



---

**Universidad de Valladolid**

Facultad de Ciencias

## **TRABAJO FIN DE GRADO**

Grado en Física

**Catálisis en agregados de platino dopado con circonio**

*Autor: Daniel Olea Quevedo*

*Tutor/es: Luis Miguel Molina Martín*



# Índice general

<b>1. Introducción y motivación</b>	<b>6</b>
1.1. Generalidades sobre catálisis . . . . .	6
1.2. Clústeres metálicos y su importancia como catalizadores. . . . .	7
1.3. Agregados de platino y sus aleaciones . . . . .	8
1.4. Aleación Pt <sub>3</sub> Zr y agregados basados en ella como nuevos materiales de interés . . . . .	10
1.5. Motivación . . . . .	11
<b>2. Marco teórico. La teoría del funcional de la densidad.</b>	<b>12</b>
2.1. Introducción a la teoría del funcional de la densidad (DFT). . . . .	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-Sham . . . . .	15
2.1.5. Aproximación de Densidad Local (LDA) . . . . .	16
2.1.6. Aproximación de Gradiente Generalizado (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 . . . . .	19
<b>3. Resultados y discusión:</b>	<b>24</b>
3.1. Cluster Pt <sub>9</sub> Zr <sub>3</sub> . . . . .	24
3.2. Adsorción de O <sub>2</sub> sobre Pt <sub>9</sub> Zr <sub>3</sub> . . . . .	25

3.3. Adsorción de CO sobre Pt <sub>9</sub> Zr <sub>3</sub> . . . . .	30
3.4. Adsorción simultánea de CO y O <sub>2</sub> sobre Pt <sub>9</sub> Zr <sub>3</sub> . . . . .	33
3.5. Adsorción de nO sobre Pt <sub>9</sub> Zr <sub>3</sub> . . . . .	38
3.6. Adsorción de CO sobre O12-Pt <sub>9</sub> Zr <sub>3</sub> . . . . .	46
3.7. Adsorción de nH <sub>2</sub> O sobre Pt <sub>9</sub> Zr <sub>3</sub> . . . . .	48
<b>4. Conclusiones</b>	<b>53</b>

## Resumen

El uso de agregados nanométricos como catalizadores, es de particular interés para la industria química. Su reducido tamaño cambia completamente sus propiedades físico-químicas. Dentro de este nuevo campo, el estudio de nanoestructuras de aleaciones bimetálicas es muy prometedor, ya que el dopado con un segundo metal altera la química del resto de átomos.

El objetivo de este trabajo es estudiar el comportamiento del cluster formado por  $\text{Pt}_9\text{Zr}_3$  a la hora de actuar como catalizador en la reacción de oxidación del monóxido de carbono y en la obtención de hidrógeno a partir de agua. Para ello, 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 relacionadas con el estudio de este tipo de catalizadores nanométricos. La segunda parte del trabajo consiste en una explicación 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 a mi tutor Luis Molina Martín su inestimable ayuda en la realización de este trabajo, todo el tiempo invertido y su paciencia. También quiero agradecer a mi familia y amigos el apoyo que me han brindado, tanto en el desarrollo de este trabajo, como a lo largo de toda la carrera.

# Capítulo 1

## Introducción y motivación

### 1.1. Generalidades sobre catálisis

La catálisis se define como el proceso por el cual la velocidad de una reacción química se ve aumentada por la acción de una sustancia llamada catalizador, que no se consume durante la reacción, por lo que puede ser utilizado repetidas veces.

En general este fenómeno sucede porque el catalizador proporciona un mecanismo de reacción distinto, por ejemplo adsorbiendo los reactivos sobre su superficie. Esto provoca que la energía de activación de la reacción disminuya, que es el objetivo fundamental de un catalizador. De esta forma, la reacción no solo se produce más rápidamente, sino que es posible que una reacción no se produjera en ausencia de catalizador, sí se lleva a cabo cuando el catalizador está presente.

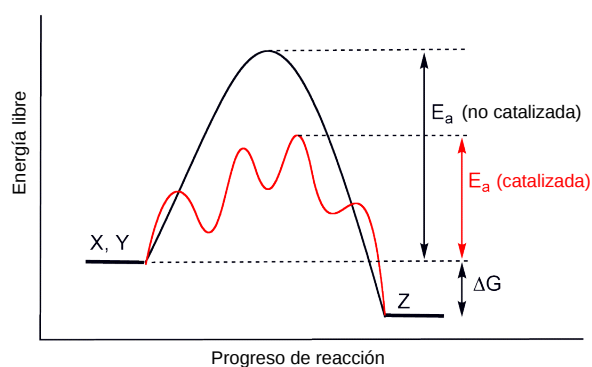


Figura 1.1: Diagrama de la variación de la energía de activación de una reacción catalizada (rojo) y sin catalizar (negro). Los reactivos y los productos son los mismos, pero la energía de activación que hay que superar disminuye en la reacción catalizada.

Se distinguen dos tipos de catalizadores: los catalizadores homogéneos, que se encuentran en la misma fase que los reactivos, y los heterogéneos, que se encuentran en una fase distinta que los reactivos. Normalmente los catalizadores heterogéneos están en fase sólida, mientras que los reactivos suelen ser gases o líquidos.

El estudio de los catalizadores es un tema muy extenso, dado que las propiedades de un catalizador dependen de su tamaño, de su estructura, de los reactivos de la reacción (un catalizador suele catalizar un conjunto limitado de tipos de reacción), de su temperatura... Resultan especialmente interesantes los catalizadores de tamaño nanométrico debido a los efectos de superficie. Su reducido tamaño provoca que un gran número de átomos superficiales se encuentren en sitios especiales de coordinación reducida (esquinas, aristas) con propiedades químicas diferentes.

Es conveniente, antes de continuar, exponer una serie de definiciones para poder distinguir entre cluster de átomos, nanopartícula y nanomaterial. Un clúster se define, en química, como un grupo de átomos o moléculas enlazados de un tamaño intermedio entre una molécula y una nanopartícula, es decir, hasta unos pocos nanómetros de diámetro. Una nanopartícula, en cambio, tiene entre 1 y 100 nm de diámetro. Y ambos, tanto los cluster como las nanopartículas, se incluyen en el grupo de los nanomateriales, que se definen como “material con cualquier dimensión externa en la escala de 1 a 100 nm”.

## 1.2. Clústeres metálicos y su importancia como catalizadores.

Los clústeres pueden representar ventajas interesante frente a los sólidos masivos (“bulk”). Al contener solo un pequeño número de átomos pueden exhibir propiedades nuevas, distintas al que tendría un *bulk* del mismo compuesto.

En particular, surgen propiedades catalíticas muy interesantes, debido a que los clústeres pueden actuar como sitios activos individuales. La forma del cluster y su interacción con el sustrato, son factores muy importantes a la hora de entender su reactividad. Además, pequeños cambios en el tamaño o composición, como la adición o eliminación de un solo átomo puede cambiar sustancialmente su actividad en una reacción.

Los clústeres formados por metales de transición son especialmente interesantes. Debido a distintos efectos (magnetismo, interacción spin-órbita, electrones d, etc.) la estructura de estos agregados y sus propiedades electrónicas son especialmente complejas. Un estudio exhaustivo de las propiedades catalíticas de los clústeres metálicos puede encontrarse en [1].

Por ejemplo, el bulk de oro tiene una estructura compacta fcc, mientras que los grupos pequeños de oro (hasta 7 átomos) son planos. Esto se debe a que la hibridación entre orbitales s y d genera enlaces fuertemente direccionales. Al pasar al tamaño de nanopartículas (no planas), el oro, que normalmente es un metal inerte, se vuelve reactivo y es un buen catalizador. Los clústeres de oro

también tienen la característica de absorber  $\text{CO}_2$  de forma selectiva dependiendo de la paridad del número de átomos que lo componen, como se muestra en la Figura 1.2.

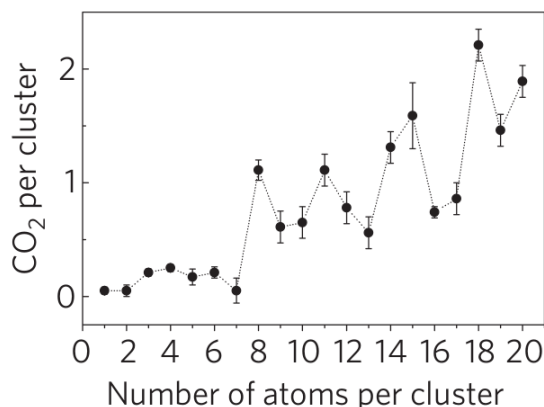


Figura 1.2: Reactividad dependiente del tamaño en clústeres de oro  $\text{Au}_n$ , expresado como el número de moléculas de  $\text{CO}_2$  por cluster. Nótese que los clústeres hasta el heptámero son inertes (reactividad por debajo de 0.2). Figura extraída de [6]

### 1.3. Agregados de platino y sus aleaciones

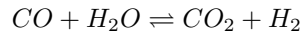
En este proyecto estudiaremos un cluster compuesto por una aleación de platino y circonio en la reacción de oxidación del CO. El estudio experimental del comportamiento de los clústeres de platino  $\text{Pt}_n$  en esta reacción revela que para agregados de pocos átomos (menos de 8) la producción de  $\text{CO}_2$  es escasa. Sin embargo, se incrementa mucho la actividad a partir del  $\text{Pt}_{11}$ , llegando al máximo con el  $\text{Pt}_{15}$  y continuando con una actividad similar en clústeres de  $\text{Pt}_{18}$  y  $\text{Pt}_{20}$ .

Se observa también que los clústeres pequeños de platino tienden a ser planos, mientras que a partir del décimo átomo prefieren una geometría tridimensional. Este cambio de geometría está ligado al cambio en la actividad del clúster, de lo que se deduce que una geometría tridimensional favorece la oxidación del CO.

El efecto de las aleaciones de estos clústeres, introduciendo impurezas de otros elementos es muy interesante, ya que puede cambiar mucho la actividad respecto al cluster compuesto por un solo tipo de elemento. En [2] L.M. Molina y otros concluyen que se produce una disminución significativa de la reactividad para los clústeres dopados con Nb y Mb, debido a la transferencia de carga de las impurezas a los átomos de Pt, lo que provoca una reducción de las energías de enlace entre el CO y el cluster. De esta forma, el CO se sigue adsorbiendo sobre el cluster, pero adquiere más movilidad al estar menos ligado a él y se consigue mejorar el proceso catalítico.



Por otro lado, también se está estudiando la eficacia los catalizadores de platino y sus aleaciones para las reacciones Water-Gas Shift. Que puede ser escrita de la siguiente forma:



que es un proceso bastante importante a nivel industrial, que facilita la eliminación de CO residual formado en otros procesos, y genera  $H_2$  que es el combustible más limpio y eficiente, maximizando de esta forma el rendimiento de obtención de hidrógeno molecular.

Actualmente este proceso se realiza en dos etapas, la primera usando catalizadores de  $Fe_2O_3$  o  $Cr_2O_3$ , y la segunda Cu, ZnO, o  $Al_2O_3$ , que han demostrado tener un rendimiento muy alto. Aun así, se siguen buscando catalizadores que mejoren estas condiciones, intentando que sean eficientes a bajas temperaturas y que catalicen la reacción en una sola etapa para su utilización en células de combustible.

Enlazando con esto último, profundicemos un poco en los **ejemplos de uso práctico** de estos clústeres. Un caso es el de la célula de combustible. Una celda electroquímica que transforma un combustible, por ejemplo hidrógeno, y un comburente, por ejemplo oxígeno, en electricidad por medio de una reacción redox. A diferencia de una batería usual, en la que la energía química se obtiene de los metales y óxidos presentes en la batería, en una célula de combustible se necesita un flujo constante de reactivos para mantener la reacción (que pueden proceder del aire).

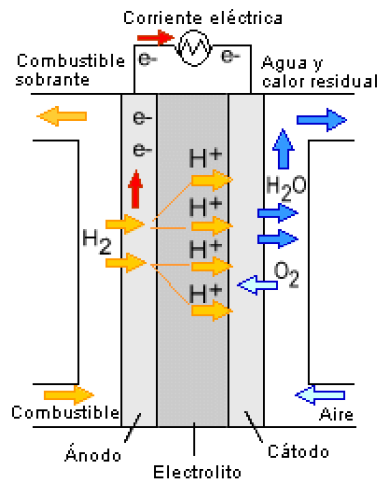


Figura 1.3: Diagrama sacado de [3] en el que se esquematiza el funcionamiento de una pila de combustible de membrana de intercambio protónico. El electrolito del centro es capaz de transportar iones  $H^+$ , y consiste en una membrana formada por una red de polímero unida a grupos funcionales (normalmente ácidos con un grupo sulfónico).

Históricamente la primera celda de combustible se diseñó en torno a principios del siglo XIX por el científico inglés William Grove, y se han utilizado hasta hoy en día. Durante la carrera espacial, en 1960, la NASA utilizó células de

combustible alcalinas para generar energía en sus satélites espaciales. Actualmente el estudio de nuevas células eficientes es un buen camino para disminuir nuestra dependencia de los combustibles fósiles, y conseguir nuevos métodos de obtención de energía limpia.

En particular, en las pilas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEM), se usan como catalizadores agregados nanométricos de platino, para facilitar la disociación de la molécula de hidrógeno. Su inconveniente reside en que se contaminan fácilmente por moléculas de CO que están presentes en la mezcla gaseosa.

Es en este punto donde las aleaciones de Pt con un metal de transición pueden ser muy útiles, ya que alteran las propiedades del cluster, haciéndolo por ejemplo más tolerante al CO, o incluso aprovechando esta “contaminación” como una ventaja para catalizar la oxidación del CO y mejorar el rendimiento de la pila. Esto es lo que trataremos de obtener en este proyecto con la aleación de Pt-Zr.

#### **1.4. Aleación Pt<sub>3</sub>Zr y agregados basados en ella como nuevos materiales de interés**

En este proyecto, se trata en particular la catálisis en agregados de platino dopado con circonio. El Pt<sub>3</sub>Zr por ejemplo, y otras aleaciones del tipo AB<sub>3</sub> con elementos A del grupo 4, y elementos B de los grupos 9-10 se conocen como aleaciones “Engel-Brewer” [4]. Se observó que el número medio de electrones d por átomo es de aproximadamente 5e<sup>-</sup> en este tipo de aleaciones. Esto supone una gran estabilidad para la aleación, ya que una capa d medio llena garantiza una unión especialmente fuerte.

Esta alta estabilidad puede explicarse también desde otro punto de vista, en el que se considera que se produce una transferencia de electrones desde el Zr electropositivo a los Pt, vaciando de esta manera la capa d del Zr y llenando completamente la de los Pt. La aleación Pt<sub>3</sub>Zr tiene una energía de formación alta, de -128 KJ/g y un punto de fusión de 2427K, significativamente superior a los puntos de fusión del Pt (2042 K) y del Zr (2128 K)

Agregados basados en esta idea, como es el ZrO<sub>2</sub>, también han presentado propiedades bastante interesantes. Por ejemplo, se ha investigado en [5] la eficacia del ZrO<sub>2</sub> sobre Pt<sub>3</sub>Zr como catalizador para la activación del CO<sub>2</sub> en presencia de H<sub>2</sub>O. El uso del CO<sub>2</sub> como fuente de carbono sostenible requiere de una activación mediante óxidos catalíticamente activos en los que el CO<sub>2</sub> puede formar diferentes especies carbonáceas sobre él.

En el mencionado trabajo se concluye que el CO<sub>2</sub> no se adsorbe al ZrO<sub>2</sub> si se encuentra en estado puro. Sin embargo, el CO<sub>2</sub> se activa en presencia de H<sub>2</sub>O, y se adsorbe sobre la superficie tricapa ultrafina de ZrO<sub>2</sub> formando diferentes especies carbonáceas, como el formiato, el dioximetileno y formaldehído. Y reflexiona sobre la importancia de procesos de activación similares en el contexto de la síntesis de metanol en catalizadores metálicos soportados por óxidos.

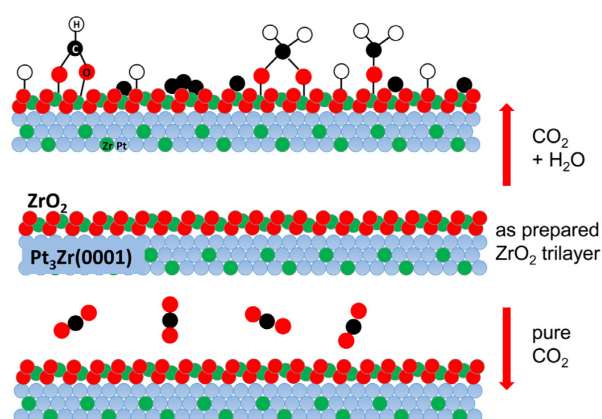


Figura 1.4: Figura sacada de [5] en la que (arriba) se muestran las distintas especies carbonáceas que forma el CO<sub>2</sub> en presencia de H<sub>2</sub> adsorbidos a la película de ZrO<sub>2</sub> sobre Pt<sub>3</sub>Zr(0001). También se muestra (debajo) que el CO<sub>2</sub> puro, sin presencia de agua, no llega a adsorberse sobre el ZrO<sub>2</sub>

## 1.5. Motivación

Por todos los motivos expuestos en los apartados anteriores, este trabajo trata estudiar las propiedades catalíticas de este tipo de aleaciones Engel-Brewer con platino y circonio. En particular el cluster Pt<sub>9</sub>Zr<sub>3</sub>, que guarda la relación AB<sub>3</sub> característica de este tipo de aleaciones. De esta forma, poder ver el efecto que el dopado con Zr (un metal muy oxidable) produce en el platino.

Además, al mismo tiempo se podrá ver el efecto que tiene el pequeño tamaño del cluster sobre sus propiedades químicas. Al igual que ocurría con el Au, que se volvía reactivo en agregados de pocos átomos.

## Capítulo 2

# Marco teórico. La teoría del funcional de la densidad.

### 2.1. Introducción a la teoría del funcional de la densidad (DFT).

#### 2.1.1. El hamiltoniano multielectrónico

Todas las propiedades relevantes de un sistema cuántico, es decir su estado, pueden obtenerse a partir de la función de onda de ese sistema  $\psi$ . Para conseguir esta función de onda, debe resolverse la ecuación de Schrödinger

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

con H el hamiltoniano del sistema del que quiere obtenerse la función de onda. En el caso de una partícula de masa m sometida a un potencial  $V(\vec{r}, t)$  la ecuación de Schrödinger puede escribirse , en la representación de coordenadas, como:

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

Esta ecuación puede resolverse de forma exacta cuando el potencial tiene forma sencilla, como en el caso de la partícula libre, el oscilador armónico, o el átomo de hidrógeno. Sin embargo, nos interesa una situación más compleja, con n electrones y N núcleos interactuando entre sí. El hamiltoniano exacto para estos sistemas es el siguiente, expresado en unidades atómicas ( $m_e = 1, e = 1, \hbar = 1$ ):

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

donde  $R_k$  representan las coordenadas de los núcleos, y  $r_k$  las coordenadas de los electrones. Por orden, el primer término del hamiltoniano nos da cuenta de

la energía cinética nuclear, seguido de la energía cinética electrónica. El tercero de la interacción electrón-núcleo, el cuarto de interacción núcleo-núcleo, y el quinto de la interacción electrón-electrón.

### 2.1.2. La aproximación de Born-Oppenheimer

Un dato clave para la aplicación de la mecánica cuántica en átomos es el hecho de que la masa del núcleo es mucho mayor que la masa de sus electrones. Concretamente, la masa de un protón es 1836 veces la masa de un electrón. Por ello, los electrones son mucho más susceptibles a los cambios, y responden a ellos con mayor rapidez que el núcleo. Los electrones se ajustan instantáneamente a las posiciones de los núcleos del sistema.

Esta es la base de la aproximación de Born-Oppenheimer, que postula que se pueden estudiar por separado los movimientos electrónico e iónico. Supone que las posiciones en un instante de tiempo dado dependen de las posiciones de los núcleos, pero no de sus momentos lineales. Lo que implica que las posiciones de los núcleos  $R_k$  del hamiltoniano no sean variables, sino parámetros. Si se tienen  $N$  núcleos en posiciones  $R_1, \dots, R_N$  la energía del estado fundamental electrónico es una función de estas posiciones  $E(R_1, \dots, R_N)$ .

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 de los núcleos), con la derivada del Hamiltoniano del sistema respecto al mismo parámetro. Lo que permite calcular las fuerzas que actúan sobre los núcleos si se conocen la energía  $E(R_1, \dots, R_N)$  y las posiciones nucleares.

### 2.1.3. Los teoremas de Hohenberg-Kohn

La teoría DFT se basa en dos teoremas probados por Pierre Hohenberg y Walter Kohn, y en la derivación de una serie de ecuaciones por Kohn y Lu Sham, a mediados de la década de 1960.

Gracias a la aproximación de Born-Oppenheimer el problema se reduce a estudiar el comportamiento de un número  $n$  de electrones moviéndose bajo la acción de un potencial externo  $v(\mathbf{r})$  creado por la interacción núcleo-electrón y por la repulsión coulombiana mutua (interacción electrón-electrón). Para tratar esta situación se introduce el concepto de 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, ya que la carga del electrón  $e = 1$ , entonces la densidad electrónica coincide con la densidad de carga  $\rho(\mathbf{r})$ .

El hamiltoniano es una suma de la energía cinética de los electrones (T), la energía potencial debida al potencial externo creado por los núcleos, y la energía

de interacción (U).

$$H = T + V + U$$

Que en unidades atómicas, los términos se escriben de la siguiente forma:

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

**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.

Con este resultado puede asegurarse que existe una correspondencia biunívoca entre la función de onda del estado fundamental  $\psi$  y la densidad electrónica de este estado. Es decir, la densidad electrónica del estado fundamental determina la función de onda, y por tanto, todas las propiedades de ese estado.

En particular, la energía cinética y de interacción en el estado fundamental también van a ser un funcional de densidad  $\rho(\mathbf{r})$  que se denotará con la letra  $F$ .

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

$F$  es un funcional universal, válido para cualquier potencial externo y para cualquier número de electrones. Con él, puede definirse el funcional de energía  $E$  de la siguiente forma:

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

De esta forma, puede verse que para una densidad electrónica del estado fundamental  $\rho(\mathbf{r})$  de un sistema concreto, puede obtenerse un funcional  $E[\rho(\mathbf{r})]$  que da la energía del estado fundamental. El segundo teorema mejorará este resultado.

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

Este teorema establece un principio variacional para encontrar la densidad electrónica correcta del sistema. Si se conociese la forma concreta del funcional  $F$ , bastaría con minimizar el funcional para encontrar  $\rho(\mathbf{r})$ .

### 2.1.4. Las ecuaciones de Kohn-Sham

En relación con lo hablado en el apartado anterior, el funcional de energía puede escribirse de la siguiente manera:

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

Siendo G una función de la densidad universal (que no depende del problema en concreto).

Nótese que el segundo término de la suma no coincide exactamente con la energía de interacción los electrones, ya que considera la autointeracción electrónica. Este término es conocido como término de Hartree. El potencial de Hartree se define de la forma:

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

Si se toma la energía cinética  $T_s$  de un sistema de electrones no interactuantes con densidad  $n(\mathbf{r})$  podrá definirse como  $E_{XC}$  a la energía de interacción y correlación del sistema de electrones interactuantes de la forma siguiente:

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

Los teoremas de Hohenberg-Kohn garantizan que  $T_s$  es un funcional de la densidad electrónica. De esta forma  $E_{XC}$  incluirá todos los efectos cuánticos que no se han tenido en cuenta en los términos anteriores.

Al imponer la minimización del funcional de la energía, según dice el segundo teorema de Hohenberg-Kohn, resultan obtenerse unas ecuaciones formalmente idénticas a las de un sistema de electrones independientes que se mueven sometidos a la acción de un potencial efectivo

$$v_{ef}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}$$

donde  $v_{xc}$  es el potencial de correlación e intercambio, que tiene la expresión:

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

Al sustituir este potencial en la ecuación de Schrödinger, obtenemos las llamadas “Ecuaciones de Kohn-Sham”:

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

A partir de ellas puede obtenerse la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$  escribiendo:

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

Toda función de onda  $\psi_i$  que resuelva 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  $\rho(\mathbf{r})$ , por lo que las ecuaciones de Kohn-Sham deben ser resueltas mediante métodos *autoconsistentes*. 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 esta densidad para encontrar las funciones de onda microelectrónicas  $\psi_i$ .
3. Se calcula la densidad electrónica  $\rho_{KS}(\mathbf{r})$  a partir de las funciones de onda anteriores.
4. Se comparan las densidades electrónicas  $\rho(\mathbf{r})$  y  $\rho_{KS}(\mathbf{r})$ . En el caso en el que  $\rho(\mathbf{r})$  fuese la densidad del estado fundamental, entonces  $\rho(\mathbf{r}) = \rho_{KS}(\mathbf{r})$ . Normalmente se admite una cierta tolerancia, para que sea suficiente con decir  $\rho(\mathbf{r}) \simeq \rho_{KS}(\mathbf{r})$  y parar el proceso de iteración. Si por el contrario, ambas densidades son muy dispares, entonces se toma  $\rho_{KS}(\mathbf{r})$  como nueva densidad electrónica, y se regresa al paso 2.

La forma correcta del funcional de intercambio y correlación, es desconocida, aunque los teoremas de Hohenberg-Kohn aseguran su existencia. Los diferentes métodos DFT provienen de los distintos funcionales aproximados que se proponen para la puesta en práctica de esta teoría. Gran parte del error de estos métodos se debe a la naturaleza de la aproximación de  $E_{XC}$ . 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 Densidad Local (LDA)

Existe un caso concreto en el que el funcional de correlación e intercambio puede ser descrito exactamente. Se trata del gas de electrones uniforme, es decir, cuando la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$  es constante en todos los puntos del espacio.

Esta situación parece demasiado estricta para un material real, donde precisamente la inhomogeneidad de la densidad electrónica es la que permite la aparición de enlaces químicos, entre otras cosas. Sin embargo, Kohn y Sham afirmaron que los sólidos pueden ser tratados como un gas electrónico homogéneo en primera aproximación. Esto proporciona una primera manera de utilizar las ecuaciones de Kohn-Sham de forma práctica.

En cada punto, se define el potencial de intercambio y correlación como el que tendría un gas uniforme de electrones con la densidad electrónica de dicho punto. Esto es:

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

Esta aproximación supone que la densidad electrónica puede considerarse constante en el entorno de cada punto (localmente homogénea). Por ello, se denomina aproximación de densidad local (LDA por sus siglas en inglés)



Este tipo de aproximaciones son muy útiles en el estudio de muchos sistemas, aún cuando su densidad no sea constante. Ya que aunque el funcional sobreestima el término de intercambio, se compensa con la subestimación del término de correlación. Estos efectos pueden separarse, en esta aproximación, como:

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

Para la obtención del término de correlación  $v_c(\mathbf{r})$  se utilizan métodos Monte-Carlo en gases uniformes con diferentes densidades. Y en segundo lugar, el valor del 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. Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA)

Los métodos de aproximación de gradiente generalizado intentan mejorar los métodos LDA al introducir la dependencia con el gradiente de la densidad electrónica  $\nabla\rho(\mathbf{r})$  en el funcional de interacción e intercambio.

Este funcional puede separarse también en parte de intercambio y parte de correlación:

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

La forma concreta de estos funcionales determinan los diferentes tipos de métodos GGA. En este proyecto, concretamente se utiliza el funcional de Perdew-Burke-Ernzenhof (PBE) [7], que es especialmente útil en el estudio de las superficies. Fue introducido por estos tres investigadores en 1996.

Si llamamos  $v_c^{unif}$  y  $v_x^{unif}$  a las energías de correlación e intercambio por partícula de un gas de electrones uniforme, entonces el funcional energía puede escribirse como:

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

siendo

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

donde el parámetro  $t$  es un gradiente de la densidad adimensional. Los valores de  $\gamma$  y  $\beta$  son  $\gamma \simeq 0,031091$ ,  $\beta \simeq 0,066725$ , y además:

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

Por otro lado, el funcional de la energía de intercambio se escribe de la siguiente forma:

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

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

$$F_X(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\mu s^2}{\kappa}} ; \quad s = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{2\rho(\mathbf{r})[3\pi^2\rho(\mathbf{r})]^{1/3}}$$

siendo los valores de  $\kappa$  y  $\mu$ :  $\kappa \simeq 0,804$ ,  $\mu \simeq 0,021951$ .

### 2.1.7. El método PAW. Pseudopotenciales.

En los apartados anteriores, se ha tratado la densidad electrónica total  $\rho(\mathbf{r})$  que es producida por todos los electrones del sistema. Para moléculas grandes, este tipo de métodos llamados AE (“all electron”) pueden ser demasiado costosos computacionalmente, y acarrear una serie de problemas.

Para solucionarlo, se comienza teniendo en cuenta que en un átomo los electrones de las capas interiores que se encuentran completas, llamados “core”, se encuentran muy ligados al núcleo. Por lo que no afectan en general a las propiedades de una reacción química. Los electrones de las capas externas incompletas, llamados “electrones de valencia”, son los que intervienen en la formación de enlaces químicos. Por ello, es interesante pensar en una aproximación que considere a los electrones del core como un conjunto, y centrarse en describir en profundidad la acción de los electrones de valencia.

Sin embargo, surge el problema de que las funciones de onda de los electrones de valencia deben ser ortogonales a las de los electrones del core. Por lo que estas funciones tengan oscilaciones muy rápidas en la zona más cercana al núcleo y obliga a usar una discretización muy fina, lo que aumenta el coste computacional.

Para evitarlo se introducen los llamados “pseudopotenciales” (PS), que son unos potenciales efectivos que reproducen con precisión el potencial creado conjuntamente por el núcleo y el core. Estos pseudopotenciales deben satisfacer una serie de condiciones, para adecuarse al comportamiento físico de los sistemas. Por ejemplo:

- A partir de un cierto radio del core  $r_c$ , las autofunciones de onda 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 del core debe ser la misma para la pseudofunción y la función de onda exacta.

Con el fin de optimizar los cálculos y reducir el espacio de almacenamiento, las funciones de onda pueden representarse de muchas maneras. Lo normal es elegir un conjunto base de funciones de onda, como por ejemplo ondas planas, gaussianas u orbitales atómicos, con el fin de expresar cualquier función de onda como combinación lineal de la base. De esta forma, sólo se necesita almacenar los coeficientes de cada componente.

El método o método del proyector aumentado [8] (“Projector augmented wave method”) se basa en el uso de pseudopotenciales. Permite sustituir las funciones que varían rápidamente que se obtenían con AE, por funciones suaves que siguen reproduciendo adecuadamente las propiedades físicas del sistema.

Para cada tipo de átomo se utilizan unos parámetros diferentes, llamados “atomic setup”, que los describen de forma adecuada. Estos parámetros ajustables son, por ejemplo, el radio de corte donde se juntan las funciones de onda del core y de valencia para cada valor del momento angular (s,p,d,...), y la densidad electrónica en la zona del core.

### 2.1.8. Limitaciones de la DFT

Es relevante recordar que las soluciones de la ecuación de Schrödinger que proporciona la DFT no son soluciones exactas, ya que no se conoce la forma exacta del funcional de la energía, del que los teoremas de Hohenberg-Kohn garantizan su existencia, pero no nos dan su expresión.

Hay algunos casos en los que la DFT se conoce inexacta cuando se intenta reproducir los resultados experimentales:

- Cálculo de estados electrónicos excitados. Debido a que los teoremas de Hohenberg-Kohn solo se refieren al estado fundamental. Aunque se pueden obtener predicciones sobre estados excitados con la teoría DFT, no llegan al nivel de precisión que las predicciones sobre los estados fundamentales.
- Infraestimación del gap entre basada de energía en materiales aislantes y semiconductores. Se tiene una precisión limitada cuando se trata este problema con cálculos DFT. La ampliación de la teoría DFT para abordar este problema con una buena aproximación es un área activa de investigación actualmente (ver [9], p.29).
- Predicción de las fuerzas de Van der Waals entre átomos y moléculas. Se necesitan métodos que traten la correlación electrónica de forma más precisa.

## 2.2. Método empleado en los cálculos

En este apartado se explica el procedimiento que se ha seguido a lo largo del proyecto para utilizar la teoría DFT en el estudio de la catálisis en agregados de platino dopado con circonio.

Se ha usado 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. El programa utiliza el método PAW, explicado anteriormente, con unos atomic setup optimizados para los cálculos que se pueden encontrar en

la web de GPAW (<https://wiki.fysik.dtu.dk/gpaw/>). El programa es compatible con el uso de distintos funcionales de la energía de intercambio y correlación.

Los parámetros concretos de cada cálculo deben escribirse en un fichero Python en el que se indican el símbolo del elemento, las posiciones y momentos magnéticos iniciales de cada átomo involucrado. También deben incluirse el tamaño de celda computacional, y el número de bandas involucradas.

```

1 # Librerías python para importar
2 from ase import Atom, Atoms
3 from gpaw import GPAW, FermiDirac, Mixer, MixerSum, MixerDif
4 from ase.optimize import BFGS
5 import numpy as np
6 from ase.io import write
7 from ase.constraints import FixAtoms
8 from ase.constraints import FixBondLength
9
10 # Introducir coordenadas atómicas y celda de simulación
11 molecula = Atoms([
12 Atom('O', ( 0.896439, 0.133714, -44.234687), magmom=1.0),
13 Atom('O', (-0.359706, 0.842560, -44.441515), magmom=1.0),
14 Atom('Zr', (-0.107713, -0.737150, -48.652858), magmom=1.0),
15 Atom('Zr', (-1.662970, -2.743055, -46.735674), magmom=1.0),
16 Atom('Zr', (-1.397846, 0.363603, -45.968342), magmom=1.0),
17 Atom('Pt', (-0.168700, -1.665699, -44.841624), magmom=1.0),
18 Atom('Pt', (-2.768631, -1.583471, -44.369408), magmom=1.0),
19 Atom('Pt', (0.959067, -2.593930, -47.129986), magmom=1.0),
20 Atom('Pt', (-0.484799, -3.543772, -49.148741), magmom=1.0),
21 Atom('Pt', (1.170715, 0.044322, -46.489356), magmom=1.0),
22 Atom('Pt', (0.004464, 2.032137, -47.764654), magmom=1.0),
23 Atom('Pt', (-2.474126, -1.816159, -49.083784), magmom=1.0),
24 Atom('Pt', (-2.243284, 0.799381, -48.417934), magmom=1.0),
25 Atom('Pt', (-3.561984, -0.915678, -46.779789), magmom=1.0)],
26
27 # Introducimos el tamaño de celda
28 cell=(16.0, 16.0, 16.0))
29
30 # Centramos sistema
31 molecula.center()
32
33 # Parametros calculo
34 calc = GPAW(xc='PBE', nbands = 84, txt='02-Pt9Zr3-3.txt',
35 maxiter=250, occupations=FermiDirac(width=0.05),
36
37 spinpol=True, # hacemos calculo con spin
38 convergence={'energy': 0.0005, # eV / electron
39 'density': 2.0e-5,
40 'eigenstates': 5.0e-7, # eV^2 / electron
41 'bands': 'occupied'})
42
43 molecula.set_calculator(calc)
44
45 # Fijamos distancia atomos 0 y 1 -> (1 y 2 en xmkemol)
46 constraint_slab = FixBondLength(0,1)
47 molecula.set_constraint(constraint_slab)
48
49
50 # Calcular relajacion estructural
51 relax = BFGS(molecula, trajectory='02-Pt9Zr3-3.traj')
52 relax.run(fmax=0.015) # precision de la relajacion estructural
53
54 calc.write('02-Pt9Zr3-3.gpw')
55 write('geometry-3.xyz', molecula)

```

Figura 2.1: Ejemplo de fichero python de entrada

## Cluster de entrada

Las posiciones iniciales y momento magnético iniciales de cada átomo deben especificarse en el fichero python, utilizando la notación especificada en la Figura

2.1. Los datos de la posición se miden en Angstroms ( $\text{\AA}$ ), y los del momento magnético en magnetones de Bohr ( $\mu_B$ ).

El programa *Xmakemol* usa un entorno gráfico que permite modificar el cluster de forma visual. Se puede cambiar la posición de los átomos, medir sus distancias relativas, y guardar estos datos en un fichero de texto muy simple. Este fichero solo contiene los valores de las posiciones, en un formato más simple que el requerido por GPAW, por lo que utilizamos un pequeño programa auxiliar para reescribirlo en formato GPAW.

*Xmakemol* no considera los momentos magnéticos de cada átomo, por lo que este programa auxiliar escribe que el valor inicial del momento magnético inicial de todos los átomos es de  $1\mu_B$ . Después GPAW encontrará el valor correcto del momento magnético, pero necesita un valor inicial no nulo.

## Funcional PBE

El programa aplica la aproximación de gradiente generalizado (GGA) por medio del funcional PBE explicado en la sección anterior para aproximar la energía de intercambio y correlación en todos los cálculos.

## Número de bandas

Se debe especificar el número de bandas que se requieren para el cálculo en el fichero de entrada. El método PAW sólo tiene en cuenta los electrones de las capas de valencia, y en cada banda solo caben dos electrones debido al principio de exclusión. Por ello, el número de bandas ocupadas será el número total de electrones de valencia del sistema. A este número deberán añadirse unos 14 o 15 bandas extra para evitar problemas de convergencia.

Por ejemplo, en nuestro caso con el  $\text{Pt}_9\text{Zr}_3$ , el cálculo de las bandas se hará de la siguiente manera. El Pt tiene  $10e^-$  de valencia, y el Zr tiene  $12e^-$  de valencia (según la configuración electrónica debería tener  $4e^-$  de valencia, pero por problemas de convergencia GPAW considera  $12e^-$  para el Zr). Por tanto, con 9 platinos y tres circonios se tienen  $126e^-$  de valencia, es decir, 63 bandas. Añadiéndole 15 bandas extra, el resultado final es 78 bandas. Este es el número que deberemos escribir en el fichero python de entrada.

Cuando tengamos oxígeno, carbono, o hidrógeno adsorbidos al cluster, deberemos recalcular este número, teniendo en cuenta que los electrones de valencia de estos átomos son:  $\text{O} \rightarrow 6e^-$  ;  $\text{C} \rightarrow 4e^-$  ;  $\text{H} \rightarrow 1e^-$

## Tamaño de celda

En GPAW las funciones de onda no se representan a partir de un conjunto base, sino de una red tridimensional de puntos equiespaciados, llamada "grid". Se calcula el valor de la función de onda en cada punto de la red.

En el fichero python debe indicarse el tamaño de la celda que se utilizará en el cálculo. Se usan los Angstroms como unidad de medida, al igual que pasaba con las posiciones. Una red más grande mejora la precisión del resultado, pero si es demasiado grande se aumenta mucho el coste computacional. En cambio, una red pequeña no tiene tanto coste computacional pero es más imprecisa, debido a que es posible que la función de onda no haya decaído lo suficiente antes de llegar a los bordes de la grid.

El espaciado entre cada punto de la grid es, por defecto, de  $h = 0,2\text{\AA}$  (parámetro que consideramos adecuado para este proyecto). Es decir, para una celda de  $1\times 1\times 1\text{\AA}$ , GPAW calculará  $5\times 5\times 5=125$  puntos. De esta forma puede observarse que el coste computacional aumenta cúbicamente a medida que se aumenta el tamaño de la celda.

Por ello, se ha hecho un pequeño estudio previo de qué tamaño de celda es el idóneo para estos cálculos. Midiendo la diferencia de energía que nos sale de un mismo cálculo con tamaños de celda diferentes, podemos concluir que un tamaño de celda adecuado para este proyecto es:  $16\times 16\times 16\text{\AA}$ .

## Criterios de convergencia

En cualquier método iterativo deben especificarse unos parámetros que indiquen al programa cuándo parar realizar iteraciones. En nuestro caso, debe especificarse en el fichero de entrada mediante la función *convergence*. Los parámetros de esta función son los siguientes:

- Para la energía, se termina el cálculo cuando la diferencia entre una energía y la anterior es menor que  $0.002\text{eV}$  por electrón de valencia.
- Para la densidad electrónica, el criterio de parada es una diferencia de  $10^{-4}\text{eV}/\text{\AA}^3$
- En cuanto a las fuerzas, se considera que es suficiente que la suma de todas las fuerzas que actúan sobre los átomos sea menor a  $0.015\text{ eV}/\text{\AA}$

## Relajación estructural

Este proceso trata de encontrar una posición de equilibrio, es decir, una configuración de los átomos en la que se anula la fuerza neta que actúa sobre cada átomo (o, en nuestro caso, que sea menor que  $0.015\text{ eV}/\text{\AA}$ ). Esta configuración, en general, no es la de menor energía posible, sino que se trata de un mínimo local. Para realizar este proceso, se utiliza un algoritmo de optimización no lineal de funciones. El algoritmo que se ha usado en este proyecto es el BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno), que encuentra mínimos locales de forma iterativa con gran eficiencia.

Es importante tener en cuenta que encontrar el mínimo absoluto de energía (la disposición más estable) de forma automática sería un proceso extremadamente

complejo computacionalmente. Por ello, es más sencillo pensar en realizar una búsqueda extensiva de varios isómeros alternativos, encontrar el mínimo local para cada isómero, y compararlos entre sí para encontrar los mejores posibles.

## Densidades de estados

Las gráficas de densidad de estados muestran el número de estados electrónicos posibles para cada energía. En cada una, se exponen en realidad dos gráficas, una para los estados con spin up que se dibuja en la parte positiva del eje de ordenadas, y otra para los estados con spin down, que se dibuja invertida en la parte negativa del eje de ordenadas.

Si la gráfica para spin up es exactamente la misma que para spin down, entonces los niveles se llenan a la vez y no hay magnetización en el cluster. Si por el contrario, no coinciden de forma exacta, quiere decir que algunos niveles de energía dependen del spin, y por tanto no se llenan de igual manera, obteniendo un cluster con momento magnético.

También se indicará con una línea vertical punteada el nivel de Fermi, que marca la frontera entre los niveles ocupados y desocupados. Los niveles con energías mayores que la energía del nivel de Fermi se encuentran desocupados.

## Barreras de energía

A lo largo de este proyecto se han realizado varios análisis de barreras de energía para reacciones químicas (ver 3.10, 3.24). Para ello se utiliza una línea adicional de código, que obliga a GPAW a hacer la relajación estructural manteniendo fija la distancia entre dos átomos que se indiquen. Con Xmakemol se diseñan varias disposiciones en las que, por ejemplo, la distancia entre dos oxígenos es 1.60, 1.80, 2.00, ... De esta forma, obteniendo las energías del cluster relajado, pero con la distancia entre oxígenos fijada, obtenemos varios datos de la energía del cluster en función de la distancia.

La altura de la barrera corresponde a la diferencia entre el estado con mayor energía, denominado “estado de transición”, y el estado inicial.

## Capítulo 3

# Resultados y discusión:

### 3.1. Cluster $\text{Pt}_9\text{Zr}_3$

Antes de empezar a desarrollar todos los resultados, es importante describir un poco el cluster que se usará en todo este trabajo. Se trata de una nanoestructura compuesta por nueve platinos y tres circonios, colocados en forma de bipirámide triangular truncada. La forma de este cluster es bastante simétrica, pero a la vez con bastantes lugares disequivalentes, lo que proporciona varios caminos para catalizar la reacción.

Su ventaja frente a otros catalizadores fabricados enteramente de platino, reside en que mientras el carbono prefiere adsorberse sobre los átomos de platino, el oxígeno se adsorbe muy bien sobre los átomos de circonio. Además, como se ha explicado en la introducción, resultan especialmente interesantes este tipo de aleaciones  $\text{AB}_3$  con elementos A del grupo 4 y elementos B de los grupos 9 y 10, conocidas como aleaciones Engel-Brewer. Como veremos más adelante el elemento A tiende a ceder sus electrones del orbital d para completar el orbital d de los elementos B.

El compuesto  $\text{Pt}_3\text{Zr}$  en fase bulk ya ha sido estudiado en numerosas ocasiones, pero no el  $\text{Pt}_9\text{Zr}_3$  que puede presentar también propiedades catalíticas interesantes. Se ha realizado un estudio de los isómeros que pueden obtenerse con estos elementos, y la forma mostrada en la Figura 3.1 ha resultado ser la más estable.

A lo largo del trabajo se denominará “plano central” al plano que contiene los tres circonios y tres platinos, que corresponde al plano del medio en la vista cenital de la Figura 3.1. Y se llamará “planos exteriores” a los planos que solo contienen tres platinos formando un triángulo, que corresponden a los planos de arriba y abajo de la vista cenital.



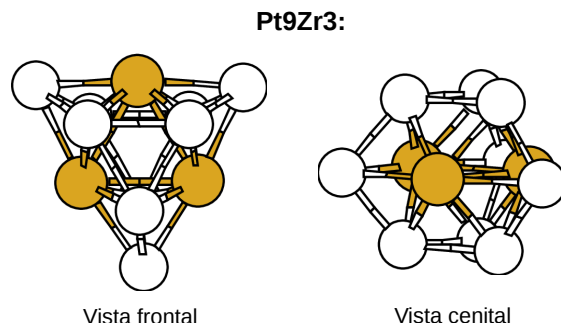


Figura 3.1: Cluster de  $\text{Pt}_9\text{Zr}_3$  visto desde diferentes perspectivas. Las esferas blancas representan los átomos de Pt, mientras que las esferas naranjas representan los átomos de Zr.

## 3.2. Adsorción de $\text{O}_2$ sobre $\text{Pt}_9\text{Zr}_3$

### Isómeros con $\text{O}_2$ molecular

En primer lugar, se ha estudiado la adsorción de una molécula de  $\text{O}_2$  sobre el cluster. En la Figura 3.2 se muestran algunas de las distintas maneras en las que podría adsorberse. Se muestra debajo de cada isómero su momento magnético medido en magnetones de Bohr ( $\mu_B$ ), así como la energía  $E_b$  denominada “binding energy” que da cuenta de la energía de enlace entre la molécula y el cluster. Se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$E_b(\text{O}_2) = E(\text{Pt}_9\text{Zr}_3) + E(\text{O}_2) - E(\text{O}_2/\text{Pt}_9\text{Zr}_3)$$

Es decir, la energía de enlace es la diferencia de energía entre la situación con el cluster y la molécula infinitamente alejados (sin interactuar), y la situación con la molécula absorbida sobre el cluster. El resultado es la energía de interacción cluster-molécula.

Se usará esta definición de energía de enlace en todos los siguientes apartados. Con este criterio de signos, cuanto mayor es la energía de enlace, más estable es la unión entre la molécula y el cluster.

En la figura 3.2 puede observarse una clara diferencia entre los isómeros dependiendo de si la molécula de oxígeno se adsorbe sobre los átomos de platino o lo de circonio.

En los isómeros 1) y 2) la molécula de  $\text{O}_2$  se adsorbe únicamente sobre átomos de platino, resultando tener energías de enlace más bajas que el resto de isómeros (1.7 y 1.4 eV), pero aun así suficientes para poder decir que se adsorben con facilidad.

En los isómeros 3) y 5) en cambio, la molécula de oxígeno se adsorbe “on-top”

sobre un átomo de circonio. Se obtienen energías de enlace de 3.4 y 3.5 eV, mucho más altas que los demás isómeros. La diferencia de aproximadamente 2 eV respecto a los isómeros 1) y 2) provocará que la molécula de  $O_2$  se adsorba prácticamente en la totalidad de los casos sobre átomos de circonio.

El isómero 4) puede interpretarse como una mezcla de los casos anteriores, teniendo un átomo de O unido a uno de Pt de plano central, y el otro átomo de O enlazado al de Zr. Obteniéndose una energía de enlace mayor que en los casos 1) y 2), pero menor que en 3) y 5), como cabría esperar en coherencia con lo ya explicado.

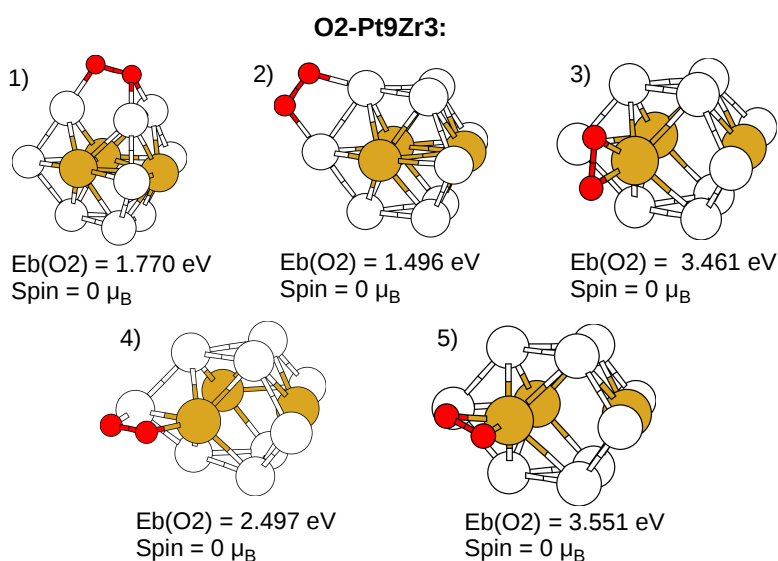
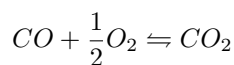


Figura 3.2: Adsorción del  $O_2$  en  $Pt_9Zr_3$

Aunque la molécula de  $O_2$  libre tiene momento magnético, se obtiene que al adsorberse sobre el cluster éste deja de tener momento magnético. Esto es debido a que la fuerte interacción con el oxígeno provoca el cambio a una configuración electrónica de tipo “peroxo”, la cual carece de spin.

### Isómeros con $O_2$ disociado

Uno de los objetivos de este trabajo será estudiar la reacción de oxidación del monóxido de carbono catalizada por el cluster de  $Pt_9Zr_3$ . Esta reacción puede escribirse de la siguiente forma:



La molécula de oxígeno se disocia, y uno de los átomos de O se enlaza con el monóxido de carbono, formando dióxido de carbono. Es por ello que necesitamos

estudiar la disociación de la molécula de  $O_2$  sobre el catalizador. La reacción con el CO podrá producirse mediante dos caminos alternativos que se desarrollan en apartados posteriores: o bien el CO se adsorbe antes de que se produzca la disociación, o bien el CO se adsorbe después de haberse disociado el  $O_2$ .

Partiendo de los isómeros expuestos en el apartado anterior, se ha estudiado las distintas disposiciones a las que se podría llegar. Estos isómeros se muestran en la Figura 3.3.

En el isómero 1) se estudia la posibilidad de que un oxígeno siga enlazado al Zr, mientras que el otro se mueve hasta enlazarse con los tres platinos del plano exterior del cluster. El isómero 3) puede verse como un paso intermedio entre la situación 3) de la Figura 3.2 y este isómero 1). Este proceso de disociación parece ser bastante favorable, ya que la energía de enlace con el  $O_2$  molecular es de 3.5 eV, mientras que en el estado final con el oxígeno disociado de esta forma la energía de enlace es de 5.2 eV. Es decir, una diferencia de 1.7 eV entre ambas situaciones, un valor elevado. Aun así, no es la configuración más estable encontrada, por estar uno de los oxígenos enlazado con átomos de platino en lugar de con uno de circonio.

El isómero 2) muestra un posible caso en el que los átomos de oxígeno están enlazados únicamente a átomos de platino. Puede observarse que es el isómero con menor energía de enlace, precisamente por esta ausencia del enlace O-Zr. Aun así, resulta ser una configuración más estable que la mayoría de situaciones con  $O_2$  molecular.

Resulta muy interesante el resultado del isómero 4), y adquirirá una importancia significativa en el apartado 3.5, donde se estudiará la oxidación del cluster. Esta situación resulta ser mas estable que su disposición de partida más probable, el isómero 5) de la Figura 3.2, ya que energía de enlace obtenida es mayor.

El isómero 6) resulta ser la situación más estable encontrada. Es este caso un átomo de oxígeno está enlazado a un átomo de circonio y a un átomo de platino del plano central, mientras que el otro oxígeno se encuentra enlazado únicamente a un átomo de circonio distinto del anterior. El camino más probable para llegar a esta situación parte desde el isómero 5) de la figura 3.2, y pasa por el isómero 5) de la figura 3.3 como caso intermedio. Obteniéndose finalmente una energía de enlace 2 eV mayor que la del punto de partida.

Por tanto se observa que, en general, las situaciones con oxígeno disociado son mucho más estables que con el oxígeno molecular. Esto indica la fuerte tendencia del agregado hacia su oxidación, como veremos en el apartado 3.5. Deberá calcularse, sin embargo la barrera de energía que supone la disociación de la molécula.

## Barrera de disociación del $O_2$

Para calcular una barrera, se van separando (o juntando) poco a poco los átomos que queremos mover, se fija la distancia entre ambos y se calcula la energía del sistema con GPAW. Para ello, se mide en Xmakemol la distancia entre los

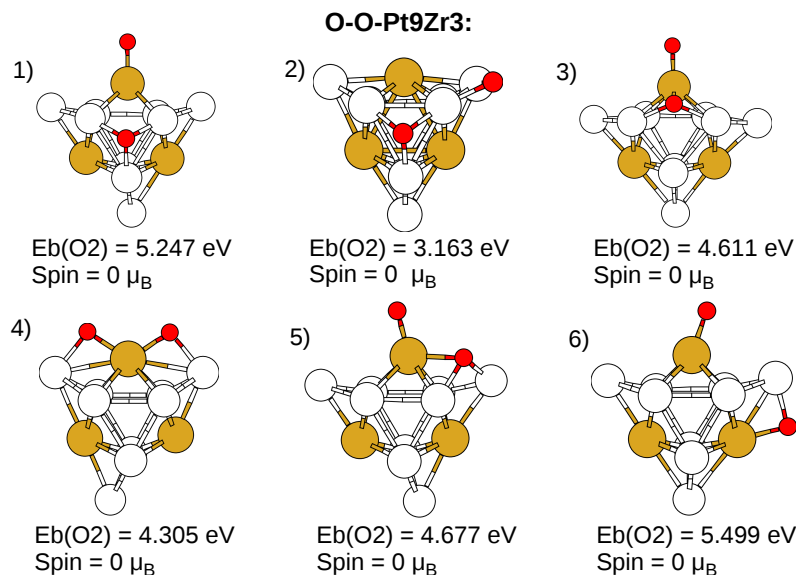


Figura 3.3: Posibles isómeros tras la disociación de la molécula de  $O_2$

dos átomos que queremos separar o juntar, y se mueven hasta colocarlos a la distancia deseada entre ellos. Una vez hecho esto, se añade en el código de GPAW una línea que obliga al programa a mantener fija la distancia durante todo el cálculo de relajación.

Este proceso se repite para varios valores de la distancia interatómica. Obteniendo de esta forma una lista de datos distancia-energía. La energía irá aumentando hasta un máximo, llamado “estado de transición” a partir del cual la energía decrece hasta llegar al estado final. Esta energía del estado de transición es la llamada “Energía de activación”.

Mediante este método, se ha obtenido la barrera de disociación de la molécula de oxígeno. El camino que se ha seguido puede resumirse en dos etapas: En el caso particular de la barrera de disociación del  $O_2$ :

- Se ha ido separando los átomos de la molécula de oxígeno, partiendo del isómero 5) de la Figura 3.2 y llegando al isómero 5) de la Figura 3.3. Este es el paso más significativo, en el que se disocia realmente la molécula de  $O_2$ . Lo explicaremos a continuación con más detalle.
- Después se ha seguido moviendo el átomo de oxígeno unido a los átomos de platino, hasta llegar a la configuración del isómero 6) de la Figura 3.3, que es la situación más estable con el oxígeno disociado. Este proceso tiene unas barreras de energía pequeñas, ya que no se produce ningún cambio químico significativo. Simplemente se desplaza el átomo de oxígeno hasta una posición más estable.

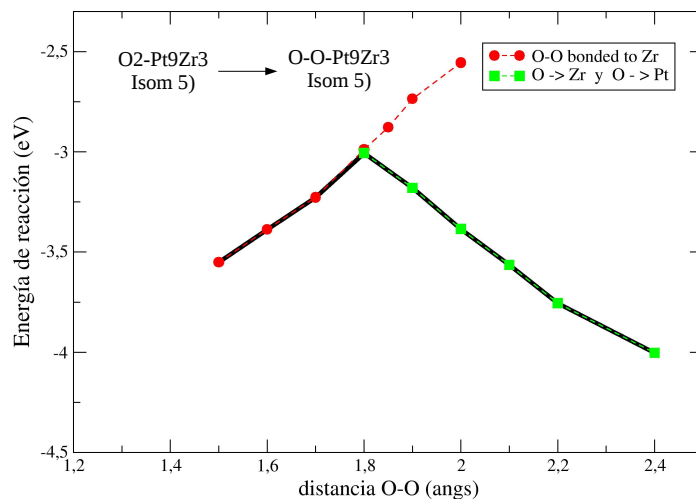


Figura 3.4: Detalle de la barrera de disociación de la molécula de  $O_2$ . Se marca en rojo el camino en el que la molécula de  $O_2$  se disocia sobre el Zr únicamente. En verde se marca el camino en el que la molécula de  $O_2$  gira, y un átomo de O queda enlazado sobre el Zr y el otro tiende a formar un enlace “bridge” Zr-O-Pt. El trazo negro representa la barrera de disociación, que resulta de la combinación de ambos caminos.

La barrera correspondiente al primer paso indicado anteriormente, se encuentra representada en la Figura 3.4. En ella pueden observarse dos caminos diferentes. En el camino rojo se tiene la molécula de  $O_2$  enlazada al Zr en posición “on-top”, lo cual es favorable, aunque solamente hasta una distancia entre los átomos de oxígeno de  $1.8\text{Å}$ . A partir de este punto, los caminos verde y rojo se separan. Mientras que la barrera calculada por el camino rojo sigue creciendo, para el camino verde este punto representa su estado de transición. Comienza a ser mucho más favorable el camino verde, en el que la “molécula” de oxígeno empieza a girar, de forma que uno de los oxígenos se coloca justo encima del Zr, y el otro átomo de O se enlaza con los átomos de Pt. Por tanto, la barrera de disociación real es la que sigue el camino rojo hasta  $1.8\text{Å}$  y luego el camino verde hasta el estado final, lo que nos da una barrera de  $0.54\text{eV}$  de altura. Una barrera de esta altura se considera fácil de superar.

Con esta representación detallada de la barrera de disociación nos damos cuenta que en el momento en el que se rompe el enlace de la molécula de  $O_2$  deja de ser estable la configuración en la que ambos oxígenos se encuentran enlazados únicamente al Zr, y toma relevancia el enlace O-Pt, que anteriormente era mucho menos favorable. Uno de los átomos de O queda fuertemente enlazado al Zr, mientras que el otro adquiere mayor libertad de movimiento. Este hecho tendrá importancia cuando se estudie más adelante la reacción con el CO. Veremos que resulta más sencillo reaccionar con este átomo de O que queda “más libre”, mientras que si intenta interactuar con el átomo de O que queda sobre el Zr la barrera de energía se hace demasiado alta.

Para resumir el camino completo de la disociación del  $O_2$  hasta llegar al isómero 6 (fig. 3.3) se ha representado en la Figura 3.5 un “esquema de disociación”, en el que se anotan de forma comprimida los estados y barreras más relevantes que deben superarse hasta llegar al estado final. Tomando la energía del cluster limpio como origen de energía, se representa la  $E_b(O_2)$  de las distintas configuraciones.

Puede verse que absorber inicialmente la molécula de  $O_2$  resulta muy favorable. Después se debe superar una barrera relativamente pequeña de 0.54eV para disociar la molécula de  $O_2$ . Una vez superada, se llega a una configuración más estable que al principio con la molécula sin disociar. Después, el átomo de O que queda enlazado tanto al Pt como al Zr consigue moverse alrededor del átomo de Pt, superando pequeñas barreras que se han considerado mucho menores que la anterior, y por tanto despreciables, llegando finalmente al isómero 6 (fig. 3.3)

Todos estos resultados indican que tras la absorción inicial del  $O_2$  molecular, es de esperar que el mismo sea fácilmente disociado en O-O.

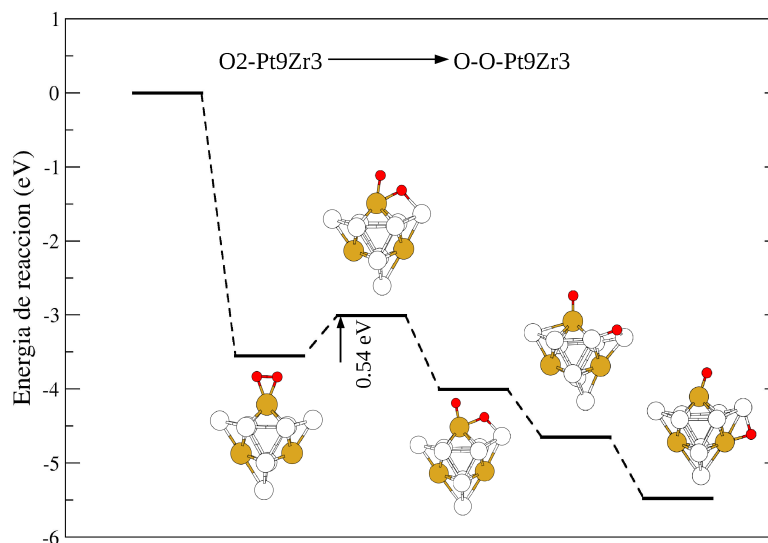


Figura 3.5: Esquema de disociación del  $O_2$

### 3.3. Adsorción de CO sobre $Pt_9Zr_3$

Se ha estudiado la adsorción de la molécula de monóxido de carbono sobre el cluster de varias formas distintas, mostradas en la Figura 3.6. En este caso se calcula la energía de enlace del CO al cluster como:

$$E_b(CO) = E(Pt_9Zr_3) + E(CO) - E(CO/Pt_9Zr_3)$$

Se obtiene como conclusión que el carbono tiene especial preferencia por enlazarse a los átomos de platino. Y que el átomo de oxígeno prefiere estar solamente enlazado al átomo de carbono, no al átomo de circonio como en el apartado anterior.

Puede verse que la disposición más favorable es la del isómero 4), en la que el carbono está enlazado a dos platinos, uno del plano central y otro del plano exterior. Su energía de enlace es de más de 2eV, una energía bastante elevada, al igual que pasaba entre la molécula de oxígeno y el circonio. Esto implica que la coadsorción de oxígeno molecular y CO es energéticamente factible; si la energía de absorción del CO fuese mucho más pequeña, esto implicaría una marcada tendencia a la completa oxidación del cluster.

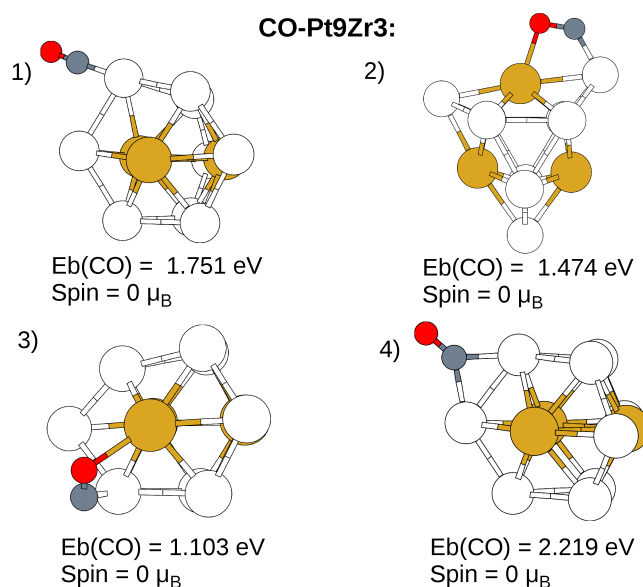


Figura 3.6: Adsorción del CO en Pt<sub>9</sub>Zr<sub>3</sub>

Generalmente, en clusters de Pt, la absorción del CO se realiza siempre por el átomo de C, que es el que forma los enlaces  $\sigma$ . En la molécula de CO se constituye un enlace que puede considerarse a medio camino entre doble y triple enlace covalente, lo que conlleva que sea bastante reactivo debido a su inestabilidad. El átomo de C tenderá a formar un doble enlace covalente con el O y formar otros dos enlaces covalentes con otros elementos.

Por ello, nos parece interesante también el isómero 2), ya que resulta ser una configuración metaestable. El O tiene una ligera tendencia metaestable a enlazarse con el Zr, lo cual es sorprendente porque el átomo de O perteneciente al CO no debería ser reactivo, como hemos explicado antes. Esto se debe a la querencia especialmente fuerte del Zr por el O. Esta configuración puede ser útil para otro tipo de reacciones como la water-gas-shift.

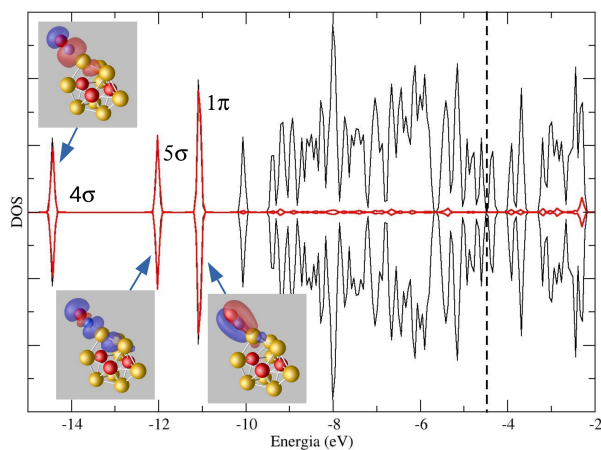


Figura 3.7: Densidad de estados electrónicos del sistema formado por CO absorbido en  $\text{Pt}_9\text{Zr}_3$  (sobre átomo de Pt exterior). Se marcan en rojo las proyecciones parciales sobre orbitales s-p del CO. Los insets muestran vistas tridimensionales de los orbitales  $4\sigma$ ,  $5\sigma$ , y  $1\pi$  del CO marcados en la densidad de estados.

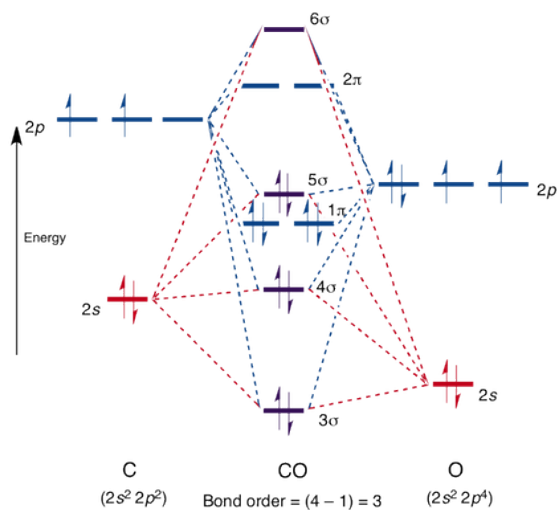


Figura 3.8: Esquema de la energía de los orbitales de la molécula de CO libre. Puede observarse que el orbital  $5\sigma$  tiene mayor energía que el orbital  $1\pi$ , al contrario que en el caso del CO absorbido sobre el cluster.

Mediante las funciones de onda que nos da GPAW, se puede calcular también la densidad de estados (DOS, Density Of States) del sistema, y de esta forma poder hacernos una idea de cómo están distribuidos energéticamente los distintos orbitales moleculares. También pueden utilizarse para representar en 3D, estado por estado, los propios orbitales. Resultará interesante combinar ambas representaciones, para hacerse una idea completa de la distribución de los electrones



en el sistema.

Hemos estudiado en detalle el enlace del CO y el cluster, utilizando la densidad de estados, motivados por las peculiaridades comentadas anteriormente, para poder ver qué energía tienen los distintos orbitales.

Al analizar la densidad de estados (Fig. 3.7) se observa que la interacción CO-cluster conlleva una fuerte estabilización del orbital  $5\sigma$  del CO. En la molécula del CO libre (Fig. 3.8) la energía de este orbital es más alta que la del  $1\pi$ . Además, se observa una apreciable hibridación con los orbitales d del átomo de Pt donde se enlaza el CO.

### 3.4. Adsorción simultánea de CO y O<sub>2</sub> sobre Pt<sub>9</sub>Zr<sub>3</sub>

#### CO con O<sub>2</sub> molecular

El estudio realizado se ha basado en los resultados anteriores de la adsorción de CO y O<sub>2</sub> por separado. Por ello, se han estudiado varias disposiciones distintas, pero próximas a la combinación de los isómeros más estables (isómero 5 de la Figura 3.2 e isómero 4 de la Figura 3.6).

Distinguiremos esta vez entre energía de enlace total,  $E_b$ , que da cuenta de la energía con la que se adsorben en conjunto las moléculas de O<sub>2</sub> y CO; y energía de enlace parcial  $E_b(CO)$  que es la energía con la que el CO se adsorbe sobre el cluster O<sub>2</sub>/Pt<sub>9</sub>Zr<sub>3</sub>. El cálculo de estas energías se ha hecho, concretamente, mediante las siguientes fórmulas:

$$E_b = E(Pt_9Zr_3) + E(O_2) + E(CO) - E(O_2 + CO/Pt_9Zr_3)$$

$$E_b(CO) = E(O_2/Pt_9Zr_3) + E(CO) - E(O_2 + CO/Pt_9Zr_3)$$

Los resultados obtenidos se muestran en la figura siguiente, donde se puede comprobar que la disposición más estable (isómero 2) no es la combinación exacta de los isómeros más estables anteriores (isómero 3). Sin embargo, la energía de enlace de estos dos isómeros sólo se diferencian en 0.2eV, lo que los hace casi igual de estables, y se puede estimar que la barrera que separa ambas disposiciones será pequeña.

Puede observarse también que la energía de enlace del CO es más pequeña que cuando no había oxígeno. Existe una diferencia de alrededor de 0.5 eV para el isómero 3). Aun así, una energía de enlace de 1.726 eV es más que suficiente para considerar que el CO se adsorbe muy fácilmente sobre el cluster

Para comenzar el estudio de la reacción de CO+O<sub>2</sub> se tomará el isómero 3) de la Figura 3.9 como disposición inicial, y se llegará a una situación parecida a la del isómero 2, pero con CO<sub>2</sub> en vez de CO.

La reacción de CO+O<sub>2</sub> se divide en varias partes, cada una de ellas con su barrera correspondiente:

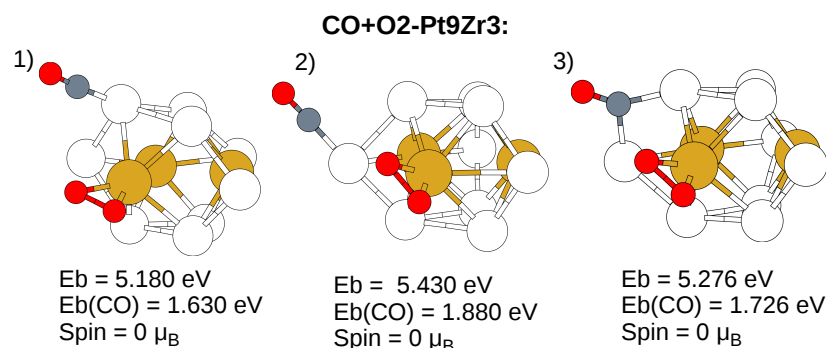


Figura 3.9: Adsorción simultánea de O<sub>2</sub> y CO en Pt<sub>9</sub>Zr<sub>3</sub>

- Adsorción de la molécula de O<sub>2</sub> “on top” sobre el circonio
- Adsorción de la molécula de CO, con el carbono enlazado a dos platinos
- Disociación de la molécula de O<sub>2</sub>, enlazando un oxígeno al carbono, y formando el CO<sub>2</sub>
- Separación del oxígeno y el platino del plano exterior

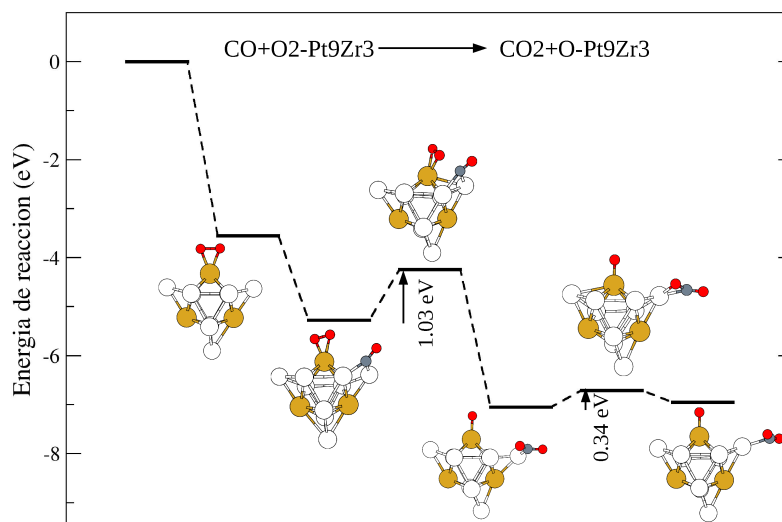
Estos pasos se encuentran representados en el esquema de la Figura 3.10. En este esquema también puede verse la altura de las barreras que debemos superar para desencadenar la reacción. Se ha tomado como origen de energías la energía del cluster Pt<sub>9</sub>Zr<sub>3</sub> limpio, y se han representado la energía de enlace  $E_b$ . Para la disociación del O<sub>2</sub> debe superarse una barrera de 1.03 eV, que es casi el doble de energía que cuando la molécula se disociaba sin presencia de CO, pero aun así sigue siendo una barrera no demasiado alta. Tras esta barrera el resto son barreras pequeñas, como la de separación del oxígeno y el platino, que tiene una altura de 0.34 eV.

Para conocer la energía necesaria para desorber el CO<sub>2</sub> del cluster, se calcula la energía de enlace del CO<sub>2</sub>, con una fórmula análoga a las que se han estado utilizando anteriormente.

$$E_b(\text{CO}_2) = E(\text{O}/\text{Pt}_9\text{Zr}_3) + E(\text{CO}_2) - E(\text{CO}_2 + \text{O}/\text{Pt}_9\text{Zr}_3)$$

que da cuenta de la diferencia energética entre el estado en el que el CO<sub>2</sub> se encuentra en fase gaseosa (primeros dos sumandos), y el estado en el que el CO<sub>2</sub> se encuentra aún adherido al cluster (último sumando) correspondiente a la última configuración representada en el esquema de la Figura 3.10.

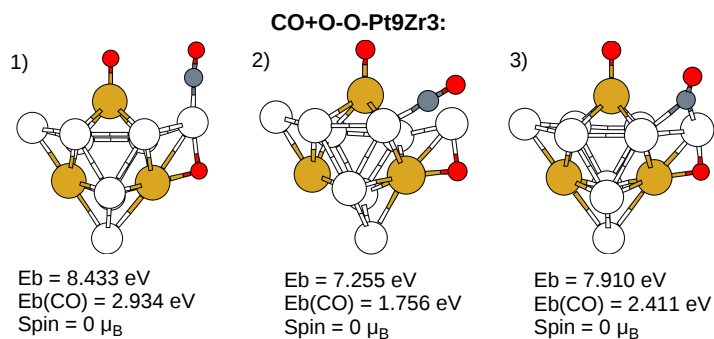
Con este cálculo se concluye que la energía necesaria para el CO<sub>2</sub> se desorba y pase a estado gaseoso es de solamente 0.17 eV. Puede ser que exista una barrera que haga que la energía real necesaria sea algo mayor, pero no mucho más. Por ello, la barrera de desorción del CO<sub>2</sub> puede considerarse muy pequeña.

Figura 3.10: Esquema de reacción  $\text{CO}+\text{O}_2$ 

### CO con O-O disociado

Seguidamente, consideraremos la formación del  $\text{CO}_2$  siguiendo un camino alternativo, con la molécula de  $\text{CO}$  absorbida tras la disociación previa del  $\text{O}_2$ . Ya se ha visto que la posición más estable corresponde al isómero 6) de la Figura 3.3, y que para llegar a ella se debe superar una barrera de 0.54 eV.

Partiendo de esto, se ha estudiado las distintas formas en la que puede adsorberse la molécula de  $\text{CO}$ . Los resultados se muestran en la figura siguiente.

Figura 3.11: Adsorción simultánea del  $\text{CO}$  y el O-O disociado en  $\text{Pt}_9\text{Zr}_3$

El isómero 1) resulta ser especialmente estable. Se caracteriza por el hecho de que la molécula de CO tiende a estar alineada paralelamente con el oxígeno “on top” al circonio. Si uno se mueve, el otro tiende a reorientarse para colocarse paralelo. La absorción de CO a un átomo de Pt “oxidado” resulta ser más de 1 eV más estable, comparada con la absorción de CO sobre un átomo de Pt análogo en el cluster limpio

En el isómero 3) hemos considerado la adsorción del CO sobre los dos átomos de platino, como en el apartado anterior, pero esta vez la diferencia de energías de enlace es algo mayor, por lo que escogeremos el isómero 1) para estudiar la reacción entre CO y un átomo de oxígeno proveniente de la disociación previa de la molécula de O<sub>2</sub>.

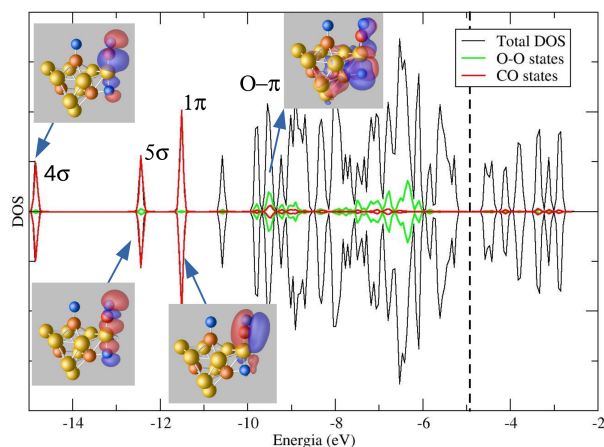


Figura 3.12: Densidad de estados electrónicos del sistema formado por CO absorbido sobre el isómero más estable de O-O/Pt<sub>9</sub>Zr<sub>3</sub>. Se marcan en rojo las proyecciones parciales sobre orbitales s-p del CO, y en verde las proyecciones sobre orbitales p del O<sub>2</sub> disociado. Los insets muestran vistas tridimensionales de los orbitales 4σ, 5σ y 1π del CO marcados en la densidad de estados. Asimismo, se muestra el estado “O-π” y su apreciable hibridación con el orbital 5σ del CO.

Regresando al caso del sistema CO+O-O/Pt<sub>9</sub>Zr<sub>3</sub> (isómero 1), un aspecto interesante es la alta energía de absorción del CO (2.9 eV) comparada con el caso del CO sobre el cluster limpio. Para analizar este enlace en detalle hemos estudiado nuevamente los estados electrónicos. De esta forma conoceremos las energías de los distintos orbitales, y cómo se hibridan entre sí.

Los resultados en la figura 3.12 muestran de nuevo una estabilización del orbital 5σ del CO, al igual que ocurriría cuando se absorbía únicamente CO sobre el cluster. Los insets muestran una apreciable interacción entre el orbital 5σ del CO y el orbital p del oxígeno opuesto al átomo de Pt. La alta energía de absorción del CO puede explicarse entonces como debida a esta interacción que aparece cuando el CO se absorbe sobre un Pt parcialmente oxidado.

Para estudiar la reacción del CO con el oxígeno disociado, se ha calculado la

altura de las distintas barreras que debemos superar para la unión y posterior desorción del  $\text{CO}_2$ . Los pasos seguidos son los siguientes:

- Se parte de la disposición con el  $\text{O}_2$  ya disociado, que se toma como origen de energía
- Se adsorbe sobre ella la molécula de  $\text{CO}$ . Esta adsorción es favorable energéticamente.
- A continuación se estudia la barrera de unión entre el oxígeno que está sobre el circonio y el carbono, resultando tener una altura de 0.47 eV. Esto es, una barrera pequeña.
- Después se calcula la barrera para separar el oxígeno del circonio. Nos resulta una barrera muy alta, de 1.77 eV. Algo que podíamos esperarnos, dada la gran estabilidad del enlace O-Zr. Además puede verse como el otro oxígeno, se mueve espontáneamente para colocarse “on top” al circonio, lo que también aumenta la barrera.
- Finalmente consideraremos que la barrera de desorción es pequeña

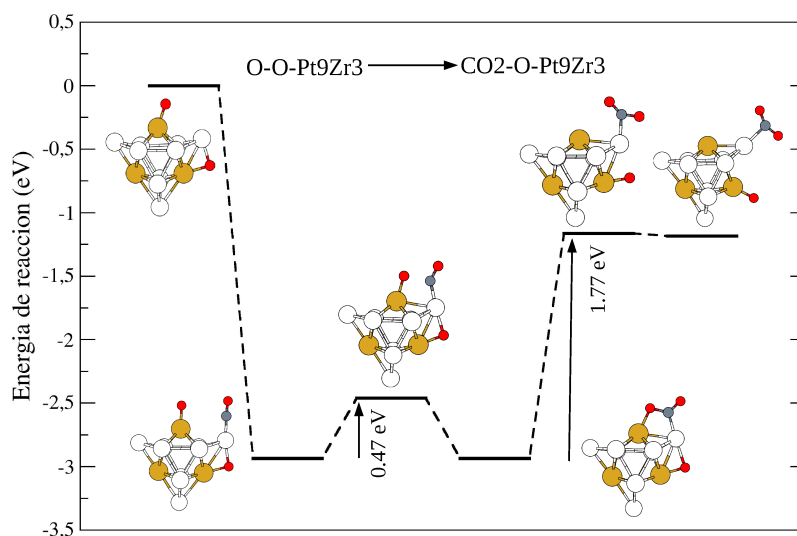


Figura 3.13: Esquema de reacción del  $\text{CO}$  con el  $\text{O-O}$  disociado

Con este estudio llegamos a la conclusión de que este camino de reacción es bastante favorable, hasta llegar al punto donde se separan el oxígeno y el circonio. Como se ha dicho en apartados anteriores, la gran estabilidad del enlace O-Zr puede ser ventajosa a la hora de la adsorción de la molécula sobre el cluster, pero desfavorable a la hora de la desorción. Una barrera de 1.77 eV es demasiado alta como para ser superada de forma espontánea por agitación térmica a temperaturas moderadas.

### 3.5. Adsorción de nO sobre $\text{Pt}_9\text{Zr}_3$

Tras el estudio en detalle de lo que sucede con una sola molécula de  $\text{O}_2$  y de CO, se ha estudiado una situación más realista, con varios átomos de oxígeno adsorbidos sobre el cluster. En la Figura 3.14 se muestra al cluster de platino y circonio con una variable cantidad de átomos de oxígeno adsorbidos sobre el mismo.

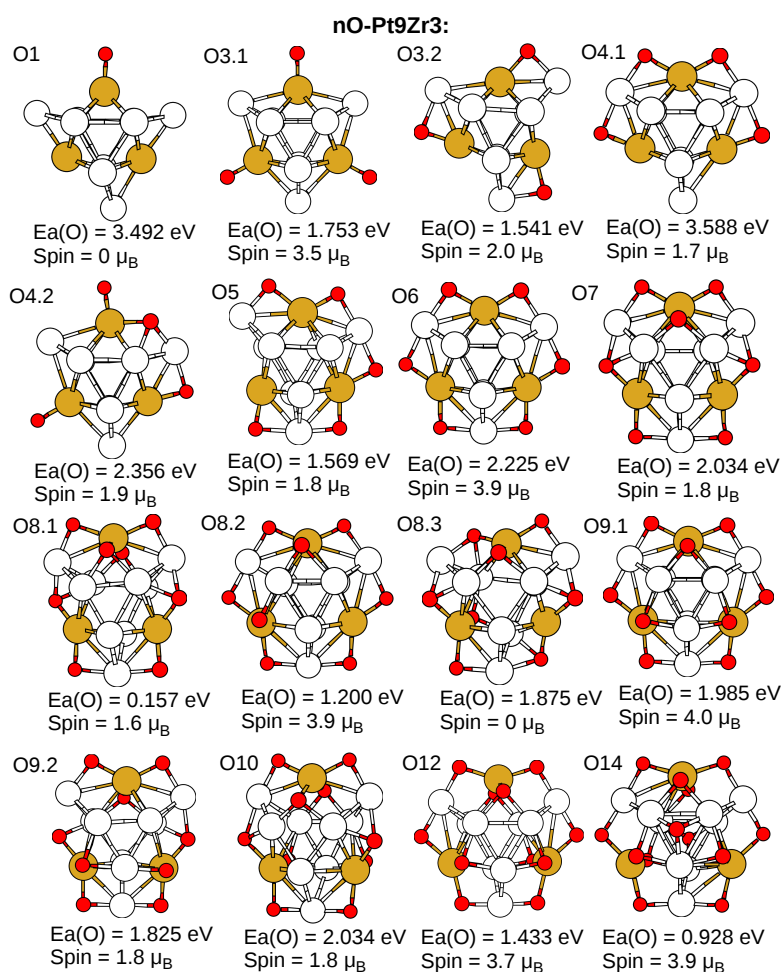


Figura 3.14: Cluster  $\text{Pt}_9\text{Zr}_3$  con distinto número de oxígenos adsorbidos (cluster oxidado)

En este caso, la energía de enlace tal y como se ha definido hasta ahora no tiene demasiado interés, ya que estaríamos midiendo la energía de enlace “promedio” de los átomos de oxígeno. En su lugar calculamos la energía de enlace de cada nuevo átomo de oxígeno que se adsorbe. Esta “Energía de adsorción” se calcula

de la forma:

$$E_a(O) = E((n-1)O/Pt_9Zr_3) + \frac{1}{2}E(O_2) - E(nO/Pt_9Zr_3)$$

De esta manera, se calcula la diferencia de energía entre la situación en la que el cluster con (n-1) oxígenos y un oxígeno están infinitamente separados, y la situación en la que el cluster tiene n oxígenos adsorbidos. Obteniéndose como resultado la energía de enlace del último oxígeno.

En la Figura 3.14 se representan las distintas posibilidades de adsorción de Oxígeno que se han calculado. Con O3 se han construido dos isómeros, resultando más estable la situación con los oxígenos “on-top” al circonio, tal y como pasaba con una sola molécula de O<sub>2</sub>. En cambio, en la situación con O4 resulta ser más estable la situación en la que los oxígenos están enlazados con el circonio y un platino del plano central en vez de estar sólo enlazados al circonio.

La situación O6 resulta ser especialmente estable, y se han construido el resto de estructuras a partir de esta, colocando oxígenos en los planos exteriores. Con esta regla, se llega a tres posibles situaciones para O8. La O8.1 nos muestra que no es muy favorable que dos oxígenos se coloquen simétricos respecto al plano central. Es más probable que se coloquen o bien los dos en el mismo lado, como ocurre en O8.2, o bien que se coloquen en lados distintos, pero no uno enfrente del otro, como en el isómero O8.3. Obtenemos que la más estable es la descrita para O8.3.

En cambio, para O9 el resultado es el contrario, es más estable tener los tres oxígenos en el mismo lado, ya que los enlaces adquieren un gran simetría y estabilidad. Al añadir otros tres oxígenos en el lado opuesto, se obtiene la configuración del O12, que sigue siendo muy estable, adsorbiendo el doceavo oxígeno con una energía de 1.4 eV aproximadamente, un valor bastante elevado.

Para O14 el valor de la energía de adsorción disminuye por debajo del electron-voltio, los oxígenos empiezan a dejar de adsorberse tan fácilmente.

En la Figura 3.15, la gráfica superior muestra cómo la energía de enlace total va aumentando monótonamente. La oxidación es favorable, al menos, hasta 14 oxígenos adsorbidos. Esta energía de enlace total se calcula mediante la siguiente fórmula, de forma que se suman las energías de enlace de todos los oxígenos adsorbidos:

$$E_b(nO) = E(Pt_9Zr_3) + \frac{n}{2}E(O_2) - E(nO/Pt_9Zr_3)$$

En la gráfica inferior la figura 3.15 se muestra en cambio, como la energía con la que se enlazan los átomos de oxígeno varía bruscamente dependiendo del número de oxidación.

Por ejemplo, se puede decir que un solo oxígeno se adsorbe muy fuertemente, con energía de enlace de casi 3.5 eV. Esta energía disminuye hasta llegar a absorber 3 oxígenos. El cuarto oxígeno se adsorbe con mucha fuerza, también con energías de 3.5 eV, y cambia la configuración del cluster. Los oxígenos pasan de colocarse “on top” a los circonios, a colocarse en “bridge” con el Zr y un Pt.

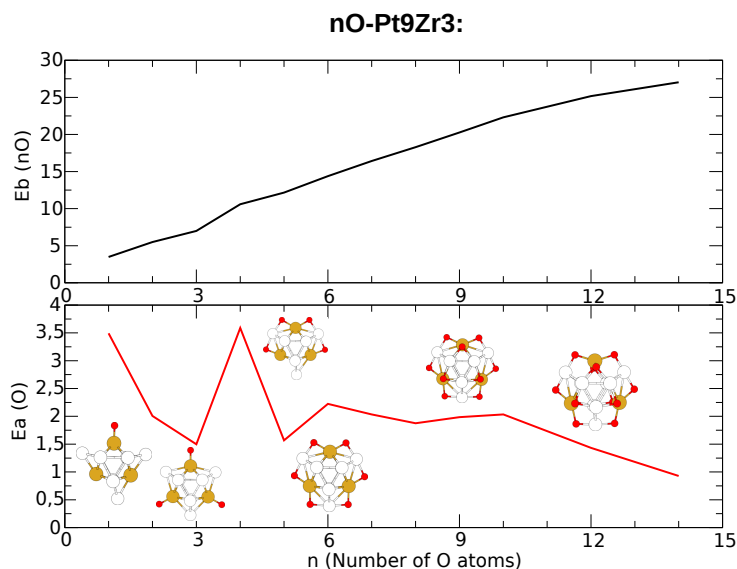


Figura 3.15: Variación de la Energía de absorción del oxígeno. En la gráfica superior se muestra la energía de enlace total de los átomos de O, que es creciente al menos hasta 14 oxígenos, lo que indica que la oxidación del cluster es un proceso favorable. En la gráfica inferior se muestra la energía con la que se absorbe el último átomo de O.

Cuando se adsorbe el sexto oxígeno se forma un isómero especialmente estable y simétrico. Con todos los oxígenos en el “plano central” enlazados a un Zr y un Pt.

Sobre este isómero pueden adsorberse otros oxígenos enlazándose con el circonio y los Pt de los planos exteriores, para formar clusters con hasta doce oxígenos. A partir del O9, la energía de absorción empieza a decrecer, aunque incluso para el O12 se obtiene una energía de absorción aceptable.

Se concluye, a la vista de estos resultados, que en presencia de una atmósfera de oxígeno, es de esperar la oxidación casi completa del cluster hasta la situación con 12 oxígenos; a partir de este punto, los siguientes átomos de oxígeno se absorben mucho más débilmente.

## Cargas de Bader

Richard Bader desarrolló un método bastante intuitivo para conseguir definir los límites de un átomo dentro de una molécula, basándose en la densidad de carga electrónica. Normalmente en los sistemas moleculares, la densidad de carga alcanza un mínimo entre los átomos, y son estos puntos los que se consideran el lugar más natural para establecer la separación.



Además de ser una regla intuitiva para distinguir átomos individuales dentro de moléculas, esta definición de Bader también ha resultado ser muy útil a la hora de analizar la carga de un átomo. La carga encerrada dentro del volumen de Bader es una buena aproximación de la carga electrónica total real del átomo.

Gracias a GPAW podemos obtener las funciones de onda de todos los electrones de valencia del sistema, y con ello podemos realizar el análisis de las cargas de Bader sobre cada átomo individual, con el fin de observar las redistribuciones de carga que se tienen al ir oxidando el cluster de  $\text{Pt}_9\text{Zr}_3$ .

Se ha utilizado estos resultados para hacer un análisis de las cargas de Bader, y con ello estudiar cómo se distribuyen las cargas en los distintos átomos. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3.16. Pueden explicarse de la siguiente forma:

- En el cluster “limpio”, sin oxígeno absorbido, cada Zr tiene una carga neta de  $+1.70 e^-$ . Esta carga se reparte equitativamente entre todos los Pt. Es interesante que, aunque hay dos tipos de Pt “diferentes” (los del plano exterior y los del plano central) la transferencia de carga a ambos tipos es la misma. No se aprecia que se done mas carga a unos que a otros
- En el O1/ $\text{Pt}_9\text{Zr}_3$  la carga se redistribuye con respecto al cluster limpio. el oxigeno extrae  $0.3 e^-$  del Zr donde se absorbe, y  $0.1 e^-$  de los otros dos Zr. Es interesante que el resto (los  $0.5 e^-$  que faltan) se transfieren de los Pt globalmente, a razón de unos  $0.05 e^-$  por Pt. Aunque también puede verse desde otro punto de vista: los Zr, que son quienes realmente dan su carga, dan al O parte de la carga que antes daba a los Pt ( $0.05 e^-/\text{Pt}$ ), que sin embargo siguen negativamente cargados.
- En el O3/ $\text{Pt}_9\text{Zr}_3$ , al igual que en el caso O1, los Zr donde hay un O absorbido (ahora, todos ellos) incrementan su carga de  $+1.70 e^-$  a  $+2.00 e^-$ . Dado que ahora hay mas carga que transferir a los oxígenos, los Pt reciben menos carga de los Zr (solo  $0.35 e^-/\text{Pt}$ ). Es interesante que sigue sin haber grandes diferencias entre los Pt del plano central y los de los planos exteriores
- En el O4/ $\text{Pt}_9\text{Zr}_3$  el Zr donde hay dos oxígenos se “oxida” más, y transfiere ahora  $2.20 e^-$  (mientras que los otros dos transfieren  $2.0 e^-$ ). En cuanto los átomos de oxigeno “tocan” a los Pt, su carga cambia radicalmente, y el átomo de oxígeno quita carga al Pt, que queda en estado catiónico ( $+0.3 e^-$ ). Los otros Pt siguen con carga negativa ( $-0.35$  y  $-0.4 e^-$ )
- En el O6/ $\text{Pt}_9\text{Zr}_3$  todos los Pt del plano central se oxidan, y los oxígenos toman carga de ellos. Aunque la estequimetría neta es  $3^*(\text{ZrO}_2) + \text{Pt}_9$ , no tenemos una mezcla de óxido de circonio + platino metálico, sino circonios sin oxidar del todo, y algunos Pt parcialmente oxidados
- Finalmente en el O9 y O12 los Zr han transferido toda su carga de valencia disponible, y los O extras no sacan ya más carga de los Zr. Lo van haciendo de los Pt superiores e inferiores. En ambos casos, los Pt “oxidados” de los planos exteriores tienen algo menos de carga positiva (entre  $+0.35$  y  $+0.4 e^-$ ) que los Pt del plano central, con  $+0.5 e^-$ . Los átomos del plano central

están algo más oxidados. El hecho de que los del plano exterior estén menos oxidados está relacionado con la elección del camino de reacción del CO, que se expone en el siguiente apartado. Se escogerá el camino donde el CO reacciona con un oxígeno del plano exterior.

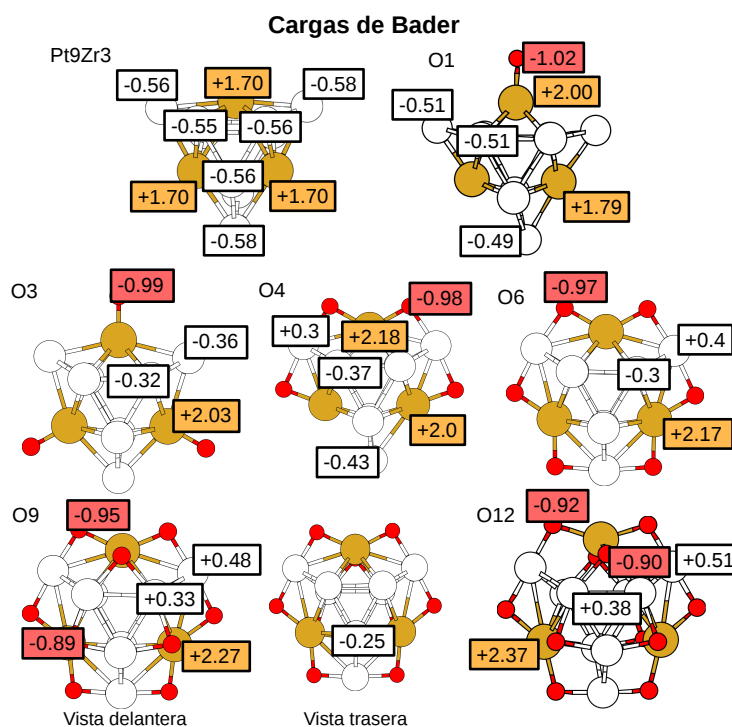


Figura 3.16: Análisis de las Cargas de Bader  $Pt_9Zr_3$  oxidado varias veces. Los datos con fondo de color rojo se refieren al oxígeno, los de color naranja al circonio, y los de color blanco al platino

## Densidades de estados y estructuras de orbitales

Comencemos exponiendo los resultados para el cluster  $Pt_9Zr_3$  limpio, sin ninguna molécula adherida a él, mostrados en la Figura 3.17. Se representa con una línea punteada la energía de Fermi, a partir de la cual los estados están desocupados. Llama la atención que prácticamente todos los orbitales “d” del Zr del circonio están desocupados. Esto explica lo que se ha estado viendo en anteriores resultados, que el Zr cede todos sus d-electrones a los átomos de Pt adyacentes. Este, como se ha dicho previamente, es característico de las aleaciones Engel-Brewer, y le da una gran estabilidad al cluster y unas propiedades químicas interesantes.

Puede observarse que la densidad de estados con spin-up no es igual a la densidad de estados con spin-down. Esta desigualdad le confiere al cluster momento

magnético no nulo.

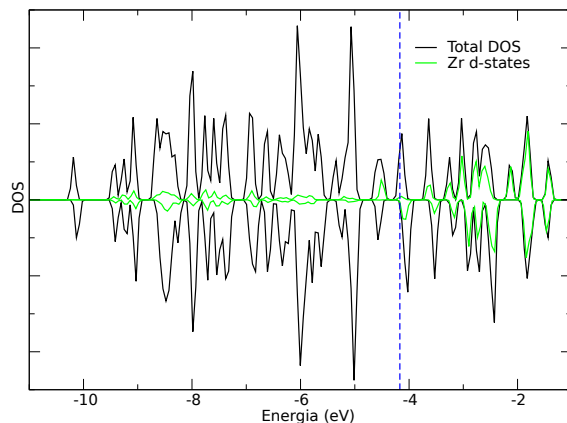


Figura 3.17: Densidad de estados electrónicos del agregado  $\text{Pt}_9\text{Zr}_3$  limpio. En verde se marcan las proyecciones parciales sobre orbitales s-d del Zr. Puede verse que casi todos los orbitales d del Zr se encuentran desocupados, ya que forma un enlace iónico con los átomos de Pt, cediendo los electrones de este orbital.

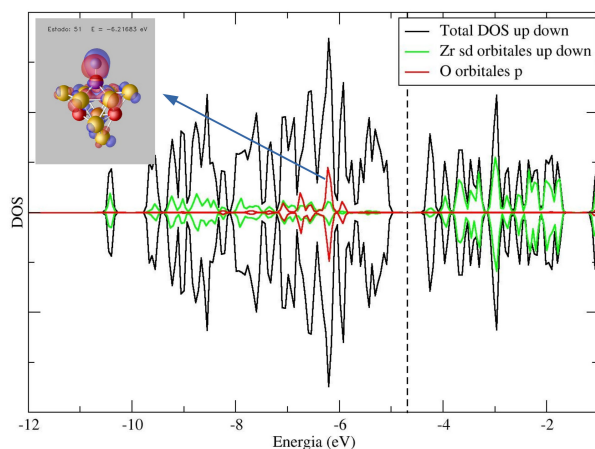


Figura 3.18: Densidad de estados del sistema formado por un átomo de O absorbido sobre el clúster. En rojo se marcan las proyecciones sobre los orbitales p del O, y en verde las del Zr sobre los orbitales s-d. El inset muestra la hibridación spd enlazante entre los orbitales del O y del Zr.

Cuando se adsorbe un átomo de O sobre el cluster (ver Figura 3.18) aparecen niveles mixtos O-Zr en medio de la “pseudo-banda d” del Pt. En la figura 3D incrustada puede verse claramente la hibridación de los orbitales p del oxígeno con los orbitales d del circonio, correspondiente al estado con energía -6.2eV. También existe cierta hibridación con los electrones “d” del Pt. Es apreciable

también el “gap” que aparece de casi 1eV entre los niveles ocupados y desocupados. Esto le confiere una estructura denominada de “capa cerrada”, que le confiere gran estabilidad, y la desaparición del momento magnético del sistema. Como puede observarse, a diferencia del cluster limpio que no era de capa cerrada, ahora la densidad de estados con spin-up es perfectamente simétrica a la densidad de estados con spin-down, por lo que los electrones ocuparán estos estados con la misma probabilidad, cancelando sus momentos magnéticos.

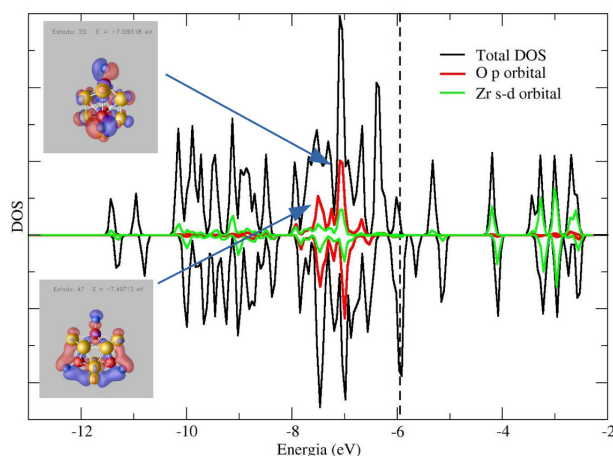


Figura 3.19: Densidad de estados del sistema con 3 átomos de O absorbidos sobre el cluster. En este caso, además de ver la hibridación spd entre orbitales del Zr y del O, podemos ver también los enlaces  $\pi$  que forman los O con los átomos de Pt del plano central.

Este fenómeno se sigue dando hasta que el cluster adsorbe 3 átomos de O. Como puede verse en la Figura 3.19, su gráfica de densidad de estados es similar a la de O1. Los estados “p” del O siguen concentrados alrededor de 1 ó 2 eV por debajo del nivel de Fermi, aunque ya no aparece el gap entre estados ocupados y desocupados. En las figuras incrustadas se puede ver la hibridación entre los orbitales p de los átomos de O con los orbitales d de los átomos de Pt del plano central (figura de abajo), y con los orbitales d de los átomos de Zr (figura de arriba). Nótese también que vuelve a no haber simetría entre la densidad de estados up y la densidad de estados down, lo que significa que esta configuración tiene momento magnético, a diferencia del caso anterior.

En el momento en que se adsorbe el cuarto átomo de oxígeno, la situación cambia bruscamente. Los oxígenos pasan de estar enlazados únicamente con los átomos de circonio, a estarlo también con los de platino. Los estados del oxígeno se extienden a lo largo de toda la banda “d” del Pt, como puede verse en la Figura 3.20. En las representaciones 3D incrustadas, pueden apreciarse los enlaces tipo sigma  $\sigma$  (arriba) y tipo pi  $\pi$  (abajo) entre los átomos de O y Pt.

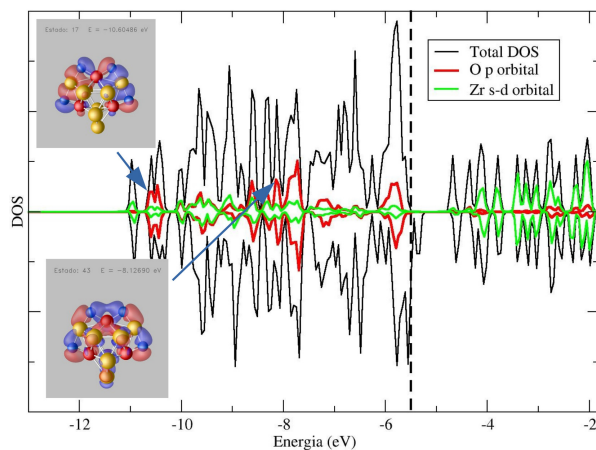


Figura 3.20: Densidad de estados del caso donde 4 átomos de O se absorben sobre el cluster. Los estados correspondientes al orbital p del oxígeno (rojo) se extienden ahora por toda la banda d del Pt. En los insets puede verse la hibridación enlazante entre los orbitales de todos los elementos que se encuentran en el plano central.

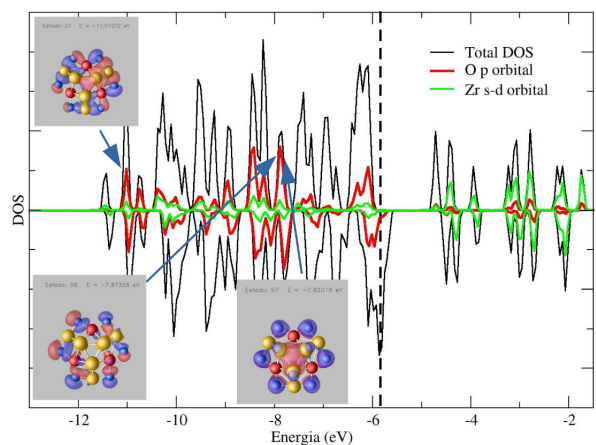


Figura 3.21: Densidad de estados electrónicos de la situación con 6 átomos de O adsorbidos sobre el clúster. En las representaciones 3D puede observarse que se obtienen las mismas hibridaciones enlazantes entre Pt-O-Zr del plano central, y además una tercera imagen de los orbitales  $\pi$  antienlazantes de los O

Cuando se tienen 6 y 12 oxígenos adsorbidos, se obtiene que continúa la extensión de los estados “p” del oxígeno por la banda “d” del Pt y del Zr. Para O12, ya todos los estados están hibridados con el oxígeno. Observando las densidades de estados del O6 (fig. 3.21) y del O12 (fig. 3.22) puede deducirse cuáles son los

estados correspondientes a los oxígenos del plano exterior. La gráfica de el O12 contiene la densidad de estados del O6, debido a los oxígenos del plano central, más otros estados que no aparecen en O6, correspondientes a los oxígenos del plano exterior. Para O12 resulta interesante darse cuenta de la escasa cantidad de estados desocupados entre  $-6\text{eV}$  y  $-2\text{eV}$ .

En cuanto al momento magnético, en muchos de los casos, el proceso de oxidación aumenta el spin del cluster. Desde  $1.5\mu_B$  para el cluster limpio hasta llegar a aproximadamente  $4\mu_B$  para algunos clusters oxidados.

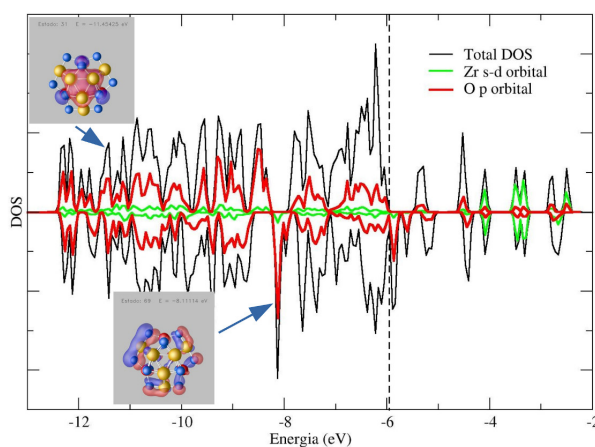


Figura 3.22: Densidad de estados electrónicos del sistema con 12 átomos de O adsorbidos sobre el cluster. La proyección sobre el orbital p del oxígeno, marcada en rojo, ya se extiende a lo largo de toda la banda d del Pt. En las representaciones 3D pueden observarse la hibridación entre los átomos de O y de Pt del plano exterior (arriba) y del plano central (abajo).

### 3.6. Adsorción de CO sobre O12-Pt9Zr<sub>3</sub>

Dado que es de esperar que en presencia de O<sub>2</sub> el cluster se oxide fuertemente, se ha estudiado la absorción de CO y formación de CO<sub>2</sub> sobre el cluster O12/Pt<sub>9</sub>Zr<sub>3</sub>.

En primer lugar se han calculado las energías de los isómeros mostrados en la Figura 3.23. Los isómeros 1 y 2 son las dos formas no equivalentes de los que se puede adsorber la molécula de CO al cluster oxidado. Partiendo de cada una de esas dos situaciones, hemos calculado la estructura relajada del CO tras reaccionar con un oxígeno, tanto del plano central (isomero 3) como del plano exterior (isomero 4).

Hemos hecho algunos cálculos preliminares de la barrera de reacción entre el isómero 1) y el isómero 3), y el hecho de que se llegue a una configuración con CO<sub>2</sub> muy estable implica que luego costará bastante desorber la molécula de

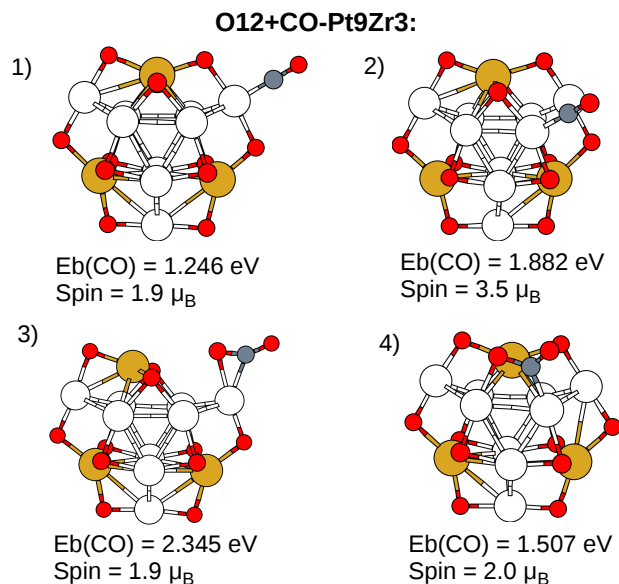


Figura 3.23: Isómeros O12+CO

$\text{CO}_2$ . Todo esto nos ha hecho centrarnos en el otro camino de reacción, en el que el CO reacciona con un O del plano exterior. Esta barrera está representada en la Figura 3.24, y sigue los siguientes procesos:

- Adsorción de la molécula de CO, en uno de los platinos del plano exterior.
- Se produce la reacción  $\text{CO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2$ , para ello se debe superar una barrera de 0.86 eV
- La molécula de  $\text{CO}_2$  se separa del circonio, superando una pequeña barrera de 0.34 eV.
- Se separa el oxígeno del platino, teniendo que superar una barrera de 0.33 eV. Una vez superada, la molécula de  $\text{CO}_2$  tiende a desprenderse sola del cluster.

Se obtiene que la barrera más grande es en la que se une un oxígeno del plano exterior con el carbono de la molécula de CO, que tiene una altura de 0.86 eV. Una vez producida esta reacción el  $\text{CO}_2$  debe superar otras dos pequeñas barreras de 0.3 eV para poder desorberse. Tras la última barrera, el  $\text{CO}_2$  se desprende de forma espontánea.

En conclusión, la reacción se produce más fácilmente si el cluster se encuentra oxidado que si no lo está. Esto se debe a que cuando el circonio está enlazado a varios oxígenos, estos enlaces son menos fuertes. Lo suficiente como para que el oxígeno se adsorba con facilidad, pero no llega a darse el caso de la Figura 3.13

donde se producían barreras demasiado elevadas debido a la gran estabilidad del enlace O-Zr.

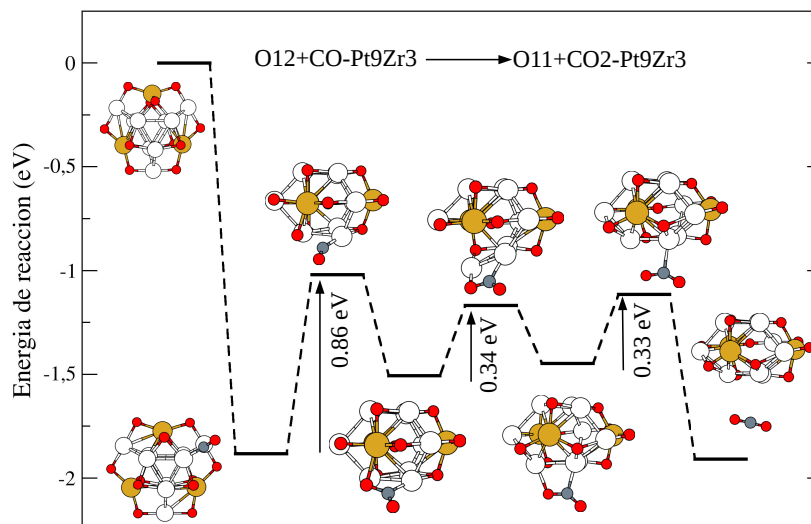


Figura 3.24: Esquema de reacción  $O_{12} + CO + Pt_9Zr_3$

### 3.7. Adsorción de $nH_2O$ sobre $Pt_9Zr_3$

La absorción del agua y su reacción con CO es una reacción de gran interés tecnológico. Por este motivo hemos hecho un pequeño estudio de la absorción y disociación de moléculas de agua en el agregado  $Pt_9Zr_3$ .

Para ello, como en el apartado anterior de adsorción de nO, se han añadido poco a poco moléculas de  $H_2O$  al cluster, y se ha calculado la energía de adsorción de cada molécula de agua con la fórmula:

$$E_a(H_2O) = E((n-1)H_2O/Pt_9Zr_3) + E(H_2O) - E(nH_2O/Pt_9Zr_3)$$

Para moléculas de agua sin disociar, se obtienen finalmente los resultados mostrados en la Figura 3.25. En la que puede observarse que el agua se adsorbe con facilidad. Incluso con 6 moléculas de agua, la energía de adsorción es de alrededor del medio electrón voltio. Un valor suficiente como para atraer a la molécula, aunque no muy fuertemente.

Puede observarse que cuando tenemos cuatro o más moléculas de agua, éstas empiezan a colocarse de manera similar a como se colocaban los átomos de Oxígeno cuando el cluster se oxidaba. Tienden a colocarse en “bridge” enlazándose a con el Zr y un Pt del plano central través del oxígeno. Aunque como puede deducirse



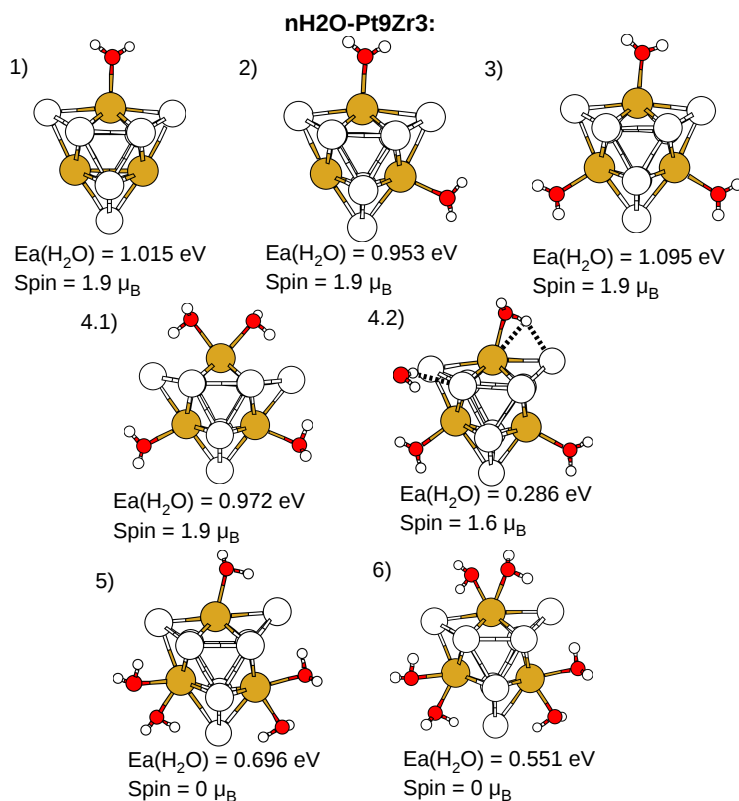


Figura 3.25: Adsorción de moléculas de agua sobre el cluster Pt<sub>9</sub>Zr<sub>3</sub>

de las bajas energías de absorción, estos enlaces son mucho menos estables que cuando oxidábamos el cluster únicamente con átomos de O.

El isómero 4.2) es especialmente interesante para ver que la molécula de agua apenas tiende a absorberse sobre los átomos de Pt. Si lo hace, la mejor forma sería a través de los átomos de H, ya que el enlace H-Pt resulta ser bastante fuerte, como veremos a continuación.

En general vemos que a partir de la cuarta molécula de agua, la energía de absorción baja notablemente. Puede concluirse que este cluster tiene una gran tendencia a oxidarse, como vimos en anteriores apartados, pero no tiene tanta tendencia a hidratarse muchas veces.

Una vez se absorbe la molécula de agua, ésta tendrá gran tendencia a disociarse en una molécula hidroxilo (OH) y un átomo de hidrógeno, como veremos en la barrera de disociación. Por ello, hemos estudiado también las distintas configuraciones con agua disociada en (H+OH)

Para moléculas de agua disociadas, se obtienen los datos mostrados en la Figura 3.26. Primeramente se han calculado distintos isómeros con una sola molécula

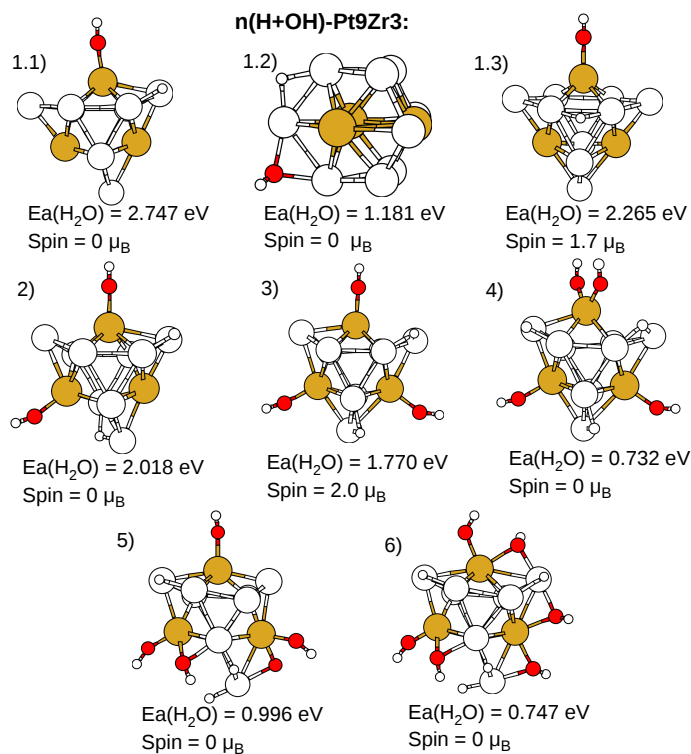


Figura 3.26: Adsorción de moléculas de agua disociadas en H+OH sobre el cluster Pt<sub>9</sub>Zr<sub>3</sub>

de agua disociada, con el fin de descubrir cuál es la posición más estable. En el isómero 1.1) el grupo hidroxilo se enlaza “on top” con el Zr, y el átomo de hidrógeno forma un enlace “bridge” entre con un Pt del plano exterior, y el Pt vecino del plano central, resultando ser la configuración más estable.

El isómero 1.2) se ha calculado para ver cómo interactúa el OH con los átomos de Pt en lugar de los átomos de Zr. La energía de enlace resulta tener un valor aceptable, el grupo hidroxilo podría absorberse sobre los átomos de Pt, aunque este enlace resulta ser mucho menos fuerte que si se absorbe sobre el Zr.

El isómero 1.3) es similar al 1.1), con el grupo hidroxilo sobre el Zr, pero esta vez con el átomo de H enlazado a dos átomos de Pt del plano exterior. Se obtiene que esta situación es muy estable, aunque algo menos que la 1.1). De lo cual deducimos, que los átomos de hidrógeno tienen preferencia por enlazarse con un átomo de Pt del plano central.

Con estos argumentos hemos ido añadiendo átomos de hidrógeno y moléculas OH. La adición de estas moléculas de agua disociada resultan ser favorables hasta la cuarta molécula. Puede observarse que la energía de absorción del isómero 4) de la figura 3.26 es menor que la de su análogo sin disociar, el isómero 4.1) de la figura 3.25. Esto implica que la disociación no es un proceso

favorable termodinámicamente a partir de la cuarta molécula de agua.

Puede deducirse de este hecho, que el Zr admite el enlace con un solo hidroxilo, cuando se unen a él más de un OH, la configuración se torna mucho más inestable, hasta el punto de no ser favorable energéticamente.

Por último, nótese que en los isómeros 5) y 6), los grupos hidroxilo tienden a formar de nuevo enlaces tipo “bridge” entre Zr-O-Pt al igual que cuando el cluster se oxidaba en el apartado anterior.

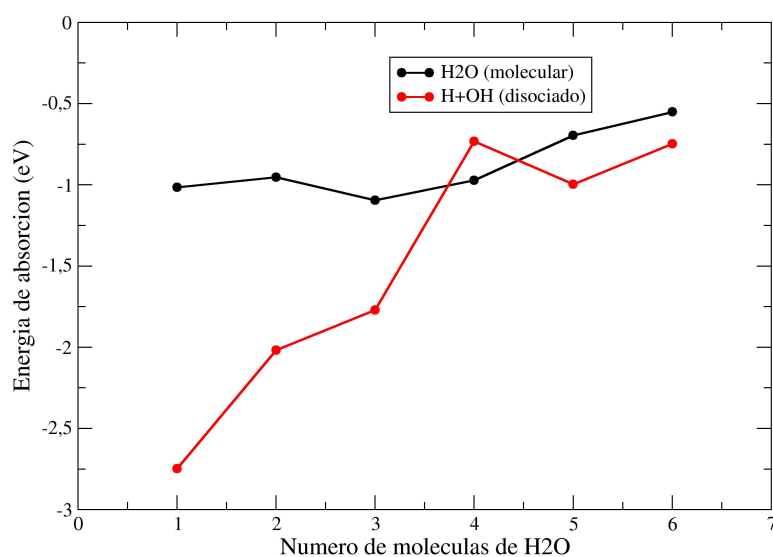


Figura 3.27: Representación de la energía con la que se absorbe la última molécula de H<sub>2</sub>O, disociada y sin disociar, sobre el cluster de Pt<sub>9</sub>Zr<sub>3</sub> en función del número de moléculas absorbidas.

En conclusión, los resultados nos indican que existe una gran tendencia de a disociar la primera molécula de agua, pero en cuanto se absorben varias, la tendencia a la disociación baja drásticamente.

### Barrera de disociación

Se ha calculado la barrera de disociación de la molécula de H<sub>2</sub>O en H+OH, cuando solamente hay una molécula absorbida sobre el cluster. Se ha tomado como estado inicial el 1H<sub>2</sub>O de la Figura 3.25 y como estado final el isómero 1.1) de la Figura 3.26 por ser el más estable.

Los datos en función de la distancia O-H se representan en la gráfica siguiente. El resultado que se obtiene es que esta barrera es prácticamente inexistente. El proceso de disociación se produce de manera prácticamente espontánea una vez

que la molécula de agua se adhiere al circonio. Lo que supone una ventaja a la hora de catalizar la obtención de  $H_2$  y  $O_2$  a partir de agua.

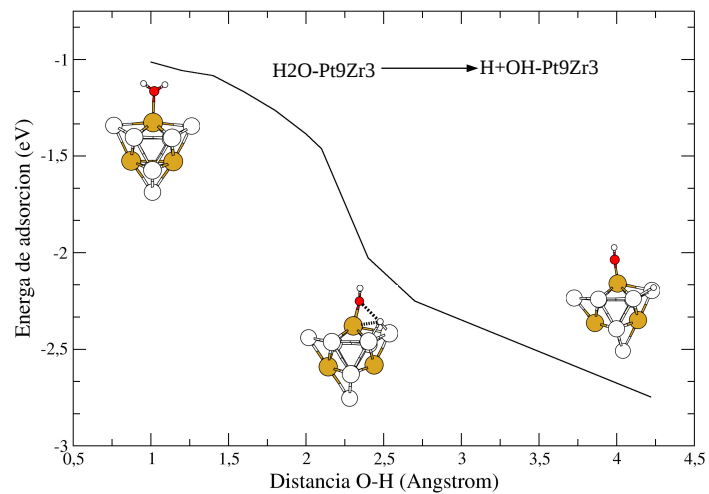


Figura 3.28: Barrera de disociación del agua sobre el cluster de platino-circonio

## Capítulo 4

# Conclusiones

El uso como catalizador del agregado  $\text{Pt}_9\text{Zr}_3$  trata de combinar el buen comportamiento del Pt a la hora de catalizar la reacción de oxidación del monóxido de carbono, visto en otros agregados de Pt, con la gran tendencia del Zr a oxidarse. Si embargo, esta interacción tan fuerte entre Zr y O provoca que la desorción del oxígeno sea demasiado costosa en algunos casos.

Los resultados mostrados en la figura 3.10 indican que la reacción entre CO y  $\text{O}_2$  puede producirse razonablemente bien a temperaturas moderadas. Sin embargo, el estudio de la disociación de la molécula de  $\text{O}_2$  indica que la molécula tenderá a disociarse rápidamente al absorberse sobre el cluster.

Los resultados expuestos en la figura 3.13 muestran que no se produce la reacción entre CO y el oxígeno disociado. La barrera de reacción resulta ser demasiado alta (1.77eV), y no logrará superarse hasta llegar a muy altas temperaturas. Esto es debido a fuerte enlace que se genera entre el O y el Zr, lo que provoca que cueste bastante energía desorber la molécula de  $\text{CO}_2$

Esto no necesariamente indica que el agregado de  $\text{Pt}_9\text{Zr}_3$  no cataliza bien la reacción de oxidación del CO. A medida que el cluster se oxida, la energía con la que se enlazan los átomos de oxígeno tiende a disminuir. Cuando el cluster tiene un “coverage” de 12 átomos de O, encontramos un camino de reacción con unas barreras que pueden considerarse bajas. La mayor de ellas tiene una altura de 0.86 eV, que es aproximadamente la mitad que en el caso con el cluster sin oxidar.

En una atmósfera con oxígeno y a temperatura moderada (alrededor de 300K), el agregado de  $\text{Pt}_9\text{Zr}_3$  absorberá las moléculas de  $\text{O}_2$ , que se disociarán fácilmente, por lo que es apropiado pensar en que la reacción se produce por este último camino. Sobre el cluster oxidado se absorben las moléculas de CO, que reaccionarán con relativa facilidad con los átomos de O del plano exterior, y el  $\text{CO}_2$  se desorberá de forma espontánea.

Por otro lado, el estudio del agregado de  $\text{Pt}_9\text{Zr}_3$  como posible catalizador de otras reacciones interesantes como la Water-Gas-Shift, nos lleva a preguntarnos

por la capacidad del cluster para absorber y disociar las moléculas de agua.

Los resultados obtenidos, mostrados en la figura 3.27 indican que este cluster puede absorber y disociar hasta 3 moléculas de  $H_2O$ . Además, las energías de enlace no son tan altas como en el caso del  $O_2$ , lo que puede suponer una ventaja a la hora de desorber los productos.

Llama la atención que barrera de disociación, expuesta en la figura 3.28, no presente un estado de transición. La altura de la barrera es prácticamente nula, lo que indica que la molécula de agua tiende a disociarse de forma prácticamente espontánea cuando se adsorbe sobre el cluster.

A la vista de todos los resultados expuestos en este trabajo, puede afirmarse que este tipo de nanoestructuras formadas por Pt dopadas con metales de transición presentan características nuevas e interesantes respecto a los agregados de Pt puro. Aunque excede los límites de este trabajo, podría seguirse investigando la catálisis de otras reacciones, así como el dopado con otros metales de transición.

Por último, desde el punto de vista académico, este trabajo permite conocer de cerca una línea de investigación actual, y estudiar un problema realista. Con él se consigue entender la utilidad tanto de la mecánica cuántica como de los métodos computacionales para abarcar problemas que de otra forma serían imposibles de estudiar.

# Bibliografía

- [1] L. Liu, A. Corma. *Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles*. Chem. Rev. vol 118, 4981-5079 (2018)
- [2] 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
- [3] X. Gómez, H. Valderrama. *Entorno de Monitorización y Control de una Pila de Combustible*. Univ. Rovira i Vigili, ETS Enginyeria (2005)
- [4] W. Hume-Rothery. *The Engel-Brewer Theories of Metals and Alloys*. Elsevier BV, 1968, 0079-6425
- [5] H. Li, C. Ramseshah et al.. *CO<sub>2</sub> activation on ultrathin ZrO<sub>2</sub> film by H<sub>2</sub>O co-adsorption: In situ NAP-XPS and IRAS studies*. Surface Science 679 (2019) 139-146
- [6] E.C.Tyo, S.Vajda. *Catalysis by clusters with precise numbers of atoms*. Nature Nanotechnology (2015)
- [7] P. Perdew, K. Buerke, and M. Ernzerhof. *Generalized Gradient Approximation made simple*. Physical Review Letters, 77:3865-3868 (1996)
- [8] 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
- [9] D. S. Sholl, J. A. Steckel. *Density Functional Theory, A Practical Introduction*. Wiley, 2009