la figura 3.1, colocando cada uno de los átomos en los sitios más simétricos como posiciones iniciales para el procedimiento de optimización: en el hueco hcp (figura 3.1a), en el hueco fcc (figura 3.1b) y en puente (figura 3.1c).

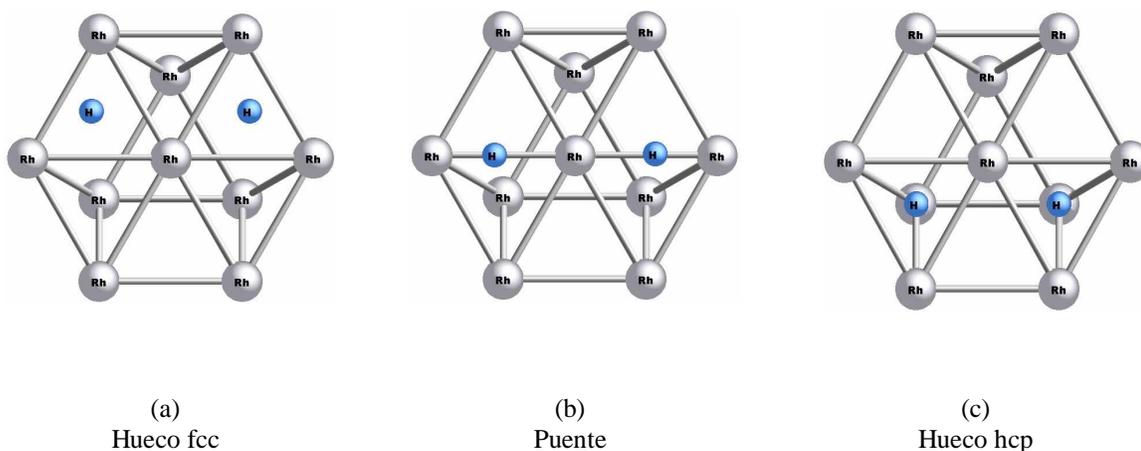


Figura 3.1 La molécula de H_2 colocada en los tres sitios activos del modelo de Rh.

En la optimización de la geometría de los diferentes sistemas se utilizaron varias distancias intramoleculares iniciales, una de ellas cercana a la de la molécula en fase gas, para encontrar posibles estados de fisisorción molecular precursores de la disociación, el cual es un proceso espontáneo en el rodio [149]. En las otras

posiciones iniciales, la molécula se colocó disociada, en estos casos se buscaron los sitios de adsorción más estables energéticamente para cada uno de los átomos de H. En todos los casos, se permitió a la molécula moverse libremente, manteniendo siempre un plano de simetría para garantizar que los átomos se adsorbieran en sitios equivalentes y limitar las posibilidades de adsorción a las posiciones más simétricas.

Para considerar si existe fisisorción molecular o quimisorción, se consideró la distancia molecular como indicativo de mayor o menor interacción de los átomos de hidrógeno con los modelos metálicos, en vista de lo cual, una distancia interatómica cercana a la que corresponde a la molécula en fase gas sugiere que hay una fuerte interacción entre los átomos de hidrógeno y que la influencia del agregado metálico no es suficiente para disociarlos. Por el contrario, si la interacción del H con los átomos metálicos es mayor que entre ellos, la molécula se disocia y cada uno de los átomos se coloca sobre la superficie del agregado metálico. Los casos en que los átomos de la molécula de H₂ están completamente separados, pero se encuentran prácticamente fuera de los límites del cúmulo son evidencia de las limitaciones del tamaño del modelo, y que los átomos de H se adsorben en sitios irregulares.

Con el objetivo de determinar el efecto de un segundo metal en las propiedades de adsorción del modelo de superficie, se analizaron los resultados de la geometría de adsorción y la energía involucrada en el proceso con respecto a la composición del agregado metálico, comparando los resultados obtenidos con los agregados bimetálicos y con los compuestos por un solo metal.

$$(3.1) \quad E_{\text{adsorción}} = E_{\text{molécula/cúmulo}} - (E_{\text{molécula}} + E_{\text{cúmulo}})$$

La energía de adsorción de la molécula sobre el modelo metálico, expresada en la ecuación 3.1, es la diferencia entre la energía del sistema formado por la molécula de H₂ en interacción con el sustrato metálico y la suma de las energías de la

molécula y el cúmulo por separado, esta propiedad está dada en unidades de kcal/mol, y un valor negativo indica que el proceso de adsorción es exotérmico.

3.2.2 La adsorción del H₂ sobre los modelos de partícula

Para estudiar la adsorción del H₂ en los modelos de partículas se ha realizado una optimización completa de la conformación geométrica de la molécula y los cúmulos, en la que sólo se mantuvo el plano de simetría perpendicular al eje molecular para asegurar que los átomos de H se adsorbieran en sitios equivalentes y evitar la complejidad que implica analizar dos sitios de adsorción diferentes.

La optimización de los agregados permitió comprobar su estabilidad y el efecto de la disposición geométrica en la quimisorción disociativa de la molécula. El análisis de los resultados obtenidos en los modelos rígidos y optimizados permitió extraer conclusiones sobre las diferencias y similitudes en la reactividad para la adsorción del H₂ sobre superficies ideales y sobre partículas, las cuales pueden estar presentes con mayor probabilidad en los catalizadores soportados; la comparación entre los resultados obtenidos con ambos modelos de igual composición permitió determinar el efecto geométrico que tiene un segundo metal en el comportamiento catalítico de un catalizador. El procedimiento de optimización no tuvo como finalidad obtener todas las posibles configuraciones geométricas, pues de trabajos anteriores se sabe que los agregados metálicos pueden adoptar un sinnúmero de formas geométricas, por ello se obtuvieron sólo las más cercanas a los modelos de superficie.

3.3 Resultados de la adsorción del H₂ en los modelos de superficie

En esta sección se presentan los resultados del estudio de la quimisorción disociativa de la molécula de H₂ sobre los cúmulos de rodio y de las diferentes composiciones bimetálicas de RhCu. En primer lugar, se presentan y analizan los resultados de la interacción de la molécula con los modelos de la superficie (111) de

Rh, de las diferentes composiciones bimetálicas, así mismo, se consideran dentro de esta discusión los resultados de la interacción de esta molécula con el Cu, los cuales son tomados de un estudio previo [36] realizado en el grupo sobre el sistema PdCu; y a continuación se analiza la quimisorción en los modelos de partículas de Rh y RhCu. Los resultados se analizaron en torno a las diferencias entre la reactividad de los modelos bimetálicos con respecto a la de los metales.

3.3.1 La adsorción del H₂ sobre el modelo de la superficie (111) de Rh

La tabla 3.1 condensa los resultados de la adsorción de la molécula de hidrógeno con los modelos de superficie de Rh, Cu y RhCu. Estos resultados son la distancia entre los átomos de hidrógeno (d_{H-H}), la distancia perpendicular entre el H₂ y el cúmulo, considerada del centro del eje de la molécula a la superficie del modelo (d_{\perp}) y la energía de adsorción (E_{ads}) en cada sitio de adsorción.

Tabla 3.1 Resultados de la adsorción de la molécula de H₂ en los modelos de superficie de Rh y bimetálicos de RhCu.

Sistema	Sitio	d_{H-H} (Å)	d_{\perp} (Å)	E_{ads} (kcal/mol)
Rh₁₀	Hueco fcc	2.98	0.91	-15.1
	Esquina	4.34	1.01	-27.9
	Fisorción	0.86	1.65	-8.0
Rh₄Cu₆	Puente	1.93	1.29	-15.8
RhCu₉	Puente	1.93	1.26	+21.6
Rh₉Cu	Hueco fcc	2.75	1.00	+4.4
	Esquina	3.86	1.10	-6.0
Cu₁₀	Esquina [165]	5.9 [165]	0.15 [165]	+30.8 [165]

En lo que respecta a la interacción entre la molécula de H_2 y el modelo de la superficie (111) de rodio, como se observa en la tabla de resultados, existen tres estructuras estables, dos de ellas corresponden a estados de quimisorción y la tercera a un estado de fisisorción. En el estado fisisorbido, ilustrado en la figura 3.2a, el enlace molecular está relajado 16 % aproximadamente con respecto a la distancia interatómica de la molécula en fase gas (0.74 \AA); la molécula está a una distancia de 1.65 \AA de la superficie, muy cerca del átomo central del cúmulo. Este estado puede interpretarse como un estado precursor de la disociación de la molécula sobre la superficie de Rh.

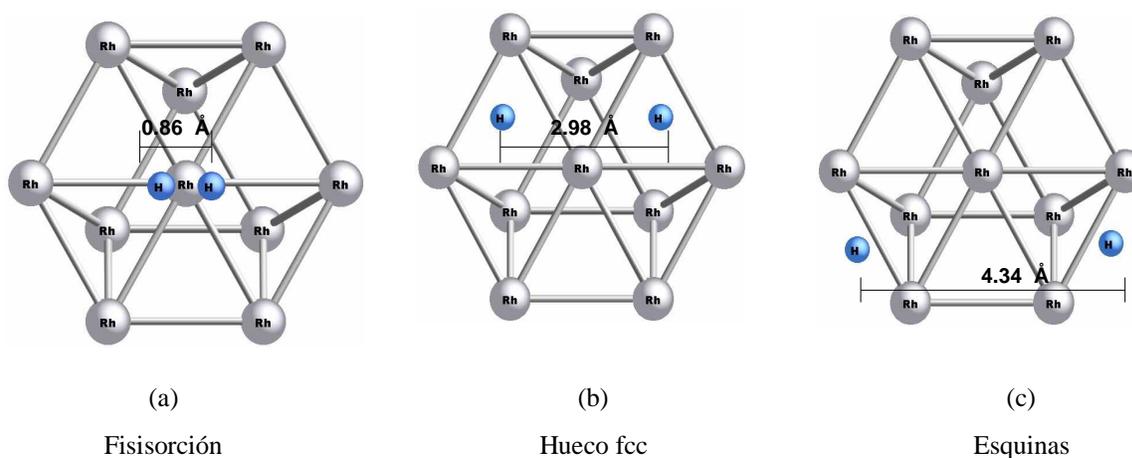


Figura 3.2 La molécula de H_2 adsorbida en los sitios más estables sobre el modelo Rh_{10} .

Conforme a los resultados obtenidos de la energía de adsorción sobre rodio se observa que la disociación del H_2 en este metal es exotérmica, en concordancia con los datos experimentales [51]. Como se observa en la figura 3.2b, la molécula se disocia sobre la superficie del modelo Rh y cada uno de los átomos es adsorbido por un hueco tricoordinado del tipo fcc, este proceso exotérmico implica una energía de -15.1 kcal/mol , comparable con los datos obtenidos experimentalmente con desorción a temperatura programada (TPD) [51] de -25 kcal/mol para este proceso. El siguiente

estado adsorbido, figura 3.2c, puede considerarse como el estado final de la disociación, no sólo porque la distancia molecular es la mayor, sino también porque es el proceso más favorecido energéticamente, -27.7 kcal/mol, lo que sugiere que después de la disociación de la molécula sobre rodio, cada uno de los átomos son adsorbidos por las esquinas del cúmulo. Este hecho puede ser un indicio de la preferencia energética de la disociación en un defecto más que sobre una superficie ideal.

La similitud en los modelos usados y en el comportamiento del Pd y Rh permiten hacer una comparación con un trabajo anterior de la adsorción de H_2 sobre modelos de PdCu [36]. En esa investigación se obtuvieron resultados similares en la adsorción sobre el hueco fcc del Pd a los mostrados en la tabla 3.1 sobre el mismo hueco de Rh, sin embargo, en aquel trabajo se encontró que el sitio más estable de adsorción era el hueco hcp, por 1.4 kcal/mol con respecto al otro hueco tricoordinado, cuya energía de adsorción es exotérmica, -19.4 kcal/mol. Por otra parte, la geometría del hidrógeno en ambos centros activos es prácticamente igual, en particular en el hueco hcp los átomos de hidrógeno están separados 2.94 Å y separados de la superficie por 0.79 Å. Con respecto a la adsorción sobre Cu [36], los autores observaron que los átomos de hidrógeno se alejan del modelo, colocándose a la misma altura de la capa superior del agregado y completamente fuera de la superficie separándose 1.7 Å de los átomos metálicos.

3.3.2 La adsorción del H_2 sobre las superficies (111) de RhCu

En adelante se analizan los resultados resumidos en la tabla 3.1 de la interacción de la molécula de hidrógeno sobre los modelos de superficies bimetálicas de diferentes composiciones, este análisis se realizó con respecto al efecto del cobre en la disociación molecular en referencia a los resultados obtenidos para el modelo de superficie de rodio.

En la adsorción sobre el bimetálico de Rh_9Cu , que modela una superficie rica en Rh y que mayor similitud tiene con el modelo de Rh (pues sólo el átomo central de Rh es sustituido por un átomo de cobre) ya no se observa el estado de fisisorción.

En cambio el proceso de optimización permitió obtener dos estados de disociación que son muy similares a los encontrados en el modelo de la superficie de Rh, como se observa en la figura 3.3, los átomos de hidrógeno son adsorbidos por centros activos idénticos a los encontrados en el modelo monometálico: los huecos tricoordinado del tipo fcc (figura 3.3a) y los bordes del cúmulo (figura 3.3b).

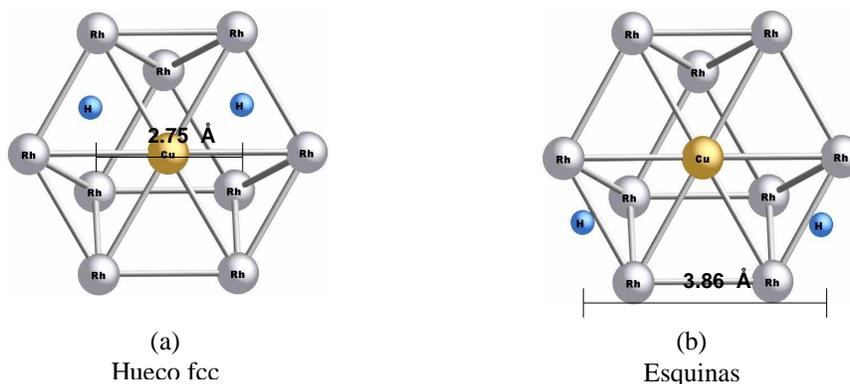


Figura 3.3 La molécula de H_2 en las posiciones más estables en el modelo Rh_9Cu .

Sin embargo, como lo muestra la tabla 3.1, atendiendo a los parámetros geométricos, la disociación es ligeramente menor que en el caso del Rh_{10} , ya que en el bimetálico, la distancia entre ambos átomos de H es de 2.75 Å (figura 3.3a), mientras que en el rodio es de 2.98 Å, es decir, 0.23 Å menos separados. También la distancia de la molécula hacia la superficie bimetálica es ligeramente mayor por cerca de 0.1 Å, pues hay 1.0 Å de separación entre el eje del enlace molecular y el agregado, mientras que en el otro modelo hay 0.9 Å de distancia entre los átomos de H y la superficie metálica. La disminución de la distancia entre los dos átomos de H puede deberse a la ligera diferencia en la distancia entre los átomos metálicos, debido

que al ser más pequeño el modelo, la separación entre los dos centros activos es menor; el aumento en la separación entre la molécula y el modelo podría deberse a la mayor deslocalización de la densidad electrónica de la banda *s* del Cu, la cual que impide el acercamiento de la nube electrónica de los átomos de hidrógeno.

Las diferencias en la geometría de adsorción son consistentes con el aumento de energía involucrada en la disociación molecular en ambos centros activos, debido a que en el bimetalico la adsorción en los sitios tricoordinados el proceso es incluso endotérmico con una energía de 4.4 kcal/mol, mientras que la quimisorción en los bordes del cúmulo es exotérmica e involucra -6.6 kcal/mol con respecto a la energía de los fragmentos separados. Estos valores indican una disminución en la capacidad disociativa de la molécula en el Rh causada por la presencia de Cu; las diferencias en la interacción del H₂ con los modelos de superficie entre el bimetalico de Rh₉Cu y la superficie de Rh, indican dos principales efectos: (i) la desaparición del estado de fisorción, con la conservación de los dos sitios activos encontrados en la superficie del Rh y, (ii) la disminución de la actividad catalítica del Rh causada por el Cu, a pesar de su bajo contenido en el agregado. Los resultados en ambos modelos coinciden en que el sitio de adsorción más favorecido energéticamente es el hueco tipo fcc.

El modelo bimetalico de Rh₄Cu₆ es un tetrámero de Rh rodeado por un hexágono de cobre, en que un átomo de rodio está rodeado por átomos de Cu en la primera capa y de átomos de Rh en la segunda capa. En este modelo, la presencia del cobre cambia considerablemente las propiedades de adsorción del rodio; como se ha mencionado en párrafos anteriores, el centro activo más estable en los modelos de rodio y en el bimetalico Rh₉Cu era el hueco fcc, mientras que en esta composición se observa un cambio notable, pues el sitio en puente es el más favorecido energéticamente, como se indica en la figura 3.4a.

Por otra parte, la geometría de adsorción también presenta modificaciones con respecto al modelo de Rh_{10} , pues el enlace molecular es de 1.93 Å en este bimetalico, y por lo tanto, la molécula está menos dissociada que en los modelos con menos cobre en su composición, cuyo enlace molecular es de 2.98 y 2.75 Å en Rh_{10} y Rh_9Cu , respectivamente. Además también se observa un mayor alejamiento entre la molécula y la superficie, que en los otros casos mencionados, 1.29 Å.

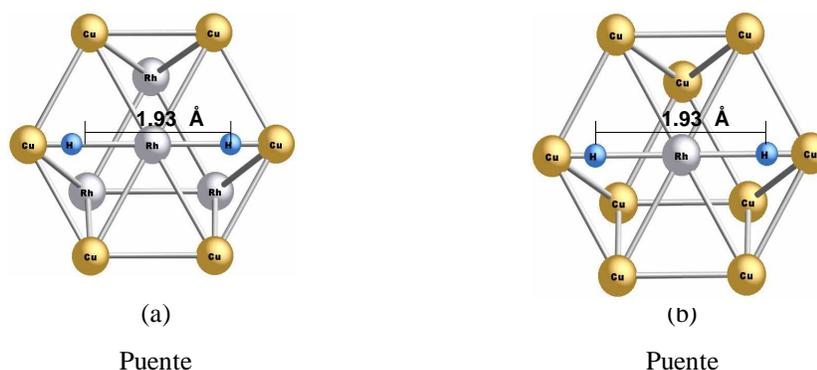


Figura 3.4 La molécula de H_2 adsorbida en puente en los modelos (a) Rh_4Cu_6 y (b) $RhCu_9$.

A pesar de lo anterior, la energía involucrada en el proceso, -15.8 kcal/mol, es similar a la calculada en el modelo de Rh. El hecho de que la molécula esté dissociada y los átomos de hidrógeno estén alejados de la superficie sugiere que esta composición bimetalica reúne propiedades favorables para la hidrogenación, debido a que para que esta reacción se lleve a cabo es necesario contar con átomos de H disponibles para reaccionar.

En el bimetalico Pd_4Cu_6 [36] se encontró un estado de fisorción, en el cual la molécula está adsorbida en puente; por otra parte se observó que, al igual que en el Rh_4Cu_6 , el centro activo más estable es en puente, en cuyo sitio la molécula está completamente dissociada. Sin embargo, el proceso es menos exotérmico que en el caso del Pd, - 3.7 kcal/mol, por ello los autores de la referencia [36] concluyeron que el Cu disminuye la actividad del paladio para este proceso. También es importante

mencionar que basándose en sus resultados del comportamiento de varias composiciones bimetalicas de este sistema, los autores observaron que la presencia de un átomo de paladio en la primera capa es suficiente para disociar la molécula de hidrógeno, a condición de que este átomo tenga átomos de su misma naturaleza debajo de él, en este caso, en la segunda capa del modelo.

El modelo bimetalico de RhCu_9 que representa la composición rica en Cu, difiere del modelo de Rh_4Cu_6 sólo en la segunda capa, la cual está compuesta por átomos de Cu, de esta forma, un átomo de Rh está rodeado completamente por cobre. El sitio más favorecido energéticamente en este bimetalico es el mismo que el del modelo Rh_4Cu_6 , pues cada uno de los átomos de la molécula se colocan en puente entre un átomo de Rh y uno de Cu (ver figura 3.4b).

La comparación de los resultados entre estos dos bimetalicos, cuya estructura geométrica es tan similar, permite observar los cambios electrónicos que provoca un segundo metal, en este caso el Cu, en las propiedades de adsorción del catalizador metálico de Rh, estos cambios se aprecian en el costo energético de la quimisorción de la molécula, pues en este caso el proceso es endotérmico, 22 kcal/mol. Estos resultados indican que la gran cantidad de Cu, aunque no modifica el centro activo encontrado en el bimetalico de Rh_4Cu_6 , provoca que el proceso ya no sea exotérmico.

3.4 Resultados de la adsorción del H_2 sobre los modelos de partícula

En la figura 2.7 del capítulo 2, se presentó la forma geométrica de los modelos de partículas de Rh y RhCu, obtenida tras el proceso de optimización de los modelos de superficie. En esta sección se presentan los resultados obtenidos de la interacción de la molécula de H_2 con los modelos de partícula, que a diferencia de los modelos estudiados en la sección anterior, sí se ha optimizado la geometría de los cúmulos metálicos, las diferencias observadas en las propiedades de adsorción entre los

modelos rígidos y optimizados de igual composición, permiten observar el efecto geométrico que ejerce el cobre en el rodio, puesto que la misma composición elimina el efecto electrónico del segundo metal en el Rh. La optimización de los agregados se llevó a cabo conservando un plano de simetría perpendicular a las capas del cúmulo, para asegurar que cada átomo de hidrógeno se adsorba en sitios equivalentes, para determinar si había un efecto en la geometría optimizada debido a la presencia de este plano, se hizo una prueba de optimización sin restricciones y no se observaron diferencias apreciables con respecto a los valores obtenidos conservando el plano de simetría.

En la interacción del hidrógeno molecular con los modelos de partícula de Rh₁₀ y los bimetalicos de RhCu se han encontrado estructuras muy similares a las obtenidas con los modelos de superficie, como se observa en la tabla 3.2.

Tabla 3.2 Resultados de la adsorción de la molécula de H₂ en los modelos de partículas de Rh y bimetalicos de RhCu. Los parámetros que se presentan, así como las unidades en que se expresan son los mismos que en la tabla 3.1.

Sistema	Sitio	d _{H-H} (Å)	d _⊥ (Å)	E _{ads} (kcal/mol)
Rh ₁₀	Esquina	6.07	0.17	+11.4
	Fisorción	0.86	1.65	-12.3
Rh ₄ Cu ₆	Puente	1.70	1.33	-18.0
RhCu ₉	Puente	1.73	1.37	+27.6
Rh ₉ Cu	Hueco hcp	2.73	0.43	+13.0
	Hueco fcc	2.81	0.62	+3.8

En el caso de la molécula adsorbida en el cúmulo de rodio, se han obtenidos dos de los centros activos de adsorción encontrados en el modelo de superficie, desapareciendo el sitio en el hueco fcc, ver figura 3.5.

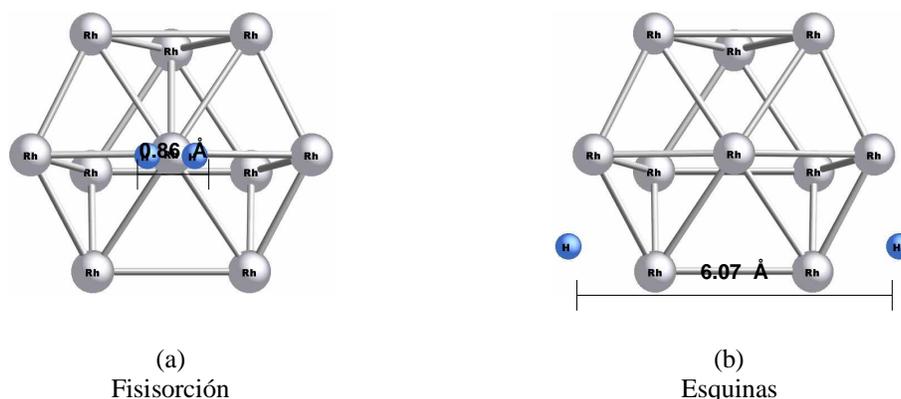


Figura 3.5 La molécula de hidrógeno adsorbida en el modelo de partícula de Rh_{10} .

La desaparición del estado fisisorbido probablemente se deba a la distorsión del agregado, por lo tanto valida el uso del modelo de superficie al ser adecuado para modelar la adsorción de los átomos de H en una superficie (111) de Rh, al predecir que el hueco fcc es el sitio más estable como se ha observado experimentalmente [157]. El modelo Rh_{10} permite, además, observar un estado de fisisorción (figura 3.5a) con características similares al encontrado en el caso del modelo de superficie, y con una diferencia de 4 kcal/mol en la energía de adsorción.

La comparación entre los modelos de superficie y de partícula, en el caso en el que cada átomo de hidrógeno se encuentra adsorbido en una orilla del agregado (figura 3.5b), es muy difícil, debido a que los átomos se encuentran fuera de los límites de ambos modelos, sin embargo aparentemente la partícula es más reactiva que la superficie, pues la molécula está más disociada y más cerca del átomo central del cúmulo, cuya posición es tomada como referencia para medir la distancia normal del modelo al eje de la molécula, d_{\perp} . Este acercamiento también puede ser

consecuencia de que la partícula pierde la superficie plana que tenía antes de ser optimizada su geometría (ver figura 2.7), y los átomos de Rh que rodean al átomo central se acercan a la segunda capa del cúmulo y cada átomo de H busca colocarse sobre ellos acercándose más al agregado.

En el agregado rico en rodio, Rh_9Cu , aparecen algunas diferencias respecto a la adsorción del H_2 en el modelo de superficie, causadas por la optimización de la geometría del modelo metálico. Entre ellas, la más notable es el cambio de uno de los sitios de adsorción, la adsorción de los átomos de la molécula de H_2 en las esquinas del modelo de superficie desaparece y en la partícula se encuentran adsorbidos en un hueco hcp (ver figura 3.6a).

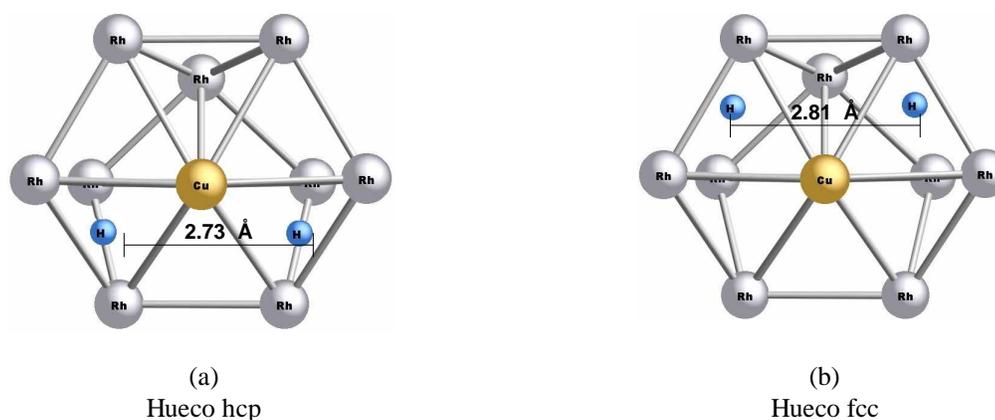


Figura 3.6 Adsorción de la molécula de H_2 en la partícula de Rh_9Cu .

En la adsorción en el hueco hcp (figura 3.6a), la distancia intramolecular es menor por 1 Å, el proceso es endotérmico y hay un mayor acercamiento del hidrógeno al agregado, que puede deberse a las mismas razones que las mencionadas para la partícula de rodio. La distancia entre los átomos de H en el hueco fcc (figura 3.6b) es igual en ambos modelos, mientras que el acercamiento al agregado y la energía siguen la misma tendencia indicada para el caso anterior, permitiendo todo ello concluir que las diferencias en la geometría del modelo ocasionadas por la optimización son pequeñas. Con respecto al agregado de Rh_{10} se observa que,

nuevamente, la introducción de un solo átomo de Cu provoca que la disociación de hidrógeno ya no sea un proceso exotérmico, pues en este caso en ambos sitios, la adsorción es endotérmica, 13.0 y 3.8 kcal/mol, respectivamente.

Las diferencias entre los modelos de superficie y de partícula de las composiciones bimetalicas de Rh_4Cu_6 y $RhCu_9$ son pequeñas y la similitud entre las características de la adsorción en estas dos composiciones permite analizar conjuntamente los cambios debidos a la optimización del agregado: la adsorción de cada átomo de H es en puente en ambas composiciones (ver figura 3.7), y las diferencias en geometría entre ambos modelos son pequeñas, la distancia entre los átomos de H es mayor en el modelo de superficie por 0.2 Å, lo que puede ser un indicativo de una menor actividad del modelo de partícula para la disociación de la molécula, probablemente debida a la mayor estabilidad del cúmulo obtenida por la optimización que permite disminuir la repulsión entre átomos metálicos; las diferencias en el acercamiento de la molécula al sustrato entre ambos modelos, son muy pequeñas y no permiten apreciar los cambios en esta propiedad debidos a la optimización de la geometría de los agregados.

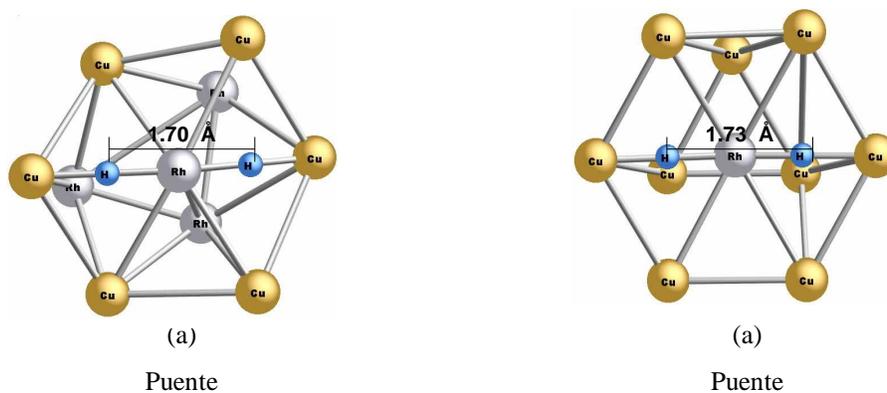


Figura 3.7 La molécula de hidrógeno adsorbida en el modelo de partícula de (a) Rh_4Cu_6 y (b) $RhCu_9$.

La energía de adsorción en los modelos de partículas sigue la misma tendencia encontrada en los modelos de superficie, en el caso del Rh_4Cu_6 es más exotérmica por 2 kcal/mol con respecto al modelo rígido, mientras que en el RhCu_9 la adsorción es más endotérmica por 6 kcal/mol que en el modelo sin optimizar. Debido a que algunos autores [36] encontraron una estructura optimizada de Cu_{10} sumamente diferente al modelo de superficie, decidieron no considerar este proceso en esta composición.

Con el análisis de los resultados obtenidos para la disociación de la molécula de hidrógeno en los modelos de partículas en referencia a los observados en los modelos de superficie es posible concluir que la optimización de los modelos no modifica su actividad cualitativamente, con excepción de los cambios de sitios activos observados en los modelos Rh_{10} y Rh_9Cu .

En general, se observa una disminución en la distancia entre los átomos de hidrógeno y una acentuación de las tendencias que sigue la energía de adsorción, pues se observa que la energía obtenida en los modelos de partículas es más exotérmica o endotérmica según sea el caso. Sin embargo, se observa que los cambios causados por la optimización de la geometría de los modelos son pequeños y que en general, los modelos de superficie conservan sus propiedades de adsorción después de la optimización. Debido a la conformación geométrica de las partículas es posible que existan más sitios de adsorción además de los considerados en este estudio, sobretodo en los bordes del cúmulo y entre las capas de éste, sin embargo estos sitios no se trataron sistemáticamente en este estudio, por otra parte los resultados presentados en este trabajo ya permiten determinar los cambios causados por el Cu en el rodio en la energía y la geometría de la quimisorción del hidrógeno.

Conclusiones

En este capítulo se han presentado los resultados teóricos obtenidos en el estudio de la actividad de cúmulos de rodio y de diferentes composiciones de RhCu para la disociación de la molécula de hidrógeno. Con estos resultados teóricos se confirma que la disociación del H₂ en la superficie (111) del Rh es espontánea, este hecho es conocido experimentalmente. Se observó que la presencia del Cu en Rh provoca una combinación de cambios geométricos y electrónicos en un agregado de rodio, incluso un solo átomo de cobre provoca que el proceso de disociación de la molécula de hidrógeno sea menos exotérmico, este cambio se le puede atribuir a un efecto electrónico del Cu en el Rh, mientras que la desaparición del estado de fisiorción puede atribuirse a un efecto geométrico causado por la presencia del átomo de cobre. Una mayor proporción de Cu en el agregado, como la contenida en Rh₄Cu₆ induce un efecto estructural cambiando el sitio activo de adsorción y la alta cantidad de Cu en el agregado de RhCu₉ provoca que el proceso sea endotérmico.

El análisis presentado de los resultados obtenidos permite proponer una explicación para el comportamiento peculiar del sistema bimetalico RhCu con respecto a la quimisorción de hidrógeno, que al introducir una pequeña cantidad de Cu en Rh aumenta la adsorción de hidrógeno y el incremento en la cantidad del cobre disminuye la capacidad del sistema metálico de adsorber hidrógeno. Este comportamiento puede deberse a que en un catalizador de RhCu soportado, con una pequeña cantidad de cobre, tendrá regiones con diferentes composiciones, aquellas áreas con un ambiente similar al encontrado en Rh₄Cu₆ (un tetraedro de rodio rodeado por átomos de Cu) en las que su sitio más activo sea en puente, tendrán más posibilidades de adsorber hidrógeno que un catalizador de rodio, cuyo centro activo más favorecido es en hueco, puesto que existe una mayor cantidad de sitios en puente que huecos en una superficie (111).

Por otra parte, una mayor proporción de Cu en la superficie aumentará la probabilidad de la existencia de regiones ricas en Cu, en las cuales la adsorción es un proceso menos exotérmico que en el rodio, disminuyendo por consiguiente la cantidad de hidrógeno adsorbido.

Es importante mencionar que para que se lleve a cabo la disociación de la molécula de H_2 en este rodio, al igual que lo observado en Pd [36] es necesario, que exista un átomo metálico de Rh en la superficie y tres en la segunda capa, formando un tetraedro.

Según los resultados obtenidos en los modelos de partículas y superficies no son muy diferentes, lo que permite concluir que la quimisorción de hidrógeno no está afectada en gran medida por la geometría de la superficie, en una partícula sólo se acentúa el comportamiento de una superficie. En otras palabras, aunque existe el cobre influye geoméricamente en el Rh, provocando que tenga una conformación geométrica diferente, este efecto geométrico no influye en gran medida en la actividad catalítica del rodio en la adsorción de esta molécula.

El empleo del modelo de cúmulo para estudiar la adsorción de la molécula de H_2 sobre cúmulos metálicos permitió obtener resultados comparables a algunos datos experimentales publicados, por lo que pueden ser considerados como modelos adecuados para describir algunas propiedades del fenómeno estudiado; esta concordancia permiten considerar a los agregados como modelos aceptables para estudiar tendencias con respecto a la composición metálica del sustrato. Sin embargo, la adsorción de los átomos hidrógeno en las esquinas se puede deber a la preferencia de los átomos a ser adsorbidos en bordes o a que el tamaño del modelo es demasiado pequeño para estudiar todos los posibles sitios de adsorción sobre partículas o superficies metálicas.

Capítulo 4.

La adsorción de CO en los modelos de agregado

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en la interacción de CO con los modelos de superficie y partícula, así como su análisis y discusión, como un preliminar se enumeran los trabajos anteriores más representativos sobre la adsorción de esta molécula en superficies metálicas, por último se presentan las conclusiones sobre el efecto en las propiedades de adsorción con respecto a la composición del cúmulo.

4.1 Antecedentes de la adsorción de CO en metales

La adsorción del CO en superficies de metales de transición es uno de los procesos más estudiados en la Ciencia de Materiales como fenómeno en sí y como paso previo a varias reacciones de interés científico y tecnológico. La importancia del estudio de la adsorción de CO en superficies metálicas estriba en la información que aporta sobre las propiedades de la superficie del metal debido a la naturaleza no disociativa del proceso, lo que permite caracterizar los centros activos del material, la estructura que forma el adsorbato y el porcentaje del recubrimiento molecular o cobertura de la superficie; además de que es un paso importante para varias reacciones con interés industrial, de ahí que exista una extensa literatura publicada referente a este tema [51,166].

En particular, el rodio es un catalizador activo para reacciones industriales de gran interés, como la oxidación de CO e hidrocarburos para obtener CO₂ [148,167], a causa de esta importancia diversos estudios han intentado determinar las

características de la adsorción del CO en las diferentes superficies de Rh [168-183] y en partículas soportadas [129,155,161,184-187], así como los datos cinéticos de los procesos de adsorción y oxidación [40,188-190]. En lo referente a los estudios de la superficie (111) se han realizado numerosos trabajos combinando varias técnicas experimentales de análisis para observar sus características de adsorción, como la frecuencia de vibración del adsorbato, los sitios preferentes, la estructura que forman las moléculas adsorbidas y la energía involucrada en el proceso (E_{ads}); las cuales están determinadas por la cobertura del adsorbato en la superficie metálica. La cobertura o recubrimiento molecular es el porcentaje de superficie cubierto por un adsorbato, en este caso.

Tabla 4.1 Propiedades de adsorción de la molécula de CO sobre la superficie (111) del rodio con respecto a la cobertura del adsorbato .

Cobertura (%)	Sitio	Frecuencia (cm^{-1})	E_{ads} (kcal/mol)
~ 0	Lineal ^[172]		-30.9 ^[178,179] , -36.1 ± 1 ^[170]
25	Lineal ^[170]	1990 ^[172]	32 ± 2 ^[168] , - 34.6 ^[171]
25	Lineal ^[171,176,178]	2040	-32.3 ^[171]
30	Lineal ^[170-173,176]	2070, 2040 ^[170]	- 30.0 ^[171]
75	2 CO Lineal	2070,	
	1 CO Puente ^[172-174]	1870 ^[172]	
	1 CO Lineal	2070	
	2 CO hueco ^[170,175-177,180]	1861 ^[170]	

En la tabla 4.1 se resumen las características de la adsorción de CO en la superficie (111) del rodio con respecto al recubrimiento obtenidas en diversos

estudios. La energía de adsorción se obtuvo con TPD, los sitios con espectroscopia de difracción de electrones de baja energía y la frecuencia de vibración con espectroscopia de IR. Conforme a los datos agrupados en la tabla 4.1 el sitio de adsorción es lineal a bajas coberturas, a coberturas mayores de 0.3 se han detectado moléculas adsorbidas con mayor coordinación, y con un recubrimiento del 75% se había propuesto la presencia de un sitio en puente y dos lineales [172-174] a temperaturas mayores de los 300 K. Sin embargo, varios estudios a 95 K con diversas técnicas aseguran que a este recubrimiento, existen una molécula en sitio lineal y dos adsorbidas en sitios tricoordinados [170,175-177,180], esta discrepancia probablemente se deba a la diferencia en la temperatura, que puede modificar la proporción de los centros activos de adsorción.

Tabla 4.2 Geometría, energía de adsorción y frecuencia de vibración de CO adsorbido linealmente en superficies de Rh de bajo índice y en partículas metálicas soportadas en óxidos.

Sistema	$d_{\text{Rh-C}}$ (Å)	$d_{\text{C-O}}$ (Å)	E_{ads} (kcal/mol)	Frecuencia (cm^{-1})
Rh (111)	1.95 ± 0.1 ^[172,173]	1.07 ± 0.1 ^[173]	-30.0 ^[178,179]	
Rh (111)	1.84 ± 0.07 ^[175]	1.15 ± 0.07 ^[175]	-34.6 ^[171]	2070 ^[170,172]
Rh (111)	1.74 ± 0.03 ^[180]	1.17 ± 0.07 ^[180]	-38.5 ^[189]	
Rh (100)			-31.3 ^[182] , -35.7 ^[189b]	2054 ^[182]
Rh (110)	1.97 ± 0.09 ^[181]	1.13 ± 0.09 ^[181]	-41.5 ^[189]	
Rh/Al ₂ O ₃	1.86 ± 0.03 ^[129]	1.13 ± 0.04 ^[129]	-29.9 ^[185]	2060 ^[129,161,187] 1870 ^[185,187]

Tras numerosos estudios en varias superficies de rodio se ha observado que la adsorción de CO en este metal es poco sensible a la estructura de la superficie: en las superficies (111) y (100) sólo hay pequeñas diferencias en las propiedades de adsorción como se observa en la tabla 4.2, incluso la geometría, la energía, el sitio de adsorción y la frecuencia de vibración de la molécula adsorbida en las superficies a altas coberturas son muy similares a las observadas en partículas metálicas soportadas, lo que confirma que la adsorción de CO en Rh es insensible a la estructura; en partículas soportadas también se ha encontrado que el sitio lineal es el más favorecido, aunque a altas coberturas se ha encontrado otro centro activo de mayor coordinación.

Los estudios teóricos de la adsorción del CO en la superficie de Rh (111) con modelos de agregados [191,192] y empleando el funcional B3LYP han reproducido los datos experimentales de la geometría: d_{C-O} 1.16 Å y d_{C-Rh} 1.84 Å y la frecuencia de vibración de la molécula adsorbida, obteniendo los valores 2044 [191] y 2060 cm^{-1} [192].

Empleando modelos periódicos y el funcional PW91 dentro de la aproximación GGA de la DFT, la energía de adsorción se ha calculado en -43.0 y -46.9 kcal/mol [194] y se han obtenido los valores de 1.16 y 1.89 Å para la distancia entre C y O y entre C y Rh [95,97,193,194], que también son muy cercanos a los datos experimentales. Sin embargo, según estos resultados, el sitio de adsorción lineal no es el más estable, contradiciendo los resultados experimentales. A través de numerosos estudios [80] de la adsorción de CO sobre superficies metálicas se ha concluido que la discrepancia existente entre los resultados teóricos y experimentales con respecto al sitio de adsorción más favorecido energéticamente se debe al error de del funcional PW91 para calcular la energía de adsorción, estimándose que este error es hasta de 0.6 eV [81] y que probablemente haya una menor sobreestimación de la

energía en el sitio lineal y como consecuencia el sitio tricoordinado aparentemente sea más estable.

El cobre es otro metal extensamente estudiado con respecto a sus propiedades catalíticas, ya que por ejemplo es uno de los materiales más eficientes para producir metano, etileno y alcoholes [195] en medio electroquímico; soportado en zeolitas se ha estudiado en la reducción de NO con CO [196-198] y de NO_x con hidrocarburos.

En comparación con el rodio, este metal posee propiedades de adsorción distintas en las superficies de bajo índice y en las partículas metálicas soportadas, como lo indica la tabla 4.3 en la que se observa que entre las superficies y las partículas hay diferencias notables de 10 kcal/mol y 40 cm⁻¹ en la energía de adsorción y la frecuencia de vibración de la molécula adsorbida, respectivamente. Incluso entre partículas pequeñas e islas de este metal en superficie de Pt ya se observa una diferencia significativa en la frecuencia vibracional del CO adsorbido en Cu, pues en cúmulos pequeños la frecuencia de la molécula es 40 cm⁻¹ más alta que en islas de cobre formadas en superficies de platino [199].

Tabla 4.3 Energía de adsorción y frecuencia de vibración de CO en el sitio lineal en las superficies de cobre de bajo índice y en partículas metálicas soportadas.

Sistema	Energía (kcal/mol)	Frecuencia (cm ⁻¹)
Cu (100)	-13.0 ^[200] , -12.2 ^[201]	2076 ^[211]
Cu (110)	-14.5, -12.9 ^[202]	2088 ^[203]
Cu (111)	-11.7 ^[215,202,204] , -10.6 ^[215,205]	2078 ^[211,214,206]
Cu/SiO ₂	-4.8 ^[207]	2128 ^[208]
Cu/Al ₂ O ₃	-5.0 ^[208]	2110-2118 ^[208,161]
Cu/TiO ₂		2118-2133 ^[209]

Se ha determinado que la molécula de CO en la superficie (111) de cobre se adsorbe linealmente a coberturas de 0.22 [210] y 0.3 [210-213]. A una cobertura mayor de 0.44 se observan además del sitio lineal, otro sitio, probablemente en puente; las frecuencias de vibración en estos sitios son de 2067cm^{-1} y alrededor de 1830cm^{-1} , respectivamente, siendo este último de menor intensidad con respecto al sitio lineal [213,214]. Respecto a la geometría de adsorción del CO en Cu, la distancia entre el carbono de la molécula y el átomo de cobre en una superficie (100) es de 1.9Å [215,216] medida con LEED y en la superficie (111) 1.91Å medida con espectroscopia de fotoemisión (ARPEFS) [211].

Por medio de cálculos teóricos se han obtenido valores similares de las propiedades de adsorción del CO en la superficie (111) de cobre. Así, con modelos periódicos y empleando el funcional PW91 se ha calculado que la energía de adsorción es -15.2 [217,218] y -17.3 kcal/mol [32], mientras que la frecuencia de vibración es de 2073 y 2093 cm^{-1} , para una recubrimiento de 0.25 y $1/9$, respectivamente [32], siendo la longitud de enlace, C-O de 1.17Å y la distancia $d_{\text{Cu-C}}$ 1.87Å [32].

En un estudio con modelos de agregados de diferentes tamaños, entre 2 y 13 átomos metálicos, se han obtenido frecuencias de vibración entre 2116 y 2179 cm^{-1} , la longitud del enlace C-O toma valores dentro un intervalo comprendido entre 1.130 - 1.136Å , la distancia entre la molécula y el cúmulo (comprendida entre el carbono del CO y el átomo central del modelo) toma valores entre 1.904 y 1.950Å y la energía de adsorción de entre -11.2 y -27.0 kcal/mol . Los resultados anteriores muestran que la tendencia de la energía de adsorción y la frecuencia de vibración en superficies de cobre y en partículas son diferentes y se observa que, a diferencia del resto de las propiedades, la energía de interacción depende del tamaño del cúmulo.

Como se ha comentado anteriormente, la adsorción de la molécula del monóxido de carbono sobre superficies de metales de transición es uno de los fenómenos más estudiados en la Ciencia de Superficies, y es importante como paso previo a varias reacciones de interés tecnológico, por ejemplo su oxidación completa para obtener CO_2 y su reducción para obtener metano. Estas reacciones pueden tener lugar tanto sobre las superficies metálicas como sobre partículas de metal soportadas en otros materiales. En esta tesis se estudió el efecto geométrico y electrónico causado por un segundo metal en la actividad de un catalizador metálico para la adsorción de la molécula de CO, para ello se emplearon como modelos de superficies y partículas metálicas, empleando para ello cúmulos rígidos y optimizados, ambos descritos en el capítulo 2, ambos modelos se estudiaron aplicando los métodos de cálculo descritos en el capítulo 1.

4.2 Adsorción de CO en los modelos de superficie finitos

Con los modelos de cúmulos presentados en la figura 2.4 del capítulo 2 contruidos para modelar la superficie (111) del rodio, cobre y diferentes composiciones de RhCu se estudió el efecto electrónico que un segundo metal induce en un catalizador metálico durante la adsorción de CO. La molécula se acercó con el eje molecular perpendicular a la superficie del sustrato metálico, con el átomo de carbono interactuando directamente con el átomo central del modelo, como indica la figura 2.6; ya que este sitio resultó ser el más estable. Para iniciar la optimización se consideraron los datos geométricos experimentales disponibles; se optimizó la distancia molecular C-O y la distancia de la molécula al sustrato y a esta geometría de equilibrio se calculó la frecuencia de vibración de la molécula adsorbida.

La frecuencia de vibración del estiramiento (*stretching*) de la molécula de CO aislada es una propiedad observable que se ha utilizado como referencia para los cálculos realizados. El valor calculado de la frecuencia de vibración armónica de la

molécula de CO libre es 2219 cm^{-1} , este dato es 2% mayor al valor experimental [219] de 2170 cm^{-1} . Este error puede corregirse incluyendo los términos anarmónicos en la curva de la energía potencial ajustando a un polinomio de tercer grado. El valor calculado con este procedimiento es 2195 cm^{-1} y la constante anarmónica, $\chi_e v_e$, es 11.02 cm^{-1} mientras que el dato experimental [219] es de 13.46 cm^{-1} .

En la tabla 4.4 se presentan las propiedades de adsorción obtenidas en el estudio de la interacción de la molécula sobre los modelos de superficies metálicas. Para facilitar la comparación y su análisis, los resultados se han dividido en función del átomo sobre el que se adsorbe la molécula de CO, en los correspondientes a la adsorción sobre Rh en los modelos Rh_{10} , Rh_4Cu_6 y RhCu_9 , y sobre Cu, por los modelos Rh_9Cu y Cu_{10} . Se presentan entre paréntesis los valores experimentales de la geometría, la energía de adsorción y la frecuencia de vibración del CO adsorbido.

El parámetro $d_{\text{M-C}}$ se refiere a la distancia entre la molécula y el sustrato metálico, que en este caso es la distancia entre el C de la molécula y el átomo metálico del centro de la capa superior del modelo; el valor $d_{\text{C-O}}$ es la distancia interatómica de la molécula, ambos valores están expresados en Angstroms (Å); ν_{CO} es la frecuencia vibracional del CO adsorbido en centímetros recíprocos; y E_{ads} es la energía de adsorción de la molécula sobre el modelo metálico, definida en la ecuación 3.1 de la sección 3.2.1.

Tabla 4.4 Propiedades de adsorción de CO sobre los modelos finitos mono y bimetalicos de la superficie (111).

Sistema	Adsorción sobre Rh			Adsorción sobre Cu	
	Rh_{10}	Rh_4Cu_6	RhCu_9	Rh_9Cu	Cu_{10}
$d_{\text{M-C}} (\text{Å})$	1.841 (1.84 ^[175])	1.880	1.946	2.037	2.201 (1.9 ^[220])
$d_{\text{CO}} (\text{Å})$	1.147 (1.15 ^[214])	1.153	1.148	1.136	1.131 (1.13 ^[58])

$\nu_{\text{CO}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	2059 (2015 ^[170])	2009	2032	2117	2154 (2078 ^[221])
$E_{\text{ads}} \text{ (kcal/mol)}$	-28.1 (-39 ^[189])	-42.5	-11.8	-3.1	3.3 (-10 ^[222])

La comparación de los resultados obtenidos con los modelos bimetálicos y con los compuestos por un solo metal permite apreciar el efecto de la composición metálica en las propiedades de adsorción de la molécula sobre los diferentes modelos de superficie.

Como se observa en la tabla 4.4, en la interacción de CO con los modelos de superficie de los metales puros, los valores obtenidos para la distancia entre el CO y el metal y la distancia interatómica, son similares a los obtenidos por técnicas experimentales. La distancia entre la molécula y el agregado es mayor en el caso del Cu con respecto al Rh, sugiriendo una interacción más débil con este metal. El buen acuerdo de los valores obtenidos con respecto a los encontrados en la literatura indica que los modelos y métodos son adecuados, permitiendo abordar el estudio de los sistemas bimetálicos, de los que hay menor cantidad de información experimental.

El valor calculado de la frecuencia vibracional del CO adsorbido en la superficie (111) de Rh, 2059 cm^{-1} es 44 cm^{-1} más alto que el experimental de 2015 cm^{-1} , mientras que la frecuencia del CO adsorbido en el modelo de la superficie (111) de Cu es mayor a la obtenida experimentalmente por 76 cm^{-1} . De lo anterior se concluye que los cálculos de esta propiedad, en estos modelos y dentro de esta aproximación, están sobreestimados por aproximadamente 60 cm^{-1} , que implica un error del 3 %.

Los resultados de las frecuencias de vibración obtenidos para la adsorción sobre Rh en los modelos bimetálicos están comprendidos entre 2009 y 2059 y sobre Cu entre 2117 y 2154 cm^{-1} . Estos intervalos son pequeños y no permiten establecer una tendencia en los valores de la frecuencia de vibración con respecto a la composición del catalizador, pero sí indican en qué átomo metálico está adsorbida la molécula. Los espectros de IR para catalizadores de RhCu a diferentes composiciones

[161] confirman esta conclusión, pues muestran picos en dos diferentes regiones, uno entre 2037 y 2061 y otro comprendido entre 2129 y 2133 cm^{-1} , los primeros valores son atribuidos a la adsorción de CO sobre Rh y los últimos a la adsorción sobre Cu. Estas asignaciones permiten determinar la naturaleza del sitio de adsorción, sin embargo el intervalo de variación es tan pequeño que impide relacionar esta propiedad con la composición metálica que rodea al sitio.

En los resultados presentados en la tabla 4.4 se observa que la molécula se acerca al átomo de cobre conforme aumenta el contenido de Rh. En la década de los sesentas, Blyholder [223] propuso un modelo para explicar la adsorción del CO sobre superficies metálicas, según el cual, el proceso de adsorción se debe a la participación de carga entre la molécula y el sustrato, siendo los orbitales moleculares 5σ y $2\pi^*$ del CO los principalmente involucrados en el fenómeno, el orbital 5σ donando carga al metal y el orbital $2\pi^*$ recibiendo carga (retrodonación) de la banda d del metal. Gracias a este modelo, la tendencia observada en las propiedades de adsorción del CO sobre Cu puede ser explicada, ya que el rodio en el modelo de cobre favorece el acercamiento de la molécula al agregado, aumenta la relajación del enlace molecular y disminuye la frecuencia de vibración con respecto al caso de la adsorción en el modelo de cobre, todo ello debido a que el Cu probablemente acepta densidad electrónica del rodio, provocando que el proceso de adsorción sea más favorable, lo que se observa en la energía de adsorción, cuyo valor es más exotérmico.

Sin embargo, el modelo de Blyholder no permite explicar la tendencia de los resultados de la adsorción de la molécula sobre el átomo de rodio, pues conforme a este modelo el alejamiento de la molécula al sustrato se podría explicar por una participación de carga del Rh al Cu, de forma que al aumentar el contenido de Cu en el agregado de Rh, la transferencia de carga al CO disminuye provocando que la molécula se aleje. Si el comportamiento de este bimetálico concordara con el modelo de Blyholder, con el aumento de la cantidad de Cu en el bimetálico, se esperaría un incremento en la frecuencia de vibración, disminución en la distancia C-O y un valor

intermedio de la energía de adsorción del CO sobre el bimetálico Rh_4Cu_6 entre las energías de adsorción sobre los dos metales. Sin embargo, como se observa en la tabla 4.4, ninguna de estas propiedades, a excepción de la distancia entre la molécula y el modelo sigue este comportamiento; por lo tanto, aunque este modelo podría ser válido para explicar el cambio en esta última propiedad de adsorción causado por la presencia del Cu en el catalizador metálico, no lo es para interpretar los cambios en los valores de la frecuencia de vibración, la energía de adsorción y la distancia interatómica del CO con respecto a la composición metálica del catalizador para el caso de la adsorción sobre Rh.

La energía de adsorción del CO en la superficie de Rh(111) obtenida con TPD -31 kcal/mol y con espectroscopia (TRLEES) es -39 kcal/mol, mientras que teóricamente se predice que esta energía será de -28 kcal/mol; por otra parte, la energía de adsorción de esta molécula en una superficie de Cu(111) es de alrededor de -10 kcal/mol, mientras que el valor calculado en el modelo de superficie es endotérmico, de 3 kcal/mol. Ambos datos indican que los valores de la energía de adsorción en este estudio están subestimados por alrededor de 10 kcal/mol. Sin embargo, la diferencia entre ambos sistemas es consistente, por lo tanto, la discusión sobre los valores presentados en este estudio es válida, pues el objetivo es comparar los cambios en la energía de adsorción como medida de la reactividad de los modelos con respecto a la composición metálica.

Como se aprecia en la tabla 4.4, esta propiedad no sigue una tendencia monótonica con respecto a la composición metálica, pues se observa en el bimetálico Rh_4Cu_6 que la presencia de Cu en el catalizador de rodio provoca que el proceso sea más exotérmico, siendo menor la energía de adsorción en el bimetálico que en el rodio. Por el contrario, cuando la cantidad de Cu aumenta, en el bimetálico RhCu_9 , el proceso es menos exotérmico con respecto al Rh_4Cu_6 .

Con el fin de explicar este comportamiento se estudió la distribución de carga entre la molécula adsorbida y el modelo metálico realizando para todos los sistemas un análisis de población de Mulliken. Sin embargo los valores obtenidos de las cargas no aportan una explicación de la tendencia en los resultados de la energía y la geometría de adsorción del CO sobre los modelos de superficie, como se expresa en la tabla 4.5. En esta tabla sólo se incluyen los resultados obtenidos para el C, el O y el átomo metálico central del cúmulo que adsorbe a la molécula, debido a que son estos los átomos que tienen mayor participación en el fenómeno de la adsorción.

Tabla 4.5 Análisis de carga de Mulliken para los átomos de la molécula de CO y el átomo metálico del agregado que la adsorbe (Rh_{ads} o Cu_{ads}), los valores están expresados en unidades atómicas de carga electrónica. Entre paréntesis se presentan las cargas de los átomos metálicos sin interacción con la molécula.

	C	O	Rh_{ads}	Cu_{ads}
CO libre	+0.10	-0.10		
Rh₁₀	+0.29	-0.22	-0.62 (-0.16)	
Rh₄Cu₆	+0.18	-0.24	-0.07 (+0.50)	
RhCu₉	+0.10	-0.21	+0.11 (+0.59)	
Cu₁₀	+0.41	-0.14		-1.53 (-0.33)
Rh₉Cu	+0.57	-0.18		-1.87 (-0.86)

En los resultados de la tabla 4.5 se observa que dentro de la molécula de CO, el C cede carga y que el O la recibe. Esta situación se conserva en todos los modelos de superficie pero la magnitud cambia con respecto a la composición del agregado: el carbono entrega alrededor de 0.3 unidades de carga electrónica al interactuar con el agregado de Rh_{10} disminuyendo la cantidad conforme aumenta el contenido de Cu, incluso en $RhCu_9$ la carga del carbono es igual a la presente en la molécula libre. Se

puede observar que los valores presentados en la tabla 4.5 están en desacuerdo con los resultados que muestra la tabla 4.4, ya que el carbono y el metal han cedido carga, por lo tanto se deberían repeler más que en el caso de la adsorción sobre Cu, lo que no sucede.

Aparentemente hay mayor transferencia de carga entre la molécula y el átomo de cobre, indicando que la interacción con Cu_{10} y Rh_9Cu está más favorecida que con los modelos en los que la molécula está adsorbida sobre un átomo de rodio, puesto que en estos agregados el CO cede alrededor de 0.5 unidades de carga, lo que tampoco coincide con los resultados presentados en la tabla 4.4, ni con la interpretación de datos obtenidos con Espectroscopia de Auger (AES) y HREELS con los que se ha concluido que existe un flujo de electrones de cobre a CO en su interacción [224]. A pesar de que las diferencias son pequeñas se puede interpretar que el oxígeno recibe más carga en la interacción con Rh que con Cu sin ser posible observar tendencias con respecto a la composición del cúmulo.

Para analizar las cargas de los átomos metálicos solo se presenta la carga del átomo que interactúa con la molécula, pues se espera que sea la densidad electrónica de este átomo la más afectada por la interacción con el CO. Es notable la redistribución de la densidad electrónica inducida por el enlace heterometálico, sobretodo en el átomo central de los agregados de Rh_4Cu_6 y RhCu_9 con respecto al cúmulo de rodio, pues se observan cambios de hasta 0.7 unidades de carga electrónica en el átomo de cobre en el bimetálico RhCu_9 . Sin embargo, en el análisis de la transferencia de carga en los átomos metálicos se debe tomar en cuenta que no es posible ser riguroso con los valores debido a la deslocalización de la densidad electrónica en los metales; en los resultados presentados se observa que ambos átomos metálicos reciben carga, el Rh alrededor de 0.5 unidades y el Cu aproximadamente 1.0.

Conforme a estos resultados la interacción está más favorecida en el Cu que en el Rh, lo que no concuerda con la tendencia de los valores de la energía de adsorción presentados en la tabla 4.4 y en la literatura; la cantidad de carga electrónica recibida por los átomos metálicos no es comparable con la cantidad de carga transferida desde la molécula, lo que indica que los valores obtenidos para estos átomos están influenciados en gran medida por la distribución de la densidad electrónica en todo el cúmulo, estas razones impiden emplear los resultados del análisis de cargas de Mulliken para explicar los resultados obtenidos en este estudio.

El análisis de los cambios en la energía de enlace de los orbitales del *core* de los átomos de la molécula y de los metales que la adsorben tampoco permite explicar la tendencia de los resultados de la energía de adsorción del CO sobre los modelos de superficie con respecto a su composición, como se muestra en la tabla 4.6. Por definición, la energía de amarre es la diferencia entre la energía del estado fundamental y la energía del átomo ionizado, esta propiedad está correlacionada con la distribución electrónica inicial y la fuerza de enlace entre el átomo y el electrón que se desprende, por lo tanto, cualquier modificación en el ambiente electrónico cambiará esta propiedad, por ejemplo la introducción de átomos de diferente naturaleza. En los casos en que no se conozcan los valores de la energía de los estados fundamental y excitado, como en este caso, se puede considerar como una aproximación a la energía de amarre de un electrón, a la energía del orbital donde se localiza. Se supone que este cambio se relaciona con la transferencia de carga electrónica, considerando que si la energía de enlace del *core* de un átomo en el estado final es más positiva significa que el átomo cede carga electrónica y viceversa.

Sin embargo, esta interpretación no puede ser considerada rigurosamente, debido a que cualquier cambio en las condiciones del sistema, como la aleación de dos metales o la adsorción de una molécula, provoca que la densidad electrónica se redistribuya, siendo muy diferente el entorno electrónico en las condiciones iniciales

y finales y dificultando obtener resultados completamente fiables a partir del análisis de esta propiedad, como ya lo ha mencionado Ponec [5].

Para calcular los resultados del cambio en esta propiedad que se presentan en la tabla 4.6, se restó la energía de los orbitales de *core* de cada átomo después de la adsorción del CO a la energía de estos orbitales antes de llevado a cabo este proceso, como en el caso de la tabla 4.5 sólo se presentan los resultados del C, el O y el átomo metálico que la adsorbe, pues se espera que los cambios en estos átomos sean los más representativos del sistema. Cabe señalar que en el análisis de los resultados se consideró que una variación positiva implica que es más costoso energéticamente extraer el electrón del *core*, tras el proceso de adsorción, lo cual es una indicación de que el átomo ha cedido carga electrónica.

Tabla 4.6 Cambios en la energía del nivel del core de los átomos que participan en el proceso de adsorción, en los diferentes sistemas, debidos a la interacción de la molécula y los diferentes modelos de superficie, el orbital atómico que se consideró para cada átomo se indica entre paréntesis, las unidades son kcal/mol.

	C (1s)	O (1s)	Rh _{ads} (4s)	Cu _{ads} (3s)
Rh₁₀	2.64	-26.76	37.65	
Rh₄Cu₆	-12.17	-40.69	18.02	
RhCu₉	-8.16	-31.66	26.59	
Cu₁₀	10.61	3.73		8.97
Rh₉Cu	0.13	-13.65		21.30

Los resultados obtenidos no son consistentes entre ellos ni concuerdan con los valores presentados para la energía y geometría de adsorción del CO en los

agregados, mostrados en la tabla 4.4. En particular, los cambios en la energía de enlace en la molécula adsorbida en Cu_{10} indican que ambos, el carbono y el átomo metálico que adsorbe a la molécula ceden carga electrónica, lo que no coincide con los resultados de la tabla 4.4 ni con datos experimentales [225]; tampoco es plausible que en Rh_4Cu_6 y RhCu_9 los dos átomos de la molécula tomen carga. Conforme a los resultados obtenidos para el nivel $4s$ del rodio, se esperaría que la interacción del agregado con la molécula fuera mayor en el modelo monometálico, disminuyera en el Rh_4Cu_6 y aumentara en el RhCu_9 , lo que no sucede según los resultados presentados en la tabla 4.4, en la que se observa que la adsorción en Rh_4Cu_6 es más exotérmica que en el modelo de compuesto sólo por átomos de rodio, por lo tanto, no es posible considerar esta propiedad para explicar el comportamiento de las propiedades de adsorción del CO sobre los modelos estudiados.

Ante la imposibilidad de explicar la tendencia no monotónica de la energía de adsorción con respecto a la composición metálica, observada en la tabla 4.4, con el modelo de Blyholder, con un análisis de cargas de Mulliken ni con los cambios en la energía de amarre, se realizó el análisis CSOV de la energía de interacción entre los dos fragmentos, la molécula y el modelo de superficie, para dividirla en contribuciones con significado físico.

Estas contribuciones incluyen las interacciones electrostáticas entre las densidades electrónicas de los fragmentos interactuantes colocados a la geometría de equilibrio, entre ellas la repulsión de Pauli; la polarización de cada fragmento del sistema en respuesta a la presencia del otro; la donación de carga de la molécula al sustrato, principalmente del orbital molecular 5σ y la retrodonación de carga de la banda d del metal al CO, sobretodo al orbital molecular antienlazante $2\pi^*$. Ambos mecanismos de transferencia de carga debilitan el enlace molecular y fortalecen la adsorción del CO en el metal. La representación gráfica de los resultados del análisis CSOV de la energía de interacción de la molécula con los modelos de superficie con

las diferentes composiciones, Rh_{10} , Rh_4Cu_6 , $RhCu_9$, $RhCu_9$ y Cu_{10} se muestra en la figura 4.1, indicando explícitamente cada contribución a la energía.

La interacción del CO con los modelos Cu_{10} y Rh_9Cu , en los que la adsorción de la molécula es sobre un átomo de Cu, las contribuciones a la energía siguen un comportamiento muy similar, el hecho de que la energía sea más exotérmica en el caso del bimetálico, se debe sobretodo a que en este sistema los mecanismos de transferencia de carga están más favorecidos energéticamente, probablemente a causa de la presencia del rodio, la cual favorece la interacción de la molécula con el agregado. El efecto de las contribuciones de donación y retrodonación de carga electrónica a la energía de interacción, es mayor que el de las diferencias en la repulsión de Pauli, cuyo valor es menor en la adsorción de CO sobre Cu_{10} , debido a que la molécula está más lejos del átomo de cobre que la adsorbe.

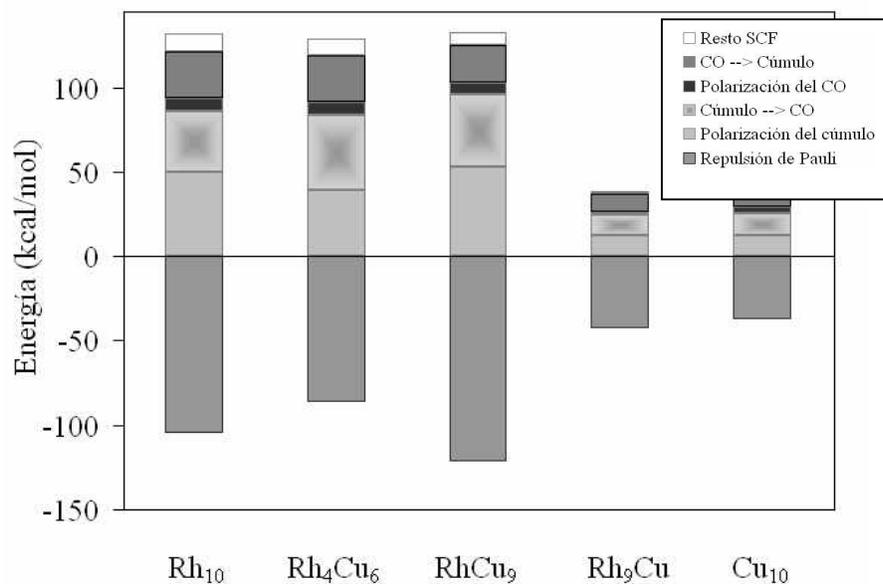


Figura 4.1 Representación de las contribuciones a la energía de interacción de cada modelo de superficie con la molécula de CO a la geometría de equilibrio.

En la figura 4.1 es posible observar que la tendencia de la energía de adsorción de CO sobre un átomo de rodio, en los modelos Rh_{10} , Rh_4Cu_6 y $RhCu_9$, (la cual es más exotérmica al aumentar el contenido de cobre en rodio, de Rh_{10} a Rh_4Cu_6 y menos exotérmica, al aumentar la proporción de cobre, entre Rh_4Cu_6 y $RhCu_9$) no es posible atribuirla a las diferencias en las contribuciones a la energía de interacción debidas a la donación y retrodonación de carga; pues la representación gráfica de las contribuciones a la energía de interacción obtenidas a partir del análisis CSOV muestra claramente que la diferencia más significativa en las contribuciones a la energía de interacción de estos sistemas radica es la repulsión de Pauli, la cual es más pequeña en el sistema Rh_4Cu_6 , aunque la diferencia en la polarización del sustrato debida a la interacción con la molécula también es apreciable, debido a que esta contribución es directamente proporcional a la repulsión de Pauli.

Este hecho es más evidente en el análisis del CO sobre un átomo de cobre en los modelos Cu_{10} y Rh_9Cu , en los cuales la repulsión de Pauli es mucho más pequeña que en los casos de la adsorción sobre Rh, debido a que la distancia de la molécula a la superficie es mayor en el caso de la adsorción sobre Cu. La discusión anterior indica que aunque el mecanismo de transferencia de carga influye en la energía de interacción de forma significativa, es la considerable diferencia en la repulsión de Pauli entre ambos sistemas lo que origina la tendencia no monotónica de la energía de adsorción de CO sobre un átomo de rodio, con respecto al contenido de cobre en los modelos de superficie Rh_{10} , Rh_4Cu_6 y $RhCu_9$. Y puesto que en la geometría de equilibrio, la distancia de la molécula a la superficie es menor en el sistema CO/ Rh_4Cu_6 con respecto al CO adsorbido en el monometálico, la diferencia en la repulsión de Pauli se podría atribuir a este hecho.

Para eliminar los efectos debidos a esta diferencia geométrica entre los diversos sistemas, el análisis CSOV se repitió con idéntica geometría de adsorción, la representación gráfica se presenta en la figura 4.2. Debido a que la distancia entre la molécula y el sustrato es muy diferente para los dos diferentes casos, el de la

adsorción sobre un átomo de rodio y el de la adsorción sobre un átomo de cobre, se consideraron dos diferentes configuraciones geométricas. Para el primer caso la distancia perpendicular entre la molécula y el cúmulo es de 1.88 Å y la distancia intramolecular es 1.16 Å, por otro lado, la distancia entre CO y el átomo de cobre se fijó en 2.1 Å y en 1.14 Å la distancia entre C y O, esta geometría se obtuvo con el uso de las funciones de base 6-31G*, y debido a que las distancias obtenidas con el conjunto TVZ de Alrich no son drásticamente diferentes, se conservó la geometría obtenida con la base 6-31G*.

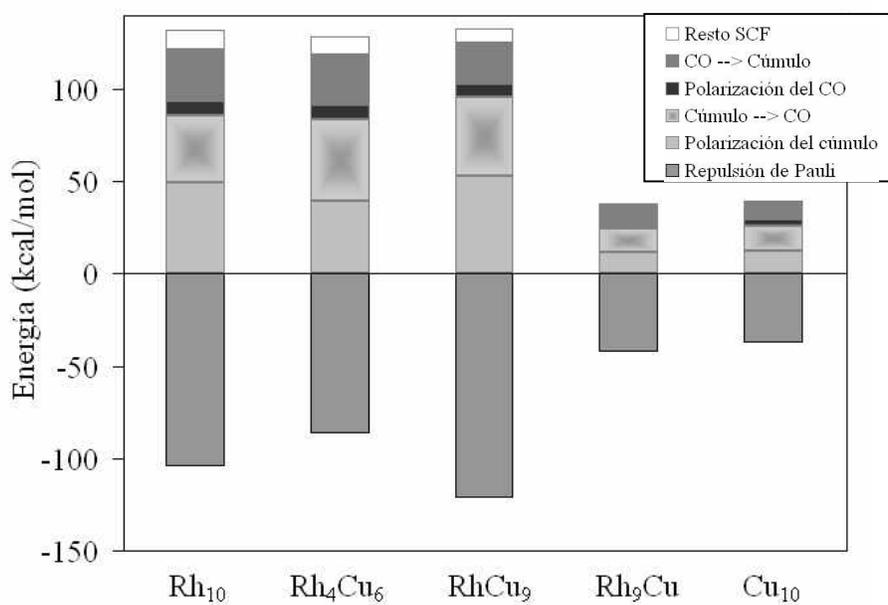


Figura 4.2 Representación de las contribuciones a la energía de interacción de cada modelo de superficie con el CO. La geometría de la adsorción sobre Rh es $d_{M-C}=1.88$ Å y $d_{C-O}=1.16$ Å y sobre Cu $d_{M-C}=2.1$ Å y $d_{C-O}=1.14$ Å

Los resultados de la figura 4.2 confirman que aunque los mecanismos de transferencia de carga son ligeramente diferentes en los tres agregados en los que un átomo de rodio adsorbe a la molécula, la tendencia no monotónica de la energía de adsorción con respecto al contenido de Cu en los modelos Rh₁₀, Rh₄Cu₆ y RhCu₉ no

puede ser atribuida completamente a estos mecanismos, sino que por el contrario, son la repulsión de Pauli y la polarización de la densidad electrónica del cúmulo las contribuciones a la energía de interacción más significativas a la tendencia no monotónica en la energía de adsorción con respecto a la composición de los modelos en los que la molécula de CO es adsorbida sobre un átomo de rodio.

En principio, se podría esperar que al agregar Cu al Rh la extensión de la densidad electrónica aumentara debido a la mayor deslocalización de los electrones s (específicamente de la banda $4s$) del cobre, sin embargo, esto no coincide con los resultados presentados, pues en ese caso, la repulsión de Pauli aumentaría en el bimetalico Rh_4Cu_6 . Por ello se ha comparado el valor esperado del operador de posición al cuadrado $\langle r^2 \rangle$ de cada agregado metálico y que da idea de la extensión de la densidad electrónica. Los valores obtenidos, 4372.0, 4368.7 y 4390.4 Bohr² para Rh_{10} , Rh_4Cu_6 y $RhCu_9$, no siguen una tendencia monotónica e indican que la densidad electrónica en el bimetalico Rh_4Cu_6 está menos extendida, permitiendo disminuir la repulsión de Pauli, lo que explica los cambios en esta propiedad conforme a la composición metálica, es decir, que el enlace heterometálico modifica la densidad electrónica del sistema bimetalico y ello influye en la repulsión de Pauli, que a su vez, provoca que el proceso sea más exotérmico y aumente la relajación molecular.

En el caso de la adsorción del CO sobre Cu es muy evidente el efecto de la repulsión de Pauli en la energía de adsorción, pues la transferencia de carga en ambos sentidos es muy similar y sin embargo hay una diferencia en la energía de adsorción de cerca de 6 kcal/mol, la cual se debe totalmente a la diferente repulsión de Pauli en los dos sistemas. Todos estos resultados sugieren que en este sistema bimetalico existe un importante efecto electrónico, puesto que el comportamiento catalítico de cada átomo metálico está influenciado por su entorno electrónico que depende en gran medida de los enlaces heterometálicos que se forman en el sistema.

Para confirmar que el mecanismo de transferencia de carga no domina la diferencia en la energía de adsorción debida a la composición metálica se obtuvieron los valores de la ocupación de los orbitales moleculares 5σ y $2\pi^*$ del CO con la técnica del operador de proyección. Los valores presentados en la tabla 4.7 se corrigieron considerando el solapamiento de las densidades de los dos fragmentos cuando interactúan [226]. Los resultados presentados reafirman que la transferencia de carga entre la molécula y el sustrato metálico es muy similar en los sistemas en que el CO se adsorbe en Rh y lo mismo sucede cuando la adsorción es sobre cobre, por lo tanto, este mecanismo no es lo único que provoca los cambios en la energía de adsorción.

Tabla 4.7 Proyección de los orbitales moleculares 5σ y $2\pi^*$ del CO sobre las densidades electrónicas de los sistemas interactuantes.

Sistema	CO/Rh ₁₀	CO/Rh ₄ Cu ₆	CO/RhCu ₉	CO/Rh ₉ Cu	CO/Cu ₁₀
5σ	1.48	1.58	1.54	1.96	1.97
$2\pi^*$	0.36	0.39	0.33	0.23	0.13

Los resultados de la geometría, la energía de adsorción y la frecuencia de vibración en los sistemas estudiados indican que la interacción del CO con un sustrato metálico es muy local y el átomo en que se adsorbe la molécula es el que tiene mayor influencia en el proceso; por lo tanto, las propiedades de adsorción del CO son muy características de la naturaleza del átomo en que ésta se adsorbe. Sin embargo, aunque el entorno de este átomo metálico no determina las propiedades de adsorción, sí influirá en su comportamiento.

Las contribuciones a la energía de interacción entre la molécula y los agregados de Cu₁₀ y Rh₉Cu a geometría fija son similares a los obtenidos a la geometría en equilibrio, lo que permite concluir que en este caso, el mecanismo de

donación y retrodonación de carga entre el CO y los modelos de superficie sí influyen predominantemente en la energía de interacción de ambos fragmentos.

4.3 Adsorción de CO en los modelos de partículas

Los resultados de la interacción de la molécula de CO con los modelos de partículas metálicas de Rh y Cu y las diferentes composiciones de RhCu se presentan en la tabla 4.8. De la misma forma, que en el caso de los modelos de superficie, se han calculado la energía de adsorción, la geometría de la molécula adsorbida y su frecuencia de vibración, intentando comparar con los datos obtenidos con los modelos de superficie y con los datos experimentales, aunque en este caso, sólo se dispone de datos experimentales de las frecuencias de vibración. La forma geométrica de los modelos de partículas de Rh, Cu y las diferentes composiciones bimetálicas se presentan en la figura 2.7 del capítulo 2.

Tabla 4.8 Propiedades de adsorción de CO sobre los modelos de partícula de las diferentes composiciones metálicas.

Sistema	Adsorción sobre el Rh			Adsorción sobre el Cu	
	Rh ₁₀	Rh ₄ Cu ₆	RhCu ₉	Rh ₉ Cu	Cu ₁₀
d _{M-C} (Å)	1.881	1.844	1.930	1.908	1.977
d _{CO} (Å)	1.159	1.163	1.158	1.144	1.139
ν _{CO} (cm ⁻¹)	2044(2070 ^[161])	2028	2036	2139	2171(2118 ^[161])
E _{ads} (kcal/mol)	-37.9	-52.8	-8.0	-13.1	-11.9

La diferencia entre la frecuencia de vibración del CO adsorbido en el modelo de partícula de Rh, 2044 cm⁻¹, y el valor experimental obtenido en partículas de Rh depositadas sobre SiO₂, 2070 cm⁻¹, es alrededor de 30 cm⁻¹; mientras que el valor

calculado en la partícula de Cu, 2171 cm^{-1} , difiere del obtenido sobre partículas de Cu por cerca de 50 cm^{-1} , lo que confirma lo mencionado anteriormente, entre los cálculos de esta propiedad y los datos experimentales hay una diferencia de aproximadamente 50 cm^{-1} , es decir un error del 2%. Se observa que los resultados de la adsorción sobre el átomo de Rh, tanto en los que respecta a los parámetros geométricos como a la energía de adsorción en los modelos de partícula, son muy similares a los valores obtenidos en los modelos de superficie, como se puede observar por comparación de las tablas 4.4 y 4.8. Lo anterior puede deberse a que la geometría de los modelos de agregados es muy similar a la de los modelos de superficie, como lo muestran las figuras 2.4 y 2.7.

Por otra parte, los resultados de la energía de adsorción en Cu no son tan similares, aunque siguen la misma tendencia que la encontrada en los modelos de superficie, probablemente la causa sea que la geometría de este agregado es la que sufre más cambios. En este sentido, cabe señalar que, en particular, los agregados de Cu pueden adoptar varias formas geométricas como ya se ha mostrado en otros estudios [227], por lo tanto, esta es una de las posibles conformaciones de este agregado. Sin embargo, la geometría de adsorción y la frecuencia de vibración prácticamente no cambian con referencia a los modelos de superficie, lo que permite pensar que a pesar de que esta conformación geométrica no fuera la más estable, los resultados serían muy similares a los obtenidos.

Los resultados mostrados en estos modelos indican que en la adsorción del CO sobre los sistemas estudiados, las propiedades más importantes del fenómeno están determinadas por la naturaleza del átomo sobre el cual se realiza la adsorción. Es decir que aunque en el sistema bimetálico estudiado existe un efecto geométrico del segundo metal en el catalizador metálico, debido a que se observaron cambios en la configuración de los agregados, estos cambios no influyen en gran medida en las propiedades de adsorción de los metales estudiados.

Conclusiones

En este trabajo se han estudiado los efectos electrónicos y geométricos que provoca un segundo metal en un catalizador metálico. Se han empleado modelos de agregados dentro del marco de la DFT para modelar tanto superficies como partículas. La concordancia de los valores obtenidos en el estudio del sistema monometálico, con respecto a los encontrados en la literatura indica que los modelos y métodos son adecuados, permitiendo abordar el estudio de los sistemas bimetalicos de los que hay poca información experimental.

El análisis de las frecuencias vibracionales del CO no permite establecer una tendencia en los valores de la frecuencia de vibración con respecto a la composición del catalizador, pero sí indica la naturaleza del sitio metálico en el que está adsorbida la molécula. En la energía de adsorción se ha observado un comportamiento no monótono con respecto a la composición del catalizador, que ha sido explicado en base a las diferencias en los mecanismos de transferencia de carga, la donación de carga del orbital molecular 5σ al metal y la retrodonación de la banda d del metal al orbital molecular $2\pi^*$ y a la repulsión de Pauli, que está influenciada por el enlace heterometálico que modifica la densidad electrónica del sistema. Una importante conclusión de este trabajo es que el efecto electrónico causado por un segundo metal es muy importante en la actividad de los sistemas estudiados de RhCu.

Los resultados de la geometría, la energía de adsorción y la frecuencia de vibración en los sistemas estudiados indican que la interacción del CO con un sustrato metálico es muy local y que el átomo en que se adsorbe la molécula es el que tiene mayor relevancia en el proceso de adsorción; por lo tanto, las propiedades de adsorción del CO serán muy características de la naturaleza del átomo con el que

interacciona la molécula. Sin embargo, aunque el entorno de este átomo metálico no determina las propiedades de adsorción, sí influirá en su comportamiento.

Los resultados de la interacción de la molécula de CO con los modelos de partículas metálicas son muy similares a los valores obtenidos en los modelos rígidos, lo anterior puede deberse a que los efectos geométricos del segundo metal en el catalizador metálico no son muy relevantes en las propiedades de adsorción. Los resultados obtenidos con estos modelos reafirman la naturaleza local de la adsorción del CO en los sistemas estudiados, pues las propiedades más importantes del fenómeno están determinadas por la naturaleza del átomo sobre el cual se realiza la adsorción y no por la configuración geométrica del cúmulo.

Capítulo 5.

Adsorción de CO y NO en los modelos periódicos

5.1 Antecedentes

La contaminación atmosférica, que degrada la calidad de vida de los hombres y seres vivos en general y daña los materiales a la intemperie, ha aumentado a niveles muy altos, por lo que se ha convertido en tema de preocupación desde hace algunos años sobretodo en las grandes ciudades. Esta clase de contaminación se debe principalmente a gases contaminantes originados por la actividad industrial y por los automóviles movidos por motores de combustión interna, los gases desprendidos de éstos últimos son hidrocarburos ligeros que escapan del seno del combustible, gases productos de la combustión (CO originado por la combustión incompleta, CO₂ generado por la combustión completa y óxidos de azufre) y óxidos de nitrógeno formados por la combinación del nitrógeno y el oxígeno del aire a las altas temperaturas de la flama del motor de combustión.

Para aminorar el problema se han colocado convertidores catalíticos en los escapes de los automóviles, antes de la salida de los gases de combustión, con el fin de oxidar completamente los hidrocarburos y el CO y reducir el NO, para obtener CO₂ y N₂ que son gases inofensivos [42,148,228]. Estas reacciones son llevadas a cabo sobre un catalizador, por lo general bimetálico. El PtRh [229,230] es el sistema más utilizado actualmente y lo forman los metales más eficientes para estas reacciones Pt [231,232] y Rh [233,234], un estudio teórico [235] ha sugerido que el Rh inhibe el envenamiento del Pt causado por el azufre.

Una de las reacciones que suceden dentro del convertidor catalítico es la reducción del NO vía oxidación de CO, por ello la adsorción de CO y NO en superficies metálicas es uno de los procesos más estudiados experimental y teóricamente, por ser el paso preliminar para esta reacción. Se sabe que el Pt, el Rh, el PtSn y PtRh son catalizadores eficientes para esta reacción [42], por ello actualmente los convertidores catalíticos emplean a estos sistemas monometálicos y bimetálicos, sin embargo los costos de fabricación aumentan al utilizar metales preciosos como el Rh y el Pt en su construcción, por ello la investigación científica se ha planteado el reto de encontrar nuevas opciones menos costosas e igual o más eficientes que los catalizadores en uso. Los trabajos teóricos en este campo se centran en explicar este fenómeno y determinar los mecanismos de reacción, con el fin de relacionar las propiedades de los materiales con su actividad catalítica y estar en posibilidad de proponer materiales que podrían ser empleados como catalizadores. Algunas propuestas para emplear metales menos caros son los catalizadores de PdCu [32, 33,236], sin soporte o soportado en Al₂O₃, PdMn [140,237,238] del cual en un estudio teórico [238] se observó que la energía de activación de este proceso es mayor a la obtenida sobre Rh pero menor a la obtenida sobre Pd, concluyéndose que la adición de Mn promueve la disociación de NO en Pd, otro sistema bimetálico que se ha sugerido como propuesta para efectuar esta reacción es el RhCu [60], que ha resultado tener mayor actividad que el catalizador de Rh. También se ha estudiado la actividad catalítica de algunos óxidos como el de Zr [239] o mezclas de óxidos como los de aluminio y cerio [240].

El hecho de que los catalizadores bimetálicos tengan mejores propiedades catalíticas para la reacción de oxidorreducción de CO+NO para obtener CO₂ y N₂, plantea la necesidad de conocer los efectos en las propiedades de adsorción de la superficie metálica del catalizador causado por la presencia de un segundo metal. El estudio de la interacción de estas moléculas con las superficies metálicas es necesario por ser el paso preliminar para la coadsorción de ambas y su posterior reacción, para formar dióxido de carbono y nitrógeno molecular. En la presente investigación se ha

estudiado la interacción del CO y el NO con superficies bimetálicas de RhCu en comparación con las superficies de un solo metal, es interesante estudiar este sistema debido a que según algunos trabajos experimentales [60] este sistema posee una reactividad más alta que el rodio, el cual es muy activo para esta reacción. Para determinar los efectos en las propiedades de adsorción causados por la presencia de un segundo metal, se ha estudiado la geometría, la energía de adsorción y la frecuencia de vibración de la molécula adsorbida en los modelos periódicos de las superficies bimetálicas analizando los cambios provocados por el Cu en Rh y viceversa en comparación con las superficies de Rh y Cu.

El hecho de emplear modelos periódicos para estudiar estos procesos, en lugar de los modelos finitos, como se ha hecho en los capítulos anteriores, se debe a que, para estudiar el proceso de coadsorción de ambas moléculas y, eventualmente, la reacción de oxidorreducción sería necesario emplear un modelo de agregado sustancialmente más grande que los modelos de 10 átomos empleados en los capítulos 3 y 4, elevaría enormemente el costo computacional empleando el mismo programa de cálculo. Con el objeto de validar ambos tipos de modelos utilizados en esta tesis, también se comparan los resultados obtenidos en este capítulo sobre la adsorción de la molécula de CO con los resultados determinados usando los modelos de agregados, los cuales se han presentado y discutido en la sección 4.2 del capítulo 4.

En adelante se presenta una breve revisión bibliográfica sobre los datos publicados referentes a la adsorción de NO en Rh y Cu, información similar correspondiente a la adsorción de CO sobre estos metales se presenta en los antecedentes del capítulo 4, apartado 4.1.

La adsorción de NO en superficies metálicas puede ser molecular (por ejemplo superficies de Ru y Pt) o disociativa (como en Ni e Ir) [241] dependiendo de la naturaleza del metal y las condiciones de adsorción. Las distintas superficies de Rh

presentan diferente reactividad para la disociación de la molécula de NO, Hendrickx y colaboradores [242], usando microscopia (FEM) y espectroscopia de desorción térmica determinaron que a 77 K todas las superficies de Rh adsorben NO molecularmente y a temperatura ambiente algunas superficies disocian el NO, según estos autores la actividad para la disociación está ordenada de la siguiente forma: $(111) < (110) < (100) < (331) < (533) < (321)$, es decir, los sistemas con defectos son los más reactivos para la disociación, y por otra parte, la superficie (111) es una buena opción para estudiar la adsorción no disociativa de esta molécula. En un estudio de la superficie (111) de Rh, en la que se adsorbe molecularmente NO a 120 K, se observa que este proceso es exotérmico e involucra 31 kcal/mol; a coberturas menores de 0.3 el NO se disocia completamente, a más altas coberturas el NO se desorbe a 455 K y el N₂ a 470 K, a cobertura de saturación, se descompone el 55 % del NO [243].

La obtención de la frecuencia de vibración de la molécula adsorbida se ha empleado para la asignación de los centros activos de adsorción, Root y colaboradores [244] con la técnica HREELS observaron un solo modo vibracional, y lo asignaron al sitio en puente. Kao y colaboradores [245] determinaron que la frecuencia vibracional del NO adsorbido depende de la cobertura, de esta forma a la cobertura de 0.5, la molécula forma una estructura (4x2) y su frecuencia de vibración es de 1590 cm⁻¹, cuyo valor es asignado a un sitio en puente; a una cobertura cercana a la saturación, el NO forma la estructura (2x2) y se observan dos valores para la frecuencia vibracional, 1830 y 1515 cm⁻¹, los autores han propuesto que estos valores corresponden a los sitios lineal y en puente.

Sin embargo, la asignación de la frecuencia de vibración al sitio en puente ha sido cuestionada varias ocasiones, debido a que con diversas técnicas como espectrometría (TPSSIMS) [246], STM [233] y espectroscopia de difracción fotoelectrónica de rayos X (XPD) [247,248] se ha determinado que el NO en Rh

(111) a una cobertura de 0.75 forma la estructura (2x2)-3NO y se adsorbe en forma lineal y en los dos sitios tricoordinados (hcp y fcc).

El estudio con STM mencionado con anterioridad además de confirmar que la molécula de NO en una superficie Rh (111) forma la estructura (2x2), también ha determinado que en la coadsorción de ambas moléculas, el sitio predominante de CO es lineal y en hueco para el NO, y que el NO y el CO coadsorbidos forman la misma estructura. Las moléculas de NO que inicialmente están adsorbidas en huecos, conforme aumenta la presión, se colocan en sitios lineales, desplazando al CO (que inicialmente se coloca en estos sitios) y coexistiendo con estas moléculas. Al aumentar la composición de NO, puesto que las interacciones entre las moléculas de NO son favorables, se forman islas ricas de este gas.

Mediante un estudio teórico de esta reacción sobre Pt(100), los autores [232] concluyeron que el paso limitante para la reacción de oxidorreducción de CO y NO es la disociación de NO, el mecanismo de reacción empieza con la adsorción de ambos reactivos, hasta completar la monocapa, el NO se disocia, al ocurrir dos veces se forma el N₂, esta disociación genera un O libre, que reacciona con el CO formando CO₂. Según sus cálculos, los autores determinaron que la configuración de la coadsorción más estable es la (2x4) y observaron que la energía de adsorción de ambos adsorbatos es más exotérmica que la suma de las energías de adsorción de cada uno.

Empleando STM [249] se ha determinado que el nitrógeno forma una estructura (2x2) en la superficie (111) de Cu, mientras que con difracción fotoelectrónica se obtuvo que el N se adsorbe en huecos en esta superficie [250]. En un estudio [251] empleando espectroscopia de infrarrojo (IRAS) se observó que el sitio de adsorción más estable de la molécula de NO en la superficie (111) de Cu es un hueco tricoordinado, y los autores le asignaron a la molécula adsorbida en este centro activo la frecuencia de vibración de 1520 cm⁻¹; no se observó que la molécula

de NO se inclinara, pues se espera que la frecuencia de vibración de este estado sea alrededor de 800 cm^{-1} , el cual no se obtuvo; a bajas coberturas no observan desorción sólo de N_2O y a altas coberturas los autores observaron la descomposición de NO. En un estudio teórico [252] se observó que la conformación más estable correspondiente a la coadsorción de varias moléculas de NO es la que forman dos sitios fcc adyacentes, otras configuraciones (fcc-hcp, bri-bri, top-top) son más inestables.

5.2 Las superficies metálicas

Para modelar las superficies metálicas (111) en este capítulo se emplearon los modelos periódicos descritos en la sección 2.4 del capítulo 2 de esta tesis. Las superceldas contienen 5 capas metálicas que forman una estructura 4×4 de la celda primitiva de la superficie e incluyen 10 \AA de vacío, se empleó una red de $5 \times 5 \times 1$ puntos k en el espacio recíproco. En todos los cálculos se permitió la relajación de las superficies metálicas antes de la adsorción de las moléculas, en ambas superficies monometálicas las dos capas más externas se comprimieron uniformemente, aunque fue mayor en el caso del Rh, la compresión en esta superficie es de 1.9% en la primera capa y 0.4% en la segunda, los porcentajes de compresión están calculados con respecto a la distancia de las capas sin relajar, que corresponde al valor del seno del metal.

En el caso del Cu, sólo la primera capa se comprimió ligeramente, 0.04% , en este caso, en la segunda capa la compresión es despreciable. La distancia entre las capas metálicas del modelo de Rh obtenida tras la relajación es 2.18 \AA , cuyo valor es comparable al obtenido experimentalmente con la técnica LEED [253], $2.16 \pm 0.02\text{ \AA}$; mientras que la distancia entre las dos primeras capas de Cu, 2.078 \AA es igual al obtenido con la misma técnica, $2.076 \pm 0.02\text{ \AA}$ [254].

Además de las superficies metálicas de rodio y cobre, con la finalidad de estudiar los cambios originados por un segundo metal en las propiedades de adsorción de un catalizador metálico, se construyeron dos superficies bimetalicas con diferentes composiciones, una rica en Rh y otra rica en Cu, la primera composición bimetalica se formó sustituyendo un átomo de Rh por otro de Cu en la superficie de rodio, a la cual se le denominó Cu/Rh; mientras que para obtener el modelo rico en Cu se siguió un procedimiento similar en la superficie de Cu, a este modelo se le denominó Rh/Cu. Una descripción más detallada sobre estos modelos se localiza en el apartado 2.4 del capítulo 2 del presente escrito.

La tabla 5.1 muestra los valores geométricos de las superficies metálicas y bimetalicas limpias, antes de la adsorción. El símbolo d_{12} , indica la distancia entre la primera y la segunda capa del modelo de superficie en Å, $\% \Delta_{12}$ es el cambio de la distancia entre la primera y la segunda capa con respecto a esta distancia en el modelo sin relajar, dado en porcentaje. Mientras que $\% \Delta_{23}$ indica el porcentaje de la variación de la distancia entre la segunda y la tercera capa causada por la relajación, el signo negativo indica compresión.

Tabla 5.1 Porcentaje de relajación de las dos primeras capas de las superficies mono y bimetalicas. Los valores experimentales disponibles para estas propiedades, obtenidos con la técnica LEED se presentan entre paréntesis.

	Rh	Cu/Rh		Cu	Rh/Cu
d_{12} (Å)	2.18 (2.16 ^[253])	2.18	d_{12} (Å)	2.06 (2.07 ^[254])	2.06
$\% \Delta_{12}$	-1.90 (-1.40 ^[253])	-2.11	$\% \Delta_{12}$	-0.04 (-0.7 ^[254])	-0.36
$\% \Delta_{23}$	-0.38	-0.41	$\% \Delta_{23}$	0.0	-0.47
$\% \Delta_{Cu}$		+1.05	$\% \Delta_{Rh}$		+0.17

En el caso de las superficies bimetálicas, la sustitución de un átomo metálico en ambas superficies metálicas ocasionó irregularidades (*buckling*) en la superficie, cambiando la distancia entre las capas metálicas, el promedio de esta variación causada por el átomo de cobre en la superficie de Rh es similar a la compresión observada en la superficie de Rh; por otra parte, el cambio originado por la presencia de un átomo de Rh en la superficie de Cu es de -0.4 % aproximadamente, en ambas capas. En todas las superficies bimetálicas se observó una ligera separación del átomo de naturaleza diferente, por ejemplo, del Cu en la superficie de Rh ($\% \Delta_{Cu}$ en la tabla 5.1), en cuyo caso esta separación es de 0.02 Å, es decir, una variación de cerca de 1 %, con respecto a la distancia entre las capas sin relajar de la superficie de Rh, mientras que la separación del átomo de Rh en la superficie Cu es despreciable, de alrededor de 0.002 Å.

La diferencia en la separación de Cu en Cu/Rh y del Rh en Rh/Cu concuerda con un estudio teórico sobre la segregación metálica en materiales bimetálicos [255], cuyos resultados indican que la segregación del Cu en Rh está más favorecida que el caso inverso, lo que sugiere que en el sistema bimetálico RhCu la presencia de cobre en la superficie está más favorecida que la de rodio. Los cambios observados en la formación de la superficie de Rh son más drásticos que en el caso del Cu, lo que puede sugerir una mayor interacción entre los átomos de Rh que entre los de Cu.

5.3 Los sitios de adsorción del CO y NO en los modelos periódicos

En la figura 5.1 se indican todos los posibles sitios de adsorción de las moléculas de CO (figura 5.1a) y de NO (figura 5.1b) en los modelos de superficies de rodio, que análogamente serán los mismos sitios en la superficie de cobre. Estos sitios de adsorción son los mostrados en la figura 2.14 del capítulo 2 y coinciden con los descritos en los cúmulos utilizados como modelos de superficie (ver figura 2.5).

En las superficies relajadas de rodio y cobre se llevó a cabo la adsorción de las moléculas de CO y NO, en el primer caso, el átomo de carbono interactúa directamente con la superficie, mientras que en el caso del NO, la interacción es con el nitrógeno. El monóxido de carbono se adsorbió en el sitio lineal y en puente en las superficies de Rh y Cu, mientras que la adsorción del NO se realizó linealmente, en puente y en los dos huecos tricoordinados en las superficies monometálicas, como lo indica la figura 5.1.

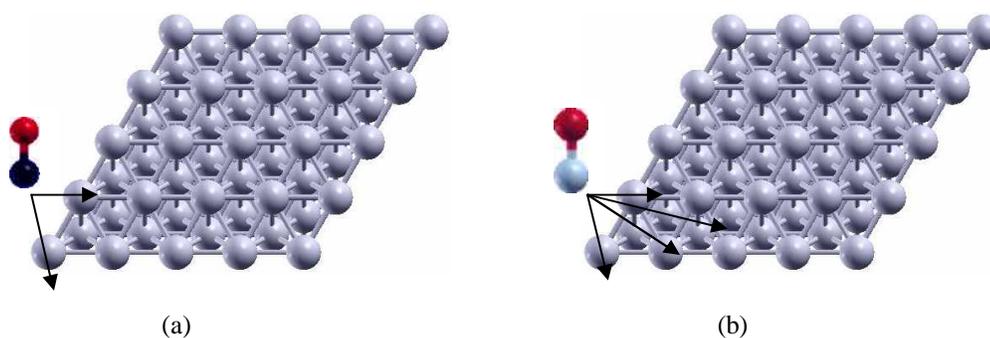


Figura 5.1 Vista superior de los sitios de adsorción de las moléculas de (a) CO y (b) NO en la superficie de Rh.

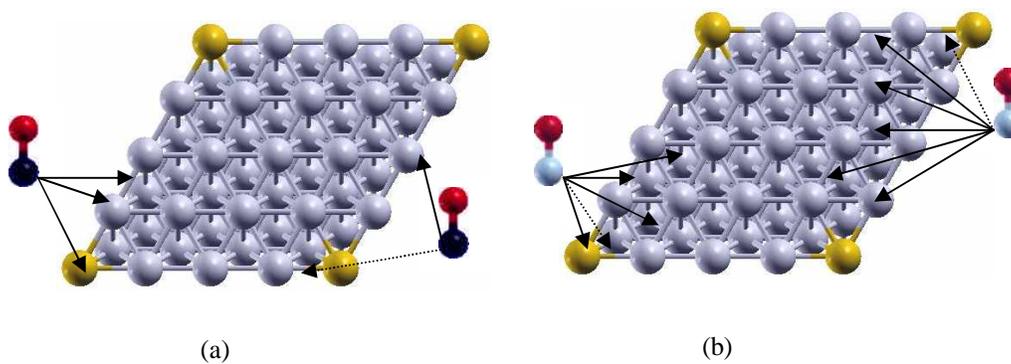


Figura 5.2 Vista superior de los sitios monometálicos y bimetalógicos de la adsorción de las moléculas de (a) CO y (b) NO en la superficie de Cu/Rh. Los sitios bimetalógicos se indican con línea punteada.

En la figura 5.2 se indican los diferentes sitios de adsorción para cada molécula en los modelos bimetalicos de Rh/Cu y Cu/Rh descritos en la sección 2.4 de este escrito, la adsorción de las moléculas se realizó en forma similar que en el caso de las superficies monometálicas, con el átomo de carbono y nitrógeno interactuando directamente con la superficie.

Comparando la figura 5.1a con la figura 5.2a, la cantidad de los sitios de adsorción en los que la molécula de CO puede ser adsorbida aumenta en los modelos bimetalicos con respecto a los formados por un solo metal, pues además de los sitios bimetalicos constituidos por átomos de diferente naturaleza, y con la finalidad de observar el efecto que ejerce del segundo metal en el sistema, es importante considerar los sitios monometálicos que se encuentran cerca y lejos de este átomo. Debido a la misma razón, los sitios de adsorción del NO también aumentan, como es posible observar en las figuras 5.1b y 5.2b.

5.4 Resultados de la adsorción de CO en los modelos periódicos

Para facilitar el análisis de las propiedades de adsorción de esta molécula, los resultados se han dividido en los correspondientes a la adsorción en centros activos compuestos por un solo metal, ya sea en las superficies metálicas y bimetalicas; y en los resultados de la molécula adsorbida en los sitios bimetalicos. La sección 5.4.1 agrupa los resultados obtenidos de la energía de adsorción, la geometría y la frecuencia de vibración de la molécula adsorbida en la adsorción de CO en los sitios lineal y en puente sobre Rh o Cu en las superficies de rodio, cobre y las dos diferentes composiciones bimetalicas, mientras que en 5.4.2 se encuentran los resultados de la adsorción en el puente bimetalico de RhCu.

5.4.1 La adsorción en los sitios monometálicos de los modelos periódicos

La tabla 5.2 resume los datos obtenidos en la interacción de CO con las superficies de rodio, cobre, Rh/Cu y Cu/Rh y se ha organizado en dos partes, (a) la adsorción de la molécula en átomos de Rh en las superficies de rodio, Rh/Cu y Cu/Rh, y (b) la adsorción en Cu en la superficie de cobre y en ambas bimetalicas.

En esta tabla se presentan los porcentajes de relajación de la primera y de la segunda capa ($\% \Delta_{12}$, $\% \Delta_{23}$), con respecto de la superficie ideal o no relajada, la separación del átomo metálico que adsorbe, $\% \Delta_{\text{Rh ads}}$ corresponde a la adsorción en Rh, mientras que $\% \Delta_{\text{Cu ads}}$, indica que la adsorción es sobre átomos de cobre. Este porcentaje de variación se calculó a partir de la distancia entre el átomo metálico que adsorbe a la molécula y la capa consecutiva inferior, con respecto a esta distancia en la superficie no relajada. En esta tabla también se indica la distancia intermolecular del CO adsorbido (d_{CO}), la distancia de la molécula al átomo o átomos que la adsorben (por ejemplo, $d_{\text{Rh-CO}}$ es la distancia del carbono de la molécula al átomo de Rh), la distancia del átomo de C a la posición promedio de los átomos de la primera capa del modelo de la superficie metálica ($d_{\perp\text{CO}}$), la energía involucrada en la adsorción y la frecuencia de vibración del CO adsorbido.

La adsorción lineal de CO sobre rodio puede ser (i) en cualquier átomo de la superficie de rodio, pues todos son equivalentes (ver figura 5.1a), (ii) en el único átomo de Rh en la superficie Rh/Cu (ver figura 5.2a), y (iii) en uno de los dos sitios no equivalentes de Rh en la superficie Cu/Rh, uno de ellos es un átomo de rodio cerca del átomo de cobre y el otro es lejos de este átomo. Para la adsorción de CO en el puente formado por átomos de rodio, existe sólo una posibilidad en la superficie de Rh, pues todos los sitios en puente son equivalentes, en el bimetalico Rh/Cu no existe este sitio y en Cu/Rh, existen dos posibilidades, un sitio en puente cerca del cobre y otro lejos. De manera análoga existen las mismas posibilidades para la adsorción lineal y en puente de CO sobre átomos de cobre (tabla 5.2b).

Tabla 5.2a Propiedades de adsorción de CO en los sitios lineal y en puente en átomos de Rh en las superficies de Rh, Rh/Cu y Cu/Rh. Entre paréntesis se encuentran los datos experimentales disponibles.

	Adsorción lineal				Adsorción en puente			
	Rh	Rh/Cu	Cu/Rh		Rh	Cu/Rh		Cu lejos
			Cu cerca	Cu lejos		(a)*	(b)	
$\% \Delta_{12}$	-2.0	-0.3	-2.2	-2.2	-2.0	-2.2	-2.1	-2.0
$\% \Delta_{23}$	-0.2	-0.7	-0.2	-0.3	-0.2	-0.4	-0.2	-0.4
$\% \Delta_{Rh\ ads}$	+5.3	+2.8	+4.2	+4.9	+4.1	+3.9	+2.3	-2.1
d_{CO} (Å)	1.162 (1.17 ^[256])	1.160	1.163	1.163	1.185	1.172	1.186	1.185
d_{Rh-CO} (Å)	1.84	1.85	1.85	1.84	1.95	1.88, 2.51	2.02	2.02
$d_{\perp CO}$ (Å)	1.99 (1.95 ^[173])	1.91	1.99	1.99	1.63	1.76	1.60	1.48
E_{ads} (kcal/mol)	-45.5 (-38.0 ^[189])	-45.0	-44.4	-43.7	-45.9	-41.2	-45.4	-44.2
ν (cm ⁻¹)	2028 (2060 ^[170])	2027		2019	1824 (1870 ^[172])	1927	1818	

*Ángulo de inclinación 30°

Tabla 5.2b Propiedades de adsorción de la molécula de CO sobre átomos de cobre en las superficies de Cu, Cu/Rh y Rh/Cu.

	Adsorción lineal				Adsorción en puente		
	Cu	Cu/Rh	Rh/Cu		Cu	Rh/Cu	
			Rh cerca	Rh lejos		Rh cerca	Rh lejos
$\% \Delta_{12}$	-0.8	-2.2	-0.6	-0.6	-0.7	-0.6	-0.2
$\% \Delta_{23}$	-0.3	-0.2	-0.6	-0.6	-0.8	-0.4	-0.94
$\% \Delta_{Cu\ ads}$	+2.0	+4.2	+2.2	+1.8	+0.8	+6.1	+6.5
d_{CO} (Å)	1.155	1.153	1.154	1.155	1.177	1.172	1.171
d_{Cu-CO} (Å)	1.85	1.85	1.85	1.85	1.98	2.00	2.00
$d_{\perp CO}$ (Å)	1.90	1.99	1.91	1.91	1.51	1.68	1.70
E_{ads} (kcal/mol)	-16.9 (-11.7 ^[257])	-16.7	-14.7	-15.9	-18.9	-17.2	-16.6
ν (cm ⁻¹)	(2078 ^[206])	2024	2028		1857	1884	

La adsorción de CO en todas las superficies estudiadas provoca que el átomo que adsorbe a la molécula se separe del resto de los átomos metálicos de la superficie, esta separación es mayor en el caso de la adsorción lineal del monóxido de carbono sobre átomos de Rh, pues se observa en este sistema que, la distancia del átomo que adsorbe a la capa consecutiva inferior varía alrededor de un 5 % con respecto a esta distancia en la superficie sin relajar, con la presencia de un átomo de cobre este cambio disminuye a 4% en la superficie de rodio y en el caso de la adsorción del CO sobre el átomo de Rh presente en la superficie bimetalica de Rh/Cu es menor a 3%, como se muestra en la tabla 5.2a.

En la tabla 5.2.b se resumen los parámetros obtenidos en el caso de la adsorción sobre un átomo de Cu; en la superficie de cobre y en la superficie de Rh/Cu se observa que la separación del átomo de Cu es de alrededor de un 2 %; mientras que en el sistema Cu/Rh, el átomo de cobre que adsorbe a la molécula se encuentra 4 % más separado de la segunda capa con respecto a la superficie sin relajar. Para ambos casos, la adsorción en puente dio lugar a relajaciones similares, algo más pronunciadas en los átomos de Cu del sistema Rh/Cu.

Estos resultados indican que la interacción de la molécula de monóxido de carbono con los átomos de Rh es más favorable, que con los átomos de Cu, debido a que los cambios ocasionados en la geometría de la superficie metálica debidos a la adsorción del CO son más notorios en rodio que en cobre. Por otra parte, los cambios en las distancias entre las capas metálicas, causados por la adsorción de la molécula, no son significativos.

Conforme a los resultados obtenidos en la adsorción del CO se observa que los sitios lineal y en puente son similarmente estables, pues las diferencias en la energía de adsorción entre ambos sitios activos es pequeña, sobretudo en rodio, sin embargo, en la adsorción en cobre se aprecia que el sitio en puente está ligeramente favorecido con respecto al lineal.

En la geometría de adsorción del CO en todas las superficies estudiadas se observa que la distancia intermolecular del CO y la distancia entre la molécula y los átomos metálicos que la adsorben sólo dependen de la naturaleza de los metales que forman el centro activo. De la misma forma en que los resultados de la tabla 5.2 se han dividido en los correspondientes a la adsorción en el sitio lineal y en puente, su discusión se organizará de la misma forma.

Como se aprecia en la tabla de resultados, para cada tipo de sitio, prácticamente no existe diferencia entre la geometría de adsorción del CO en las superficies de Cu, Rh y RhCu con respecto a la composición de las superficies, a excepción de la distancia entre el carbono y el oxígeno.

En el caso en que el sitio de adsorción es lineal, la distancia intermolecular del CO adsorbido en la superficie de Rh es de alrededor de 1.162 Å, con variaciones mínimas, de 0.002 Å dependiendo de la composición de la superficie, en el caso de la adsorción en Cu, esta distancia es 1.154 Å con las mismas variaciones que en el Rh, estas distancias siguen la misma tendencia que las calculadas en los agregados monometálicos, ya que se observa como en aquel caso que la molécula está más relajada en la superficie de Rh que en la de cobre (1.147 y 1.136 Å, respectivamente).

La distancia de la molécula al átomo metálico es similar en todas las composiciones, 1.85 Å aproximadamente, que es comparable a la obtenida en el modelo de finito de Rh, 1.84 Å (ver tabla 4.4 en el capítulo 4); mientras que la distancia entre el CO y la superficie metálica de Rh y de Rh/Cu es alrededor de 1.99 Å independientemente de la naturaleza del átomo que adsorbe, mientras que en la superficie de Cu y de Rh/Cu, esta distancia es de 1.91 Å, aproximadamente. Por otra parte, la distancia del CO al átomo de cobre en el modelo de cúmulo es de 2.2 Å, la diferencia que existe entre ambos modelos se debe probablemente a la relajación del modelo periódico, a diferencia del modelo de agregado, el cual se mantuvo fijo durante la adsorción. Cabe recordar que en los modelos finitos de superficie los

parámetros d_{M-CO} y $d_{\perp CO}$ eran el mismo parámetro, ya que no fueron relajados, mientras que la relajación de los modelos periódicos permite la separación del átomo que adsorbe la molécula, que en el caso de la superficie de rodio es de 5 % de la distancia entre capas metálicas, es decir, 0.1 Å, que corresponde a la diferencia en esta propiedad entre los modelos de agregados y los periódicos.

Al igual que la geometría, la energía también es poco sensible a la composición de la superficie metálica, todos son valores exotérmicos, para la superficie de Rh es -45.51 kcal/mol, y la variación más grande con respecto a los valores obtenidos en las superficies bimetálicas es de 2 kcal/mol en el sistema rico en Rh. En el caso de la adsorción en Cu la energía de interacción es de -16.91 kcal/mol con el mismo margen de dispersión.

Los resultados de las frecuencias de vibración de la molécula adsorbida, así como los datos obtenidos de la geometría y la energía de adsorción, sugieren que la naturaleza del átomo metálico que adsorbe al CO es el que tiene mayor influencia en este valor y que la frecuencia de vibración no proporciona información de la composición metálica del sustrato, confirmando los resultados obtenidos de estos sistemas con modelos de cúmulos.

Los valores de energía de adsorción de la tabla 5.2 son comparables a los obtenidos experimentalmente (presentados entre paréntesis en la misma tabla) y con los resultados mostrados en el capítulo 4 con modelos de agregados, incluso la diferencia de 30 kcal/mol entre la adsorción en Rh y Cu es consistente con los datos experimentales de la energía de adsorción de esta molécula en estas superficies. Cabe recordar sin embargo que, para la comparación de este proceso entre ambos modelos es importante considerar que han sido tratados con diferentes aproximaciones y bases, además, es conocido que el funcional PW91, utilizado para tratar los modelos periódicos, sobreestima la energía de adsorción del CO en superficies metálicas [80,81], como se mencionó en el capítulo 1.

La frecuencia de vibración de la molécula adsorbida linealmente en los átomos de Rh o Cu, en todas las superficies estudiadas, es similar. Por el contrario, en los modelos de agregados había una diferencia de alrededor de 100 cm^{-1} en esta propiedad. La explicación de este aparente desacuerdo entre ambos modelos, se encuentra en los valores contenidos en las tablas 4.2 y 4.3 del capítulo anterior, en la primera tabla se observa que la frecuencia de vibración experimental del CO adsorbido linealmente, tanto en diversas superficies de rodio como en partículas soportadas en Al_2O_3 , tiene un valor similar, alrededor de 2060 cm^{-1} , que es comparable al valor calculado con los modelos finitos, 2015 cm^{-1} y al obtenido con el modelo periódico, 2028 cm^{-1} , lo que indica que esta propiedad es local y que la molécula de CO adsorbida linealmente en rodio tendrá un valor similar tanto en superficies como en partículas. Por lo tanto, estos resultados validan el uso de cúmulos para modelar la adsorción de CO en superficies de Rh, pues las propiedades de este proceso son locales.

Por otra parte, la adsorción de CO en cobre sigue una tendencia completamente diferente con respecto a la frecuencia de vibración de la molécula adsorbida en superficies o en partículas, como es posible apreciar en la tabla 4.3, la cual indica que la frecuencia de la molécula adsorbida en superficies de bajo índice es de alrededor de 2070 cm^{-1} , mientras que en partículas soportadas es de aproximadamente de 2120 cm^{-1} , lo cual implica una diferencia apreciable de alrededor de 50 cm^{-1} . Esta misma diferencia se observa entre los resultados obtenidos para esta propiedad en los modelos finitos de superficie (tabla 4.4 del capítulo 4), de 2154 cm^{-1} y la calculada en los modelos periódicos, 2078 cm^{-1} .

Lo anterior indica que, la frecuencia vibracional de la molécula adsorbida linealmente en cobre estará afectada por el ambiente geométrico del átomo que la adsorbe, por lo tanto, aunque las conclusiones obtenidas en el capítulo anterior referentes a la adsorción del CO en Cu son válidas, pues en este estudio comparativo el objetivo es observar las propiedades de adsorción de las diferentes composiciones

de los sistemas estudiados, es importante considerar el carácter no tan local de la frecuencia de vibración del CO en el Cu.

Aunque existen diferencias entre las propiedades de adsorción del CO en ambos sitios, la tendencia es similar a la observada en el sitio lineal con respecto a la composición del sustrato. En la adsorción en un puente formado por átomos de Rh, la molécula está ligeramente más relajada, 1.185 Å, y más cerca de la superficie, 1.6 Å, sin embargo el C está un poco más alejado de cada átomo metálico, debido a que la adsorción en este sitio es entre dos átomos y la interacción entre la molécula y el rodio no es tan directa como en el caso de la adsorción en el sitio lineal. Los parámetros geométricos de la adsorción en Cu siguen la misma tendencia que los correspondientes a este fenómeno en Rh; mientras que la energía de adsorción en este sitio es muy similar a la energía del sitio lineal.

Conforme a las energías de adsorción en las diferentes superficies, se puede concluir que este proceso está igualmente favorecido en ambos sitios de la superficie de Rh, mientras que en Cu, el sitio en puente es levemente más favorecido, por casi 3 kcal/mol. En ambas superficies se probó la adsorción de la molécula en los huecos tricoordinados, los resultados indicaron que este tipo de sitio está más favorecido energéticamente que el sitio lineal, lo que no concuerda con la extensa literatura publicada con respecto a la adsorción del CO en superficies metálicas que afirma que esta molécula se adsorbe preferentemente en el sitio lineal [51,170-172,177], por esta razón no se presenta esta parte de los resultados al concluir que es un error de la descripción de este proceso por medio del funcional PW91, como ya se ha puesto en evidencia en otros estudios como la adsorción del CO sobre Pt y otras superficies metálicas [80,81].

En lo referente a la geometría de adsorción, no se observa la influencia de la composición del sustrato metálico, la naturaleza del átomo que adsorbe al CO prima sobre la composición. En este sitio de adsorción, se observó un único caso en el que

la molécula se inclinó en la superficie bimetalica rica en Rh, en este caso la molécula estaba adsorbida sobre dos átomos de Rh y el ángulo de inclinación es de alrededor de 30° con respecto a una línea imaginaria normal de la superficie que pasa por el átomo de carbono adsorbido en la superficie, no obstante, esta conformación es menos estable que la configuración en la que el eje molecular es perpendicular a la superficie, por 4 kcal/mol. Con respecto a la frecuencia de vibración de la molécula adsorbida en este centro activo se observan diferencias muy pequeñas con respecto a la composición de la superficie, confirmando así, el carácter local de esta propiedad, que sólo depende de la naturaleza de los metales que forman el sitio de adsorción.

De la comparación de los resultados resumidos de la tabla 5.2a y 5.2b con respecto a la frecuencia de vibración de la molécula adsorbida, es posible observar que la diferencia entre los valores de esta propiedad correspondientes a la adsorción sobre los sitios en puente formados por átomos de Rh o Cu es poco significativa, por ello no es posible determinar la naturaleza de los átomo sobre los que se adsorbe la molécula mediante esta propiedad, pero su valor sí permite asignar el tipo de sitio sobre el que se adsorbe el CO, pues la diferencia entre el sitio lineal y en puente en ambos metales es apreciable, de alrededor de 140 cm⁻¹.

5.4.2 La adsorción de CO en el puente bimetalico en las superficies de RhCu

En el caso de la adsorción en puente en el sitio bimetalico, sólo existe un sitio de este tipo en cada una de las superficies bimetalicas, en Rh/Cu y en Cu/Rh. Los resultados de las propiedades de adsorción de la molécula de CO se presentan en la tabla 5.2c. Como es posible observar en esta tabla, las propiedades de la adsorción de la molécula en el puente de RhCu presente en la superficie Cu/Rh, son similares a las obtenidas en el mismo sitio formado por átomos de Rh en la misma superficie, incluso en la inclinación de la molécula, sin embargo, este caso permite observar que hay una mayor preferencia de la molécula a acercarse más al átomo de Rh que al de

cobre y el aumento en la energía de adsorción debida a la presencia de Cu en el sitio de adsorción.

Tabla 5.2c Adsorción de CO en el puente de RhCu en ambas superficies bimetalicas, Rh/Cu y Cu/Rh.

	Adsorción en puente	
	Cu en Rh*	Rh en Cu
$\% \Delta_{12}$	-2.1	-1.4
$\% \Delta_{23}$	-0.4	-0.6
$\% \Delta_{\text{RhCu ads}}$	+1.6	+1.4
$d_{\text{CO}} (\text{Å})$	1.170	1.180
$d_{\text{Rh-CO}} (\text{Å})$	1.87	1.85
$d_{\text{Cu-CO}} (\text{Å})$	2.48	2.41
$d_{\perp\text{CO}} (\text{Å})$	1.06	1.12
Energy (kcal/mol)	-40.5	-42.1
$\nu (\text{cm}^{-1})$	1942	1948

* ángulo de inclinación 34°

La energía de adsorción muestra que el proceso de adsorción es más favorable energéticamente en un puente de átomos de rodio, y menos favorable que en un puente formados por átomos de cobre. Los resultados obtenidos para la frecuencia de vibración de la molécula adsorbida en puentes bimetalicos formados por un átomo de rodio y un átomo de cobre, confirma que esta propiedad no proporciona información de la naturaleza del sitio activo sobre el que se adsorbe el CO, pero sí el tipo de sitio, pues su valor es muy cercano en la adsorción en puentes de átomos de rodio, cobre o RhCu.

5.5 Resultados de la adsorción de NO en los modelos periódicos

Al igual que se dividieron los resultados de la adsorción de CO en los correspondientes a la adsorción en sitios compuestos por un solo metal y los compuestos por ambos metales, la tabla 5.3, que resume los resultados de la energía

de adsorción, la geometría y la frecuencia de vibración del NO adsorbido en las diferentes composiciones de los modelos estudiados, se ha dividido en forma similar a la tabla 5.2.

Debido a la gran diversidad de los resultados obtenidos para la adsorción del NO, se ha considerado conveniente presentar primero la discusión de los resultados para la adsorción de la molécula en las superficies de Rh y Cu, para discutir en una sección posterior los resultados de la adsorción en las superficies bimetalicas. De esta forma, en el apartado 5.5.1 se encuentran los resultados obtenidos en la adsorción de NO en los sitios lineal, en puente y en los huecos tricoordinados de Rh o Cu en las superficies monometálicas de Rh y Cu, en la sección 5.5.2 se analizan los valores obtenidos para la adsorción de la molécula en los sitios monometálicos de las dos diferentes superficies bimetalicas y por último, en 5.5.3 se discuten los resultados de la adsorción en el puente bimetalico y en el hueco tricoordinado formado por Rh y Cu en los modelos bimetalicos de RhCu.

Debido a que la molécula de NO tiene un electrón desapareado, es importante determinar si existen diferencias notables entre un cálculo de energía del sistema en capa cerrada o abierta, aunque se debe recordar lo mencionado en la sección 1.5 del capítulo 1 con referencia al estado electrónico de los sistemas de estudio. Para lo cual se realizó un cálculo de la energía del NO adsorbido en Rh con espín polarizado y se comparó con el resultado obtenido considerando al sistema como capa cerrada, obteniendo una diferencia de 0.0018 kcal/mol, esta variación tan pequeña puede deberse a que el electrón desapareado de la molécula de NO se aparea con los electrones de la banda de valencia de los átomos metálicos de la superficie. Por lo tanto, puede considerarse correcto analizar los resultados obtenidos al tratar a los sistemas de estudio como capas cerradas.

Tabla 5.3a Propiedades de adsorción de NO en los diferentes sitios de rodio en las superficies (111) de Rh, Rh/Cu y Cu/Rh.

	Adsorción lineal				Adsorción en puente		Adsorción en hueco fcc			Adsorción en hcp	
	Rh	Rh/Cu	Cu/Rh		Rh	Cu/Rh	Rh	Cu/Rh		Rh	Cu/Rh
			Cu cerca	Cu lejos		Cu lejos		Cu cerca	Cu lejos		
$\% \Delta_{12}$	-2.2	-1.0	-2.3	-2.2	-1.8	-2.1	-2.0	-2.1	-2.1	-1.9	-2.2
$\% \Delta_{23}$	-0.1	-0.5	-0.5	-0.5	-0.1	-0.5	-0.6	-0.5	-0.5	-0.4	-0.4
$\% \Delta_{Rh\ ads}$	+10.1	+10.2	+6.4	+6.3	+3.6	+2.7	+2.3	+2.6	+2.3	+1.5	+2.0
$d_{NO} (\text{Å})$	1.172 (1.15 ^[245,248])	1.173	1.172	1.171	1.202	1.202	1.218	1.219	1.219	1.218	1.222
$d_{Rh-NO} (\text{Å})$	1.78	1.79	1.78	1.78	1.96	1.96	2.04	2.04	2.05	2.039	2.06
$d_{\perp NO} (\text{Å})$	2.05 (2.07 ^[245])	2.03	1.970	1.97	1.52	1.50	1.36	1.38	1.38	1.33	1.41
Energía (kcal/mol)	-47.8 (-31.0 ^[243])	-47.5	-48.5	-47.1	-56.0	-55.6	-60.1	-61.2	-59.7	-61.3	-60.7
$\nu (\text{cm}^{-1})$	1845 (1830 ^[245])	1840	1862	1854	1620	1622	1546	1517		1523	1504

Tabla 5.3b Propiedades de adsorción de NO en los diferentes sitios de Cu en las superficies (111) de Cu, Rh/Cu y Cu/Rh.

	Adsorción lineal				Adsorción en puente			Adsorción en hueco fcc			Adsorción en hcp	
	Cu	Cu/Rh	Rh/Cu		Cu	Rh/Cu		Cu	Rh/Cu		Cu	Rh/Cu
			Rh cerca	Rh lejos		Rh cerca	Rh lejos		Rh cerca	Rh lejos		Rh lejos
$\% \Delta_{12}$	-1.02	-2.13	-0.75	-0.91	-1.0	-0.8	-0.8	-1.1	-0.8	-1.0	-1.2	-1.0
$\% \Delta_{23}$	-0.34	-0.36	-0.48	-0.47	-0.4	-0.6	-0.6	-0.5	-0.7	-0.6	-0.7	-0.7
$\% \Delta_{Cu\ ads}$	+6.29	+2.42	+6.12	+5.59	+3.3	+2.6	+2.5	+2.5	+2.8	+1.8	+1.8	+1.9
$d_{NO} (\text{Å})$	1.183	1.174	1.182	1.182	1.212	1.210	1.210	1.225	1.221	1.222	1.223	1.222
$d_{Cu-NO} (\text{Å})$	1.81	1.92	1.82	1.82	1.94	2.01	1.94	2.00	2.01	2.00	2.01	2.00
$d_{\perp NO} (\text{Å})$	1.96	1.82	1.96	1.96	1.48	1.47	1.47	1.36	1.37	1.35	1.37	1.36
Energy (kcal/mol)	-18.8	-17.1	-14.6	-16.8	-28.6	-25.3	-25.4	-25.5	-26.4	-27.9	-30.6	-26.6
$\nu (\text{cm}^{-1})$	1721	1728	1742		1538		1545	1472	1479		1475	1486

5.5.1 La adsorción de NO en las superficies monometálicas

Con respecto a la geometría del sustrato metálico, la separación del átomo metálico que adsorbe a la molécula es más alta en el sitio lineal, como en el caso del CO, lo que puede explicarse por el hecho de que en este caso la interacción del átomo metálico con la molécula es más favorable y por lo tanto, disminuye su interacción con el resto de los átomos de la superficie, la tendencia de este resultado coincide con lo mencionado al respecto en la sección anterior, en el sitio lineal se observa una mayor separación del átomo metálico sobre el que se adsorbe la molécula en el Rh que en el Cu, lo que probablemente es consecuencia que la interacción entre el primer metal y el NO es más favorable, la cual provoca que el átomo metálico que adsorbe se separe del resto de los átomos metálicos de la superficie; sin embargo en la separación de los átomos metálicos que forman los huecos donde se adsorbe la molécula no hay diferencias notables entre la superficie de Rh y la superficie de Cu, lo que puede deberse a que la interacción no es directa.

En lo referente a la geometría de adsorción, se observa gran similitud entre los casos en los que la molécula es adsorbida en huecos, sobretodo en los sitios tricoordinados, aunque en la adsorción en puente hay diferencias muy pequeñas con respecto a los huecos fcc y hcp: de 0.01 Å en la distancia intermolecular, 0.06 Å en la distancia entre la molécula y los átomos metálicos y 0.2 Å en el acercamiento de la molécula a la superficie.

En la adsorción de NO en los diferentes sitios activos de adsorción en la superficie (111) del Rh, se observa que los sitios tricoordinados son los más favorecidos energéticamente, -61.1 y -60.1 kcal/mol con una diferencia mínima entre ambos de 1.0 kcal/mol aproximadamente; mientras que la adsorción en puente implica mayor energía con respecto a los huecos, -56.0 kcal/mol y el sitio lineal es el menos estable con una energía de -47.8 kcal/mol. En la adsorción en la superficie de cobre, las energías de adsorción siguen un comportamiento diferente, en este caso, la

adsorción lineal también es la menos favorecida, -19.0 kcal/mol pero el sitio en puente es ligeramente más estable que el hueco fcc y menos que el hueco hcp, aunque las diferencias son muy pequeñas, de alrededor de 2 kcal/mol. Lo anterior indica una preferencia de la molécula a ser adsorbida en sitios de mayor coordinación en ambos metales, en concordancia con resultados teóricos y experimentales [140,238,248,251,258]. En todos los sitios se observa una diferencia en la energía de adsorción entre la superficie de Rh y Cu de 30 kcal/mol, como consecuencia de que este proceso es más exotérmico en sitios formados por átomos de rodio.

En los resultados de la frecuencia de vibración del NO adsorbido en sitios de rodio o cobre, se observa que, a diferencia de la adsorción de CO sobre las mismas superficies, en este caso sí es posible diferenciar la naturaleza del sitio de adsorción, pues los valores de esta propiedad son más altos por 100 cm^{-1} aproximadamente en los sitios compuestos por átomos de rodio con respecto a los mismos centros activos formados por átomos de Cu. Adicionalmente, es posible diferenciar el tipo de sitio a través de los valores de esta propiedad, pues existe una diferencia notable entre cada centro activo. Comparando los diferentes sitios en ambos metales es posible observar que existe una diferencia en la frecuencia de vibración del NO adsorbido linealmente de 200 cm^{-1} con respecto al sitio en puente, mientras que entre el sitio lineal y los huecos fcc y hcp, la diferencia es de 300 cm^{-1} aproximadamente.

5.5.2 Adsorción de NO en los sitios monometálicos de las superficies bimetalicas

La tendencia de la geometría y la energía en la adsorción de la molécula de NO sobre átomos de Rh en superficies de diferentes composiciones es igual que en el caso de la superficie (111) de Rh, lo que indica que la composición de la superficie no influye en gran medida en la geometría de adsorción ni en la energía implicada en los procesos, lo cual se debe al carácter local de las propiedades de adsorción. Por lo tanto, el factor que predomina en este fenómeno es la naturaleza del sitio activo,

aunque para tener una buena descripción de la adsorción, es importante el ambiente que rodea a los átomos que adsorben a la molécula, por lo que estos resultados validan el uso de cúmulos en los que se considera el sitio activo y su entorno como los utilizados en el capítulo anterior, por lo tanto validan las conclusiones obtenidas en el capítulo mencionado.

En los resultados obtenidos de la frecuencia de vibración del NO adsorbido en los sitios monometálicos de las distintas superficies estudiadas se observa que esta propiedad, debido a su carácter local, permite saber el tipo de sitio que adsorbe a la molécula; aunque lo anterior ya se aprecia en las superficies de Rh y Cu, en el caso de las superficies bimetalicas es más evidente, pues el valor de esta propiedad no varía significativamente con respecto a la naturaleza de los átomos metálicos cercanos al sitio de adsorción. Por ejemplo, la frecuencia del NO adsorbido linealmente sobre un átomo de rodio es muy similar si el átomo que adsorbe se encuentra rodeado por átomos de rodio (en la superficie de rodio y Cu/Rh con el átomo de cobre lejos del sitio de adsorción), por átomos de cobre (en Rh/Cu) o por átomos de rodio y un átomo de cobre (Cu/Rh con el átomo de cobre cerca del sitio). Análogamente, este comportamiento se observa en los sitios en puente, en el hueco fcc y en el hueco hcp.

Por esta razón no se calcularon las frecuencias de vibración de la molécula en algunos sitios, pues se espera que los valores de esta propiedad sean muy cercanos a los ya calculados, por ejemplo, la frecuencia de vibración en el hueco fcc formado por átomos de cobre en la superficie Rh/Cu con un átomo de rodio lejos del sitios de adsorción, se espera que sea muy similar al obtenido en las superficies de cobre y Rh/Cu con el átomo de Rh cerca del centro activo, pues la diferencia entre ambos es de 7 cm^{-1} .

5.5.3 Adsorción de NO en los sitios bimetalicos de las superficies bimetalicas

Los sitios bimetalicos están formados por átomos de diferente naturaleza, como se ha descrito en la sección 5.3 y mostrado en la figura 5.2; en el caso de la adsorción de NO sobre las superficies bimetalicas, existen dos posibles sitios bimetalicos, uno es en puente y el otro en hueco hcp. El sitio en puente está formado por un átomo de Rh y otro de Cu en ambas superficies bimetalicas, mientras que el hueco hcp está formado por dos átomos de cobre y uno de rodio en la superficie Rh/Cu y por dos átomos de rodio y uno de cobre en la superficie Cu/Rh.

Tabla 5.3c Propiedades de adsorción de NO en los sitios bimetalicos de RhCu en las superficies Cu/Rh y Rh/Cu.

	Adsorción en puente		Adsorción en hueco hcp	
	Cu/Rh	Rh/Cu	Cu/Rh RhCuRh	Rh/Cu CuRhCu
$\% \Delta_{12}$	-2.0	-0.8	-1.9	-0.9
$\% \Delta_{23}$	-0.4	-0.7	-0.5	-0.7
$\% \Delta_{Rh-Cu ads}$	+1.8	+4.4	+1.8	+2.9
$d_{NO} (\text{Å})$	1.200	1.200	1.206	1.215
$d_{Rh-NO} (\text{Å})$	1.91	1.90	1.97	1.94
$d_{Cu-NO} (\text{Å})$	2.01	2.02	2.50	2.06
$d_{\perp NO} (\text{Å})$	1.45	1.55	1.47	1.38
Energía (kcal/mol)	-43.6	-41.2	-54.8	-40.5
$\nu (\text{cm}^{-1})$	1601	1616	1577	1528

Como lo muestra la tabla 5.3c, los resultados de la geometría, la energía de adsorción y la frecuencia de vibración del NO en los sitios heterometalicos de las superficies bimetalicas, son similares a las propiedades obtenidas en Rh, sobretodo en la geometría, sin embargo, la presencia del Cu en el sitio de adsorción provoca que el proceso sea menos exotérmico y que el enlace molecular se incline ligeramente, como consecuencia del acercamiento de la molécula al rodio y el alejamiento del Cu, estos

resultados confirman que la interacción del NO con los átomos de rodio es más favorable. En la adsorción del CO y NO en las diferentes superficies metálicas se observa una tendencia de las moléculas a ser adsorbidas por el Rh, como consecuencia de que la interacción de ambas moléculas con este metal está más favorecida.

Las propiedades de adsorción del NO sobre el puente formado por un átomo de rodio y un átomo de cobre son similares en ambas superficies bimetalicas, la energía involucrada en el proceso es un valor intermedio entre la obtenida en el mismo sitio formado por átomos de cobre y el sitio formado por átomos de rodio en las diferentes superficies estudiadas. Este mismo comportamiento de la energía se observa en el hueco tricoordinado hcp, sin embargo, en este caso la composición del sitio es diferente en una y otra superficie, pues en la superficie Rh/Cu el sitio lo forman dos átomos de cobre y uno de Rh, mientras que en la superficie Cu/Rh este centro activo está formado por dos átomos de rodio y uno de cobre, como consecuencia de ello, el proceso de adsorción de la molécula está más favorecido en el sitio con mayor contenido de rodio, presente en la superficie Cu/Rh, por 15 kcal/mol aproximadamente.

El valor de la frecuencia de vibración en el puente bimetalico de las superficies Rh/Cu y Cu/Rh es intermedio a los valores obtenidos en ambos sitios monometálicos, aunque más cercano al valor obtenido en el caso de la adsorción de NO en el puente formado por átomos de rodio. La frecuencia de vibración del NO adsorbido en el hueco hcp de la superficie Rh/Cu es similar al valor calculado en los puentes bimetalicos, mientras que en el hueco hcp de Cu/Rh este valor es intermedio al obtenido en los sitios bi y tricoordinados de rodio.

Ambas similitudes pueden atribuirse a que la molécula se aproxima más a los átomos de rodio que a los de cobre, y debido a que en el bimetalico Rh/Cu el hueco hcp lo forman dos átomos de cobre y uno de rodio, la molécula al acercarse al rodio

es adsorbida en un sitio similar al puente bimetálico; mientras que en el caso del hueco hcp en Cu/Rh, el NO se aleja del átomo de cobre que forma parte del hueco y por lo tanto, se acerca al puente de átomos de rodio.

Conclusiones

El estudio de la adsorción de CO y NO debe su importancia a ser el paso preliminar de la reacción que elimina estos gases contaminantes en los convertidores catalíticos antes de ser arrojados a la atmósfera. En este capítulo se ha estudiado la adsorción de estas moléculas sobre modelos periódicos de superficies de Rh, Cu y de dos composiciones bimetálicas diferentes, una rica en Rh y otra rica en Cu, conforme al diagrama de fases de este sistema bimetálico y a las composiciones de los modelos de cúmulos empleados para estudiar la adsorción del CO en el capítulo 4.

En los resultados obtenidos se observó una compresión en las superficies de Rh y Cu al permitir la relajación de la supercelda, sin embargo, más pronunciada en el rodio, probablemente como resultado de que la interacción entre átomos de rodio es más fuerte que entre átomos de cobre. La presencia de un átomo metálico de distinta naturaleza en las superficies monometálicas provocó irregularidades superficiales y una ligera separación de éste átomo metálico, la separación fue mayor en el caso del Cu/Rh; también la adsorción del CO y el NO provocó separación de los átomos que adsorben las moléculas, sobretodo en el sitio lineal.

Conforme a los resultados presentados, la geometría de adsorción del CO en todas las superficies estudiadas sólo depende de la naturaleza de los átomos que forman el centro activo de adsorción. Se observó que la molécula está más relajada en la superficie de Rh, mientras que en las distancias de la molécula a la superficie y al átomo que la adsorbe no se observan diferencias con respecto a la composición de las diferentes superficies estudiadas.

Los resultados de las frecuencias de vibración de la molécula adsorbida, así como los datos obtenidos de la geometría y la energía de adsorción, sugieren que la naturaleza del átomo metálico que interactúa con el CO es el que mayor influencia

tiene en las propiedades de adsorción y que la frecuencia de vibración no proporciona información de la composición metálica del sustrato, confirmando las conclusiones obtenidas con los modelos de cúmulos empleados en el capítulo 4.

La adsorción del CO en rodio en los sitios lineal y en puente está igualmente favorecida, y la adsorción en puente de átomos de cobre es ligeramente más estable que en el sitio lineal. La molécula adsorbida en un puente de RhCu se inclina ligeramente, acercándose al Rh, mientras que la energía de interacción es un valor intermedio a los obtenidos en el mismo sitio formado por átomos de rodio y cobre.

La adsorción de ambas moléculas provoca la separación de los átomos que forman el sitio que las adsorbe, sobretodo en el caso del sitio lineal, esta separación es mayor en los átomos de rodio que en los de cobre, debido a una mayor interacción de la molécula con los átomos de Rh.

En la adsorción de NO en los diferentes sitios de adsorción en la superficie (111) de rodio, se observa que los centros activos tricoordinados son los más favorecidos energéticamente, seguidos del sitio en puente y por último el sitio lineal. En la superficie de cobre, la energía de adsorción en los tres huecos (puente, hcp y fcc) es similar y más exotérmica que en el sitio lineal. Los resultados presentados indican que esta molécula se adsorbe preferentemente en los centros activos de mayor coordinación.

La tendencia de los resultados indica que la composición de la superficie no influye en gran medida en las propiedades de adsorción, por lo tanto, el factor que predomina en este fenómeno es la naturaleza del sitio activo, aunque para tener una buena descripción de la adsorción, es importante el ambiente que rodea a los átomos que adsorben a la molécula, por lo que estos resultados validan el uso de los cúmulos que consideran el sitio activo y su entorno, como los utilizados en el capítulo anterior.

La geometría y la energía de adsorción de la molécula en sitios heterometálicos son similares a las obtenidas en Rh, sin embargo el cobre aumenta la energía de adsorción y confirma que la interacción del NO con Rh es más favorable energéticamente.

La frecuencia de vibración de las moléculas adsorbidas, por su naturaleza local, no aporta información referente al ambiente metálico que rodea al centro activo sobre el que están adsorbidas, sin embargo, sí permite asignar el tipo de sitio, permitiendo distinguir el sitio lineal, en puente o los huecos fcc y hcp. A diferencia del caso de la adsorción de CO, en el que la frecuencia de vibración no aporta información de la naturaleza del sitio en la superficie metálica, en el caso de la adsorción de NO, esta propiedad permite asignar no sólo el tipo del sitio de adsorción sino también la naturaleza de los átomos que lo forman.

Conclusiones generales y perspectivas

La presente tesis se ha desarrollado dentro del marco de la Química Teórica y Computacional, cuyo desarrollo durante las últimas décadas ha avanzado enormemente, lo que le ha permitido proponer explicaciones sobre el comportamiento de sistemas de interés científico y tecnológico e incluso contribuir a la búsqueda de nuevos materiales por medio de la predicción de propiedades.

El uso cada vez más extendido de los catalizadores bimetalicos en la industria se debe a que sus propiedades son superiores a las de los sistemas cataliticos con un solo metal en su composición. Por ello, varios grupos de investigación teórica y experimental dedican esfuerzos para explicar la promoción de las propiedades cataliticas causadas por un segundo metal en los catalizadores metálicos. Sin embargo, aunque se han realizado aportaciones importantes en este campo aún no ha sido posible explicar completamente su comportamiento catalítico.

En este contexto, el presente trabajo de investigación aporta una metodología para tratar este tipo de catalizadores y algunos indicios que permiten explicar algunos aspectos concretos del comportamiento del sistema bimetalico RhCu. El estudio de este sistema no sólo tiene interés tecnológico, debido a sus aplicaciones cataliticas, sino también científicas debido a su comportamiento peculiar, pues se ha observado que, para algunas reacciones, la actividad del bimetalico con bajo contenido en cobre es mayor que la que corresponde al rodio, pero una cantidad mayor de Cu disminuye esta actividad. Para estudiar este sistema se ha empleado la teoría de los funcionales de la densidad en modelos de agregados y periódicos para determinar los cambios en la energía y la geometría de adsorción de las moléculas de H₂, CO y NO y la frecuencia de vibración del CO y el NO con respecto a la composición del sustrato y

analizar los efectos electrónicos y geométricos de la presencia del cobre en las propiedades de adsorción de estas moléculas sobre el Rh y viceversa.

Además de las conclusiones que se presentan al final de cada capítulo de la parte II, se condensan las conclusiones generales más importantes:

Con el empleo de cúmulos, para modelar tanto superficies como partículas, y de sistemas periódicos, como modelos de superficie, los valores obtenidos para las propiedades de adsorción estudiadas en los metales puros están en concordancia con los encontrados en la literatura, siendo esto una indicación de que los modelos y los métodos son adecuados para abordar el estudio de las tendencias en estas propiedades con respecto a la composición de los sistemas bimetálicos.

Los dos modelos empleados para describir los sistemas metálicos, el modelo de agregado y el periódico, permiten obtener información complementaria sobre el proceso de adsorción. Así, mediante cálculos periódicos se puede determinar el efecto del recubrimiento en las energías y frecuencias de adsorción, mientras que el modelo de agregado, que corresponde a un recubrimiento muy pequeño, permite estudiar en detalle la naturaleza de la interacción de la superficie con el adsorbato, desglosando las diferentes contribuciones físicas y permitiendo asignar cargas netas a los átomos.

Los resultados obtenidos con ambos modelos ponen en evidencia la naturaleza local de la adsorción del CO y el NO en los sistemas estudiados, pues las propiedades de adsorción, como la geometría de adsorción y la frecuencia de vibración de las moléculas adsorbidas, son características de la naturaleza de los átomos que forman el sitio sobre el que se adsorben las moléculas. Sin embargo, aunque el factor que predomina en este proceso es la naturaleza del sitio activo, y la composición de la superficie no determina las propiedades de adsorción, el ambiente que rodea a los átomos que adsorben a la molécula sí influirá en su comportamiento, por lo que es necesario considerarlo para tener una buena descripción de este proceso.

Aunque los valores obtenidos para la energía de adsorción mediante modelos de agregado y periódicos pueden diferir, tal hecho probablemente se debe, a las diferencias en los modelos empleados, así como a la aproximación de cálculo empleada en cada modelo, y a que esta propiedad depende más del tamaño del agregado que el resto de las propiedades estudiadas. Sin embargo, con ambos modelos se obtuvieron tendencias similares con respecto a la composición de los sistemas, y para estudios comparativos, como es el caso de la presente tesis, el empleo de ambos modelos puede ser considerado adecuado.

La frecuencia de vibración de las moléculas adsorbidas, por su naturaleza local, no aporta información sobre el ambiente metálico que rodea el centro activo sobre el que la molécula está adsorbida, sin embargo, sí permite asignar el tipo de sitio, permitiendo distinguir el sitio lineal, en puente o los huecos fcc y hcp, y los átomos que lo constituyen. Así para el NO, que se adsorbe preferentemente en huecos fcc y hcp, el análisis de las frecuencias de vibración permite diferenciar no sólo entre los diferentes tipos de sitio sino también los metales que forman el sitio de adsorción. Del mismo modo, para la molécula de CO, con los modelos de agregado, la frecuencia de vibración da información sobre la naturaleza del átomo sobre el cual se adsorbe, permitiendo discernir entre Cu y Rh; a diferencia de los modelos periódicos, en los cuales no es posible distinguir los átomos que forman el centro activo que adsorbe a la molécula, debido a que los valores de esta propiedad son similares para ambos metales.

Se han observado cambios electrónicos y geométricos en el Rh debidos a la presencia del cobre, por ejemplo la eliminación de sitios de adsorción, cambios en la energía de adsorción y en la geometría. El efecto electrónico causado por un segundo metal es muy importante en la actividad de los sistemas bimetálicos de RhCu estudiados, pues se observó que el enlace heterometálico, al modificar la densidad electrónica del sistema metálico cambia los mecanismos de transferencia de carga y

la repulsión de Pauli entre la superficie y el adsorbato, los cuales están directamente relacionados con la energía de adsorción; estos efectos electrónicos influyen en la actividad del catalizador, haciendo por ejemplo, más exotérmica la adsorción de CO o favoreciendo la disociación de la molécula de H₂. Por otra parte, los efectos geométricos del segundo metal en el catalizador metálico no son relevantes en las propiedades de adsorción, ya que estas propiedades no cambian significativamente al pasar de modelos de agregados de superficie a modelos de partículas.

Algunas perspectivas que se pueden considerar para continuar el presente trabajo de investigación, son:

Debido a que en esta tesis sólo se estudió el estado singulete de capa cerrada de todos los sistema, se podrían estudiar otros estados de multiplicidad y determinar si la reactividad de los modelos cambia con respecto a su estado electrónico.

Como se ha mencionado, la reacción de oxidorreducción del NO+CO para obtener CO₂ y N₂ es de sumo interés, sin embargo no se estudió usando los modelos de cúmulo, esta reacción podría ser estudiada en agregados metálicos de mayor tamaño empelando otro programa de cálculo y observar los cambios en la reacción con respecto a la composición del cúmulo metálico.

En el capítulo 5 se abordó el estudio de la adsorción de CO y NO en modelos periódicos, estos resultados podrían ser utilizados para estudiar la coadsorción de ambas moléculas y la reacción para obtener CO₂ y N₂ en estos modelos, y observar los cambios en la reactividad debido a la presencia de un segundo metal en la superficie metálica.

J. Phys. Chem. B 106 (2002) 7839

**Theoretical Study of the Catalytic Activity of Bimetallic
RhCu Surfaces and Nanoparticles toward H₂ Dissociation**

Autores

**Silvia González^{1,2}, Carmen Sousa², Marcos Fernández-García³, Virineya
Bertin¹, Francesc Illas²**

¹ Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, A.P. 55534, C.P. 09340 México D.F., México.

² Departament de Química Física, Universitat de Barcelona, i Centre Especial de Recerca en Química Teórica, Barcelona, España.

³ Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Campus Cantoblanco, 28049 Madrid, España.

Surf. Sci. 531 (2003) 39

**Theoretical study of the chemisorption of CO on bimetallic
RhCu surfaces and nanoparticles**

Autores

Silvia González^{1,2}, Carmen Sousa², Francesc Illas⁵

¹ Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, A.P. 55534, C.P. 09340 México D.F., México.

² Departament de Química Física, Universitat de Barcelona, i Centre Especial de Recerca en Química Teórica, Barcelona, España.

Surf. Sci. 548 (2004) 209

**Electric field effects in the chemisorption of CO on
bimetallic RhCu surface models**

Autores

Silvia González^{1,2}, Carmen Sousa², Francesc Illas⁵

¹ Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, A.P. 55534, C.P. 09340 México D.F., México.

² Departament de Química Física, Universitat de Barcelona, i Centre Especial de Recerca en Química Teórica, Barcelona, España.

Bibliografía

- 1 J. H. Sinfelt, *Bimetallic catalysis discoveries, concepts and applications*, John Wiley, New York, 1983.
- 2 V. Ponec, G. C. Bond, "Catalysis by metals and alloys - Prologue", *Stud. Surf. Sci. Catal.* 95 (1995) 175.
- 3 V. Ponec, G. C. Bond, *Catalysis by metals and alloys*, Elsevier, Amsterdam, 1995.
- 4 J. A. Rodríguez, "Physical and chemical properties of bimetallic surfaces", *Surf. Sci. Rep.* 24 (1996) 223.
- 5 V. Ponec, "Alloy catalysts: The concepts", *Appl. Catal. A* 222 (2001) 31.
- 6 A. Chambers, N. M. Rodríguez, R. T. K. Baker, "Modification of the catalytic behavior of cobalt by the addition of copper", *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 10581.
- 7 P. Marecot, D. E. Elidrissi, L. Pirault, G. Mabilon, M. Prigent, J. Barbier, "Modification by sulfur of automotive exhaust catalysts - effects of the preparation procedure of the catalysts", *Stud. Surf. Sci. Cat.* 88 (1994) 343.
- 8 A. Sarkar, B.C. Khanra, "Influence of sulphur on the shell composition of Pt-Rh nanocatalysts: A theoretical model", *Chem. Phys. Lett.* 353 (2002) 426.
- 9 T. F. Garetto, A. Borgna, C. R. Apesteguia, "High-tiotolerant Pt-Ge/Al₂O₃ naphta reforming catalysts by in-situ alloying", *Stud. Surf. Sci. Cat.* 101 (1996) 1155.
- 10 E. Christoffersen, P. Liu, A. Ruban, H. L. Skriver, J. K. Norskov, "Anode materials for low-temperature fuel cells: A density functional theory study", *J. Catal.* 199 (2001) 123.
- 11 Q. Ge, S. Desai, M. Neurock, K. Kourtakis, "CO Adsorption on Pt-Ru Surface Alloys and on the Surface of Pt-Ru Bulk Alloy", *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 9533.
- 12 C. K. Ryu, M. W. Ryoo, I. S. Ryu, S. K. Kang, "Catalytic combustion of methane over supported bimetallic Pd catalysts - Effects of Ru or Rh adittion", *Catal. Today* 47 (1999) 141.
- 13 E. A. Sales, B. Benhamida, V. Caizergues, J. P. Lagier, F. Fievet, F. Bozonverduraz, "Alumina-supported Pd, Ag, PdAg catalysts: Preparation through the polyol process, characterization and reactivity in hexa-1,5-dieno hydrogenation", *Appl. Catal. A* 172 (1998) 273.

- 14 V. Ponec, W. M. H. Sachtler, "Reactions between cyclopentane and deuterium on nickel and nickel-copper alloys", *J. Catal.* 24 (1972) 250.
- 15 S. Khairulin, B. Beguin, E. Garbowski, M. Primet, "Catalytic properties of chromium-palladium loaded alumina in the combustion of methane in the presence of hydrogen-sulfide", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 93 (1997) 2217.
- 16 R. V. Malyala, C. V. Rode, M. Arai, S. G. Hegde, R. V. Chaudhari, "Activity, selectivity and stability of Ni and bimetallic Ni-Pt supported on zeolite-Y catalysts for hydrogenation of acetophenone and its substituted derivatives", *Appl. Catal. A.* 193 (2000) 71.
- 17 W. M. H. Sachtler "The second redial lecture. What makes a catalyst selective?", *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 72 (1981) 7.
- 18 J. A. Rodriguez, D. W. Goodman, "The nature of the metal-metal bond in bimetallic surfaces", *Science* 257 (1992) 897.
- 19 C. T. Campbell, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 41 (1990) 775.
- 20 D. A. Dowden, "Heterogeneous catalysis. I. Theoretical basis", *J. Chem. Soc. Abstracts* (1950) 242.
- 21 D. A. Dowden, P. W. Reynolds, "Some reactions over alloy catalysts", *Discuss. Faraday Soc.* 8 (1950) 184.
- 22 J. Fahrenfort, L. L. van Reijen, W. M. H. Sachtler, B. Bunsenges, "The decomposition of formic acid at metal catalysts", *Zeitschrift fuer Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie*, 64 (1960) 216.
- 23 J. W. Geus, H. L. T. Koks, P. Zwitering, "Investigation of the mechanism of chemisorption on tungsten by electrical resistance measurements", *J. Catal.* 2 (1963) 274.
- 24 W. M. H. Sachtler, P. van der Plank, "The role of individual surface atoms in chemisorption and catalysis by nickel-copper alloys", *Surf. Sci.* 18 (1969) 62.
- 25 P. Wouda, B. E. Nieuwenhuys, M. Schmid, P. Varga, "Chemically resolved STM on a PtRh (100) surface", *Surf. Sci.* 359 (1996) 17.
- 26 N. I. Kobozev, "A theory of the formation of catalytically active "ensembles" on surfaces. I", *Acta Physicochem. USSR* 9 (1938) 805.
- 27 N. I. Kobozev, L. L. Klyachko-Gurvich, "A theory of the formation of catalytically active "ensembles" on surfaces. II. An application of the theory to the synthesis of

-
- ammonia and to the catalytic and electrocatalytic hydrogenation of the ethylene bond”, *Acta Physicochimica URSS* 10 (1939) 1.
- 28 O. K. Bogdanova, A. A. Balandin, I. P. Belomestnykh, “The influence of the structure of alkylaromatic hydrocarbons on the kinetics of their dehydrogenation”, *Doklady Akademii Nauk USSR* 138 (1961) 1089.
- 29 D. Hennig, M. V. Ganduglia-Pirovano, M. Scheffler, “Adlayer core-level shifts of admetal monolayers on transition-metal substrates and their relation to the surface chemical reactivity”, *Phys. Rev. B* 53 (1996) 10344.
- 30 M. Weinert, R. E. Watson, “Core-level shifts in bulk and surface adlayers”, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 17168.
- 31 B. Hammer, Y. Morikawa, J. K. Norskov, “CO chemisorption at metal surfaces and overlayers”, *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996) 2141.
- 32 N. Lopez, J. K. Norskov, “Synergetic effects in CO adsorption on Cu-Pd (111) alloys”, *Surf. Sci.* 477 (2001) 59.
- 33 F. Illas, N. Lopez, J. M. Ricart, A. Clotet, J. C. Conesa, M. Fernández-García, “Interaction of CO and NO with PdCu (111) surfaces”, *J. Phys. Chem.* 102 (1998) 8017.
- 34 K. Tamaru, en *Catalytic ammonia synthesis: Fundamentals and practice*; J. R. Jennings (editor), Plenum Press: New York, 1991.
- 35 A. Mittasch, “Early studies of multicomponent catalysts”, *Adv. Catal.* 2 (1950) 81.
- 36 C. Sousa, V. Bertin, M. Fernández-García, F. Illas, “Theoretical study of the interaction of molecular hydrogen with PdCu (111) bimetallic surfaces”, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 1817.
- 37 F. Besenbacher, I. Chorkendorff, B. S. Clausen, B. Hammer, A. M. Molenbroek, J. K. Norskov, I. Stensgaard, “Design of a surface alloy catalyst for steam reforming”, *Science* 279 (1998) 1913.
- 38 C. J. H. Jacobsen, S. Dahl, B. S. Clausen, S. Bahn, A. Logadottir, J. K. Norskov, “Catalyst Design by Interpolation in the Periodic Table: Bimetallic Ammonia Synthesis Catalysts”, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 8404.
- 39 J. A. Rodríguez, S. Chaturvedi, M. Kuhn, “The adsorption of sulfur on Rh (111) and Cu/Rh (111) surfaces”, *J. Chem. Phys.* 108 (1998) 3064.
-

- 40 M. Beutl, J. Lesnik, K. D. Rendulic, "Adsorption dynamics for CO, CO-clusters and H₂ (D₂) on rhodium (111)", *Surf. Sci.* 429 (1999) 71.
- 41 C. Barreteau, D. Spanjaard, M. C. Desjonquères, "Electronic structure and energetics of transition metal surfaces and clusters from a new spd tight-binding method", *Surf. Sci.* 433 (1991) 751.
- 42 G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. 3-5, Wiley-VCH: Munich, 1997, pág. 1043, 1645, 1664, 2160, 2164, 2232, 2367.
- 43 J. R. Rostrupnielsen, J. H. B. Hansen, "CO₂-Reforming of methane over transition metals", *J. Catal.* 144 (1993) 38.
- 44 B. A. Sexton, G. A. Somorjai, *J. Catal.* 46 (1977) 167.
- 45 S. Fuentes, F. Figueras, *J. Catal.* 61 (1980) 443.
- 46 R. I. Masel, *Principles of adsorption and reaction on solid surfaces*, John Wiley and Sons, Inc. USA, 1996, pág. 762.
- 47 J. K. A. Clarke, "Selectivity in catalysis by alloys", *Chem. Rev.* 75 (1975), 291.
- 48 T. Inui, Y. Ono, Y. Takagi, J. B. Kim, "Oxygen spillover effects induced by Rh-modification on the low-temperature oxidation of CO over Cu-incorporated zeolite A studied by the forced oscillating reaction method", *Appl. Catal. A* 202 (2000) 215.
- 49 J. Szanyi, D. W. Goodman, "Kinetics of CO oxidation on Cu/Rh (100) model bimetallic catalysts", *J. Catal.* 145 (1994) 508.
- 50 F. Solymosi, J. Cserenyi, *J. Catal. Lett.* 78 (1995) 882.
- 51 G. A. Somorjai, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, Wiley, New York, 1994.
- 52 J. M. Dumas, C. Geron, H. Hadrane, P. Marecot, J. Barbier, "Modification of Rh/Al₂O₃ catalysts by copper deposition in sulfur adsorption", *J. Mol. Catal.* 77 (1992) 87.
- 53 P. Reyes, G. Pecchi, J. L. G. Fierro, "Surface structures of RhCu sol-gel catalysts and permance for crotonaldehyde hydrogenation", *Langmuir* 17 (2001) 522.
- 54 A. Guerrero-Ruiz, B. Bachiller-Baeza, P. Ferreira-Aparicio, I. Rodríguez-Ramos, "Preparation, characterization, and activity for n-hexane reactions of alumina-supported rhodium-copper catalysts", *J. Catal.* 171 (1997) 374.
- 55 B. Coq, R. Dutartre, F. Figueras, A. Rouco, "Surface reactions of hydrocarbons as a probe for the characterization of rhodium-copper/silica catalysts", *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 4904.

-
- 56 F. M. T. Mendes, M. Schmal, "The cyclohexanol dehydrogenation on Rh-Cu/Al₂O₃ catalysts, Part 1. Characterization of the catalyst", *Appl. Catal. A* 151 (1997) 393.
- 57 R. Krishnamurthy, S. S. C. Chuang, K. Ghosal, "Carbon monoxide adsorption and hydrogenation on Cu-Rh/Al₂O₃/SiO₂ catalysts", *Appl. Catal. A* 114 (1994) 109.
- 58 Z. Ksibi, A. Ghorbel, "Comparative effects of gold and copper on the structural and catalytic properties of Rh", *J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biolog.* 92 (1995) 1418.
- 59 R. Aluna, Z. V. Pskhu, I. I. Mikhaleiko, V. D. Yagodovskii, "The kinetics of dehydrocyclization of n-hexane on rhodium and copper-rhodium films", *Russ. J. Phys. Chem.*, 75 (2001) 1788.
- 60 L. Petrov, J. Soria, L. Dimitrov, R. Cataluna, L. Spasov, P. Dimitrov, "Cu exchanged microporous titanium silicate (TS-1) coated on polycrystalline mullite fibres as catalyst for the CO and NO conversion", *Appl. Catal. B* 8 (1996) 9.
- 61 S. C. Chou, C. T. Yeh, T. H. Chang, "Adsorption of hydrogen on dispersed copper-rhodium bimetallic crystallites", *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 5828.
- 62 D. R. Hartree, "The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. I. Theory and methods. II. Some results and discussion. III. Term values and intensities in optical spectra", *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 24 (1928) 89, 111, 426.
- 63 V. Z. Fock, *Physik*, 61 (1939) 126.
- 64 E. A. Hylleraas, "Uber den Grundzustand des Helium atoms", *Z. Physik*, 48 (1928) 469.
- 65 D. P. Craig, "Configurational interaction in the molecular orbital theory. A higher approximation in the nonempirical method", *Proc. Roy. Soc. Lond. A* 200 (1950) 474.
- 66 S. F. Boys, "Electronic wave functions: II. A calculation for the ground state of the beryllium atom", *Proc. Roy. Soc. Lond. A* 201 (1950) 125.
- 67 C. Moller, M. S. Plesset, "Note on approximation treatment for many-electron systems", *Phys. Rev.* 46 (1934) 618.
- 68 P. Hohenberg, W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas", *Phys. Rev.* 136 (1964) B864.
- 69 W. Kohn, L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects", *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133.
- 70 A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, MacMillan Publishing Co. Inc. New York, 1982.
- 71 I. Levine, *Quantum Chemistry*, Prentice Hall, USA, 1991.
-

-
- 72 R. G. Parr, W. Yang, Density functional theory of atoms and molecules, Oxford, New York, USA, 1989.
- 73 N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, Solid State Physics, Saunders College, Philadelphia, USA, 1976.
- 74 J. C. Slater, Quantum theory of molecular and solids, Vol. 4: The self-consistent field for molecular and solids, Mc Graw-Hill, New York, 1974.
- 75 R. O. Jones, O. Gunnarsson, "The density functional formalism, its applications and prospects", Rev. Mod. Phys. 61 (1989) 689.
- 76 M. Ernzerhof, G. E. Scuseria, "Assessment of the Perdew-Burke- Ernzerhof exchange-correlation functional", J. Chem. Phys. 110 (1999) 5029.
- 77 J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple", Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- 78 D. M. Ceperley, B. J. Alder, "Ground state of the electron gas by a stochastic method", Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 566.
- 79 S. J. Volsko, L. Wilk, M. Nusair, Can. J. Phys. 58 (1980) 1200.
- 80 P. J. Feibelman, B. Hammer, J. K. Norskov, F. Warner, M. Scheffler, R. Stumpf, R. Waywe, J. Dumesic, "The CO/Pt(111) puzzle", J. Phys. Chem. B 105 (2001) 4018.
- 81 B. Hammer, L. B. Hansen, J. K. Norskov, "Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals", Phys. Rev. B 59 (1999) 7413.
- 82 A. D. Becke, "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange", J. Chem. Phys. 98 (1993) 5648.
- 83 A. D. Becke, "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior", Phys. Rev. A 38 (1988) 3098.
- 84 C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density", Phys. Rev. B 37 (1988) 785.
- 85 A. Ricca, C.W. Bauschlicher, "Successive binding energies of $\text{Fe}(\text{CO})^{5+}$ ", J. Phys. Chem. 98 (1994) 12899.
- 86 L. Rodriguez-Santiago, M. Sodupe, V. Branchadell, "Comparison of density functional and coupled cluster methods in the study of metal–ligand systems: Sc-CO₂ and Cu-NO₂", J. Chem. Phys. 105 (1996) 9966.
-

-
- 87 A. Markovits, M. García-Hernández, J. M. Ricart, F. Illas, “Theoretical study of bonding of carbon trioxide and carbonate on Pt (111): relevance to the interpretation of “in situ” vibrational spectroscopy”, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 509.
- 88 M. J. Frisch *et al.* Gaussian98, Revision A.6, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, USA, 1998.
- 89 M. Dupuis, A. Marquez, E. R. Davidson, HONDO99. Quantum Chemistry Program Exchange, QCPE, Indiana University, Bloomington, IN, USA, 1999.
- 90 J. P. Perdew, Y. Wang, “Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy”, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244.
- 91 G. Kresse, J. Furthmüller, “Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set”, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 11169.
- 92 G. Kresse, J. Hafner, “Ab initio molecular dynamics for liquid metals”, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 558.
- 93 G. Kresse, J. Hafner, “Ab initio molecular dynamics for open-shell transition metals”, *Phys. Rev.* 48 (1993) 13115.
- 94 D. Loffreda, D. Simon, P. Sautet, “Molecular and dissociative chemisorption of NO on palladium and rhodium (100) and (111) surfaces: A density-functional periodic study”, *J. Chem. Phys.* 108 (1998) 6447.
- 95 A. Eichler, “CO oxidation on transition metal surfaces: reaction rates from first principles”, *Surf. Sci.* 498 (2002) 314.
- 96 A. Bogicevic, K. C. Hass, “NO pairing and transformation to N₂O on Cu (1 1 1) and Pt(1 1 1) from first principles”, *Surf. Sci.* 506 (2002) L237.
- 97 M. Birgersson, C. O. Almbladh, M. Borg, N. Andersen, “Density-functional theory applied to Rh(111) and CO/Rh(111) systems: Geometries, energies, and chemical shifts”, *Phys. Rev. B* 67 (2003) 45402.
- 98 L. Seijo, Z. Barandiarán, Computational chemistry: review of current trends, J. Leszczynski (editor), World Scientific Singapur 4 (1999) 55.
- 99 A. Schafer, H. Horn, R. Ahlrichs, “Fully optimized contracted gaussian basis sets for atoms Li to Kr”, *J. Chem. Phys.* 97 (1992) 2571.
- 100 W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, “Self-consistent molecular orbital methods. XII. Further extensions of gaussian-type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules”, *J. Chem. Phys.* 56 (1972) 2257.
-

- 101 P. J. Hay, W. R. Wadt, "Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg", *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 270.
- 102 P. E. Blöchl, P. Margl, K. Schwarz, Ab initio molecular dynamics with the projector augmented wave method, en *Chemical application of Density-Functional Theory*, American Chemical Society, USA, 1996.
- 103 P. S. Bagus, F. Illas, Surface chemical bond en *Encyclopedia of Computational Chemistry*, P. R. Schleyer, N. L. Allinger, T. Clark, J. Gasteiger, P. A. Kollman, H. F. Schaefer III, P. R. Scheneider (editores) John Wiley & sons, Chichester, UK, 4 (1998) 2870.
- 104 P. S. Bagus, G. Pacchioni, M. R. Philpott, "Bond ionicity of the halogen-silver interaction", *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 4287.
- 105 P. S. Bagus, F. Illas, "Theoretical analysis of the bonding of oxygen to Cu (100)", *Phys. Rev. B* 42 (1990) 10852.
- 106 P. S. Bagus, K. Hermann, C. W. Bauschlicher Jr., "On the nature of the bonding of lone pair ligands to a transition metal", *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 1966.
- 107 P. S. Bagus, K. Hermann, "New analysis of lone-pair binding-energy shifts in photoemission from adsorbed molecules: CO and NH₃ on Cu(100)", *Phys. Rev. B* 33 (1986) 2987.
- 108 P. S. Bagus, F. Illas, "Decomposition of the chemisorption bond by constrained variations: order of the variations and construction of the variational spaces", *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 8962.
- 109 A. M. Márquez, N. López, M. García-Hernandez, F. Illas, "Similarities and differences in the Hartree-Fock and density-functional of the chemisorption bond", *Surf. Sci.* 442 (1999) 463.
- 110 W. Dong, J. Hafner, "H₂ dissociative adsorption on Pd (111)", *Phys. Rev. B* 56 (1997) 15396.
- 111 F. Illas, C. Sousa, J. R. B. Gomes, A. Clotet, J. M. Ricart, "Elementary steps of catalytic processes on metallic and bimetallic surfaces" en *Theoretical aspects of heterogeneous catalysis*, M. A. C. Nascimento (editores), Holanda, 2001, pp. 149-181.
- 112 F. Illas, J. M. Ricart, "Química cuántica en materia condensada: aplicación al estudio de superficies, quimisorción, catálisis heterogénea y propiedades de sólidos" en

-
- Química Teórica y Computacional, J. Andrés, J. Beltrán (editores), Col.lecció Ciències experimentals, Castelló, España, 2000.
- 113 T. Kluner, N. Govind, Y. A. Wang, E. A. Carter, "Prediction of electronic excited states of adsorbates on metal surfaces from first principles", *Phys. Rev. Lett.* 26 (2001) 5954.
- 114 N. Govind, Y. A. Wang, A. J. R. da Silva, E. A. Carter, "Accurate ab initio energetics of extended systems via explicit correlation embedded in a density functional environment", *Chem. Phys. Lett.* 295 (1998) 129.
- 115 P. S. Bagus, F. Illas, "The surface chemical bond" en *Encyclopedia of Computational Chemistry*, John Wiley & sons, P. V. Scheleyer, N. L. Allinger, T. Clark, J. Gasteiger, P. A. Kollman, H. F. Schafer III, P. R. Schereiner (editores) Chichester, UK, 1998, Vol. 4, pág. 2870.
- 116 G. Pacchioni, *Heterogeneous Chemistry Reviews*, 2 (1996) 271.
- 117 A. Gil, A. Clotet, J. M. Ricart, G. Kresse, M. García-Hernández, N. Rösch, P. Sautet, "Site preference of CO chemisorbed on Pt (111) from density functional calculations", *Surf. Sci.* 530 (2003) 71.
- 118 D. Curulla, A. Clotet, J. M. Ricart, F. Illas, "Ab initio cluster model study of the chemisorption of CO on low-index platinum surfaces", *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 5246.
- 119 J. Rubio, F. Illas, J. M. Ricart, "The effect of electron correlation in the interaction of atomic hydrogen with Be_n clusters ($n=3-7$)", *J. Chem. Phys.* 84 (1986) 3311.
- 120 F. Illas, M. Bachs, J. Rubio, J. M. Ricart, "Ab initio self-consistent field and configuration interaction study of Cu_5O and Ag_5O as models for oxygen chemisorption on Cu (100) and Ag (100)", *J. Chem. Phys.* 91 (1989) 5466.
- 121 J. M. Ricart, A. Clotet, F. Illas, J. Rubio, "The analysis of the chemisorption bond from uncorrelated and correlated cluster model wave functions", *J. Chem. Phys.* 100 (1994) 1988
- 122 P. E. M. Siegbahn, M. A. Nygren, U. Wahlgren, "The use of the cluster model for the calculation of chemisorption energetics", *NATO ASI Series, Series B: Physics* 283 (Cluster Models Surf. Bulk Phenom.) (1992) 267.
- 123 U. Wahlgren, P. E. M. Siegbahn, "On the use of small d-spaces in SCF and CI calculations on transition metals", *Theor. Chim. Acta* 87 (1994) 267.
-

- 124 J. Omana, A. Cruz, H. Luna-García, V. Bertin, S. Castillo, E. Poulain, "Pt-Re small cluster interaction with H₂", *Mol. Phys.* 98 (2000) 465.
- 125 H. Luna-García, A. Ramírez-Solís, S. Castillo, "Ab initio studies of the reactions of Cu (2S,2D, and 2P) with SiH₄ and GeH₄", *J. Chem. Phys.* 116 (2002) 928.
- 126 I. V. Yudanov, R. Sahnoun, K. M. Neyman, N. Rösch, "Metal nanoparticles as models of single crystal surfaces and supported catalysts: Density functional study of size effects for CO/Pd (111)", *J. Chem. Phys.* 117 (2002) 9887.
- 127 I. V. Yudanov, R. Sahnoun, K. M. Neyman, N. Rösch, J. Hoffmann, S. Schauerermann, V. Johánek, H. Unterhalt, G. Rupprechter, J. Libuda, H. J. Freund, "CO Adsorption on Pd Nanoparticles: Density Functional and Vibrational Spectroscopy Studies", *J. Phys. Chem. B.* 107 (2002) 255.
- 128 I. Panas, J. Schüle, P. Siegbahn, U. Wahlgren, "On the cluster convergence of chemisorption energies", *Chem. Phys. Lett.* 149 (1988) 265.
- 129 A. Suzuki, Y. Inada, A. Yamaguchi, T. Chihara, M. Yuasa, M. Nomura, Y. Iwasawa, "Time escale and elementary steps of CO-induced disintegration of surface rhodium clusters", *Angew. Chem. Int.* 42 (2003) 4795.
- 130 Ver por ejemplo, la página <http://www.webelements.com>
- 131 G. Meitzner, G. H. Via, F. W. Lytle, J. H. Sinfelt, "Structure of bimetallic clusters. Extended x-ray fine structure (EXAFS) studies of Rh-Cu clusters", *J. Chem. Phys.* 78 (1983) 882.
- 132 T. B. Massalsiki, H. Okamoto, P. R. Subramanian, L. Kacprezak, L. Binary Alloy Phase Diagrams; 2da. edición, ASM, Materials Parks, Ohio, 1992.
- 133 V. Musilino, A. Selloni, R. Car, "First principles study of adsorbed Cu_n (n=1-4) microclusters on MgO (100): structural and electronic properties", *J. Chem. Phys.* 108 (1998) 5044.
- 134 A. M. Ferrari, C. Xiao, K. M. Neyman, G. Pacchioni, N. Rosch, "Pd and Ag dimers and tetramers adsorbed at the MgO(001) surface: a density functional study", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 4655.
- 135 A. V. Ruban, H. L. Skriver, J. K. Norskov, "Surface segregation energies in transition-metal alloys", *Phys. Rev. B* 59 (1999) 15990.
- 136 E. Walker, J. Ashkenazi, M. Dacorogna, "Elastic moduli of rhodium: Correct prediction by a new theoretical method", *Phys. Rev. B* 24 (1981) 2254.
-

-
- 137 W. C. Overton, J. Gaffney, "Temperature Variation of the Elastic Constants of Cubic Elements. I. Copper", *Phys. Rev.* 98 (1955) 969.
- 138 W. R. Tyson, W. A. Miller, "Surface free energies of solid metals: Estimation from liquid surface tension measurements", *Surf. Sci.* 62 (1977) 267
- 139 B. F. De Boer, R. Boom, W. C. M. Mattens, A. R. Miedema, A. K. Niessen, *Cohesion and Structure. Vol. 1. Cohesion in Metals: Transition Metal Alloys*, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 1988.
- 140 D. Loffreda, F. Delbecq, D. Simon, P. Sautet, "Alloying effects on N-O stretching frequency: a density functional theory study of the adsorption of NO on Pd₃Mn (100) and (111) surfaces", *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 3027.
- 141 A. L. Cabrera, R. Aguayo-Soto, "Hydrogen absorption in palladium films sensed by changes in their resistivity", *Catal. Lett.* 45 (1997) 79.
- 142 R. Schennach, G. Krenn, B. Klotzer, K. D. Rendulic, "Adsorption of hydrogen and carbon monoxide on Rh(111)/V surface alloys", *Surf. Sci.* 540 (2003) 237.
- 143 W. Rachmady, M. A. Vannice, "Acetic acid reduction by H₂ on bimetallic Pt-Fe catalysts", *J. Catal.* 209 (2002) 87.
- 144 M. Calatayud, A. Markovits, M. Menetrey, B. Mguig, C. Minot, "Adsorption on perfect and reduced surfaces of metal oxides", *Catalysis Today* (2003) 85 125.
- 145 V. B. Kazansky, A. I. Serykh, B. G. Anderson, R. A. van Santen, "The sites of molecular and dissociative hydrogen adsorption in high-silica zeolites modified with zinc ions. III DRIFT study of H₂ adsorption by the zeolites with different zinc content and Si/Al ratios in the framework", *Catal. Lett.* 88 (2003) 211.
- 146 C. Force, J. P. Belzunegu, J. Sanz, "H₂ adsorption in rhodium metal catalysts supported in oxides with different reducibility", *Stud. Surf. Sci. Catal.* 138 (2001) 47.
- 147 J. M. Gatica, R. T. Baker, P. Fornasiero, S. Bernal, G. Blanco, J. Kaspar, "Rhodium dispersion in a Rh/Ce_{0.68}Zr_{0.32}O₂ catalyst investigated by HRTEM and H₂ chemisorption", *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 4667.
- 148 J. Blanco, R. Linarte, *Catálisis: Fundamentos y aplicaciones industriales*, Trillas, México, 1976.
- 149 R. I. Masel, *Principles of adsorption and reaction on solid surfaces*, John Wiley and Sons, Inc. USA, 1996, pág. 732.
-

- 150 V. F. Kiselev, O. V. Krylov, Adsorption and catalysis on transition metals and their oxides, G. Ertl, R. Gomer (eds.) Springer Series in Surface Science, Vol. 9, Springer-Verlag, USA, 1989, pág. 346.
- 151 K. Christmann, O. Schober, G. Ertl, M. Neumann, "Adsorption of hydrogen on nickel single crystal surfaces", J. Chem. Phys. 60 (1974) 4528.
- 152 D. M. Collins, W. E. Spicer, "The adsorption of CO, O₂, and H₂ on Pt (111) I. Thermal desorption spectroscopy studies", Surf. Sci. 69 (1977) 85.
- 153 J. R. Engstrom, W. Tsai, W. H. Weinberg, "The chemisorption of hydrogen on the (111) and (110)-(1×2) surfaces of iridium and platinum", J. Chem. Phys. 87 (1987) 3104.
- 154 J. T. Yates, P. A. Thiel, W. H. Weinberg "The chemisorption of hydrogen on Rh (111)" Surf. Sci. 84 (1979) 427.
- 155 D. G. Castner, B. A. Sexton, G. A. Somorjai, "LEED and thermal desorption studies of small molecules (H₂, O₂, CO, CO₂, NO, C₂H₄, C₂H₂ and C) chemisorbed on the rhodium (111) and (100)", Surf. Sci. 71 (1978) 519.
- 156 J. I. Colonell, T. J. Curtiss, S. J. Sibener, "Coverage dependence of the kinetics for H₂ desorption from Rh (111)", Surf. Sci. 366 (1996) 19.
- 157 J. P. Muscat "Trends in hydrogen chemisorption on transition metals" Surf. Sci. 110 (1981) 389.
- 158 Z. Ksibi, A. Ghorbel, "Comparative effects of gold and copper on the structural and catalytic properties of Rh", J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biolog. 92 (1995) 1418.
- 159 G. Meitzner, G. H. Via, F. W. Lytle, J. H. Sinfelt, "Structure of bimetallic clusters. Extended x-ray absorption fine structure (EXAFS) studies of RhCu clusters", J. Chem. Phys. 78 (1983) 882.
- 160 T. B. Massalsiki, H. Okamoto, P. R. Subramanian, L. Kacprezak, Binary alloy phase diagrams; 2nd ed., ASM, Materials Parks, Ohio, 1992.
- 161 J. A. Anderson, C. H. Rochester, Z. J. Wang, "IR study of CO adsorption on CuRh/SiO₂ catalysts, coked by reaction with methane", J. Mol. Catal. A 139 (1999) 285.
- 162 M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, I. Rodríguez-Ramos, P. Ferreira-Aparicio, A. Guerrero-Ruiz, Langmuir 15 (1999) 5295.

-
- 163 J. A. Rodriguez, R. A. Campbell, D. W. Goodman, "Electronic interactions in bimetallic systems: an X-ray photoelectron spectroscopic study", *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 6936.
- 164 J. Casañas, F. Illas, F. Sanz, J. Virgili, "Dissociative chemisorption of molecular hydrogen on graphite: A $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ study", *Surf. Sci.* 133 (1983) 29.
- 165 Comunicación personal de los autores de [36].
- 166 S. Roy Morrison, *The chemical physics of surfaces*, Plenum Press, New York, USA, 1977.
- 167 A. K. Santra, D. W. Goodman, "Catalytic oxidation of CO by platinum group metals: from ultrahigh to elevated pressures", *Electrochim. Acta* 47 (2002) 3595.
- 168 E. G. Seebauer, A. C. F. Kong, L. D. Schmidt, "Adsorption and desorption of CO and H₂ on Rh(111): laser-induced desorption", *Appl. Surf. Sci.* 31 (1988) 163.
- 169 R. Kose, W. A. Brown, D. A. King, "Role of lateral interactions in adsorption kinetics: CO/Rh(100)", *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 8722.
- 170 R. Linke, D. Curulla, M. J. P. Hopstaken, J. W. Niemantsverdriet, "CO/Rh (111): Vibrational frequency shifts and lateral interactions in adsorbate layers", *J. Chem. Phys.* 115 (2001) 8209.
- 171 M. Smedh, A. Beutler, M. Borg, R. Nyholm, J. N. Andersen, "Determination of the coverage dependent isosteric heat of adsorption of CO on Rh (111) by high resolution core level photoemission", *Surf. Sci.* 491 (2001) 115.
- 172 L. H. Dubois, G. A. Somorjai, "Chemisorption of CO and CO₂ on Rh (111) by high resolution electron energy loss spectroscopy", *Surf. Sci.* 91 (1980) 514.
- 173 R. J. Koestner, M. A. van Hove, G. A. Somorjai, "A surface crystallography study by dynamical LEED of the $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ CO structure on the Rh (111) crystal surface", *Surf. Sci.* 107 (1981) 439.
- 174 M. A. van Hove, R. J. Koestner, J. C. Frost, G. A. Somorjai, "The structure of Rh (111)(2×2)-3CO from LEED intensities: Simultaneous bridge and near-top adsorption in a distorted compact hexagonal CO overlayer", *Surf. Sci.* 129 (1983) 482.
-

- 175 M. Gierer, A. Barbieri, M. A. Van Hove, G. A. Somorjai, "Structural reanalysis of the Rh (111) + ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°-CO and Rh (111) + (2x2)-3CO phases using automated tensor LEED", *Surf. Sci.* 391 (1997) 176.
- 176 A. Beutler, E. Lundgren, R. Nyholm, J. N. Andersen, B. Setlik, D. Heskett, "On the adsorption sites for CO on the Rh (111) single crystal surface", *Surf. Sci.* 371 (1997) 381.
- 177 A. Beutler, E. Lundgren, R. Nyholm, J. N. Andersen, B. Setlik, D. Heskett, "Coverage- and temperature-dependent site occupancy of carbon monoxide on Rh(111) studied by high-resolution core-level photoemission", *Surf. Sci.* 396 (1998) 117.
- 178 P. A. Thiel, E. D. Williams, J. T. Yates Jr., W. H. Weinberg, "The chemisorption of CO on Rh (111)", *Surf. Sci.* 84 (1979) 54.
- 179 K. A. Peterlinz, T. J. Curtiss, S. J. Sibener, "Coverage dependent desorption for CO from Rh (111) using time-resolved specular helium scattering", *J. Chem. Phys.* 95 (1991) 6972.
- 180 E. Lundgren, X. Torrelles, J. Alvarez, S. Ferrer, H. Over, A. Beutler, J. N. Andersen, "Surface x-ray-diffraction study of the Rh (111) + (2 x 2)-3CO structure", *Phys. Rev. B* 59 (1999) 5876.
- 181 J. D. Batteas, A. Barbieri, E. K. Starkey, M. A. Van Hove, G. A. Somorjai, "A tensor LEED analysis of the Rh (110)-p2mg(2 x 1)-2CO structure", *Surf. Sci.* 313 (1994) 341.
- 182 A. M. Jong, J. W. Niemantsverdriet, "The adsorption of CO on Rh (100): Reflection absorption infrared spectroscopy, low energy electron diffraction, and thermal desorption spectroscopy", *J. Chem. Phys.* 101 (1994) 10126.
- 183 L. W. H. Leung, J. W. He, D. W. Goodman, "Adsorption of CO on Rh (100) studied by infrared reflection-absorption spectroscopy", *J. Chem. Phys.* 93 (1990) 8328.
- 184 M. Frank, S. Andersson, J. Libuda, S. Stempel, A. Sandell, B. Brena, A. Giertz, P. A. Bruhwiler, M. Baumer, N. Martensson, H. J. Freund, "Particle-size dependent CO dissociation on alumina-supported Rh - A Model Study", *Chem. Phys. Lett.* 279 (1997) 92.
- 185 D. Dulaurent, O. Chandes, K. Bouly, C. Bianchi, "Heat of adsorption of CO on a Pd/Rh 3-way catalyst and on a Rh/Al₂O₃ solid", *J. Catal.* 192 (2000) 262.
-

-
- 186 T. W. Root, L. D. Schmidt, "Nitric oxide reduction by CO on Rh(111): Temperature programmed reaction", *Surf. Sci.* 150 (1985) 173.
- 187 R. Krishmurthy, S. S. C. Chuang, "Temperatura-programmed reaction and in situ infrared study of CO adsorbed on Rh/SiO₂ and Ag-Rh/SiO₂ catalysts", *Electrochim. Acta* 262 (1995) 215.
- 188 V. Nehasil, I. Stará, V. Matolín, "Study of CO desorption and dissociation on Rh surfaces", *Surf. Sci.* 331-333 (1995) 105.
- 189 D. H. Wei, D. C. Skelton, S. D. Kevan, "Desorption and molecular interactions on surfaces: CO/Rh (110), CO/Rh (100) and CO/Rh (111)", *Surf. Sci.* 381 (1997) 49.
- 190 M. J. P. Hopstaken, J. W. Niemantsverdriet, "Structure sensitivity in the CO oxidation on rhodium: Effect of adsorbate coverages on oxidation kinetics on Rh (100) and Rh (111)", *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 5457.
- 191 D. Curulla, R. Linke, A. Clotet, J. M. Ricart, J. W. Niemantsverdriet, "A density functional study of the adsorption of CO on Rh (111)", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 5372.
- 192 F. Ample, D. Curulla, F. Fuster, A. Clotet, J. M. Ricart, "Adsorption of CO and CN on transition metal surfaces: a comparative study of the bonding mechanism", *Surf. Sci.* 497 (2002) 139.
- 193 C. J. Zhang, P. Hu, M. H. Lee, "A density functional theory study on the interaction between chemisorbed CO and S on Rh (111)", *Surf. Sci.* 432 (1999) 305.
- 194 R. He, H. Kusaka, M. Mavrikakis, J. A. Dumesic, "Microcalorimetric, infrared spectroscopic and DFT studies of CO adsorption on Rh and Rh-Te catalyst", *J. Catal.* 217 (2003) 209.
- 195 R. M. Torres, A. M. Castro, J. O. Zerbino, "CO adsorption on copper in alkaline electrolytes: an electrochemical and ellipsometric study", *J. Coll. Interf. Sci.* 264 (2003) 114.
- 196 A. Milusev, K. Hadjivanov, "FTIR study of CO and NO_x adsorption and co-adsorption on Cu/silicate-1", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 5337.
-

- 197 M. Shelef, "Selective catalytic reduction of NO_x with N-free reductants", *Chem. Rev.*, 95 (1995) 209.
- 198 Y. Li, W. K. Hall, "Stoichiometric catalytic decomposition of nitric oxide over copper-exchanged zeolite (CuZSM-5) catalysts", *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 6145.
- 199 J. A. Rodriguez, C. M. Truong, D. W. Goodman, "Infrared vibrational studies of CO adsorption on Cu/Pt(111) and CuPt(111) surfaces", *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 7814.
- 200 J. C. Tracy, "Structural influences on adsorption energy. III: CO on Cu (100)", *J. Chem. Phys.* 56 (1972) 2748.
- 201 S. Vollmer, G. Witte, C. Wöll, "Determination of site specific adsorption energies of CO on copper", *Catal. Lett.* 77 (2001) 97.
- 202 J. Ahner, D. Mocuta, R. D. Ramsier, J. T. Yates, Jr, "Adsorbate-adsorbate repulsions-the coverage dependence of the adsorption structure of CO on Cu (110) as studied by electron-stimulated desorption ion angular distribution", *J. Chem. Phys.* 105 (1996) 6553.
- 203 K. Horn, M. Hussain, J. Pritchard, "The adsorption of CO on Cu (110)", *Surf. Sci.* 63 (1977), 244.
- 204 B. M. W. Trapnell, "The activities of evaporated metal films in gas chemisorption", *Proc. Roy. Soc. Lond.* A218 (1953) 566.
- 205 J. Kessler, F. Thieme, "Chemisorption of CO on differently prepared Cu (111) surfaces", *Surf. Sci.* 67 (1977) 405.
- 206 J. K. Eve, E. M. McCash, "Low-temperature desorption of CO on Cu (111) studied by reflection absorption infrared spectroscopy", *Chem. Phys. Lett.* 313 (1999) 575.
- 207 A. Dandekar, M. A. Vannice, "Determination of the dispersion and surface oxidation states of supported Cu catalysts", *J. Catal.* 178 (1998) 621.
- 208 K. Hadjiivanov, T. Venkov, H. Knözinger, "FTIR spectroscopic study of CO adsorption on Cu/SiO₂: formation of new types of copper carbonyls", *Catal. Lett.* 75 (2001) 55.

-
- 209 F. Coloma, B. Bachiller-Baeza, C. H. Rochester, J. A. Anderson, "Infrared study of competitive crotonaldehyde and CO adsorption on Cu/TiO₂", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 21 (2001) 4817.
- 210 C. J. Hirschmugl, G. P. Williams, "Chemical shifts and coupling interaction for the bonding vibrational modes for CO/Cu (111) and (100) surfaces", *Phys. Rev. B* 52 (1995) 14177.
- 211 E. J. Moler, S. A. Kellar, W. R. A. Huff, Z. Hussain, Y. Chen, D. A. Shirley, "Spatial structure determination of ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° and (1.5×1.5)R18° CO or Cu (111) using angle-resolved photoemission extended fine structure", *Phys. Rev. B* 54 (1996) 10862.
- 212 L. Bartels, G. Meyer and K. -H. Rieder, "The evolution of CO adsorption on Cu (111) as studied with bare and CO-functionalized scanning tunneling tips", *Surf. Sci.* 432 (1999) L621.
- 213 R. Raval, S. F. Parker, M. E. Pemble, P. Hollins, J. Pritchard, M. A. Chesters, "FT-RAIRS, EELS and LEED studies of the adsorption of carbon monoxide on Cu (111)", *Surf. Sci.* 203 (1992) 237.
- 214 P. Hollins, J. Pritchard, "Interactions of CO molecules adsorbed on Cu (111)", *Surf. Sci.* 89 (1979) 486.
- 215 K.-M. Schindler, Ph. Hofmann, V. Fritzsche, S. Bao, S. Kulkarni, A. M. Bradshaw, and D. P. Woodruff, *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993) 2054.
- 216 P. Hofmann, K. H. Schindler, S. Bao, V. Fritzsche, A. M. Bradshaw, D. P. Woodruff, *Surf. Sci.* 337 (1995) 169.
- 217 C. J. Zhang, R. J. Baxter, P. Hu, A. Alavi, M. H. Lee, "A density functional theory study of carbon monoxide oxidation on the Cu₃Pt (111) alloy surface: Comparison with the reactions on Pt (111) and Cu (111)", *J. Chem. Phys.* 115 (2001) 5272.
- 218 J. Greeley, A. A. Gokhale, J. Kreuser, J. A. Dumesic, H. Topsoe, N. Y. Topsoe, M. Mavrikakis, "CO vibrational frequencies on methanol synthesis catalyst: a DFT study", *J. Catal.* 213 (2003) 63.
- 219 K. P. Huber, G. Herzberg, en: *Molecular Spectra and Molecular Structure, Constants of Diatomic Molecules*, vol. 4, Van Nostrand-Reinhold, New York, 1979.
-

- 220 S. Andersson, J. B. Pendry, "The structure of c(2x2) CO adsorbed on copper and nickel (001) surfaces", *J. Phys. C* 13 (1980) 3547.
- 221 C. J. Hirschmugl, Y. J. Chabal, F. M. Hoffman, G. P. Williams, *J. Vac. Sci. Technol. A* 12 (1994) 2229.
- 222 W. Kirstein, B. Krüger, F. Thieme, "CO adsorption studies on pure and Ni-covered Cu(111) surfaces", *Surf. Sci.* 176 (1986) 505.
- 223 G. Blyholder, "Molecular orbital view of chemisorbed carbon monoxide", *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 2772.
- 224 T. Sueyoshi, T. Sasaki, Y. Iwasawa, "Catalytic CO oxidation on unreconstructed Cu(110) by reactive as-adsorbed oxygen-atoms below 230 K", *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 1048.
- 225 W. K. Kuhn, R. A. Campbell, D. W. Goodman, "Structural, chemical and electronic properties of copper/tantalum (110)", *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 446.
- 226 P. S. Bagus, F. Illas, "Theoretical analysis of the bonding of oxygen to Cu (100)", *Phys. Rev. B* 42 (1991) 10852.
- 227 L. Triguero, U. Whalgren, P. Boussard, P. Siegbahn, "Calculations of hydrogen chemisorption energies on optimized copper clusters", *Chem. Phys. Lett.* 237 (1995) 550.
- 228 F. Garin, "Mechanism of NO_x decomposition", *Appl. Catal. A* 222 (2001) 183.
- 229 P. Granger, J. J. Lecomte, L. Leclercq, G. Leclercq, "An attempt at modelling the activity of Pt-Rh/Al₂O₃ three-way catalysts in the CO + NO reaction", *Appl. Catal. B* 30 (2001) 369.
- 230 P. Granger, L. Delannoy, J. J. Lecomte, C. Dathy, H. Praliaud, L. Leclercq, G. Leclercq, *J. Catal.* 207 (2002) 202.
- 231 Y. Ohno, P. Sarawut, H. Horino, I. Koval, A. Hiratsuka, T. Matsushima, *Chem. Phys. Lett.* 373 (2003) 161.
- 232 A. Eichler, J. Hafner, "NO reduction by CO on the Pt(100) Surface. A density functional theory study", *J. Catal.* 204 (2001) 118.

-
- 233 K. B. Rider, K. S. Hwang, M. Salmeron, G. A. Somorjai, "High-pressure (1 Torr) Scanning Tunneling Microscopy (STM) study of the coadsorption and exchange of CO and NO on the Rh (111) crystal face", *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 5588.
- 234 G. Comelli, V. R. Dhanak, M. Kiskinova, K. C. Price, R. Rosei, "Oxygen and nitrogen interaction with rhodium single crystal surfaces", *Surf. Sci. Rep.* 32 (1998) 165.
- 235 A. De Sarkar, B. C. Khanra, "Influence of Sulphur on the Shell Composition of Pt-Rh Nanocatalysts: a Theoretical Model", *Chem. Phys. Lett.* 353 (2002) 426.
- 236 Y. Debauge, M. Abon, J. C. Bertolini, J. Massardier, A. Rochefort, *Appl. Surf. Sci.* 90 (1995) 15.
- 237 A. J. Renouprez, J. F. Trillat, G. Bergeret, P. Delichere, J. L. Rousset, J. Massardier, D. Loffreda, D. Simon, F. Delbecq, P. Sautet, *J. Catal.* 198 (2001) 243.
- 238 D. Loffreda, F. Delbecq, D. Simon, P. Sautet, "Breaking the NO Bond on Rh, Pd, and Pd₃Mn Alloy (100) surfaces: a quantum chemical comparison of reaction paths", *J. Chem. Phys.* 115 (2001) 8101.
- 239 A. B. Hungría, A. Iglesias-Juez, A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, J. A. Anderson, J. C. Conesa, J. Soria, *J. Catal.*
- 240 J. Xiaoyuan, L. Liping, C. Yingxu, Z. Xiaoming, *J. Mol. Cat. A* 197 (2003) 193.
- 241 G. Broden, T. N. Rhodin, C. Brukner, R. Benbow, Z. Hurysh, "Synchrotron radiation study of chemisorptive bonding of CO on transition metals", *Surf. Sci.* 59 (1976) 593.
- 242 H. A. C. M. Hendrickx, B. E. Nieuwenhuys, "Surface structure effects in the adsorption and desorption of nitric oxide on rhodium", *Surf. Sci.* 175 (1986) 185.
- 243 T. W. Root, G. B. Fisher, L. D. Schmidt, "Adsorption and reaction of nitric oxide and oxygen on Rh (111)", *Surf. Sci.* 134 (1983) 30.
- 244 T. W. Root, G. B. Fisher, L. D. Schmidt, "Electron energy loss characterization of NO on Rh (111). I. NO coordination and dissociation", *J. Chem. Phys.* 85 (1986), 4679.
- 245 C. T. Kao, G. S. Blackman, M. A. Van Hove, G. A. Somorjai, C. M. Chan, "The surface structure and chemical reactivity of Rh(111)-(2 × 2)-3NO by HREELS and dynamical LEED analysis", 224 (1989) 77.
- 246 H. J. Borg, J. F. C.-J. M. Reijerse, R. A. van Santen, and J. W. Niemantsverdriet "The dissociation kinetics of NO on Rh(111) as studied by temperature programmed static secondary ion mass spectrometry and desorption", *J. Chem. Phys.* 101 (1994) 10052.
-

- 247 H. Permana, K. Y. Simon Ng, C. H. F. Peden, S. J. Schmieg, D. K. Lambert, D. N. Beltonz, “Adsorbed Species and Reaction Rates for NO+CO over Rh (111)”, *J. Catal.* 164 (1996) 194.
- 248 Y. J. Kim, S. Thevuthasan, G. S. Herman, C. H. F. Peden, S. A. Chambers, D. N. Belton, H. Permana, “Chemisorption Geometry of NO on Rh(111) by X-Ray Photoelectron Diffraction”, *Surf. Sci.* 359 (1996) 269.
- 249 S. M. Driver, D. P. Woodruff, “Nitrogen-Induced Pseudo-(100) Reconstruction of the Cu (111) Surface Identified by STM”, *Surf. Sci.* 442 (1999) 1.
- 250 R. L. Toomes, J. Robinson, S. M. Driver, D. P. Woodruff, P. Baumgartel, T. Geissel, R. Lindsay, O. Schaff, A. M. Bradshaw, *J. Phys. Cond. Matt.* 2 (2000) 3981.
- 251 P. Dumas, M. Suhren, Y. J. Chabal, C. J. Hirschmugl, G. P. Williams, “Adsorption and reactivity of NO on Cu (111): a synchrotron infrared reflection absorption spectroscopic study”, *Surf. Sci.* 371 (1997) 200.
- 252 A. Bogicevic, K. C. Hass, “NO pairing and transformation to N₂O on Cu (111) and Pt (111) from first principles”, *Surf. Sci.* 506 (2002) L237
- 253 S. Hengrasmee, K. A. Mitchell, P. R. Watson, S. J. White, *Can. J. Phys.* 58 (1980) 200.
- 254 S. A. Lindgren, *Phys. Rev. B* 29 (1984) 576.
- 255 A. V. Ruban, H. L. Skriver, J. K. Norskov, “Surface segregation energies in transition-metal alloys” *Phys. Rev. B* 59 (1999) 15990.
- 256 E. Lundgren, X. Torrelles, J. Alvarez, S. Ferrer, H. Over, A. Beutler, J. N. Andersen, “Surface x-ray-diffraction study of the Rh (111) + (2 x 2)-3CO structure”, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 5876.
- 257 K.-M. Schindler, Ph. Hofmann, V. Fritzsche, S. Bao, S. Kulkarni, A. M. Bradshaw, and D. P. Woodruff, *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993) 2054.
- 258 D. Loffreda, D. Simon, P. Sautet, “Vibrational frequency and chemisorption site: a DFT-periodic study of NO on Pd and Rh (111) surfaces”, *Chem. Phys. Lett.* 291 (1998) 15.