



Universidad de Valladolid



Facultad de Ciencias

CATÁLISIS EN AGREGADOS DE PLATINO PUROS Y DOPADOS CON ELEMENTOS DE TRANSICIÓN

Trabajo de Fin de Grado

Autor:

Lope Domínguez Carrera

Tutor:

Luis Miguel Molina Martín

Julio 2021

Índice general

1. Introducción	4
1.1. Simulaciones ab initio y métodos de cálculo	4
1.2. Nanociencia y Nanocatálisis	5
1.3. Agregados de Platino	6
1.3.1. Características y utilidades	6
1.3.2. Geometrías más estables	8
1.3.3. Agregados de Platino dopados	9
2. Modelo teórico	11
2.1. Teoría del funcional de la densidad	11
2.1.1. Resolviendo la Ecuación de Schrödinger	11
2.1.2. La aproximación de Born-Oppenheimer	12
2.1.3. Densidad electrónica	13
2.1.4. Las ecuaciones de Kohn-Sahn	14
2.1.5. Aproximación de la densidad local (LDA)	16
2.1.6. La aproximación de los gradientes generalizados (GGA)	17
2.1.7. Los Pseudopotenciales y el método PAW	18
2.1.8. Limitaciones del modelo	19
2.2. Método iterativo de cálculo	20
2.2.1. GPAW-ASE	20
2.2.2. Xmakemol	23
2.2.3. Software propio	24
3. Resultados	26
3.1. Clusters de Platino puro	26
3.1.1. Introducción	26
3.1.2. Estructuras más estables	27
3.1.3. Adsorción de Monóxido de Carbono	33
3.1.4. Análisis electrónico	37
3.2. Clusters de Platino dopado	41
3.2.1. Introducción	41
3.2.2. Clusters XPt_n	41
3.2.3. Adsorción de CO en los clusters XPt_n	43
3.2.4. Clusters $(\text{ZrPt}_3)_n$	46

4. Conclusiones	55
5. Bibliografía	57

Resumen

En los últimos años el estudio y uso de nanocatalizadores está aumentando rápidamente dadas sus sorprendentes propiedades. Dentro de este amplio campo, este trabajo se centrará en los nanocatalizadores de Platino de unos pocos átomos de tamaño a los que se les podrán añadir o no algunas impurezas metálicas de Niobio, Zirconio o Molibdeno.

Se estudiará su posible utilidad en la catálisis de la reacción Water-Gas-Shift analizando su comportamiento con los principales reactivos de la misma mediante el entorno de cálculo GPAW-ASE. Este software, basado en la teoría del funcional de la densidad (DFT), permite estudiar las estructuras más estables de los clusters así como las energías de enlace con gases como el monóxido de Carbono.

Finalmente, se hará una comparativa entre los diferentes clusters empleando analizando qué tipo de estructuras y composiciones son mejores a la hora de tratar con esta reacción.

Agradecimientos

En primer lugar me gustaría agradecer al tutor de este trabajo Luis Miguel Molina por su gran paciencia conmigo y su ayuda siempre que lo he necesitado durante todos estos años, desde que me enseñó de 0 a trabajar con GPAW en las prácticas hasta el día que escribo estas líneas. También quiero agradecer a mi familia y la otra familia formada por mis amigos tanto dentro como fuera del grado por su apoyo y ayuda, sin los que no habría podido acabar ni este trabajo ni estos estudios y que han hecho de esta tortuosa experiencia un divertido viaje.

Capítulo 1

Introducción

1.1. Simulaciones ab initio y métodos de cálculo

Resolver problemas que requieran de análisis desde un punto de vista cuántico suele complicar en gran medida los cálculos necesarios. Sin embargo, desde finales del siglo pasado con la llegada de máquinas con mayor capacidad de cálculo esto se ha podido solucionar, con ciertas aproximaciones en las que profundizaremos más adelante, y ha dado lugar a la nueva rama de la física conocida como física computacional.

El problema al que nos enfrentaremos en este trabajo es determinar qué tipo de clúster de platino es mejor catalizador para la reacción water-gas shift. Para ello, emplearemos simulaciones ab initio, es decir, partiendo únicamente desde las leyes fundamentales; en nuestro caso de la ecuación de Schrödinger.

No obstante, a pesar de que la capacidad de cálculo de las máquinas no ha parado de crecer es imposible resolver en tiempos razonables la ecuación de Schrödinger para cada partícula, incluso en el caso del clúster de platino más simple que podamos considerar es necesario hacer algunas aproximaciones que simplifiquen el proceso.

La aproximación más simple que podemos emplear es el método de Hartree-Fock. Este método sustituye la interacción núcleo-electrón por un campo eléctrico con simetría esférica y resuelve las ecuaciones de Schrödinger para cada electrón que se mueve en él. Adicionalmente, se emplean determinantes de Slater para mantener la antisimetría propia de un sistema de fermiones idénticos.

Si bien este método permite hacer cálculos relativamente acertados con muchos menos recursos, deja de lado el efecto de la correlación electrónica.

Para sistemas más complejos se han ido desarrollando métodos denominados post-Hartree-Fock que intentan suplir las carencias que tiene. Por ejemplo el método de campo autoconsistente multiconfiguracional (MCSCF), que tiene en cuenta la existencia de diferentes configuraciones electrónicas y permite resolver sistemas como el de la molécula de ozono. Entre estos también se encuentra la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) que se vale de minimizar el funcional de la energía electrónica para tener en cuenta la densidad electrónica. Este último es uno de los más empleados actualmente en física computacional y es el que emplearemos en este trabajo bajo el software libre GPAW.

1.2. Nanociencia y Nanocatálisis

Desde la década de los 90 la nanociencia ha ido ocupando cada vez un papel más relevante extendiéndose a multitud de sectores de la investigación más puntera: medicina, electrónica, química, ciencia de materiales... Se define como nanociencia al estudio y manipulación de la materia a escala nanométrica (en el orden de las decenas de nanómetros) debido a su gran versatilidad y a las propiedades emergentes de la materia cuando está a escalas muy pequeñas.

Con la tecnología actual somos capaces de estudiar, diseñar y producir nanomateriales capaces de casi cualquier cosa, desde la computación cuántica hasta los nanotubos de carbono pasando por puntos cuánticos para el tratamiento de enfermedades, filtros de agua para potabilizadoras o nanocatalizadores para multitud de reacciones. En este trabajo nos centraremos en este último punto, pero antes definamos qué se entiende por catálisis y entendamos por qué es importante.

La catálisis se define como el proceso por el cual se aumenta la velocidad de una reacción química gracias a una sustancia que no se consume durante la misma llamada catalizador. Este catalizador consigue disminuir la barrera de energía que se necesita superar para que se produzca la reacción. En el caso de la nanocatálisis, esta sustancia además deberá ser de tamaño nanométrico. En la gráfica siguiente se puede observar la comparativa energética entre una reacción catalizada y una sin catalizador:

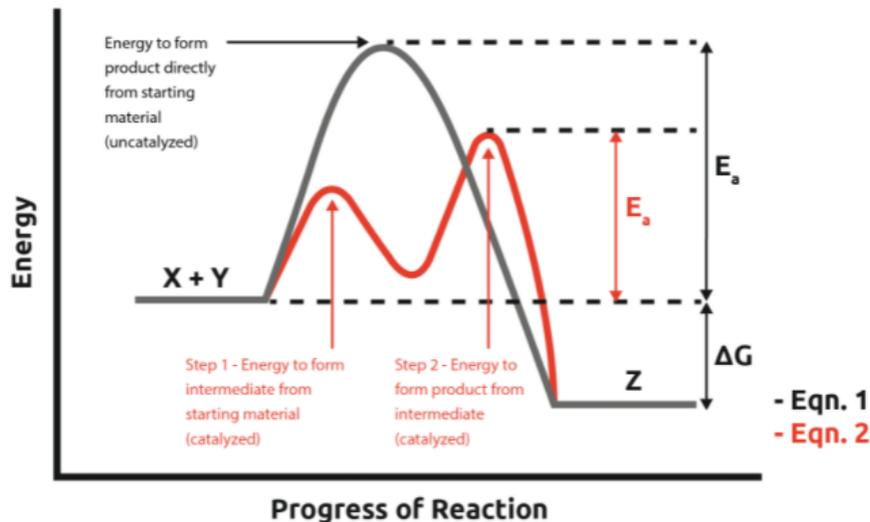
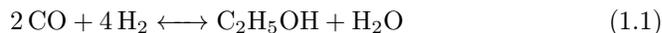


Figura 1.1: Diferencia de energía de activación sin (1) y con catalizador (2) ⁽¹⁾

Esto es de vital importancia para la industria y para la química en general pues muchos procesos no se podrían llevar a cabo de forma viable sin un catalizador. Además se ha comprobado que nanocatalizadores específicos pueden superar con creces a sus análogos macroscópicos. Por ejemplo, se ha encontrado que el ratio de formación es de un orden de magnitud superior si se hace dentro de nanotubos de carbono para la producción de etanol a partir de monóxido de carbono e hidrógeno molecular:



1.3. Agregados de Platino

1.3.1. Características y utilidades

Agregados de metales nobles, conocidos como *clusters* en inglés, de unos pocos átomos ($n < 20$) han demostrado su efectividad como nanocatalizadores para diversas reacciones químicas. Por ejemplo, se ha estudiado el comportamiento de *clusters* de Platino para catalizar la hidrogenación del estireno con diferente

número de átomos de platino:

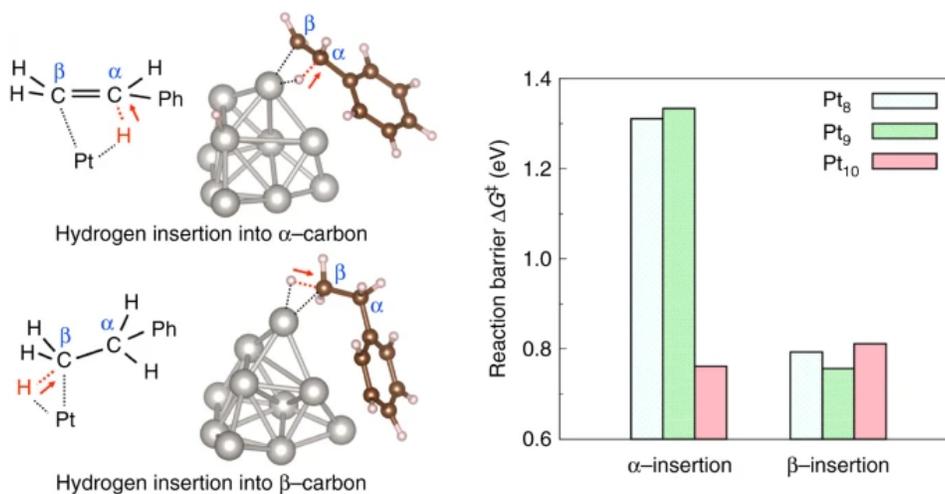


Figura 1.2: Barrera de activación en función del número de átomos ⁽²⁾

Como se puede observar los resultados son similares para Pt₈ y Pt₉ (así como del resto de números estudiado no incluidos en la gráfica), en el caso del Pt₁₀. Dado su comportamiento inusual, se ha llegado a decir que el 10 es un número mágico para estos agregados y teóricamente se ha visto que tiene una estructura más estable y menos fluctuante que el resto, además de menos isómeros viables.

Teniendo en cuenta esto, queda clara la importancia de estudiar independientemente los diferentes clusters en función del número de átomos que contengan. Además, también se ha probado experimentalmente que incluso con el mismo número de átomos las propiedades del cluster pueden variar enormemente en función de la disposición de los mismos.

Otro factor a tener en cuenta para estimar las propiedades de estos agregados son la presencia o no de impurezas de otros metales en el clúster. Por ejemplo, se ha estudiado la presencia de un solo átomo de Molibdeno, Niobio, Plata o Aluminio en el agregado de platino y se ha llegado a la conclusión que un solo átomo puede variar sustancialmente la energía de adsorción del monóxido de carbono en los casos de Niobio y Molibdeno pero apenas varía en el de la Plata y el Aluminio.

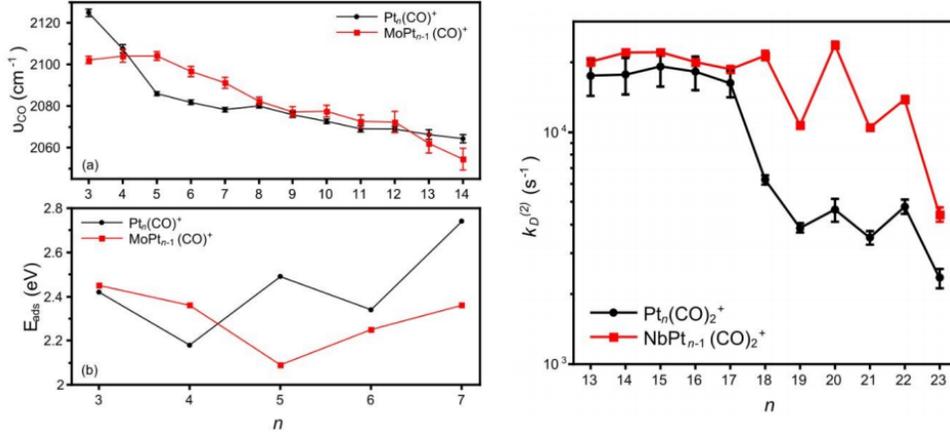


Figura 1.3: Comparativa de energías de adsorción de CO en clusters dopados con Nb y Mo y sin dopar ⁽³⁾

1.3.2. Geometrías más estables

Una de las primeras incógnitas que surgen al estudiar este tipo de agregados, una vez fijados el número de átomos y la composición, es la geometría espacial que estos tendrán en su forma más estable. Se han estudiado mediante simulaciones basadas en el método de Monte Carlo las geometrías más estables de clusters de Platino hasta más de 50 átomos y se ha llegado a la conclusión de que para determinados números concretos de átomos las energías fluctúan en gran medida.

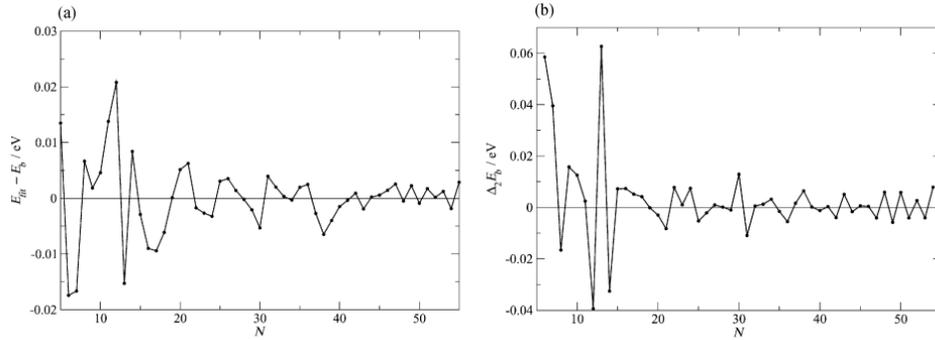


Figura 1.4: (a) $E_{\text{fit}} - E_b$, (b) ΔE_b en función del número de átomos (N) ⁽⁴⁾

Como se puede observar en la figura 1.4 los picos en las energías se producen para N de 6, 7, 13, 30 y 38 y coinciden con figuras regulares como icosaedro (13), triple icosaedro (30) o un octaedro truncado (38). Es decir, figuras con ejes de simetría bien definidos hacen más estables los agregados reduciendo sus energías de unión.

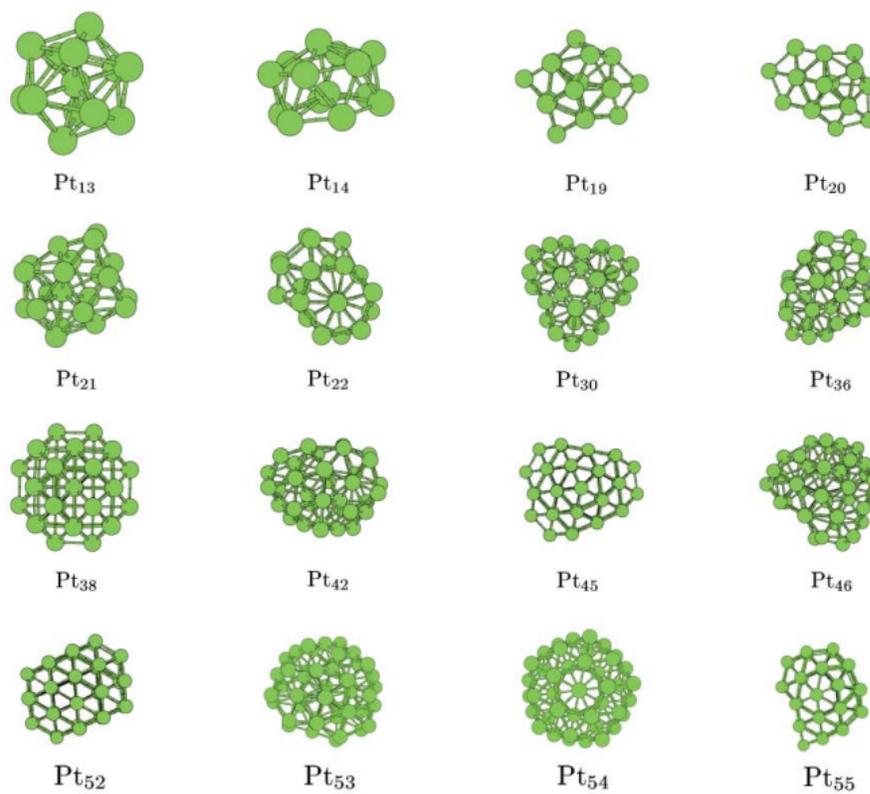


Figura 1.5: Ejemplos de geometrías estables para diferentes números de átomos (N)
(4)

1.3.3. Agregados de Platino dopados

Una vez consideradas las diferentes estructuras posibles con un N fijo de átomos de platino, el siguiente paso es substituir uno de ellos por un átomo de otro metal y comprobar cómo varían sus propiedades. Se ha estudiado el efecto de la aleación con múltiples metales, por ejemplo con un solo átomo substituido por Aluminio.

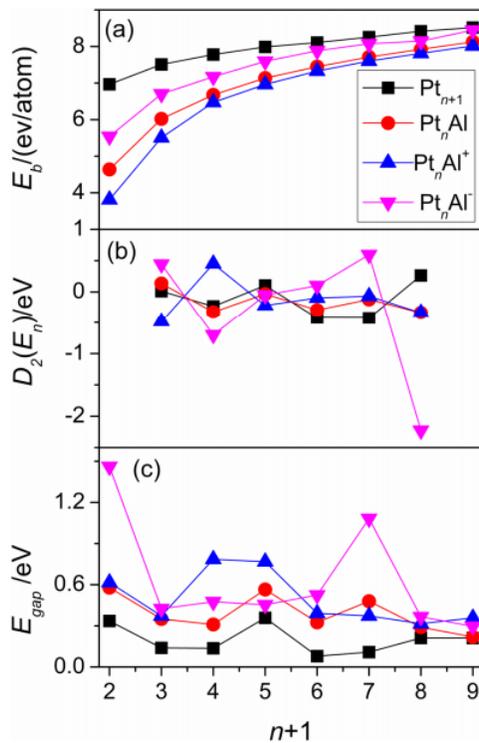


Figura 1.6: (a) Media de energías de unión, (b) $D_2(E_b)$, (c) Saltos de energía HOMO-LUMO; en clusters de Pt_nAl ⁽⁵⁾

Entre las combinaciones de elementos que se han estudiado destacan los de forma $(Pt_3Zr)_n$ con $n = 1, 2, 3, \dots$. Se ha visto que la sustitución de un átomo de Platino por uno de Zirconio altera la configuración electrónica del clúster y el spin haciendo interesante su estudio como catalizador de la reacción water-gas shift.

Capítulo 2

Modelo teórico

2.1. Teoría del funcional de la densidad

2.1.1. Resolviendo la Ecuación de Schrödinger

Para estudiar un sistema cuántico necesitamos resolver la función de onda del sistema $\psi(t)$. Esta función de onda la podemos obtener resolviendo la ecuación de Schrödinger aplicada a todo el sistema:

$$H |\psi(t)\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle \quad (2.1)$$

Para resolver esta ecuación tenemos que buscar el Hamiltoniano (H) que corresponda al sistema que estamos analizando. Por ejemplo, si tenemos una partícula de masa m sumergida en un potencial $V(\vec{r}, t)$, la ecuación (2.1) en coordenadas espaciales se transforma en:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) \quad (2.2)$$

No obstante, esta ecuación que puede ser resuelta para los casos más sencillos de potenciales como osciladores armónicos o potenciales centrales como el aproximado de un átomo de hidrógeno, resulta imposible de resolver analíticamente

para casos medianamente complejos.

Por ejemplo, para nuestro caso de un clúster de varios átomos de Platino y, cada átomo, un núcleo y varios electrones interactuando entre sí; el Hamiltoniano pasa a ser lo siguiente:

$$H = - \sum_{k=1}^N \frac{1}{2M_k} \nabla_{R_k}^2 - \sum_{k=1}^n \frac{1}{2} \nabla_{r_k}^2 - \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_k}{|R_k - r_i|} + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{1}{|R_i - R_j|} + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^n \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (2.3)$$

En esta fórmula, R_k representa las coordenadas nucleares y r_k las electrónicas. Los términos representan, respectivamente: la energía cinética entre los núcleos, la energía cinética de los electrones, la interacción electrón-núcleo y la interacción electrón-electrón.

Como se puede ver la ecuación 2.3 ya no es resoluble analíticamente y deberemos emplear aproximaciones o métodos numéricos para poder extraer algún resultado de ella como veremos a continuación.

2.1.2. La aproximación de Born-Oppenheimer

Como hemos visto en el anterior apartado, necesitamos emplear aproximaciones para poder asumir el cálculo de la función de onda de los agregados a estudio. La primera idea de la que podemos hacer uso es de que el núcleo atómico es mucho más pesado que la corteza electrónica (la masa de un protón es unas 1800 veces la del electrón). Por tanto, los electrones serán la parte que varíen en función de los cambios en el sistema mientras que las posiciones del núcleo serán prácticamente estáticas.

En su formulación más formal estamos ante la aproximación de Born-Oppenheimer que postula que se pueden estudiar separadamente la cinemática de los electrones y del núcleo. Es decir, se supone que los estados electrónicos dependen de las posiciones del núcleo, pero no de sus momentos lineales. Esto nos permite simplificar el Hamiltoniano (fórmula 2.3) dejando las posiciones de los núcleos como parámetros fijos en lugar de variables del sistema. Ahora tendremos M núcleos en posiciones R_i y energía del estado fundamental electrónico E_i en función de las posiciones (con $i=1, 2, 3 \dots M$).

Adicionalmente, el teorema de Hellman-Feynman, que relaciona la derivada de la energía del sistema respecto a las coordenadas nucleares con la derivada

del Hamiltoniano del sistema respecto a las mismas coordenadas nucleares; hace que estas energías también sirvan como potencial en el que se mueven los iones. Esta última condición nos servirá para calcular las fuerzas que actúan sobre los núcleos una vez conozcamos las energías E_i y las posiciones R_i .

2.1.3. Densidad electrónica

Una vez hemos reducido el sistema problema a una nube de n electrones moviéndose en el seno de potencial $v(\mathbf{r})$ fruto de la interacción con los núcleos a la vez que interaccionan entre sí por repulsión por la fuerza de Coulomb. Para considerar estas dos interacciones se define la densidad electrónica de la siguiente manera:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.4)$$

Además, utilizando unidades atómicas tenemos que coincide con la densidad de carga $\rho(\vec{r})$ y, expandiendo el Hamiltoniano(2.5), tenemos los tres términos correspondientes a la energía cinética de los electrones(2.6) (ya que el núcleo se supone estático), el potencial nuclear(2.7) y la energía de interacción electrón-electrón(2.8):

$$H = T + V + U \quad (2.5)$$

$$\langle \psi | T | \psi \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.6)$$

$$\langle \psi | V | \psi \rangle = \sum_{i=1}^n \int \psi_i^*(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.7)$$

$$\langle \psi | U | \psi \rangle = \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^n \int \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (2.8)$$

Una vez definidos estos términos, la teoría del funcional de la densidad se fundamenta en los dos teoremas de Hohenberg-Kohn. El primero de ellos enuncia que una vez conocida la densidad electrónica del estado fundamental $\rho(\vec{r})$ el potencial externo $v(\vec{r})$ está unívocamente determinado. Es decir, la energía del estado fundamental es un funcional de la densidad electrónica.

Esto nos sirve para afirmar que existe una correlación biunívoca entre la función de onda del estado fundamental y su densidad electrónica, es decir, conociendo la densidad podemos conocer todas las demás propiedades del sistema.

Este funcional F , universal y válido para cualquier potencial externo y cualquier número de electrones del sistema, viene dado por:

$$F[\rho(\mathbf{r})] = \langle \psi | T | \psi \rangle + \langle \psi | U | \psi \rangle \quad (2.9)$$

Y, a partir de él, tenemos el funcional de la energía:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.10)$$

Una vez en este punto, el segundo teorema de Hohenberg-Kohn dice que la densidad correcta para el estado fundamental es aquella que minimiza el funcional E . Esto nos ayuda a calcular variacionalmente la densidad electrónica que soluciona el problema pues solo necesitamos la forma del funcional F para determinar la energía del estado fundamental minimizando dicho funcional.

2.1.4. Las ecuaciones de Kohn-Sahn

Siguiendo con el análisis del punto anterior, el funcional de la energía se puede expandir como:

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

donde G es una función universal y válida para todos los sistemas de la densidad. Este funcional no solo tiene en cuenta la energía de interacción de los electrones si no que incluye además la autointeracción de cada electrón consigo mismo. Este es el llamado término de Hartree, y el potencial de Hartree, $v_H(\mathbf{r})$, se define como

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

Se define

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

donde T_s es la energía cinética de un sistema de electrones no interactuantes con densidad $n(\mathbf{r})$ (los teoremas de Hohenberg-Kohn garantizan que T_s es, efectivamente, un funcional de la densidad electrónica). E_{XC} es, por definición, la

energía de interacción y correlación del sistema de electrones interactuantes e incluye todos los efectos cuánticos que no se han tenido en cuenta en los términos anteriores.

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

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

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

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

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

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

y poniendo

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

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

Para resolver estas ecuaciones hay que hacerlo autoconsistentemente pues el potencial de Hartree y el de correlación e intercambio dependen ambos de la densidad electrónica. Para poder hacerlo, se resuelven mediante el siguiente proceso iterativo:

- Definimos una densidad electrónica inicial $\rho(\mathbf{r})$.
- Utilizando dicha densidad, hallamos las ecuaciones de onda monoeléctricas ψ_i resolviendo las ecuaciones de Kohn-Sham.
- Calculamos la densidad electrónica $\rho_{\text{KS}}(\vec{r})$ de estas funciones de onda.
- Comparamos la densidad electrónica obtenida con la densidad empleada en el primer paso e iteramos el proceso afinando poco a poco la variable hasta conseguir una aproximación tan buena como deseemos.

La forma correcta del funcional de intercambio y correlación, cuya existencia esta garantizada por los teoremas de Hohenberg-Kohn, es desconocida. Los distintos funcionales aproximados propuestos para la utilización práctica de esta

teoría dan lugar a los diferentes métodos DFT. Gran parte del error de estos métodos procede de la naturaleza aproximada del funcional E_{XC} : la búsqueda de funcionales aproximados que reproduzcan el comportamiento físico de los materiales es uno de los grandes retos de la física de la materia condensada.

2.1.5. Aproximación de la densidad local (LDA)

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

Esta situación puede parecer de valor limitado en un material real puesto que son precisamente las variaciones en la densidad electrónica las que permiten la aparición de los enlaces químicos que hacen los materiales interesantes. Sin embargo, Kohn y Sham indicaron que los sólidos pueden ser tratados como un gas electrónico homogéneo en primera aproximación, y esta aproximación proporciona una forma práctica de utilizar las ecuaciones de Kohn-Sham. Para ello, se define el potencial de intercambio y correlación en cada posición como el potencial de intercambio y correlación del gas uniforme de electrones para la densidad electrónica en dicha posición:

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

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

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

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

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

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

2.1.6. La aproximación de los gradientes generalizados (GGA)

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

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

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

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

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

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

con

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

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

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

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

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

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

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

y el factor de aumento es

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

2.1.7. Los Pseudopotenciales y el método PAW

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

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

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

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

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

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

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

del conjunto base y solamente sería necesario conocer los coeficientes utilizados en la expansión.

El método PAW o método de proyector de onda aumentado es un método basado en la utilización de pseudopotenciales que permite sustituir el uso de función de gran variación por el de funciones suaves que reproducen adecuadamente las propiedades físicas del problema.

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

2.1.8. Limitaciones del modelo

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

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

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

2.2. Método iterativo de cálculo

2.2.1. GPAW-ASE

Para la realización de este trabajo se ha empleado el Software de código libre GPAW que funciona sobre el entorno ASE (Atomic Simulation Environment). Este software consiste en varias librería en Python que permiten llevar a cabo cálculos complejos de química computacional usando DFT. Como su nombre indica, este software emplea el método PAW explicado en el punto 2.1.7 para ello.

La relajación de los clústers de platino dopados y sin dopar y también con y sin moléculas gaseosas absorbidas para hallar su estado de equilibrio. Para ello, es necesario una entrada como el siguiente:

```

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('Zr', ( 3.090376, 3.649892, 8.142378), magmom=1.0),
13 Atom('Zr', ( 6.091089, 4.457173, 8.049541), magmom=1.0),
14 Atom('Pt', ( 2.708935, 6.205450, 7.581424), magmom=1.0),
15 Atom('Pt', ( 3.225791, 1.200441, 8.632549), magmom=1.0),
16 Atom('Pt', ( 5.024236, 2.961825, 9.845437), magmom=1.0),
17 Atom('Pt', ( 4.426396, 4.805849, 6.149332), magmom=1.0),
18 Atom('Pt', ( 5.182138, 2.350670, 7.017959), magmom=1.0),
19 Atom('Pt', ( 4.371172, 5.567858, 9.518035), magmom=1.0),
20 Atom('C', ( 2.807803, -0.462646, 7.982476), magmom=1.0),
21 Atom('O', ( 2.612779, -1.522139, 7.540884), magmom=1.0)],
22 cell=(18.0, 18.0, 18.0))
23
24 # Centramos sistema
25 molecula.center()
26
27 # Parámetros cálculo
28 calc = GPAW(xc='PBE', nbands = 51, txt='CO-Zr2Pt6-relax-spin.txt',
29 maxiter=250, occupations=FermiDirac(width=0.1),
30 spinpol=True, # hacemos cálculo con spin
31 mixer=MixerSum(0.05, 1, 100), # parámetros de mezcla de funciones de onda
32
33 # Condición de convergencia
34 convergence={'energy': 0.0005, # eV / electron
35 'density': 1.0e-4,
36 'eigenstates': 1.0e-6, # eV^2 / electron
37 'bands': 'occupied'})
38
39 molecula.set_calculator(calc)
40
41 # Calcular relajación estructural
42 relax = BFGS(molecula, trajectory='CO-Zr2Pt6-relax-spin.traj',
43 restart='CO-Zr2Pt6-relax-spin.pckl')
44 relax.run(fmax=0.025) # precisión de la relajación estructural
45
46 calc.write('CO-Zr2Pt6-relax-spin.gpw')
47 # Eigenvalues y densities
48 write ('geometry-spin.xyz', molecula)

```

Figura 2.1: Código Python de entrada

Como se puede ver en la figura 2.1 el archivo consta de cuatro partes: librerías a importar (líneas 1-8), composición y geometría del sistema (líneas 10-23), parámetros de cálculo (líneas 27-37) y métodos de cálculo (líneas 25 y 39-48). En la primera, se colocan las librerías propias del software GPAW y de ASE que

necesita para funcionar. Las mismas cuentan con una extensiva documentación oficial en su página web.

En cuanto a la composición y estructura, la entrada se hace con 3 parámetros por cada átomo: elemento, posición inicial y momento magnético inicial. Este punto será explicado en la siguiente sección con más detalle.

Por último, los parámetros configurables empleados son los siguientes:

- Cell: tamaño que tiene la celda 3D en la que se realizarán los cálculos, la distancia entre puntos es, por defecto, de 0.2\AA . A mayor tamaño más precisión en el cálculo pues si es demasiado pequeña se pueden truncar las funciones de onda en los extremos perdiendo calidad en la simulación. Sin embargo, aumentar los puntos de cálculo hace que aumente cúbicamente la cantidad de operaciones a realizar haciendo mucho más costoso computacionalmente el proceso.
- Nbands: número de bandas electrónicas que se van a tener en cuenta en el cálculo. Para una buena calidad en las simulaciones se debe fijar este número en función de los electrones en la última capa de todo el sistema más unas 15 bandas extra que necesita GPAW para llevar a cabo los cálculos. Por ejemplo, por cada Oxígeno deberíamos sumar 6 y por cada Platino, 10. De nuevo, aumentar este parámetro sin medida hace que el coste computacional aumente y disminuirlo por debajo de la cantidad recomendable puede hacer perder precisión.
- maxiter: número máximo de iteraciones sin converger por debajo de la fuerza mínima que se le permite a la simulación. Una vez alcanzado este número se supone que el sistema está en un estado cuasiestable y se aborta el proceso, sería necesario reescribir la geometría y relanzar la simulación.
- Spinpol: permite elegir si hacer el cálculo con o sin spin. En este trabajo se han realizado todos los cálculos teniendo en cuenta el spin y tomando como spin inicial $1.0\mu_B$.
- fmax: valor del sumatorio de todas las fuerzas del sistema al que se dará por relajado el sistema. Este parámetro nos sirve para establecer un límite en el que dar por buena una relajación, bajar demasiado este parámetro puede hacer que las simulaciones no acaben nunca y aumentarlo demasiado hace perder calidad en los resultados.

2.2.2. Xmakemol

Para preparar las geometrías de los clústers a relajar se ha empleado el software Xmakemol que permite colocar los átomos en las figuras que se desee además de medir sus distancias interatómicas, ver los procesos de relajación y extraer imágenes de los resultados.

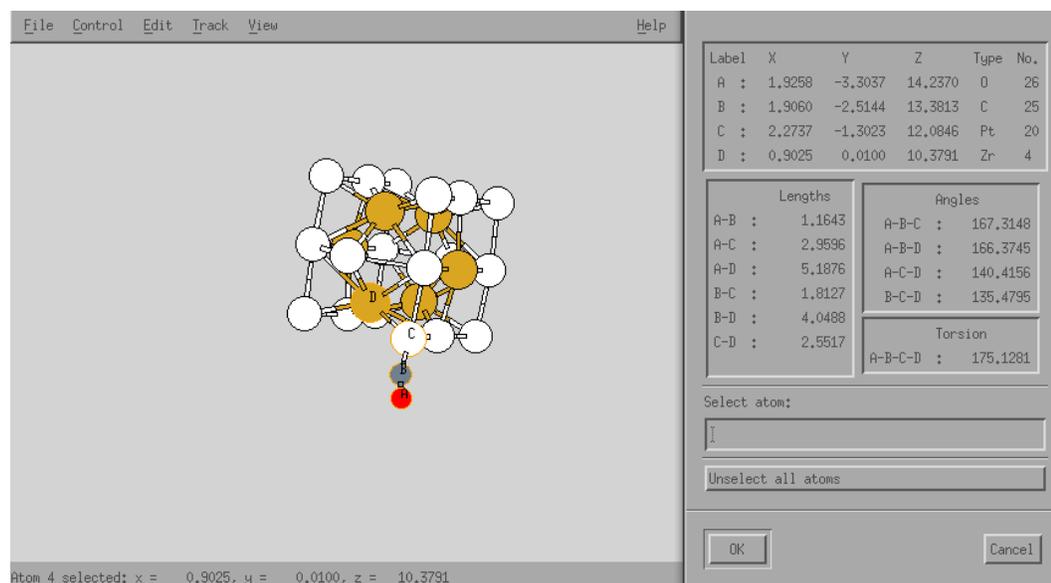


Figura 2.2: Programa Xmakemol

El tipo de ficheros de entrada y salida que hace falta para utilizar este programa son archivos .xyz que en la primera línea tienen que tener el número total de átomos y, a continuación, una fila por cada átomo con cuatro columnas: Elemento, posición en el eje X, posición en el eje Y y posición en el eje Z. Esto se puede repetir todas las veces necesarias en caso de tratarse de un archivo que contenga más de un frame.

26			
Zr	10.574638306970087	7.265197244121444	10.701406383877009
Zr	12.221062246024623	8.994381394853093	8.312740107112544
Zr	9.349595282756793	7.197072070776925	7.437943908515214
Zr	7.418135159595978	9.032463233128178	9.737980048053959
Zr	10.311436148574188	10.758854792483373	10.610686346891466
Zr	9.114041736132254	10.655238026649556	7.335692885371655
Pt	8.944746006449206	9.115395514442371	12.094210974840593
Pt	11.156132164285610	8.107888093073514	13.027952685371753
Pt	6.587124159914529	10.766277311752299	7.960413365256650
Pt	13.109541460570595	7.234589930680629	9.978893302727167
Pt	8.529248893716726	9.774980062018214	5.006629297316830
Pt	11.495694833319025	11.761819038987449	8.519935957639316
Pt	7.208322094702859	8.379703387576770	6.747354237600466
Pt	10.173989955492633	4.805769617196325	10.086778445223779
Pt	12.437959218025568	9.552862195899371	11.299545328326266
Pt	9.370190581487977	13.092121467866344	8.024535912996953
Pt	11.462932659070779	5.980311315396441	8.179816351036958
Pt	10.741350795545946	8.779478664220399	5.878537803761307
Pt	8.131783248377495	6.244804131107351	9.519920375920261
Pt	6.833599175514645	10.554729240534760	11.929368382515554
Pt	5.930035794564220	7.242198146909737	8.687558886184149
Pt	13.701562531017569	10.771793801633128	9.386848603513069
Pt	12.810543526422304	7.351052550857932	6.446708596739106
Pt	8.110982800631733	11.862492899878827	9.977920673382467
C	5.136247012905371	11.332235676294509	12.228207193765224
O	4.052135162167112	11.691258842457984	12.444980321095686

Figura 2.3: Ejemplo de archivo .xyz

2.2.3. Software propio

Además de estos dos softwares de terceros se han empleado algunos scripts simples para hacer más ágil y eficiente el trabajo. Entre ellos destaca un código en C para convertir los archivos xyz que genera el Xmakemol con las geometrías de entrada en el formato que necesita el script de Python de GPAW para funcionar desarrollado por el tutor de este trabajo Luis Miguel Molina.

También se han empleado algunos scripts en Python desarrollados por el autor del trabajo para extraer información de los archivos txt que genera GPAW de forma rápida y automatizada y generar reportes comparados de energías y spins de varios isómeros a la vez. Por ejemplo:

```

CO-adsorbed

Pt18Zr6
1: -159.999488  0.000000  Eb: -1.669387
2: -159.883678 -0.000000  Eb: -1.553577
3: -159.265696 -0.000000  Eb: -0.935595
4: -159.326567 -0.000000  Eb: -0.996466
5: -159.586058  0.000001  Eb: -1.255957

Pt6Zr2
1: -59.922754  0.000000  Eb: -1.795963
2: -59.635384  0.000000  Eb: -1.508593
3: -58.882533  0.000000  Eb: -0.755742
4: -59.517163  0.000009  Eb: -1.390372
5: -59.527216 -0.000000  Eb: -1.400425

Pt9Zr3
1: -85.215036 -0.000001  Eb: -1.941606
2: -85.017199 -0.000000  Eb: -1.743769
2: -85.013901 -0.000001  Eb: -1.740471
3: -84.047032  0.000006  Eb: -0.773602
3: -84.046994 -0.000001  Eb: -0.773564

```

Figura 2.4: Ejemplo de reporte automatizado (energía, spin, energía de unión) para el caso de CO adsorbido en diferentes clústers e isómeros de los mismos

También se han empleado scripts similares para procesar tanto archivos de salida como archivos de entrada del mismo entorno o para comunicar la máquina remota con el ordenador local con el fin de facilitar la gestión y evitar errores humanos en todo el proceso, todos ellos desarrollados en Python.

Capítulo 3

Resultados

3.1. Clusters de Platino puro

3.1.1. Introducción

El primer objetivo del trabajo ha sido analizar los clusters de Platino de unos pocos átomos (entre 4 y 10) y ver qué estructuras son más estables y cómo se comporta el spin en estos agregados. Para ello se han diseñado varios isómeros para cada número de átomos a estudiar y se han relajado utilizando el software GPAW-ASE.

Una vez halladas estas estructuras estables, se añadirá monóxido de carbono absorbido para calcular las energías de adsorción en los diferentes clusters y ver cómo varía en función de la geometría y el número de átomos. También se comprobará cómo afecta al spin este proceso.

Finalmente se hará un estudio a nivel electrónico de los orbitales del sistema y la densidad del spin para ver cómo les afecta la molécula de monóxido de carbono agregada.

3.1.2. Estructuras más estables

Se ha calculado el isómero más estable para agregados con $n= 4, 5, 6, 8, 9$ y 10 . Los resultado obtenidos, para las estructuras más estables, son los siguientes:

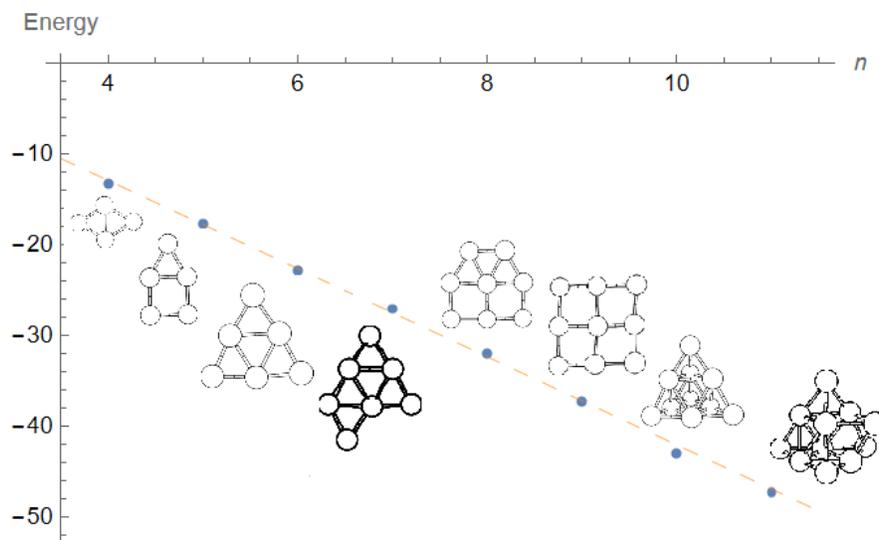


Figura 3.1: Energías en eV de los isómeros más estables para cada número de átomos. La recta discontinua muestra la regresión lineal excluyendo $n=6$ y $n=10$.

A priori no parece que nada destaque especialmente respecto de lo que sería una correlación lineal entre en número de átomos del clúster y su energía. Sin embargo, prestando más atención para $n=6$ y, especialmente, para $n=10$ podemos apreciar que se desvía del la tendencia del resto teniendo una energía más baja, es decir, es un poco más estable de lo que le correspondería en un principio. Esto lo veremos en detalle estudiando su estructura. Numéricamente, si calculamos la energía que debería tener el cluster con $n=10$ de acuerdo al ajuste extraído de los datos del resto de n debería ser de -42.075eV . Sin embargo, la simulación ha dado una energía de -42.968eV , casi 1eV más estable de lo que le correspondería.

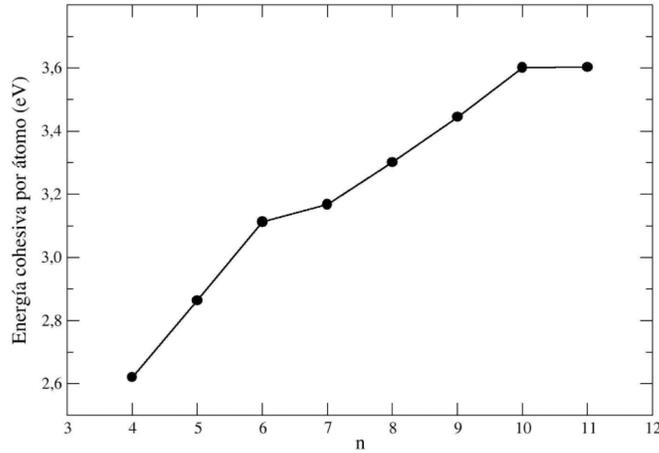


Figura 3.2: Gráfica de la energía cohesiva por átomo en eV de cada cluster.

Para obtener información más precisa acerca de la estabilidad de estos agregados, en la Figura 3.2 se ha representado la energía cohesiva por átomo para los clusters de la serie Pt4-Pt10. Esta cantidad se calcula a través de la ecuación:

$$E_{coh} = \frac{1}{N}(N * E(Pt) - E(Pt_N)) \quad (3.1)$$

Se van a mostrar a continuación los estudios de isómeros más interesantes de estos:

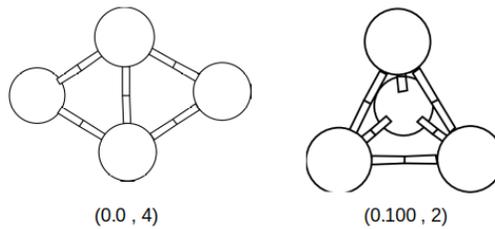


Figura 3.3: Isómeros estudiados de clusters con 4 átomos de Platino. Se muestran energías (eV) respecto al isómero más estable y spin.

A pesar de que la segunda disposición es un poliedro perfecto (un tetraedro), los efectos de repulsión hacen que la figura plana sea más estable todavía. En cuanto a la figura plana, se ha probado también una disposición en cuadrado pero convergía hacia el rombo dando el mismo resultado.

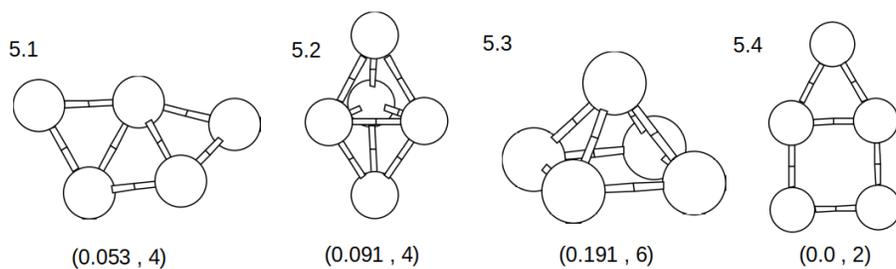


Figura 3.4: Isómeros estudiados de clusters con 5 átomos de Platino. Se muestran energías (eV) respecto al isómero más estable y spin.

De nuevo, las dos figuras planas son más estables que las 3D debido al pequeño tamaño del clúster.

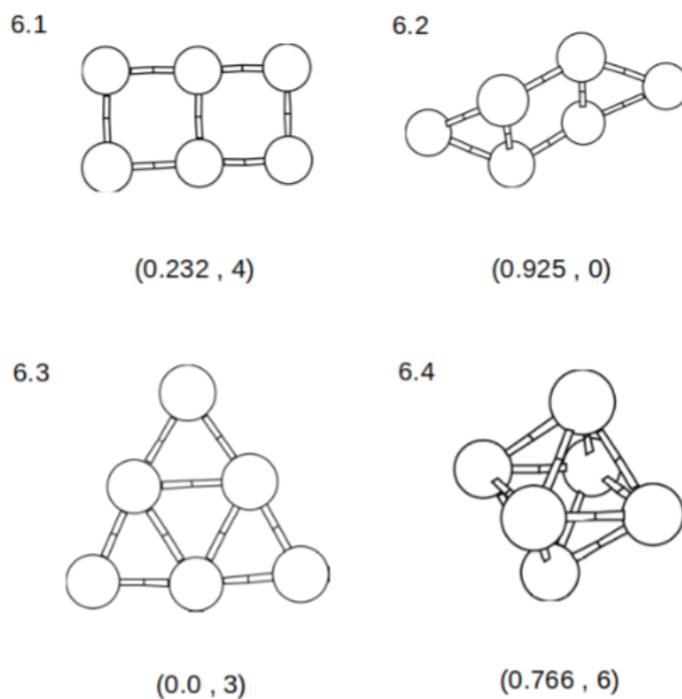


Figura 3.5: Isómeros estudiados de clusters con 6 átomos de Platino. Se muestran energías (eV) respecto al isómero más estable y spin.

En este caso se puede apreciar mucho más lo que se comentaba para $n=4$

y $n=5$ ya que resultan considerablemente más estables geometrías planas (1 y 3) sobre una 3D de un poliedro regular como es el octaedro, sin embargo, la forma 3D conserva mucho más momento magnético que las figuras planas. Esto es debido posiblemente a la alta simetría del octaedro, que tiende a favorecer configuraciones de alto momento magnético.

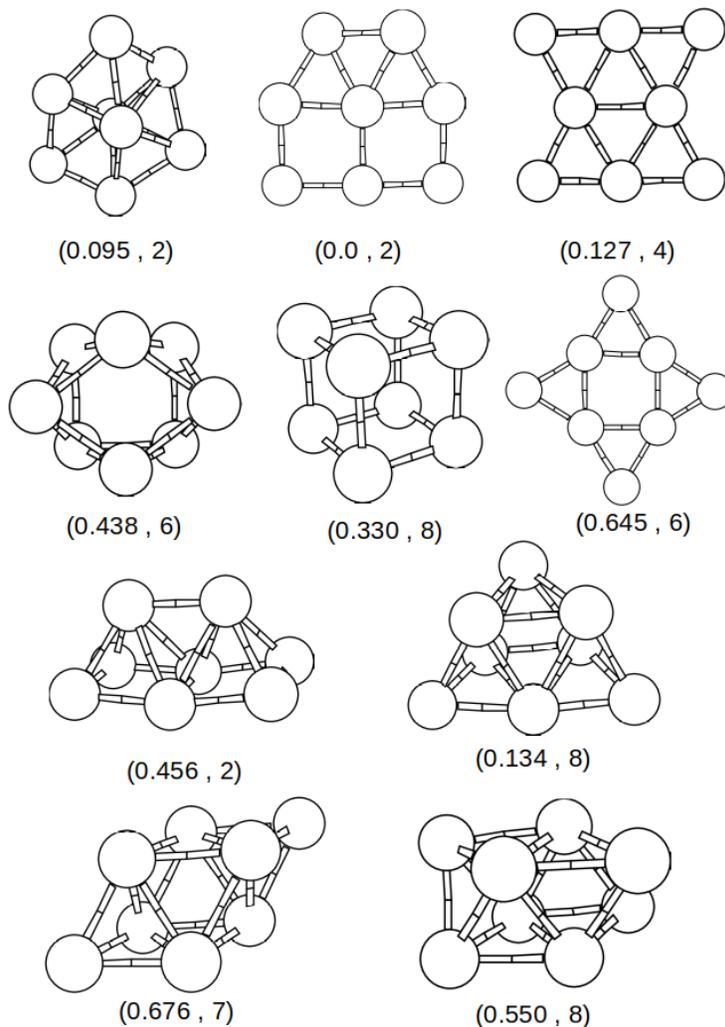


Figura 3.6: Isómeros estudiados de clusters con 8 átomos de Platino. Se muestran energías (eV) respecto al isómero más estable y spin.

Para el agregado Pt₈ (Figura 3.11), el primer isómero como el segundo tienen

prácticamente la misma energía y spin a pesar de tener estructuras completamente diferentes. El primero es una estructura 3D con simetría radial y bilateral y el segundo es una estructura plana que tiende a separar los átomos en el espacio.

De forma similar, la tercera también es casi igual de estable pero al tener 2 átomos en la fila central, la compactación es superior. Resulta curioso también que a pesar de que la estructura más regular en un principio es la quinta correspondiente al cubo, no es ni de lejos la más estable a pesar de que es la que más spin tiene con bastante diferencia.

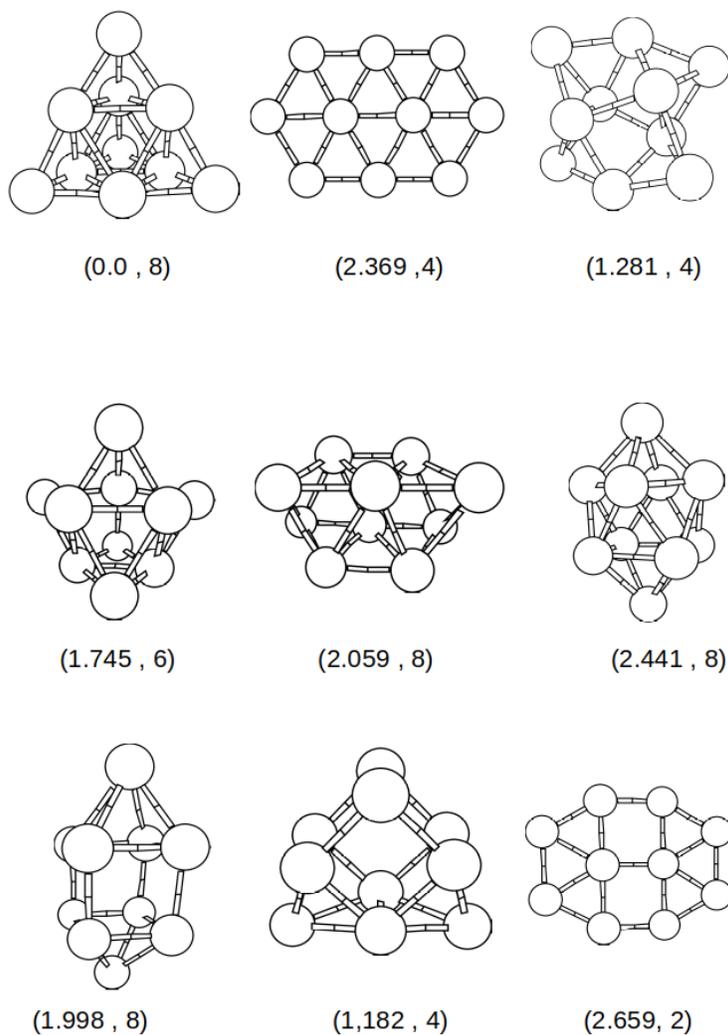


Figura 3.7: Isómeros estudiados de clusters con 10 átomos de Platino. Se muestran energías (eV) respecto al isómero más estable y spin.

Para el agregado Pt_{10} (Figura 3.12), podemos comprobar lo que ya habíamos adelantado previamente, en este caso claramente hay una figura que destaca sobre el resto, la del tetraedro. No solo es más de 1eV más estable que la segunda mejor si no que tiene un spin de 8, lo cual hace más interesante su estudio futuro.

Aquí podemos afirmar que los efectos que hacían que las configuraciones

planas tuvieran mejores resultados debido al bajo número de átomos han desaparecido por completo y las figuras regulares con varios ejes de simetría son mejores opciones.

3.1.3. Adsorción de Monóxido de Carbono

Para calcular las energías de absorción (boundary energies) del monóxido de carbono sobre estos agregados se ha repetido la relajación con el GPAW-ASE como en el primer apartado pero, esta vez, con una molécula de CO pegada sobre el clúster a una distancia próxima a la de unión. Dicha energía la podemos definir como:

$$E_b = E(CO, gas) + E(Pt_N, gas) - E(CO + Pt_N) \quad (3.2)$$

Como la energía depende de esta colocación se ha repetido sobre cada uno de los átomos posibles (posición top) e, incluso, algunas veces sobre dos (posición bridge) o tres (posición hollow) de ellos.

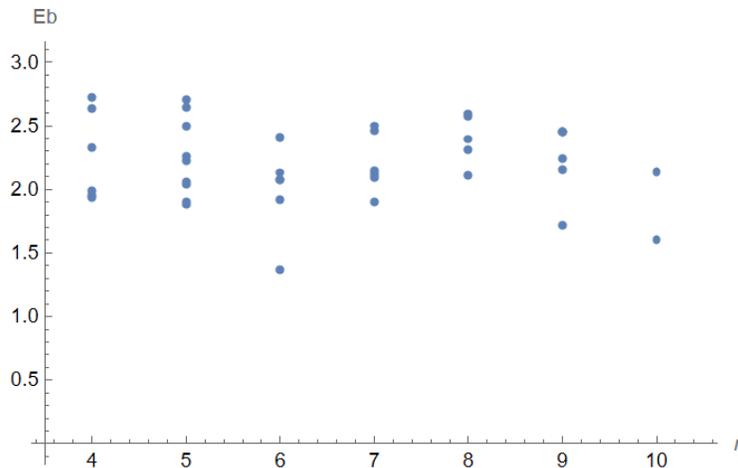


Figura 3.8: Energía de unión en eV del CO en diferentes posiciones de cada clúster.

En la gráfica podemos ver en primer lugar que varía notablemente la energía de una posición a otra dentro del mismo clúster con lo que hay posiciones que nunca van a ser ocupadas en la realidad. También se puede ver que los casos $n=6$ y $n=10$ vuelven a destacar otra vez. Ambos tienen una energía de unión más

baja que los agregados de similar tamaño. Además, para $n=10$ solo tenemos dos posiciones no simétricas gracias a la regularidad del cluster.

A continuación veremos algunos ejemplos de esto:

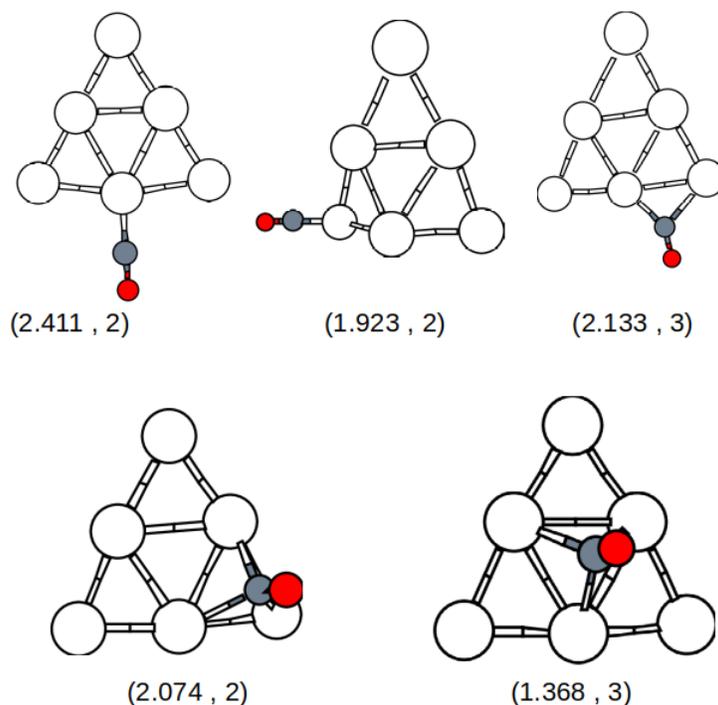


Figura 3.9: Diferentes colocaciones del CO sobre un clúster de 6 Platinos. Se muestran energías de unión (eV) y spin.

Se han considerado estas cinco posiciones porque el resto son simplemente rotaciones equivalentes de estas dada la simetría del clúster inicial. La energía más alta es para la colocación top sobre el átomo central y, en cualquier caso, como se podía deducir desde un principio el único sentido posible es Pt-C-O y nunca Pt-O-C. Esto ocurre porque el enlace entre CO y el cluster, como veremos más adelante, se forma por interacción del platino con los orbitales moleculares 4σ y 1π del CO, localizados en el átomo de carbono

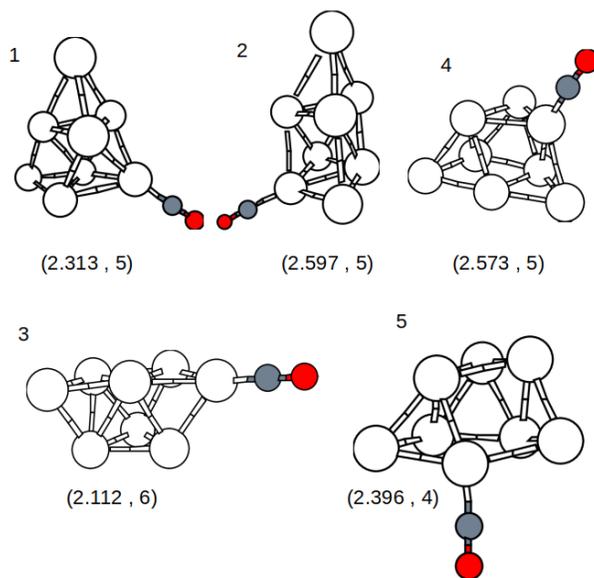


Figura 3.10: Diferentes colocaciones del CO sobre un isómero de 8 Platinos. Se muestran energías de unión (eV) y spin.

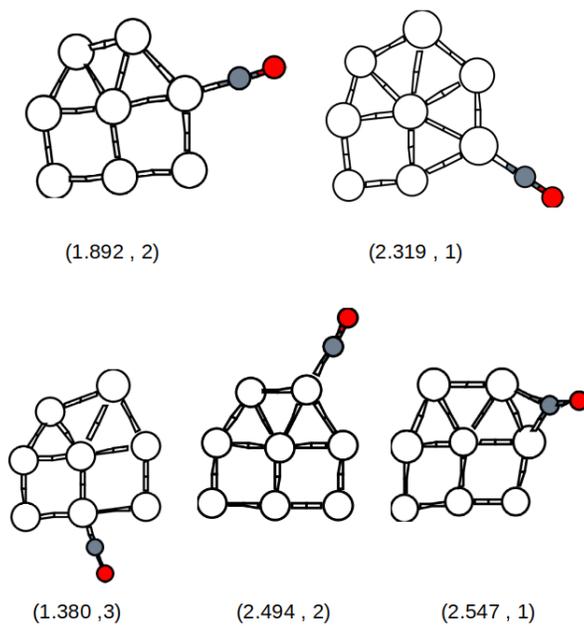


Figura 3.11: Diferentes colocaciones del CO sobre otro isómero de 8 Platinos. Se muestran energías de unión (eV) y spin.

En este caso se han realizado las simulaciones con los dos isómeros del Platino 8 por su proximidad energética y por ver cómo se comportan una geometría plata y una 3D con la adición de la molécula de monóxido de carbono. Finalmente las energías de enlace son prácticamente iguales en los dos casos aunque el spin es notablemente superior en la primera ya que, de base, partía con uno superior.

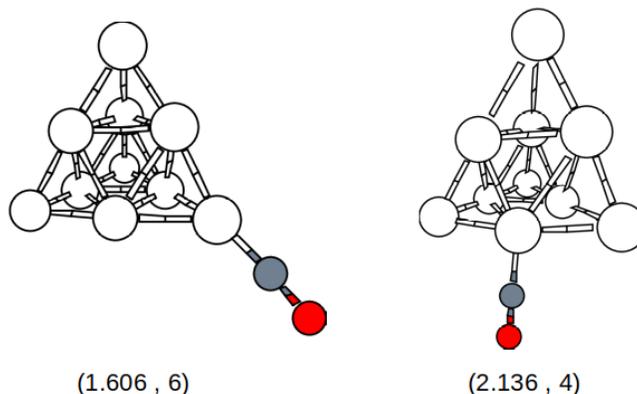


Figura 3.12: Diferentes colocaciones del CO sobre un clúster de 10 Platinos. Se muestran energías de unión (eV) y spin.

Como pasaba en el caso del clúster de seis átomos, de nuevo el enlace más fuerte se produce sobre el átomo central que, en este caso, reduce bastante el spin del sistema. Hay que destacar que este clúster tiene energías de unión notablemente bajas lo que podría ser interesante de cara a evitar el envenenamiento por monóxido de carbono que sufren estos agregados en su uso como catalizadores.

En resumen, se pueden sacar las siguiente conclusiones:

- El enlace será siempre por el Carbono y nunca por el Oxígeno.
- Configuraciones hollow deben ser descartadas.
- En general, las mejores configuraciones son las que permiten que el oxígeno esté más lejos del clúster de Platino.
- En general, el enlace destruye parte del spin.
- Puede haber varios puntos de enlace similares energéticamente.

3.1.4. Análisis electrónico

De todos los casos estudiados, el que resulta más interesante para su estudio en profundidad es el clúster de diez átomos de Platino con el CO adsorbido en un átomo central. Es decir, el clúster más estable en relación a su tamaño con el enlace más estable.

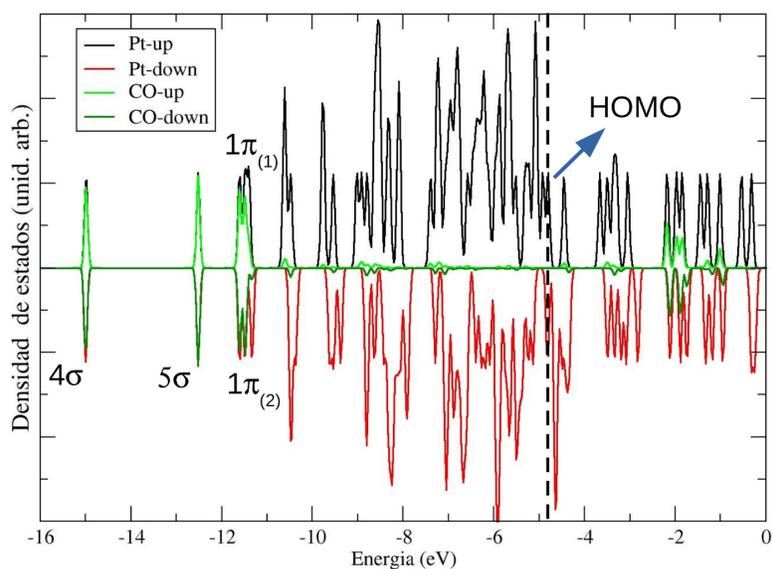


Figura 3.13: Gráfica de la densidad de estados del CO-Pt₁₀.

Se puede observar que los estados down del Platino están ligeramente desplazados hacia energías más altas respecto de los up lo que provoca que el momento magnético resultante no sea nulo. Por contra, se observa simetría en los estados up/down del CO, dada la carencia de momento magnético para esta molécula.

A continuación podemos ver los orbitales marcados en la gráfica:

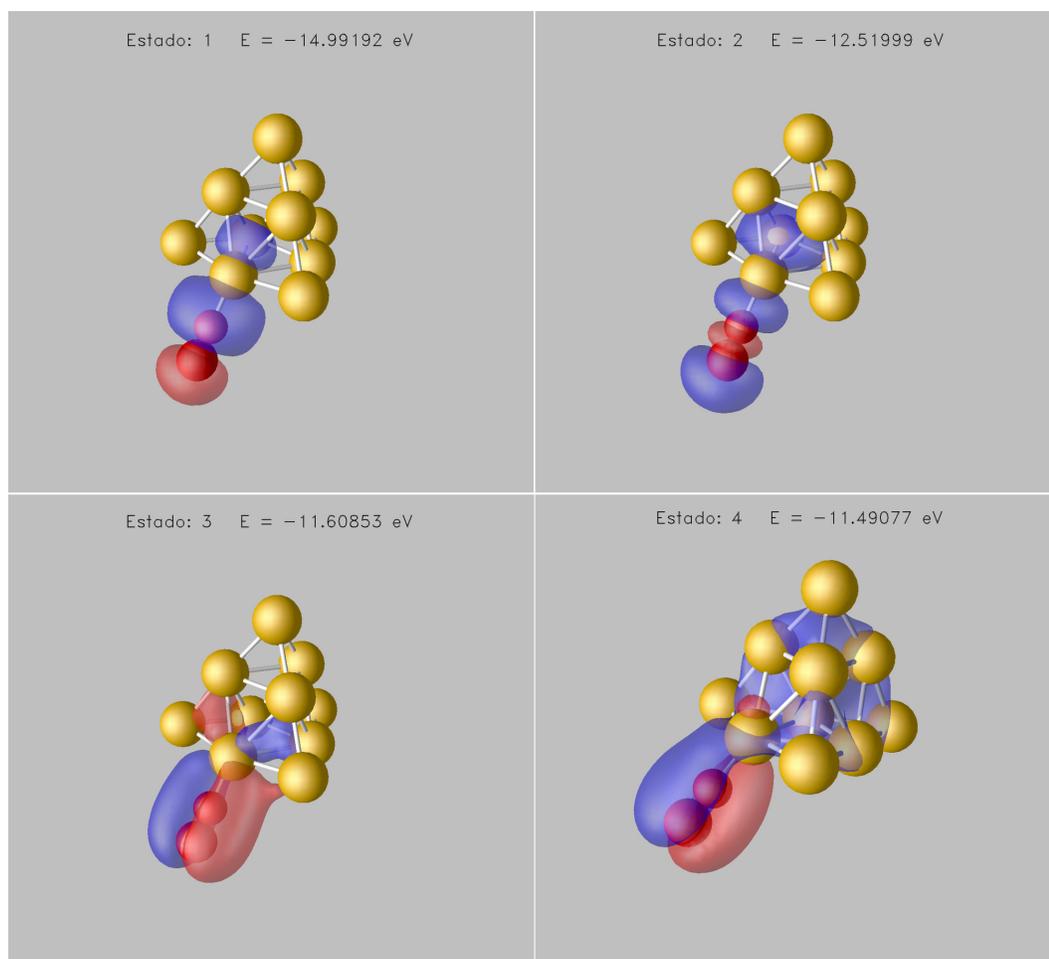


Figura 3.14: Primeros 4 orbitales del CO-Pt_{10} : (1) 4σ , (2) 5σ , (3) $1\pi_{(1)}$ y (4) $1\pi_{(2)}$

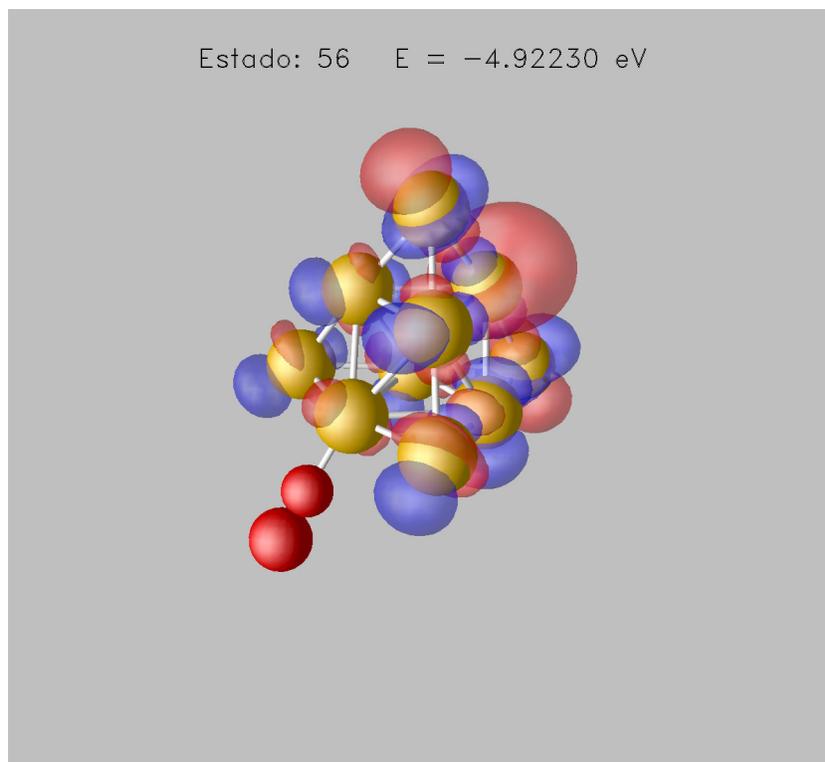


Figura 3.15: Orbital HOMO del CO-Pt₁₀.

En este caso se muestra el orbital HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) que es el último orbital ocupado del conjunto.

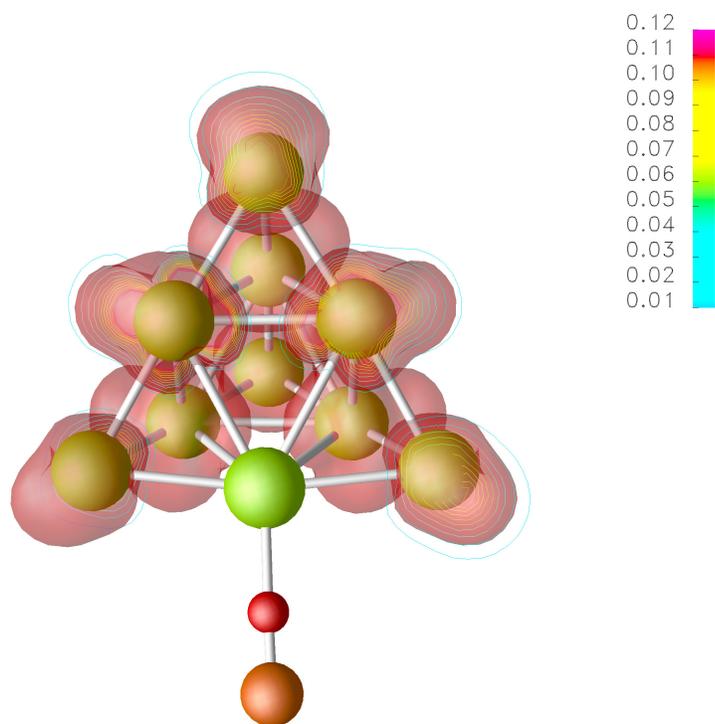


Figura 3.16: Densidad de spin del CO-Pt₁₀.

En esta imagen se puede ver claramente cómo la molécula de CO hace nulo el spin del átomo de Platino al que está unida.

3.2. Clusters de Platino dopado

3.2.1. Introducción

Después de analizar el comportamiento y estructuras de los clusters de platino puro, la primera idea que nos surge es la de alterar la composición y ver cómo cambian las propiedades del agregado. Para esto, vamos a empezar sustituyendo un solo átomo de platino por uno de otro metal, más concretamente; lo sustituiremos por Niobio, Zirconio y Molibdeno.

Después de encontrar las geometrías más estables para estas nuevas composiciones, repetiremos las simulaciones con una molécula de monóxido de carbono adsorbida y compararemos las energías de enlace entre los clusters dopados y sin dopar.

Finalmente, repetiremos todo el proceso sustituyendo más de un átomo y viendo cómo se comportan clusters mixtos con la misma proporción ($ZrPt_3$) y qué energías de enlace tienen para diferentes moléculas gaseosas.

3.2.2. Clusters XPt_n

Se han repetido los cálculos sustituyendo un solo átomo de platino por uno de Niobio, Molibdeno y Zirconio y se ha buscado su isómero más estable y los resultados han sido los siguientes:

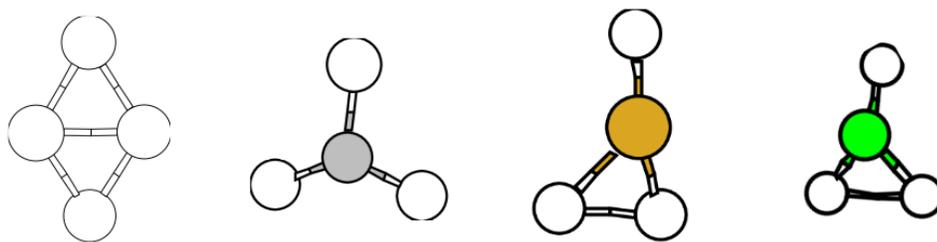


Figura 3.17: Estructuras más estables del Pt_4 , $MoPt_3$, $ZrPt_3$ y $NbPt_3$.

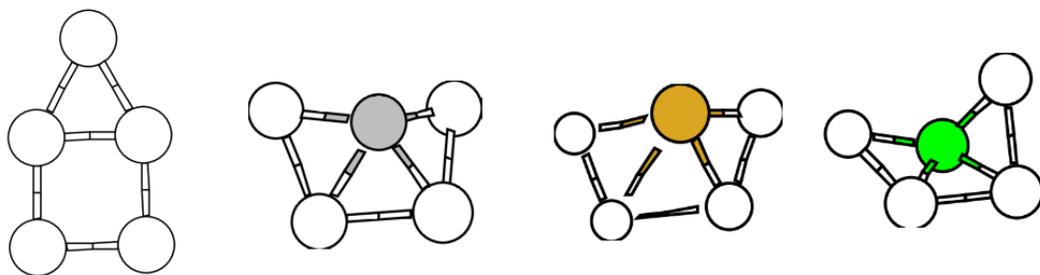


Figura 3.18: Estructuras más estables del Pt_5 , $MoPt_4$, $ZrPt_4$ y $NbPt_4$.

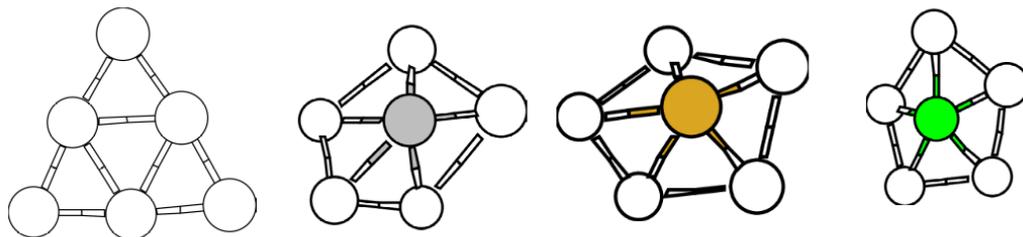


Figura 3.19: Estructuras más estables del Pt_6 , $MoPt_5$, $ZrPt_5$ y $NbPt_5$.

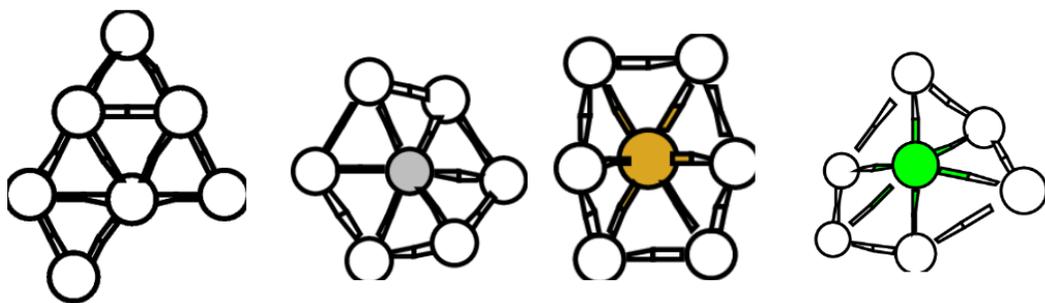


Figura 3.20: Estructuras más estables del Pt_7 , $MoPt_6$, $ZrPt_6$ y $NbPt_6$.

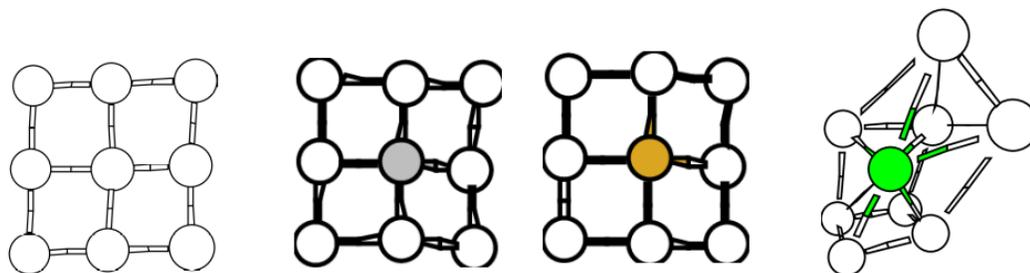


Figura 3.21: Estructuras más estables del Pt_9 , $MoPt_8$, $ZrPt_8$ y $NbPt_8$.

Como se puede ver, algunas estructuras son muy similares al clúster puro, otras cambian ligeramente y otras por completo. Para los tres elementos nuevos se cumple que necesitan estar en el centro y en contacto con el mayor número de Platinos posible para maximizar la estabilidad del sistema. Esto lleva a que para el n más pequeño considerado la disposición cambie a una suerte de estrella en el caso del Molibdeno (que prefiere tener los Platinos lo más disgregados posible) y una separación del Platino en los otros dos casos.

También es importante señalar por si no se aprecia correctamente en la imagen que las estructuras dejan de ser planas para retorcerse sobre sí mismas en casi todos los casos, siendo especialmente claro en la figura 3.15.

Por último, cabe mencionar el caso extraño del $NbPt_8$. Si en el caso del platino puro ya comentábamos la cercanía energética del isómero plano y el 3D aquí el isómero cuasiplano se impone en los otros dos metales pero en el Niobio la figura 3D es más estable todavía.

3.2.3. Adsorción de CO en los clusters XPt_n

Después de encontrar las estructuras más estables para estos agregados, se ha calculado la mejor posición para el monóxido de carbono en cada uno de ellos dando lugar a las siguientes comparativas:

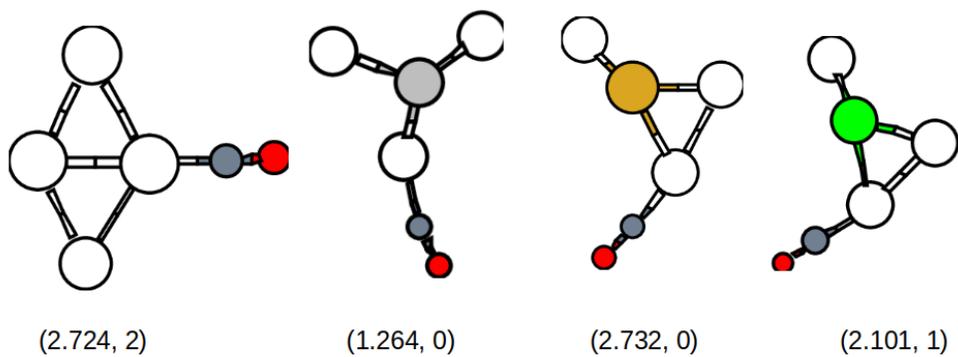


Figura 3.22: Enlaces más fuertes de CO sobre Pt_4 , $MoPt_3$, $ZrPt_3$ y $NbPt_3$. Se muestra energía de enlace en eV y spin.

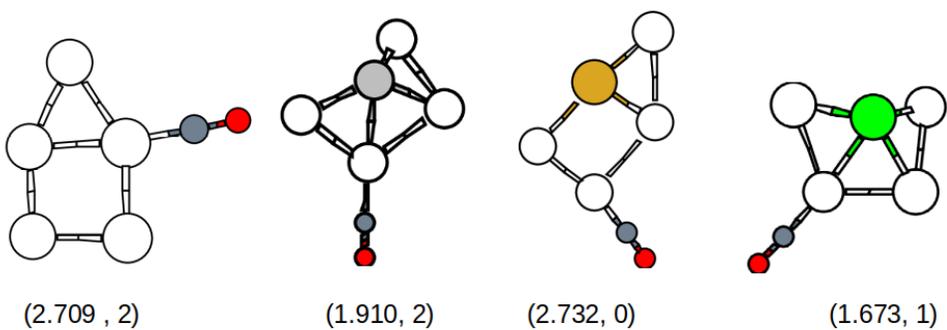


Figura 3.23: Enlaces más fuertes de CO sobre Pt_5 , $MoPt_4$, $ZrPt_4$ y $NbPt_4$. Se muestra energía de enlace en eV y spin.

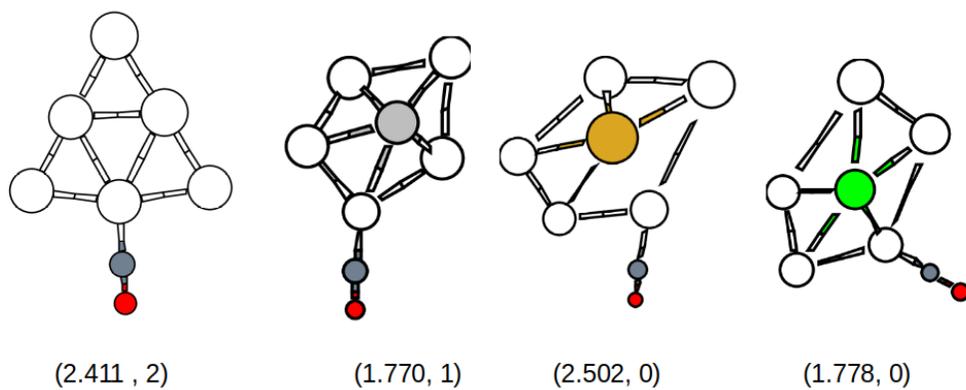


Figura 3.24: Enlaces más fuertes de CO sobre Pt_6 , $MoPt_5$, $ZrPt_5$ y $NbPt_5$. Se muestra energía de enlace en eV y spin.

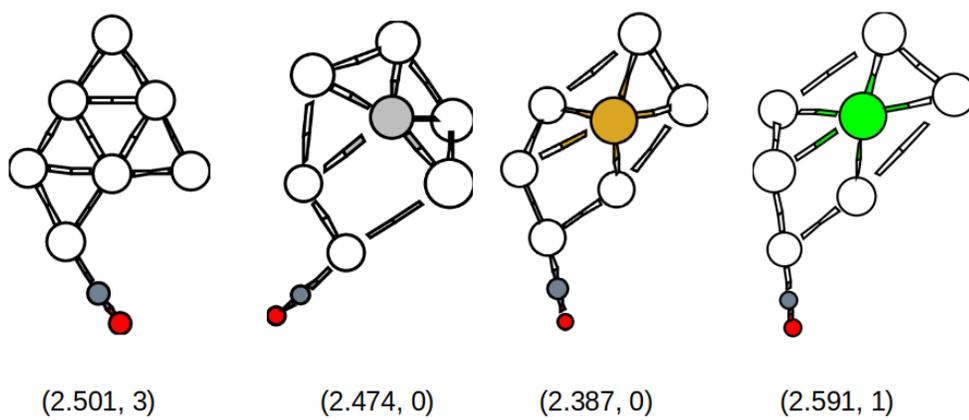


Figura 3.25: Enlaces más fuertes de CO sobre Pt_7 , $MoPt_6$, $ZrPt_6$ y $NbPt_6$. Se muestra energía de enlace en eV y spin.

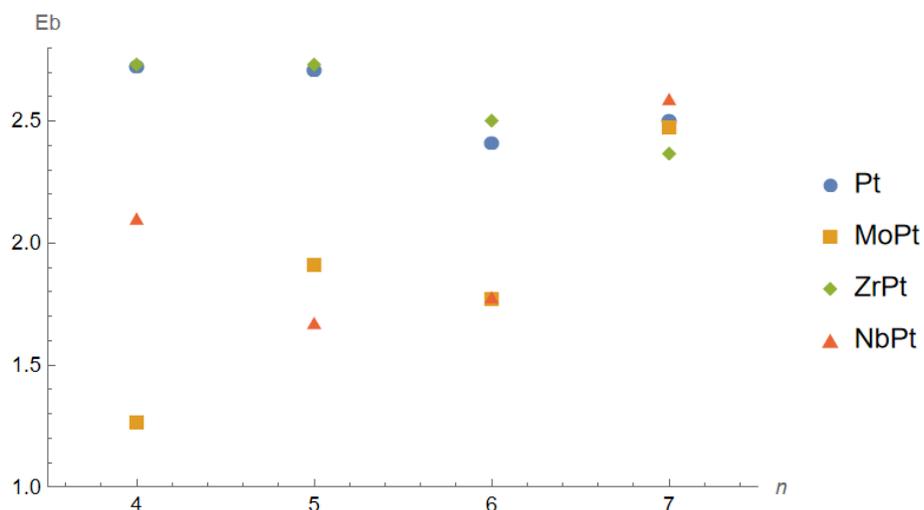


Figura 3.26: Energías de enlace en eV respecto del número total de átomos del cluster.

Se ve una clara diferencia entre el comportamiento del Zirconio por un lado, muy similar a los clusters puros aunque ligeramente superiores, y el Niobio y Molibdeno, que tienen energías notablemente más bajas que los demás. Esto se invierte curiosamente para el caso de $n=7$ que podría ser estudiado en mayor detalle con un análisis electrónico para entender el motivo.

Esto podría ser interesante dependiendo de la reacción que se quiera catalizar y habría que estudiar a continuación cómo se comportan con el resto de reactivos para ver si pueden lidiar mejor con el envenenamiento por CO que los clusters puros. Sin embargo, queda fuera del alcance de este trabajo.

3.2.4. Clusters $(\text{ZrPt}_3)_n$

El último tipo de clúster que se va a contemplar en este trabajo van a ser agregados de Platino con impurezas de Zirconio en proporción 3:1. En primer lugar se han relajado los isómeros para $n= 2, 3$ y 6 siendo las más estables:

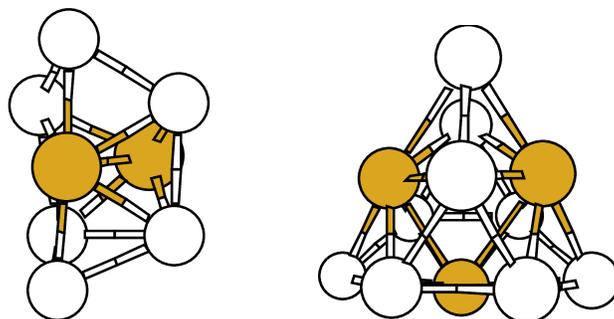


Figura 3.27: Clusters Zr_2Pt_6 y Zr_3Pt_9

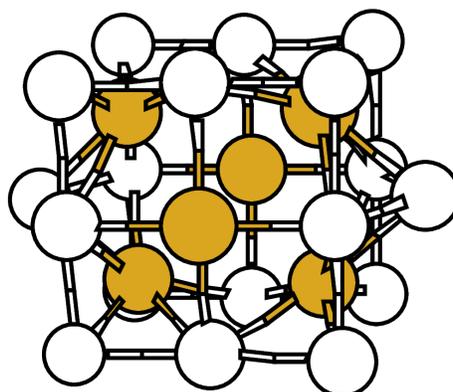


Figura 3.28: Clúster de Zr_6Pt_{18}

Las energías y spins de estos clusters son:

- Zr_2Pt_6 : -43.145 eV y spin 0.
- Zr_3Pt_9 : -68.277 eV y spin 1.
- Zr_6Pt_{18} : -143.334 eV y spin 0.

En primer lugar se han repetido las simulaciones con una molécula de monóxido de carbono:

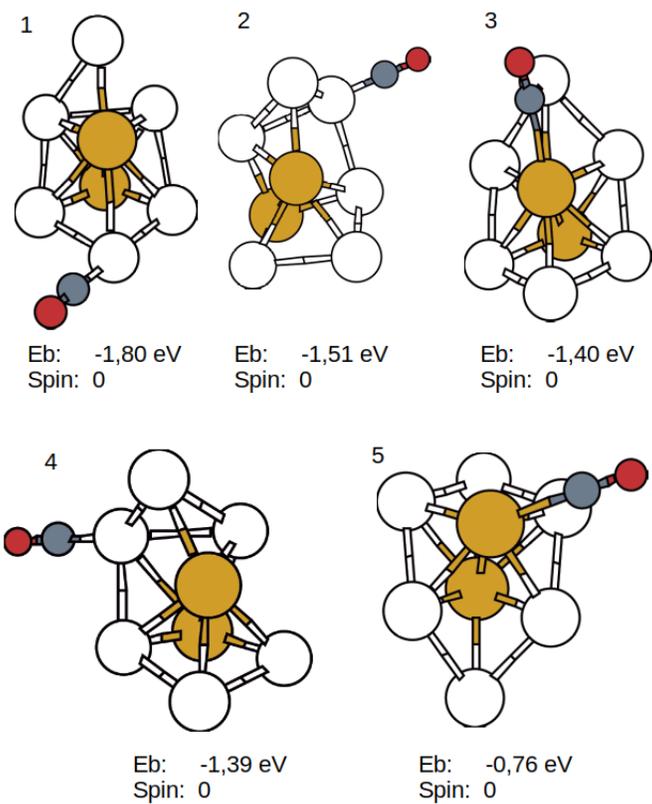


Figura 3.29: CO adsorbido en Zr_2Pt_6

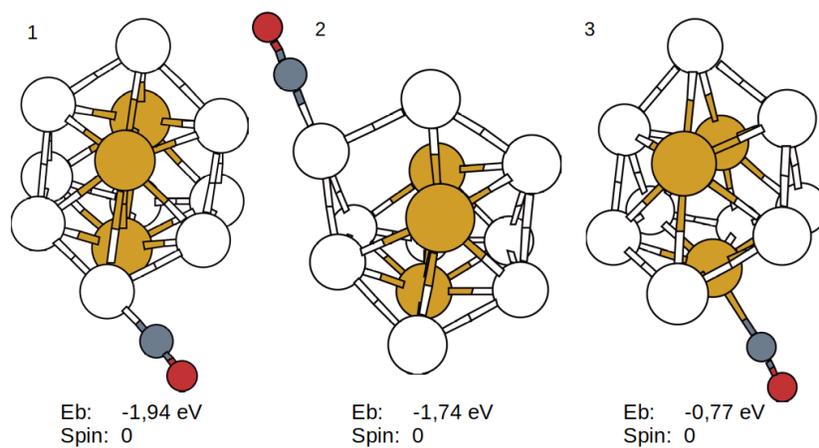


Figura 3.30: CO adsorbido en Zr_3Pt_9

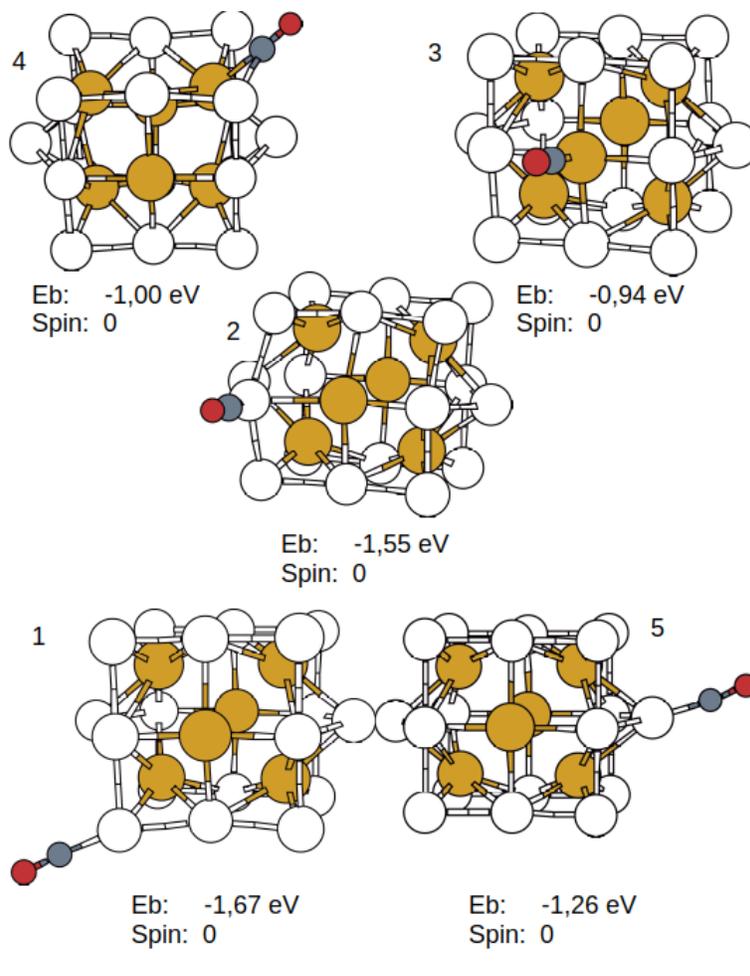


Figura 3.31: CO absorbido en Zr_6Pt_{18}

Podemos confirmar con esto que el CO mata el spin al igual que en los clusters puros o dopados con un sólo átomo e, igual que pasaba en ese caso, el CO es más estable uniéndose a un Platino (preferiblemente con pocos contactos directos con Zirconio) que a un átomo de Zirconio.

Otra cosa a destacar es la baja energía de unión con el CO de estos agregados, notablemente más baja que para el caso puro. Esto hace que sean mejores candidatos para prevenir el envenenamiento por CO.

Las siguientes simulaciones se han hecho siguiendo el mismo proceso pero con moléculas de agua:

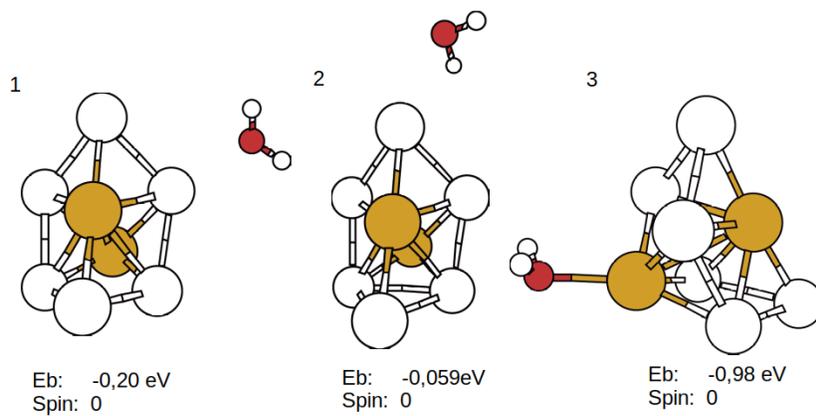


Figura 3.32: H_2O absorbido en Zr_2Pt_6

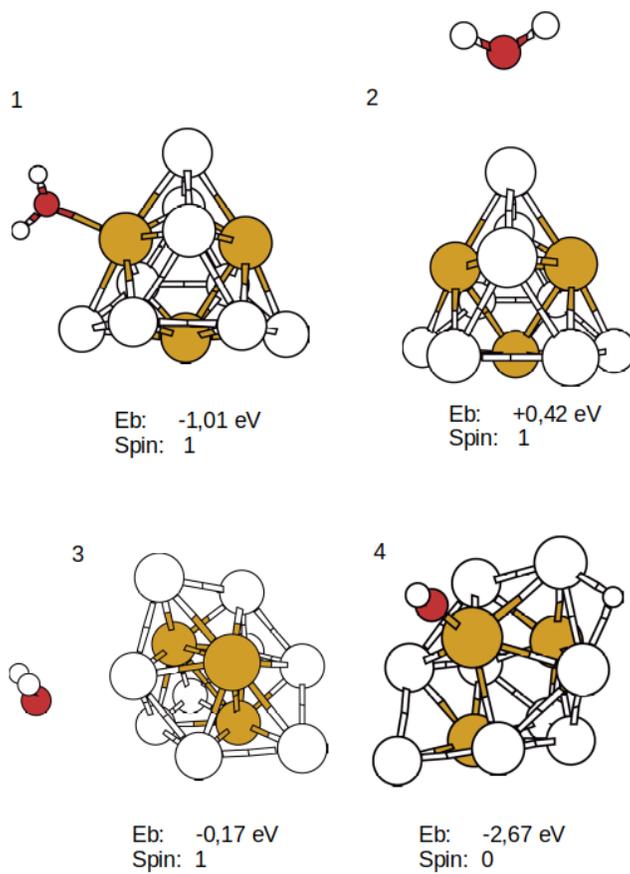


Figura 3.33: H_2O absorbido en Zr_3Pt_9

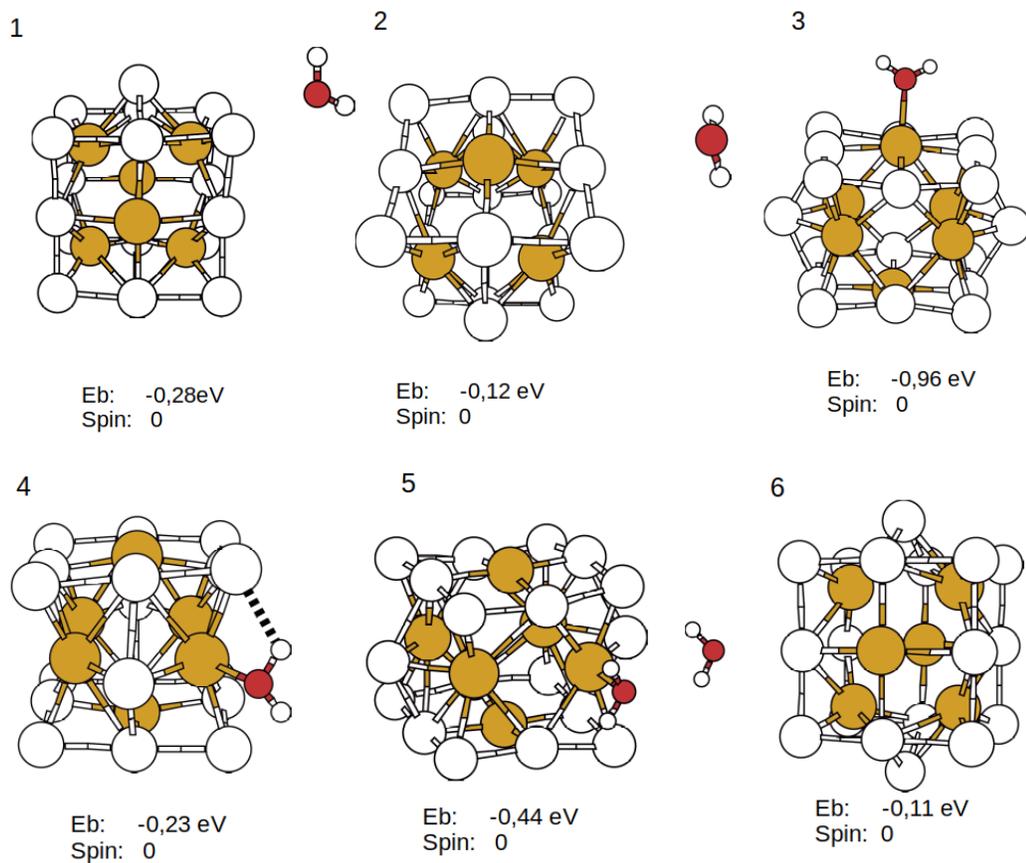


Figura 3.34: H_2O absorbido en Zr_6Pt_{18}

Al contrario de lo que pasa con el monóxido de carbono, el agua es mucho más estable si es adsorbida por un átomo de Zirconio que por uno de Platino. Llegando a tener energías positivas en algunas posiciones como la 2 del Zr_3Pt_9 .

Por último, se han realizado simulaciones con una molécula de oxígeno:

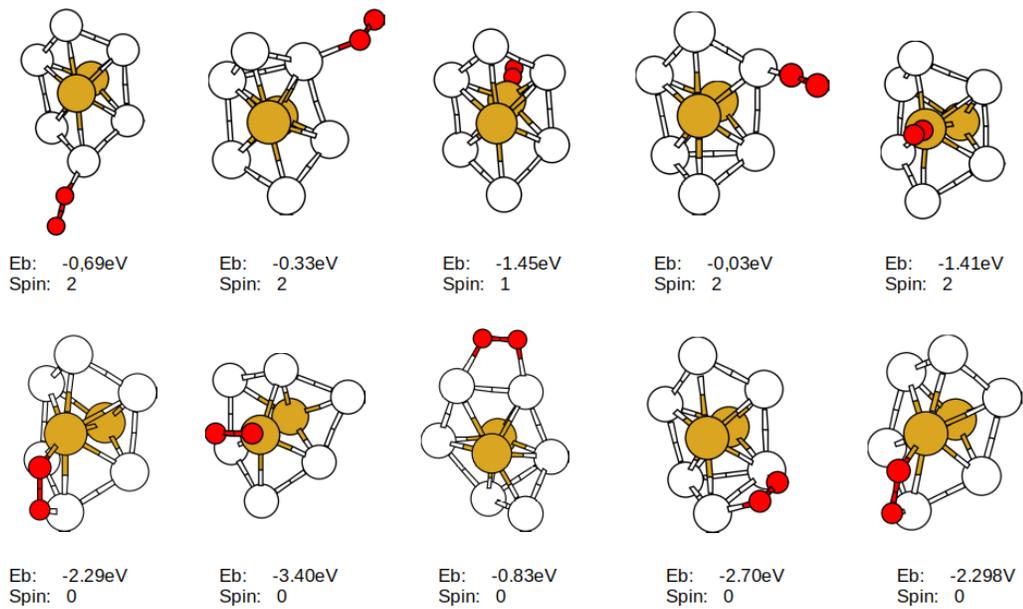


Figura 3.35: O_2 absorbido en Zr_2Pt_6

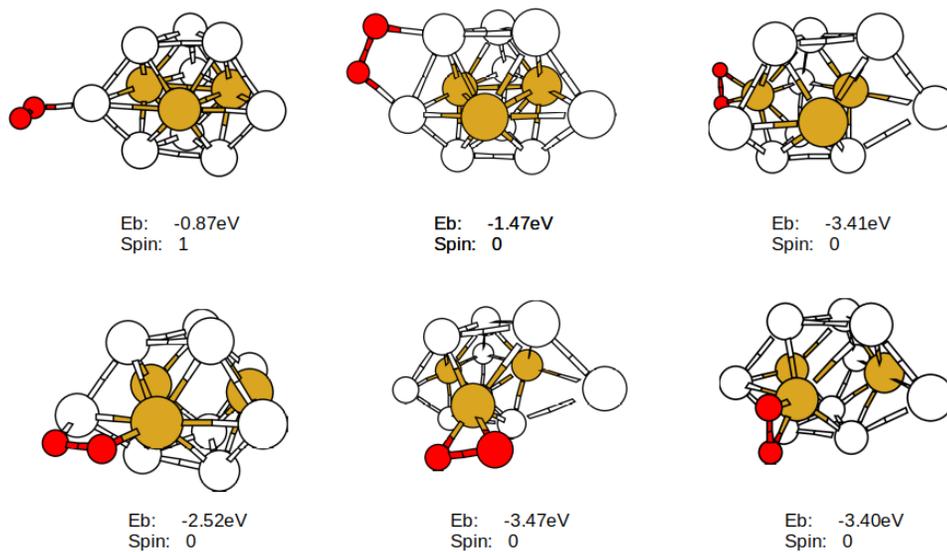


Figura 3.36: O_2 absorbido en Zr_3Pt_9

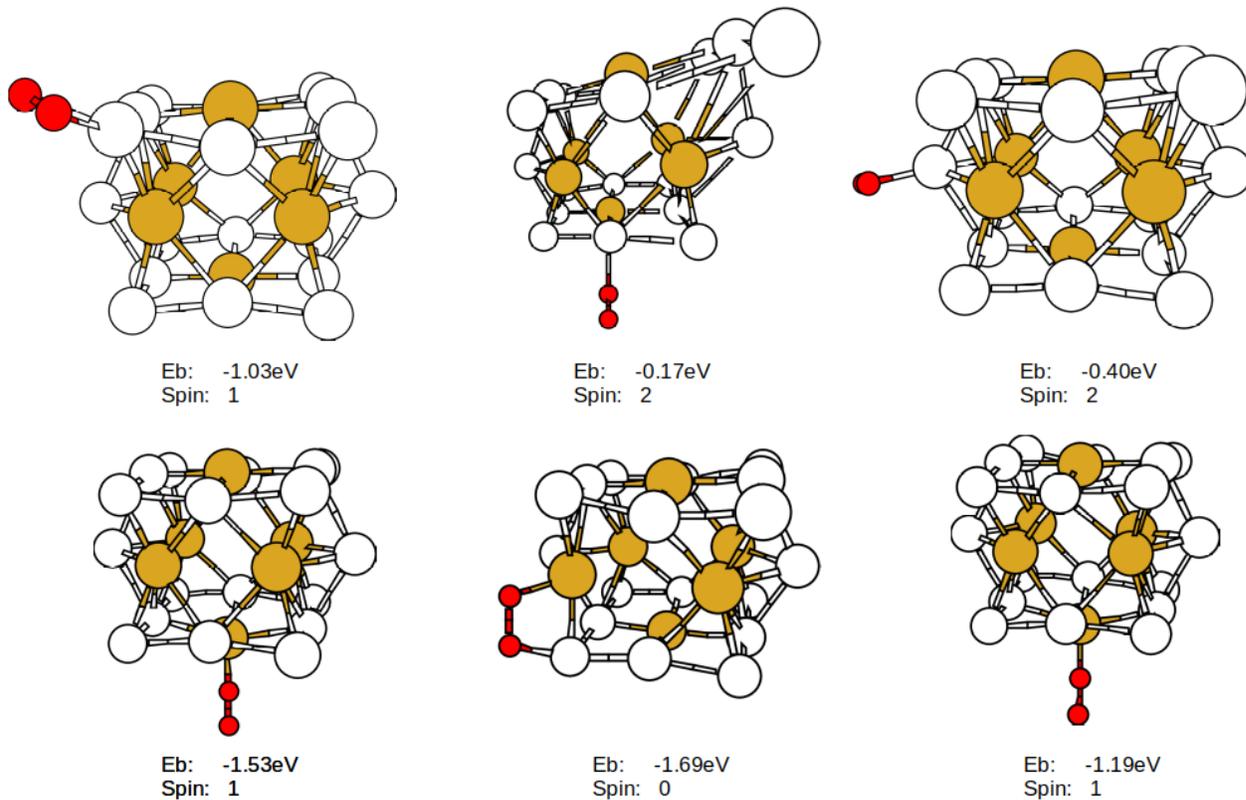


Figura 3.37: O_2 absorbido en Zr_6Pt_{18}

En este caso es el que más diferencia hay entre unas posiciones y otras y, por primera vez, se ve una clara tendencia a ocupar posiciones bridge en vez de top. Esto es debido principalmente a la naturaleza altamente electronegativa de la propia molécula de oxígeno que a los clusters.

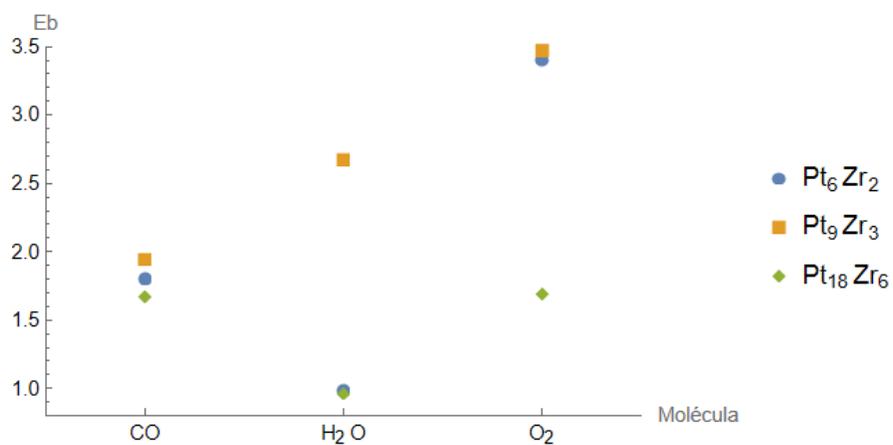


Figura 3.38: Gráfica comparativa de energías de enlace (en eV) de las diferentes moléculas estudiadas en función del clúster en el que se adsorben.

Como se puede ver, para el monóxido de carbono no hay demasiada diferencia entre los tres clusters. Sin embargo, en el caso del agua tenemos la mayor diferencia siendo de más del doble para el Zr₃Pt₉ que para el resto. Para el oxígeno, tanto Zr₃Pt₉ como Zr₂Pt₆ tienen energías mucho más altas que el Zr₆Pt₁₈, que es la peor opción en los tres casos.

Capítulo 4

Conclusiones

El estudio de las estructuras más estables para clusters de Platino puro desde cuatro hasta once átomos nos ha dejado clara la mayor estabilidad de las estructuras planas frente a las 3D. Esto es debido a su alto número atómico y los efectos relativistas que estabilizan los electrones 6s favoreciendo la hibridación de este nivel con los niveles 5d. Tal hibridación s-d incrementa la direccionalidad de los enlaces entre los átomos a lo largo de las direcciones x-y, produciendo como resultado una tendencia a la formación de estructuras planas. Similares efectos ocurren, por ejemplo, para agregados AuN ⁽⁶⁾.

También ha quedado evidente con el caso de n=10 que las estructuras regulares como el tetraedro en ese caso son muy preferibles a cualquier otra dados sus ejes de simetría. Esto ya había sido apuntado en estudios previos y los resultados obtenidos lo confirman para los agregados que hemos analizado.

En cuanto a la adsorción de monóxido de carbono en estos clusters puros de Platino, se ha comprobado que las colocaciones top suelen ser preferibles a las bridge y que las hollow nunca son una opción viable. Además se ha comprobado mediante un análisis de la densidad de estados y de los orbitales cómo se produce esta adsorción y, mediante un análisis de la densidad de spin, se ha comprobado que el monóxido de Carbono acaba con el spin del átomo al que se une.

Sobre los clusters de Platino monodopados, podemos afirmar que las estructuras cambian en todos los casos estudiados por unas nuevas que siempre tienen el átomo de un metal diferente en el centro y el Platino alrededor. La colocación suele ser plana, probablemente debido a que se han considerado clusters con bajo número de átomos totales, aunque merece ser resaltado el caso del *NbPt₈* cuyo isómero más estable tiene configuración 3D.

En cuanto a la absorción de monóxido de Carbono, tenemos para $n= 4, 5$ y 6 la constante de que el agregado con un átomo de Zirconio absorbe ligeramente mejor que el puro y el Niobio y Molibdeno considerablemente peor. Sin embargo, para $n = 7$ tenemos el caso contrario. En estudios posteriores, esto se podría analizar electrónicamente o hacer simulaciones para $n >7$ y comprobar si sigue la nueva tendencia.

Finalmente, los clusters de la forma $(ZrPt_3)_n$ para $n= 2, 3$ y 6 han dado resultados similares tanto a los clusters puros como a los dopados con un solo átomo a la hora de adsorber el monóxido de carbono. Sin embargo, cuando se ha analizado el comportamiento con el agua los tres han tenido comportamientos diferentes teniendo para el Zr_3Pt_9 el doble de energía de enlace que en los otros dos casos. Para el oxígeno en cambio, tanto el Zr_3Pt_9 como el Zr_2Pt_6 han tenido una energía muy alta y del doble que el agregado restante.

Por todo esto, resultaría interesante para un futuro trabajo ampliar el análisis de la adsorción de agua y oxígeno en los primeros clusters y ver cómo se comportan. También se le podría añadir el estudio del hidrógeno para completar así la reacción Water-Gas-Shift que es el propósito de este trabajo.

Al haber ampliado tanto el abanico de catalizadores posibles no ha sido posible estudiar en detalle la reacción completa en ninguno de ellos, sin embargo, se han sentado las bases para elegir algunos clusters que destacan entre el resto, como pueden ser Pt_6 , Pt_{10} o Zr_3Pt_9 y llevar a cabo los cálculos restantes.

Capítulo 5

Bibliografía

- (1) <https://blog.syrris.com/2018/06/22/solid-phase-catalysis-in-continuous-flow/>
- (2) Takane Imaoka, Yuki Akanuma, Naoki Haruta, Shogo Tsuchiya, Kentaro Ishihara, Takeshi Okayasu, Wang-Jae Chun, Masaki Takahashi and Kimihisa Yamamoto 'Platinum clusters with precise numbers of atoms for preparative-scale catalysis' *Nature Communications* (2017)
- (3) Piero Ferrari, Guillaume Libeert, Nguyen Minh Tam, and Ewald Janssens 'Interaction of carbon monoxide with doped metal clusters' *CrystEngComm* (2020)
- (4) Claire Massen, Thomas V. Mortimer-Jones and Roy L. Johnston 'Geometries and segregation properties of platinum-palladium nanoalloy clusters' *Dalton* (2002)
- (5) Jun-Qing Wen and Zhen-Yi Wen 'The Geometrical Structures and Magnetic Properties of Charged Aluminum-Doped Platinum Clusters: Aluminum Occupied High Coordination Site' *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* (2018)
- (6) Bryan R. Goldsmith, Jacob Florian, Jin-Xun Liu, Philipp Gruene, Jonathan T. Lyon, David M. Rayner, André Fielicke, Matthias Scheffler and Luca M. Ghiringhelli, *PHYSICAL REVIEW MATERIALS* 3, 016002 (2019)
- 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

- L. M. Molina, B. Hammer. Some recent theoretical advances in the understanding of the catalytic activity of Au. *Applied Catalysis A: General* 291 (2005) 21–31.
- W.Kohn and L. J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physics Review* 140, A1133 (1965).
- Kumar, Y. Kawazoe. Evolution of atomic and electronic structure of Pt clusters: Planar, layered, pyramidal, cage, cubic, and octahedral growth. *Physical Review B* 77, 205418 (2008)
- Trond Rypdal Henninen, Marta Bon, Feng Wang, Daniele Passerone, and Rolf Erni 'The Structure of Sub-nm Platinum Clusters at Elevated Temperatures' *Angew. Chem. Int. Ed.* 10.1002/anie.201911068
- Hao Li, Joong-Il Jake Choi, Wernfried Mayr-Schmolze, Christian Weilach, Christoph Rameshan, Florian Mittendorfer, Josef Redinger, Michael Schmid, and Gunther Rupprechter. 'Growth of an Ultrathin Zirconia Film on Pt₃Zr Examined by High Resolution X-ray Photoelectron Spectroscopy, Temperature Programmed Desorption, Scanning Tunneling Microscopy, and Density Functional Theory' *The Journal of Physical Chemistry* (2015)
- Avik Halder, Larry A. Curtiss, Alessandro Fortunelli, and Stefan Vajda 'Perspective: Size selected clusters for catalysis and electrochemistry' as: *J. Chem. Phys.* 148, 110901 (2018).
- Elisa Jimenez-Izal and Anastassia N. Alexandrova 'Computational Design of Clusters for Catalysis' *Annual Review of Physical Chemistry* (2018)
- Puru Jena and Qiang Sun 'Super Atomic Clusters: Design Rules and Potential for Building Blocks of Materials' *Chemical Reviews* (2018)
- Ge Yan, Zhengyang Gao, Mingliang Zhao, Weijie Yang, Xunlei Ding. 'CO₂ hydrogenation to formic acid over platinum cluster doped defective graphene: A DFT study' *Applied Surface Science* Volume 517 (2020).
- Maria Peressi, Alfonso Baldereschi, 'Ab initio Studies of Structural and Electronic Properties' *Characterization of Semiconductor Heterostructures and Nanostructures (Second Edition)*. (2013)