



---

**Universidad de Valladolid**

Facultad de Ciencias

## **TRABAJO FIN DE GRADO**

Grado en Física

**Simulaciones atomísticas de sistemas nanoestructurados  
bicomponentes**

*Autor: Andrés Benito Platón*

*Tutor/es: Luis Miguel Molina Martín*

# Índice

<b>1. Introducción</b>	<b>3</b>
1.1. La nanotecnología. Agregados y nanopartículas . . . . .	3
1.2. La catálisis en nanopartículas . . . . .	4
1.3. Deshidrogenación del etanol en clústeres bimetalicos . . . . .	6
<b>2. Método teórico</b>	<b>7</b>
2.1. Descripción general de la DFT . . . . .	7
2.1.1. Métodos de cálculo <i>ab initio</i> en Química computacional . . . . .	7
2.1.2. Los teoremas de Hohenberg-Kohn . . . . .	8
2.1.3. Ecuaciones de Kohn-Sham . . . . .	9
2.1.4. Aproximación del gradiente generalizado (GGA). El funcional de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) . . . . .	10
2.1.5. Pseudopotenciales . . . . .	11
2.1.6. Método PAW . . . . .	12
2.2. Parámetros concretos utilizados . . . . .	13
2.2.1. Funcional PBE . . . . .	14
2.2.2. Número de orbitales . . . . .	14
2.2.3. Tamaño de la celda y espaciado . . . . .	14
2.2.4. Criterios de convergencia . . . . .	14
2.2.5. Relajación estructural . . . . .	15
2.2.6. Paralelización . . . . .	15
2.2.7. Cálculo de las barreras de energía . . . . .	15
2.3. Preparación del clúster de entrada . . . . .	16
<b>3. Resultados</b>	<b>18</b>
3.1. Estudio de la estructura y la miscibilidad de agregados de oro y paladio . . . . .	18
3.1.1. Agregados de Au <sub>10</sub> y Pd <sub>10</sub> . . . . .	18
3.1.2. Agregados mezclados . . . . .	20
3.1.3. Fluxionalidad . . . . .	22
3.2. Absorción y disociación del etanol en los distintos agregados . . . . .	22
3.3. Reacción completa catalizada por Au <sub>10</sub> , Pd <sub>10</sub> y Au <sub>5</sub> Pd <sub>5</sub> . . . . .	25
3.3.1. Cálculo de barreras de energía . . . . .	27
3.3.2. Reacción en Au <sub>10</sub> . . . . .	28
3.3.3. Reacción en Pd <sub>10</sub> . . . . .	29
3.3.4. Reacción en Au <sub>5</sub> Pd <sub>5</sub> . . . . .	30
<b>4. Conclusiones</b>	<b>31</b>
4.1. Resumen de los resultados . . . . .	31
4.2. Posibles incidencias . . . . .	31
4.3. Perspectivas futuras . . . . .	32

## Bibliografía

## Resumen

El objetivo de este trabajo consiste en el estudio de la estabilidad de algunos agregados atómicos y de su comportamiento como catalizadores de reacciones químicas, utilizando para ello simulaciones computacionales basadas en la teoría del funcional de la densidad.

En particular, se estudiarán agregados formados por dos tipos de metales (oro y paladio) y se analizará la forma en que la composición relativa de las dos especies cambia las propiedades de los agregados.

El trabajo comienza con una introducción teórica a la nanotecnología y a conceptos básicos sobre la catálisis. La segunda parte del trabajo consiste en el desarrollo teórico de la teoría del funcional de densidad y de la metodología concreta utilizada en los cálculos. Por último, se expondrán y discutirán los resultados obtenidos.

## Abstract

The aim of the present work is the study of the stability of some clusters and their behavior as catalysts of chemical reactions, using simulations based in the density functional theory.

Particularly, bimetallic clusters (of gold and palladium) will be studied, and the way relative composition of the two metals changes the properties of the clusters will be analyzed.

The work begins with a theoretical introduction of nanotechnology and basic concepts of catalysis. The second part of the work consists of the theoretical development of the density functional theory and the particular methodology used in the calculations. Finally, the obtained results will be showed and discussed.

## Agradecimientos

Quiero mostrar mi más sincero agradecimiento a mi familia, por lo mucho que me ha apoyado siempre, a mis amigos y compañeros, por hacer más llevaderos los momentos más duros de mi carrera, y a mis profesores, por todo lo que me han enseñado durante estos últimos años. En especial, me gustaría dar las gracias a mi tutor del trabajo, Luis Miguel Molina por todo el tiempo que ha dedicado a este proyecto.

## Sección 1

## Introducción

## Apartado 1.1: La nanotecnología. Agregados y nanopartículas

Una nanopartícula, o partícula ultrafina, es una partícula microscópica de menos de 100 nm. Un clúster (del inglés *cluster*, que significa «racimo») es un agregado de átomos o moléculas que tiene un tamaño intermedio entre la molécula y el sólido extenso (en inglés, *bulk solid*). Como norma general cualquier partícula de entre 3 y  $3 \times 10^7$  átomos se considera un clúster o nanoclúster, lo que corresponde a agregados con dimensiones de entre 1 nm y 10 nm.

Los metales a escala nanoscópica presentan propiedades diferentes a las que tienen típicamente a escala macroscópica. Este fenómeno ya fue constatado por Michael Faraday en 1857, en su publicación titulada *Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to light*. De hecho, ya en el siglo IV a.C., los romanos aprovecharon esta propiedad para crear la conocida como copa de Licurgo. Se trata de una copa que cambia de color desde un verde opaco hasta un rojo traslúcido según la orientación de la luz que la ilumina. Esto lo consiguieron incrustando nanopartículas de oro y plata en la copa. Más tarde, en la Mesopotamia del siglo IX se utilizaron nanopartículas metálicas, mezclando sales de cobre y plata y óxidos con vinagre, para dar un brillo resplandeciente a los utensilios cerámicos. Este lustre se empleó durante toda la Edad Media y el Renacimiento para dar brillo a superficies transparentes aplicando sobre estas una capa metálica. [1] [2] [3]



Figura 1: La copa de Licurgo (expuesta actualmente en el *British Museum*) muestra distinto color según cómo se dirija la luz incidente.

Esta idea de que aparecen nuevas propiedades en los compuestos microscópicos y nanoscópicos dio lugar a la nanotecnología, que consiste en la manipulación de materia a escala nanoscópica (átomos, moléculas, clústeres y supermoléculas, como el ADN). Como ejemplo, gracias a la nanotecnología se han podido desarrollar materiales como el grafeno, o los nanotubos de carbono, cuyas propiedades son muy diferentes a las que presentan los sólidos de carbono a escala macroscópica, como el grafito o el diamante. Una de las motivaciones de la investigación nanotecnológica reside, precisamente, en intentar comprender el límite en el que las propiedades cambian al pasar de un sólido nanoscópico a un sólido extenso. [4] Pero además, al margen de su interés puramente teórico, la nanotecnología promete

aplicaciones muy numerosas e interdisciplinarias. Algunas posibles aplicaciones de la nanotecnología son:

- La nanoelectrónica: El desarrollo de las nanopartículas semiconductoras permitirá reducir los costes de fabricación de células solares, o desarrollar pantallas de más definición, basadas en el «punto cuántico».
- La bionanotecnología: La biotecnología a escala nanoscópica permitirá fabricar nanomáquinas, es decir, fabricar máquinas a escala nanométrica utilizando los conocimientos en biología molecular.
- La nanomedicina: La utilización de nanomateriales o incluso de nanorrobots permitiría la creación de fármacos más eficaces y selectivos, y al mismo tiempo se reduciría la toxicidad y el impacto medioambiental respecto a los medicamentos actuales.

Este trabajo se va a centrar en la nanocatálisis, que consiste en el uso de nanopartículas como catalizadores de reacciones químicas. En este caso, se utilizarán clústeres metálicos de oro y paladio como catalizadores.<sup>1</sup>

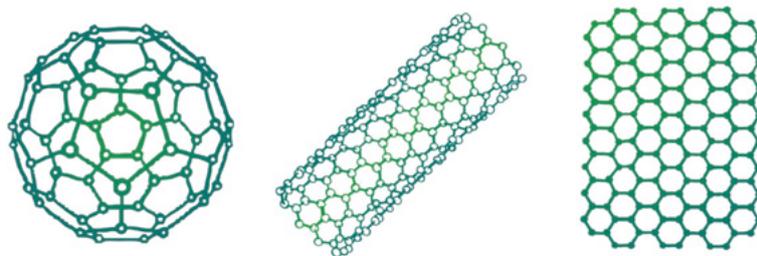


Figura 2: Imagen simulada de un fullereno, un nanotubo de carbono y una monocapa de grafeno

### Apartado 1.2: La catálisis en nanopartículas

Un catalizador es una sustancia que altera la velocidad y energía de una reacción química sin participar directamente en ella. Dicho con otras palabras, un catalizador es una sustancia que hace que una reacción ocurra más rápido y con menos energía, pero que no se modifica durante la misma, lo que lo diferencia de un reactivo. Dado que los catalizadores no se consumen durante la reacción, se pueden reciclar y utilizar para posteriores reacciones, por lo que no se requieren grandes cantidades de ellos. No todos los catalizadores aceleran las reacciones, algunos pueden retardarlas, en cuyo caso se habla de retardantes o inhibidores.

Para que se produzca una reacción es necesario que las moléculas que reaccionan alcancen un cierto valor mínimo de energía cinética, que se conoce con el nombre de energía de activación,  $E_a$ . Además, es necesario que las moléculas tengan una cierta orientación que posibilite el proceso. La velocidad de las reacciones químicas viene dada por la ecuación de Arrhenius<sup>2</sup>:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (1)$$

<sup>1</sup>Hay dos descubrimientos clave que han permitido el desarrollo de la nanotecnología en el campo de los clústeres. El primero de ellos, el descubrimiento de la estructura electrónica en capas en los clusters metálicos, reportado por Knight *et al.* en 1984. El segundo, el descubrimiento del fullereno  $C_{60}$  por Kroto *et al.* en 1985.

<sup>2</sup>Esta ecuación intenta conectar parámetros macroscópicos (energía umbral y velocidad de reacción) con las colisiones moleculares individuales, para lo cual no hay una relación simple. Por eso, esta ecuación debe ser tomada como una relación empírica. Tanto la energía de activación como la constante de velocidad se determinan por métodos experimentales.

en donde  $k$  es la constante de rapidez de una reacción,  $R$  la constante universal de los gases, y  $A$  un factor que indica la frecuencia de las colisiones intermoleculares producidas durante la reacción.

Los catalizadores aceleran las reacciones al crear un estado de transición diferente y de menor energía de activación. Esto se consigue porque el catalizador disminuye la barrera cinética (ver figura 3).

En procesos que involucran varias reacciones encadenadas, el catalizador puede alterarse en alguna de las reacciones intermedias, pero ha de recuperarse al finalizar la reacción global. A estos procesos se les llama ciclos catalíticos.

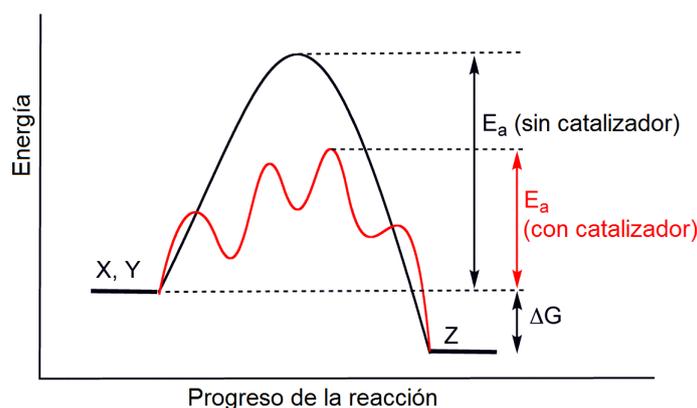


Figura 3: Variación de la energía de reacción con y sin catalizador

En la figura 3 se muestra el diagrama de energía para la reacción  $X + Y \rightarrow Z$  con y sin catalizador (en color rojo y en color negro, respectivamente). Los catalizadores dan otro camino para la reacción, de modo que requiera menor energía de activación (en la figura se observa que la energía de activación  $E_a$  es menor cuando participa el catalizador), pero los productos finales son los mismos, así como la energía global del proceso (misma variación de la energía libre de Gibbs,  $\Delta G$ ).

Como se ha dicho, los catalizadores, aunque aceleren las reacciones químicas, no cambian el rendimiento de la reacción. Esto es así debido a que el catalizador no altera el equilibrio químico. Y la razón de que no lo altere se debe al segundo principio de la termodinámica. Suponiendo que existiera un catalizador que alterara el equilibrio, al introducirlo en el sistema aparecería una reacción adicional para llegar de nuevo al equilibrio. En ese caso, la producción de energía sería necesaria, ya que las reacciones son espontáneas si y solo si se produce energía libre de Gibbs,  $G$ , y si no hay barrera de energía, entonces no es necesario el catalizador. En consecuencia, eliminando ese supuesto catalizador, aparecería también una reacción, que también produciría energía. Es decir, añadiendo y eliminando el catalizador se podría conseguir una generación infinita de energía, lo cual viola las leyes de la termodinámica, por tratarse de un móvil perpetuo. En consecuencia, no pueden existir catalizadores que cambien el equilibrio de la reacción, es decir, que alteren su rendimiento.

Un concepto importante en los catalizadores es la selectividad. La selectividad de un catalizador está relacionada con la preferencia específica de una reacción para que siga un camino determinado entre los muchos que pueden surgir. La selectividad de los procesos permite una química más limpia con el medio ambiente, además de ofrecer una mejora en la producción económica. Esta selectividad se consigue con catalizadores que disminuyen con suficiente precisión la barrera de energía de uno de los caminos frente a las barreras de energía de los otros caminos. De esta forma se consigue acelerar el proceso de creación de uno de los productos, pero no el de los demás. [5]

Puede ocurrir en una reacción que el catalizador no se recupere intacto al finalizar el proceso. En este caso se dice que el catalizador ha sido envenenado. Ocurre cuando uno de los productos cam-

bia químicamente al catalizador o cuando el catalizador se ha vinculado al producto y no se libera. Muchas veces, en la búsqueda de un buen catalizador aparece una competición entre selectividad y envenenamiento.

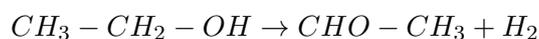
La nanotecnología permite el diseño de nuevos catalizadores. Los cálculos computacionales *ab initio*<sup>3</sup> permiten entender cómo funcionan los mecanismos de reacción con nanocatalizadores y mejorarlos.

### Apartado 1.3: Deshidrogenación del etanol en clústeres bimetalicos

El problema concreto sobre el que trata este trabajo es la catálisis de la siguiente reacción:



o más concretamente, escrita mediante fórmulas semidesarrolladas:



lo cual corresponde a la deshidrogenación del etanol ( $CH_3 - CH_2 - OH$ ) en etanal ( $CHO - CH_3$ ), también conocido como acetaldehído.

Las diversas reacciones que pueden experimentar los alcoholes (deshidrogenación, reformación (*reforming*), desplazamiento de vapor de agua (*water gas shift*), etc...) son de gran importancia tecnológica e industrial. Por ejemplo, la obtención de hidrógeno a partir de bio-etanol puede convertirse en una nueva y prometedora fuente de energía limpia en el futuro [6].

En esta reacción se pueden generar muchos productos posibles. La nanocatálisis ayuda a mejorar la energía de reacción y permite, además, mejorar la selectividad de la reacción. Uno de las principales razones que motiva el estudio de nanopartículas como catalizadores es su mayor actividad; el mayor grado de dispersión asociado a su menor tamaño, hace que exista una muy alta proporción de átomos en la superficie con baja coordinación local, los cuales son mucho más activos químicamente [7].

En este trabajo se estudiarán clústeres de oro y paladio como catalizadores (ambos metales son muy miscibles). Se verá que mientras que un clúster de paladio puro es más selectivo que uno de oro, este último se libera más fácilmente (es decir, se envenena menos). Tras exponer los resultados se concluirá que los agregados de oro y paladio mezclados son más selectivos que los de oro o paladio puros.

---

<sup>3</sup>Un cálculo *ab initio* es aquel que utiliza solo primeros principios, es decir utiliza solo las leyes básicas y constantes universales sin hacer uso de aproximaciones. Las ecuaciones de Hartree-Fock se consideran también un método *ab initio*, a pesar de que contienen implícitamente una aproximación (la de Born-Oppenheimer).

## Sección 2

## Método teórico

## Apartado 2.1: Descripción general de la DFT

2.1.1. Métodos de cálculo *ab initio* en Química computacional

El objetivo de los cálculos en Química Cuántica consiste en encontrar las energías y funciones de onda de sistemas cuánticos de muchos cuerpos, lo cual requiere tomar aproximaciones [8]. La aproximación más simple es la que toma el método autoconsistente de Hartree-Fock<sup>4</sup>. Hartree asume que el núcleo junto con los electrones forman un campo esféricamente simétrico.

Las ecuaciones de Hartree-Fock no se suelen resolver de manera directa, sino con aproximaciones. Lo que se suele hacer es escribir el espín-orbital multielectrónico como combinación lineal de orbitales atómicos monoeléctronicos, llamados comúnmente conjunto base. Esta colección de orbitales monoeléctronicos es antisimétrica, dado que los electrones son fermiones, lo que se impone mediante el uso del determinante de Slater.

El método de Hartree-Fock se denomina autoconsistente porque sus ecuaciones se resuelven de manera iterativa. Es decir, se conjetura un primer orbital de prueba, se calcula la energía asociada a dicho orbital por medio de la ecuación de Schrödinger, y se introduce dicha energía en la ecuación de Hartree-Fock, de manera que se consigue una nueva función orbital, más aproximada a la real que la supuesta inicialmente. Con esa nueva función se vuelve a calcular la energía, y se repite el proceso hasta dar con una precisión lo suficientemente buena.

Una aproximación que se realiza siempre en Hartree-Fock, es la de Born-Oppenheimer, que consiste en que, como la masa de los electrones es mucho menor que la del núcleo, su velocidad es relativamente mucho mayor, y por lo tanto se puede suponer que los electrones «ven» al núcleo como una carga fija, inmóvil. En consecuencia, después de un cambio en la posición del núcleo, los electrones se reajustan casi instantáneamente. Dicho de otra forma, en la aproximación de Born-Oppenheimer, la función de onda electrónica depende de la posición del núcleo pero no de su momento.

Con el método de Hartree-Fock se reduce el problema de múltiples cuerpos a un problema de dos cuerpos, asumiendo que la función de onda exacta de  $N$  cuerpos se puede aproximar a un único determinante de Slater (en el caso de fermiones) o a un único permanente de  $N$  espín-orbitales (en el caso de bosones). El inconveniente que tiene el método de Hartree-Fock es que, a pesar de que sí calcula la energía de intercambio<sup>5</sup>, no tiene en cuenta el efecto de la correlación<sup>6</sup>.

Se han desarrollado varias formas de introducir la interacción de intercambio-correlación en los métodos post-Hartree-Fock (es decir, en los métodos que usan Hartree-Fock como base). Una de ellas consiste en tratar dicha interacción como una perturbación al hamiltoniano de Hartree-Fock. Moller y Plesset utilizaron esta idea, junto con el Teorema de Brillouin, para introducir dicha interacción, sin

<sup>4</sup>El procedimiento general fue diseñado por Hartree. Fock añadió el antisimetrizado mediante el uso del determinante de Slater.

<sup>5</sup>La interacción de intercambio es la interacción que hace que aparezca una «repulsión» (repulsión de Pauli) cuando solapan las funciones de onda de dos fermiones o que aparezca una «atracción» (condensación de Bose-Einstein) cuando solapan las funciones de onda de dos bosones.

<sup>6</sup>La correlación electrónica es un efecto por el cual dos densidades de carga electrónica están relacionadas entre sí, de tal forma que no son independientes desde el punto de vista estadístico. En consecuencia, la probabilidad de encontrar un electrón X en una región A y un electrón Y en una región B no es igual al producto de las probabilidades individuales. En otras palabras, la probabilidad de encontrar al electrón X en una posición, depende de la posición en la que se encuentre el electrón Y. Al igual que ocurre con la interacción de intercambio, la correlación es un efecto cuántico que gana importancia cuanto menor es la distancia considerada entre las dos densidades de carga.

que ello supusiera complicar demasiado los cálculos. A mayor orden de perturbaciones elegido, mejor será la cercanía a la verdadera energía de intercambio-correlación.

Otra de las posibles formas de introducir la correlación en los cálculos de orbitales moleculares, consiste en expandir la función de onda en una combinación lineal del estado fundamental (función de onda de un solo determinante) más los determinantes de cada uno de los infinitos estados excitados (es decir, de las funciones de onda que se obtienen reemplazando uno o más espín-orbitales ocupados por un espín-orbital virtual). Minimizando la energía del sistema (usando para ello una aproximación variacional), se pueden obtener los coeficientes de la combinación lineal. A este método se le conoce como método de interacción de configuraciones, CI.

El problema del CI es que surgen demasiados cálculos si se quiere tener una buena solución. Para solucionarlo se realizan aproximaciones, como por ejemplo:

- Considerar solo los HOMO y LUMO, es decir los orbitales más alto y más bajo ocupados.
- Considerar solo los orbitales de valencia, y suponer al *core* «congelado».

Existe una teoría que, a diferencia del método Hartree-Fock, ya incluye el efecto de correlación, y que cuenta además con la ventaja de resultar menos costosa desde un punto de vista computacional que las teorías post-Hartree-Fock que se acaban de explicar. Esa teoría es la DFT.

La DFT, o teoría del funcional de la densidad (en inglés, *density functional theory*) se basa en los teoremas de Hohenberg-Kohn, que se enuncian en la siguiente sección.

### 2.1.2. Los teoremas de Hohenberg-Kohn

Los teoremas de Hohenberg-Kohn [9] son dos:

- La energía exacta del estado fundamental electrónico se puede escribir como un funcional<sup>7</sup> de la densidad electrónica.
- La densidad correcta para el estado fundamental es aquella que minimiza dicho funcional (es decir, aquella que minimiza la energía).

La expresión de la energía dada por Hohenberg y Kohn tiene la siguiente forma:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{ext} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2)$$

En donde la función  $\rho(\mathbf{r})$  es la densidad electrónica, y el funcional E es la energía<sup>8</sup>.

Como restricción, se impone que el número de electrones en el espacio total considerado sea igual a la integral de la función densidad en dicho espacio:

$$N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3)$$

---

<sup>7</sup>Un funcional es una función que toma un vector como argumento de entrada, y devuelve un escalar. Comúnmente el vector que toma como entrada pertenece a un espacio de funciones, es decir, el funcional toma una función (ese vector) como argumento. Por eso, es común referirse a un funcional como a una función de otra función.

<sup>8</sup>El argumento de los funcionales (que es a su vez una función) se suele introducir entre corchetes.

### 2.1.3. Ecuaciones de Kohn-Sham

En la ecuación 2 aparece por una parte, una integral, que representa la interacción de los electrones con el núcleo (se considera al potencial electrostático del núcleo como un potencial externo,  $V_{ext}$ ), y por otra parte, un funcional  $F$ . Las ecuaciones de Kohn-Sham [10] dan una forma de aproximar dicho funcional. Estas ecuaciones parten de un modelo de  $N$  electrones no interactuantes, por lo que se puede representar al sistema como un determinante de Slater cuyos elementos son las funciones (orbitales  $\psi_i$ ) de cada electrón. La densidad electrónica se puede escribir como la suma de los cuadrados de los módulos de dichas funciones:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (4)$$

Kohn y Sham sugieren que en el funcional  $F$  de la ecuación 2 han de aparecer la energía cinética de los electrones,  $E_{KE}$ , sus repulsiones coulombianas,  $E_H$ , y la interacción de intercambio-correlación,  $E_{XC}$ :

$$F[\rho(\mathbf{r})] = E_{KE}[\rho(\mathbf{r})] + E_H[\rho(\mathbf{r})] + E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] \quad (5)$$

La energía cinética de los electrones, considerándolos como no interactuantes entre sí, y con la misma densidad que el sistema real, viene dada por la ecuación:

$$E_{KE}[\rho(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^N \int \psi_i(\mathbf{r}) \left( -\frac{\nabla^2}{2} \right) \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (6)$$

en la cual se ha tenido en cuenta que, dado que los electrones son no interactuantes, la energía cinética total es igual a la suma de las energías cinéticas individuales.

Al término de repulsión coulombiana se le conoce como energía electrostática de Hartree, y es un término puramente clásico de repulsión entre dos densidades de carga,  $\rho(\mathbf{r}_1)$  y  $\rho(\mathbf{r}_2)$ :

$$E_H[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (7)$$

Juntando todos los términos, y añadiendo la atracción electrón-núcleo con cada uno de los  $M$  núcleos (es decir, desarrollando el término del potencial externo de la ecuación 2), se llega a la siguiente expresión para la energía:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] + \sum_{i=1}^N \int \psi_i(\mathbf{r}) \left( -\frac{\nabla^2}{2} \right) \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 - \sum_{A=1}^M \int \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (8)$$

Solo queda por determinar la energía de intercambio-correlación,  $E_{XC}$ , para lo cual conviene definir primero el funcional intercambio-correlación  $V_{XC}$ :

$$V_{XC}[\mathbf{r}] = \left( \frac{\delta E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right) \quad (9)$$

A partir de aquí, para calcular la energía de intercambio-correlación,  $E_{XC}$ , se pueden seguir distintas estrategias. Las aproximaciones de densidad local, LDA (*local density approximation*) y LSDA (*local spin density approximation*)<sup>9</sup> proponen usar un funcional de densidad local para obtener la contribución de intercambio-correlación. Dichas aproximaciones consisten, esencialmente, en suponer que la densidad de electrones es localmente homogénea, es decir, que es una constante en cada punto,

<sup>9</sup>La diferencia entre LDA y LSDA es que en la LSDA se incluyen además los efectos del espín.

aunque la densidad electrónica en todo el espacio sea inhomogénea. En otras palabras, en los métodos LDA y LSDA la densidad electrónica real que envuelve un volumen elemental en una posición  $\mathbf{r}$  se reemplaza por una densidad de electrones constante, pero esa constante varía en cada punto  $\mathbf{r}$ . Este método consigue definir el funcional de intercambio-correlación, pero a nivel local. La energía de intercambio-correlación puede entonces escribirse como:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r}))d\mathbf{r} \quad (10)$$

en donde  $\epsilon_{XC}$  es la energía de intercambio-correlación por partícula, considerando el sistema total como un gas de electrones en el cual se cumple que:

$$\epsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r})) = \epsilon_X(\rho(\mathbf{r})) + \epsilon_C(\rho(\mathbf{r})) \quad (11)$$

De esta forma, se ha separado el término de correlación del de intercambio. El término de correlación  $\epsilon_C$ , se puede obtener mediante cálculos de Monte Carlo para un gas uniforme considerando un número de diferentes densidades. El término de intercambio  $\epsilon_X$ , se puede obtener mediante la siguiente expresión:

$$\epsilon_X(\rho(\mathbf{r})) = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho(\mathbf{r})^{1/3} \quad (12)$$

#### 2.1.4. Aproximación del gradiente generalizado (GGA). El funcional de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)

Las insuficiencias de los métodos LDA y LSDA dieron lugar a la modificación del funcional intercambio-correlación,  $V_{XC}$ . Los métodos GGA (*Generalized Gradient Approximation*) son un ejemplo.

Los métodos de GGA introducen un gradiente de la densidad dentro de la expresión de la energía de intercambio-correlación de la ecuación 10:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}))d\mathbf{r} \quad (13)$$

Perdew, Burke y Ernzerhof introducen una forma de GGA muy usada en física de superficies. En su aproximación, la energía de correlación se expresa como:

$$E_C^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho[\epsilon_C^{unif}(\rho(\mathbf{r})) + K(\rho(\mathbf{r}), t)]d\mathbf{r} \quad (14)$$

con:

$$K(\rho(\mathbf{r}), t) = \gamma \ln \left[ 1 + \frac{\beta t^2}{\gamma} \left( \frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right) \right] \quad (15)$$

y:

$$\gamma \simeq 0,031091; \beta \simeq 0,066725; A = \frac{\beta}{\gamma} \frac{1}{e^{-\epsilon_C^{unif}/\gamma} - 1}; t = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{2 \left( \sqrt{4(3\pi^2\rho(\mathbf{r}))^{1/3}/\pi} \right) \rho(\mathbf{r})} \quad (16)$$

Aquí,  $t$  es un gradiente de densidad adimensional. La energía de intercambio  $E_X$  en términos del factor de aumento  $F_X$  se escribe como:

$$E_X^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_X^{unif}(\rho(\mathbf{r}))F_X(s)d\mathbf{r} \quad (17)$$

donde  $\epsilon_X^{unif}$  y  $\epsilon_C^{unif}$  son, respectivamente, las energías de intercambio y correlación por partícula en un gas de electrones homogéneo en el punto  $\mathbf{r}$  (ver ecuación 12) y  $s$  es otro gradiente de densidad adimensional:

$$s = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{2(3\pi^2\rho(\mathbf{r}))^{1/3}\rho(\mathbf{r})} \quad (18)$$

En cuanto a la función  $F_X(s)$  tiene la forma:

$$F_X(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu s^2/\kappa} \quad (19)$$

donde  $\kappa = 0,804$  y  $\mu \simeq 0,021951$

### 2.1.5. Pseudopotenciales

Un problema que surge en los cálculos es que, cerca del núcleo del átomo, las funciones de onda de los electrones de valencia muestran oscilaciones muy rápidas. Esto se debe a que las funciones de onda de los electrones de valencia son ortogonales a las de los electrones del *core* (zona más interna del átomo). Estas oscilaciones acarrearán problemas de convergencia, pues dan lugar a energías cinéticas muy grandes y se necesitarían muchas funciones de onda para definir correctamente este comportamiento. En consecuencia, si se tienen en cuenta todos los electrones, el coste del cálculo aumenta con respecto a si se consideraran solo los electrones de valencia.

Obviamente, este comportamiento se hace más notable cuantos más electrones haya en el *core* comparado con los de valencia.

Hay que considerar además, que al tener en cuenta la repulsión de los electrones en el *core*, el aumento de energía cinética se puede llegar a compensar un poco.

La solución a estos problemas está en definir un nuevo potencial para todo el *core*, es decir no solo para el núcleo sino también para los electrones más internos. Esto es lo que se entiende por pseudopotencial.

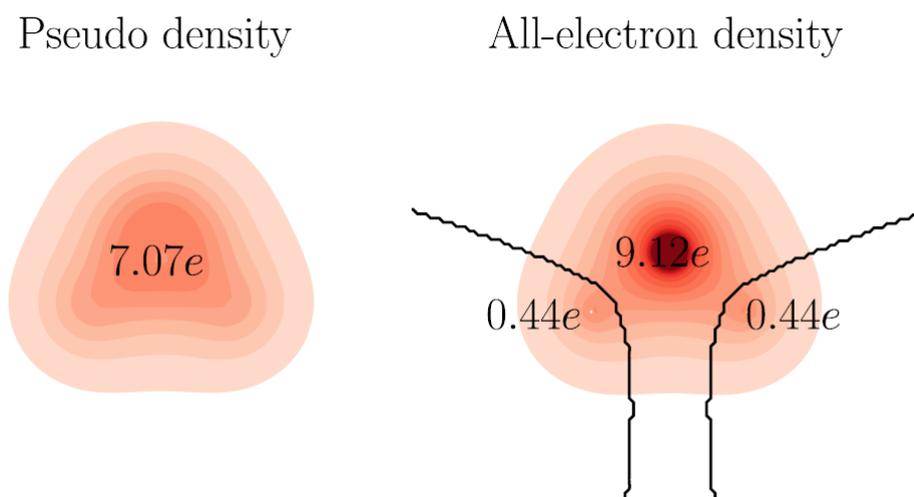


Figura 4: Densidad electrónica de una molécula de agua considerando pseudopotenciales (a la izquierda) y considerando todos los electrones (a la derecha).

El pseudopotencial representa la manera en que los electrones de valencia interactúan con, en un solo «bloque», el núcleo atómico y los electrones internos. En este modelo, se consideraran, por lo

tanto, solo los electrones de valencia (pues son los responsables de la química de las reacciones), que experimentan una interacción no solo con el núcleo (atracción) sino también con los electrones del *core* (repulsión). Esto tiene el efecto de facilitar los cálculos computacionales.

El pseudopotencial da, fuera del *core*, funciones de onda con la misma forma que una verdadera función de onda, mientras que dentro del *core* aparecen algunos nodos (ver figura 5).

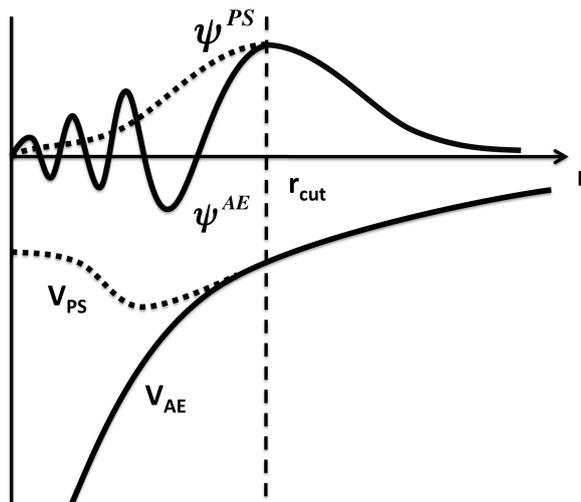


Figura 5: Comparativa de una función de onda y un potencial considerando todos los electrones (AE) y considerando pseudopotenciales (PS)

### 2.1.6. Método PAW

Existen muchas formas de representar las funciones de onda electrónicas. Lo más habitual es, como ya se ha indicado antes, representarlas como combinación lineal de conjuntos base, es decir, como combinación de ondas planas, de gaussianas, o de orbitales atómicos. Las energías se encuentran optimizando los coeficientes  $c_i$  de dicha combinación lineal. La función de onda tendría la forma:

$$\Psi = \sum_i c_i \psi_i \quad (20)$$

El método PAW [11] o método de onda de proyector aumentado (en inglés, *projector-augmented wave*) es una variante del método de pseudopotenciales que, en lugar de representar las funciones de onda como combinaciones lineales de conjuntos base, y optimizar los coeficientes  $c_i$ , calcula directamente la función de onda  $\Psi(x_i, y_j, z_k)$  en cada punto del espacio. Para ello, utiliza una redcilla tridimensional como la de la figura 6 (en inglés, *grid*) formada por una serie de puntos equidistantes.

El método PAW transforma las funciones de onda  $\Psi^{AE}$  (es decir, las que consideran todos los electrones) en funciones de onda  $\Psi^{PS}$  (es decir, las que consideran pseudopotenciales) empalmándolas en radios de corte,  $r_{cut}$ . Para cada átomo y orbital, se eligen unos  $r_{cut}$ . El pseudopotencial elegido para cada átomo se denomina normalmente *atomic setup*.

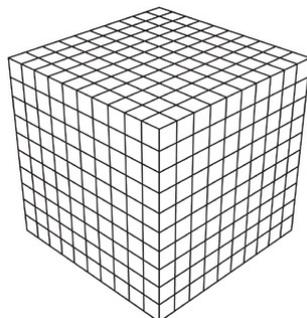


Figura 6: Redecilla tridimensional

### Apartado 2.2: Parámetros concretos utilizados

Todos los cálculos se realizaron utilizando la teoría del funcional de la densidad (DFT), cuyo desarrollo teórico se ha explicado en la sección anterior.

El programa elegido para realizar los cálculos ha sido *GPAW*. El código *GPAW* está construido bajo el entorno de simulación atómica ASE (*Atomic Simulation Environment*), que es un conjunto de módulos de *Python* para facilitar la creación, el arranque, y el análisis de los cálculos atómicos/electrónicos. *GPAW* está basado en el método PAW, explicado en la sección anterior. *GPAW* utiliza unos *atomic setups* optimizados para realizar los cálculos. Estos *atomic setups* están en una base de datos que se puede consultar en la web de *GPAW*. [12, 13]

Los parámetros de entrada de *GPAW* se introducen, junto con las posiciones de los átomos, en el fichero de entrada, que tiene extensión `.py` (archivo en código *python*). Entre los parámetros que se pueden controlar están el funcional utilizado para la DFT, el tamaño de la celda, el espaciado entre los puntos de la redcilla, y los criterios de convergencia utilizados.

```

molecula = Atoms([
Atom('Au',(-1.360000, 2.330000, 0.000000)),
Atom('Au',(-2.710000, -0.010000, 0.000000)),
Atom('Au',(0.000000, 0.000000, 0.000000)),
Atom('Au',(2.710000, 0.000000, 0.000000)),
Atom('Au',(1.370000, 2.330000, 0.000000)),
Atom('Au',(-1.360000, -2.330000, 0.000000)),
Atom('Au',(1.370000, -2.330000, 0.000000)),
Atom('Au',(-1.360000, -0.780000, 2.400000)),
Atom('Au',(1.360000, -0.740000, 2.400000)),
Atom('Au',(-0.030000, 1.580000, 2.400000))],
cell=(14.0, 14.0, 14.0))

molecula.center()

calc = GPAW(xc='PBE', nbands = 64, txt='Au10-relax-1.txt',
maxiter=300, occupations=FermiDirac(width=0.05),
convergence={'energy': 0.0008, # eV / electron
'density': 2.0e-4,
'eigenstates': 5.0e-7, # eV^2 / electron
'bands': 'occupied'})

```

Figura 7: Archivo de entrada para un cluster de Au10

### 2.2.1. Funcional PBE

El método elegido para introducir la energía de intercambio-correlación en los cálculos fue la aproximación de gradiente generalizado (GGA) mediante la introducción del funcional de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE). Esta aproximación se ha explicado en este trabajo, en la sección 2.1.4

El funcional elegido para realizar los cálculos se especifica en el fichero *Python*. Dentro de la función «GPAW» se ha especificado `xc = 'PBE'` (ver figura 7).

### 2.2.2. Número de orbitales

Un parámetro importante que hay que ajustar es el número de orbitales empleados para realizar los cálculos electrónicos. Como se indicó anteriormente, el método que se ha empleado es el de pseudo-potenciales, por lo que solo es necesario incluir los orbitales de los electrones de valencia. Sin embargo, también hay que incluir algún orbital más, que esté desocupado.

Poniendo el ejemplo de la figura 7, se ha elegido como parámetro `nbands = 64`. Dado que el oro tiene 11 electrones de valencia, y hay 10 átomos de oro en el clúster considerado, en total hay 110 electrones de valencia. Como en cada orbital caben 2 electrones de valencia, el número mínimo de orbitales necesarios para que se formen los enlaces es  $\frac{110}{2} = 55$ . Como medida de precaución se han incluido 9 orbitales más, haciendo un total de 64. Se ha seguido un razonamiento análogo para escoger el número de orbitales para los cálculos en el clúster de paladio y en los clústeres mezclados. Lógicamente, en los cálculos en los que se ha añadido el etanol, se han considerado más orbitales, puesto que aparecen más átomos.

### 2.2.3. Tamaño de la celda y espaciado

Como se ha explicado, *GPAW* realiza los cálculos mediante una redcilla (*grid*). El tamaño de la *grid* y la separación de sus puntos, son parámetros que se pueden modificar.

En los cálculos con *GPAW* debe elegirse un tamaño de celda lo suficientemente grande como para que quepan los orbitales de todos los átomos, pero sin llegar a un tamaño que haga los cálculos demasiado «caros». Lógicamente, el tamaño de la celda deberá elegirse tanto mayor cuanto mayor sea el número de átomos en el cálculo.

El tamaño de celda aparece como parámetro `cell` en el fichero de entrada (ver figura 7).

El tamaño de celda utilizado ha sido:

- $14,0 \text{ \AA} \times 14,0 \text{ \AA} \times 14,0 \text{ \AA}$  para los clústeres aislados de  $Au_{10}$ ,  $Pd_{10}$ , y  $Au_xPd_{10-x}$  (con  $x = 2, 5, 8$ ).
- $16,5 \text{ \AA} \times 16,5 \text{ \AA} \times 16,5 \text{ \AA}$  para los cálculos en los que aparecen, además de los clústeres metálicos, los átomos del etanol.

El espaciado de la *grid* es un parámetro que ya viene programado en *GPAW*. Su valor es  $h = 0,2 \text{ \AA}$ . Un menor espaciado proporcionaría mejores resultados, pero implicaría un mayor coste en los cálculos, pues el número de puntos en la redcilla se incrementaría. Con el espaciado de  $0,2 \text{ \AA}$  se obtienen resultados suficientemente precisos.

### 2.2.4. Criterios de convergencia

Los criterios de convergencia para que termine el cálculo se indican en el fichero *Python*, dentro de la función «convergence».

Los criterios de convergencia utilizados han sido los siguientes:

- Para la energía, se considera que el cálculo termina cuando la diferencia entre una energía y la anterior (en las 3 últimas iteraciones) es menor a 0,0008 eV por electrón de valencia. Este parámetro aparece como 'energy' en el fichero de entrada (ver figura 7)
- Para la densidad electrónica, se considera que el cálculo termina cuando el cambio entre interacciones en la densidad de electrones es menor de  $2 \times 10^{-4} e^-/\text{Å}^3$  por electrón de valencia. Este parámetro aparece como 'density' en el fichero *python* (ver figura 7).
- Para las fuerzas, se considera que el cálculo termina cuando la suma de las fuerzas a todos los átomos es menor de 0,02 eV/Å.

### 2.2.5. Relajación estructural

El objetivo es encontrar para cada sistema la estructura de mínima energía. A partir de la Mecánica Cuántica se desarrollan algoritmos que permiten calcular la energía y las fuerzas atómicas [14]. Para llegar al equilibrio se deben mover los átomos hasta alcanzar una estructura en el que las fuerzas atómicas sean nulas. Para ello, se requiere un algoritmo de optimización de funciones. El algoritmo elegido ha sido el conocido como BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno). El BFGS es un algoritmo iterativo de optimización de funciones perteneciente a la familia de los métodos cuasi-Newton<sup>10</sup>, desarrollado para resolver problemas de optimización no lineal sin restricciones. Se ha elegido este método porque es muy eficiente.

### 2.2.6. Paralelización

A pesar de que el método BFGS es muy eficiente, los cálculos requieren del uso de bastante memoria y de tiempo de cómputo. Por ello, para cada cálculo, se han utilizado 8 procesadores en paralelo (en alguna ocasión 16). El método de paralelización consiste en que cada procesador calcula las funciones de onda en sólo una pequeña parte de la celda unidad. Posteriormente, el procesador que dirige el trabajo (llamado MASTER) reúne todos los datos que provienen de los otros procesadores, haciendo mucho más rápido el cálculo al dividirse las tareas a realizar. De esta forma, la mayoría de los cálculos realizados en este trabajo terminan en unas horas, mientras que con un solo procesador tardarían más de una semana. El número de procesadores utilizados para cada cálculo, se especifica en el archivo *submit.txt*, junto con la ubicación de los archivos de entrada y salida.

```
nohup mpirun -np 8 -machinefile /home/abenito/hostfiles/hostfileS03 gpaw-python  
/home/abenito/TFG/Etanol-Au10/2/Etanol-Au10-relax-2.py > Etanol-Au10-relax-2.out
```

Figura 8: Contenido del archivo *submit.txt*

### 2.2.7. Cálculo de las barreras de energía

En este trabajo se ha buscado encontrar con precisión las barreras de energía de las distintas reacciones producidas. Para ello, se han hecho relajaciones de las estructuras en distintos instantes de la reacción. La manera de proceder ha sido la siguiente: Para cada reacción, se ha creado la estructura conjeturada inicial con *XMakemol*. Se ha relajado la estructura inicial hasta dar con una estructura final en la cual la energía converge. Después, se han buscado estructuras intermedias que mejoren la energía (que son las que va a «preferir» la molécula). En el caso de la disociación de los átomos de hidrógeno, se han relajado distintas estructuras, dejando fija en cada cálculo la distancia entre el

<sup>10</sup>Un método cuasi-Newton es un método usado para encontrar ceros o máximos/mínimos locales de funciones, que a diferencia del método de Newton, no utiliza Jacobianos o Hessianos, evitando así cálculos muy «caros» en cada iteración.

hidrógeno y el oxígeno. Con las distintas distancias entre el hidrógeno y el oxígeno, se ha calculado la curva de energías, cuyo máximo es la barrera de energía. Lo mismo se ha hecho para calcular la barrera de energía en la reacción de formación del hidrógeno molecular,  $H_2$ , dejando fija, en cada cálculo, una cierta distancia entre los dos átomos de hidrógeno. Esto se explicará mejor en un apartado posterior, poniendo como ejemplo la disociación del primer átomo de hidrógeno sobre un clúster de  $Pd_{10}$  (figura 20). Para imponer a *GPAW* que deje una distancia fija entre dos átomos, se utiliza el código que se muestra en la figura 9 (hay que tener en cuenta que el átomo numerado como n-ésimo por *XMakeMol*, es el átomo numerado como n-1-ésimo por *GPAW*).

```
constraint_cluster = [FixBondLength(0, 8)]
molecula.set_constraint(constraint_cluster)
```

Figura 9: Código empleado para fijar las posiciones de los átomos 1 y 9 (en este caso)

### Apartado 2.3: Preparación del clúster de entrada

Para preparar el clúster de entrada se utiliza el programa *XMakeMol*. El programa permite crear el clúster «al gusto» moviendo los átomos en un entorno gráfico con ayuda del ratón, y dando las distancias entre los distintos átomos así como sus coordenadas en el espacio tridimensional. El archivo que genera *XMakeMol* tiene la extensión **.xyz**. En él se encuentran, en cada fila, las coordenadas xyz de cada átomo, tal y como se muestra en la figura 11.

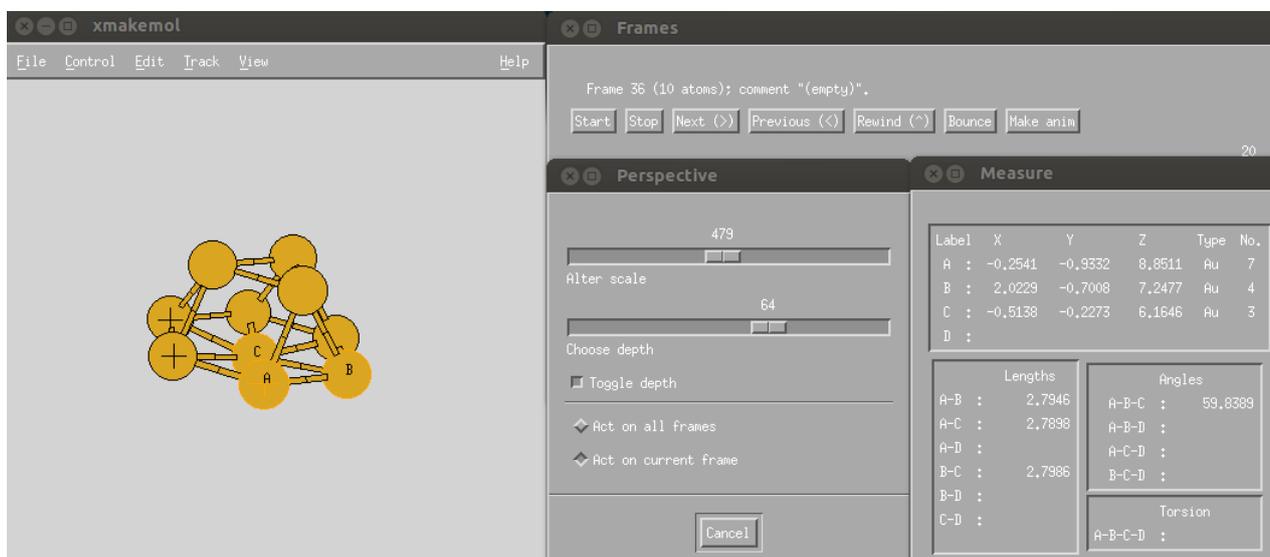


Figura 10: Entorno del programa *XMakeMol*

Al terminar el cálculo, *GPAW* devuelve, un fichero con la energía de la estructura final y un archivo llamado *geometry.xyz* que contiene las nuevas posiciones de los átomos cuando la energía ha convergido. Además de estos archivos, devuelve otro **.xyz** con todas las posiciones tras cada iteración. Al cargar dicho archivo con *XMakeMol*, se puede visualizar una «película» en la que cada «frame» corresponde con la posición de los átomos tras cada iteración, con lo que es posible ver todo el proceso de relajación del clúster.

```
10
Au 5.590010451473638 9.366105626836980 5.865740975913575
Au 4.227917024348174 6.989324345155898 5.868180087098629
Au 6.999953884300788 6.979794805669500 5.536613617745069
Au 9.779812119991831 6.995904250598547 5.859312027680405
Au 8.403361490163089 9.373562575162731 5.867226354314046
Au 5.636439677230453 4.547096231586042 5.854600412601769
Au 8.379860029084421 4.577287594419759 5.863066294877249
Au 5.659758837402912 6.170683557420495 8.137978115440118
Au 8.402794955889695 6.185082258219608 8.153636376219382
Au 7.004030267731292 8.552361346050281 8.146905414786668
```

Figura 11: Contenido del archivo .xyz para uno de los agregados de Au10

## Sección 3

## Resultados

## Apartado 3.1: Estudio de la estructura y la miscibilidad de agregados de oro y paladio

3.1.1. Agregados de Au<sub>10</sub> y Pd<sub>10</sub>

Tras la simulación se crea un fichero en el que aparece la energía de la estructura final a 0K. En la figura 12 se muestra dicho fichero. La energía final aparece como *Zero Kelvin*.

```

Convergence Criteria:
Total Energy Change:          0.0008 eV / electron
Integral of Absolute Density Change:  0.0002 electrons
Integral of Absolute Eigenstate Change: 5e-07 eV^2
Number of Atoms: 10
Number of Atomic Orbitals: 90
Number of Bands in Calculation:      64
Bands to Converge:                  Occupied States Only
Number of Valence Electrons:         110

log10-error:  Total      Iterations:
Time          WFS    Density  Energy      Fermi  Poisson
iter:  1  13:12:45  -2.6    -3.1    -21.043086  2      7
iter:  2  13:12:48  -3.5    -3.3    -21.046868  2      5
iter:  3  13:12:50  -4.0    -3.6    -21.047336  2      4
iter:  4  13:12:53  -4.3    -3.9    -21.047384  2      4
iter:  5  13:12:56  -4.8    -3.9    -21.046863  2      3
iter:  6  13:12:59  -4.8    -3.8    -21.047456  2      2
iter:  7  13:13:02  -5.3    -4.1    -21.046592  2      3
iter:  8  13:13:04  -5.6    -4.1    -21.046762  2      3
iter:  9  13:13:07  -5.7    -4.4    -21.047543  2      3
iter: 10  13:13:10  -6.1    -4.6    -21.047598  2      3
iter: 11  13:13:13  -6.5    -4.6    -21.046663  2      2
-----
Converged After 11 Iterations.

Energy Contributions Relative to Reference Atoms:(reference = -5165984.539532)
-----
Kinetic:          -65.766805
Potential:        +49.014096
External:         +0.000000
XC:               -5.600392
Entropy (-ST):   -0.138145
Local:            +1.375510
-----
Free Energy:      -21.115736
Zero Kelvin:      -21.046663

```

Figura 12: Fichero generado al terminar el cálculo de un clúster de Au<sub>10</sub>

Para valorar la estabilidad de los clústeres puros de oro y paladio, se ha calculado la energía de enlace por átomo (*binding energy per atom*,  $E_b$ ) definida como la energía que se gana al formar el agregado de  $N$  átomos con respecto a la que tienen los  $N$  átomos cuando están aislados:

$$E_b(Au_N) = \frac{1}{N}[E(Au_N) - NE(Au)]$$

$$E_b(Pd_N) = \frac{1}{N}[E(Pd_N) - NE(Pd)]$$

En este trabajo  $N = 10$  dado que los clústeres puros con los que se ha trabajado en este proyecto tienen todos 10 átomos.

Colocando un átomo aislado en la celda de simulación, y optimizando mediante GPAW su energía, se obtienen las siguientes energías de los átomos aislados, es decir  $E(Au)$  y  $E(Pd)$ :

$$E(Au) = -0,2034 \text{ eV}$$

$$E(Pd) = -0,0914 \text{ eV}$$

Como ejemplo, tomando como  $E(Au_{10})$  la energía a  $0K$  de la figura 12, la energía de enlace por átomo sería:

$$E_b(Au_{10}) = \frac{1}{10}[E(Au_{10}) - 10E(Au)] = \frac{1}{10}[-21,0467 - 10 \cdot (-0,2034)] \simeq -1,90 \text{ eV}$$

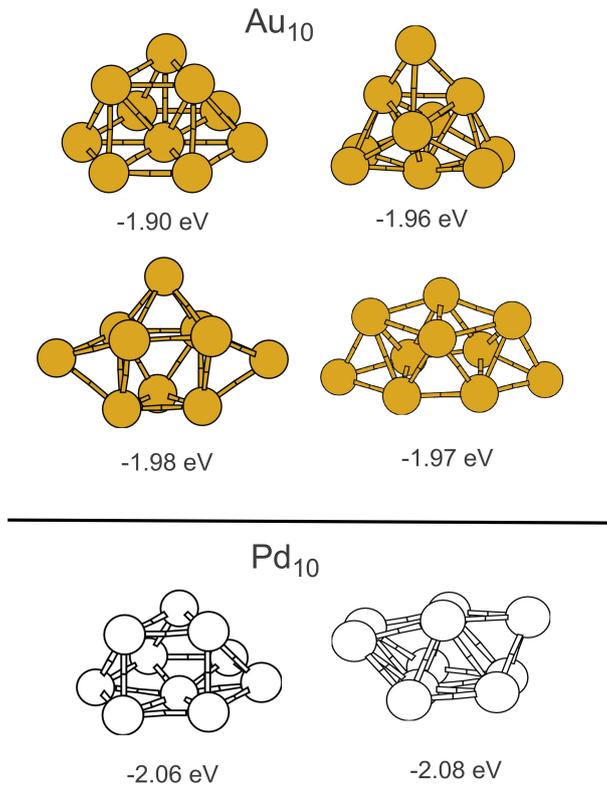


Figura 13: Clústeres puros de oro y paladio

No existe un único isómero de  $Au_{10}$ , ni tampoco de  $Pd_{10}$ , o de los clústeres que se obtienen al mezclar ambos metales en una sola estructura. La búsqueda de los isómeros más estables es un problema complejo. En este trabajo se ha realizado un chequeo preliminar de estructuras, descartando aquellas menos estables. Se ha considerado innecesaria la búsqueda más a fondo de isómeros estables, puesto que habría llevado mucho tiempo, y no habría dado lugar a resultados mucho mejores. Este trabajo ha preferido centrarse más en el estudio de la catálisis (parte principal y más costosa del proyecto) que en el de la estructura de los clústeres catalizadores.

Las estructuras más relevantes para los clústeres de  $Au_{10}$  y  $Pd_{10}$  se muestran en la figura 13, junto con sus respectivas energías de enlace por átomo (el primero de los isómeros corresponde al ejemplo anterior).

Como se puede observar, hay estructuras con estabilidades similares (con diferencias de tan solo

0,01 eV por átomo).

Según el criterio de signos utilizado, las estructuras son más estables cuanto más negativa sea la energía de enlace  $E_b$ . Las energías de enlace positivas corresponden a estructuras termodinámicamente desfavorables, lo que quiere decir que, en dicho caso, los átomos tendrían preferencia a estar separados antes que formar esa estructura.

### 3.1.2. Agregados mezclados

A la hora de estudiar la estabilidad de los clústeres de oro y paladio mezclados, hay que tener en cuenta, además de la energía de enlace  $E_b$ , otra nueva variable, que dé cuenta de su miscibilidad.

Esa variable se denomina energía de mezcla (*mixing energy*,  $E_{mix}$ ) y es la energía que se gana al mezclar agregados con respecto a la que se tiene en los agregados puros:

$$E_{mix}(Au_XPd_Y) = E(Au_XPd_Y) - \frac{X}{N}E(Au_N) - \frac{Y}{N}E(Pd_N)$$

con  $X + Y = N$

Las energías  $E(Au_N)$  y  $E(Pd_N)$  son las energías de los clústeres puros de oro y paladio.  $E(Au_XPd_Y)$  es la energía del clúster con  $X$  átomos de oro e  $Y$  átomos de paladio.

Al igual que con los clústeres puros, los clústeres mezclados tienen también 10 átomos en total, luego se cumple que  $N = 10$ , mientras que, según la proporción de oro y paladio,  $X = 2, 5, 8$  e  $Y = 2, 5, 8$  (cumpliendo siempre que  $X + Y = 10$ ).

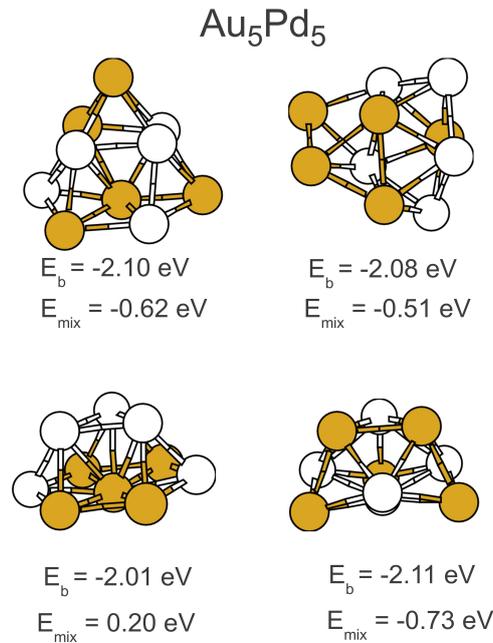


Figura 14: Clústeres de oro y paladio mezclados al 50 %

La energía de mezcla  $E_{mix}$  sigue el mismo criterio de signos que la energía de enlace. Es decir, una

mezcla será más estable cuanto más negativa sea su energía de enlace.

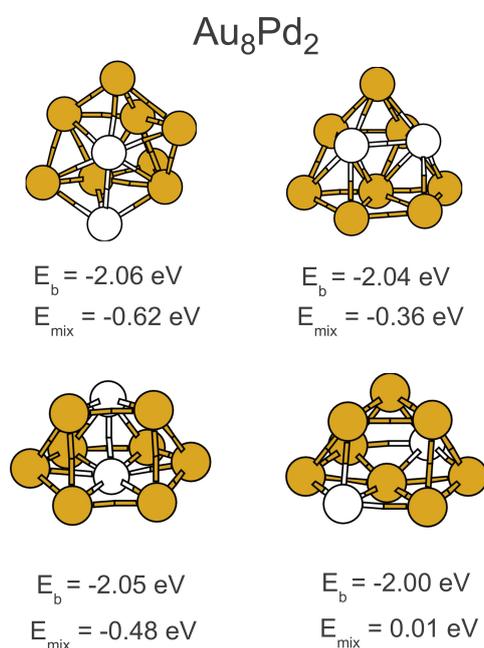


Figura 15: Clústeres de  $Au_8Pd_2$

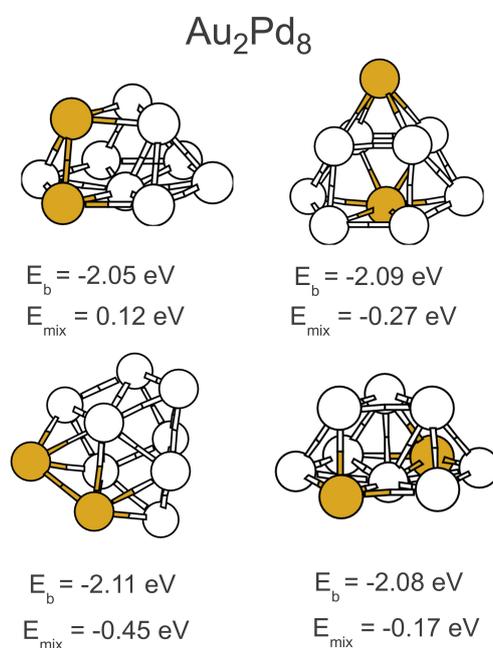


Figura 16: Clústeres de  $Au_2Pd_8$

Los clústeres más relevantes de  $Au_5Pd_5$ ,  $Au_8Pd_2$  y  $Au_2Pd_8$  están representados en las figuras 14, 15 y 16, respectivamente, junto con sus energías de enlace  $E_b$  y de mezcla  $E_{mix}$ .

Lo primero que se observa en las figuras 14, 15 y 16 es que las energías de mezcla son, por lo general, bastante negativas. Esto significa que el oro y el paladio son metales muy miscibles.

### 3.1.3. Fluxionalidad

A la hora de elegir los clústeres como catalizadores de la reacción, lo lógico es tomar los más estables, es decir, aquellos que tengan energías  $E_b$  y  $E_{mix}$  más negativas. Sin embargo, algunos de los clústeres más estables cuando están aislados, cambian a la hora de interactuar con la molécula de etanol, y pasan de un isómero a otro. Esto se conoce como fluxionalidad.

#### Apartado 3.2: Absorción y disociación del etanol en los distintos agregados

Un primer estudio de la disociación del etanol en los clústeres consiste en la comparación de las energías que se ganan o pierden al enlazar la molécula de etanol al clúster, y al disociarse el primer átomo de hidrógeno de este.

En esta sección se justificará la elección de los clústeres utilizados como catalizadores y la posición en la cual se absorbe la molécula de etanol.

En las figuras 17, 18 y 19 se muestra la absorción de etanol en los clústeres de  $Au_{10}$ ,  $Pd_{10}$ , y  $Au_5Pd_5$ , respectivamente. En cada figura aparece, en la parte de arriba, la absorción del etanol en distintos átomos de distintos clústeres, y en la parte de abajo, el siguiente paso de la reacción, es decir, la disociación de un átomo de hidrógeno, que es adsorbido por el clúster.

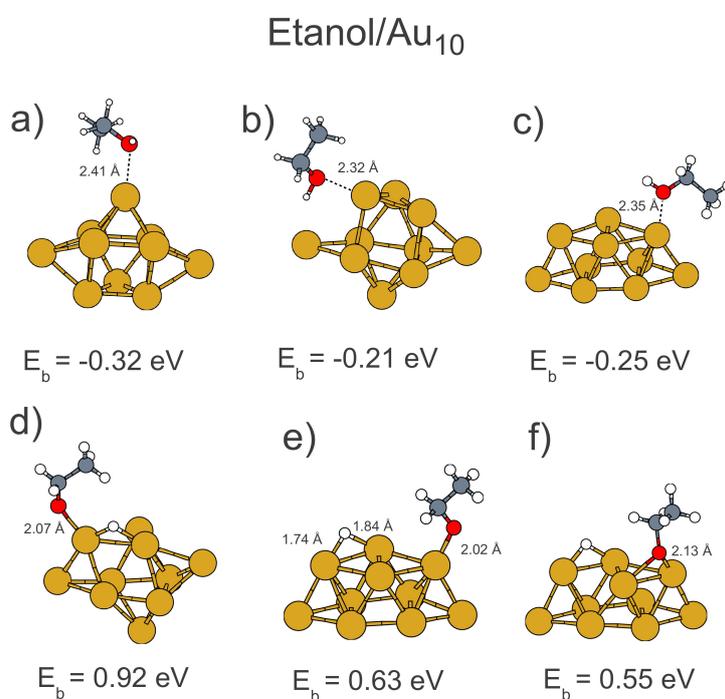


Figura 17: Clústeres de  $Au_{10}$  interactuando con el etanol

Aquí se ha definido una nueva energía de enlace,  $E_b$ , correspondiente a la energía que se gana o

pierde al formar el enlace entre el etanol y el clúster. Esta energía se calcula como la diferencia entre la energía del conjunto clúster más etanol, menos las energías del clúster aislado y de la molécula aislada. Para el caso del clúster de oro puro sería:

$$E_b = E(C_2H_6OAu_{10}) - E(C_2H_6O) - E(Au_{10})$$

La energía de la molécula de etanol aislada se ha calculado mediante una simulación, y es:

$$E(C_2H_6O) = -46,93 \text{ eV}$$

En cuanto al criterio de signos utilizado, las energías de enlace negativas corresponden a enlaces mas favorables, mientras que las positivas corresponden a enlaces mas desfavorables. Los casos d), e) y f) de la figura 17 corresponden a energías positivas, por lo que la estabilidad de esos isómeros es bastante menor que la de los isómeros a), b) y c).

El clúster de oro elegido como catalizador es el de la imagen c) de la figura 17. A pesar de que el isómero de la imagen a) es más estable cuando está aislado, este cambia de forma cuando se disocia el primer átomo de hidrógeno. Con el isómero de la figura b) lo que ocurre es que, en el paso de la disociación del átomo de hidrógeno, se transforma en el mismo isómero que el de las figuras c) y f). Esto es, como ya se introdujo, lo que se conoce como fluxionalidad. Por lo tanto, parece que la elección más lógica es la del isómero c), pues es la forma a la que tienden otros isómeros durante la disociación del átomo de hidrógeno, lo que significa que es la más estable en esta parte del proceso, aunque no lo sea tanto cuando está aislada.

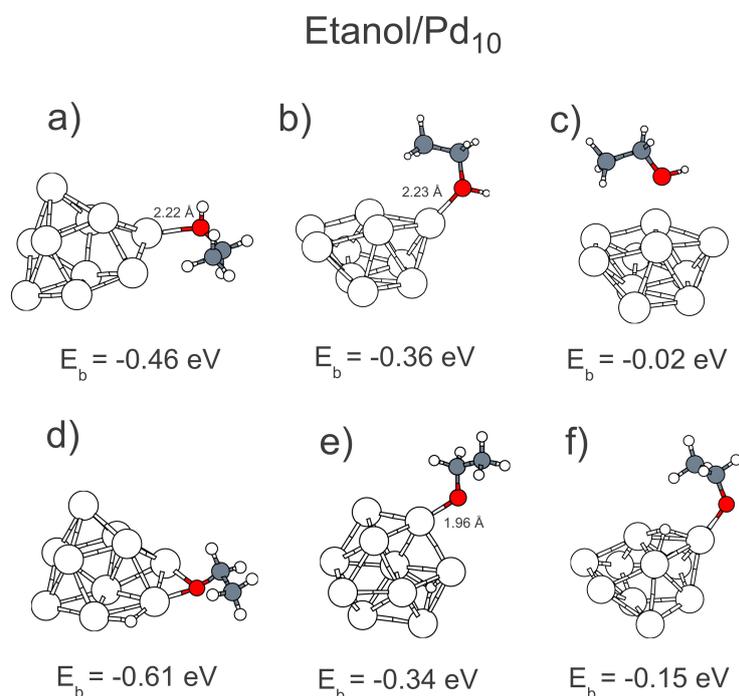


Figura 18: Clústeres de  $Pd_{10}$  interactuando con el etanol

En el caso del paladio puro, los resultados mostrados en la figura 18 indican que la configuración de absorción del etanol molecular mas estable corresponde al isómero a), con una energía de enlace de  $-0,46$  eV. Esta energía es bastante más baja que en el resto de isómeros. Además, permanece casi

intacta al adsorber el primer átomo de hidrógeno, lo cual corresponde a la figura d) (proceso que, por otra parte, es energéticamente mucho más favorable que en el resto de las figuras). La elección de este isómero resulta interesante también por el hecho de ser estructuralmente bastante similar al elegido para el clúster de oro puro. Estas similitudes hacen que las energías de reacción sean más fáciles de comparar.

En el caso de la figura 19, que muestra los resultados para  $Au_5Pd_5$ , la conformación inicial elegida para la reacción fue el isómero a), por tener la energía de enlace con el etanol más negativa ( $E_b = -0,53$  eV) y porque, además, es el menos desfavorable a la hora de realizar la adsorción del primer hidrógeno (proceso TS1), como se observa en la imagen d).

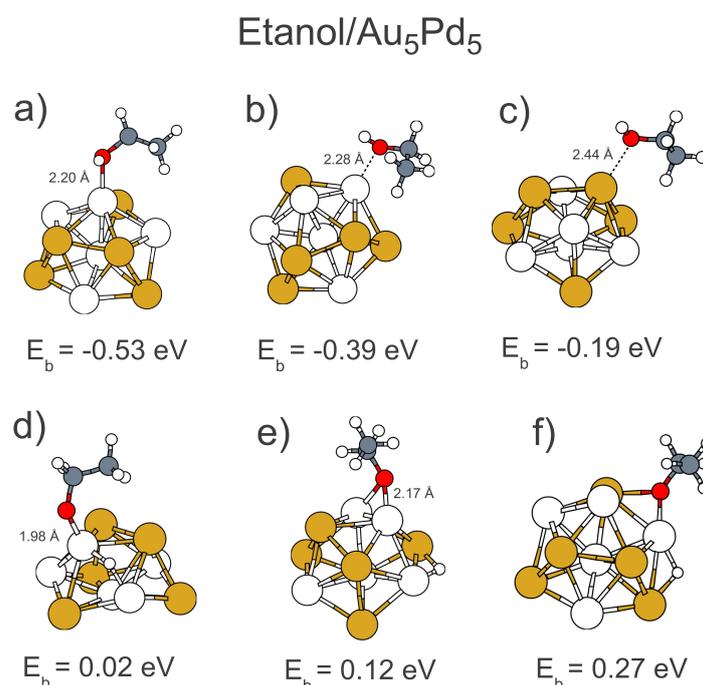


Figura 19: Clústeres de  $Au_5Pd_5$  interactuando con el etanol

Comparando las figuras 17 y 18, se concluye que la ruptura del enlace O-H (proceso TS1) es un proceso energéticamente favorable en el caso del paladio puro (pues la energía de enlace es  $E_b = -0,61$  eV) y bastante desfavorable en el caso del oro puro (pues la energía de enlace es  $E_b = +0,55$  eV). Al mezclar ambos metales en un mismo clúster (figura 19) se gana en estabilidad con respecto al clúster de oro puro, gracias a la presencia de paladio, haciendo el proceso inicial de ruptura del enlace O-H menos desfavorable energéticamente. Esto, previsiblemente, redundará en una mayor actividad catalítica del clúster.

Los isómeros elegidos finalmente se muestran en la tabla 1, junto con la energía de enlace por átomo, y la energía de mezcla (en el caso del clúster de  $Au_5Pd_5$ ). Esas tres estructuras iniciales son las que se usarán en la sección 3.3 para el estudio de la reacción catalítica completa.

Clúster	Isómero elegido	$E_b$	$E_{mix}$
$Au_{10}$		-1,97 eV	-
$Pd_{10}$		-2,06 eV	-
$Au_5Pd_5$		-2,11 eV	-0,73 eV

Tabla 1: Energías de los isómeros elegidos como catalizadores

### Apartado 3.3: Reacción completa catalizada por $Au_{10}$ , $Pd_{10}$ y $Au_5Pd_5$

En figuras 21, 22 y 23, presentes en los apartados 3.3.2, 3.3.3 y 3.3.4 de esta sección, se muestra la reacción catalizada por medio de los tres clústeres elegidos en la sección anterior <sup>11</sup>. En el eje de ordenadas se muestra la energía de reacción y en el eje de abscisas, cada uno de los procesos involucrados en el ciclo catalítico <sup>12</sup>. Los pasos que se representan en la figura son los más favorables termodinámicamente. Para tener esto en cuenta, se han realizado, para cada proceso, varias simulaciones con distintas configuraciones, y se han elegido las más favorables comparando las energías. Esto se explica en la sección 3.3.1. A continuación se muestran los distintos procesos que aparecen en el ciclo catalítico:

- **Molec:** Corresponde al proceso de formación del complejo  $cluster + C_2H_6O$ . La primera caída que se observa en la gráfica corresponde, por lo tanto, a la energía potencial que se gana al absorberse el etanol en el clúster, frente a la que tienen cuando están separados, es decir, frente a la suma de la energía de la molécula de etanol más la energía del clúster, cuando se encuentran a una distancia relativamente grande, donde no interactúan (tal suma de energías corresponde a la energía que se ha tomado como referencia, por lo que se ha igualado a cero). Como se trata de una caída de energía (proceso exotérmico), este proceso es favorable desde el punto de vista termodinámico. Es importante destacar que el enlace entre el etanol y el clúster se produce por medio del átomo de oxígeno, y no por un átomo de hidrógeno (esto sería energéticamente menos favorable).
- **TS1 (Superación de la barrera de disociación del primer hidrógeno):** Este paso corresponde a la pérdida del átomo de hidrógeno que se encontraba enlazado al átomo de oxígeno, o lo que es lo mismo, a la ruptura del enlace  $O-H$ . El átomo de hidrógeno es adsorbido por el clúster tras la disociación. Este proceso requiere superar una barrera de energía (proceso endotérmico), por lo que no es favorable desde un punto de vista termodinámico. De hecho, este paso es uno de los menos favorables en todos los casos estudiados, y se intentará minimizar al introducir clústeres de oro y paladio mezclados.
- **Diss:** Tras la ruptura del enlace  $O-H$ , la molécula de  $C_2H_5O$  busca una posición energéticamente más favorable. En esta nueva configuración el sistema tendrá una energía menor.
- **TS2 (Superación de la barrera de disociación del segundo hidrógeno):** Este paso corresponde a la pérdida de uno de los átomos de hidrógeno más cercanos al clúster, es decir, a la ruptura de

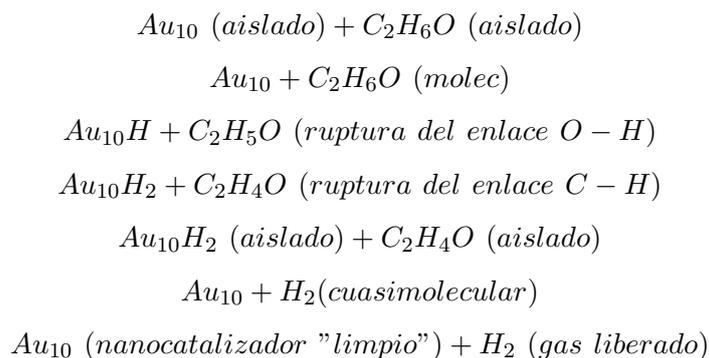
<sup>11</sup>En las figuras, los átomos han sido representados con los colores que utiliza *XMakeMol* por defecto: Los átomos de hidrógeno son blancos, los de oxígeno rojos, los de carbono grises, los de paladio blancos y los de oro naranjas.

<sup>12</sup>Todas las figuras han sido representadas siguiendo la misma escala de energía para facilitar el trabajo a la hora de comparar los distintos catalizadores. Sin embargo, el origen de energías se ha tomado siempre como la suma de las energías del clúster y el etanol aislados en cada caso (por lo que, en realidad, no siempre corresponde a la misma energía, pero tomar este origen facilita la comparativa entre gráficas).

uno de los enlaces  $C - H$ , dando lugar a la molécula de acetaldehído. El átomo de hidrógeno disociado es adsorbido por el clúster.

- $2H(ads) + C_2H_4O$ : Tras la ruptura del enlace  $C - H$ , la molécula de acetaldehído busca una nueva posición que le sea más favorable desde el punto de vista energético. Mientras eso ocurre, los dos átomos de hidrógeno adsorbidos buscan también una posición de menos energía.
- $2H$  (Desorción del aldehído): En esta etapa del ciclo catalítico, el acetaldehído debe superar una cierta barrera energética para liberarse del catalizador (de lo contrario, el catalizador quedaría envenenado).
- $H_2$  (Liberación del hidrógeno): Por último, los dos átomos de hidrógeno que quedan en el clúster se acercan para formar una molécula de  $H_2$ . En realidad en este paso del ciclo catalítico ocurren dos procesos, primero el acercamiento de los dos hidrógenos formando una estructura «cuasi-molecular» (proceso que requiere superar una barrera energética) y después la liberación de la molécula de hidrógeno (que también requiere superar una barrera energética). Esta parte del ciclo catalítico requiere aportar mucha energía, pero es muy importante que se realice, dado que de lo contrario, el catalizador quedaría envenenado (pues los átomos de hidrógeno se acumularían en el clúster) y no se podría volver a usar.

Por lo tanto, se puede resumir el ciclo catalítico de la siguiente manera (poniendo como ejemplo el ciclo del  $Au_{10}$ , que aparece en la figura 21):



La forma de interpretar las figuras 21, 22 y 23 es la siguiente:

- Cuanto mayor es la energía de absorción, más favorable es la reacción desde el punto de vista termodinámico. Por lo tanto, cuanto más grandes sean las caídas de energía, más probabilidad de reacción.
- A mayor barrera, menor probabilidad de reacción. Es decir, cuanto más grandes sean las subidas de energía, más difícil es que se produzca la reacción.

Lo interesante es, por lo tanto, tener barreras de energía bajas (subidas pequeñas) y energías de absorción grandes (caídas grandes). En las los apartados 3.3.2, 3.3.4 y 3.3.3 se analizan las ventajas y desventajas de cada nanocatalizador, de acuerdo con los resultados que se muestran en las figuras 21, 22 y 23.

### 3.3.1. Cálculo de barreras de energía

En esta subsección se explica cómo se buscó la barrera de energía en el caso concreto de la adsorción del primer átomo de hidrógeno (proceso de disociación TS1).

La figura 20 ilustra la búsqueda de la barrera de energía para el caso concreto de la primera disociación del etanol (proceso TS1). En el eje de ordenadas se representa la energía de reacción (en eV) en función de la distancia entre el átomo de oxígeno y el átomo de hidrógeno que forman el grupo hidroxilo (enlace OH).

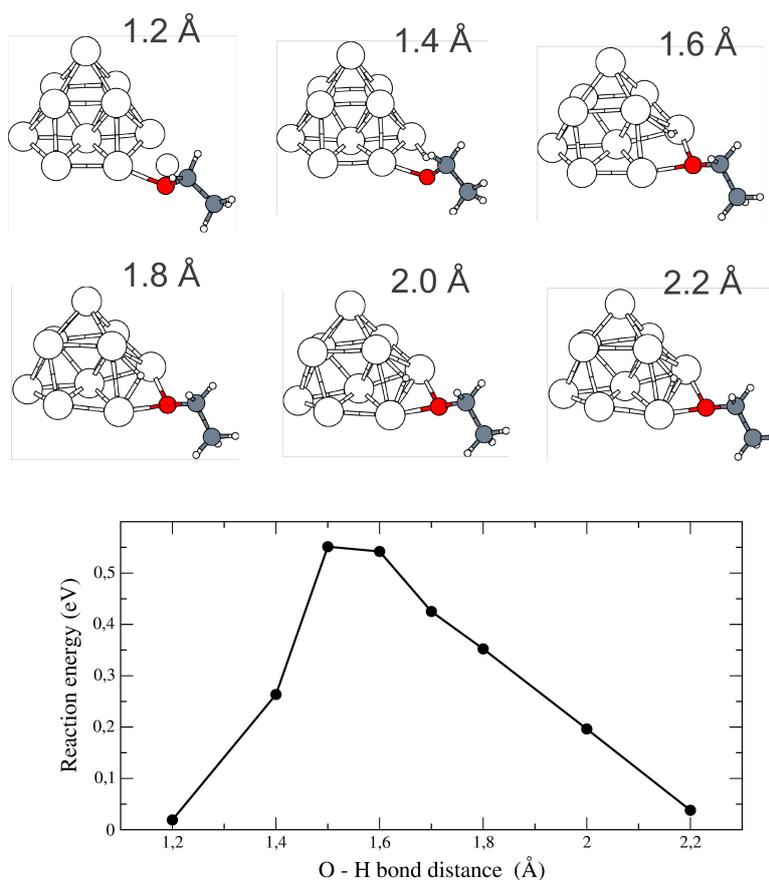
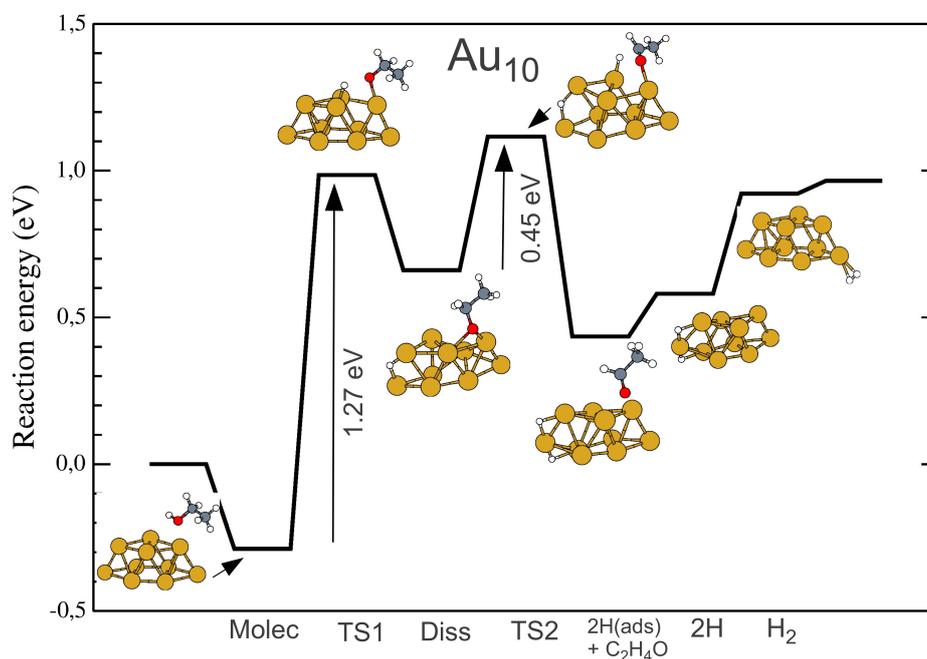


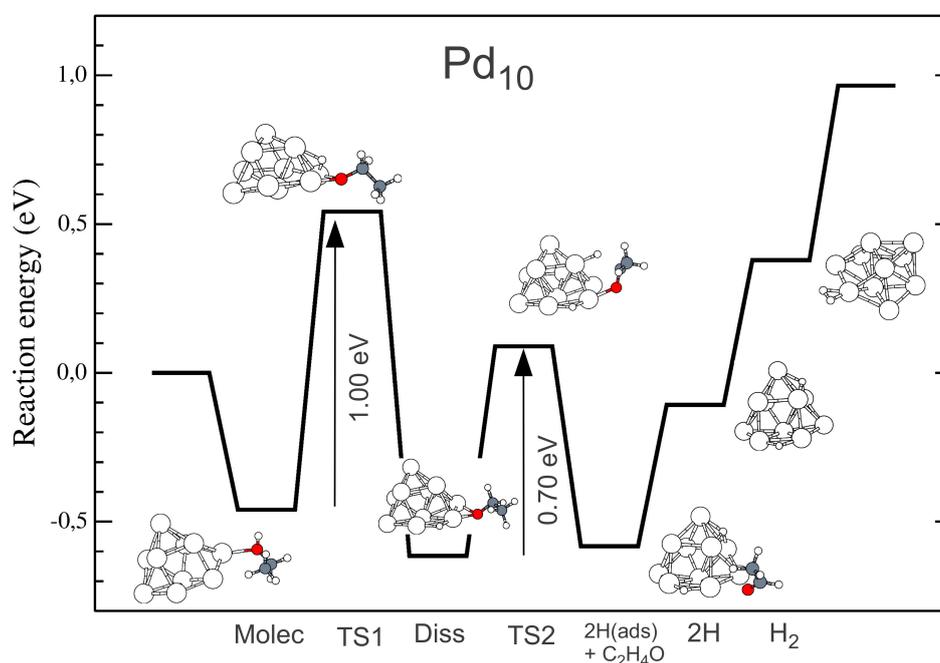
Figura 20: Disociación del primer átomo de hidrógeno (TS1) a distintas distancias del enlace O-H

Para obtener dicha figura, lo que se ha hecho es simular el proceso de adsorción del primer átomo de hidrógeno del etanol fijando distintas distancias entre dicho átomo de hidrógeno y el átomo de oxígeno (se explicó cómo fijar dichas distancias en la sección 2.2.7). Concretamente, se han hecho simulaciones a 1,2 Å, 1,4 Å, 1,5 Å, 1,6 Å, 1,7 Å, 1,8 Å, 2,0 Å y 2,2 Å.

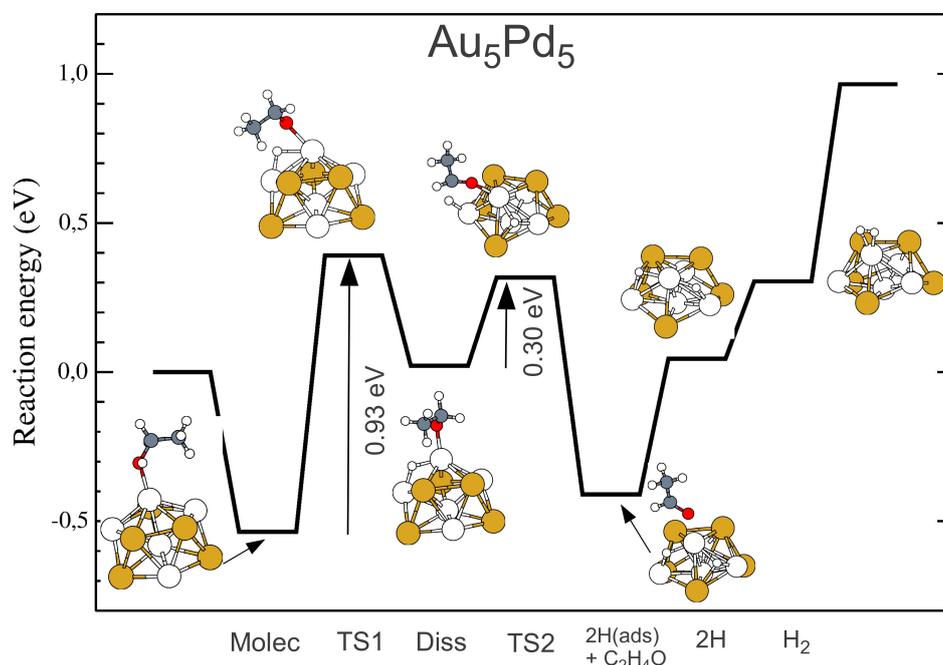
El estado de transición (TS) corresponde a la mayor energía que se alcanza durante el proceso de disociación, es decir, en este caso al TS le corresponde una energía de 0,61 eV, la cual corresponde a la distancia de 1,5 Å. Una vez obtenida esta energía, la barrera energética para que se produzca la reacción, corresponde a la diferencia de energía entre el estado inicial, y el estado de transición.

3.3.2. Reacción en  $Au_{10}$ Figura 21: Ciclo catalítico utilizando un clúster de  $Au_{10}$ 

La figura 21 muestra la reacción completa catalizada por el clúster de  $Au_{10}$ . La reacción comienza con la formación del enlace etanol-clúster (proceso Molec), que es un proceso energéticamente favorable (la energía disminuye). Para disociar el primer átomo de hidrógeno (proceso TS1), en cambio, hace falta aportar una energía positiva (hay que superar una barrera de energía), y relativamente grande (1,27 eV), por lo que este proceso es energéticamente bastante desfavorable. Una vez disociado el primer átomo de hidrógeno, la disociación del siguiente átomo de hidrógeno (proceso TS2) resulta más favorable, pero también supone superar una barrera (de 0,45 eV). De hecho, la energía alcanza su máximo durante este proceso, por lo que se puede decir que esa barrera es la barrera del proceso total. Cuando los dos átomos de hidrógeno son adsorbidos por el clúster de oro, el siguiente proceso consiste en una relajación de la estructura, la cual es favorable. La desorción del aldehído, es un proceso también bastante favorable (aunque supone superar una barrera, esta es pequeña comparada con la primera). Por último, para que se forme y libere la molécula de  $H_2$ , hay que superar una barrera de energía un poco más grande que la de la desorción del aldehído.

3.3.3. Reacción en Pd<sub>10</sub>Figura 22: Ciclo catalítico utilizando un clúster de Pd<sub>10</sub>

La figura 22 muestra la reacción completa catalizada por el clúster de Pd<sub>10</sub>. La formación del enlace etanol-cluster (proceso Molec) es un poco más favorable que en el caso del clúster de Au<sub>10</sub>. La energía máxima de la reacción se alcanza durante la disociación del primer átomo de hidrógeno (proceso TS1), por lo que se puede considerar que está energía (1,00 eV) es la barrera de la reacción total (si no se tiene en cuenta, eso sí, la recuperación del clúster, puesto que la liberación de la molécula de hidrógeno requiere de aún más energía). Antes de producirse la disociación del segundo átomo de hidrógeno (proceso TS2), la energía disminuye, pasando incluso por debajo de la energía de enlace etanol-clúster, algo que no ocurriría en el caso del clúster de oro. La disociación del segundo átomo de hidrógeno requiere superar una barrera de energía de 0,70 eV. La última parte de la reacción contiene los procesos más desfavorables para este clúster. La desorción del aldehído y la formación y liberación de la molécula de hidrógeno requieren de mucha energía, lo cual es un inconveniente a la hora de reutilizar el clúster.

3.3.4. Reacción en  $Au_5Pd_5$ Figura 23: Ciclo catalítico utilizando un clúster de  $Au_5Pd_5$ 

En la figura 23 se representa la reacción completa utilizando como catalizador el clúster de  $Au_5Pd_5$ . Con este catalizador, el enlace etanol-clúster se vuelve aún más favorable que en el caso del clúster de  $Pd_{10}$ . También resultan más favorables los procesos de disociación de los átomos de hidrógeno (0,93 eV para el proceso TS1 y 0,30 eV para el proceso TS2). Sin embargo, esto sigue sin compensar la última parte de la reacción, es decir, la recuperación del clúster para ser reutilizado, como ocurría con el clúster de  $Pd_{10}$ . Pese a esto, si se encuentra una ligera diferencia entre el clúster de paladio puro y el mezclado, que hacen a este último más interesante: La formación del hidrógeno cuasi-molecular antes de ser disociado (proceso 2H) resulta más favorable en el clúster de  $Au_5Pd_5$  que en el de  $Pd_{10}$  e incluso que en el de  $Au_{10}$ .

**Sección 4****Conclusiones****Apartado 4.1: Resumen de los resultados**

En líneas generales, lo que se concluye al comparar las figuras 21 y 22 es lo siguiente:

- El clúster de paladio puro es mejor catalizador de la primera parte de la reacción, es decir, favorece la formación del enlace entre el etanol y el clúster, y la adsorción del primer átomo de hidrógeno. Sin embargo, el clúster de  $Pd_{10}$  presenta el problema del envenenamiento que se mencionó anteriormente, pues la energía necesaria para la liberación de los productos de la reacción (hidrógeno y acetaldehído) es muy grande.
- El clúster de oro puro es mejor catalizador en la última parte del ciclo catalítico. Es decir, el producto de la reacción (hidrógeno y acetaldehído) se libera más fácilmente que en el clúster de paladio puro. El problema que presenta este clúster es que es poco reactivo en la primera parte del ciclo, pues se necesita aportar 1,27 eV para para la adsorción del primer átomo de hidrógeno.

Lo que se concluye de la figura 23 es lo siguiente:

- La primera parte de la reacción es bastante más favorable que en los casos de oro y paladio puros. El enlace etanol-clúster baja la energía a  $-0,53$  eV, lo cual es notable, sobre todo si se compara con el clúster de  $Au_{10}$ . La barrera de la adsorción del primer átomo de hidrógeno pasa a ser más pequeña (concretamente, es de  $0,93$  eV). La barrera de adsorción del segundo átomo de hidrógeno también baja (concretamente es de  $0,30$  eV, un valor bastante más pequeño que en el caso del clúster de  $Pd_{10}$ , en donde era de  $0,70$  eV).
- En la última parte de la reacción, la energía necesaria para la combinación y desorción del hidrógeno es de algo menos de 1 eV. Aun siendo considerablemente mayor que en el caso del clúster  $Au_{10}$ , es sin embargo ligeramente menor que la encontrada para el paladio puro, lo cual muestra de nuevo unas mejores características del clúster mezclado.

Como conclusión final, queda claro que las propiedades del nanocatalizador cambian según se use un clúster puro o mezclado. El clúster de  $Au_5Pd_5$  mejora el proceso general de catálisis con respecto al de  $Pd_{10}$ , por lo que este último quedaría descartado. Sin embargo la última parte de la reacción sigue siendo energéticamente más favorable en el clúster de  $Au_{10}$ , lo cual hace que el de  $Au_5Pd_5$  sea un catalizador más difícil de reutilizar que el de oro puro.

Distintas proporciones entre los átomos de oro y paladio podrían mejorar la primera parte de la reacción sin que esto suponga desfavorecer la liberación de los productos, como ha ocurrido con el clúster de  $Au_5Pd_5$ . Un caso interesante que se podría estudiar sería, por ejemplo, el de uno de los clústeres de  $Au_8Pd_2$  que se simularon (figura 15).

**Apartado 4.2: Posibles incidencias**

Uno de los problemas que poseen los cálculos realizados, es la relativa complejidad de las diferentes posibilidades de absorción y reacción de la molécula de etanol en estos clústeres, dada la falta de simetría que hace que existan numerosos sitios inequivalentes. Sin embargo, el calcular todas las posibilidades, conlleva unos tiempos de cálculo absolutamente inabordables. En mi opinión, se han realizado suficientes simulaciones para obtener una idea general suficientemente clara acerca de las propiedades catalíticas de este tipo de sistemas.

Otro problema que surge durante las simulaciones es el de la fluxionalidad, es decir, que algunos clústeres cambian su forma durante algunos procesos del ciclo catalítico, haciendo que las comparaciones energéticas puedan no ser del todo correctas. Esto se ha solucionado eligiendo los isómeros a los cuales tienden otras configuraciones.

Cuando se fabrican nanocatalizadores, se colocan sobre una base llamada sustrato, formada normalmente por un óxido metálico ( $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Uno de los problemas que pueden surgir a la hora de llevar la nanocatálisis a la práctica es que, al añadirlo al sustrato, el nanocatalizador no se comporte del mismo modo que cuando está aislado, y que el sustrato participe activamente en algunas de las reacciones, favoreciendo ciertos procesos y empeorando otros.

### **Apartado 4.3: Perspectivas futuras**

Para continuar con el estudio de la nanocatálisis en clústeres de oro y paladio, el siguiente paso sería estudiar la reacción en clústeres con distinta proporción de paladio y oro. Tras el estudio de estos tres nanocatalizadores, parece que un catalizador con una proporción un poco mayor de oro que de paladio podría reducir la barrera final de energía (es decir, la correspondiente a la liberación de los productos) con respecto a la mezcla al 50%. Así pues, un futuro estudio que podría ser interesante sería el de un clúster con, por ejemplo, un 80% de oro y un 20% de paladio, como los que se muestran en la figura 15.

También resulta más interesante estudiar clústeres de mayor tamaño, es decir, que tengan más átomos con los que pueda reaccionar el etanol. Por ello, en un futuro estudio sería interesante calcular el ciclo catalítico en clústeres de por ejemplo, 100 átomos (por ejemplo, con 20 átomos de oro y 80 átomos de paladio, siguiendo las proporciones que se acaban de sugerir).

Otro trabajo interesante que se podría hacer sería incluir el sustrato en las simulaciones. Esto, al igual que simular clústeres de mayor tamaño, complica los cálculos y los hace mucho más largos.

Algunos de estos estudios serán publicados en un futuro artículo científico.

## Bibliografía

- [1] M. FARADAY (1857), *Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to light* Phil. Trans. R. Soc. Lond. vol.147, p.145-181.
- [2] F.A. KHAN (2012), *Biotechnology Fundamentals* CRC Press. p. 328.
- [3] K.D. SATTLER (2010) *Handbook of Nanophysics: Nanoparticles and Quantum Dots* CRC Press.
- [4] J.A. ALONSO, (2005) *Structure and properties of atomic nanoclusters*, Universidad de Valladolid. Imperial College Press
- [5] J.K. NØRSKOV, T. BLIGAARD, J. ROSSMEISL, C.H. CHRISTENSEN (2009) *Towards the computational design of solid catalysts* Nature Chemistry vol. 1, p.37-46
- [6] MENG NI, DENNIS Y.C. LEUNG, MICHAEL K.H. LEUNG (2007) *A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production* International Journal of Hydrogen Energy vol. 32, p.3238-3247
- [7] N. LOPEZ, T.V.W. JANSSENS, B.S. CLAUSEN, Y. X U , M. MAVRIKAKIS, T. BLIGAARD, AND J.K. NØRSKOV (2004) *On the origin of the catalytic activity of gold nanoparticles for low-temperature CO oxidation* Journal Of Catalysis, vol. 223, p. 232-235.
- [8] A.R. LEACH (2001) *Molecular Modelling. Principles and applications (second edition)*, Glaxo Wellcome Research and Development.
- [9] P. HOHENBERG AND W. KOHN (1964) *Inhomogeneous Electron Gas* Physical Review vol. 136, p.864B.
- [10] W. KOHN AND L. J. SHAM (1965) *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects* Physical Review, vol. 140, p.1133A
- [11] J. ENKOVAARA ET AL. (2010) *Electronic structure calculations with GPAW: a real-space implementation of the projector augmented-wave method*, Journal of Physics: Condensed Matter vol. 22 p.253202.
- [12] <https://wiki.fysik.dtu.dk/gpaw/>
- [13] *GPAW Manual*, <https://wiki.fysik.dtu.dk/gpaw/documentation/manual.html>
- [14] J.A. KEITH, J. ANTON, P. KAGHAZCHI, T. JACOB *Modeling Catalytic Reactions on Surfaces with Density Functional Theory*

## Índice de figuras

1. La copa de Licurgo (expuesta actualmente en el <i>British Museum</i> ) muestra distinto color según cómo se dirija la luz incidente. . . . .	3
2. Imagen simulada de un fullereno, un nanotubo de carbono y una monocapa de grafeno	4
3. Variación de la energía de reacción con y sin catalizador . . . . .	5
4. Densidad electrónica de una molécula de agua considerando pseudopotenciales (a la izquierda) y considerando todos los electrones (a la derecha). . . . .	11
5. Comparativa de una función de onda y un potencial considerando todos los electrones (AE) y considerando pseudopotenciales (PS) . . . . .	12
6. Redecilla tridimensional . . . . .	13
7. Archivo de entrada para un cluster de Au10 . . . . .	13
8. Contenido del archivo <i>submit.txt</i> . . . . .	15
9. Código empleado para fijar las posiciones de los átomos 1 y 9 (en este caso) . . . . .	16
10. Entorno del programa <i>XMakemol</i> . . . . .	16
11. Contenido del archivo .xyz para uno de los agregados de Au10 . . . . .	17
12. Fichero generado al terminar el cálculo de un clúster de Au <sub>10</sub> . . . . .	18
13. Clústeres puros de oro y paladio . . . . .	19
14. Clústeres de oro y paladio mezclados al 50 % . . . . .	20
15. Clústeres de Au <sub>8</sub> Pd <sub>2</sub> . . . . .	21
16. Clústeres de Au <sub>2</sub> Pd <sub>8</sub> . . . . .	21
17. Clústeres de Au <sub>10</sub> interactuando con el etanol . . . . .	22
18. Clústeres de Pd <sub>10</sub> interactuando con el etanol . . . . .	23
19. Clústeres de Au <sub>5</sub> Pd <sub>5</sub> interactuando con el etanol . . . . .	24
20. Disociación del primer átomo de hidrógeno (TS1) a distintas distancias del enlace O-H	27
21. Ciclo catalítico utilizando un clúster de Au10 . . . . .	28
22. Ciclo catalítico utilizando un clúster de Pd10 . . . . .	29
23. Ciclo catalítico utilizando un clúster de Au <sub>5</sub> Pd <sub>5</sub> . . . . .	30

## Índice de tablas

1. Energías de los isómeros elegidos como catalizadores . . . . .	25
-------------------------------------------------------------------	----