

Simulaciones ab initio de la reactividad de catalizadores bimetálicos Au-Pd

Por

JAVIER NÚÑEZ LAGUNA

Tutor: Luis Miguel Molina Martín

Trabajo Fin de Grado

13 de marzo de 2018



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

Índice general

Agradecimientos.	III
Resumen.	v
Abstract.	vii
1. Introducción.	1
1.1. Introducción a la nanotecnología.	1
1.2. Nanocatálisis.	2
1.3. Reacción del alcohol bencílico en nanosuperficies metálicas. . .	4
2. Fundamento Teórico.	7
2.1. Descripción de la teoría DFT.	7
2.1.1. Métodos de cálculo ab initio	7
2.1.2. Teoremas de Hohenberg-Kohn.	8
2.1.3. Ecuaciones Kohn Stan.	10
2.1.4. Funcionalidades de correlación de intercambio.	12
2.1.5. Pseudopotenciales.	14
2.1.6. Metodo PAW.	15
2.2. Modelos y parametros utilizados.	16
2.2.1. Metodo DFT D3.	16
2.2.2. Density Of States (DOS).	17
2.2.3. Construcción de modelos para estudiar superficies bi- metálicas.	17
2.3. Preparación del configuraciones iniciales.	21
3. Resultados	25
3.1. Absorción y disociación.	25
3.1.1. Absorción de la molécula intacta en superficies metálicas	26
3.1.2. Absorción de la molécula disociada en superficies metáli- cas	27
3.1.3. Absorción de la molécula en superficies oxidadas	28
3.1.4. Absorción de la molécula disociada en superficies oxidadas	29
3.2. Estados de electrónicos	30

3.3. Distribución de la densidad de carga.	33
Conclusiones.	35

Agradecimientos.

Quiero agradecer a mi familia todo el esfuerzo realizado y el apoyo recibido, para poder con este trabajo terminar finalmente el grado. Agradecerles a mis padres la educación y valores que nos han inculcado a mi hermano y a mi.

En segundo lugar, a mis amigos, tanto los de Valladolid como los que he podido conocer estudiando fuera, por ayudarme a superar los momentos más duros de esta carrera, son una segunda familia y no sería lo mismo si no pudiera compartir este momento con ellos.

Por último, agradecer a mi tutor, Luis Miguel Molina, por toda su ayuda, cercanía y disponibilidad para poder desarrollar este trabajo.

Muchas gracias a todos.

Resumen.

En este trabajo trataremos de estudiar las diversas formas en las que se absorbe el bencil alcohol en nanocatalizadores metálicos, mediante herramientas de simulación ab initio de alta precisión basadas en la teoría del funcional de densidad, que permiten reproducir de forma casi exacta la estructura electrónica de estos sistemas.

Se estudiarán superficies formadas por dos tipos de metales: paladio y oro, interesará ver si el grupo benceno se absorbe fuertemente ya que determinara la selectividad del catalizador, se analizarán como cambia la selectividad del sistema y estructura electrónica al introducir oxígenos en las superficies y disociar un hidrógeno de la molécula.

Haremos un cálculo de las energías de enlace y de su estructura electrónica en cada caso, y para los más interesantes representaremos como influyen los orbitales atómicos en el proceso y como varía la distribución de carga.

Palabras Clave: Simulación, Teoría funcional de densidad, Nanocatalizador.

Abstract.

The main objective of this work is to study the ways in what the benzyl alcohol is absorbed in metals nanocatalysts, through ab initio simulation tools of high accuracy, based on the density functional theory, that allows to reproduce in an almost exactly way the electronic structure of these systems.

There will be studied surfaces made of two types of methals (gold and palladium), it will be intereseting to analyzed if the *benzyl* is strongly absorbed, cause this will determinate the catalyst selectivity, we will analyst how the selectivity and electronic structure change when we introduced oxigens in the metal surfaces and a hidrogen of the molecule is dissociated.

We will calculate in each case the bounding energies and the electronic structure, in the most interesting cases, we will represente how the atomics orbitals influence in the reaction and how the charge density change.

Keywords: Simulation, Density potencial function, Nanocatalyst.

Capítulo 1

Introducción.

“There’s Plenty of Room at the Bottom.”

– Richard Feynman, auguró el nacimiento e impacto de la nanotecnología en la conferencia American Physical Society en 1959.

1.1. Introducción a la nanotecnología.

La nanotecnología se describe como el estudio, diseño y aplicación de materiales y sistemas a través del control de la materia a nano escala, aprovechando los fenómenos y propiedades que aparecen al pasar al dominio cuántico. Lleva a la posibilidad de fabricar materiales y máquinas a partir del reordenamiento de átomos y moléculas.

La escala nanométrica (nm) es la mil millonésima parte de un metro, por tamaño comparativo sería el mismo que el de una roca al tamaño de la Tierra. Para poner en situación, los enlaces carbono-carbono o el espacio entre estos átomos en una molécula, están alrededor de los 0.15 nm y la doble hélice de un ADN tiene un diámetro de alrededor de 2 nm.

Los efectos cuánticos en esta nano escala se convierten en significantes, es alcanzado el llamado dominio cuántico. Los materiales pueden mostrar propiedades nuevas y diferentes permitiendo aplicaciones únicas.

Por ejemplo, las sustancias opacas pueden convertirse en transparentes (cobre); materiales estables pueden convertirse en combustible (aluminio); materiales insolubles pueden convertirse en solubles (oro). Un material tal como el oro, que es químicamente inerte a escala normales, puede servir como un potente catalizador químico a nanoescalas [15].

Las nuevas estructuras con precisión atómica, tales como nanotubos de carbón,

nano instrumentos diseñados para el interior del cuerpo humano o grafeno, tal como aseguró Charles Vest (ex-presidente del MIT), nos llevarán a una segunda revolución industrial en el siglo XXI.



Figura 1.1: Imagen de una simulación de una capa de grafeno, una nanomáquina médica y un nanotubo de carbono

El primero en predecir y promover el estudio de esta "nanociencia", es considerado Richard Feynman, premio Nóbel de Física, quién en 1959 propuso fabricar productos en base a un reordenamiento de átomos y moléculas.

La realización y desarrollo de la nano tecnología promoverá importantes avances en numerosos ámbitos industriales, ya sea desarrollar materiales más fuertes que el acero pero con solamente un diez por ciento de peso, nuevos desarrollos informáticos con componentes increíblemente veloces o nano sensores moleculares capaces de detectar y destruir células cancerígenas.

Este trabajo se centra en la nanocatálisis y en como dos metales como el oro y paladio, al entrar en la nanoescala pueden servir para mejorar la selectividad de la reacción.

1.2. Catálisis en nanopartículas.

La catálisis se define como el proceso por el cuál, se aumenta la velocidad de una reacción química, debido a la participación de una sustancia llamada catalizador, aquellas que desactivan la catálisis son denominados inhibidores. Los catalizadores heterogéneos son ampliamente utilizados en la industria química, particularmente en la refinación de petróleo, producción de productos químicos a granel, productos farmacéuticos y síntesis de productos químicos finos, y remediación ambiental.

Una característica importante es que la masa de catalizador no se modifica durante la reacción química, a diferencia de un reactivo, cuya masa va disminuyendo a lo largo de la reacción, esto permite seguir usando el catalizador en las reacciones siguientes.

Para que se produzca una reacción es necesaria que las moléculas que reaccionan alcancen un cierto valor mínimo de energía cinética, que se conoce como energía de activación E_a . La ecuación que relaciona la velocidad de las reacciones químicas es la ecuación de Arrhenius:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (1.1)$$

Siendo k la constante de rapidez, R la constante universal de los gases y A un factor de la frecuencia de las colisiones intermoleculares que se producen durante la reacción.

El principio de la nanocatálisis se basa en la premisa de que los materiales catalíticos aplicados en la nanoescala tienen mejores propiedades, en comparación con lo que exhiben en una macroescala. Esto quiere decir que agregados formados por unos pocos átomos reaccionan con diversas moléculas de forma muy diferente a los metales extensos, lo que permite que se pueda catalizar reacciones químicas con una selectividad muy alta.

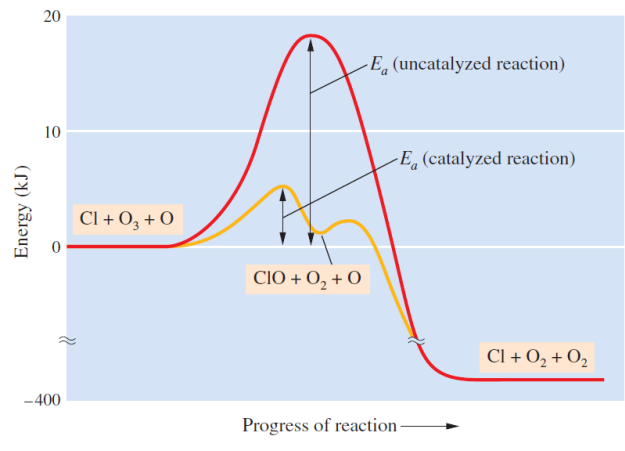


Figura 1.2: Ejemplo de la actuación de un catalizador en la energía de una reacción

La selectividad es uno de los conceptos más importantes en catalizadores, detalla la precisión de un catalizador de sintetizar un solo tipo de producto, disminuyendo su barrera de energía exactamente frente al resto de barreras de energía. Una mejora de la selectividad conlleva una química más limpia con el medio ambiente además de una mejora económica de la producción.

Los catalizadores actúan proporcionando un mecanismo que involucra un estado de transición diferente y una energía de activación menor. Por lo tanto, habrá un mayor número de colisiones moleculares que poseerán la energía

necesaria para alcanzar el estado de transición. En consecuencia, los catalizadores hacen posible reacciones que sin ellos estarían bloqueadas o ralentizadas por una barrera cinética (ver Figura 1.2).

Disminuye la barrera cinética al disminuir la diferencia de energía entre el material inicial y el estado de transición.

Los catalizadores no tienen efecto en el equilibrio químico de una reacción, debido a que la velocidad de la reacción directa y la de la inversa se ven afectadas. No cambia el rendimiento de la reacción. Que esto sea así se explica por medio del segundo principio de la termodinámica, si tuvieran efecto en el equilibrio térmico se irían consumiendo durante la reacción.

Si el catalizador no se recupera intacto al finalizar la reacción se dice que ha ocurrido un envenenamiento del catalizador, es otra propiedad importante que está presente en la búsqueda de un buen catalizador.

Se han empleado numerosas estrategias para mejorar la reactividad del catalizador. Por ejemplo, simplemente cambiar el soporte subyacente puede influir en la morfología de las nanopartículas de metal y los componentes electrónicos asociados; esto, a su vez, puede tener efectos significativos sobre la actividad catalítica y la selectividad.

Sin embargo, comprender las variables que dan lugar a la química que se produce en los sitios activos catalíticos sigue siendo difícil para los catalizadores de nanopartículas compatibles porque estos materiales son intrínsecamente no uniformes. Las interacciones electrónicas entre una nanopartícula metálica y su soporte de óxido son importantes, pero complicadas. La transferencia de carga entre los dos componentes puede ocurrir en cualquier dirección dependiendo del metal, la reducibilidad del soporte, las facetas metálicas expuestas y la presencia de defectos. [3]

1.3. Reacción del alcohol bencílico en nano-superficies metálicas.

Trataremos en este trabajo la reacción de deshidrogenación del alcohol bencílico a benzaldehído::



Escrita de forma más desarrollada:

1.3. REACCIÓN DEL ALCOHOL BENCÍLICO EN NANOSUPERFICIES METÁLICAS.

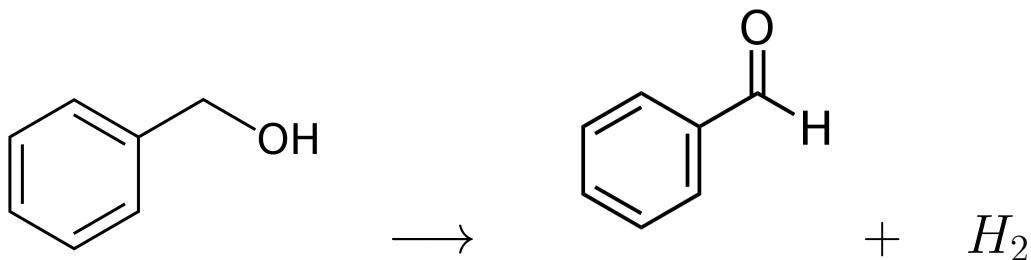


Figura 1.3: Formula estructural de la reacción alcohol bencílico en benzaldehído más hidrógeno

Las diversas reacciones que pueden experimentar los alcoholes son de gran importancia tecnológica (deshidrogenación, reformación, etc...)

Una de las razones principales 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 un gran proporción de átomos en la superficie con baja coordinación local, y por lo cuál más activos químicamente.

En nuestro trabajo hemos elegido como nano catalizadores el oro y paladio, la catálisis nano-oro ha atraído a más y más investigadores a unirse a este campo y seguir siendo un tema candente debido a varias razones:

Es un catalizador único para la eliminación de compuestos dañinos para el medio ambiente tales como monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno, ozono, halocarbonos, dióxido de azufre, dioxinas y compuestos orgánicos volátiles (VOC)[5].

Se realizaron mediante catálisis de oro varias reacciones importantes que no pudieron llevarse a cabo bien con catalizadores de metales nobles tradicionales tales como Pd, Ru y Rh, etc, como la hidroclicación de alquinos, la oxidación de olefinas terminales.

Otro logro en la catálisis nano-oro es el establecimiento de un sistema catalítico de aleación bimetalica Au-Pd; recientemente, dos estudios han demostrado que las nanopartículas metálicas soportadas pueden ser catalizadores muy efectivos para la oxidación de alcoholes a aldehídos, usando O₂ en condiciones relativamente suaves. Kaneda y colaboradores encontraron que los nanoclusters de Pd soportados por hidroxiapatita (Pd / HAP) proporcionan frecuencias de rotación muy alta para la oxidación de feniletanol y alcohol bencílico, pero muestran actividad limitada para la oxidación de alcoholes alquílicos primarios.

Han demostrado que las aleaciones de Au-Pd compatibles son catalizadores eficientes y muy selectivos para la síntesis directa de H_2O_2 a partir de la oxidación de H_2 por O_2 a bajas temperaturas. Se considera que las especies hidroperóxicas están involucradas en este proceso de formación de H_2O_2 , y dado que las especies hidroperóxidas son reactivos clave e intermedios en la oxidación de alcoholes, razonamos que estos catalizadores también deberían ser efectivos para la oxidación de alcoholes [12].

En este trabajo trataremos de comprobar a través de las simulaciones si realmente esta aleación de Au-Pd es buen catalizador y tiene buena selectividad para la deshidrogenación de alcoholes. Y como afecta la proporción de cada uno de los dos metales a la absorción del alcohol bencílico, ya que usaremos 5 tipos de aleaciones Au-Pd.

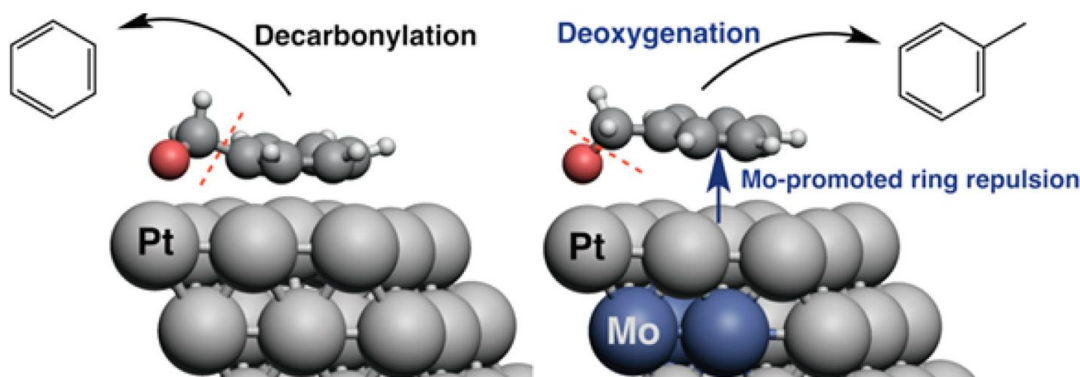


Figura 1.4: Estudio realizado sobre la catalisis de superficies químicas con reactivos aromáticos en Platino y Molibdeno [4].

Los resultados del estudio de la figura 1.4 indicaron que la incorporación de Mo en la subsuperficie de Pt conlleva a una consistente disminución de las resistencias de adsorción aromática. La interacción más débil de la superficie aromática en las superficies de Pt/Mo condujo a una geometría de adsorción inclinada para el alcohol bencílico, que presumiblemente promueve la hidrogenólisis para producir tolueno en lugar de descarbonilación para producir benceno y CO [4].

Será interesante en nuestro caso ver que ocurre al combinar Pd y Au en la superficie y subsuperficie y si el grupo benceno se absorbe fuertemente, esto condicionará si se formarán productos no deseados (tolueno) o productos deseados (bencenaldeido).

Capítulo 2

Fundamento teórico.

2.1. Descripción de la teoría DFT.

2.1.1. Métodos de cálculo *ab initio*

Se denominan *ab initio* los cálculos que utilizan sólo los primeros principios, es decir, las leyes físicas básicas (ecuación de Schrödinger) y constantes universales sin hacer uso de aproximaciones

La teoría del funcional de densidad (DFT) es un procedimiento variacional alternativo a la solución de la ecuación de Schrödinger, donde el funcional de la energía electrónica es minimizado con respecto a la densidad electrónica.

Sus orígenes se basan en el formalismo teórico establecido por P. Hohenberg, W.Kohn y L.Shan que resumiremos en la siguiente sección, por el cuál W. Kohn recibió el premio Nobel de Química en 1998.

Los métodos tradicionales (en concreto, la teoría de Hartree-Fock y sus prolongaciones) se basan en una función de onda multielectrónica. Hartree asume que el núcleo junto con los electrones forman un campo esféricamente simétrico. Aunque esta resolución de la ecuación de Schrödinger hace posible definir de forma exacta el comportamiento de los sistemas muy pequeños, su capacidad de predicción se ve limitada por el hecho de que sus ecuaciones son demasiado complejas de resolver numéricamente o analíticamente.

La DFT reformula el problema trabajando con el funcional de la densidad electrónica en vez de con la función de onda. Siendo la densidad una magnitud mucho más sencilla que la función de ondas (depende de 3 variables mientras que la función de onda $3N$), facilita increíblemente los cálculos y permite la aplicación a sistemas más complejos.

La principal desventaja, a excepción de para los sistemas más simples, es

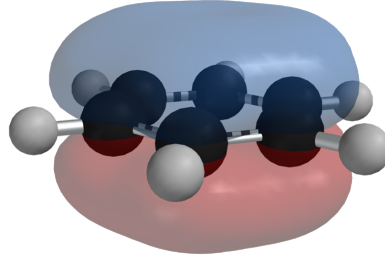


Figura 2.1: Representación de la densidad electrónica de una molécula de benceno calculada con la DFT

que no se conoce de manera exacta el funcional que relaciona esta densidad con la energía del sistema. En la práctica, se usan funcionales aproximados que se han comprobado que dan buenos resultados.

Existen varios temas en catálisis heterogénea a los cuales los cálculos DFT se han aplicado recientemente con gran efecto, la predicción de tasas de oxidación de *CO* sobre *RuO2(110)*, la predicción de las tasas de síntesis de amoníaco mediante nanopartículas compatibles de *Ru*, y el diseño basado en DFT de nueva selectiva catalizadores para la epoxidación de etileno [1]. Los tres ejemplos implican la aplicación cuidadosa de cálculos DFT y otros métodos teóricos apropiados para hacer predicciones cuantitativas sobre el rendimiento de heterogéneos catalizadores en condiciones de funcionamiento realistas.

2.1.2. Teoremas de Hohenberg-Kohn.

Pierre Hohenberg y Walter Kohn explican que la energía de un sistema con un número N de electrones es un funcional de su densidad electrónica.[8]

$$E_0 = E_v(\rho_0) = \int \rho_0(r)v(r)dr + F[\rho_0] \quad (2.1)$$

donde el funcional $F[\rho_0]$:

$$F[\rho_0] = \langle T[\rho_0] \rangle + \langle V_{ee}[\rho_0] \rangle \quad (2.2)$$

es independiente del potencial externo y además desconocido.

En primer lugar prueban que al tener dos estados no degenerados de dos sistemas de N electrones, si sus potenciales externos se difieren en más de una constante sus funciones deben ser distintas.

Habría que ver entonces si pueden ser iguales sus respectivas densidades electrónicas. El primer teorema de Hohenberg y Kohn prueba que no: Dos sistemas de N electrones descritos por operadores Hamiltonianos cuyos respectivos potenciales externos difieren en más de una constante no pueden tener estados fundamentales con la misma densidad electrónica. Es decir, con excepción de una constante aditiva, el potencial externo queda definido por la densidad electrónica del estado fundamental.

Hemos visto que un sistema queda determinado si se especifica su número de electrones N y su potencial externo $v(\mathbf{r})$. El número de electrones queda determinado por la densidad del estado fundamental ($N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$). Por lo cual el primer teorema de Hohenberg y Kohn implica que no puede haber dos sistemas diferentes con la misma densidad electrónica en su estado fundamental. Por “diferentes” se entiende que difieren en más de una constante.

La forma habitual de expresar lo anterior es como antes se ha dicho, para estados fundamentales, la energía es un funcional de la densidad electrónica,

$$E = E[\rho] \equiv \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \quad (2.3)$$

A continuación definimos el funcional de la densidad $F[\rho]$ como la suma de la energía cinética y de repulsión bielectrónica del estado fundamental de un sistema con densidad ρ , es decir:

$$F[\rho] = E[\rho] - \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.4)$$

El principio variacional nos dice que, para la función de onda del estado fundamental Ψ'_0 de cualquier sistema con Hamiltoniano \hat{H}' , se cumple que:

$$\langle \Psi'_0 | \hat{H}' | \Psi'_0 \rangle \geq \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \quad (2.5)$$

La igualdad se cumple únicamente cuando $\Psi'_0 = \Psi_0$, es decir, cuando $\hat{H}' = \hat{H}$. Ahora, podemos reemplazar el operador \hat{H} por $\hat{H}' - \sum_{i=1}^N [v'(\mathbf{r}_i) - v(\mathbf{r}_i)]$, con lo que obtenemos:

$$\langle \Psi'_0 | \hat{H}' | \Psi'_0 \rangle - \int [v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})]\rho'(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \geq \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \quad (2.6)$$

y, recordando que la energía es un funcional de la densidad, tenemos:

$$E[\rho'] - \int [v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})]\rho'(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \geq E[\rho] \quad (2.7)$$

Finalmente, utilizando la definición de $F[\rho]$ obtenemos:

$$F[\rho'] + \int v(\mathbf{r})\rho'(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \geq E[\rho] \quad (2.8)$$

Esta desigualdad es conocida como el segundo teorema de Hohenberg y Kohn, y establece que el mínimo del funcional $F[\rho] + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ se obtiene cuando ρ es la densidad del estado fundamental asociada al potencial externo $v(\mathbf{r})$.

2.1.3. Ecuaciones Kohn Stan.

Kohn y Sham propusieron la idea de reemplazar la energía cinética de un sistema de electrones interactuantes por la equivalente de un sistema no interactuante, debido a la simplicidad de los cálculos para obtenerla. La matriz densidad $\rho(r, r')$ que deriva del estado fundamental de electrones interactuantes es la suma sobre los *spins* posibles (*up* y *down*) de las matrices densidades:

$$\rho_s(r, r') = \sum_{i=1}^{\infty} n_{i,s} \varphi_{i,s}^*(r') \varphi_{i,s}(r) \quad (2.9)$$

donde $\{\varphi_{i,s}(r)\}$ son los orbitales de una partícula y $\{n_{i,s}\}$ son los números de ocupación de estos orbitales. La energía cinética puede ser escrita en forma exacta como:

$$T = \sum_{s=1}^2 \sum_{i=1}^{\infty} n_{i,s} \langle \varphi_{i,s} | -\frac{\nabla^2}{2m} | \varphi_{i,s} \rangle \quad (2.10)$$

Asumiremos que existe el equivalente de un sistema no interactuante, es decir, un sistema de fermiones cuyo estado fundamental coincide con el correspondiente al sistema interactuante[7]. Al sistema de referencia lo llamaremos no interactuante de densidad $\rho(r)$, el cual es descrito por el Hamiltoniano:

$$\hat{H}_R = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\nabla^2}{2m} + \nu_R(r_i) \right) \quad (2.11)$$

donde el potencial $\nu_R(r)$ es tal que la densidad del estado fundamental de H_R es igual a la densidad ρ .

Este Hamiltoniano no tiene interacción electrón-electrón y, debido a esto, sus autoestados pueden ser expresados en la forma de un determinante de Slater. Ahora elegimos los números de ocupación iguales a 1 para $i \leq N_s$ ($s = 1, 2$) y 0 para $i > N_s$. Esto implica que la densidad es escrita por:

$$\rho(r) = \sum_{s=1}^2 \sum_{i=1}^{N_s} |\varphi_{i,s}(r)|^2 \quad (2.12)$$

mientras que el término cinético resulta:

$$T_R[\rho] = \sum_{s=1}^2 \sum_{i=1}^{N_s} \langle \varphi_{i,s} | -\frac{\nabla^2}{2m} | \varphi_{i,s} \rangle \quad (2.13)$$

y los orbitales de una partícula $\varphi_{i,s}(r)$ son las N_s primeras autofunciones de H_R . Esto es:

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2m} + \nu_R(r_i)\right) \varphi_{i,s} = H_R \varphi_{i,s} = \varepsilon_{i,s} \varphi_{i,s} \quad (2.14)$$

Usando $T_R[\rho]$, la funcional densidad universal puede ser reescrita en la siguiente manera:

$$F[\rho] = T_R[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r')\rho(r)}{|r-r'|} dr dr' + E_{xc}[\rho] \quad (2.15)$$

donde esta ecuación define la energía de intercambio y correlación como un funcional de la densidad. El hecho de que es la energía cinética del sistema de referencia no interactuante implica que el término correctivo de la verdadera energía cinética ha sido ignorado y debe ser tomado en cuenta de otra manera. En la práctica, esto es hecho redefiniendo la funcional de la energía de correlación de manera que incluya las correcciones cinéticas. Sustituyendo F en la funcional de energía total (2.3) se obtiene la funcional de KS :

$$E_{KS}[\rho] = T_R[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r')\rho(r)}{|r-r'|} dr dr' + \int \rho(r)\nu(r)dr + E_{xc}[\rho] \quad (2.16)$$

de esta forma hemos expresado la densidad funcional en términos de $N = N \uparrow + N \downarrow$ orbitales (orbitales de KS). En principio, estos orbitales son objetos matemáticos contruidos de manera que puedan hacer manejable el problema y no tienen significado en sí en términos de la densidad. En la práctica, sin embargo, es se les suele considerar como autoestados físicos de una sola partícula. Es usual escuchar que los orbitales KS carecen de significado y no pueden ser considerados como autoestados, especialmente en el contexto de excitaciones electrónicas [7]. Sin embargo, un tratamiento más riguroso muestra que las diferencias de energías de KS son buenas aproximaciones de las energías de excitación.

Los orbitales de KS satisfacen siempre la ecuación (2.13) y el problema es determinar el potencial V_R o V_{eff} . Esto puede ser hecho minimizando el funcional de KS sobre todas las densidades que involucran N partículas. Minimizando con respecto a la densidad ρ tenemos:

$$\frac{\delta T_R[\rho]}{\delta \rho(r)} + \nu(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} + \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(r)} = \mu \quad (2.17)$$

La derivada funcional puede ser rápidamente evaluada considerando el Hamiltoniano no interactuante H_R . Su estado fundamental es E_0 . Luego, la derivada funcional de $E_{vR}\rho$ debe anularse para la densidad correcta con lo que se obtiene:

$$\nu_R(r) = -\frac{\delta T_R[\rho]}{\delta \rho(r)} + \mu_R \quad (2.18)$$

donde R para un sistema no interactuante. De más arriba obtenemos:

$$\nu_R(r) = \nu(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} + \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (2.19)$$

y es este potencial el que entra en el Hamiltoniano (2.13). Las ecuaciones (2.11), (2.13) y (2.19) constituyen las ecuaciones de Kohn-Sham.

2.1.4. Funcionalidades de correlación de intercambio.

A partir de aquí, el desafío es describir E_{XC} , convencionalmente se asume que tiene que ser separable.

$$E_{XC} = E_X + E_C \quad (2.20)$$

Para esto se pueden seguir distintas estrategias, los dos tipos principales de funciones de intercambio-correlación utilizadas en DFT son la densidad local aproximación (LDA) y la aproximación de gradiente generalizada (GGA)[10].

En la LDA, el funcional de correlación-intercambio se define para un electrón en un gas uniforme de electrones de densidad ρ :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{XC}(\rho) dr \quad (2.21)$$

en donde ϵ_{XC} es la energía de intercambio-correlación por partícula.

Para un gas de electrones uniforme, se prevé que sea una aproximación razonable para densidades que varían lentamente. En las moléculas y sólidos, sin embargo, la densidad tiende a variar sustancialmente en el espacio. A pesar de esto, la LDA ha sido muy utilizado con éxito en muchos sistemas. Tiende a predecir el sobre enlace en ambos sistemas, tanto moléculas y sólido, y tiende a hacer que los sistemas de semiconductores sean demasiado metálicos (el problema del gap o banda prohibida).

La aproximación de gradiente generalizada, GGA, incluye correcciones para gradientes en la densidad de electrones, y a menudo se implementa como una función correctiva de la LDA. La forma de esta función correctiva, o la función "mejora de intercambio" determina qué función es, por ejemplo: PBE, RPBE, revPBE, etc.

En GGA, el funcional de intercambio-correlación se expresa como:

$$E_{XC}^{GGA} = \rho(r)\epsilon_{XC}(\rho(r), \nabla\rho(r))dr \quad (2.22)$$

Nosotros usaremos la función PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof), muy usada en física de superficies, en su aproximación el funcional de correlación tiene la siguiente forma:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \rho[\epsilon_C^{unif}(\rho(\mathbf{r})) + H(\rho(\mathbf{r}), t)]d\mathbf{r} \quad (2.23)$$

siendo ϵ^{unif} la densidad de energía de slater en una aproximación a un gas de electrones uniforme y:

$$H(\rho(\mathbf{r}), t) = \gamma \ln \left[1 + \frac{\beta}{\gamma} \left(\frac{t^2 + At^4}{1 + At^2 + A^2t^4} \right) \right] \quad (2.24)$$

donde $\beta = 0,066725$, $\gamma = (1 - \ln 2) / \pi^2$ y $A = \frac{\beta}{\gamma} \frac{1}{e^{-\epsilon_c^{unif}/(\gamma)} - 1}$

t es un gradiente de densidad adimensional: $t = |\nabla\rho| / (2gk_s\rho)$,

con un factor de escala spin: $g = \left((1 + \zeta)^{2/3} + (1 - \zeta)^{2/3} \right) / 2$

donde ζ es la polarización de espín relativa.

$k_s = \sqrt{(4/\pi)k_F}$ es la proyección de Thomas-Fermi del vector de onda.

$k_F = (3\pi^2\rho)^{1/3}$ es el vector de onda local de Fermi.

El funcional de intercambio en GGA se expresa:

$$E_X^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_X^{unif}(\rho(\mathbf{r}))F_X(s)d\mathbf{r} \quad (2.25)$$

Donde s es otro gradiente de densidad adimensional:

$$s = \frac{|\nabla\rho|}{2k_F\rho} \quad (2.26)$$

En PBE, el factor de mejora del intercambio funcional toma la forma:

$$F_X^{PBE}(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{\left(1 + \frac{\mu}{\kappa}s^2\right)} \quad (2.27)$$

Donde $\kappa = 0,804$ y $\mu = 0,21951$ está configurado para recuperar la respuesta lineal del gas uniforme de modo que el coeficiente de gradiente efectivo para el intercambio anule el de la correlación [13].

2.1.5. Pseudopotenciales.

Debido a que el cálculo con todos los electrones es extremadamente caro, la idea clave es preguntarse que sentido tiene tener en cuenta todos los electrones en el cálculo si los únicos electrones que interesan son los de valencia, si el electrón del core en el átomo aislado y en un molécula son prácticamente iguales, es mejor considerar sólo los de valencia.

Si se tienen un conjunto de electrones que sienten el potencial del núcleo más la interacción electrón-electrón, hay que aproximar que todos los externos más el potencial nuclear generan una especie de pseudopotencial ficticio que es el que ven de forma efectiva los electrones de valencia. Por ejemplo el oro que son 79 electrones totales se reducen al estudio de 11.

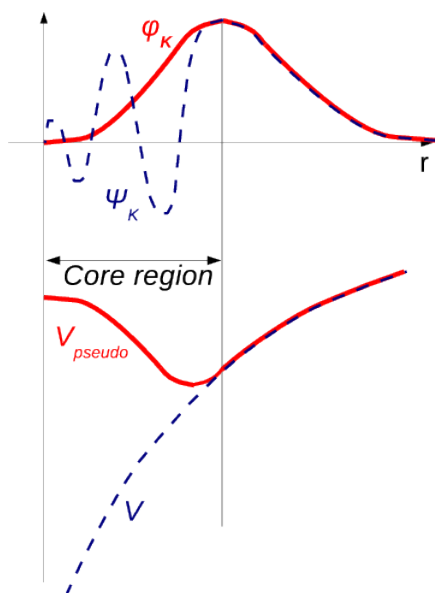


Figura 2.2: Comparación de un potencial y una función de onda al considerar todos los electrones y considerando pseudopotenciales

La mayoría de los cálculos de onda plana utilizan pseudopotenciales ultrasuaves (USPP), que describen los electrones del núcleo de los átomos en una forma matemáticamente eficiente que reduce en gran medida el costo computacional asociado con los átomos pesados.

El pseudopotencial intenta reemplazar los efectos complicados del movimiento de los electrones del core (es decir, no valencia) de un átomo y su núcleo con un potencial efectivo, de modo que la ecuación de Schrödinger contiene un término de potencial efectivo en lugar de el término potencial Coulombiano para electrones del núcleo.

Los estados centrales se eliminan y los electrones de valencia se describen mediante funciones de pseudoondas con significativamente menos nodos. Esto permite que las funciones de pseudo-onda se describan con muchos menos modos de Fourier, lo que hace que los conjuntos de bases de ondas planas sean prácticos de usar. En este enfoque, generalmente solo se tratan explícitamente los electrones de valencia químicamente activos, mientras que los electrones del núcleo están “congelados”, considerándose junto con los núcleos como núcleos de iones rígidos no polarizables [9].

Se dice que los pseudopotenciales con un radio de corte más grande son más suaves, que son más rápidamente convergentes, pero al mismo tiempo menos transferibles, que es menos preciso para reproducir características realistas en diferentes entornos. En resumen la motivación que tiene su uso es múltiple: reducción del tamaño del conjunto base, reducción del número de electrones e inclusión de efectos relativistas (importantes en el caso del oro).

2.1.6. Metodo PAW.

Un número cada vez mayor de cálculos utiliza el enfoque de onda aumentada del proyector (PAW).

El método de onda aumentada del proyector (PAW) permite que los cálculos de la teoría funcional de la densidad se realicen con mayor eficiencia computacional [9].

Las funciones de onda de valencia tienden a tener oscilaciones rápidas cerca de núcleos de iones debido al requisito de que sean ortogonales a los estados centrales; esta situación es problemática porque requiere muchos componentes de Fourier para describir las funciones de onda con precisión. El enfoque PAW aborda este problema al transformar estas funciones de onda que oscilan rápidamente en funciones de onda suaves que son más convenientes desde el punto de vista computacional, y proporciona una manera de calcular las propiedades de todos los electrones de estas funciones de onda uniformes. Este enfoque recuerda algo a un cambio de la imagen de Schrödinger a la imagen de Heisenberg.

Se representan las funciones de onda electrónicas como combinación lineal de conjuntos base, coeficientes de orbitales atómicos o ondas planas, la función de onda tendrá la forma:

$$|\tilde{\Psi}\rangle = \sum_i c_i |\tilde{\phi}_i\rangle \quad (2.28)$$

En la mayoría de los casos en que se pueden utilizar ambos enfoques, USPP y PAW, las diferencias entre los cálculos son menores.

Al comparar o conectar cálculos DFT con experimentos, es útil considerar tres fuentes diferentes de incertidumbre en los resultados calculados [1].

Primero, el uso de una función aproximada de correlación de intercambio representa la aproximación física primaria que separa los cálculos DFT de la solución verdadera de la ecuación de Schrodinger.

Segundo, el problema matemático planteado por un cálculo DFT debe ser resuelto numéricamente, por lo que hay muchos factores que controlan el nivel al que una solución numérica se acerca a la solución "verdadera" de este problema matemático. Para cálculos de ondas planas, estos factores incluyen la elección de un corte de energía para la expansión de ondas planas, el número de puntos k utilizados para muestrear el espacio recíproco, los criterios de convergencia elegidos para la construcción iterativa de la energía del estado fundamental y para la terminación de optimizaciones geométricas.

La tercera fuente de incertidumbre al comparar los cálculos DFT con los experimentos surge de la complejidad intrínseca de los catalizadores heterogéneos. El rango de entornos físicos y efectos que coexisten en catalizadores prácticos, incluso en experimentos cuidadosamente controlados con materiales modelo, es demasiado grande para permitir que todas las situaciones posibles sean examinadas con un cálculo DFT.

Esta situación significa que cualquier esfuerzo por «explicar» un efecto a través de cálculos DFT debe vincularse lo más posible con los resultados experimentales [1].

Por supuesto, la complejidad asociada con la catálisis heterogénea presenta un desafío igualmente grande a los esfuerzos experimentales para caracterizar y controlar materiales prácticos. En muchos casos, los cálculos DFT pueden proporcionar información a escala atómica que sería difícil o imposible de obtener solo con experimentos.

2.2. Modelos y parametros utilizados.

2.2.1. Metodo DFT D3.

Es sabido que las moléculas interaccionan unas con otras a traves de interacción de tipo Van der Walls, esta interacción esta más alla de la capacidad de la DFT, no llega a poder calcularlo, para corregirlo y tener en cuenta esta

interacción usamos el metodo DFT-D3, consiste en potenciales semiempiricos de pares, usa coeficientes empíricos dependientes del tipo de átomo y de la distancia, siendo la E_{disp} entre dos o tres cuerpos atómicos en un rango alejado dado por [6] :

$$E_{disp} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{Nat} \sum_{j=1}^{Nat} \sum_L \left(f_{d,6}(r_{ij}, L) \frac{C_{6ij}}{r_{ij,L}^6} + f_{d,8}(r_{ij}, L) \frac{C_{8ij}}{r_{ij,L}^8} \right) \quad (2.29)$$

Añadiendo esta corrección de dispersión semiempírica DFT-D3 a la energía calculada de la DFT, nos queda la energía de enlace:

$$E_{DFT-D3} = E^{DFT} + E^{disp} \quad (2.30)$$

Para nuestros sistemas da una corrección de aproximadamente 1 eV.

2.2.2. Density Of States (DOS).

La densidad de estados está definida por:

$$\rho(\epsilon) = \sum_{\tilde{n}} \langle \phi_{\tilde{n}} | \phi_n \rangle \delta(\epsilon - \epsilon_n) \quad (2.31)$$

Donde ϵ_n es un autovalor del autoestado $|\phi_n\rangle$ y $\langle \phi_{\tilde{n}} | \phi_n \rangle$ es llamado el proyector densidad de estados (PDOS) [11].

Su construcción requiere hacer una proyección de los autoestados de Kohn-Sham sobre un conjunto de estados ortonormales $\langle \phi_{\tilde{n}} | \phi_n \rangle$ quedando:

$$\rho_{\tilde{n}}(\epsilon) = \sum_n |\langle \phi_{\tilde{n}} | \phi_n \rangle|^2 \delta(\epsilon - \epsilon_n) \quad (2.32)$$

La densidad total de estados será obtenida por el método de cálculo GPAW, aplicando gaussianos a niveles de energía.

Como veremos en la sección de resultados, podremos representar los orbitales atómicos de cada elemento, aplicando gaussianos se ensancharán los picos que representan la ocupación de los estados electrónicos y podremos ver como contribuye cada uno a la densidad total de estados.

2.2.3. Construcción de modelos para estudiar superficies bimetálicas.

Estamos intentando ver lo que ocurre en nano-partículas con un superficie parecida a la de nuestra celda unidad de 30 átomos, al no poder fabricar una nano-partícula de miles de átomos ya que el coste computacional sería

extremadamente grande para métodos *ab initio*, básicamente en nuestro caso usamos un modelo no nano al ser superficies periódicas pero relacionadas con lo nano en la celdilla unidad.

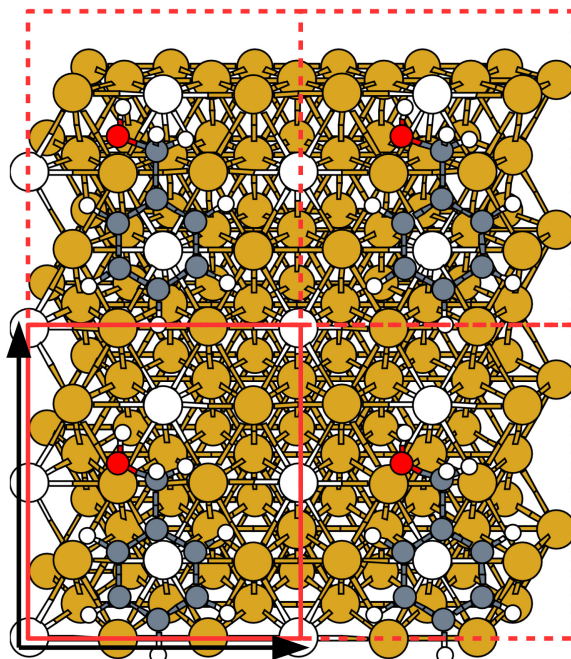


Figura 2.3: Representación de la celda unidad en la superficie aplicando la periodicidad.

Tenemos una celda con tamaño suficiente, para la absorción de una molécula; al aplicar periodicidad y tener una superficie infinita, realmente tenemos infinitas absorciones de moléculas. Al estar suficientemente separados una celda de otra, asumimos que no existe interacción, y sea equivalente a una molécula sola en la superficie. Usamos periodicidad a lo largo de toda la superficie pero tenemos acotada la dirección del eje z lo suficiente para que converjan las funciones de onda en esa dirección.

Superficies Alloys

Las superficies que usaremos como catalizadores para el bencil alcohol estan formadas por diversas combinaciones de las dos aleaciones oro y paladio.

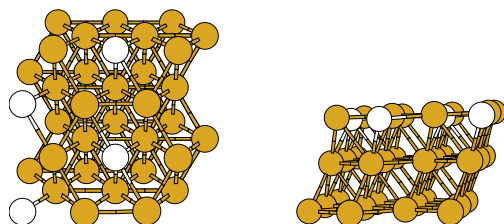


Figura 2.4: **4Pdatoms**: 4 átomos de Pd sobre 32 de Au

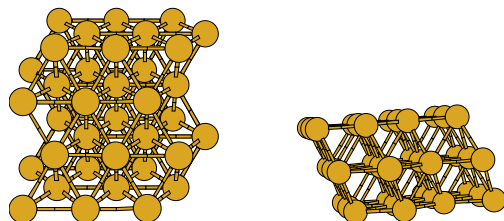


Figura 2.5: **Au111**: Superficie de 36 átomos de Au

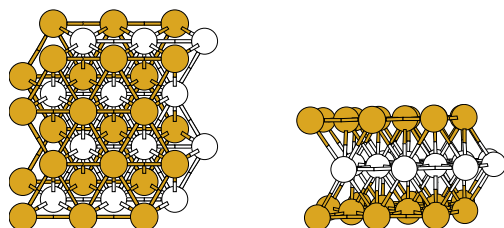


Figura 2.6: **AuonPd**: 12 átomos de Pd entre 32 de Au

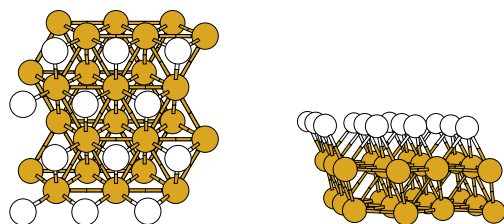


Figura 2.7: **PdonAu**: 12 átomos de Pd sobre 24 de Au

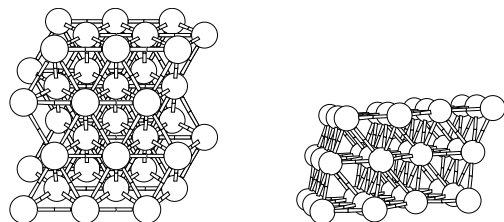


Figura 2.8: **Pd111**: Superficie de 36 átomos de Pd

Superficies Oxidadas

Nos interesa también ver que ocurre y como se absorbe la molécula cuando la superficie está oxidada, para eso introduciremos dos oxígenos en nuestras superficies de la siguiente forma:

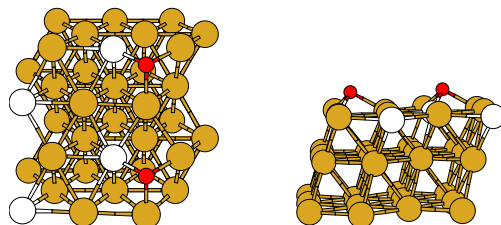


Figura 2.9: 4Pdatoms: 4 átomos de Pd sobre 32 de Au

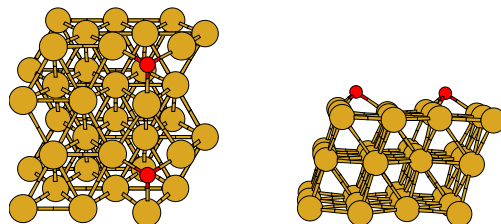


Figura 2.10: Au111: Superficie de 36 átomos de Au

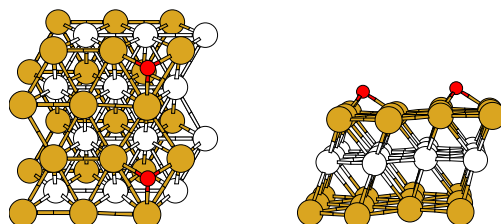


Figura 2.11: AuonPd: 12 átomos de Pd entre 32 de Au

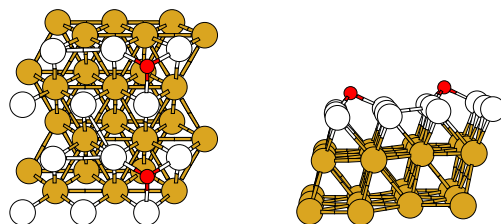


Figura 2.12: PdonAu: 12 átomos de Pd sobre 24 de Au

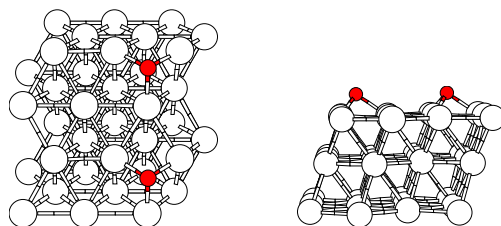


Figura 2.13: **Pd111**: Superficie de 36 átomos de Pd

2.3. Preparación de las configuraciones iniciales.

Para preparar la configuración de la geometría de entrada se utiliza el programa *XMakemol*, permite crear, visualizar y editar con total libertad la geometría del sistema superficie-molécula, moviendo los átomos y viendo las distancias entre ellos.

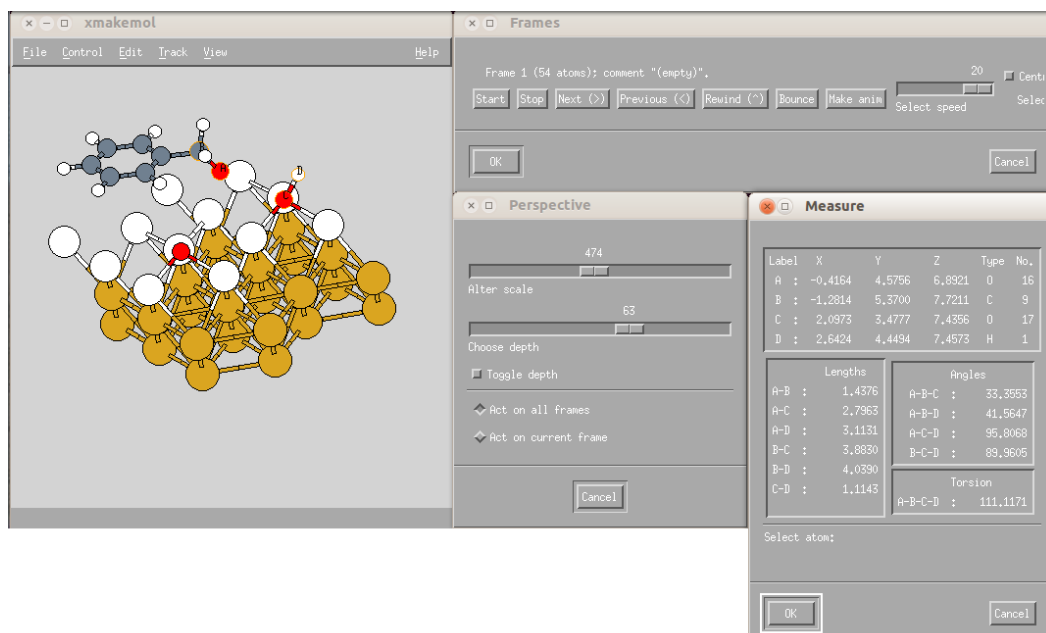


Figura 2.14: Entorno de *XMakemol* visualizando una absorción de alcohol bencílico en una superficie de pd en oro.

Hemos usado el programa GPAW, es un software de código abierto *Python* que utiliza la DFT, basado en el método PAW explicado en la anterior sección y en el entorno de simulación atómica (ASE)[14]. Utiliza mallas uniformes en el espacio real y métodos multigrad o funciones de base centradas en los átomos.

```

Atom('Pd',( 4.663075, 3.825797, 5.595336)),
Atom('Au',(-4.172225, -2.975620, 3.190672)),
Atom('Au',(-2.699675, -0.425089, 3.190672)),
Atom('Au',(-1.227125, -2.975620, 3.190672)),
Atom('Au',( 0.245425, -0.425089, 3.190672)),
Atom('Au',( 1.717975, -2.975620, 3.190672)),
Atom('Au',( 3.190525, -0.425089, 3.190672)),
Atom('Au',(-4.172225, 2.125443, 3.190672)),
Atom('Au',(-2.699675, 4.675974, 3.190672)),
Atom('Au',(-1.227125, 2.125443, 3.190672)),
Atom('Au',( 0.245425, 4.675974, 3.190672)),
Atom('Au',( 1.717975, 2.125443, 3.190672)),
Atom('Au',( 3.190525, 4.675974, 3.190672))],
cell=(8.8353,10.2021,16.0),pbc=(1,1,0))

# 13 empty bands (192+21+13)
calc = GPAW(xc='PBE', nbands=226, kpts=(2, 2, 1),
txt='BenzAlc_AuonPd_2kpt_relax_1.txt',
maxiter=200, occupations=FermiDirac(width=0.05))
#mixer=Mixer(0.10, 5, 100),
#convergence={'energy': 0.00002,
#'density': 1.0e-6,
#'eigenstates': 5.0e-8,
#'bands': 'occupied'})

surface.set_calculator(calc)

constraint_slab = FixAtoms(mask=surface.positions[:, 2] < 6.0)
surface.set_constraint(constraint_slab)

relax = BFGS(surface, trajectory='BenzAlc_AuonPd_2kpt_relax_1.traj',
restart='BenzAlc_AuonPd_2kpt_relax_1.pckl')
relax.run(fmax=0.025)

# surface.get_potential_energy()

# Ficheros de salida para funciones de onda y geometria final
calc.write('BenzAlc_AuonPd_2kpt_relax_1.gpw')
write('geometry.xyz',surface)

```

Figura 2.15: Entorno y parámetros para definir las configuraciones de las superficies.

Los parámetros se introducen junto a las posiciones de los átomos en un archivo en código *python* que podemos ver en la figura 2.15 detallado. Estos parámetros que debemos definir, aparte del funcional (que como hemos dicho usaremos el PBE), son:

Número de orbitales

Como ya hemos explicado usamos pseudopotenciales por lo que tendremos en cuenta solo los orbitales de los electrones de valencia, e incluiremos alguno más desocupado como medida de precaución.

En el ejemplo de la figura 2.15, una superficie con una capa intermedia de átomos de Pd entre dos de Au, hemos seleccionado $nbands = 226$, el Au tiene

11 electrones de valencia, el Pd tiene 10, entonces en lo que respecta a la superficie el mínimo de orbitales necesarios será $\frac{11*12+10*24}{2} = 192$.

En la molécula, el H tiene un electrón de valencia, el O seis y el C tiene cuatro, entonces $\frac{8*1+7*4+1*6}{2} = 21$.

Hemos introducido además 13 orbitales desocupados para dejar un cierto margen. Ya tenemos esos 226 orbitales atómicos $nbands = 192 + 21 + 13 = 226$ Este razonamiento lo utilizaremos para cada configuración.

Tamaño de la celda y periodicidad

Como hemos explicado ya GPAW funciona con un celdilla primitiva, que debemos escoger lo suficientemente grande para que no interaccionen al aplicar periodicidad pero suficientemente pequeña para no complicar demasiado los cálculos.

Usaremos una celdilla de: $cell = (8,8353, 10,2021, 16,0)\text{Å}$

Y para las que esten formadas solo por Pd : $cell = (8,389821, 9,68773, 16,0)\text{Å}$

El espaciado de la *grid*, el número de puntos en la celdad unidad, que usamos es $h = 0,2 \text{ Å}$ viene programado en GPAW y tiene resultados suficientemente precisos, se podría usar $h = 0,15 \text{ Å}$ para tener mejor precisión. A menos espaciado entre los puntos mayor precisión pero un incremento en el coste computacional.

Al aplicar periodicidad debemos definir en que direcciones expandir la celdilla a traves de $abc = (1, 1, 0)$, teniendo una superficie extendida en x e y , mientras que en la dirección z solo tenemos la anchura definida en la celdilla, la suficiente para que las funciones de onda converjan.

Al ser periódico hacemos un *sampling* de 2x2 puntos k en la dirección x e y , $kpts = (2, 2, 1)$, en la dirección z con un punto es suficiente.

Criterio de convergencia

El objetivo del cálculo es una relajación estructural donde nos interesa cuando el valor de energía es mínimo, para eso, se van moviendo los átomos y en cada movimiento, llamado *iteración*, se hace un cálculo de la función de onda, la energía y las fuerzas, hasta encontrar un punto donde las fuerzas atómicas sean nulas. En los cálculos debemos elegir un valor de convergencia en el cuál el cálculo se detenga y sea válido. Hemos elegido un valor de $F = 0,025 \text{ eV/Å}$.

BFGS: 177	02:58:24	-206.524522	0.0467
BFGS: 178	03:15:52	-206.525633	0.0511
BFGS: 179	03:35:26	-206.526217	0.0830
BFGS: 180	03:52:06	-206.527069	0.0542
BFGS: 181	04:09:33	-206.527762	0.0539
BFGS: 182	04:27:56	-206.529242	0.0622
BFGS: 183	04:50:48	-206.530775	0.1054
BFGS: 184	05:10:54	-206.531965	0.0755
BFGS: 185	05:35:45	-206.534645	0.1177
BFGS: 186	05:58:20	-206.536748	0.1192
BFGS: 187	06:21:27	-206.538147	0.1500
BFGS: 188	06:46:05	-206.540018	0.1291
BFGS: 189	07:15:18	-206.541807	0.1137
BFGS: 190	07:44:54	-206.543334	0.1131
BFGS: 191	08:05:24	-206.545470	0.3152
BFGS: 192	08:29:14	-206.550668	0.1038
BFGS: 193	08:55:04	-206.552637	0.0924
BFGS: 194	09:16:54	-206.552204	0.1472
BFGS: 195	09:42:38	-206.554539	0.1183
BFGS: 196	10:01:32	-206.556567	0.0740
BFGS: 197	10:28:13	-206.558547	0.0850
BFGS: 198	10:53:38	-206.559279	0.1223
BFGS: 199	11:25:05	-206.563563	0.1183
BFGS: 200	11:50:50	-206.564094	0.1034
BFGS: 201	12:13:59	-206.566863	0.0699
BFGS: 202	12:36:54	-206.565730	0.0847
BFGS: 203	13:02:26	-206.566781	0.0543
BFGS: 204	13:26:30	-206.567417	0.0433
BFGS: 205	13:47:02	-206.566901	0.0529
BFGS: 206	14:11:41	-206.568329	0.0336
BFGS: 207	14:29:17	-206.568237	0.0284
BFGS: 208	14:45:07	-206.567517	0.0271
BFGS: 209	15:04:07	-206.568942	0.0431
BFGS: 210	15:20:48	-206.568975	0.0364
BFGS: 211	15:37:26	-206.568962	0.0256
BFGS: 212	15:53:04	-206.570043	0.0349
BFGS: 213	16:15:47	-206.568326	0.1291
BFGS: 214	16:36:45	-206.569889	0.0548
BFGS: 215	17:00:27	-206.569933	0.0164

Figura 2.16: Visualización del fichero.out con 215 iteraciones

En la figura vemos un archivo que se genera durante el cálculo, en el que se detalla la energía y fuerzas en cada iteración, en el ejemplo realiza 215 iteraciones hasta que se detiene el cálculo con $F = 0,0164 \text{ eV}/\text{Å}$ que esta ya dentro del criterio de convergencia elegido.

Aparte de este fichero el programa nos da un archivo con la geometría resultante, donde podemos ver al igual que antes con el programa *XMakeMol* las posiciones y distancias de los átomos en cada iteración de la relajación estructural.

Capítulo 3

Resultados

3.1. Absorción y disociación del alcohol bencílico en los nano-catalizadores metálicos.

Una vez explicado como definir las configuraciones en el archivo *python* para realizar la relajación estructural, hemos considerado dos situaciones: cuando el alcohol bencílico se absorbe molecularmente en la superficie y cuando se disocia el primer hidrógeno de la molécula. Tendremos en cada caso dos cálculos, uno para las superficies metálicas limpias y otro para las superficies oxidadas.

Nos interesa el valor de variación de energía, $E_{binding}$, la energía que se gana o se pierde durante el proceso. Cuánto más negativa sea, el enlace será más favorable. Esta energía la calculamos como la diferencia entre la energía del sistema molécula y superficie juntas, menos la energía de cada una individualmente:

$$E_b^{DFT} = E(molec/surf) - E(molec) - E(surf) \quad (3.1)$$

A este valor de energía a partir del programa GPAW con los cálculos de la DFT, hemos tenido que añadir la corrección de la interacción de Van der Walls (DFT D3) que hemos explicado en la sección 2.2.1. Hemos calculado de igual forma el valor de interacción para cada elemento y la corrección a la energía de enlace será:

$$E_b^{VdW} = E_{disp}(molec/surf) - E_{disp}(surf) - E_{disp}(molec) \quad (3.2)$$

Por tanto, la energía de enlace final será la calculada con la DFT más la corrección de VdW.

$$E_b = E_b^{DFT} + E_b^{VdW} \quad (3.3)$$

3.1.1. Absorción de la molécula intacta en superficies metálicas

Como hemos dicho, tenemos 5 diferentes tipos de nano catalizadores Au-Pd. Al colocar la molécula cerca de la superficie metálica, obtenemos los resultados mostrados en la figura. Vemos que para estas relajaciones estructurales el grupo benceno se mantiene totalmente distante a la superficie.

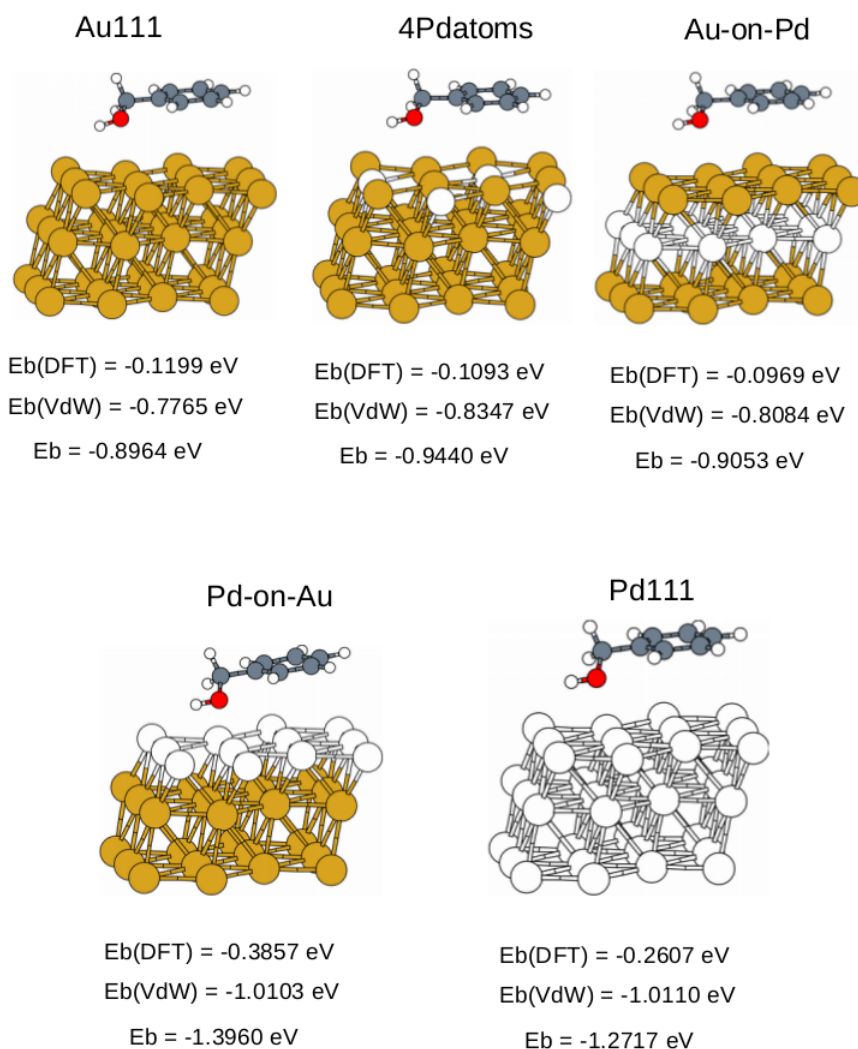


Figura 3.1: Resultados de energía de la molécula en las superficies metálicas.

La energía de enlace en todos los casos es negativa y hace que sea más favorable el enlace, siendo el más favorable Pd on Au. Si bien la aportación de $E_b(DFT)$ es prácticamente insignificante, sobretodo en los casos que tenemos Au en la capa superficial que es alrededor de $0,1 \text{ eV}$ y toda la contribución es debida a la corrección de Van der Walls.

3.1.2. Absorción de la molécula disociada en superficies metálicas

Al disociar el primer hidrógeno de la molécula y colocarlo en la superficie, el oxígeno se enlaza fuertemente con los átomos de la superficie; es interesante también como el hidrógeno se sitúa siempre en el centro de un triángulo de tres átomos superficiales (sitio de tipo "hollow").

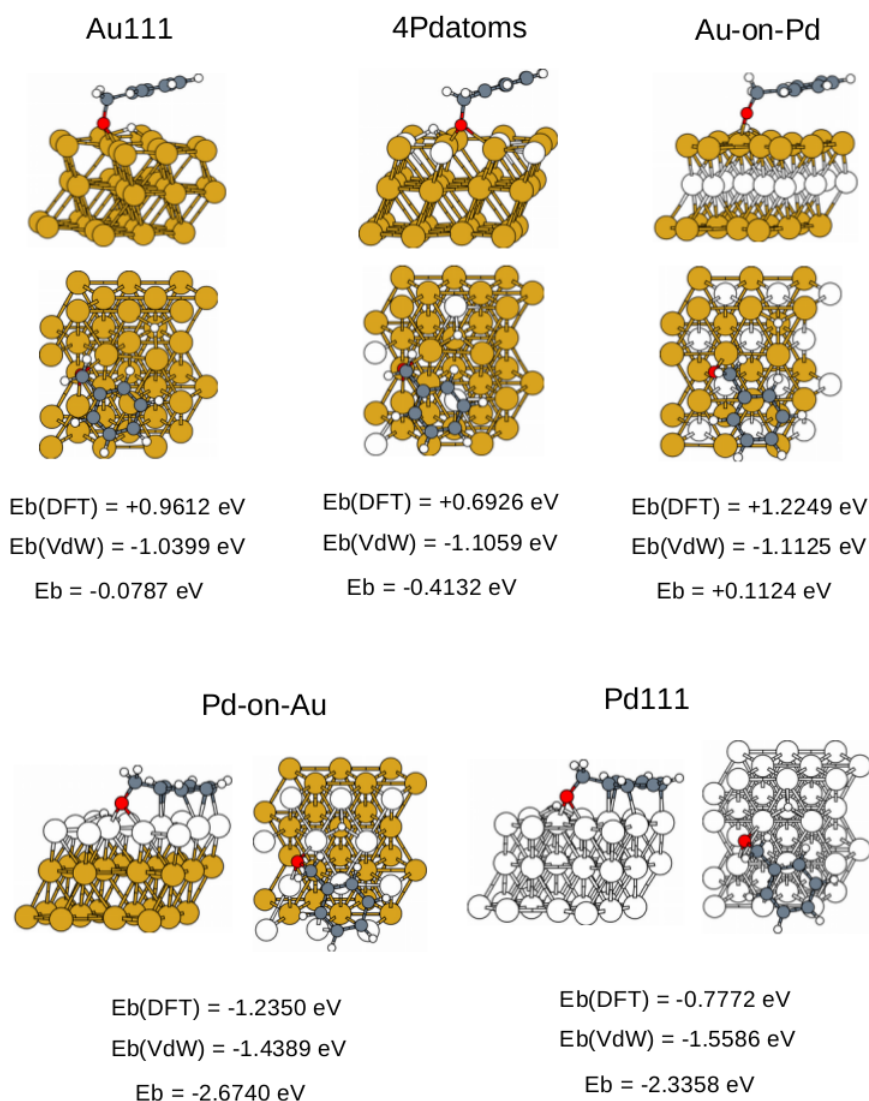


Figura 3.2: Resultados de la energía con la molécula disociada en las distintas superficies, con vistas frontal y planta.

Vemos que, en ciertos casos (superficie rica en paladio), el grupo benceno se absorbe muy fuertemente. En otros casos (superficie rica en oro) se aleja e inclina como si estuviera repelido, en alguno la energía de enlace es positiva.

Esta inclinación es debido al ángulo de hibridación sp^3 del carbono de 120° . El caso de Pd on Au sigue siendo durante este proceso el más favorable para el enlace con una $E_b = -2,6740 \text{ eV}$.

3.1.3. Absorción de la molécula en superficies oxidadas

Vemos que al añadir dos oxígenos en la superficie se consiguen energías mucho más favorables para la absorción molecular, todas inferiores a -1 eV . Incluso tenemos un caso donde un oxígeno de la superficie se enlaza con el hidrógeno de la molécula y otro donde empieza a absorberse tímidamente el grupo benceno en la superficie.

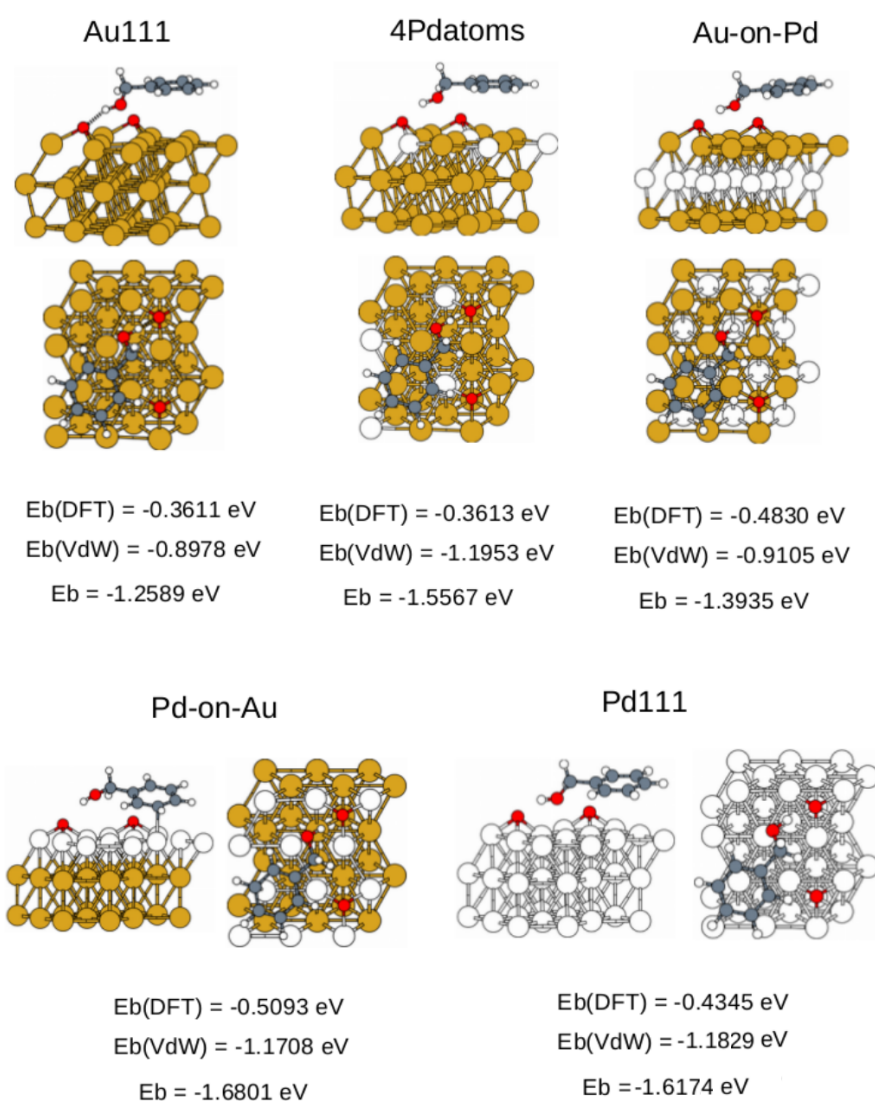


Figura 3.3: Resultados de la energía con la molécula en las distintas superficies oxidadas con dos oxígenos, con vistas frontal y planta.

La dos superficies más favorables siguen siendo donde esta presente el paladio en la capa superficial; la energía de enlace aumenta hasta $0,3 \text{ eV}$ en comparación con las superficies únicamente metálicas, teniendo todas unos valores de energía proximos entre 1.3 y 1.6 eV . En concreto el Pd on Au, en la cual el benceno comienza a interactuar fuertemente con la superficie.

3.1.4. Absorción de la molécula disociada en superficies oxidadas

Al disociar el hidrógeno con el oxígeno de la superficie oxidada, en prácticamente todos los casos, el oxígeno se enlaza con la superficie, es interesante que aquí el hidrógeno disociado se enlaza con un oxígeno de la superficie y en el caso de Au111 oxidada la disociación del hidrógeno es inestable, volviendo el átomo a enlazarse con el oxígeno de la molécula.

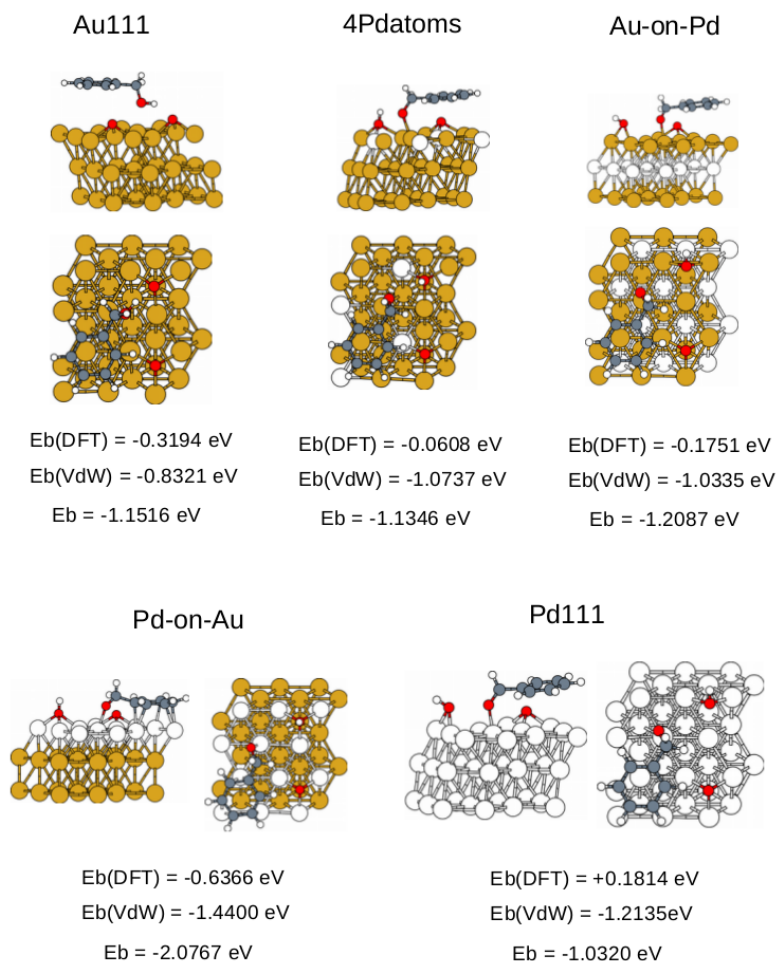


Figura 3.4: Resultados de la energía con la molécula disociada en las distintas superficies oxidadas con dos oxígenos, con vistas frontal y planta.

Los valores de energía son más favorables que en el caso no oxidado, excepto para los casos del paladio, que sólo se absorbe fuertemente en el caso de PdonAu, en el Pd111 se obtiene la energía menos favorable de las cinco situaciones. Se observa que en los casos donde hay absorción más fuerte, al estar a menos distancia de la superficie el grupo benceno, la interacción de Van der Walls se incrementa en casi 0.5 eV .

3.2. Cálculo de los estados electrónicos del sistema.

Hemos calculado la configuración electrónica de la molécula de alcohol bencílico aislada, representado los orbitales electrónicos que corresponden a los estados cerca del nivel de Fermi (los cuales intervienen de forma más importante en el enlace químico).

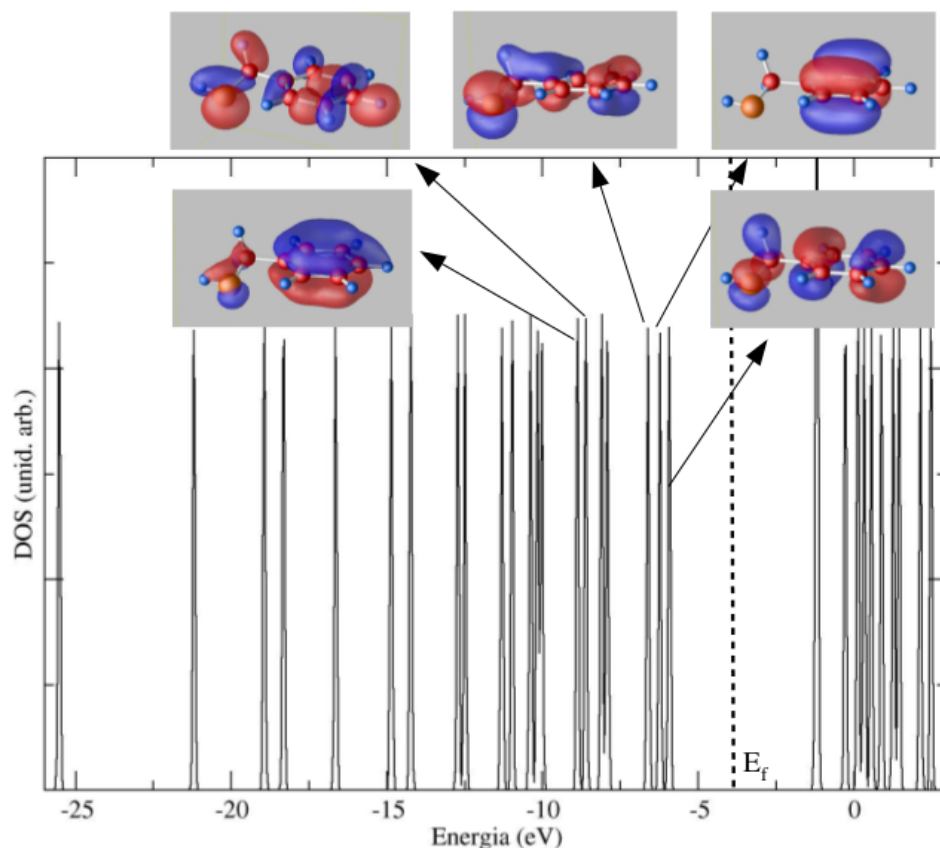


Figura 3.5: Resultados de la estructura electrónica de la molécula.

Ahora calculamos la configuración electrónica para el sistema molécula-superficie para los casos de **4Pd atoms** con el hidrógeno disociado y **PdonAu** con y sin disociar.

Hemos representado la densidad total en dos escalas, una para representar la aportación de los metales, y otra escala más pequeña para ver la aportación de cada elemento de la molécula a la densidad total de estados del sistema.

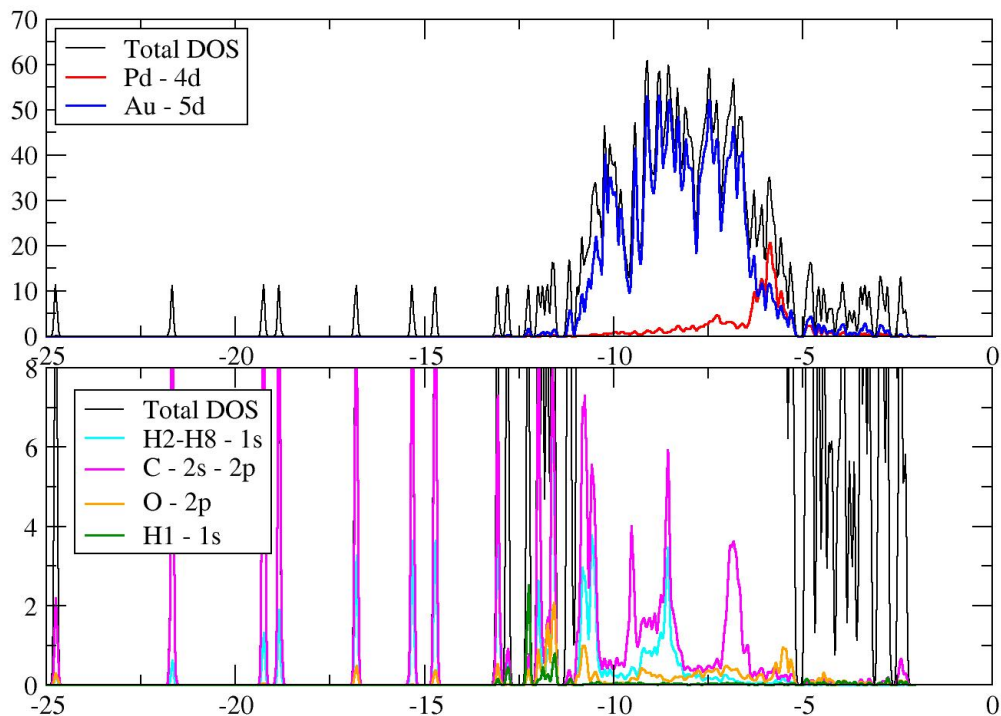


Figura 3.6: Resultados de configuración electrónica de la molécula disociada en la superficie **4Pd atoms**.

La contribución a la densidad total de estados es principalmente del oro, los cuatro átomos de paladio contribuyen débilmente solamente en los últimos estados ocupados.

Se ve que de los átomos de la molécula tiene más aportación a los estados el carbono, teniendo su propio pico independiente. El oxígeno destaca por su poca densidad de estados.

Al estar el primer hidrógeno disociado podemos ver su energía del orbital 1s, que forma un pequeño pico. No hay ocupación prácticamente en los orbitales desocupados.

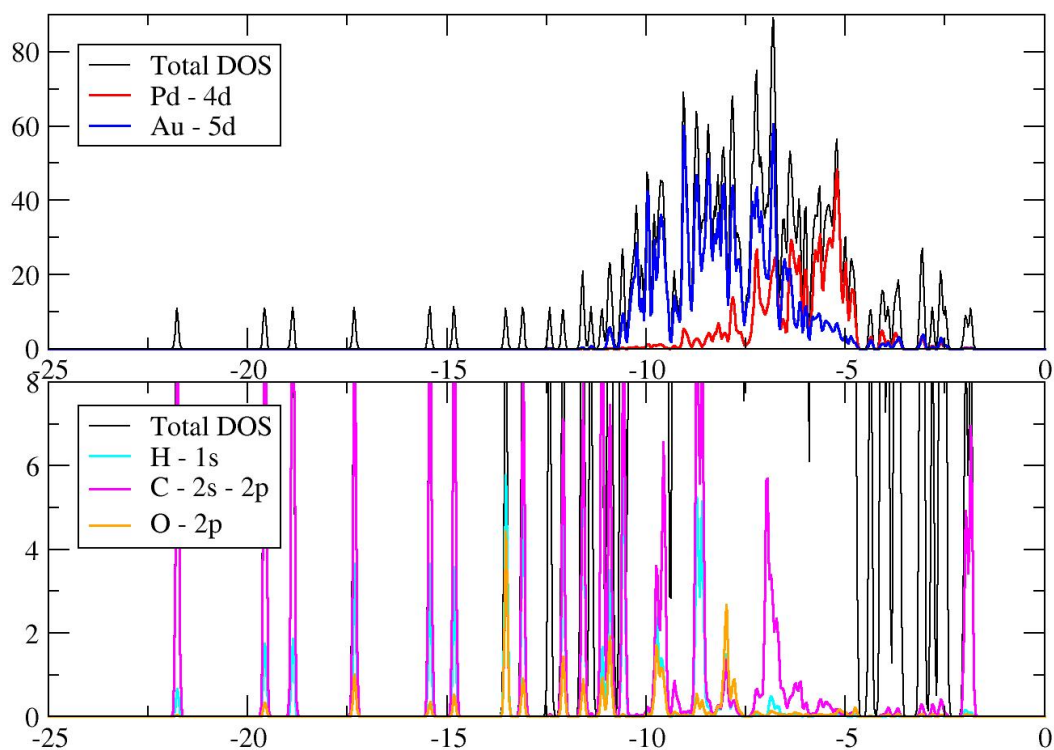


Figura 3.7: Resultados de las banda de la configuración electrónica de la molécula completa en la superficie **PdonAu**.

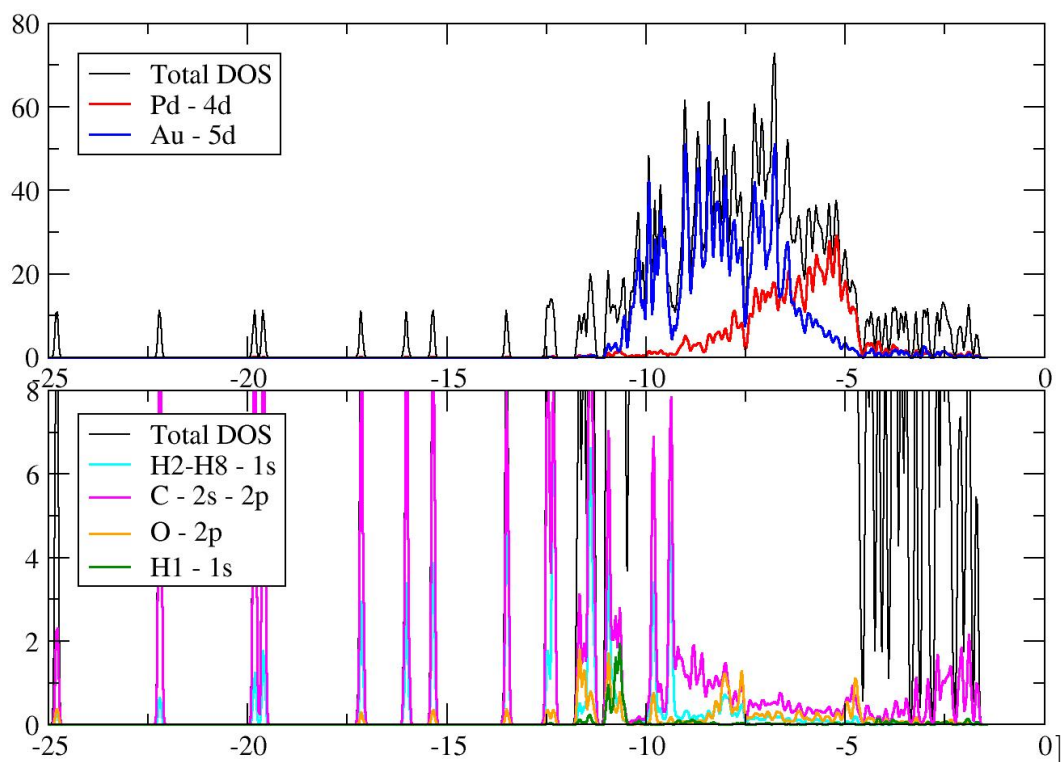


Figura 3.8: Resultados de la configuración electrónica de la molécula disociada en la superficie **PdonAu**, fuertemente absorbido.

Comparando las figuras 3.7 y 3.8, vemos que la absorción fuerte del grupo benceno resulta en un mucho mayor hibridación de los orbitales π del anillo bencénico con la banda d del metal, quedando mucho más expandidos los picos. En particular, el pico para el estado del carbono a -7 eV prácticamente desaparece.

Como hemos aumentado la proporción de paladio, es notablemente mayor su aportación a la densidad total de estados. Tenemos más actividad del carbono en los orbitales que estaban desocupados. El orbital $2p$ del oxígeno se puede ver que comparado con el caso de 4Pd atoms aumenta de energía.

3.3. Cálculo de la distribución de la densidad de carga.

Ahora vamos a calcular la variación de la distribución de la densidad de carga durante la absorción del alcohol bencílico en dos casos de la superficie Pd on Au, uno sin prácticamente absorción y otro donde el grupo benceno es absorbido fuertemente en la superficie.

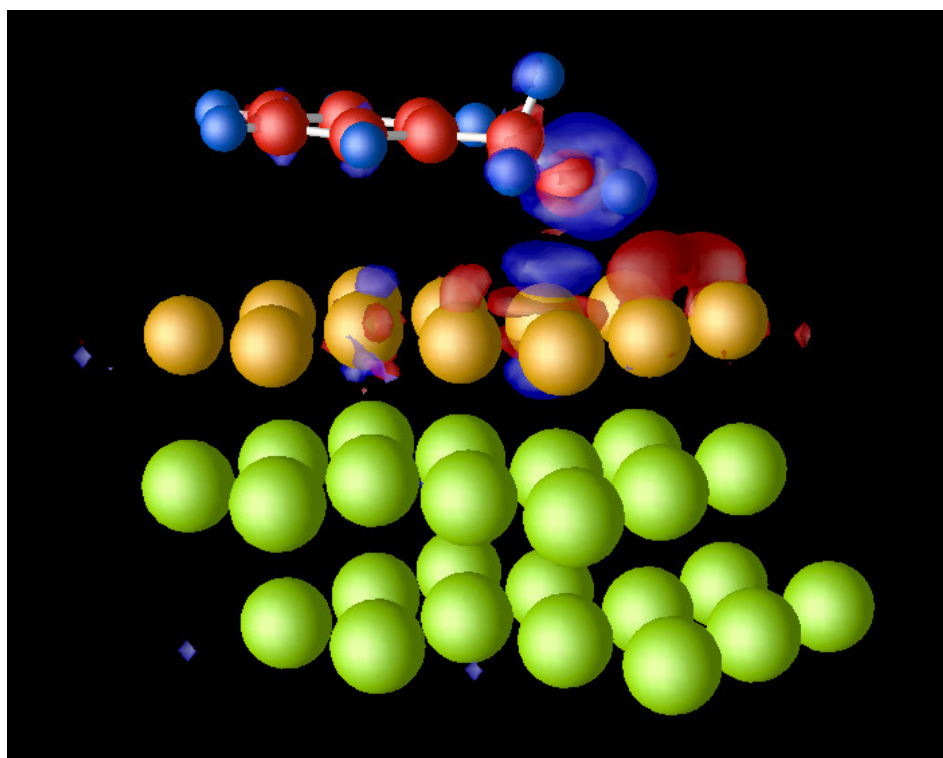


Figura 3.9: Resultados del cálculo de la variación de densidad de carga en la molécula en la superficie **Pd on Au**, para absorción débil del grupo benceno.

Vemos que solo hay una ligera aportación de carga del oxígeno e hidrógeno a algunos orbitales d de la superficie de paladio. En las subcapas no hay interacción y no existe transferencia de carga.

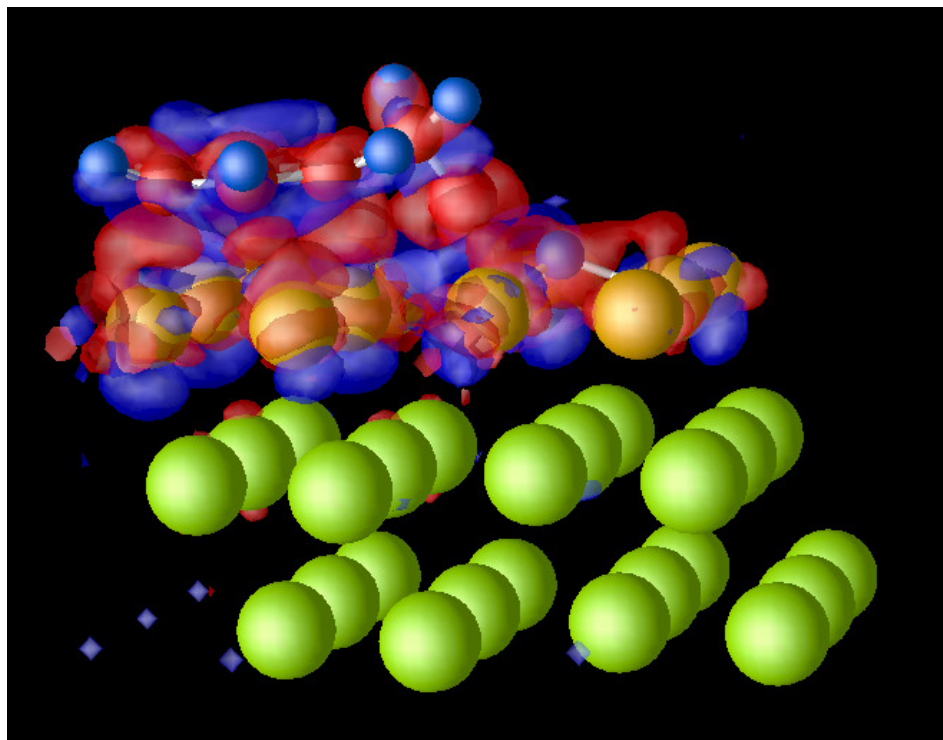


Figura 3.10: Resultados del cálculo de la variación de densidad de carga en la molécula disociada en la superficie **PdonAu**, cuando hay absorción fuerte.

En este otro caso, con el benceno fuertemente absorbido y muy cerca de la superficie, es evidente que hay mucha transferencia de carga entre el anillo bencénico y la superficie del oro, con mucha interacción de los orbitales π de la grupo benceno con los orbitales d de todos los átomos de la superficie de Pd. El hidrógeno disociado en la superficie se observa que se carga positivamente.

Conclusiones.

Queremos un catalizador que no absorba la molécula muy débilmente porque habría poca actividad catalítica y tampoco que absorba muy fuertemente los reactivos, ya que luego haría falta mucha energía para lograr despegar los productos.

En la parte de la reacción *molecular*, no existe una gran diferencia entre los distintos tipos de superficies, teniendo todos valores favorables aproximados de energía, siendo el PdAu el más favorable. Al introducir oxígenos en la superficie, estos valores de energías se vuelven más favorables en torno a 0.4 eV.

En la parte de la reacción *diss* con el hidrógeno disociado, hay un gran contraste entre tener Au o Pd en los átomos de la superficie, variando las energías en casi 2 eV. La introducción de superficies oxidadas, reduce esta variación y permite a las aleaciones con Au tener valores más favorables de energía pero sin llegar a una absorción fuerte del grupo benceno.

Siguiendo los resultados del estudio realizado con platino y molibdeno [4], si el grupo benceno se absorbe débilmente se promueve la creación del aldehído, en nuestras simulaciones se ha visto que con gran proporción de Au el grupo benceno se ha mantenido siempre distante. Por el contrario, en los casos que se ha absorbido fuertemente se promueve la creación del tolueno, en nuestras simulaciones se ha dado absorción total cuando el Pd ha estado presente en toda la capa superficial.

Las superficies con ambas aleaciones han tenido unas energías más favorables, especialmente el PdAu. Y el tener presente oxígeno en las superficies ha servido para que la energía fuera muy favorable, impulsando un gran cambio sobre todo en las que estaba el Au presente en la capa superficial, y a la vez no promoviendo que se forme el enlace fuerte del grupo aromático benceno.

Si se quiere tener como producto deseado el aldehído, interesaría tener mayor proporción de Au, sobre todo en la capa de átomos superficial, aunque con una pequeña proporción de Paladio. Por lo tanto, también interesaría introducir

oxígenos ya que hace que las nano-superficies de Au consigan energías más favorables en ambas partes del proceso. Sería el caso entonces de 4Pdátoms, ya que consigue energías más favorables que las que tienen únicamente Au en la superficie y a la vez no llega a absorberse fuertemente.

En las figuras de la estructura electrónica y variación de la densidad de carga, hemos podido ver como al absorberse fuertemente, la hibridación de los orbitales π del anillo bencénico con la banda d del metal es mucho mayor quedando mucho más expandidos los picos de la ocupación de los orbitales y transfiriéndose un gran cantidad de carga.

Perspectivas futuras.

Como siguiente paso para el estudio de nano catalizadores Au-Pd, se propone la variación del número de oxígenos presentes en la superficie pasar por ejemplo de dos a cuatro, y ver si se consigue una energía más favorable o una absorción que no llegue a ser muy fuerte.

Se ha visto que la catálisis nano-oro sigue dando buenos resultados, se podría seguir probando sus diferentes resultados al ser combinado con otro elemento.

Al ser cuantioso el número de cálculos, siempre se puede repetir estas mismas experiencias para otro tipo de configuraciones y orientaciones, así como aumentar el número de átomos, de 30 por celdilla a 100 por ejemplo. Pero como decía, siempre que el tiempo y la complejidad de los cálculos permitan obtener una idea suficientemente clara.

Bibliografía

- [1] DAVID S. SHOLL. Department of Chemical Engineering, Carnegie Mellon University, Pittsburgh, USA. *Applications of Density Functional Theory to Heterogeneous Catalysis*.
- [2] L.M.Molina, M.J.López and J.A.Alonso. *Interactions between aromatic molecules with gold nanocatalyst*.
- [3] Gaurav Kumar, Luke Tibbitts, Jaclyn Newell, Basu Panthi, Ahana Mukhopadhyay, Robert M. Rioux, Christopher J. Pursell, Michael Janik and Bert D. Chandler. *Evaluating differences in the active-site electronics of supported Au nanoparticle catalysts using Hammett and DFT studies*, Nature Chemistry articles.
- [4] Allison M. Robinson, Lesli Mark, Mathew J. Rasmussen, Jesse E. Hensley and J. Will Medlin *Surface Chemistry of Aromatic Reactants on Pt- and Mo-Modified Pt Catalysts*. The journal of physical chemistry article.
- [5] Yan Zhang, Xinjiang Cui, Feng Shi and Youquan Deng. Chemical Reviews article *Nano-Gold Catalysis in Fine Chemical Synthesis*.
- [6] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and S. Krieg, *A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (dft-d) for the 94 elements H-Pu*, J. Chem. Phys. 132, 154104 (2010).
- [7] Kohn, Walter; Sham, Lu Jeu. *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. Physical Review 140.
- [8] P. Hohenberg y W. Kohn, Physics Rev. 136 (1964).
- [9] Blöchl, P.E. (1994). *Projector augmented-wave method*. Physical Review B. 50.
- [10] John Kitchin 2012. *Modeling materials using density functional theory*.
- [11] Density Of States <https://wiki.fysik.dtu.dk/gpaw/documentation/pdos/pdos.html>

- [12] Dan I. Enache, et al. Science 311, 362 (2006). *Solvent-Free Oxidation of Primary Alcohols to Aldehydes Using Au-Pd/TiO₂ Catalysts*
DOI: 10.1126/science.1120560
- [13] Xin Xua, William A. Goddard. *The extended Perdew-Burke-Ernzerhof functional with improved accuracy for thermodynamic and electronic properties of molecular systems*. Journal of chemical physics Vol 121, n.9 1 September 2004
- [14] Manual GPAW: <https://wiki.fysik.dtu.dk/gpaw/documentation/manual.html>
- [15] Nanotecnología: <http://www.nanotecnologia.cl/>
- [16] C.Cohen-Tannoudji, *Quantum Mechanics*, Wiley-VCH, 1977.