

Caracterización geométrica y del enlace químico de sistemas

$\text{Pd}_x\text{Cu}_x/\text{TiO}_2/\text{NaNO}_3$, $\text{Pd}_x\text{In}_x/\text{TiO}_2/\text{NaNO}_3$ y $\text{Pd}_x\text{Cu}_x/\text{TiO}_2/\text{NaNO}_3/\text{H}_2$ con $x=1-4$.

Daniel E. Trujillo-González¹ y Emilbus A. Uribe²

¹danieleduardotrujillogonzalez@gmail.com. Semillero FQUSTA. Universidad Santo Tomás, Bogotá, Colombia.

²emilbusuribe@usantotomas.edu.co. Departamento de Ciencias Básicas. Universidad Santo Tomás, Bogotá, Colombia

Resumen

Caracterizamos las geometrías de los sistemas $\text{Pd}_x\text{Cu}_x/\text{TiO}_2/\text{NaNO}_3$, $\text{Pd}_x\text{In}_x/\text{TiO}_2/\text{NaNO}_3$ y $\text{Pd}_x\text{Cu}_x/\text{TiO}_2/\text{NaNO}_3/\text{H}_2$ con $x=1-4$ y sus interacciones químicas con el fin de avanzar en la comprensión del mecanismo de reducción de nitratos a nitritos por medio de catalizadores bimetalicos del tipo $\text{Pd}_x\text{-Cu}_x$ y $\text{Pd}_x\text{-In}_x$. Para esto utilizamos el nivel de teoría BPW91/ LANL2DZ implementados en el programa Gaussian09 y la Teoría de Átomos en Moléculas (AIM). Como resultados encontramos: a) la adición del H_2 al sistema $\text{Pd}_x\text{-Cu}_x/\text{TiO}_2/\text{NaNO}_3$ produce la ruptura del NO_3 y la formación de NO_2 y H_2O , b) La interacción entre el TiO_2 y los sistemas $\text{Pd}_x\text{-Cu}_x$ y $\text{Pd}_x\text{-In}_x$ no es selectiva, puede ser tetracoordinada, puente o lineal, y c) las interacciones metal-metal (excepto la Ti-In), Na-H, Na-O y Cu-H son del tipo Capa Cerrada con valores de $\nabla^2\rho(r)>0$, mientras que las interacciones N-O, Ti-In, H-H y O-H son del tipo Capa Compartida con valores de $\nabla^2\rho(r)<0$.

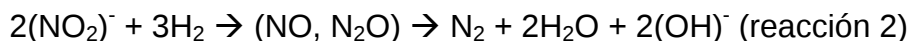
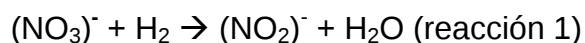
Palabras clave: DFT, Reducción catalítica de nitratos, AIM y catalizadores.

1. INTRODUCCIÓN

Las actividades industriales y agrícolas contribuyen a la contaminación del recurso hídrico^[1,2], aportando iones^[3] nitrato (NO_3^-) y nitrito (NO_2^-) los cuales, y en altas concentraciones, representan un riesgo para los ecosistemas y para la salud de las personas^[2]. Para disminuir la presencia de estos iones se utilizan técnicas como la ósmosis inversa y electrodiálisis, el tratamiento biológico, el intercambio iónico^[4] y la reducción catalítica mono y bimetalica, siendo esta última la que presenta mayores ventajas económicas y ambientales^[2].

Los catalizadores bimetalicos están formados por un metal noble que puede ser Pd, Pt o Ru, y un metal promotor como por ejemplo el Cu, el Sn y/o el In. Estudios experimentales muestran que el porcentaje de reducción del (NO_3^-) a N_2 es superior al 95%^[5] cuando se utilizan catalizadores bimetalicos soportados sobre óxido de aluminio. Los metales noble y promotor que constituyen estos catalizadores son (Pd, Pt o Ru) y (Cu, Si o In), respectivamente.

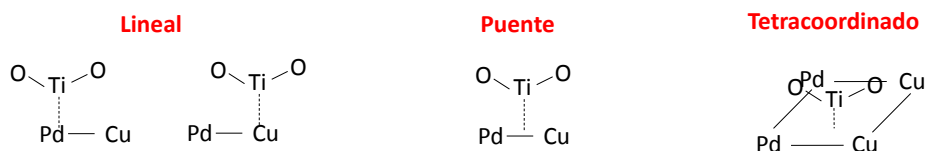
Adicionalmente, se conoce que el paladio (Pd) muestra mayor eficiencia y selectividad para la reducción de nitratos a nitrógeno molecular cuando es combinado con un metal promotor como el cobre^[6] e indio^[7] y cuando interactúa con el TiO₂. Es aquí donde enfocamos nuestro estudio ya que se desconocen aspectos relacionados con el cómo sucede la reacción química de reducción del (NO₃)⁻ a N₂. Para analizar el tipo de interacción que ocurre entre los catalizadores bimetálicos Pd-Cu y Pd-In con el TiO₂ y con los nitratos hicimos una caracterización geométrica de los sistemas Pd_x-Cu_x/TiO₂/NaNO₃, Pd_x-In_x/TiO₂/NaNO₃ (con x=1-4). Adicionalmente, estudiamos cómo es la interacción entre el sistema de mayor tamaño (Pd₄-Cu₄/TiO₂/NaNO₃/H₂) y el H₂ y si los intermediarios de la reacción son el (NO₂)⁻ y el H₂O dado que Kim y colaboradores^[5b] sugieren que estas dos sustancias son los productos de la reacción 1, y los reactivos de la reacción 2 que explican la reducción de nitratos a N₂.



También, hicimos una clasificación de las interacciones Na-O, Na-H, N-O, Cu-O, Ti-O, O-H, Pd-Pd, Cu-Cu, In-In, Pd-In, Ti-Pd y Pd-Cu presentes en cada una de las geometrías de mínima energía optimizadas utilizando la teoría de Átomos en Moléculas^[8].

2. METODOLOGÍA

Se estudiaron las superficies de energía potencial (PESs) de los sistemas Pd_x-Cu_x variando el número de centros metálicos de 1 a 4. Para cada uno de los puntos estacionarios localizados se hizo el análisis armónico correspondiente para determinar si eran mínimos o estados de transición. Posteriormente, se estudió la interacción entre cada uno de los mínimos localizados y el TiO₂ teniendo en cuenta que esta puede ser de tipo puente, tetracoordinada y lineal^[9] (ver esquema 1).



Esquema 1: Tipos de interacción entre el TiO₂ y Pd-Cu

Una vez contemplada cada una de las diferentes formas en que se puede unir el TiO₂ a los metales, se estudiaron las interacciones entre los sistemas Pd_x-Cu_x/TiO₂ (con x=1-4) y el NaNO₃, considerando que el nitrato de sodio también se puede unir de forma lineal, puente o tetracoordinado. Este mismo procedimiento se hizo para los sistemas Pd-In. Finalmente, y solo para el sistema Pd₄-Cu₄/TiO₂/NaNO₃ estudiamos su interacción con el H₂. Todos los cálculos fueron

hechos con el funcional de correlación-intercambio UBPW91 y la base LANL2DZ, implementados en Gaussian 09^[10].

Los valores de longitudes de enlace metal-metal y metal-oxígeno presentes en cada uno de los sistemas aquí optimizados y de mínima energía fueron comparados con los disponibles en la literatura, así: **A)** Zakharova, Churakov, & Kuznetsov en 2013^[21] reportan valores de longitud de enlace Pd-Pd entre 2.72Å y 2.86Å, y Pd-In entre 2.79Å y 2.91Å utilizando FP-LAPW (full-potential linearized augmented plane wave method) y el programa ELK code. También, Kalita en 2016^[22] reporta, entre otras cosas, valores de longitudes de enlace Pd-Pd obtenidos con la base LANL2DZ y con el funcional B3LYP entre 2.58Å y 2.80Å, y con el funcional M06-L entre 2.69Å y 2.77Å. Estos cálculos fueron realizados con Gaussian09. **B)** González, Loffreda, Sautet y Illas en 2007^[9] reportan valores de longitud de enlace Cu-O entre 1.92Å y 2.07Å en sus estudios hechos con el funcional PW91 y el software VASP. **C)** Rosen y Warschkow^[24] al igual que Walsh y Woodley^[23] mencionan en sus artículos valores relacionados con las longitudes de enlace In-O los cuales pueden variar entre 1.84Å y 2.21Å. **D)** Efremenko y Sheintuch^[18], así como Florez, Mondrago y Fuentealba^[19] quienes hicieron cálculos con el funcional B3LYP en el programa Gaussian encontraron que la longitud de enlace Pd-Cu es de aproximadamente 2.390Å.

La caracterización de las interacciones presentes en cada una de los sistemas de mínima energía fue estudiada. Para ello obtuvimos las superficies de densidad electrónica, $\rho(r)$, con la función de onda UBPW91/LANL2DZ y el programa AIMAll^[11]. Con base en el signo del Laplaciano de la densidad electrónica ($\nabla^2\rho(r)$) clasificamos las interacciones presentes como de capa compartida (interacciones covalentes) o de capa cerrada (interacciones no covalentes), y con los valores de $H(r)$ y $|V(r)|/G(r)$ sub-clasificamos los enlaces en tres categorías: capa cerrada intermedia, capa cerrada pura y capa compartida pura, así: Capa Cerrada Pura ($H(r)>0$ y $0<|V(r)|/G(r)<1$), Capa Cerrada Intermedia ($H(r)<0$ y $1<|V(r)|/G(r)<2$) y Capa Compartida Pura ($H(r)<0$ y $|V(r)|/G(r)>2$)^[12,13,14,15,16].

3. RESULTADOS

En la Figura 1 se muestra la geometría de mínima energía del Nitrato de Sodio, NaNO_3 , que corresponde a una molécula plana^[17] de multiplicidad 1 y longitudes de enlace oxígeno-nitrógeno de 1.276Å y 1.356Å^[17] y una longitud de enlace Na-O de 2.270Å.

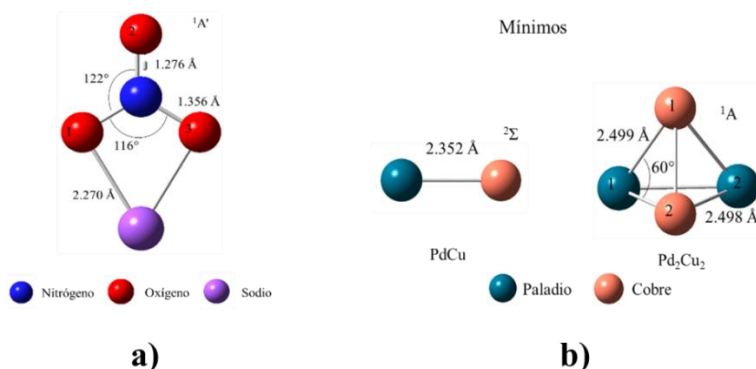
3.1 Pd_xCu_x

Cúmulos

Localizamos un mínimo sobre la PESs PdCu de multiplicidad 2 y longitud de enlace 2.352Å (Figura 1b) y un mínimo sobre PESs Pd_2Cu_2 de multiplicidad 1 y geometría tetraédrica^[18] con longitudes de enlace Pd-Cu de 2.5Å, Cu-Cu de 2.488Å y Pd-Pd de 2.725Å (Figura 1b). Es importante mencionar

que los datos teóricos aquí obtenidos están en buen acuerdo con los citados en la literatura para las longitudes de enlace Pd-Pd que son de 2.72Å y 2.86 Å^[21] y Pd-Cu de 2.390Å^[18,19].

Figura 1. Geometrías optimizadas para A) NaNO₃ y B) PdCu y Pd₂Cu₂ utilizando el funcional UBPW91 y la base LANL2DZ implementados en Gaussian09.



Sobre las PESs Pd_xCu_x con x=3, localizamos 3 mínimos (B-Pd₃Cu₃, D-Pd₃Cu₃ y E-Pd₃Cu₃) y 2 estados de transición (A-Pd₃Cu₃ y C-Pd₃Cu₃), todos con valor de multiplicidad 2 (Figura 2). Los mínimos menos estables (B-Pd₃Cu₃ y E-Pd₃Cu₃) difieren en 13.8 kJ/mol y 4.7 kJ/mol del más estable (D-Pd₃Cu₃) (Figura 2). Ninguno de estos sistemas tiene una geometría plana y las longitudes de enlace Pd-Pd tienen valores entre 2.67Å y 2.82Å, mientras que las Cu-Cu tienen valores entre 2.42Å y 2.59Å y las Pd-Cu entre 2.47Å y 2.64Å.

Con x=4, se localizaron 5 mínimos (A-Pd₄Cu₄, B-Pd₄Cu₄, C-Pd₄Cu₄, D-Pd₄Cu₄ y G-Pd₄Cu₄), todos de multiplicidad de 1 (Figura 3). Los mínimos menos estables (A-Pd₄Cu₄, B-Pd₄Cu₄, D-Pd₄Cu₄ y G-Pd₄Cu₄) difieren en 6.1 kJ/mol, 34.4 kJ/mol, 10.2 kJ/mol y 16.6 kJ/mol, respectivamente del mínimo más estable (C-Pd₄Cu₄). Los valores de las longitudes de enlace Pd-Pd están en buen acuerdo con los valores experimentales reportados por Zakharova, Efremenko y Florez con sus respectivos colaboradores.

Figura 2. Geometrías de los puntos estacionarios localizados sobre las PESs Pd_xCu_x con x= 3.

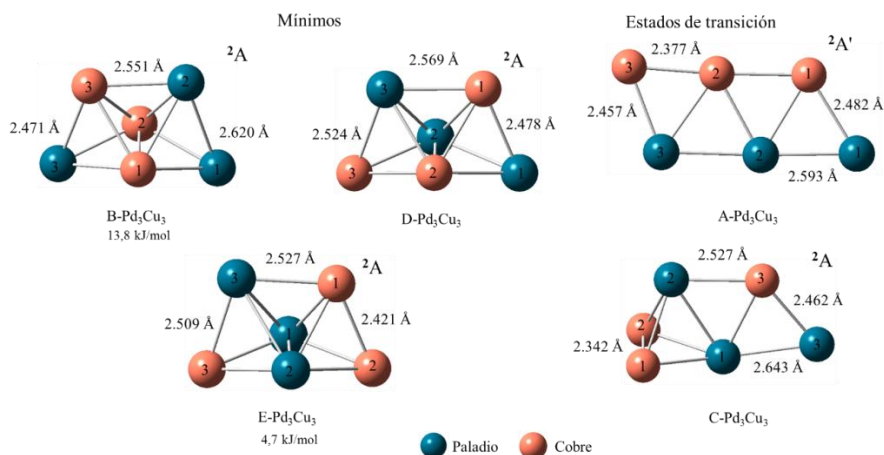
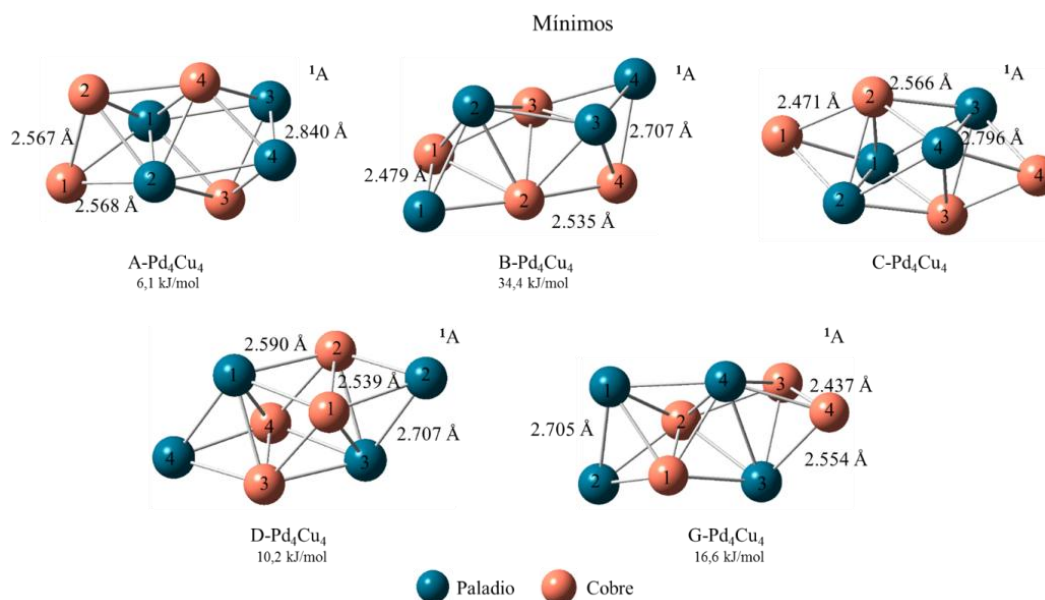


Figura 3. Geometrías de los puntos estacionarios localizados sobre las PESs Pd_xCu_x con $x=4$ utilizando el funcional UBPW91 y la base LANL2DZ implementados en Gaussian09.



Sistemas $\text{Pd}_x\text{Cu}_x/\text{TiO}_2$

Cuando $x=1$, se localizaron 3 mínimos (A- PdCuTiO_2 , B- PdCuTiO_2 y C- PdCuTiO_2) y 1 estados de transición (D- PdCuTiO_2) (Figura 4a). El mínimo A es más estable que el mínimo B por 32.0 kJ/mol y que C, por 32.7 kJ/mol. Todos los mínimos tienen una multiplicidad de 2, las longitudes de enlace Pd-Cu están entre 2.46Å y 2.52Å, mientras que las Ti-O están entre 1.65Å y 1.79Å.

Para el caso de $x=2$, se tuvo en cuenta que el TiO_2 se puede coordinar de forma lineal, puente y tetracoordinada^[9] sobre el Pd_2Cu_2 . Como resultado se localizaron 4 mínimos (B- $\text{Pd}_2\text{Cu}_2\text{TiO}_2$, D- $\text{Pd}_2\text{Cu}_2\text{TiO}_2$, I- $\text{Pd}_2\text{Cu}_2\text{TiO}_2$, J- $\text{Pd}_2\text{Cu}_2\text{TiO}_2$) y un estado de transición (H- $\text{Pd}_2\text{Cu}_2\text{TiO}_2$) (Figura 4b). El mínimo D es el de menor energía. Los mínimos B, I y J difieren en 54.4 kJ/mol, 27.2 kJ/mol y 79.6 kJ/mol del mínimo D, respectivamente. Los mínimos obtenidos tienen una multiplicidad de 1, con longitudes de enlace Pd-Pd de 2.64Å y 2.7Å²², Cu-Cu 2.47Å y 2.52Å, Pd-Cu 2.47Å y 2.76Å, Ti-O 1.66Å y 1.78Å.

Cuando x toma un valor de 3, también se tuvieron en cuenta los diferentes tipos de coordinaciones que puede tener el TiO_2 y se localizaron 5 mínimos (A- $\text{Pd}_3\text{Cu}_3\text{TiO}_2$, B- $\text{Pd}_3\text{Cu}_3\text{TiO}_2$, C- $\text{Pd}_3\text{Cu}_3\text{TiO}_2$, D- $\text{Pd}_3\text{Cu}_3\text{TiO}_2$ y G- $\text{Pd}_3\text{Cu}_3\text{TiO}_2$) y 1 estado de transición (H- $\text{Pd}_3\text{Cu}_3\text{TiO}_2$). Los mínimos A, B, C y G difieren del mínimo D (más estable) en 26.5 kJ/mol, 29.2 kJ/mol, 18.2 kJ/mol y 47.4 kJ/mol, todos estos sistemas tienen una multiplicidad de 2 (Figura 5a).

Figura 4. Geometrías del A) PdCuTiO_2 y del B) $\text{Pd}_2\text{Cu}_2\text{TiO}_2$ utilizando el funcional UBPW91 y la base LANL2DZ implementados en Gaussian09.

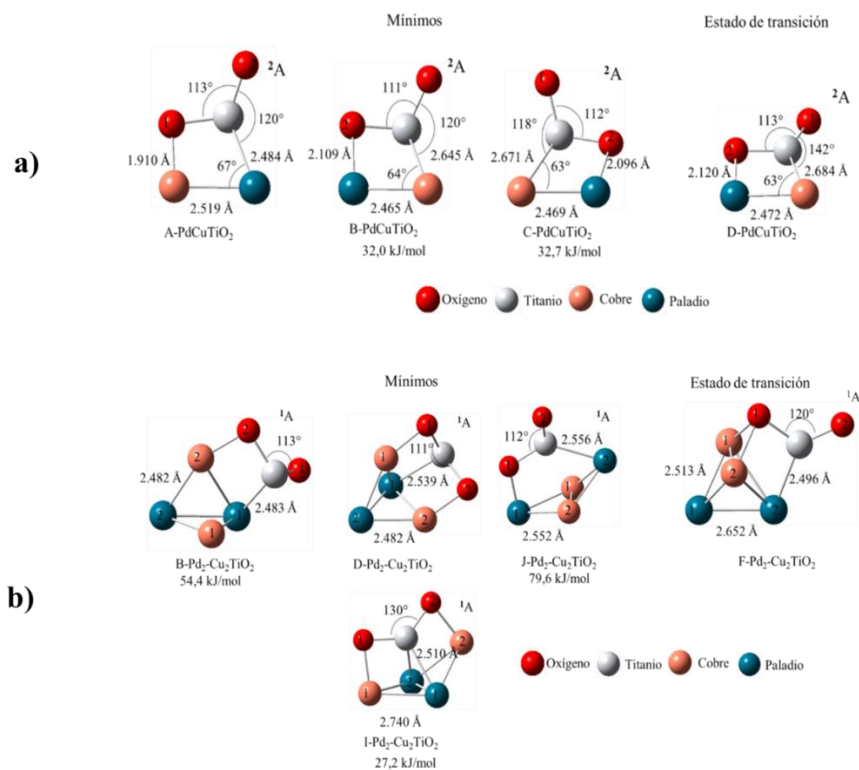
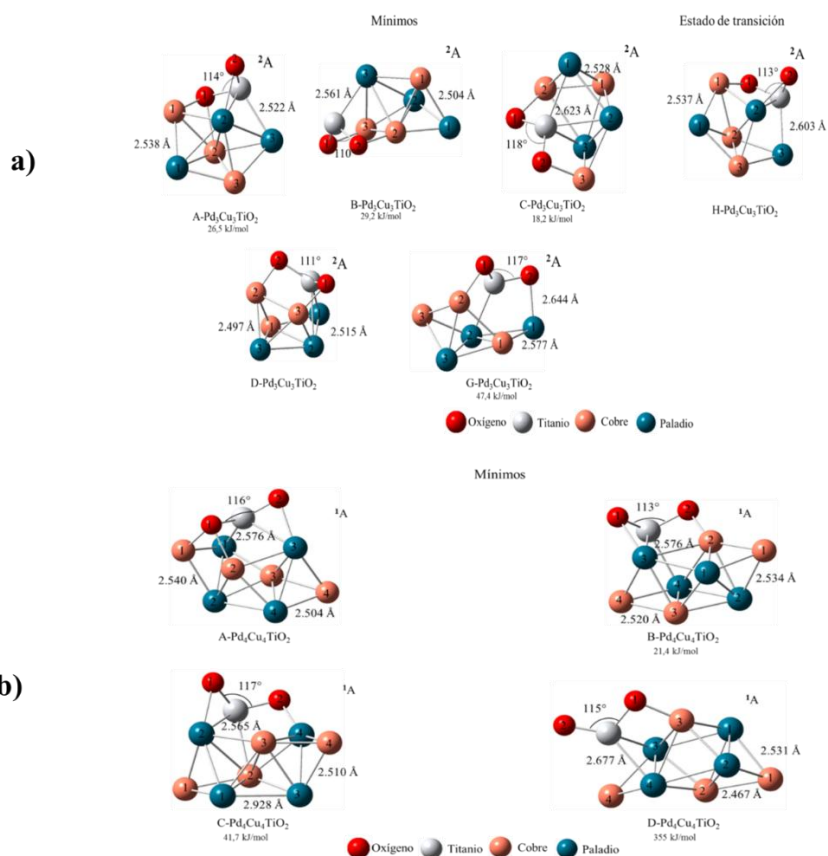


Figura 5: Geometrías del A) $\text{Pd}_3\text{Cu}_3\text{TiO}_2$ y del B) $\text{Pd}_4\text{Cu}_4\text{TiO}_2$ utilizando el funcional UBPW91 y la base LANL2DZ implementados en Gaussian09.



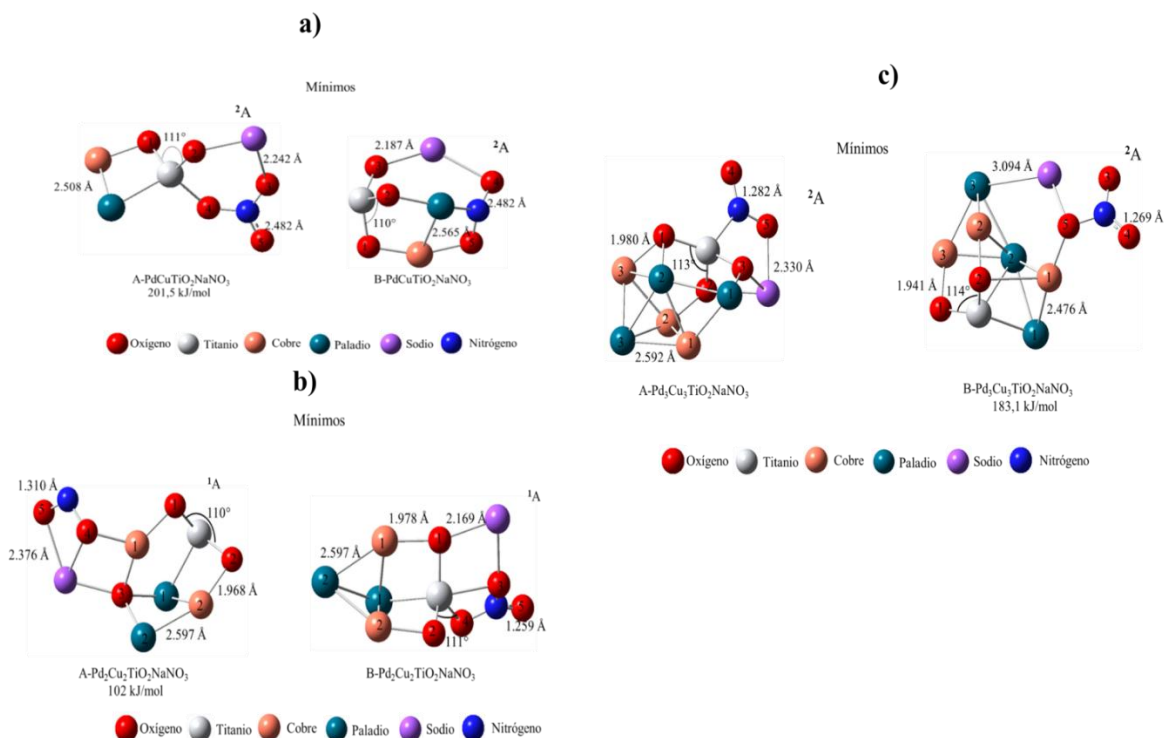
Con un valor de $x=4$, se localizaron 4 mínimos (A-Pd₄Cu₄TiO₂, B-Pd₄Cu₄TiO₂, C-Pd₄Cu₄TiO₂, D-Pd₄Cu₄TiO₂). Los mínimos B, C, D, difieren del mínimo más estable (A) en 21.4 kJ/mol, 41.7 kJ/mol y 35.5 kJ/mol, respectivamente (Figura 5b). Todos los mínimos optimizados tienen una multiplicidad de 1, longitudes de enlace Pd-Cu están entre 2.50Å y 2.78Å, las longitudes Pd-Pd están entre 2.72Å y 2.92Å^[22], las longitudes Cu-Cu están entre 2.45Å y 2.52Å y las longitudes Ti-O están entre 1.66Å y 1.81Å. El ángulo formado por los oxígenos y el titanio están entre 113 y 117°.

Sistemas Pd_xCu_x/TiO₂/NaNO₃

Cuando x es igual a 1, se encontraron 2 mínimos A-PdCu/TiO₂/NaNO₃ y B-PdCu/TiO₂/NaNO₃, de multiplicidad 2 (Figura 6a). El mínimo A, es menos estable por 201.5 kJ/mol respecto al mínimo B. Las longitudes de enlace Pd-Cu están entre 2.50Å y 2.57Å, las Pd-Ti son de 2.51Å, las longitudes Ti-O están entre 1.70Å y 2Å, las Na-O están entre 2.15Å y 2.45Å, las longitudes N-O están entre 1.27Å y 1.41Å, las Cu-O están entre 1.84Å y 1.95Å^[9], el ángulo formado por el O1-Ti-O2 es de 110°.

Cuando $x=2$ se localizaron 2 mínimos A-Pd₂Cu₂/TiO₂/NaNO₃ y B-Pd₂Cu₂/TiO₂/NaNO₃, los cuales tienen una multiplicidad de 1(Figura 6b). La diferencia energética entre A y B (más estable) es de 102 kJ/mol.

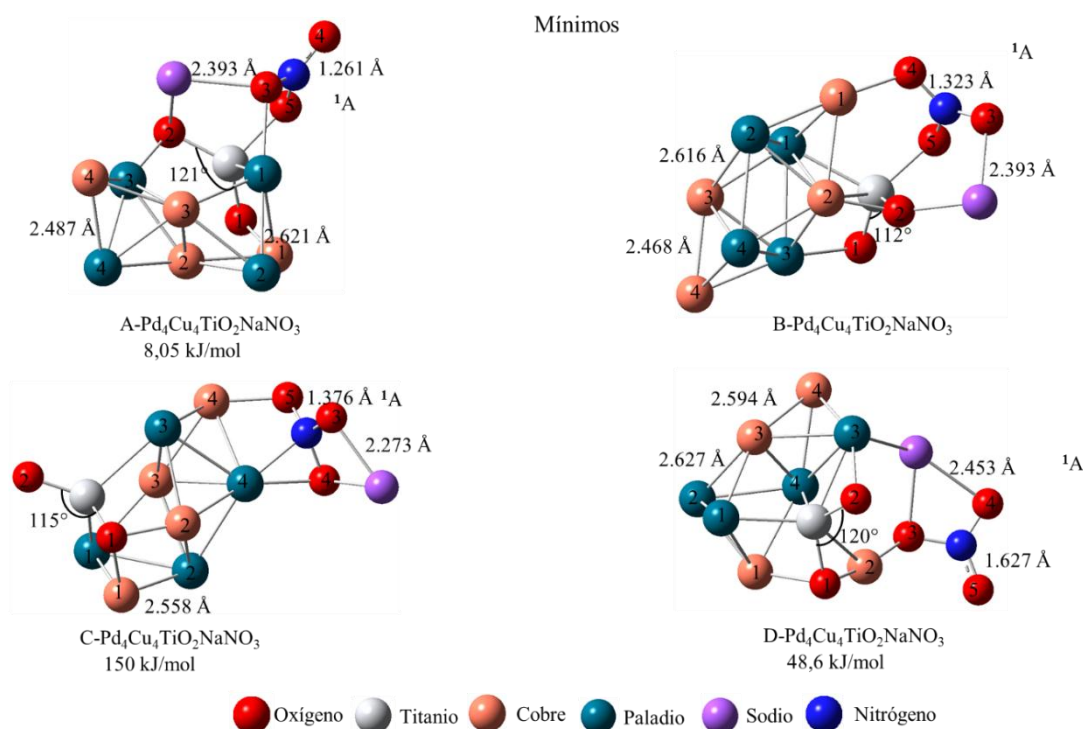
Figura 6. Geometrías de los sistemas A) PdCu/TiO₂/NaNO₃, B) Pd₂Cu₂/TiO₂/NaNO₃, y C) Pd₃Cu₃/TiO₂/NaNO₃ optimizados utilizando el funcional UBPW91 y la base LANL2DZ implementados en Gaussian09.



Cuando $x=3$, se localizaron dos mínimos, A-Pd₃Cu₃/TiO₂/NaNO₃ (más estable) y B-Pd₃Cu₃/TiO₂/NaNO₃, con multiplicidad de 2 (Figura 6c). La diferencia de energía entre los dos es de 183.1 kJ/mol. Las longitudes de enlace Pd-Pd están entre 2.67Å y 2.78Å^[22], las Cu-Cu están entre 2.49Å y 2.53Å, las Pd-Cu están entre 2.47Å y 2.63Å, las Pd-Ti están entre 2.49Å y 2.77Å, las N-O entre 1.26Å y 1.40Å, las Ti-O entre 1.74Å y 1.84Å, las Na-O entre 2.33Å y 2.41Å, las Pd-O entre 2.01Å y 2.2Å, y las Cu-O entre 1.92Å y 2.74Å^[9]. El ángulo formado entre el O1-Ti-O2 es de aproximadamente 114°.

Cuando x es igual a 4, se localizaron 4 mínimos (A-Pd₄Cu₄/TiO₂/NaNO₃, B-Pd₄Cu₄/TiO₂/NaNO₃, C-Pd₄Cu₄/TiO₂/NaNO₃ y D-Pd₄Cu₄/TiO₂/NaNO₃) (Figura 7), siendo el mínimo B el más estable. La diferencia de energía entre el mínimo B y los mínimos A, C, y D, es de 8.05 kJ/mol, 150 kJ/mol y 48.6 kJ/mol, respectivamente.

Figura 7. Geometrías del Pd₄Cu₄/TiO₂/NaNO₃ utilizando el funcional UBPW91 y la base LANL2DZ implementados en Gaussian09.

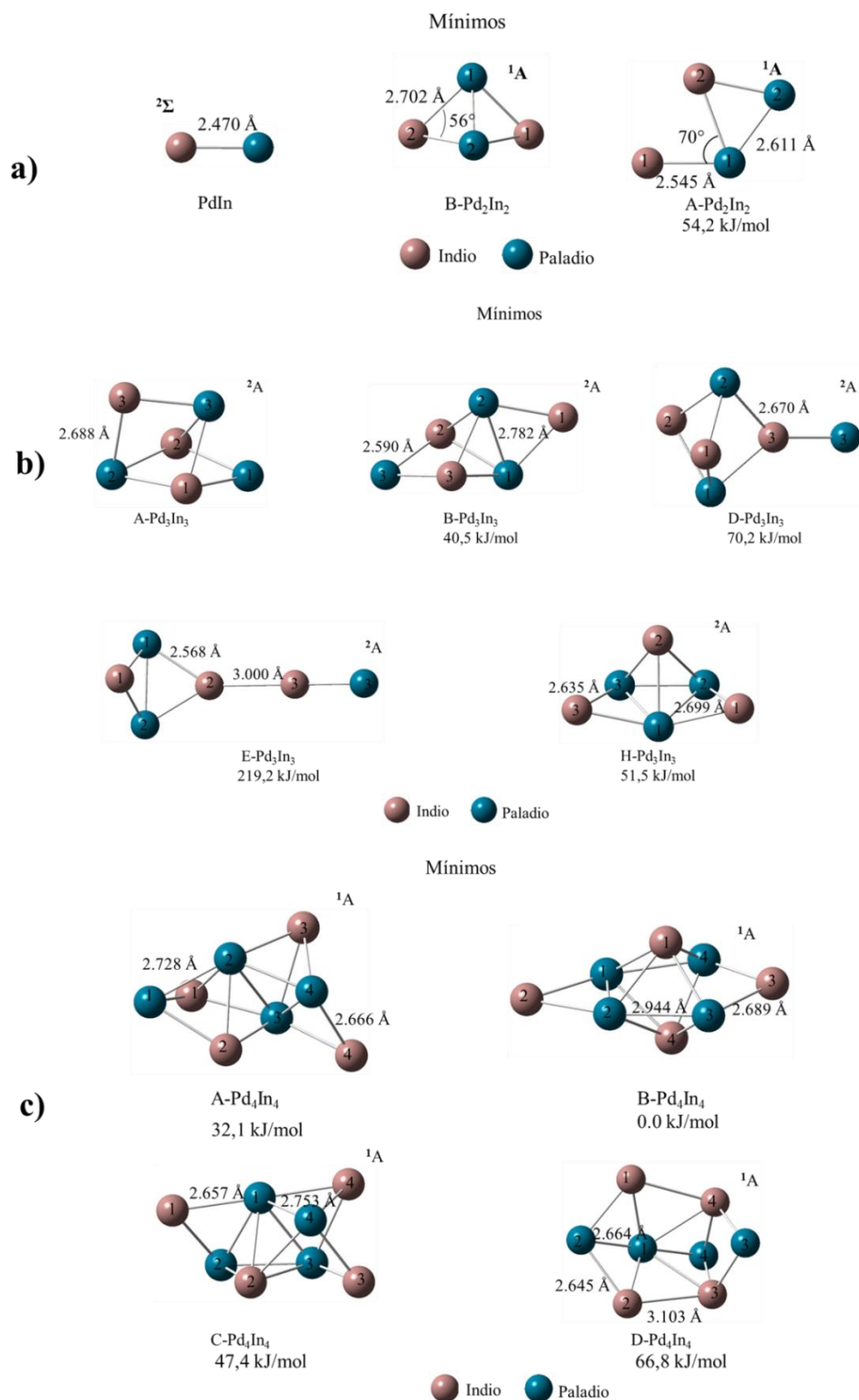


3.2 Pd_xIn_x

Cúmulos

Cuando $x=1$, se encontró un mínimo lineal de multiplicidad 2 y longitud de enlace 2.470 Å (Figura 8a). Mientras que, cuando x es igual a 2, se localizaron 2 mínimos de multiplicidad 1 y geometrías plana y tetraédrica. La diferencia de energía entre ellos es de 54.2 kJ/mol (Figura 8a). Los valores de las longitudes de enlace Pd-Pd varía entre 2.53Å y 2.62Å y las Pd-In entre 2.53Å y 2.78Å.

Figura 8: Geometrías optimizadas para A) PdIn y Pd₂In₂, B) Pd₃In₃ y C) Pd₄In₄ utilizando el funcional UBPW91 y la base LANL2DZ implementados en Gaussian09.



Cuando x toma un valor de tres, se encontraron 5 mínimos, de multiplicidad 2. La diferencia de energía entre el mínimo A-Pd₃In₃ (más estable) y los mínimos B-Pd₃In₃, D-Pd₃In₃, E-Pd₃In₃ y H-Pd₃In₃ son de 40.5 kJ/mol, 70.2 kJ/mol, 219.2 kJ/mol y 51.5 kJ/mol, respectivamente (Figura 8b). Las

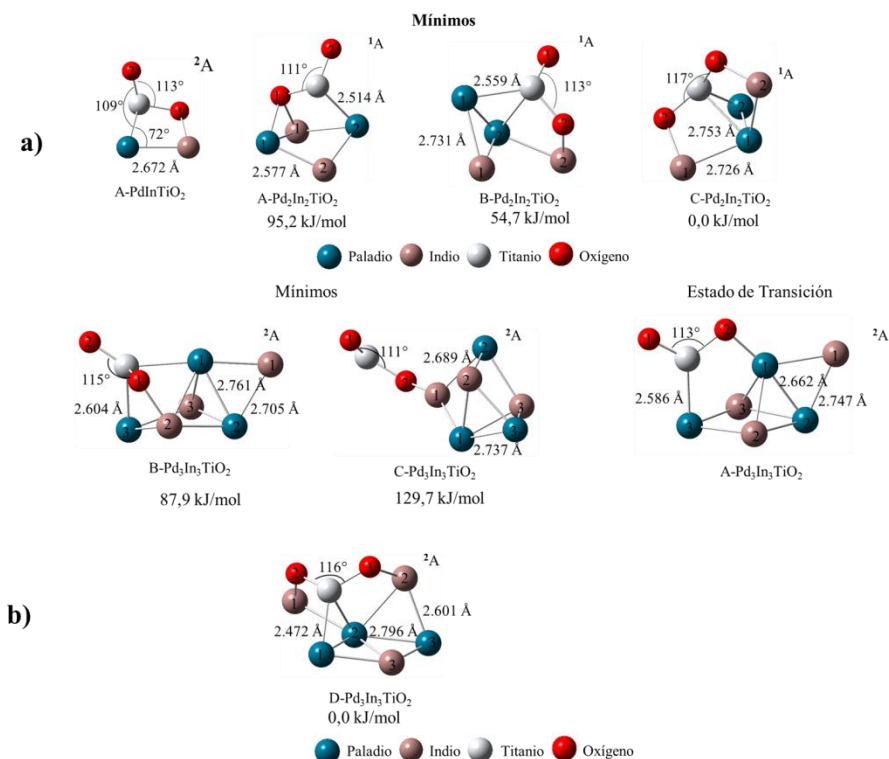
longitudes de enlace Pd-Pd están entre 2.69Å y 2.90Å, las longitudes Pd-In están entre 2.42Å y 2.78Å^[20].

Cuando x=4, se encontraron cuatro mínimos (A-Pd₄In₄, B-Pd₄In₄, C-Pd₄In₄ y D-Pd₄In₄) (Figura 8c). El mínimo B es el de menor energía y los mínimos A, C y D difieren en energía de 32.1kJ/mol, 47.4kJ/mol y 66.8 kJ/mol respectivamente, del mínimo B. Las longitudes de enlace Pd-Pd oscilan entre 2.66 Å a 2.95 Å^[21] y las Pd-In están entre 2.60 Å y 3.01 Å.

Sistemas Pd_xIn_x/TiO₂

Cuando x toma valor de uno, se encontró un mínimo de multiplicidad 2 (Figura 9a) y con longitudes de enlace Pd-In de 2.67Å, Pd-Ti 2.50Å y Ti-O 1.79Å. Cuando x=2, se encontraron 3 mínimos de multiplicidad 1 (Figura 9a). Los mínimos A-Pd₂In₂TiO₂, B-Pd₂In₂TiO₂ tienen una diferencia de energía de 95.2 kJ/mol y 54.7 kJ/mol, respectivamente, del mínimo C-Pd₂In₂TiO₂. Las longitudes de enlace Pd-In están entre 2.57Å y 2.85Å, los enlaces Pd-Ti están entre 2.37Å y 2.54Å, mientras que, los enlaces Ti-O oscilan entre 1.65Å y 1.82Å. El ángulo formado por los oxígenos y el titanio tiene valores entre 111 y 117°.

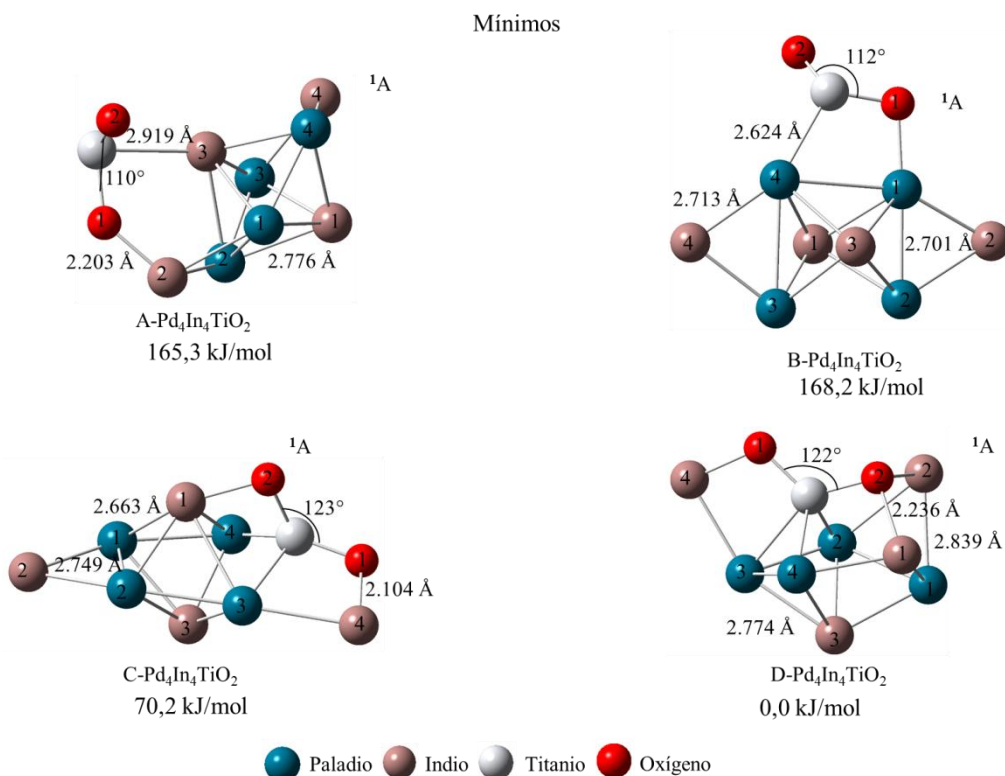
Figura 9: Geometrías del A) PdInTiO₂ y Pd₂In₂TiO₂ y del B) Pd₃In₃TiO₂.



Con x=3 se localizaron 3 mínimos y 1 estado de transición (A-Pd₃In₃TiO₂), todos de multiplicidad 2 (Figura 9b). Los mínimos B-Pd₃In₃TiO₂, C-Pd₃In₃TiO₂ son energéticamente menos estables que el sistema D-Pd₃In₃TiO₂ en 87.9 kJ/mol y 129.7 kJ/mol, respectivamente.

Con un valor de 4, se localizaron 4 mínimos (Figura 10) de multiplicidad 1, con longitudes de enlace Pd-In entre 2.62 y 2.89 Å, Pd-Pd entre 2.70^[22] y 3.20 Å, Pd-Ti entre 2.52 y 2.92 Å y Ti-O 1.65 y 1.84 Å. D-Pd₄In₄TiO₂, es el sistema más estable y los mínimos A-Pd₄In₄TiO₂ y B-Pd₄In₄TiO₂ y C-Pd₄In₄TiO₂ son 165.3 kJ/mol, 168.2 kJ/mol y 70.2 kJ/mol, respectivamente, mas energéticos que D-Pd₄In₄TiO₂.

Figura 10. Geometrías del Pd₄In₄TiO₂ utilizando el funcional UBPW91 y la base LANL2DZ implementados en Gaussian09.

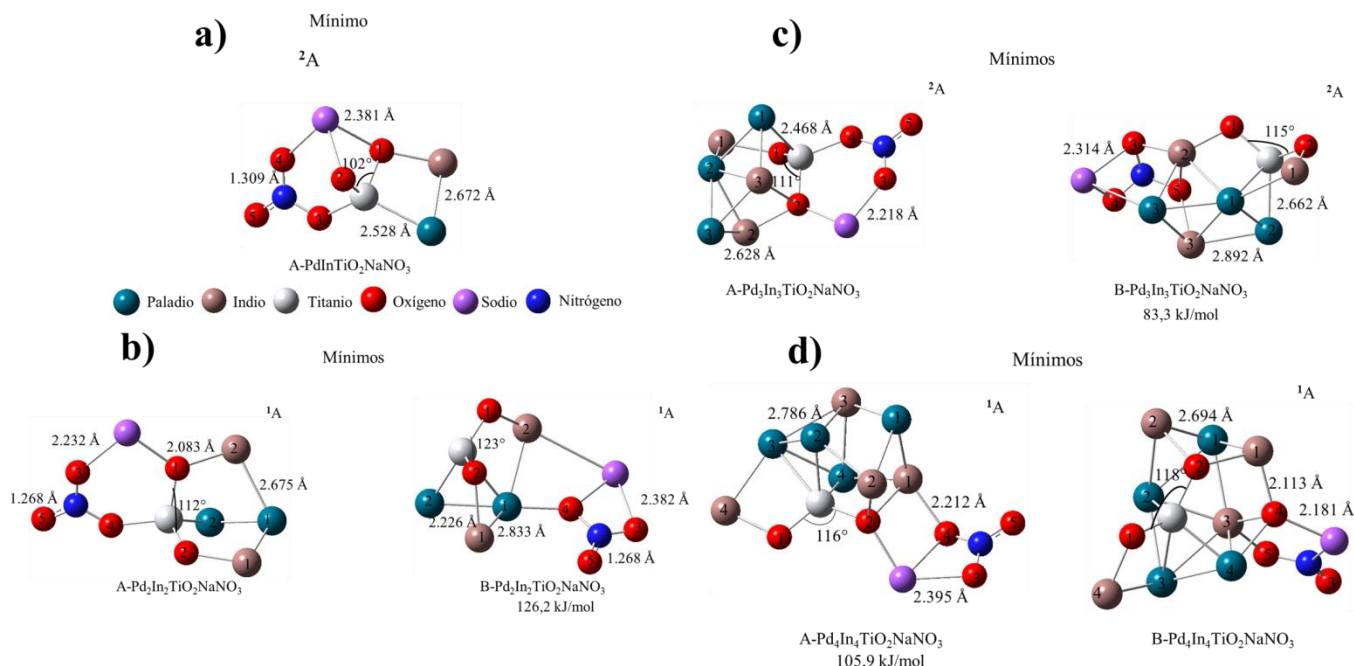


Sistemas Pd_xIn_x/TiO₂/NaNO₃

Cuando x es igual a 1, se encontró un mínimo A-PdIn/TiO₂/NaNO₃ de multiplicidad 2 (Figura 11a) y con x=2 se localizaron 2 mínimos A-Pd₂In₂/TiO₂/NaNO₃ y B-Pd₂In₂/TiO₂/NaNO₃ de multiplicidad de 1 (Figura 11b). La diferencia energética entre A (más estable) y B es de 126.2 kJ/mol.

Cuando x=3, se localizaron dos mínimos, A-Pd₃In₃TiO₂NaNO₃ (más estable) y B-Pd₃In₃TiO₂NaNO₃, con multiplicidad de 2 (Figura 11c) con una diferencia energética de 83.3 kJ/mol, mientras que con x=4 se localizaron 2 mínimos de multiplicidad 1. El mínimo A-Pd₄In₄TiO₂NaNO₃ es menos estable por una diferencia de 105.9 kJ/mol respecto al mínimo B-Pd₄In₄TiO₂NaNO₃ (Figura 11d).

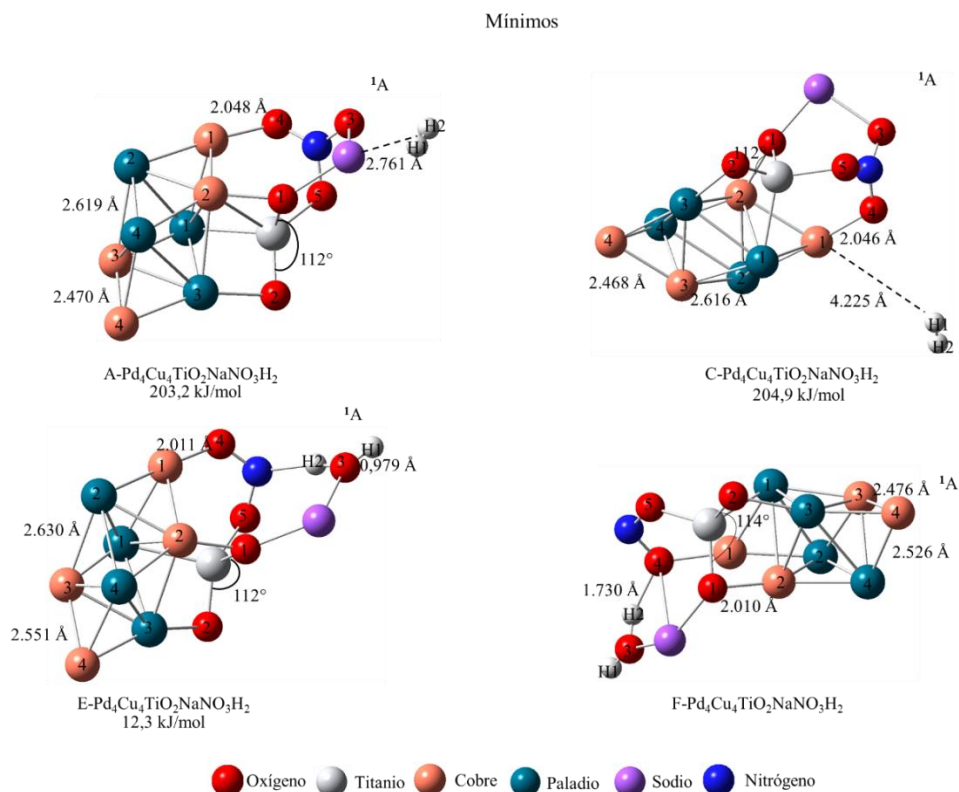
Figura 11. Geometrías del A) $\text{PdInTiO}_2\text{NaNO}_3$, B) $\text{Pd}_2\text{In}_2\text{TiO}_2\text{NaNO}_3$, C) $\text{Pd}_3\text{In}_3\text{TiO}_2\text{NaNO}_3$, y D) $\text{Pd}_4\text{In}_4\text{TiO}_2\text{NaNO}_3$ utilizando el funcional UBPW91 y la base LANL2DZ implementados en Gaussian09.



3.3. Sistemas $\text{Pd}_4\text{Cu}_4/\text{TiO}_2/\text{NaNO}_3/\text{H}_2$

El sistema más estable $\text{Pd}_4\text{Cu}_4\text{TiO}_2\text{NaNO}_3$ es aquel donde uno de los oxígenos del nitrato interactúa con uno de los átomos de Cu mientras que el Na interactúa con un átomo de O del TiO_2 ^[25]. Al agregar Al agregar H_2 localizamos cuatro mínimos de multiplicidad 1 (Figura 12). El mínimo F- $\text{Pd}_4\text{Cu}_4/\text{TiO}_2/\text{NaNO}_3/\text{H}_2$, es el más estable y la diferencia de energía con los mínimos A- $\text{Pd}_4\text{Cu}_4/\text{TiO}_2/\text{NaNO}_3/\text{H}_2$, C- $\text{Pd}_4\text{Cu}_4/\text{TiO}_2/\text{NaNO}_3/\text{H}_2$ y E- $\text{Pd}_4\text{Cu}_4/\text{TiO}_2/\text{NaNO}_3/\text{H}_2$, es de 203.2 kJ/mol, 204.9 kJ/mol y 12.3 kJ/mol, respectivamente. La geometría más estable (mínimo F) es aquella donde el enlace H-H de la molécula de H_2 se rompe y se produce una interacción entre cada uno de los hidrógenos y uno de los oxígenos del nitrato (H_2O) y donde el NO_3 deja de serlo para formarse una interacción entre 2 oxígenos y el N característica del NO_2 . A pesar de que estos resultados no nos permiten afirmar si la reacción de $(\text{NO}_3)^-$ a N_2 utilizando un sistema $\text{Pd}_x\text{-Cu}_x/\text{TiO}_2/\text{NaNO}_3$ se produce mediante un intermediario NO o N_2O si podemos afirmar que la adición del H_2 al sistema $\text{Pd}_x\text{-Cu}_x/\text{TiO}_2/\text{NaNO}_3$ conduce a la formación del (NO_2) y H_2O planteados de forma general en la reacción 1 de Kim y colaboradores^[5b] que permite explicar la reducción de nitratos a N_2 (ver reacciones en introducción y en Figura 12 el sistema F- $\text{Pd}_4\text{Cu}_4/\text{TiO}_2/\text{NaNO}_3/\text{H}_2$).

Figura 12. Geometrías del $\text{Pd}_4\text{Cu}_4/\text{TiO}_2/\text{NaNO}_3/\text{H}_2$ utilizando el funcional UBPW91 y la base LANL2DZ implementados en Gaussian09.



3.4 Clasificación de las interacciones

Los valores de la relación $|V(r)|/G(r)$ de cada una de las interacciones presentes en los sistemas Pdx-Cux , Pd-Inx , Pdx-Cux/TiO_2 y Pdx-Inx/TiO_2 ($x=1$ y 4) se muestran en la Tabla 1 y los de los sistemas $\text{Pdx-Cux/TiO}_2/\text{NaNO}_3$ se presentan en la Tabla 2.

Con base en el signo del $(\nabla^2\rho(r))$, clasificamos las interacciones de los diferentes sistemas en interacciones de Capa Cerrada o Capa Compartida. Específicamente encontramos que todas las interacciones metal-metal (excepto la Ti-In), sodio-hidrógeno, sodio-oxígeno y cobre-hidrógeno son del tipo Capa Cerrada con valores de $\nabla^2\rho(r)>0$, mientras que las interacciones nitrógeno-oxígeno, titanio-indio, hidrógeno-hidrógeno y oxígeno-hidrógeno son del tipo Capa Compartida con valores de $\nabla^2\rho(r)<0$. Adicionalmente, y teniendo en cuenta los valores de las relaciones $|V(r)|/G(r)$ subclasificamos las interacciones del tipo capa cerrada como de capa cerrada pura o de capa cerrada intermedia, así: A) las interacciones metal-metal (excepto la Ti-In) se clasifican como Capa Cerrada Intermedia con valores de $1<|V(r)|/G(r)<2$, y las sodio-hidrógeno, sodio-oxígeno y cobre-hidrógeno se clasifican como Capa Cerrada Pura con valores de $0<|V(r)|/G(r)<1$.

Tabla 1. Valores de $|V(r)/G(r)|$ de cada uno de las interacciones presentes en los sistemas Pdx-Cux, Pd-Inx, Pdx-Cux/TiO₂ y Pdx-Inx/TiO₂ (x=1 y 4)

Molecule	Interaction	Values of $ V(r)/G(r) $	Molecule	Interaction	Values of $ V(r)/G(r) $	Molecule	Interaction	Values of $ V(r)/G(r) $
PdCu	Pd-Cu	$ V(r)/G(r) = 1.15$	PdCuTiO ₂	Ti-O	$1.18 \leq V(r)/G(r) \leq 1.23$	Pd ₃ Cu ₃ TiO ₂	Pd-Cu	$1.33 \leq V(r)/G(r) \leq 1.11$
PdIn	Pd-In	$ V(r)/G(r) = 1.55$		Cu-O	$ V(r)/G(r) = 1.06$		Cu-O	$0.93 \leq V(r)/G(r) \leq 1.03$
Pd ₂ Cu ₂	Pd-Cu	$ V(r)/G(r) = 1.13$		Pd-Cu	$1.15 \leq V(r)/G(r) \leq 1.16$		Pd-Pd	$1.17 \leq V(r)/G(r) \leq 1.26$
	Pd-Pd	$ V(r)/G(r) = 1.20$		Pd-O	$1.16 \leq V(r)/G(r) \leq 1.18$		Cu-Cu	$1.31 \leq V(r)/G(r) \leq 1.58$
	Cu-Cu	$ V(r)/G(r) = 1.40$		Cu-Ti	$1.49 \leq V(r)/G(r) \leq 1.56$		Pd-Ti	$1.22 \leq V(r)/G(r) \leq 1.44$
Pd ₂ In ₂	Pd-In	$1.44 \leq V(r)/G(r) \leq 1.53$		Pd-Ti	$ V(r)/G(r) = 1.38$		Pd-O	$1.06 \leq V(r)/G(r) \leq 1.15$
Pd ₃ Cu ₃	Pd-Pd	$1.26 \leq V(r)/G(r) \leq 1.33$	PdInTiO ₂	Ti-O	$1.18 \leq V(r)/G(r) \leq 1.23$	Pd ₃ In ₃ TiO ₂	Ti-O	$1.18 \leq V(r)/G(r) \leq 1.22$
	Pd-Cu	$1.11 \leq V(r)/G(r) \leq 1.18$		In-O	$ V(r)/G(r) = 1.32$		Pd-In	$1.34 \leq V(r)/G(r) \leq 1.54$
	Pd-Pd	$1.15 \leq V(r)/G(r) \leq 1.27$		Pd-In	$ V(r)/G(r) = 1.52$		In-O	$1.26 \leq V(r)/G(r) \leq 1.37$
	Cu-Cu	$1.24 \leq V(r)/G(r) \leq 1.48$		Pd-Ti	$ V(r)/G(r) = 1.42$		Pd-Pd	$1.18 \leq V(r)/G(r) \leq 1.29$
Pd ₃ In ₃	Pd-In	$1.40 \leq V(r)/G(r) \leq 1.59$	Pd ₂ Cu ₂ TiO ₂	Pd-Cu	$1.11 \leq V(r)/G(r) \leq 1.29$		Pd-Ti	$1.22 \leq V(r)/G(r) \leq 1.42$
	Pd-Pd	$1.19 \leq V(r)/G(r) \leq 1.24$		Cu-O	$0.95 \leq V(r)/G(r) \leq 1.00$		Pd-O	$1.00 \leq V(r)/G(r) \leq 1.18$
	In-In	$ V(r)/G(r) = 4.08$		Pd-Pd	$1.22 \leq V(r)/G(r) \leq 1.26$	Pd ₃ Cu ₃ TiO ₂	Ti-O	$1.15 \leq V(r)/G(r) \leq 1.23$
Pd ₄ In ₄	Pd-In	$1.31 \leq V(r)/G(r) \leq 1.55$		Cu-Cu	$ V(r)/G(r) = 1.37$		Pd-Cu	$1.10 \leq V(r)/G(r) \leq 1.24$
	Pd-Pd	$1.14 \leq V(r)/G(r) \leq 1.28$		Pd-Ti	$1.22 \leq V(r)/G(r) \leq 1.26$		Cu-O	$0.97 \leq V(r)/G(r) \leq 1.06$
	In-In	$1.87 \leq V(r)/G(r) \leq 1.88$		Pd-O	$ V(r)/G(r) = 1.20$		Pd-Pd	$1.10 \leq V(r)/G(r) \leq 1.21$
Pd ₄ Cu ₄	Pd-Cu	$1.11 \leq V(r)/G(r) \leq 1.18$	Pd ₂ In ₂ TiO ₂	Ti-O	$1.17 \leq V(r)/G(r) \leq 1.23$		Cu-Cu	$1.33 \leq V(r)/G(r) \leq 1.51$
	Pd-Pd	$1.15 \leq V(r)/G(r) \leq 1.27$		Pd-In	$1.35 \leq V(r)/G(r) \leq 1.55$		Pd-Ti	$1.25 \leq V(r)/G(r) \leq 1.34$
	Cu-Cu	$1.24 \leq V(r)/G(r) \leq 1.48$		In-O	$1.20 \leq V(r)/G(r) \leq 1.32$		Pd-O	$1.09 \leq V(r)/G(r) \leq 1.16$
				Pd-Pd	$1.27 \leq V(r)/G(r) \leq 1.30$		Cu-Ti	$ V(r)/G(r) = 1.44$
				Pd-Ti	$1.31 \leq V(r)/G(r) \leq 1.45$	Pd ₄ In ₄ TiO ₂	Ti-O	$1.18 \leq V(r)/G(r) \leq 1.22$
				Pd-O	$ V(r)/G(r) = 1.17$		Pd-In	$1.36 \leq V(r)/G(r) \leq 1.53$
				Ti-O	$1.17 \leq V(r)/G(r) \leq 1.23$		In-O	$1.22 \leq V(r)/G(r) \leq 1.32$
							Pd-Pd	$1.14 \leq V(r)/G(r) \leq 1.28$
							Pd-Ti	$1.25 \leq V(r)/G(r) \leq 1.45$
							Pd-O	$ V(r)/G(r) = 1.17$
							In-Ti	$ V(r)/G(r) = 2.18$
							Ti-O	$1.16 \leq V(r)/G(r) \leq 1.23$

Tabla 2. Valores de $|V(r)/G(r)|$ de acuerdo al tipo de átomos que interaccionan en los sistemas Pd_xCu_xTiO₂NaNO₃ y Pd_xIn_xTiO₂NaNO₃, con x=1-4.

Molecule	Interaction	Values of $ V(r)/G(r) $	Molecule	Interaction	Values of $ V(r)/G(r) $
PdCuTiO ₂ NaNO ₃	Pd-Cu	$1.13 \leq V(r)/G(r) \leq 1.15$	Pd ₃ Cu ₃ TiO ₂ NaNO ₃	Pd-Cu	$1.11 \leq V(r)/G(r) \leq 1.18$
	Cu-O	$1.04 \leq V(r)/G(r) \leq 1.11$		Cu-O	$1.0 \leq V(r)/G(r) \leq 1.21$
	N-O	$1.86 \leq V(r)/G(r) \leq 1.88$		N-O	$ V(r)/G(r) = 1.79$
	N-O*	$2.08 \leq V(r)/G(r) \leq 2.21$		N-O*	$2.04 \leq V(r)/G(r) \leq 2.26$
	Na-O	$0.78 \leq V(r)/G(r) \leq 0.88$		Na-O	$0.81 \leq V(r)/G(r) \leq 0.85$
	Pd-Ti	$ V(r)/G(r) = 1.39$		Pd-Ti	$1.28 \leq V(r)/G(r) \leq 1.39$
	Pd-N	$ V(r)/G(r) = 1.23$		Pd-Na	$ V(r)/G(r) = 1.30$
	Pd-O	$ V(r)/G(r) = 1.19$		Cu-Cu	$1.36 \leq V(r)/G(r) \leq 1.43$
	Ti-O	$1.04 \leq V(r)/G(r) \leq 1.20$		Pd-Pd	$1.17 \leq V(r)/G(r) \leq 1.26$
PdInTiO ₂ NaNO ₃	Pd-In	$ V(r)/G(r) = 1.53$	Pd ₃ In ₃ TiO ₂ NaNO ₃	Ti-N	$ V(r)/G(r) = 1.18$
	In-O	$ V(r)/G(r) = 1.31$		Pd-O	$1.16 \leq V(r)/G(r) \leq 1.19$
	N-O	$ V(r)/G(r) = 1.84$		Ti-O	$1.16 \leq V(r)/G(r) \leq 1.19$
	N-O*	$2.08 \leq V(r)/G(r) \leq 2.22$		Pd-In	$1.32 \leq V(r)/G(r) \leq 1.55$
	Na-O	$0.75 \leq V(r)/G(r) \leq 0.84$		In-O	$1.02 \leq V(r)/G(r) \leq 1.35$
	Pd-Ti	$ V(r)/G(r) = 1.42$		N-O	$1.60 \leq V(r)/G(r) \leq 1.87$
	Ti-O	$1.06 \leq V(r)/G(r) \leq 1.22$		N-O*	$2.08 \leq V(r)/G(r) \leq 2.22$
	Pd-Cu	$1.11 \leq V(r)/G(r) \leq 1.22$		Na-O	$0.79 \leq V(r)/G(r) \leq 0.87$
	Cu-O	$ V(r)/G(r) = 1.0$	Pd ₄ Cu ₄ TiO ₂ NaNO ₃	Pd-Ti	$1.36 \leq V(r)/G(r) \leq 1.47$
Pd ₂ Cu ₂ TiO ₂ NaNO ₃	N-O	$1.88 \leq V(r)/G(r) \leq 1.95$		Pd-Na	$ V(r)/G(r) = 1.38$
	N-O*	$2.20 \leq V(r)/G(r) \leq 2.26$		Pd-Pd	$1.19 \leq V(r)/G(r) \leq 1.25$
	Na-O	$0.79 \leq V(r)/G(r) \leq 0.90$		Ti-O	$1.05 \leq V(r)/G(r) \leq 1.20$
	Pd-Ti	$1.39 \leq V(r)/G(r) \leq 1.41$		Pd-Cu	$1.11 \leq V(r)/G(r) \leq 1.33$
	Pd-O	$1.20 \leq V(r)/G(r) \leq 1.21$		Cu-O	$1.0 \leq V(r)/G(r) \leq 1.1$
	Pd-Pd	$ V(r)/G(r) = 1.23$		N-O	$1.66 \leq V(r)/G(r) \leq 1.96$
	Ti-O	$1.04 \leq V(r)/G(r) \leq 1.21$		N-O*	$2.05 \leq V(r)/G(r) \leq 2.26$
	Pd-In	$1.37 \leq V(r)/G(r) \leq 1.50$		Na-O	$0.78 \leq V(r)/G(r) \leq 0.88$
	In-O	$1.21 \leq V(r)/G(r) \leq 1.32$	Pd ₄ In ₄ TiO ₂ NaNO ₃	Pd-Ti	$1.27 \leq V(r)/G(r) \leq 1.37$
Pd ₂ In ₂ TiO ₂ NaNO ₃	N-O	$1.76 \leq V(r)/G(r) \leq 1.89$		Pd-O	$1.07 \leq V(r)/G(r) \leq 1.16$
	N-O*	$2.02 \leq V(r)/G(r) \leq 2.23$		Pd-Na	$ V(r)/G(r) = 1.33$
	Na-O	$0.78 \leq V(r)/G(r) \leq 0.88$		Pd-N	$ V(r)/G(r) = 1.31$
	Pd-Ti	$1.37 \leq V(r)/G(r) \leq 1.48$		Pd-Pd	$1.19 \leq V(r)/G(r) \leq 1.23$
	In-Na	$ V(r)/G(r) = 1.19$		Cu-Cu	$1.28 \leq V(r)/G(r) \leq 1.56$
	Pd-O	$ V(r)/G(r) = 1.11$		Ti-O	$1.05 \leq V(r)/G(r) \leq 1.23$
	Pd-Pd	$1.27 \leq V(r)/G(r) \leq 1.33$		Pd-In	$1.37 \leq V(r)/G(r) \leq 1.56$
	Ti-O	$1.04 \leq V(r)/G(r) \leq 1.20$		In-O	$1.17 \leq V(r)/G(r) \leq 1.33$
				N-O	$1.78 \leq V(r)/G(r) \leq 1.85$
				N-O*	$2.05 \leq V(r)/G(r) \leq 2.37$
				Na-O	$0.80 \leq V(r)/G(r) \leq 0.90$
				Pd-Ti	$1.24 \leq V(r)/G(r) \leq 1.42$
				Pd-O	$ V(r)/G(r) = 1.15$
				Na-N	$ V(r)/G(r) = 0.84$
				Pd-Pd	$1.19 \leq V(r)/G(r) \leq 1.23$
				Ti-O	$1.16 \leq V(r)/G(r) \leq 1.19$

*cuando el oxígeno no interacciona con otro elemento o solo con el Na o In o Cu

*cuando el oxígeno no interacciona con otro elemento o solo con el Na o In o Cu

Conclusiones

Del estudio de las superficies de energía potencial de los sistemas $\text{Pd}_x\text{Cu}_x/\text{TiO}_2/\text{NaNO}_3$ y $\text{Pd}_x\text{In}_x/\text{TiO}_2/\text{NaNO}_3$ y $\text{Pd}_x\text{Cu}_x/\text{TiO}_2/\text{NaNO}_3/\text{H}_2$ y $\text{Pd}_x\text{In}_x/\text{TiO}_2/\text{NaNO}_3$ podemos concluir:

- Los valores de las longitudes de enlace Pd-Pd, Pd-In, Cu-O, In-O y Pd-Cu presentes en los sistemas aquí estudiados utilizando el funcional UBPW91 y la base LANL2DZ son muy cercanos a los valores teóricos reportados en la literatura [9,18,19,21,22, 23] cuya diferencia no es superior al 15%.
- La interacción entre el TiO_2 y los sistemas Pd_xCu_x y Pd_xIn_x puede ser tetracoordinada, puente o lineal. Nuestros resultados muestran que esta interacción no es selectiva por uno u otro tipo de interacción.
- La coordinación del Ti presente en el TiO_2 a los sistemas Pd_xCu_x y Pd_xIn_x se da a través de los átomos de Pd y no de los átomos de Cu o In.
- En los sistemas $\text{Pd}_x\text{In}_x/\text{TiO}_2$ la coordinación del NaNO_3 se da a través del TiO_2 y no a través del cúmulo excepto para $x=4$. En el caso de los sistemas $\text{Pd}_x\text{Cu}_x/\text{TiO}_2$ la interacción del NaNO_3 puede ser a través del TiO_2 o del cúmulo.
- Las multiplicidades de espín de los sistemas $\text{Pd}_x\text{Cu}_x/\text{TiO}_2/\text{NaNO}_3$ de mínima energía tienen multiplicidad de 1 u 2.
- La adición de la molécula de hidrógeno al sistema $\text{Pd}_x\text{Cu}_x/\text{TiO}_2/\text{NaNO}_3$ provoca la ruptura del NO_3 y la formación del NO_2 y H_2O planteados de forma general en la reacción 1 de Kim y colaboradores ^[5b] que permite explicar la reducción de nitratos a N_2 . Por el momento no es posible afirmar si el intermediario de la reacción ocurre a través del NO o del N_2O porque se requiere ampliar el número de moléculas de H_2 y de NaNO_3 que interactúan con el sistema catalizador $/\text{TiO}_2$.

Sobre la caracterización de las interacciones presentes en los sistemas $\text{Pd}_x\text{Cu}_x/\text{TiO}_2/\text{NaNO}_3$ y $\text{Pd}_x\text{In}_x/\text{TiO}_2/\text{NaNO}_3$ encontramos que:

- Las interacciones metal-metal (excepto la Ti-In), Na-H, Na-O y Cu-H son del tipo Capa Cerrada con valores de $\nabla^2\rho(r)>0$, mientras que las interacciones N-O, Ti-In, H-H y O-H son del tipo Capa Compartida con valores de $\nabla^2\rho(r)<0$.

Agradecimientos

Emilbus. A. Uribe agradece a la Universidad Santo Tomás (proyecto 1601512-002 FODEIN-2016) por el apoyo financiero y Daniel E. Trujillo-González agradece por la beca académica otorgada.

Referencias

1. Who. Nitrate and nitrite in drinking-water: WHO Guidelines for Drinking-water Quality. 1–31 (2011).
2. Bhatnagar, A. & Sillanpää, M. A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water. *Chem. Eng. J.* **168**, 493–504 (2011).
3. Palomares, A. E., Franch, C. & Corma, A. Nitrates removal from polluted aquifers using (Sn or Cu)/Pd catalysts in a continuous reactor. *Catal. Today* **149**, 348–351 (2010).
4. Aristizábal, a. *et al.* Catalytic reduction of nitrates in water on Pt promoted Cu hydrotalcite-derived catalysts: Effect of the Pt-Cu alloy formation. *Appl. Catal. B Environ.* **110**, 58–70 (2011).
5. A) Barrabés, N. & Sá, J. Catalytic nitrate removal from water, past, present and future perspectives. *Appl. Catal. B Environ.* **104**, 1–5 (2011). B) M. S. Kim, S. H. Chung, C. J. Yoo, M. S. Lee, I. H. Cho, D. W. Lee, and K. Y. Lee, “Catalytic reduction of nitrate in water over Pd-Cu/TiO₂ catalyst: Effect of the strong metal-support interaction (SMSI) on the catalytic activity,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 142–143, pp. 354–361, 2013.
6. Shin, H., Jung, S., Bae, S., Lee, W. & Kim, H. Nitrite Reduction Mechanism on a Pd Surface. (2014).
7. Davie, M. G., Shih, K., Pacheco, F. A., Leckie, J. O. & Reinhard, M. Palladium-indium catalyzed reduction of N-nitrosodimethylamine: Indium as a promoter metal. *Environ. Sci. Technol.* **42**, 3040–3046 (2008).
8. Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules. A Quantum Theory.* (1990).
9. González, S., Loffreda, D., Sautet, P. & Illas, F. Theoretical study of NO dissociation on stepped Rh(221) and Rh Cu(221) surfaces. *J. Phys. Chem. C* **111**, 11376–11383 (2007).
10. Frisch et al, M. J. Gaussian 09. (2009).
11. Keith, T. A. AIMAll. 2016
12. Daza, M. C., Restrepo, G., Uribe, E. A. & Villaveces, J. L. Quantum chemical and chemotopological study of fourth row monohydrides. *Chem. Phys. Lett.* **428**, 55–61 (2006).
13. Espinosa, E., Alkorta, I., Elguero, J. & Molins, E. From weak to strong interactions: A comprehensive analysis of the topological and energetic properties of the electron density distribution involving X-H...F-Y systems. *J. Chem. Phys.* **117**, 5529–5542 (2002).
14. Uribe, E. a., Daza, M. C. & Villaveces, J. L. CoH_n (n=1–3): Classical and non-classical cobalt

polyhydride. *Chem. Phys. Lett.* **490**, 143–147 (2010).

15. Trujillo-González, D. E., Ramírez-Romero, M. C., Rodríguez, J. I. & Uribe, E. A. A DFT-chemotopological study on the 3d transition metal oxides and dioxygen complexes. *Chem. Phys. Lett.* **649**, 103–110 (2016).
16. Uribe, E. A., Daza, M. C., Villaveces, J. L. & Delgado, S. A. On the Nature of Copper – Hydrogen Bonding : AIM and NBO Analysis of. **110**, 524–531 (2009).
17. Francisco, J. S. & Williams, I. H. Structural and Spectral consequences of ion pairing. III. A theoretical study of NO₃-Li⁺ and NO₃-Na⁺. *Chem. Phys.* **120**, 389–397 (1988).
18. Efremenko, I. & Sheintuch, M. DFT study of small bimetallic palladium-copper clusters. *Chem. Phys. Lett.* **401**, 232–240 (2005).
19. Florez, E., Mondrago, F. & Fuentealba, P. Effect of Ni and Pd on the Geometry, Electronic Properties, and Active Sites of Copper Clusters. *J. Phys. Chem. B* **110**, 13793–13798 (2006).
20. Zakharova, E. Y. *et al.* Pd₅InSe and Pd₈In₂Se - New metal-rich homological selenides with 2D palladium-indium fragments: Synthesis, structure and bonding. *J. Alloys Compd.* **589**, 48–55 (2014).
21. Zakharova, E. Y., Churakov, A. V., Doert, T. & Kuznetsov, A. N. Pd₁₇In₄Se₄, a Metal-Rich Palladium-Indium Selenide with an Open-Framework Structure. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 6164–6169 (2013).
22. Kalita, B. Tuning the Adsorption of Elemental Mercury by Small Gas-Phase Palladium Clusters: First-Principles Study. *J. Phys. Chem. A* **120**, 7714–7731 (2016).
23. Walsh, A. & Woodley, S. M. Evolutionary structure prediction and electronic properties of indium oxide nanoclusters. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 8466–8453 (2010).
24. Rosen, J. & Warschkow, O. Electronic structure of amorphous indium oxide transparent conductors. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **80**, 1–10 (2009).
25. Sá, J. & Anderson, J. a. FTIR study of aqueous nitrate reduction over Pd/TiO₂. *Appl. Catal. B Environ.* **77**, 409–417 (2008).