



Universidad de Valladolid
Facultad de Ciencias

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Física

Catálisis en nanoaleaciones de Platino

Autor: Carlos Arranz Simón

Tutor: Luis Miguel Molina Martín

Índice general

Índice general	3
1. Introducción	5
1.1. Catálisis	5
1.2. Clústers de platino y células de combustible.	6
1.3. Métodos de cálculo <i>ab initio</i> en química computacional.	8
1.4. Un ejemplo histórico: la síntesis de amoníaco por catálisis heterogénea	10
2. Modelo teórico. La teoría del funcional de la densidad.	12
2.1. Introducción a la teoría del funcional de la densidad.	12
2.1.1. El hamiltoniano multielectrónico	12
2.1.2. La aproximación de Born-Oppenheimer	13
2.1.3. Los teoremas de Hohenberg-Kohn	13
2.1.4. Las ecuaciones de Kohn-Sahn	15
2.1.5. Aproximación de la densidad local (LDA)	16
2.1.6. La aproximación de los gradientes generalizados (GGA)	17
2.1.7. El método PAW. Pseudopotenciales	18
2.1.8. Limitaciones de la DFT	19
2.2. Método empleado en los cálculos	20
3. Resultados y discusión	25
3.1. Isómeros de Pt ₁₈	25
3.2. Adsorción de CO en Pt ₁₈	26
3.3. Adsorción de O ₂ en Pt ₁₈	31
3.4. Adsorción simultánea de O ₂ y CO ₂ en el Pt ₁₈	34
3.5. Isómeros de Pt ₁₇ Nb	36
3.6. Adsorción de CO en Pt ₁₇ Nb	37
3.7. Adsorción de O ₂ en Pt ₁₇ Nb	40
3.8. Adsorción simultánea de O ₂ y CO en Pt ₁₇ Nb	41
3.9. Adsorción de agua	44
4. Conclusiones	47

Resumen

Los catalizadores de tamaño nanométrico, con propiedades mejoradas, son de particular interés para la industria química. Su reducido tamaño cambia totalmente las propiedades físico-químicas. Dentro de este nuevo campo, es muy prometedor el estudio de nanoagregados bimetalicos donde la presencia de una impureza altera la química del resto de átomos de la moléculas.

El objetivo de este trabajo en particular es estudiar el comportamiento de los clústers de 18 átomos de platino a la hora de actuar como catalizadores en reacciones $\text{CO} + \text{O}_2$ y $\text{O}_2 + \text{H}_2$, así como el efecto que tiene la sustitución de uno de los átomos de platino por otro de niobio. Para esto, se utilizan herramientas computacionales basadas en la teoría del funcional de la densidad (DFT).

En primer lugar, se resumen algunos conceptos y líneas de investigación relacionados con el estudio de los catalizadores nanométricos. La segunda parte del trabajo consiste en una exposición de la teoría del funcional de la densidad y de los métodos utilizados en los cálculos. Finalmente, se muestran y discuten los resultados obtenidos.

Agradecimientos

Me gustaría agradecer la labor de mi tutor, Luis Molina Martín, por todo el tiempo que ha dedicado a este proyecto y por la inestimable ayuda y paciencia que me ha brindado durante su realización. También agradezco a mi familia y a mis amigos todo el apoyo imprescindible que me han dado, no solo durante la realización de este trabajo, sino durante los últimos cinco años.

Capítulo 1

Introducción

1.1. Catálisis

La catálisis es el proceso por el que se incrementa la velocidad de reacción de una reacción química debido a la presencia de una sustancia conocida como catalizador, que no se consume durante la reacción y puede actuar en repetidas ocasiones.

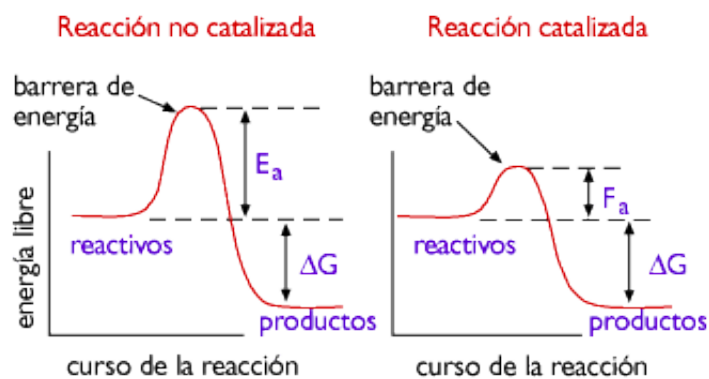


Figura 1.1: Variación de la energía de activación en ausencia y presencia de catalizador.

En general, las reacciones químicas ocurren más deprisa en presencia de catalizadores porque estos proporcionan un mecanismo de reacción alternativo con una energía de activación más baja que el mecanismo no catalizado. Se denomina catalizador homogéneo al que se encuentra en la misma fase (normalmente líquida o gaseosa) que los reactivos. Por otra parte, un catalizador heterogéneo es aquel que no se encuentra en la misma fase que los reactivos, que suelen ser gases o líquidos que se adsorben en la superficie del catalizador sólido.

En la figura 1.1 se muestra un diagrama de energía libre de una reacción sin catalizador (derecha) y con catalizador (izquierda). Aunque la energía de activación difiere en ambos casos, los productos de la reacción y la variación de energía libre del proceso no se ven alterados. Los catalizadores tampoco modifican el rendimiento de la reacción ni el equilibrio químico, como consecuencia

del segundo principio de la termodinámica.

Los agregados nanométricos de metales de transición (clústers) tienen un comportamiento químico muy diferente al de los átomos en el bulk (cristal ordenado) debido a los efectos de superficie que, en muchas situaciones, los hacen de gran interés en el uso como catalizadores.

1.2. Clústers de platino y células de combustible.

Las células de combustibles son celdas electroquímicas que convierten la energía de un combustible, por ejemplo, el hidrógeno; y de un agente oxidante, como el oxígeno, en electricidad a partir de una reacción redox. Mientras que en una batería usual la energía química procede de los metales y óxidos presentes en la batería, en una célula de combustible se requiere un flujo continuo de reactivos (que puede proceder del aire) para mantener la reacción.

La primera celda de combustible fue diseñada por Sir William Grove en la primera mitad del siglo XIX. Más de un siglo después, durante los años sesenta del siglo XX, las células de combustible alcalinas fueron utilizadas por la NASA como generadoras de energía en satélites y cápsulas espaciales. En la actualidad el desarrollo de células de combustible eficientes es una estrategia prometedora para disminuir la dependencia energética de los combustibles fósiles y hacer uso de energías ambientalmente limpias.

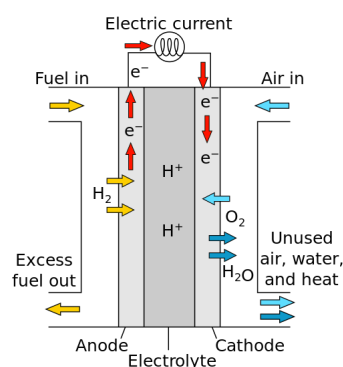


Figura 1.2: Pila de combustible de membrana de intercambio protónico. La membrana intermedia permite el paso de protones, pero no de electrones. Los clústers de platino actúan como catalizadores para la ruptura de la molécula de hidrógeno.

Las pilas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEM), cuyo funcionamiento se esquematiza en la figura 1.2, utilizan agregados nanométricos de platino como catalizadores para la ruptura de la molécula de hidrógeno. Sin embargo, estos catalizadores son muy sensibles a la contaminación por moléculas de CO presentes en la mezcla gaseosa. Para evitar este problema se añaden impurezas de metales de transición como molibdeno, niobio, plata o estaño que alteran la química del clúster, lo que mejora su tolerancia

al CO y aumenta el rendimiento de la pila.

El mecanismo de interacción del CO con superficies de metales de transición es complejo y no se conoce completamente, aunque los diferentes comportamientos de los materiales dopantes se asocian a alteraciones de la estructura electrónica local en el punto de reacción y a la adsorción de grupos OH en el clúster que, al reaccionar con el CO, liberan CO₂ y H₂ regenerando las zonas activas del clúster.

Un estudio exhaustivo de las propiedades catalíticas de los clústers metálicos se puede encontrar en [14]. En particular, se ha estudiado experimentalmente el comportamiento como catalizadores de los clústers Pt_n en la reacción de oxidación del CO y se encuentra que para agregados de pocos átomos ($n < 8$) la producción de CO₂ es muy baja. La actividad incrementa mucho a partir del Pt₁₁, alcanzándose el máximo en Pt₁₅ y teniendo Pt₁₈ y Pt₂₀ un comportamiento similar (ver figura 1.3).

Para entender la dependencia del tamaño con el comportamiento catalizador de los clústers de platino se deben tener en cuenta tanto los factores geométricos como los electrónicos. Los clústers pequeños ($n < 8$) tienden a tener estructuras planas, mientras que a partir de 10 átomos se prefieren configuraciones tridimensionales. Este cambio en la reactividad que se observa da a entender que la oxidación del CO es más favorable sobre estructuras tridimensionales, algo que también se ha observado en clústers de Au y Pd. Por otra parte, el HOMO (máximo nivel electrónico ocupado) de los clústers de Pt_n aumenta gradualmente con el tamaño, lo que repercute en cambios en la donación de electrones entre el clúster y las moléculas que se adsorben a este.

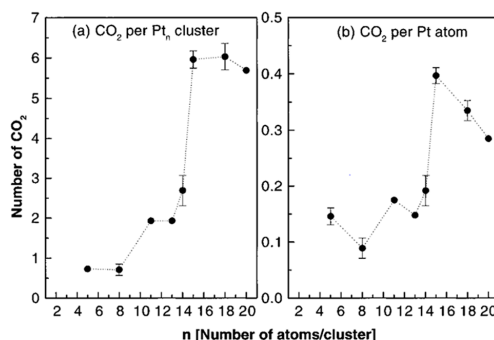


Figura 1.3: (a) Número total de moléculas de CO₂ producidas catalíticamente por clúster en función del tamaño del clúster de Pt. (b) Número total de moléculas producidas de CO₂ por átomo de Pt en función del tamaño del clúster.

En cuanto al efecto de la introducción de impurezas en los clústers, en [8] L. M. Molina y otros muestran que se produce una reducción significativa de la reactividad para los clústers Nb- y Mb-dopados debido a la transferencia de electrones de las impurezas a los átomos de Pt (ver figura 1.4) y a la consi-

guiente disminución de las energías de enlace del CO sobre el clúster. Mediante cálculos DFT y técnicas de análisis de la densidad de estados se demuestra una correlación entre los cambios en la estructura electrónica inducidos por los dopantes y la tolerancia a la contaminación por CO en clústers de 19 átomos de platino.

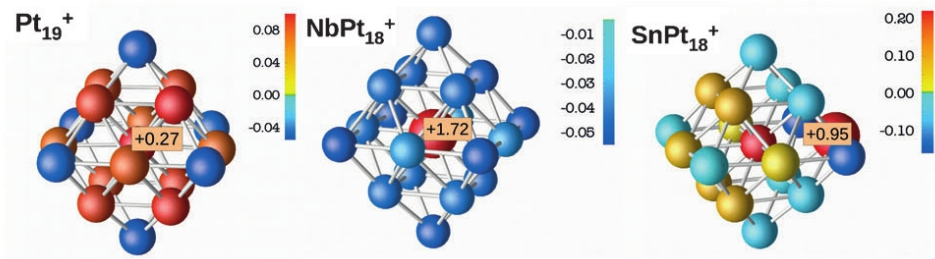
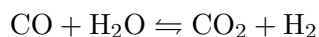


Figura 1.4: Figura extraída de [8]. Se muestran las densidades de carga de cada átomo en Pt_{19}^+ , NbPt_{18}^+ y SnPt_{18}^+ . Los átomos positivamente (resp. negativamente) cargados están coloreados en rojo (resp. azul). La intensidad del color indica el valor de las cargas en la escala. Los átomos dopantes tienen un tamaño mayor.

El uso de clústers de platino como catalizadores también ha sido estudiado en relación a la Water-Gas Shift, una reacción que puede ser escrita como



(con ΔH (298 K) = - 41.2 kJ/mol) y es un importante proceso industrial que facilita la eliminación del CO residual formado como producto en otros procesos catalíticos, maximizando así el rendimiento del H_2 , el combustible más limpio y eficiente. Existen procesos de alto rendimiento utilizados a nivel industrial y que llevan a cabo este proceso mediante dos etapas, utilizando Fe_2O_3 o Cr_2O_3 como catalizadores en la primera y Cu, ZnO o Al_2O_3 en la segunda. Sin embargo, aún se buscan catalizadores eficientes que permitan llevar a cabo esta reacción a bajas temperaturas y en una sola etapa para su utilización en células de combustible [11].

Siguiendo estas líneas de investigación, se estudiarán las diferencias entre clústers puros de Pt_{18} y los dopados con impurezas de niobio, Pt_{17}Nb , en la adsorción de moléculas de CO, O_2 , H_2O y en su influencia como catalizadores de la reacción de oxidación del CO.

1.3. Métodos de cálculo *ab initio* en química computacional.

La mecánica cuántica, desde su introducción en la primera mitad del siglo XX, juega un papel fundamental en la comprensión científica de los fenómenos

que ocurren en escalas atómicas y subatómicas. A pesar de las dificultades que todavía hoy siguen presentes en la interpretación de sus leyes y de su naturaleza poco intuitiva, las predicciones de la teoría son de una gran exactitud: aún no se ha realizado ningún experimento que se oponga a los principios fundamentales de la teoría cuántica.

La ecuación de Schrödinger es la ecuación fundamental que permite obtener las funciones de onda que describen los estados de un sistema cuántico. Ocupa un lugar análogo en la mecánica cuántica no relativista al de la segunda ley de Newton (o, alternativamente, las ecuaciones de Lagrange y Hamilton) en la mecánica clásica.

Sin embargo, aunque esta ecuación se puede resolver de manera exacta para algunos potenciales sencillos como el átomo de Hidrógeno (potencial coulombiano) o el oscilador armónico, al tratar sistemas de muchas partículas como un átomo multielectrónico o una molécula no es posible resolver la ecuación de forma exacta. Para enfrentarse a esta dificultad insalvable surgen métodos computacionales que permiten resolver numéricamente la ecuación y métodos aproximados para tratar de obtener información cualitativa de los sistemas de forma analítica.

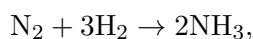
La aproximación más simple es el método de Hartree Fock. En esta aproximación se asume que los electrones se mueven en un campo eléctrico esféricamente simétrico en torno al átomo y se resuelven las ecuaciones de Schrödinger monoparticulares para cada electrón sometidos a dicho potencial. Además, se impone la antisimetría de la función de onda que corresponde a un sistema de fermiones idénticos mediante el uso del determinante de Slater. Aunque este procedimiento tiene en cuenta la energía de intercambio de los electrones, desprecia por completo el efecto de la correlación electrónica.

Se han desarrollado teorías post-Hartree-Fock (es decir, que utilizan el método de Hartree-Fock como base) que tratan de incluir el efecto de la interacción de intercambio-correlación electrónica, como el método perturbativo de Moller y Plesset y el método de interacción de configuraciones (CI). Sin embargo, la teoría DFT también tiene en cuenta la energía de intercambio y correlación y es mucho menos costosa computacionalmente que las anteriores.

La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) surge con este objetivo de resolver la ecuación de Schrödinger para predecir el comportamiento de sistemas complejos que evolucionan de acuerdo con las leyes de la mecánica cuántica. Esta teoría ha pasado de ser utilizada por un pequeño número de físicos y químicos en la vanguardia de la mecánica cuántica a ser una herramienta ampliamente utilizada por un gran número de investigadores en campos tan variados como la física, la química, la ciencia de materiales, la ingeniería química o la geología. Una búsqueda en el *Science Citation Index* de artículos publicados en 1986 con las palabras “teoría del funcional de la densidad” en el título da lugar a menos de 50 entradas. Si la búsqueda se realiza en los años 1996 y 2009 se encuentran más de 1100 y 5600 entradas, respectivamente.

1.4. Un ejemplo histórico: la síntesis de amoníaco por catálisis heterogénea

Un ejemplo de aplicación de la DFT en el campo de la catálisis es la síntesis catalítica de amoníaco (NH_3). El amoníaco se utiliza, por ejemplo, como fertilizante en agricultura, y se estima que más del 1 % de la energía consumida en el planeta se emplea en la producción de amoníaco. La reacción de producción es muy simple:



pero requiere altas temperaturas ($> 400^\circ\text{C}$) y altas presiones ($> 100 \text{ atm}$) y la utilización de metales como el hierro (Fe) o el rutenio (Ru) que actúen como catalizadores. Aunque estos catalizadores fueron identificados hace más de 100 años por Haber y otros, los mecanismos de reacción que ocurren en la superficie de los catalizadores aún no se explican completamente.

Para hacer catalizadores metálicos con grandes superficies, en relación a su volumen, se dispersan pequeñas partículas del metal activo a través de materiales muy porosos. Esta fue una de las primeras aplicaciones de la nanotecnología, anterior incluso a la popularización del término. Sin embargo, la reactividad química de los átomos en las superficies depende crucialmente de su número de coordinación (número de “vecinos” en la estructura), por lo que la reactividad sobre la superficie tiene una dependencia complicada en la forma de la nanopartícula y el comportamiento de cada átomo.

¿Se puede establecer una relación directa entre el tamaño y la forma de las nanopartículas y su actividad como catalizadoras en la síntesis de amoníaco? En el año 2005, K. Honkala et al. [2] realizaron un estudio exhaustivo del comportamiento de estos compuestos utilizando cálculos DFT. Mostraron que la reacción anterior se produce al menos a través de 12 caminos distintos sobre el catalizador y mostraron que los ritmos de estas reacciones depende del número de coordinación de los átomos en el metal.

Uno de los pasos más importantes de la reacción es la ruptura del enlace del N_2 en la superficie del catalizador. Este estudio mostró que la energía necesaria para romper el enlace es mucho más pequeña cuando se realiza cerca de átomos que se encuentran en zonas con bordes o escalones que en zonas planas de la superficie.

Además, analizaron la estabilidad relativa de diferentes números de coordinación en la superficie de las nanopartículas de rutenio de forma que predijeron la forma que tendrían estos clústers en función del tamaño de la partícula. Esto les permitió establecer una conexión entre el diámetro de las nanopartículas de rutenio y el número de posiciones deseables para romper el enlace del N_2 .

Finalmente, realizaron un modelo global que predice la reactividad de la nanopartícula en su conjunto bajo condiciones realistas. El resultado final era realmente una descripción predictiva de la tasa de reacción del catalizador, pues

no se habían utilizado datos experimentales para ajustar el modelo. Después de este trabajo, se compararon las predicciones con las medidas experimentales hechas con nanocatalizadores de rutenio en condiciones industriales: el acuerdo cuantitativo con los datos experimentales era impresionante.

Capítulo 2

Modelo teórico. La teoría del funcional de la densidad.

2.1. Introducción a la teoría del funcional de la densidad.

2.1.1. El hamiltoniano multieletrónico

Las propiedades relevantes de un sistema cuántico se obtienen a partir de la función de onda del sistema ψ . Esta función de onda se obtiene resolviendo la ecuación de Schrödinger

$$H |\psi(t)\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle$$

para el hamiltoniano H correspondiente al problema estudiado. En el caso de una partícula de masa m sometida a un potencial $V(\vec{r}, t)$ la ecuación toma la forma

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \psi(\vec{r}, t),$$

en la representación de coordenadas. Esta ecuación se puede resolver de forma exacta para algunos potenciales sencillos como el potencial de partícula libre, el oscilador armónico o el potencial del átomo de hidrógeno.

Sin embargo, estamos interesados en una situación más complicada, en la que se tienen n electrones y N núcleos interactuando entre sí. En unidades atómicas, con $m_e = |e| = \hbar = 1$, el hamiltoniano es

$$H = - \sum_{k=1}^N \frac{1}{2M_k} \nabla_{R_k}^2 - \sum_{k=1}^n \frac{1}{2} \nabla_{r_k}^2 - \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_k}{|R_k - r_i|} + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{1}{|R_i - R_j|} + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^n \frac{1}{|r_i - r_j|},$$

donde las R_k denotan las coordenadas nucleares y las r_k las coordenadas electrónicas. El primer término del hamiltoniano es la energía cinética de los núcleos, seguido de la energía cinética de los electrones, la interacción electrón-núcleo, la interacción núcleo-núcleo y la interacción electrón-electrón.

2.1.2. La aproximación de Born-Oppenheimer

Una observación clave en la aplicación de la mecánica cuántica a los átomos es el hecho de que el núcleo atómico es mucho más pesado que los electrones; la masa de un protón o neutrón en el núcleo es más de 1800 veces la masa del electrón. Esto significa que los electrones responden con mucha mayor rapidez a los cambios que los núcleos, por lo que se supone que los electrones se ajustan instantáneamente a las posiciones de los núcleos.

Esta es la aproximación de Born-Oppenheimer, que postula que se pueden estudiar separadamente los movimientos electrónico e iónico. Es decir, se supone que los estados electrónicos en un instante de tiempo dado dependen de las posiciones de los núcleos, pero no de los momentos lineales de estos. Esto implica que las posiciones de los núcleos aparecen en el hamiltoniano electrónico simplemente como parámetros: si se tienen M núcleos en posiciones R_1, \dots, R_M la energía del estado fundamental electrónico es una función de estas posiciones $E(R_1, \dots, R_M)$.

Además, estas energías propias de los estados electrónicos juegan el papel de potencial en el cual se mueven los iones. El teorema de Hellman-Feynman relaciona la derivada de la energía del sistema respecto de un parámetro (en este caso las coordenadas nucleares), con la derivada del Hamiltoniano de dicho sistema respecto del mismo parámetro. Esto permite calcular las fuerzas que actúan sobre los núcleos conocidas las energías $E(R_1, \dots, R_M)$ y las posiciones nucleares.

2.1.3. Los teoremas de Hohenberg-Kohn

La teoría del funcional de la densidad se basa en dos teoremas probados por Kohn y Hohenberg [3] y la derivación de un conjunto de ecuaciones por Kohn y Sham [4] a mediados de la década de 1960.

La aproximación de Born-Oppenheimer reduce el problema a estudiar el comportamiento de un número n de electrones moviéndose bajo la influencia de un potencial externo $v(\mathbf{r})$ (creado por la interacción con los núcleos) y de la repulsión de Coulomb mutua. Para tratar estos resultados se introduce la densidad electrónica

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(\mathbf{r})|^2,$$

que en unidades atómicas, puesto que $e = 1$, coincide con la densidad de carga $\rho(\mathbf{r})$. El hamiltoniano tiene la forma

$$H = T + V + U$$

donde

$$\begin{aligned}\langle \psi | T | \psi \rangle &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ \langle \psi | V | \psi \rangle &= \sum_{i=1}^n \int \psi_i^*(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ \langle \psi | U | \psi \rangle &= \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^n \int \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}'\end{aligned}$$

utilizando unidades atómicas. Estos términos se corresponden con la energía cinética de los electrones, la energía potencial debida al potencial externo (nuclear) y la energía de interacción, respectivamente.

Para un potencial externo $v(\mathbf{r})$, el sistema tendrá un estado fundamental con una densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$. Lo que afirma el primer teorema de Hohenberg-Kohn es que conocida la densidad electrónica del estado fundamental, el potencial externo está unívocamente determinado.

1. Primer teorema de Hohenberg-Kohn. El potencial $v(\mathbf{r})$ queda unívocamente determinado por la densidad electrónica del estado fundamental $\rho(\mathbf{r})$ salvo por una constante aditiva. La energía del estado fundamental es, por lo tanto, un funcional de la densidad electrónica.

Este resultado asegura que existe una correspondencia biunívoca entre la función de onda del estado fundamental ψ y la densidad electrónica de este estado. En otras palabras, la densidad electrónica del estado fundamental determina todas las propiedades del mismo.

En particular, la energía cinética y de interacción en el estado fundamental también serán un funcional de la densidad $\rho(\mathbf{r})$ que denotaremos por F .

$$\langle \psi | T | \psi \rangle + \langle \psi | U | \psi \rangle = F[\rho(\mathbf{r})]$$

F es un funcional universal, válido para cualquier potencial externo y para cualquier número de electrones. Así se puede definir el funcional de la energía E

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

Lógicamente, si $\rho(\mathbf{r})$ es la densidad electrónica del estado fundamental para un problema concreto, el funcional $E[\rho(\mathbf{r})]$ da la energía del estado fundamental. El segundo teorema mejora este hecho.

2. Segundo teorema de Hohenberg-Kohn. La densidad correcta para el estado fundamental es aquella que minimiza el funcional E .

El segundo teorema establece un principio variacional para encontrar la densidad electrónica que soluciona el problema. Si se conociera la forma concreta del funcional F , para determinar la energía del estado fundamental bastaría con minimizar el funcional.

2.1.4. Las ecuaciones de Kohn-Sahn

Siguiendo con lo expuesto en la sección anterior, el funcional de la energía se escribe

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + G[\rho(\mathbf{r})],$$

donde G es una función universal (no depende del problema concreto) de la densidad. Nótese que el segundo sumando no coincide con la energía de interacción de los electrones, pues contiene la autointeracción de cada electrón consigo mismo. Este es el llamado término de Hartree, y el potencial de Hartree, $v_H(\mathbf{r})$, se define como

$$v_H(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'.$$

Se define

$$E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] = G[\rho(\mathbf{r})] - T_s[\rho(\mathbf{r})],$$

donde T_s es la energía cinética de un sistema de electrones no interactuantes con densidad $\rho(\mathbf{r})$ (los teoremas de Hohenberg-Kohn garantizan que T_s es, efectivamente, un funcional de la densidad electrónica). E_{XC} es, por definición, la energía de interacción y correlación del sistema de electrones interactuantes e incluye todos los efectos cuánticos que no se han tenido en cuenta en los términos anteriores.

Al imponer la condición de minimización sobre el funcional E , se obtienen unas ecuaciones formalmente idénticas a las de un sistema de electrones independientes que se mueven sometidos a la acción de un potencial efectivo

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}),$$

donde v_{xc} es el potencial de correlación e intercambio, definido como

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

Así, se puede obtener $\rho(\mathbf{r})$ resolviendo las siguientes ecuaciones de Schrödinger monoparticulares, conocidas como **ecuaciones de Kohn-Sham**:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = E_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad i = 1, \dots, n$$

y poniendo

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(\mathbf{r})|^2.$$

Las funciones de onda ψ_i que resuelven las ecuaciones de Kohn-Sham se denominan orbitales de Kohn-Sham.

El potencial de Hartree y el de correlación e intercambio dependen de la densidad electrónica, por lo que las ecuaciones de Kohn-Sham deben ser resueltas *autoconsistentemente*. En la práctica, se resuelven mediante un proceso iterativo siguiendo los siguientes pasos:

1. Se define una densidad electrónica inicial $\rho(\mathbf{r})$.
2. Se resuelven las ecuaciones de Kohn-Sham utilizando dicha densidad electrónica para encontrar las ecuaciones de onda monoeléctricas ψ_i .
3. Se calcula la densidad electrónica $\rho_{KS}(\mathbf{r})$ a partir de las funciones de onda del paso anterior.
4. Se comparan las densidades electrónicas, $\rho_{KS}(\mathbf{r})$, con la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ utilizada en resolver la ecuación de Kohn-Sham. En el caso de que $\rho(\mathbf{r})$ fuera la densidad del estado fundamental, al resolver las ecuaciones obtendríamos la misma densidad electrónica. En la práctica, esto no ocurre, y se para cuando las dos densidades electrónicas son suficientemente parecidas. En caso contrario, se vuelve al paso 2 y se procede con la nueva densidad $\rho_{KS}(\mathbf{r})$.

La forma correcta del funcional de intercambio y correlación, cuya existencia está garantizada por los teoremas de Hohenberg-Kohn, es desconocida. Los distintos funcionales aproximados propuestos para la utilización práctica de esta teoría dan lugar a los diferentes métodos DFT. Gran parte del error de estos métodos procede de la naturaleza aproximada del funcional E_{XC} : la búsqueda de funcionales aproximados que reproduzcan el comportamiento físico de los materiales es uno de los grandes retos de la física de la materia condensada.

2.1.5. Aproximación de la densidad local (LDA)

Hay un caso concreto en el que la forma correcta del funcional de intercambio y correlación puede ser derivada de forma exacta: el gas de electrones uniforme, esto es, cuando la densidad de electrones $\rho(\mathbf{r})$ es constante en todos los puntos del espacio.

Esta situación puede parecer de valor limitado en un material real puesto que son precisamente las variaciones en la densidad electrónica las que permiten la aparición de los enlaces químicos que hacen los materiales interesantes. Sin embargo, Kohn y Sham indicaron que los sólidos pueden ser tratados como un gas electrónico homogéneo en primera aproximación, y esta aproximación proporciona una forma práctica de utilizar las ecuaciones de Kohn-Sham.

Para ello, se define el potencial de intercambio y correlación en cada posición como el potencial de intercambio y correlación del gas uniforme de electrones para la densidad electrónica en dicha posición:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = V_{XC}^{\text{gas uniforme}}[\rho(\mathbf{r})] = \int v_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r},$$

donde $v_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ es la energía de intercambio y correlación de un gas de electrones homogéneo de densidad $\rho(\mathbf{r})$. Esta aproximación equivale a suponer que la densidad es constante en un entorno de cada punto (localmente homogénea), por lo que se conoce como aproximación de densidad local (LDA, del inglés *local density approximation*).

Los funcionales LDA resultan de gran utilidad en el estudio de muchos sistemas aún cuando su densidad no sea constante. Aunque el funcional sobreestima el término de intercambio, esto se compensa con la subestimación del término de correlación. Estos efectos se pueden separar:

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = v_x(\mathbf{r}) + v_c(\mathbf{r}),$$

el término de correlación $v_c(\mathbf{r})$ se obtiene utilizando métodos de Monte-Carlo en gases uniformes con diferentes densidades. El término de intercambio $v_x(\mathbf{r})$ puede ser aproximado por la expresión

$$v_x(\mathbf{r}) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho(\mathbf{r})^{1/3} d\mathbf{r}.$$

2.1.6. La aproximación de los gradientes generalizados (GGA)

Los métodos de aproximación de los gradientes generalizados tratan de mejorar a los LDA introduciendo la dependencia con el gradiente de la densidad electrónica $\nabla\rho(\mathbf{r})$ en el funcional de interacción e intercambio.

En este funcional se pueden separar de nuevo las partes de intercambio y correlación

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] = E_X^{GGA}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] + E_C^{GGA}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})].$$

Las formas concretas de estos funcionales determinan los diferentes tipos de métodos GGA. En este proyecto se utilizará el funcional de Perdew-Burke-Ernzenhof (PBE) [5], introducido por estos físicos en el año 1996, de gran utilidad en la física de superficies.

Si $v_x^{unif}(\mathbf{r})$ y $v_c^{unif}(\mathbf{r})$ son, respectivamente, las energías de correlación e intercambio por partícula de un gas de electrones uniforme, el funcional de la energía de correlación se puede escribir de la siguiente manera:

$$E_C^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \left[v_c^{unif}(\rho(\mathbf{r})) + K(\rho(\mathbf{r}), t) \right] d\mathbf{r},$$

con

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

donde $\gamma \approx 0,031091$, $\beta = 0,066725$ y

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \frac{1}{e^{-v_c^{unif}/\gamma} - 1}, \quad t = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{2\sqrt{4(3\pi^2\rho(\mathbf{r}))^{1/3}/\pi\rho(\mathbf{r})}}.$$

El parámetro t es un gradiente de la densidad adimensional. Por otra parte, el funcional de la energía de intercambio se escribe como

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

$F_X(s)$ es un factor de aumento que depende del parámetro adimensional s que da cuenta del gradiente de la densidad

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

y el factor de aumento es

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

donde $\kappa \approx 0,804$, $\mu \approx 0,021951$.

2.1.7. El método PAW. Pseudopotenciales

En las secciones anteriores se ha llamado $\rho(\mathbf{r})$ a la densidad electrónica total producida por todos los electrones del sistema. Este tipo de cálculos, conocidos como AE (“all-electron”), pueden ser muy costosos al trabajar con moléculas grandes y dan lugar a una serie de problemas computacionales.

En un átomo, los electrones de las capas interiores que se encuentran completas (el “core”) se encuentran muy ligados al núcleo y no intervienen en la mayoría de las reacciones químicas de interés. Son los electrones de valencia, que se encuentran en las capas externas incompletas, los que intervienen en la formación del enlace químico por lo que es conveniente describir explícitamente solo a estos últimos y considerar conjuntamente la acción de los electrones del core.

Además, las funciones de onda de los electrones de valencia deben ser ortogonales a las de los electrones del core. Esto implica que estas funciones tengan oscilaciones muy rápidas en la zona más cercana al núcleo atómico y obliga a utilizar una discretización muy fina del espacio para mantener la precisión del cálculo que aumenta el coste computacional.

Para evitar estos problemas se introducen unos nuevos potenciales efectivos, conocidos como pseudopotenciales (PS), que reproducen con precisión el potencial creado conjuntamente por el núcleo y los electrones internos sobre los electrones de valencia.

Los pseudopotenciales deben satisfacer unos requerimientos físicos para reproducir adecuadamente el comportamiento de los sistemas. Por ejemplo:

- A partir de un cierto radio del core r_c , las funciones de onda propias del pseudopotencial deben coincidir con las exactas.
- Los autovalores de la ecuación de Schrödinger (niveles de energía) del pseudopotencial deben ser iguales a los del método AE.
- La carga contenida dentro de la zona core debe ser la misma para la pseudofunción y la función de onda exacta.

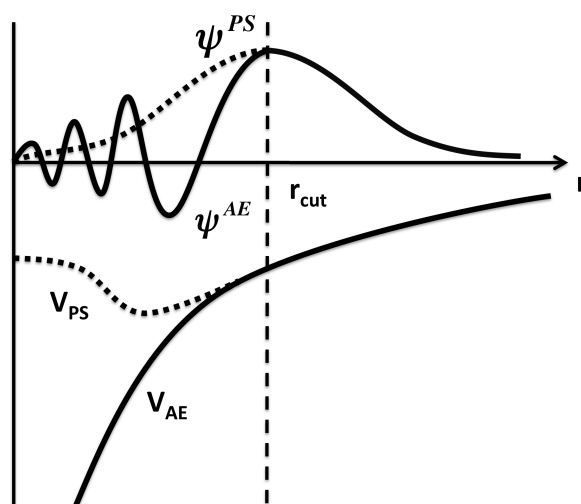


Figura 2.1: En la figura se esquematizan el potencial y la función de onda de un método que considera todos los electrones (AE) y otro que utiliza pseudopotenciales (PS).

Las funciones de onda electrónicas se pueden representar de muchas formas en el ordenador con el fin de optimizar el espacio de almacenamiento y la complejidad de los cálculos. Lo más habitual es elegir un conjunto base de funciones de onda, por ejemplo, ondas planas, gaussianas o orbitales atómicos; para representar una función de onda como combinación lineal de las funciones del conjunto base y solamente sería necesario conocer los coeficientes utilizados en la expansión.

El método PAW o método de proyector de onda aumentado [9] (“Projector augmented wave method”) es un método basado en la utilización de pseudopotenciales que permite sustituir el uso de función de gran variación por el de funciones suaves que reproducen adecuadamente las propiedades físicas del problema.

Para cada tipo de átomo se utilizan unos parámetros diferentes, denominados *atomic setup*, que los describen adecuadamente. Estos *setup* contienen, entre otros parámetros, los valores de los radios de corte donde se empalman las funciones de onda de core y valencia, para cada valor del momento angular (s,p,d, ...) y las densidades electrónicas en la zona del core.

2.1.8. Limitaciones de la DFT

Es importante notar el hecho de que las soluciones de la ecuación de Schrödinger que proporciona la DFT no son soluciones exactas, debido a la imposibilidad de conocer de forma exacta el funcional de la energía cuya existencia garantizan los teoremas de Hohenberg-Kohn.

Por esta razón, citamos varios ejemplos en los que se conoce la falta de exactitud de los cálculos DFT a la hora de reproducir los resultados experimentales:

- Cálculo de estados electrónicos excitados. Esto se debe a que los teoremas de Hohenberg-Kohn se refieren al estado fundamental. Aunque es posible hacer predicciones sobre estados excitados a partir de cálculos DFT no tienen el mismo nivel de precisión que las predicciones sobre estados fundamentales.
- Infraestimación del gap entre bandas de energía en materiales aislantes y semiconductores. Los cálculos DFT estándar tienen una precisión limitada para abordar este problema, pero el desarrollo de métodos basados en DFT es un área activa de investigación en la actualidad (ver [1, p. 29]).
- Predicción de las fuerzas de Van der Waals entre átomos y moléculas. Este problema requiere de métodos que traten la correlación electrónica de una forma más precisa.

2.2. Método empleado en los cálculos

En esta sección se explican los parámetros concretos que se han utilizado en este trabajo para la utilización de la DFT en el estudio de los clústers de agregados de platino.

Se ha utilizado el programa GPAW, un código basado en el entorno ASE (*Atomic Simulation Environment*), que es un conjunto de módulos de Python que facilitan la creación, arranque y análisis de cálculos DFT en problemas de química computacional. GPAW utiliza el método de proyector de onda aumentada (PAW) con unos *atomic setups* optimizados para los cálculos que se pueden encontrar en la web de GPAW. El programa es compatible con la utilización de diferentes funcionales de la energía de intercambio y correlación.

Los parámetros concretos de cada cálculo se controlan mediante un fichero Python (extensión .py) en el que se indican las posiciones y momentos magnéticos iniciales de los átomos involucrados, el tamaño de la celda computacional, el número de orbitales empleados en el cálculo, etc.

Para realizar los cálculos se han utilizado 16 procesadores en paralelo que permiten llevar a cabo cada cálculo en un tiempo de varios días, mientras que si utilizásemos un único procesador requeriríamos un tiempo de varias semanas para cada uno.

Clúster de entrada

Las posiciones iniciales de cada átomo se especifican en el comienzo del fichero Python, así como su momento magnético inicial.


```
molecula = Atoms([
Atom('Pt',( 1.785731, 4.623996, 2.149732),magmom=1.0),
Atom('Pt',( 4.529288, 5.002013, 2.203581),magmom=1.0),
Atom('Pt',( 4.910948, 2.298826, 1.734515),magmom=1.0),
Atom('Pt',( 2.167392, 1.920810, 1.680666),magmom=1.0),
Atom('Pt',( -0.957825, 4.245979, 2.095883),magmom=1.0),
Atom('Pt',( -1.339486, 6.949164, 2.564950),magmom=1.0),
Atom('Pt',( 1.404071, 7.327181, 2.618799),magmom=1.0),
Atom('Pt',( 4.147627, 7.705198, 2.672649),magmom=1.0),
Atom('Pt',( -0.576165, 1.542794, 1.626816),magmom=1.0),
Atom('Pt',( 1.774269, 5.096004, -0.579732),magmom=1.0),
Atom('Pt',( 4.517825, 5.474021, -0.525883),magmom=1.0),
Atom('Pt',( 4.899486, 2.770836, -0.994950),magmom=1.0),
Atom('Pt',( 2.155929, 2.392819, -1.048799),magmom=1.0),
Atom('Pt',( -0.969288, 4.717987, -0.633581),magmom=1.0),
Atom('Pt',( -1.350948, 7.421174, -0.164515),magmom=1.0),
Atom('Pt',( 1.392608, 7.799190, -0.110666),magmom=1.0),
Atom('Pt',( 4.136165, 8.177206, -0.056816),magmom=1.0),
Atom('Pt',( -0.587627, 2.014802, -1.102649),magmom=1.0)],
cell=(16.0, 16.0, 16.0))

molecula.center()

calc = GPAW(xc='PBE', nbands = 106, txt='Pt18-relax-spin-1.txt',
maxiter=250, occupations=FermiDirac(width=0.08),
spinpol=True,
mixer=MixerDif(0.12, 5, 100),
convergence={'energy': 0.0002, # eV / electron
'density': 1.0e-4,
'eigenstates': 1.0e-6, # eV^2 / electron
'bands': 'occupied'})

molecula.set_calculator(calc)

relax = BFGS(molecula, trajectory='Pt18-relax-spin-1.traj',
restart='Pt18-relax-spin-1.pckl')

relax.run(fmax=0.015)
```

Figura 2.2: Ejemplo de archivo Python en el que se especifican los parámetros del cálculo.

El clúster de entrada se prepara utilizando el programa *Xmakemol* que permite manipular las posiciones atómicas y modificarlas convenientemente controlando las distancias relativas entre los átomos para almacenarlas en ficheros de tipo **.xyz**. En otras ocasiones, el clúster de entrada procede de cálculos semiclásicos realizados para proporcionar un primer iterante relativamente estable o del resultado de otro cálculo ab-initio en el que se elimina una restricción.

En todos los casos se utiliza un momento magnético inicial en cada átomo de $m_0 = 1\mu_B$ para comenzar el proceso iterativo.

Funcional PBE

Se utiliza la aproximación de gradiente generalizado (GGA) mediante el funcional de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) explicado en la sección anterior para aproximar la energía de intercambio y correlación en todos los cálculos realizados.

Número de orbitales

En GPAW hay que indicar el número de orbitales moleculares que se van a utilizar en el cálculo. Puesto que en el método PAW solo hay que tener en cuenta a los electrones de valencia y el platino, por ejemplo, tiene 10 electrones de valencia en un cálculo con una molécula de Pt₁₈ habrá en total 180 electrones de valencia. Cada orbital molecular puede acoger a dos electrones (uno con spin up y otro con spin down) así se necesitan 90 orbitales. Sin embargo, en el cálculo se ponen 16 orbitales extra, hasta un total de 106, para evitar problemas de convergencia del método. En todos los cálculos se sigue la misma estrategia.

Tamaño de la celda

Las funciones de onda no se representan a partir de la utilización de un conjunto base, sino que se utiliza una red tridimensional de puntos equiespaciados (“grid”) y se calcula el valor de la función de onda en cada punto de la red.

En la script de Python se puede indicar el tamaño de la celda que se utilizará en el cálculo en unidades de Armstrong ($1 \text{ \AA} = 10^{-10}\text{m}$). La utilización de una red más grande mejora la precisión de los resultados que se obtienen pero también aumenta el coste computacional, por lo que se trata de escoger una celda suficientemente grande para que las funciones de onda sean prácticamente nulas en los límites de esta.

Para los cálculos se ha utilizado una red de $16 \times 16 \times 16 \text{ \AA}$ en los agregados de Pt₁₈ y Pt₁₇Nb y de $18 \times 18 \times 18 \text{ \AA}$ en los agregados en los que se adsorben las moléculas de CO₂, H₂O y O₂. El espaciado de la celda por defecto de GPAW de $h = 0,2 \text{ \AA}$ (parámetro que controla la finura de la grid 3D donde se representan las funciones de onda) se considera suficientemente preciso y no se modifica.

Criterios de convergencia

En todo método iterativo se deben especificar unos parámetros que indican al programa cuando parar de realizar iteraciones. En nuestro caso esto se realiza mediante la función *convergence* incluida en el archivo Python. Los parámetros son los siguientes:

- Para la energía, se concluye el cálculo cuando la diferencia entre una energía y la anterior es menor que 0,002 eV por electrón de valencia.
- Para la densidad electrónica, el criterio de parada es una diferencia de 10^{-4} eV/Å³ por cada electrón de valencia.
- En cuanto a las fuerzas, se considera suficiente que la suma de todas las fuerzas que actúan sobre los átomos sea igual a 0,015 eV/Å.

Relajación estructural

La relajación estructural trata de encontrar una posición de equilibrio del clúster, es decir, una configuración de los átomos en la que se anula la fuerza neta que actúa sobre cada átomo. La configuración alcanzada no es, en general, la de menor energía posible; se trata de un mínimo local. Para esto se debe utilizar un algoritmo de optimización no lineal de funciones y el algoritmo utilizado es el BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno). Este método encuentra mínimos locales de funciones de forma iterativa con gran eficiencia.

Hay que tener en cuenta que encontrar el mínimo absoluto de energía (es decir, el clúster más estable) es un problema extremadamente complejo: aunque se conociera de forma exacta la energía $E(R_1, \dots, R_n)$ para cada posición de los átomos habría que encontrar el mínimo absoluto de una función no lineal con n variables. Este problema no puede resolverse en general, por lo que se realiza una búsqueda extensiva de varios isómeros alternativos para encontrar los mejores posibles.

Densidad de estados

Las gráficas de densidad de estados muestran el número de estados electrónicos posibles para cada energía. En las gráficas se muestran dos densidades de estados: una para spin up y otra para spin down. En algunos casos la situación es idéntica para los dos tipos de spin por lo que los niveles se llenan a la vez de forma que no hay una magnetización neta del clúster. En otros, los niveles de energía dependen del spin por lo que las diferencias en la ocupación de los niveles energéticos dan lugar a la magnetización del clúster. También se indica, con una línea de puntos, el nivel de Fermi de la estructura en cuestión. Este nivel marca la frontera entre los niveles ocupados y desocupados, de forma que los niveles con energías mayores a este se encuentran desocupados.

Barreras de energía

Se han llevado a cabo varios estudios de barreras de energías de reacciones químicas (ver 3.27 y 3.16). Para llevarlos a cabo, se utiliza una orden adicional de GPAW que busca la energía mínima de una estructura manteniendo fija la distancia entre dos átomos del clúster. Así, se realizan una sucesión de cálculos DFT en los que se varía la distancia entre los dos átomos en cuestión progresivamente entre dos estados inicial y final. La altura de la barrera corresponde a la mayor diferencia de energía de un estado intermedio con el estado inicial.

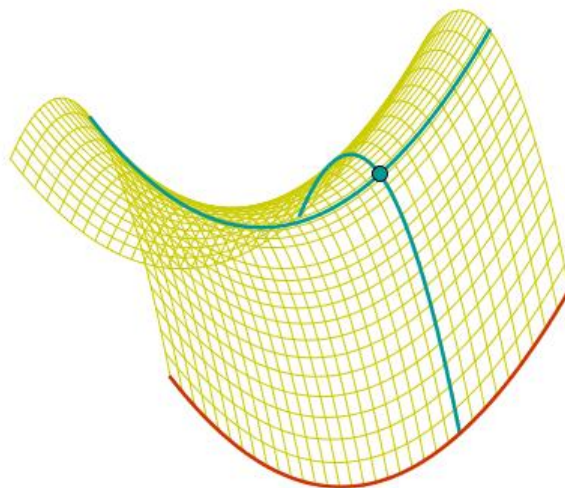


Figura 2.3: En la aproximación de Born-Oppenheimer la energía del estado fundamental es una hipersuperficie que depende de las posiciones nucleares. Al estudiar las barreras de energía se busca el mínimo de esa superficie sujeto a una restricción (la distancia entre dos núcleos se mantiene fija). Al realizar este proceso para varias distancias intermedias entre la inicial y final se encuentra un camino posible para la reacción. En la figura se muestra una superficie bidimensional con un punto de silla en una situación análoga a la del problema atómico.

Capítulo 3

Resultados y discusión

3.1. Isómeros de Pt₁₈

La primera tarea consiste en determinar isómeros estables de Pt₁₈ para los que se estudiarán posteriormente su capacidad de adsorber otras moléculas y el efecto que tiene la introducción de impurezas en los clústers.

No existe un único isómero estable de Pt₁₈ y la búsqueda de la estructura menos energética para un número dado de átomos es un problema complejo. En este trabajo se ha realizado una breve búsqueda de isómeros estables para centrarse en el estudio de las propiedades de los mismos. Un estudio exhaustivo de la estabilidad de los clústers de platino constituidos por entre 2 y hasta 200 átomos se puede encontrar en [7].

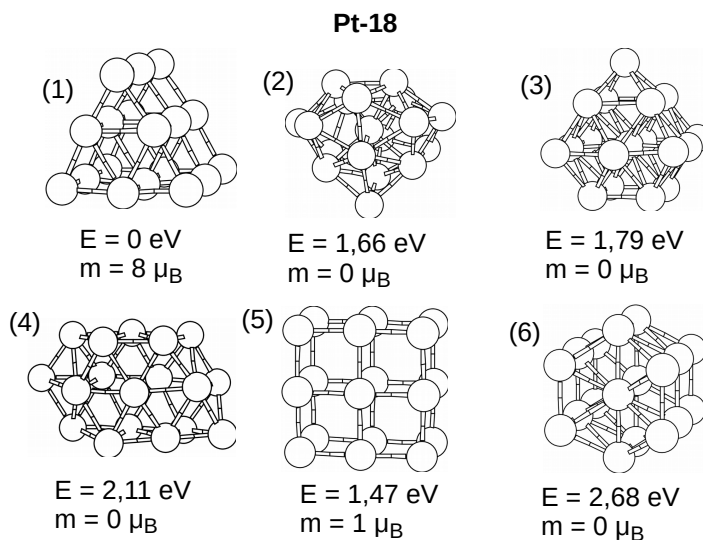


Figura 3.1: Isómeros de Pt18.

En algunos casos se ha utilizado en primer lugar el potencial semiempírico de Sutton-Chen (ver [12]), mucho menos costoso y preciso que un cálculo DFT, para tratar de agilizar la búsqueda de isómeros estables. Este potencial es de gran utilidad para modelar el comportamiento de materiales metálicos, pero su eficacia se ve disminuida al aplicarse a agregados nanométricos con propiedades distintas a las del metal en el bulk. Por ejemplo, al introducir los átomos en las posiciones del isómero 5 y relajar mediante este potencial los átomos se separan y no se encuentra una posición estable, cosa que sí ocurre al usar el método DFT.

En la figura 3.1 se muestran los isómeros más estables (de menor energía) encontrados. La energía se escribe en electronvoltios y se toma como origen de energías la energía del isómero más estable. También se muestra el momento magnético del clúster en unidades de magnetón de Bohr. El clúster más estable consiste en un empaquetamiento triangular en tres láminas de seis átomos de platino. Al estudiar la adsorción de CO, O₂ y H₂O en la secciones siguientes se mostrará que se trata de un agregado inusualmente estable y poco reactivo. Prueba de ello es la energía que separa al isómero 1 del siguiente clúster más estable, el 5, que es de casi 1,5 eV. En [7] se puede constatar que esta diferencia de energía no es algo habitual, pues para todos los Pt_n con *n* entre 2 y 20 el segundo isómero más estable dista en menos de 1 eV del primero, siendo habitual encontrarlo a menos de 0,5 eV.

Los agregados de platino macroscópicos forman cristales con empaquetamiento cúbico centrado en las caras (fcc), por lo que se ha tratado de buscar isómeros estables con esta configuración. El isómero 5 es un ejemplo de esto y se encuentra que su energía dista de ser la más estable. Otros agregados similares no son estables y dan lugar a estructuras más desordenadas y de más alta energía. Estos resultados muestran que la presencia de un alto porcentaje de átomos en la superficie cambia de forma substancial las preferencias estructurales de los agregados con respecto a las del material extenso.

El isómero 1 es el único que tiene un momento magnético alto y en acuerdo con el resultado de Kumar et. al [7].

3.2. Adsorción de CO en Pt₁₈

Se ha estudiado la adsorción del CO en los isómeros 1 y 5 de Pt₁₈. En las figuras se muestran las energías de enlace E_b (“binding energy”) del CO en cada posición así como el momento magnético del clúster. La energía de enlace es

$$E_b(CO) = E(CO) + E(Pt_{18}) - E(Pt_{18}CO),$$

donde la $E(CO)$ se obtiene colocando una molécula de CO en una celda vacía y optimizando su energía con GPAW. Esta definición de energía de enlace se utilizará en todos los apartados siguientes. Con el criterio de signos utilizado, las energías de enlace más altas corresponden a clústers más estables.

Las energías de enlace del CO en el clúster varían en el rango de 1,18 – 1,77 eV, mientras que, por ejemplo, en el isómero de Pt₁₉ estudiado en [8] la energía de enlace sube hasta 2,38 eV. Esta diferencia de medio electrónvoltio es significativa: el empaquetamiento triangular del clúster da lugar a una estructura electrónica particularmente estable y, por tanto, poco reactiva. Esta particularidad del empaquetamiento triangular también se pone de manifiesto al comparar la energía de enlace del CO sobre otros isómeros de Pt₁₈. Se ha estudiado el caso del isómero 5, por ser el segundo más estable, y aunque se encuentran algunas posiciones poco estables para la adsorción del CO, hay varias posiciones en las que la energía supera los 2 eV; un comportamiento similar al de los agregados de 19 átomos de platino.

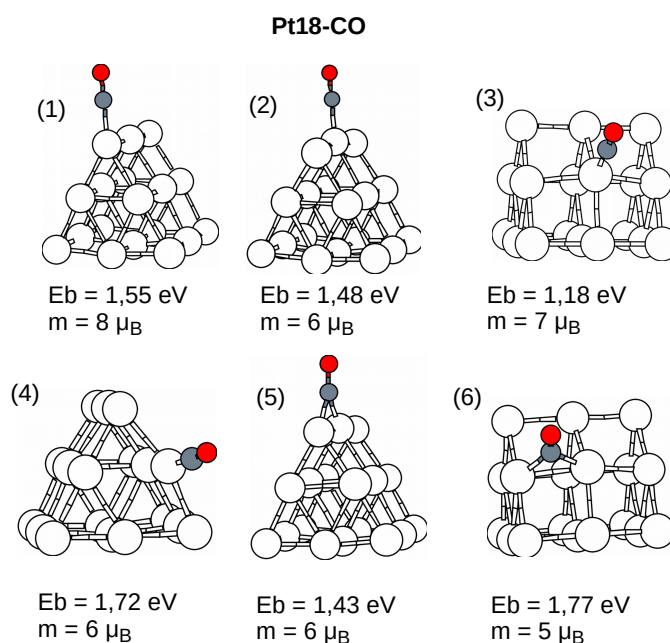


Figura 3.2: Adsorción de CO sobre el isómero 1 de Pt18.

La molécula de CO libre tiene un momento magnético total nulo, pero al ser adsorbida por un clúster metálico se modifica la estructura electrónica de los dos átomos y se puede alterar el momento magnético total. En las figuras 3.2 y 3.3 se muestra el momento magnético de los clústers que difiere con el de los clúster limpios indicado en 3.1.

En general observamos que el momento magnético de los clústers disminuye al absorber el CO. Esto ocurre así en el isómero 1, pero no es en modo alguno una regla sin excepciones: por ejemplo, en el isómero 5 se producen aumentos grandes del momento magnético al absorberse el CO.

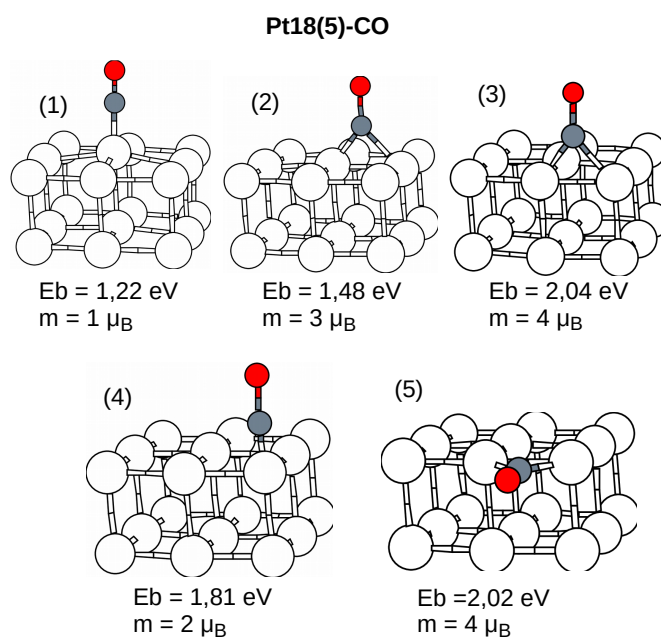


Figura 3.3: Adsorción de CO sobre el isómero 5 de Pt₁₈.

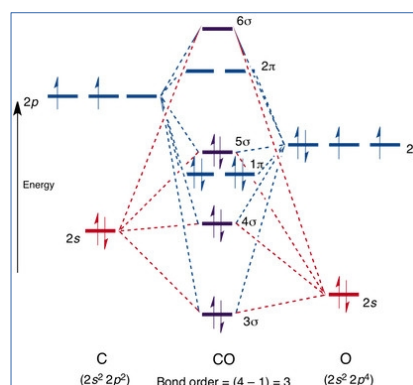


Figura 3.4: Orbitales moleculares del CO libre.

Se ha analizado en profundidad la estructura electrónica del isómero 5 de Pt₁₈CO. Como se puede observar en la figura 3.5, el análisis de cargas de Bader de la molécula muestra que se produce una ligera acumulación de carga negativa en los átomos de las esquinas del clúster. Estos son los átomos de platino con número de coordinación más bajo, es decir, con menos vecinos. Además, el análisis de la densidad de spin revela que la disminución del momento magnético se produce localmente en el átomo al que se adhiere el CO y, algo más levemente, en los átomos adyacentes.

Además, la densidad de estados del clúster muestra una inversión en los niveles de energía 5σ y 1π del CO. Mientras que en la molécula libre el orbital 5σ es más energético (ver figura 3.4), al adherirse al clúster los orbitales 1π tienen más energía (ver figura 3.6) debido a la interacción con los átomos del clúster. En la gráfica de densidad de estados 3.6 se puede observar que los niveles con spin down están desplazados hacia energías más altas con respecto a los de spin up, lo que da lugar a la magnetización del clúster. Finalmente, en la figura 3.9 se representan los orbitales de valencia del CO sobre el clúster.

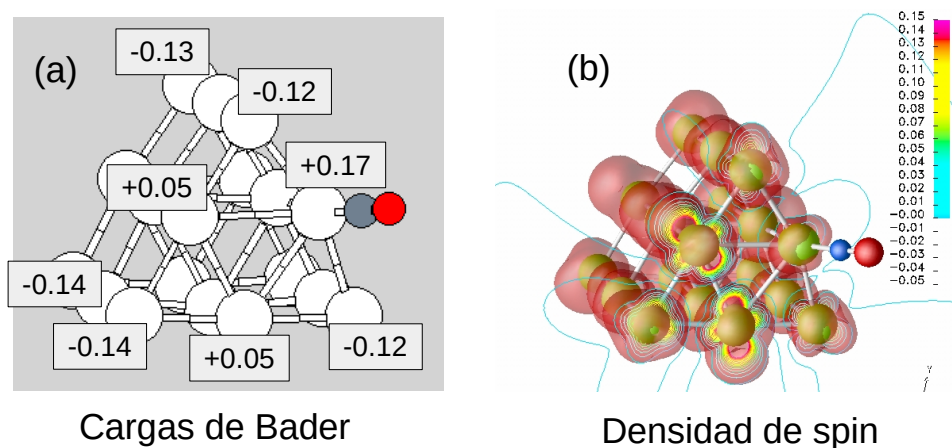


Figura 3.5: (a) Cargas de Bader en el isómero 4 de Pt₁₈CO. Se produce una ligera acumulación de carga en las esquinas del clúster. (b) El análisis de la densidad de spin local muestra que se aniquila el momento magnético en la zona en la que se absorbe el CO.

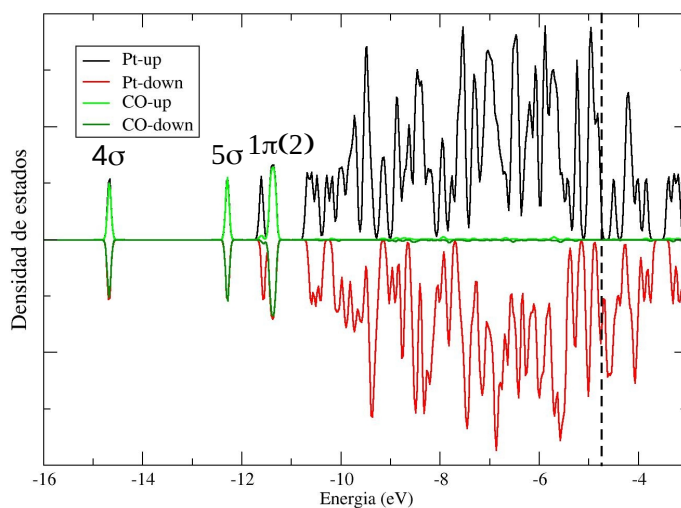


Figura 3.6: Densidad de estados del isómero 5 de Pt₁₈CO.

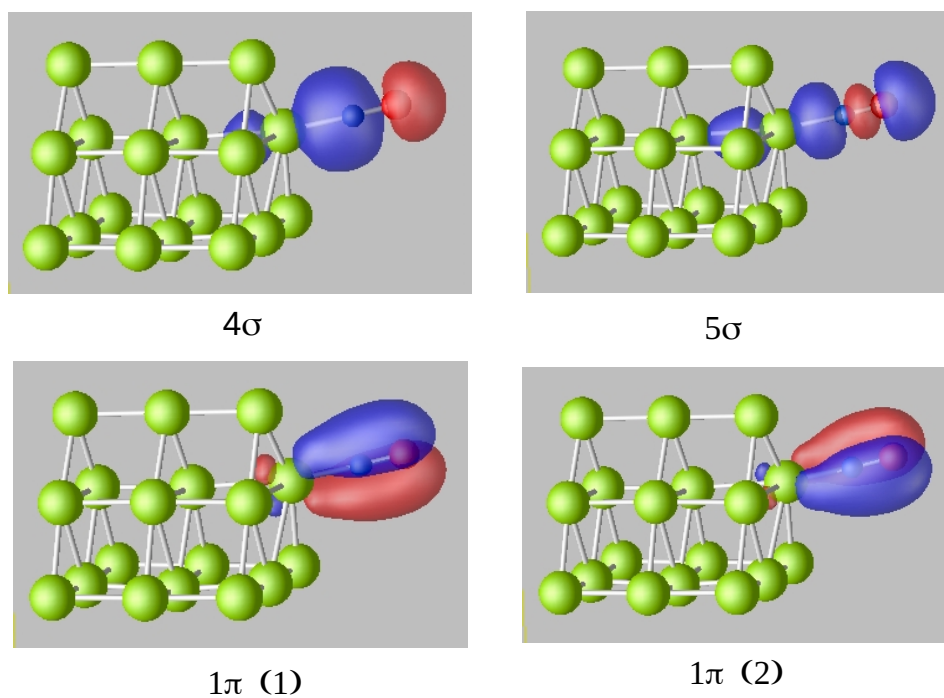


Figura 3.7: Proyecciones sobre los orbitales 4σ , 5σ y 1π del CO en el isómero 5 de Pt₁₈.

Aunque en general la absorción de CO o O₂ en un clúster disminuye la magnetización, al estudiar la absorción en el isómero 5 de Pt₁₈ se ha encontrado un caso interesante en el que, contrariamente, se produce un aumento marcado de la magnetización. La justificación de este hecho excede los límites de este trabajo.

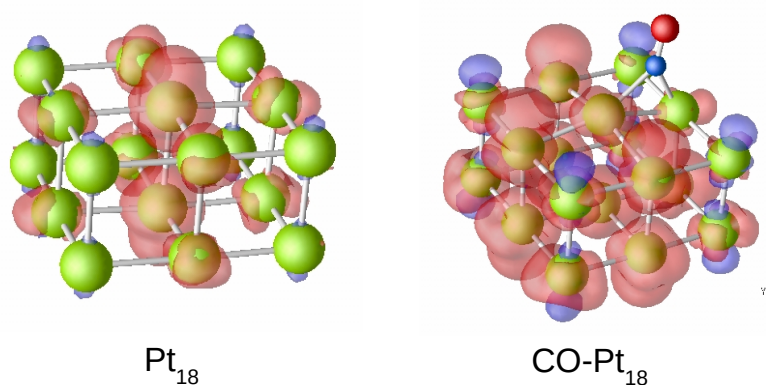


Figura 3.8: Densidad de spin en el isómero 5 de Pt₁₈CO libre y al añadir una molécula de CO.

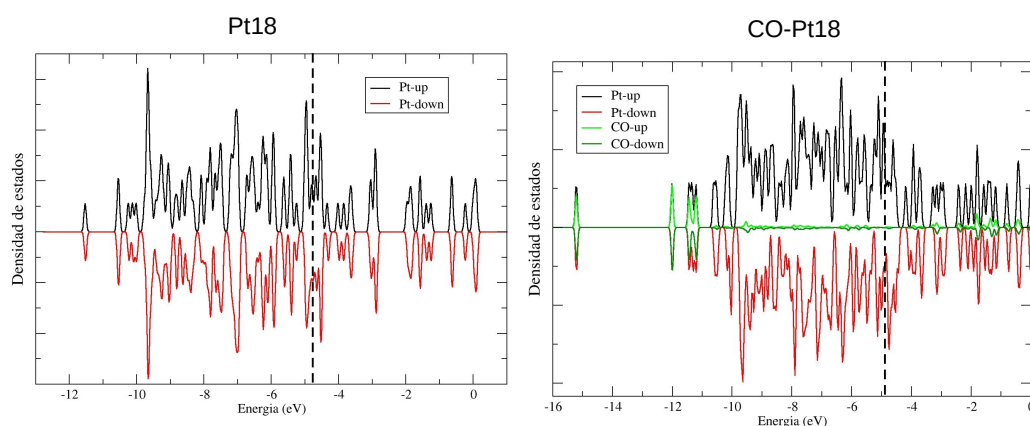


Figura 3.9: Densidad de estados en el isómero 5 de $Pt_{18}CO$ libre y con CO. En el segundo caso, los niveles de spin down cercanos al nivel de Fermi se desplazan hacia energías mayores dando lugar a un aumento de la magnetización.

3.3. Adsorción de O_2 en Pt_{18}

Posteriormente se ha analizado la absorción de moléculas de O_2 en el clúster 1 de Pt_{18} . En la figura siguiente se muestran algunas posiciones de absorción junto a sus respectivas energías de enlace y momentos magnéticos. En este caso, vuelve a ocurrir que la absorción de una molécula disminuye la magnetización total.

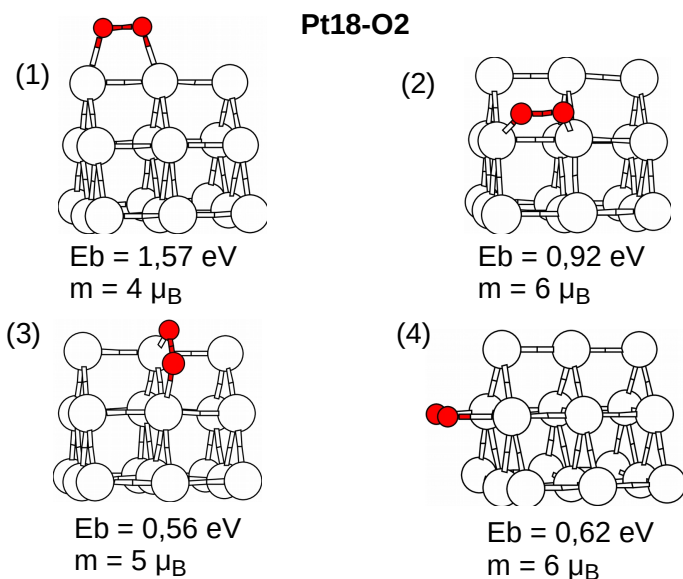


Figura 3.10: Adsorción de O_2 en Pt_{18} .

La molécula de O_2 libre tiene la estructura electrónica mostrada en la imagen siguiente. El orbital π^* (antibonding) está parcialmente ocupado con dos electrones. Hay dos orbitales degenerados que pueden acoger hasta 4 electrones. Esto explica además que la molécula tenga un momento magnético de $m = 2\mu_B$.

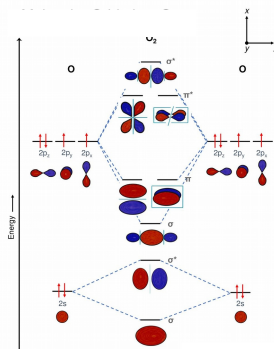


Figura 3.11: Orbitales moleculares del O_2 libre.

Al adsorberse en el clúster de platino, los orbitales se hibridan de forma que uno de los orbitales π^* (antibonding) se vuelve más estable pasando a tener una energía menor que la de los orbitales π (bonding). Este orbital, que es ocupado con dos electrones, corresponde al pico (2) de la densidad de estados mostrada en la figura 3.12. La degeneración en energía de los orbitales π (bonding) se rompe como muestran los picos (3) y (4). Finalmente, el otro orbital π^* también se hibrida dando lugar a una banda hibridada O-Pt que se llena parcialmente dependiendo de su posición: estos son los picos verdes pequeños que se observan en la figura entre el pico (4) y el nivel de Fermi.

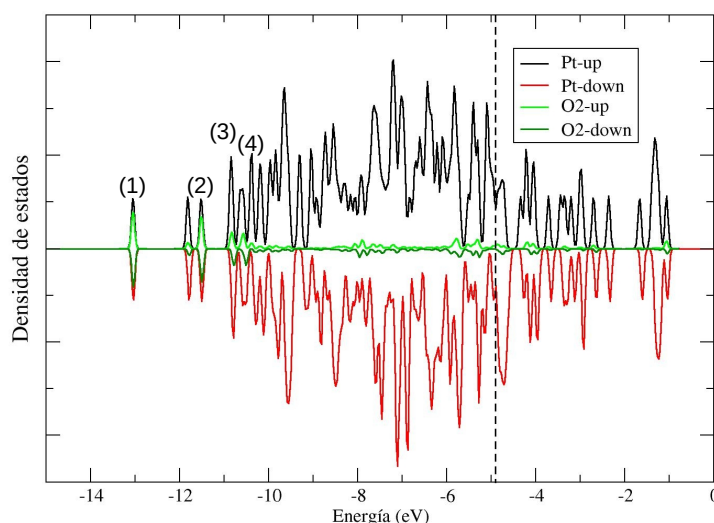


Figura 3.12: Densidad de estados del clúster 1 de $Pt_{18}O_2$.

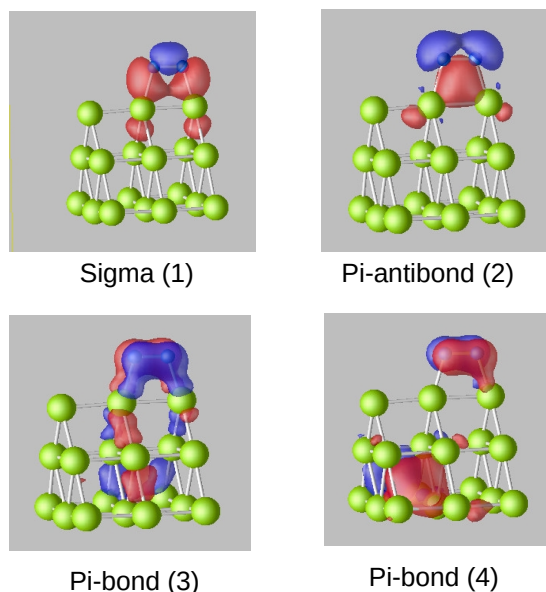


Figura 3.13: Orbitales del O_2 en el clúster de platino. Los números se corresponden con los picos de la figura 3.12

La mayor electronegatividad del O_2 y la estabilización del orbital π^* (anti-bonding) hace que se produzca una acumulación de carga negativa en torno a las moléculas de oxígeno. El análisis de las cargas de Bader (ver figura 3.14) muestra que la transferencia electrónica se produce desde los átomos de platino sobre los que se adhiere el oxígeno, no se produce en toda la molécula.

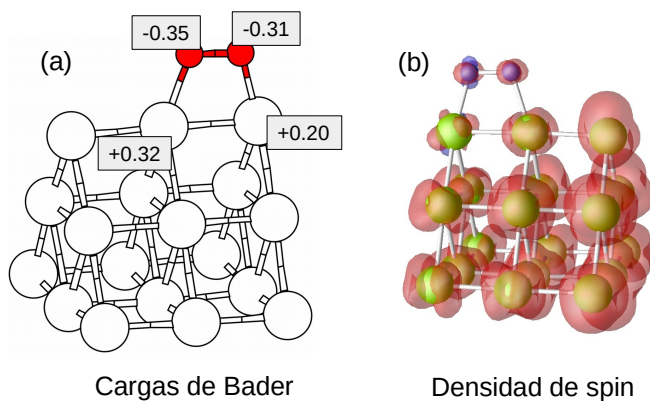


Figura 3.14: (a) Cargas de Bader en el clúster 1 de $Pt_{18}O_2$. Se produce una transferencia electrónica del platino al oxígeno. (b) Densidad de spin del clúster, el momento magnético disminuye drásticamente en los átomos sobre los que se adsorbe el O_2 .

3.4. Adsorción simultánea de O₂ y CO₂ en el Pt₁₈

Se ha estudiado la adsorción simultánea de O₂ y CO₂ en el Pt₁₈. Para ello, se ha estudiado el comportamiento a la hora de adsorber el CO en la misma posición que en el clúster 6 de Pt₁₈CO. De cara a estudiar la reacción entre el O₂ y el CO₂ se ha estudiado el comportamiento del clúster cuando el oxígeno se encuentra en las posiciones que ocupa en los isómeros 2, 3 y 4 de Pt₁₈O₂. En la figura se muestra el momento magnético del clúster, la energía de enlace total, E_b , la energía de enlace del CO sobre el clúster de Pt₁₈O₂, $E(\text{CO})$, y la energía de enlace del E(O₂) sobre el clúster de Pt₁₈CO, $E(\text{O}_2)$. Concretamente,

$$\begin{aligned} E_b &= E(\text{Pt}_{18}) + E(\text{CO}) + E(\text{O}_2) - E(\text{Pt}_{18} \text{CO O}_2) \\ E(\text{CO}) &= E(\text{Pt}_{18} \text{O}_2) + E(\text{CO}) - E(\text{Pt}_{18} \text{CO O}_2) \\ E(\text{O}_2) &= E(\text{Pt}_{18} \text{CO}) + E(\text{O}_2) - E(\text{Pt}_{18} \text{CO O}_2) \end{aligned}$$

Notése que $E_b \neq E(\text{CO}) + E(\text{O}_2)$, puesto que la presencia de una u otra molécula modifica la capacidad del clúster para absorber la otra.

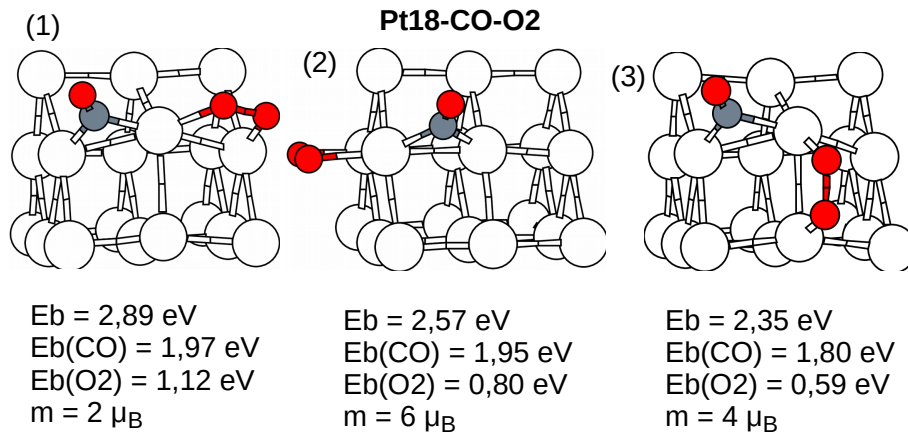


Figura 3.15: Isómeros de Pt₁₈ CO O₂

Comparando con la energía de enlace del CO mostrada en la figura 3.2, que es de 1,77 eV, podemos concluir que la presencia del O₂ favorece levemente la absorción del CO dando lugar a mayores energías de enlace. Igualmente, las energías de enlace del O₂ en las posiciones señaladas son, respectivamente, de 0,92 eV, 0,62 eV y 0,56 eV. En todos los casos, la energía de enlace es inferior sobre el clúster limpio que con el CO absorbido, por lo que la presencia de esta molécula favorece la adsorción en posiciones cercanas.

El clúster (1) resulta ser el más estable por lo que es el que se utiliza para estudiar la reacción de oxidación del CO. En un primer lugar, se ha probado a realizar la reacción entre el CO y el O₂ manteniendo este último intacto. Para ello, se llevan a cabo relajaciones estructurales para diferentes distancias entre

el átomo de C y un O de la molécula de O_2 y en las que esta distancia se mantiene fija durante la relajación. Se encuentra que para producirse la reacción de esta manera se debe superar una barrera de 1,64 eV.

La otra posibilidad es llevar a cabo la oxidación del CO siguiendo los siguientes pasos:

- En primer lugar, se tienen las tres moléculas separadas. Es la situación que corresponde a energía cero en el esquema de la figura 3.16.
- A continuación, se producen la adsorción del O_2 y del CO sobre el clúster de platino. Ambos procesos son favorables energéticamente.
- Una vez que las moléculas se encuentran sobre el clúster tiene lugar la disociación de la molécula de O_2 . Para realizar este paso se requiere superar una barrera de energía de 0,81 eV para llegar a una configuración aún más estable que la inicial.
- Seguidamente se produce la reacción de formación del enlace entre el átomo de oxígeno disociado y el CO, uniéndose el primero al átomo de carbono. Para este proceso se debe superar una barrera de 0,44 eV.
- Finalmente, se debe superar una pequeña barrera de energía para que el átomo de oxígeno rompa el enlace que forma con un átomo de platino del clúster. La molécula de CO_2 queda adherida al Pt_{18} a través del átomo de carbono.

Las barreras de energía necesarias para llevar a cabo la reacción por este segundo camino son mucho más pequeñas.

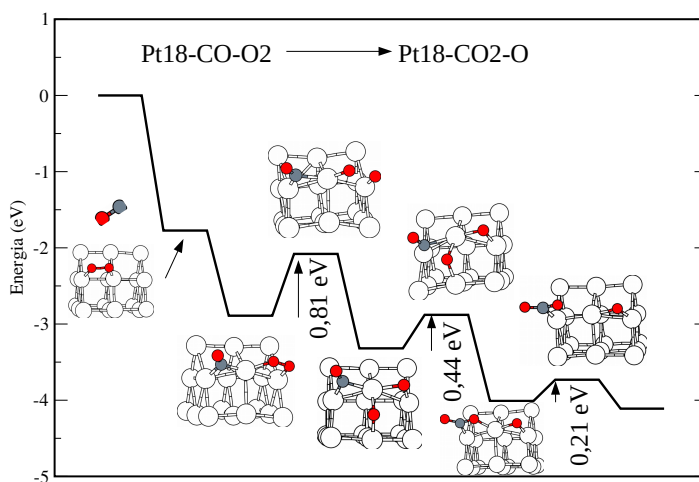


Figura 3.16: Barreras de energía en la reacción catalizada por el clúster de Pt_{18} . El origen de energía corresponde a la situación en la que las moléculas de Pt_{18} , CO y O_2 se encuentran infinitamente separadas.

3.5. Isómeros de Pt_{17}Nb

Con vistas a analizar el efecto que tiene el dopado de los clústers de platino con un metal de transición, en este caso el niobio, a la hora de catalizar la reacción de oxidación del CO se realiza un estudio preliminar de la estabilidad de los isómeros de Pt_{17}Nb .

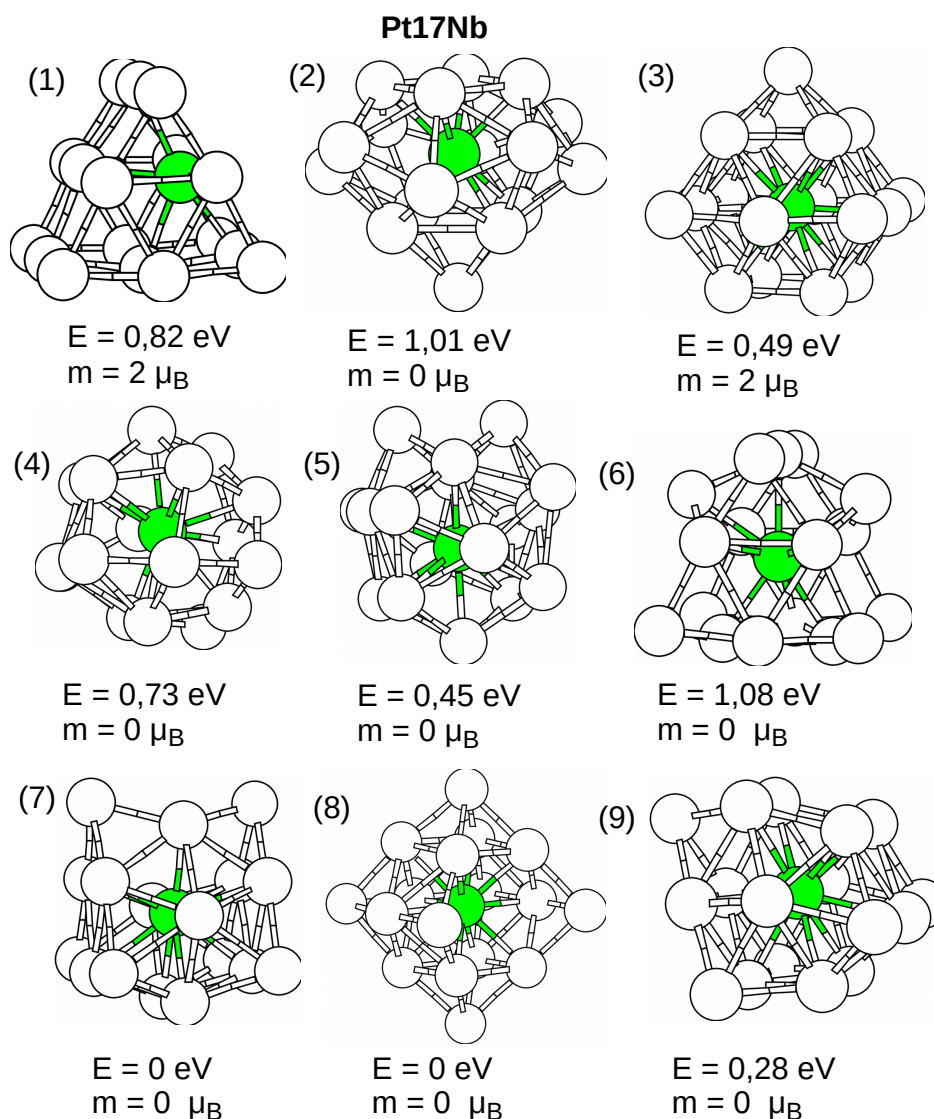


Figura 3.17: Isómeros más estables de Pt_{17}Nb encontrados.

En algunos casos se parte de los clústers de Pt_{18} estables presentados en la sección anterior y se sustituye un átomo de platino por otro de niobio. Se observa que las posiciones más estables se encuentran cuando el niobio tiene un

número de coordinación alto, esto es, cuando está rodeado de la mayor cantidad posible de átomos de platino. Cuando se sustituye la impureza en una posición exterior la estructura se reorganiza para aumentar el número de coordinación del niobio. Por ejemplo, los isómeros 1, 6 y 7 se obtienen por sustitución a partir del isómero 1 de Pt₁₈. Al sustituir átomos de Nb en el isómero 5 de Pt₁₈ se obtienen configuraciones muy poco estables, con más de 3 eV de diferencia con el más estable. Los isómeros 2 y 3 se obtienen también a partir de los 2 y 3 de Pt₁₈.

Cabe destacar también que en la mayoría de los casos el dopado del clúster reduce drásticamente la magnetización. Por ejemplo, los isómeros 1, 6 y 7 derivados del clúster 1 de Pt₁₈ pasan de tener un momento magnético de $8 \mu_B$ a tener $2 \mu_B$, $0 \mu_B$ y $0 \mu_B$ respectivamente.

Para estudiar la adsorción de moléculas y el comportamiento como catalizador se ha elegido el clúster 7. Aunque tiene una energía similar a la del número 8, se escoge este porque su estructura es similar a la del isómero más estable de Pt₁₈.

3.6. Adsorción de CO en Pt₁₇Nb

En esta sección se muestran los resultados obtenidos al estudiar la adsorción de CO sobre el isómero 7 de Pt₁₇Nb.

Al dopar el clúster con la impureza se encuentran posiciones en las que el CO se adsorbe con una energía de enlace del orden de 1,90 eV, algo mayores que las encontradas en el clúster puro. Esto contrasta con lo encontrado en [8] donde se señala que al dopar el clúster de Pt₁₉ con un átomo de niobio la energía de enlace se reduce de 2,38 eV a 1,81 eV, algo más de medio electrónvatio. Este comportamiento puede deberse, como se señaló anteriormente, a que el isómero 1 de Pt₁₈ tiene una configuración particularmente estable.

Para tratar de comprender la naturaleza del enlace se ha estudiado la estructura electrónica del isómero 8 de Pt₁₇NbCO. El análisis de la densidad de estados (figura 3.19) revela que, en cuanto a los orbitales del CO, se rompe la degeneración en energía de los orbitales 1π . Esto se puede deber a la pérdida de simetría entre los orbitales al colocarse el CO en modo “bridge” sobre el clúster.

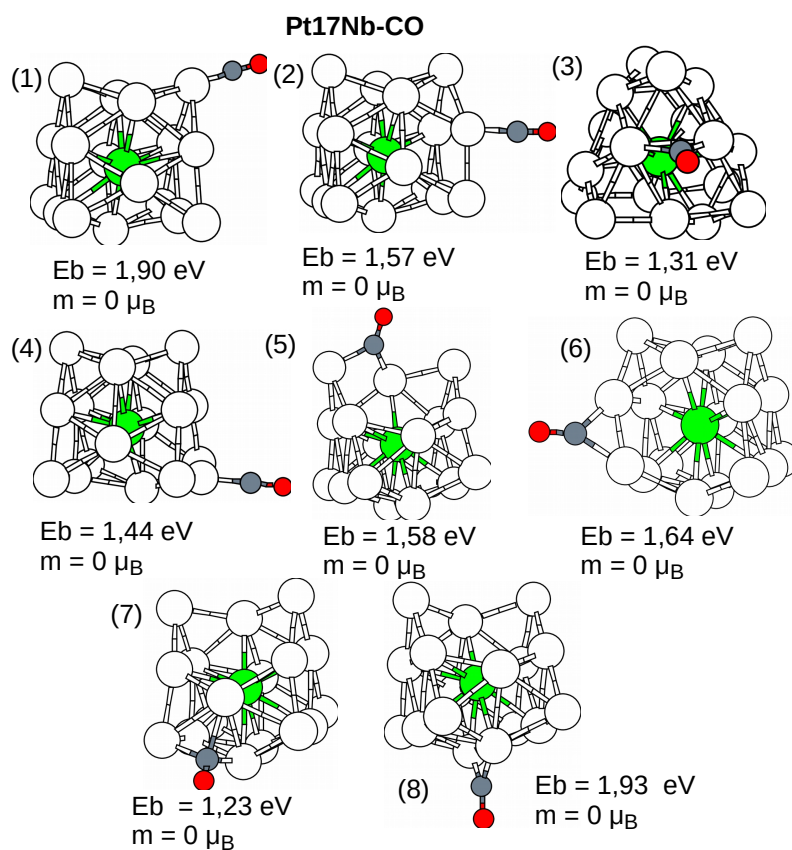


Figura 3.18: Adsorción de CO sobre el isómero 7 de Pt₁₇Nb

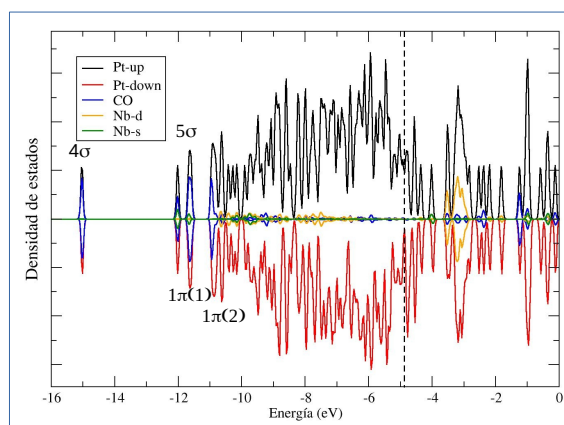


Figura 3.19: Densidad de estados del isómero 8 de Pt₁₇NbCO. Los orbitales 1π(1) y 5σ están degenerados en energía.

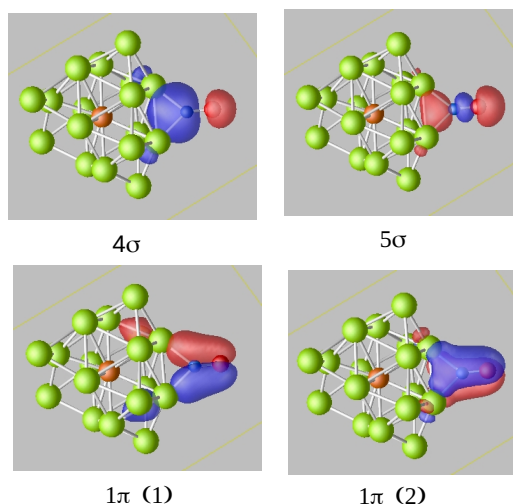


Figura 3.20: Orbitales del CO en el clúster. Los orbitales moleculares de tipo π tienen la misma energía en la molécula de CO aislada. Al colocarse en modo bridge (con el átomo de carbono entre dos átomos de platino) la interacción de los electrones que ocupan estos orbitales con los átomos del clúster rompe la degeneración de los orbitales.

La ocupación de los orbitales de valencia del niobio es muy baja. Aunque la banda s está parcialmente ocupada, la banda p se encuentra por encima del nivel de Fermi, en torno a -3 eV, por lo que se encuentra desocupada. Esto explica que se produzca una acumulación de carga positiva en las proximidades del átomo de niobio como demuestra el análisis de las cargas de Bader de la molécula. En la figura 3.21 se muestra que el átomo de niobio tiene un exceso de carga positiva de +1,73. Puesto que en la molécula hay 17 átomos de platino rodeando al niobio cada uno de estos tiene, aproximadamente, una carga de -0,10. La excepción son los átomos de platino a los que se une la molécula de CO dado que en estos se produce una transferencia de electrones al CO reduciéndose la carga.

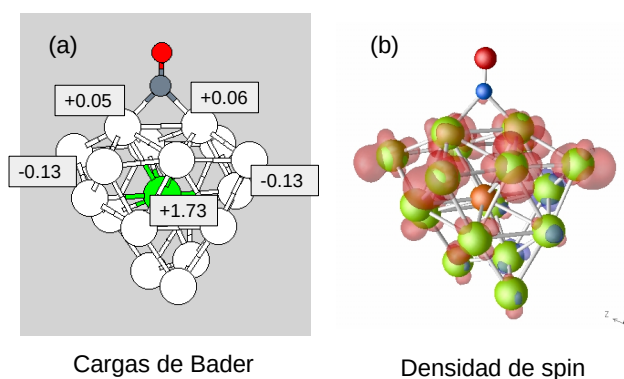


Figura 3.21: Cargas de Bader y densidad de spin en el isómero 8 de $\text{Pt}_{17}\text{NbCO}$.

3.7. Adsorción de O₂ en Pt₁₇Nb

En esta sección se muestran los resultados obtenidos al estudiar la adsorción de O₂ sobre el isómero 7 de Pt₁₇Nb.

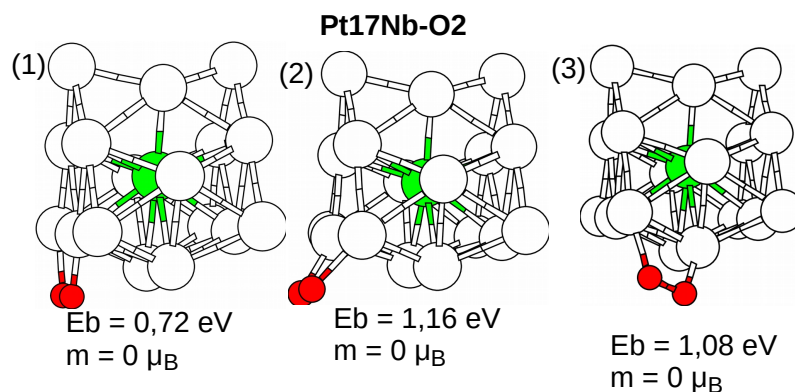


Figura 3.22: Adsorción de O₂ sobre el isómero 7 de Pt₁₇Nb.

El análisis de las cargas de Bader en el segundo isómero (figura 3.23) muestra de nuevo que se produce una acumulación de carga positiva del orden de +1,70 en el niobio. Esto se explica a través de la densidad de estados (figura 3.24) del clúster: en torno a 3 eV, por encima del nivel de Fermi, se encuentran los orbitales del niobio que estarán desocupados. Cada átomo de platino tiene aproximadamente una carga de Bader de -0,10, exceptuando los que forman enlace con los átomos de oxígeno que tienen una carga de +0,20 debido a la transferencia de electrones a los átomos de oxígeno, más electronegativos.

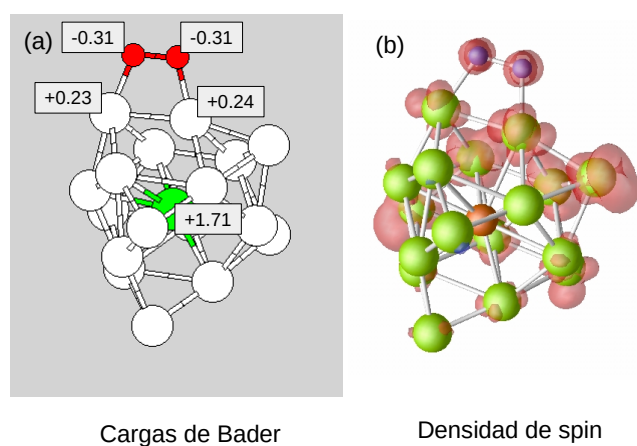


Figura 3.23: Cargas de Bader y densidad de spin en el isómero 2 de Pt₁₇NbO₂.

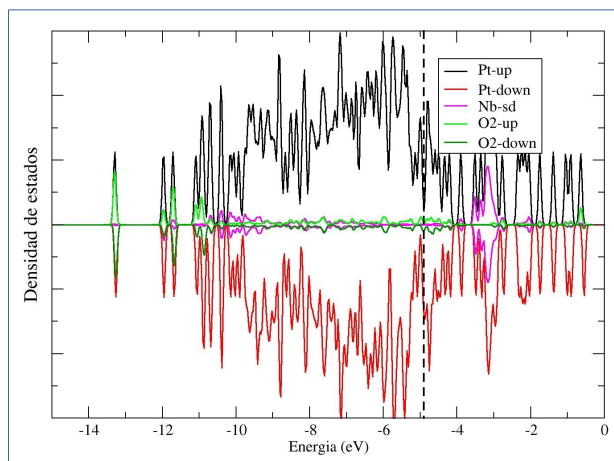


Figura 3.24: Densidad de estados en el isómero 2 de Pt₁₇NbO₂. Los niveles para spin up y down están a las mismas energías, por lo que se ocupan de forma similar y el clúster no está magnetizado.

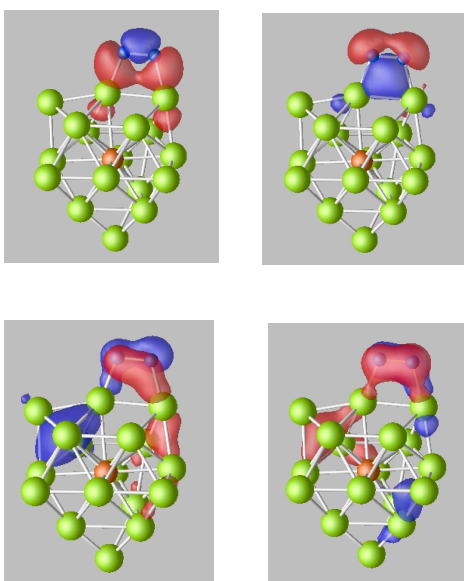
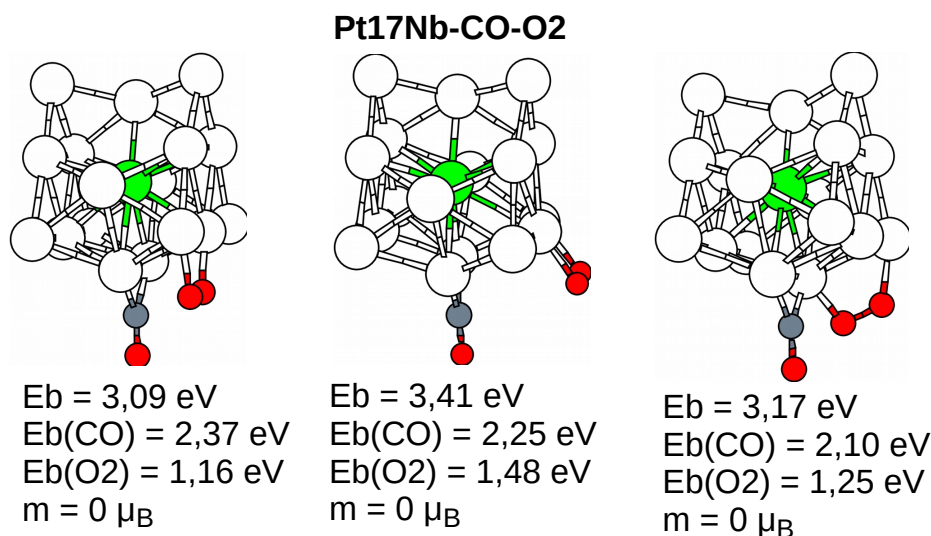


Figura 3.25: Orbitales del isómero 2 de Pt₁₇NbO₂. Los orbitales siguen la misma denominación que los mostrados en la figura 3.13.

3.8. Adsorción simultánea de O₂ y CO en Pt₁₇Nb

Para estudiar la adsorción simultánea de O₂ y CO en el clúster de Pt₁₇Nb se estudian diferentes posiciones del O₂ sobre el isómero 8 de Pt₁₇Nb. Estas posiciones son precisamente las que ocupa en los isómeros 1, 2 y 3 de Pt₁₇NbO₂, lo que nos permite calcular las energías de enlace de ambas moléculas sobre el clúster. Las energías de enlace se exponen en la siguiente figura y siguen la nomenclatura definida en el apartado 3.4.



Las energías de enlace de CO y O₂ en presencia de la otra molécula son mayores que en su ausencia por lo que se dice que ambas moléculas tienen una adsorción cooperativa sobre el clúster. Esto también ocurriría en el clúster de platino puro.

Aunque el clúster 2 resulta ser el más estable, las moléculas de O₂ y CO se encuentran relativamente alejadas en esa estructura, por lo que se parte en su lugar del clúster 3 a la hora de estudiar la reacción de oxidación del CO. La reacción se realiza siguiendo los siguientes pasos:

- En primer lugar, se tienen las tres moléculas separadas. Es la situación que corresponde a energía cero en el esquema de la figura 3.27.
- A continuación, se producen la adsorción del O₂ y del CO sobre el clúster de platino. Ambos procesos son favorables energéticamente.
- Una vez que las moléculas se encuentran sobre el clúster tiene lugar la disociación de la molécula de O₂. Para realizar este paso se requiere superar una barrera de energía de 0,63 eV para llegar a una configuración aún más estable que la inicial.
- Seguidamente se produce la reacción de formación del enlace entre el átomo de oxígeno disociado y el CO, uniéndose el primero al átomo de carbono. Para este proceso se pueden seguir diferentes caminos. El átomo de oxígeno se encuentra unido a un átomo de platino que se puede “pasar por encima” (camino izquierdo de la figura 3.26) o “rodear” (camino derecho de la figura 3.26). Este último da lugar a una barrera de energía de 0,5 eV menos, lo que hace que sea mucho más probable que ocurra.

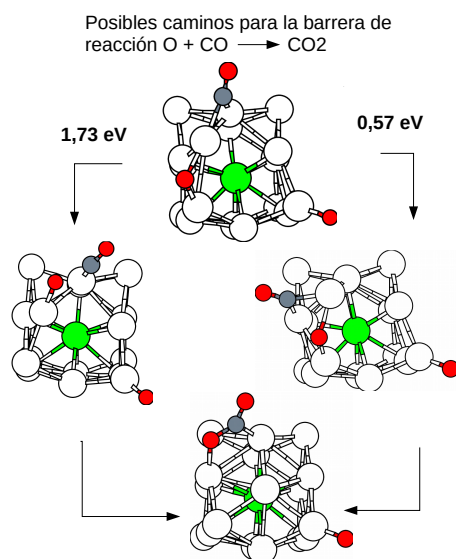


Figura 3.26

- Finalmente, se debe superar una pequeña barrera de energía para que el átomo de oxígeno rompa el enlace que forma con un átomo de platino del clúster. La molécula de CO_2 queda adherida al $Pt_{17}Nb$ a través del átomo de carbono.

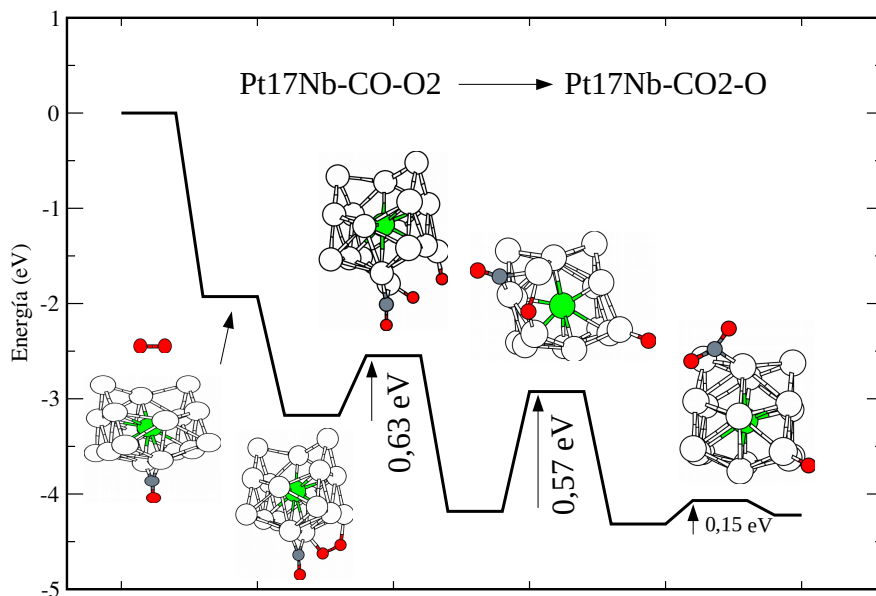
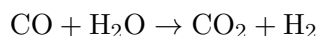


Figura 3.27

En este caso, también se ha estudiado la barrera de energía correspondiente a la reacción del CO con el O₂ intacto como en el clúster puro. La barrera de energía que se debe superar siguiendo este camino es de 1,21 eV, de nuevo, mucho más grande que disociando previamente el O₂.

3.9. Adsorción de agua

Por último, se ha analizado la capacidad de los clústers puros y dopados para la adsorción de H₂O sola y junto al CO. Esto es interesante de cara a un futuro análisis de la reacción de *Water-Gas shift*



útil para la producción de hidrógeno molecular. Esta reacción puede ayudar a la eficiencia de las células de combustible incrementando la producción de hidrógeno. Se considera un elemento crucial en la reducción de la concentración de CO en células que son susceptibles a la contaminación por CO como las células de membrana de intercambio protónico (PEM).

Se han elegido de nuevo los isómeros 1 de Pt₁₈ y 8 de Pt₁₇Nb para tratar este problema. En primer lugar, se observa que en ninguno de los casos se modifica el momento magnético del clúster al añadir el agua. Las energías de enlace son algo mayores en el clúster puro que en el dopado.

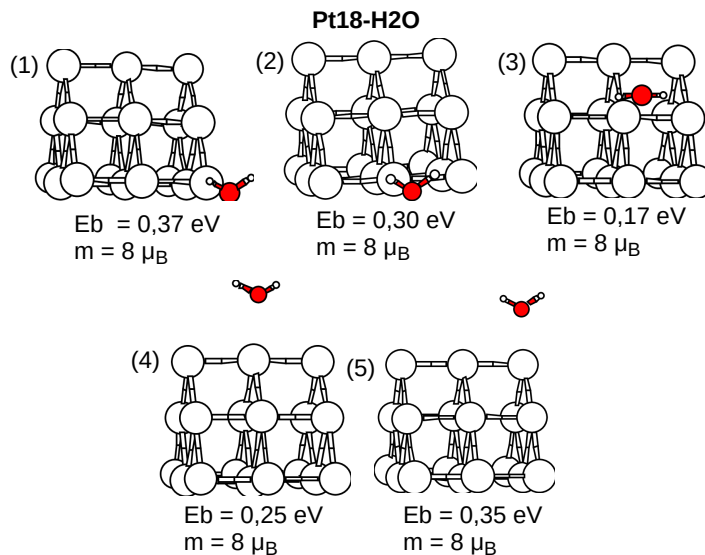


Figura 3.28: Adsorción de H₂O sobre el clúster 1 de Pt₁₈.

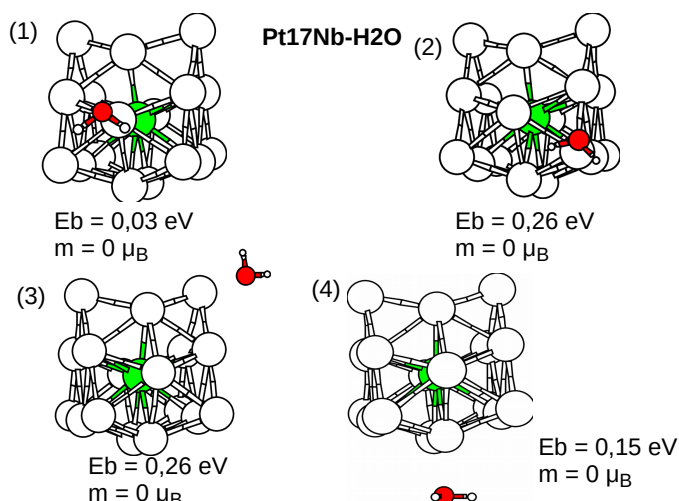


Figura 3.29: Adsorción de H₂O sobre el clúster 8 de Pt₁₇Nb.

Posteriormente se analiza el efecto que tiene el CO en el clúster a la hora de captar el agua. La comparación de las energías de enlace de las figuras 3.28 y 3.30 muestra que la presencia del monóxido de carbono mejora significativamente la capacidad del clúster para adsorber moléculas de agua, pues la energía de enlace aumenta levemente. Este efecto cooperativo es más notable aún en el clúster dopado, pues al comparar las figuras 3.29 y 3.31 se encuentra que la energía de enlace del agua aumenta notablemente hasta en más de 0,5 eV debido a la presencia del CO.

De la misma forma que al estudiar el Pt₁₈ CO O₂ se definen

$$E_b = E(\text{Pt}_{18}) + E(\text{CO}) + E(\text{H}_2\text{O}) - E(\text{Pt}_{18} \text{CO H}_2\text{O})$$

$$E(\text{H}_2\text{O}) = E(\text{Pt}_{18} \text{CO}) + E(\text{H}_2\text{O}) - E(\text{Pt}_{18} \text{CO H}_2\text{O})$$

en la figura 3.30, y de forma análoga para el clúster dopado en 3.31.

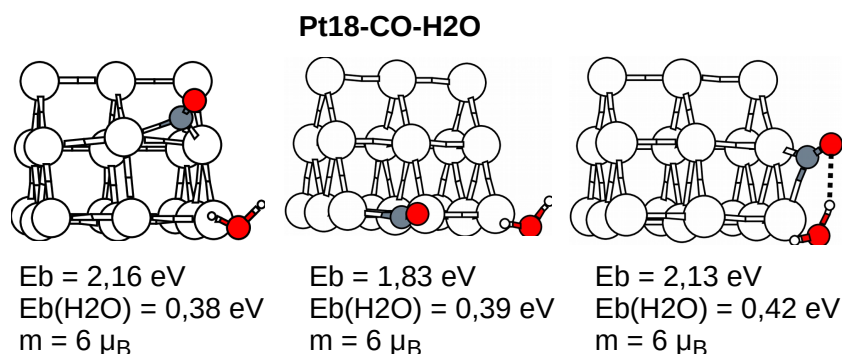


Figura 3.30: Adsorción simultánea de CO y H₂O sobre el clúster 8 de Pt₁₈.

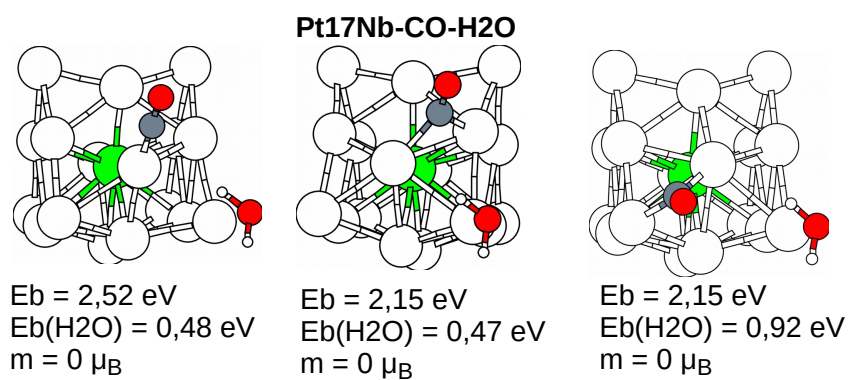


Figura 3.31: Adsorción simultánea de CO y H₂O sobre el clúster 1 de Pt₁₇Nb.

Capítulo 4

Conclusiones

Al estudiar los isómeros estables de Pt_{18} se encuentra una estructura de láminas triangulares de gran estabilidad en comparación con lo que ocurre en otros Pt_n ya estudiados previamente. La simetría y estabilidad de este clúster le confieren un carácter “mágico” que hace, en general, que presente energías de adsorción de CO , O_2 y H_2O más bajas que las que presentan otros isómeros de Pt_{18} puros y los clústers Pt_{17}Nb dopados con niobio.

En su uso como catalizador, las bajas energías de enlace pueden suponer una ventaja a la hora de evitar la contaminación del clúster ya que las moléculas de CO se ligan más débilmente a esta estructura. Sin embargo, esto también le proporciona una peor capacidad de adsorción de los reactivos que disminuirá su actividad.

La comparación de las figuras 3.16 y 3.27 permite comparar el comportamiento como catalizadores de ambos clústers en términos de la energía necesaria para superar las barreras de la reacción. Aunque la barrera de energía que hay que superar para la ruptura de la molécula de oxígeno es mayor en el clúster de platino puro, del orden de 0,2 eV mayor, la barrera que se requiere superar para la reacción del átomo de oxígeno con el monóxido de carbono es 0,1 eV mayor sobre el clúster de platino dopado. La última barrera es muy pequeña en ambos clústers. Podemos concluir que las dos estructuras catalizan bien la reacción de oxidación del CO y tienen un comportamiento bastante similar.

Es interesante notar que al estudiar la reacción de oxidación del CO sobre los clústers puro y dopado de platino se han probado dos caminos alternativos diferentes para llevarla a cabo: disociando previamente la molécula de oxígeno y reaccionando directamente con el O_2 intacto. En ambos casos se ha encontrado que, aunque el primero de estos requiere de varios pasos, cada una de las tres barreras de energía que se han de superar requieren menos de la mitad de energía que en la reacción con el O_2 intacto, por lo que es más favorable energéticamente. Este hecho difiere con lo que ocurre, por ejemplo, con el oro, donde la misma reacción en clusters Au_N suele ocurrir por el otro camino como se muestra en [13].

Sin embargo, hay que destacar que este es un estudio muy limitado a unos

casos particulares y que en modo alguno puede llegarse a la conclusión de que el dopado con niobio de los clústers de platino no es útil.

En primer lugar, las barreras de reacción se realizan en unas posiciones concretas de los clúster y bien podría ocurrir que, de producirse la reacción sobre otras posiciones, el balance fuera más favorable para los clústers dopados que para los puros.

En segundo lugar, hay que volver a incidir en que el isómero de Pt₁₈ utilizado tiene una estructura particularmente estable que no tiene su versión dopada con niobio. Esto hace difícil analizar hasta qué punto el comportamiento diferente de los clústers puro y dopado se debe más a la presencia de la impureza y el efecto que esta tiene en la distribución de carga del clúster o a la formación de una estructura menos simétrica y con un comportamiento más complejo. Una aproximación a este problema puede pasar por estudiar el comportamiento como catalizador de otro isómero de Pt₁₈ y de su correspondiente clúster dopado.

Aunque el análisis exhaustivo de todos estos casos excede los límites de este trabajo, este constituye una primera aproximación al problema tratado sobre el que se podría seguir trabajando analizando el comportamiento como catalizador de otros isómeros, tanto en la reacción de oxidación del monóxido de carbono como en la Water-Gas Shift, o incluso valorando la posibilidad de incluir otros metales de transición, como el molibdeno, la plata o el estaño.

Desde el punto de vista académico, el trabajo resulta muy interesante porque supone el estudio de un problema realista mucho más complejo que los tratados habitualmente en el Grado y en el que se ponen de manifiesto la utilidad tanto de la mecánica cuántica para tratar sistemas nanométricos como de los métodos computacionales para abordar problemas que de otra forma sería imposible estudiar. Por último, permite conocer de primera mano el estado de una línea de investigación actual y la forma en que se trabaja en ella.

Bibliografía

- [1] D. S. Sholl, J. A. Steckel. *Density Functional Theory, A Practical Introduction*. Wiley, 2009.
- [2] K. Honkala, A. Hellman, I. N. Remediakis, A. Logadottir, A. Carlsson, S. Dahl, C. H. Christensen, J. K. Nørskov. *Ammonia Synthesis from First-Principles Calculations*, Science **307** (2005), 555.
- [3] P. Hohenberg, W. Kohn. *Inhomogeneous Electron Gas*. Physics Review, 136, B864 (1964).
- [4] W.Kohn and L. J. Sham. *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. Physics Review 140, A1133 (1965).
- [5] P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. *Generalized Gradient Approximation made simple*. Physical Review Letters, 77:3865–3868 (1996).
- [6] A. Granja. *Free and graphene supported metallic nanoparticles and their interaction with hydrogen*. Tesis doctoral, 2018, Universidad de Valladolid.
- [7] V. Kumar, Y. Kawazoe. *Evolution of atomic and electronic structure of Pt clusters: Planar, layered, pyramidal, cage, cubic, and octahedral growth*. Physical Review B 77, 205418 (2008).
- [8] P. Ferrari, L. M. Molina, V. E. Kaydashev, J. A. Alonso, P. Lievens, and E. Janssens. *Controlling the Adsorption of Carbon Monoxide on Platinum Clusters by Dopant-Induced Electronic Structure Modification*. Angew. Chem., Int. Ed., 2016, 55 , 11059 —11063.
- [9] J. Enkovaara et al. *Electronic structure calculations with GPAW: A real-space implementation of the projector augmented-wave method*. Journal of Physics: Condensed Matter vol. 22 p.253202.
- [10] A. D. Allian, K. Takanabe et al. *Chemisorption of CO and Mechanism of CO Oxidation on Supported Platinum Nanoclusters*. Journal of the American Chemical Society 2011, 133, 4498–4517.
- [11] S. C. Ammal, A. Heyden *Understanding the Nature and Activity of Supported Platinum Catalysts for the Water-Gas Shift Reaction*. ACS Catalytics 2019, 9, 7721-7740.
- [12] H. Rafii-Tabar, A. P. Sutton. *Long-Range Finnis-Sinclair potentials for f.c.c. metallic alloys*. Philosophical Magazine Letters, 1991, Vol. 63, No. 4, 217-224.

-
- [13] L. M. Molina, B. Hammer. *Some recent theoretical advances in the understanding of the catalytic activity of Au*. *Applied Catalysis A: General* 291 (2005) 21–31.
- [14] L. Liu, A. Corma. *Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles*. *Chem. Rev.* vol 118, 4981-5079 (2018).
- [15] P. Jena, Q. Sun. *Super Atomic Clusters: Design Rules and Potential for Building Blocks of Materials*. *Chem. Rev.* vol 118, 5755-5870 (2018).