

# Estudio teórico de la reactividad de catalizadores PdGa intermetálicos y nanopartículas Au@Pd



Mag. Mario Germán Sandoval

Departamento de Física

Universidad Nacional del Sur

Tesis presentada para obtener el grado de

*Doctor en Física*

2017



## Prefacio

Esta tesis es presentada como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Física, de la Universidad Nacional del Sur, y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otras. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el Departamento de Física e IFISUR, durante el período comprendido entre Diciembre de 2013 y Diciembre de 2017, bajo la dirección de la Dra. Paula Verónica Jasen, Profesora Asociada del Dpto. de Física e Investigadora Independiente del CONICET.

Mag. Mario Germán Sandoval



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR  
Secretaría de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el ...../...../....., mereciendo la calificación de ..... (.....).



A mi familia, novia, amigos y a quien sepa apreciar y valorar la ciencia.



## Agradecimientos

Agradezco a la Universidad Nacional del Sur (UNS), al Departamento de Física y al Instituto de Física del Sur (IFISUR) por brindarme un espacio donde llevar a cabo mis estudios y así poder contribuir tanto al desarrollo tecnológico como a mi formación académica.

Al MINCYT-ANPCyT por haberme proporcionado los medios económicos para la realización de este trabajo durante mis primeros tres años de formación y a CONICET por haberme permitido económicamente continuar hasta el final (durante los dos años siguientes) de mi estudio doctoral.

A la Universidade Federal do ABC - São Paulo, Brasil (UFABC-SP) por prestar sus instalaciones en el marco del proyecto UNS - UFABC-SP, denominado fortalecimiento de pos-grado en Física, Sector educativo del Mercosur/CAPES, PFFPG 011/2011, que financió mi breve intercambio.

Al Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo (CENAPAD-SP) donde fueron realizadas parte de las simulaciones.

A la Dra. Paula Jasen por su dirección y paciencia en la realización de esta tesis, al Dr. Alfredo Juan y a la Dra. Estela González por su enorme colaboración, consejo y ayuda desinteresada cada vez que lo he necesitado.

A la Dra. C. Romina Luna, al Dr. Pablo I. Bechthold, a la Dra. Aline O. Pereira y al Prof. Dr. Caetano R. Miranda por su gran apoyo y cooperación.



## Resumen

En esta tesis se han considerado dos sistemas de alto interés catalítico, el compuesto intermetálico PdGa por sus aplicaciones en la industria química y las nanopartículas bimetálicas por ser excelentes candidatas para el almacenamiento de hidrógeno. En el primer sistema se estudiaron los posibles sitios de adsorción del acetileno en la superficie PdGa(110), determinándose las geometrías de adsorción y el enlace químico. Además, se computaron las frecuencias de vibración metal-adsorbato. Una vez determinado el sitio de adsorción más estable y habiéndose comprobado que el enlace C-C no se rompe, se procedió a estudiar el proceso de hidrogenación. El camino de reacción versus la energía y la configuración geométrica de cada paso, así como también el enlace químico y la transferencia de carga, fueron analizados. Para el caso de la nanopartícula bimetálica Au@Pd (núcleo@cáscara) se estudió la adsorción de una molécula de hidrógeno. Se analizaron las diferentes configuraciones de adsorción tanto disociativas como no disociativas y se las comparó con cálculos equivalentes en la superficie Pd/Au(111). En todos los casos se calculó estructura electrónica, transferencia de carga, función trabajo y enlace químico. Además se estudió la cáscara mixta para la nanopartícula, debido a que las tensiones en el núcleo podrían segregar átomos de Au a la cáscara. Todos los cálculos fueron realizados utilizando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) usando el código VASP. Los cambios en el enlace químico se obtuvieron usando el método implementado en el código DDEC6.



## Abstract

In this thesis has been considered two high interest catalytic systems: The intermetallic compound PdGa for its applications in petrochemical industries and bimetallic nanoparticles as candidates for hydrogen storage. In the first system, the possible acetylene adsorption sites on PdGa(110) surface were studied, calculating the adsorption geometries and studying chemical bonding. The metal-adsorbate vibration frequencies were also computed. Once the most stable site was determinate and verified that the C-C bond was not broken, the hydrogenation process was studied. The reaction path versus energy and the geometric configuration of each steps, as well as the chemical bond and charge transfer, were analyzed. In the case of the Au@Pd (core@shell) bimetallic nanoparticle we studied the adsorption of one hydrogen molecule. Different adsorption configurations, both dissociative and non dissociative, were examined and comparing them with similar calculations on Pd/Au(111) surface. In all cases the electronic structure, charge transfer, work function and chemical bonding were computed. The mixed shell configuration for the nanoparticle was also studied. Due to tensions in the nucleus Au atoms could segregate to the Pd shell. All calculations were performed using the Density Functional Theory (DFT) impleneted by VASP code. The changes in the chemical bonding were obtained using the method implemented in the DDEC6 code.



---

Certifico que fueron incluidos los cambios y correcciones sugeridas por los jurados.

Firma del Director



# Índice

<b>Índice</b>	<b>xiv</b>
<b>Lista de figuras</b>	<b>xviii</b>
<b>Nomenclatura</b>	<b>xxii</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Generalidades . . . . .	2
1.2. Catálisis . . . . .	4
1.3. Física de Superficies . . . . .	5
1.3.1. Composición y estructura de la superficie . . . . .	6
1.3.2. Propiedades de la superficie . . . . .	7
1.3.2.1. Estructura electrónica . . . . .	7
1.3.2.2. El proceso de adsorción . . . . .	8
1.3.3. Energías de enlace y barrera de activación . . . . .	11
1.4. El rol de la computación en la Ciencia de Materiales . . . . .	14
1.5. Procesos industriales con demanda de avances en el área de Catálisis	15
1.6. Polietileno . . . . .	16
1.6.1. Hidrogenación de acetileno . . . . .	17
1.6.2. Aspectos técnicos del proceso de hidrogenación . . . . .	18
1.6.3. Necesidades catalíticas en el proceso de hidrogenación de acetileno . . . . .	19
1.6.4. Catalizador analizado para el proceso de hidrogenación de acetileno . . . . .	20
1.7. Hidrógeno . . . . .	21

1.7.1.	Crisis energética . . . . .	21
1.7.2.	El hidrógeno como combustible . . . . .	22
1.7.3.	El almacenamiento del hidrógeno . . . . .	23
1.8.	Características relevantes de los sistemas estudiados en esta tesis .	25
1.8.1.	El compuesto intermetálico PdGa . . . . .	25
1.8.2.	Nanopartícula núcleo@cáscara de Au@Pd . . . . .	29
<b>2.</b>	<b>Modelo teórico</b>	<b>33</b>
2.1.	Ecuación de Schrödinger: sistemas complejos . . . . .	34
2.1.1.	Aproximación de Born-Oppenheimer . . . . .	35
2.1.2.	Aproximación de Hartree . . . . .	36
2.1.3.	Aproximación de Hartree-Fock . . . . .	37
2.2.	La teoría del Funcional de la Densidad . . . . .	41
2.2.1.	El modelo de Thomas-Fermi . . . . .	41
2.2.2.	Teoremas de Hohenberg-Kohn . . . . .	44
2.2.2.1.	Teorema I . . . . .	45
2.2.2.2.	Teorema II . . . . .	46
2.2.3.	Las ecuaciones de Kohn-Sham . . . . .	46
2.2.4.	Aproximaciones al funcional de intercambio y correlación .	49
2.2.4.1.	Aproximación de la Densidad Local (LDA) . . . .	49
2.2.4.2.	Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA)	50
2.3.	Método computacional . . . . .	51
2.3.1.	Redes cristalinas y espacio recíproco . . . . .	51
2.3.2.	Teorema de Bloch . . . . .	53
2.3.3.	Representación de las ecuaciones de K-S mediante ondas planas . . . . .	53
2.3.4.	Puntos K . . . . .	55
2.3.5.	Aproximación del Pseudopotencial . . . . .	56
2.4.	Códigos basados en DFT implementados en este trabajo . . . . .	59
2.4.1.	VASP . . . . .	59
2.4.2.	SIESTA . . . . .	61
2.5.	Herramientas para el análisis de resultados . . . . .	61
2.5.1.	Propiedades electrónicas . . . . .	62

2.5.2. Densidad de Estados (DOS) . . . . .	62
2.5.3. Población de solapamiento de orbitales cristalinos (COOP)	64
2.5.4. Método DDEC6 para el análisis de carga electrónica . . . .	65
2.5.5. Método de la banda elástica empujada (NEB, por sus sigas en ingles) . . . . .	68
<b>3. Estudio teórico de estructura electrónica y enlace de acetileno sobre PdGa(110)</b>	<b>71</b>
3.1. Introducción . . . . .	71
3.2. Método computacional . . . . .	73
3.3. Modelo de la superficie . . . . .	74
3.4. Resultados y discusión . . . . .	75
3.5. Conclusiones . . . . .	83
<b>4. Estudio DFT de la reacción de hidrogenación de acetileno a etileno sobre PdGa(110)</b>	<b>85</b>
4.1. Introducción . . . . .	85
4.2. Modelo de la superficie y método computacional . . . . .	87
4.2.1. Modelo de la superficie . . . . .	87
4.2.2. Método computacional . . . . .	87
4.3. Resultados y discusión . . . . .	88
4.3.1. Consideraciones geométricas y energéticas . . . . .	88
4.3.2. Estructura Electrónica . . . . .	92
4.3.3. Gráfico de densidad de carga . . . . .	94
4.3.4. Cambios en los enlaces químicos . . . . .	95
4.4. Conclusiones . . . . .	97
<b>5. Estudio teórico de la adsorción de hidrógeno sobre nanoparticu- las icosaédricas Au@Pd</b>	<b>98</b>
5.1. Introducción . . . . .	98
5.2. Modelo de la nanopartícula y método computacional . . . . .	99
5.2.1. Modelo de la nanopartícula . . . . .	99
5.2.2. Método computacional . . . . .	103
5.3. Resultados y discusión . . . . .	104

---

5.3.1. Optimización geométrica . . . . .	104
5.3.1.1. Estructuras de cáscara mixta . . . . .	111
5.3.2. Estructura electrónica . . . . .	113
5.3.2.1. Densidad de estados . . . . .	113
5.3.2.2. Carga eléctrica . . . . .	115
5.3.2.3. Análisis de enlaces . . . . .	117
5.3.2.4. Función trabajo . . . . .	120
5.4. Conclusiones . . . . .	122
<b>6. Conclusiones generales</b>	<b>124</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>126</b>
<b>Publicaciones realizadas</b>	<b>151</b>

# Lista de figuras

1.1. Energía potencial para la fisisorción de una partícula en la superficie de un sólido, siendo $r$ la distancia entre la superficie y el sólido y $r_0$ la separación de equilibrio. . . . .	9
1.2. Versión simple de un diagrama de energía potencial para la quimisorción sobre una superficie plana. Cuando la quimisorción ocurre, la energía de desorción $E_{des}$ es mayor que la energía de adsorción $E_{ads}$ . Los pozos de potencial contienen niveles de energía discretos que corresponden a los niveles de vibración permitidos del átomo adsorbido. Estrictamente, se deberían usar dos diagramas porque el sistema cambia una vez que ocurre la quimisorción. . . . .	10
1.3. Curva de energía potencial unidimensional para adsorción molecular: adsorción no activada (a) y adsorción activada (b). $E_{ads}$ : energía de adsorción activada, $E_{des}$ : energía de activación de desorción; $q_{ads}$ : calor intercambiado en la activación; $z_{eq}$ : longitud de enlace adsorbato-superficie; $A$ : adsorbato; $M$ : metal. . . . .	12
1.4. Adsorción disociativa activada. $E_{ads}$ : energía de adsorción activada $E_{des}$ : energía de activación de desorción; $q_{ads}$ : calor intercambiado en la activación; $z_{eq}$ : longitud de enlace adsorbato-superficie; $A$ : adsorbato; $M$ : metal. . . . .	13
1.5. Esquema de la polimerización del etileno . . . . .	17
1.6. Esquema del funcionamiento de una celda de combustible tipo PEM.	23
1.7. Vista esquemática de la celda unidad de la estructura PdGa $P2_13$ (a) y de las distancias de enlace entre átomos de Pd y Ga (b) . . .	29

1.8. Vista esquemática de la NP Au@Pd icosaédrica. Las esferas verdes corresponden a los átomos de Pd y las amarillas a los átomos de Au.	32
2.1. Representación esquemática de la aproximación del pseudopotencial.	57
3.1. Vista esquemática de los sitios de adsorción de alta simetría del plano (110) del intermetálico PdGa, donde “B” es un sitio Puente Pd-Pd, “b” es un sitio Puente Ga-Ga, “H” es un sitio Hueco formado por dos Pd y dos Ga y “T” es un sitio Tope sobre un Pd (a). Vista esquemática lateral de la superficie PdGa(110) (b).	74
3.2. Vista frontal y lateral de los sitios de adsorción de C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> en Pd-Ga(110), mostrando sus respectivas configuraciones finales.	76
3.3. Total y PDOS para Pd, Ga y acetileno en la superficie de PdGa: superficie pura (I)-(IV), acetileno en vacío (V)-(VII), C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> adsorbido en el sitio Hueco (VIII)-(XIV), C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> adsorbido en el sitio Puente (XV)-(XXI) y C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> adsorbido en el sitio Tope.	80
3.4. Curvas COOP para Pd-Pd, Pd-Ga, Pd-C, Ga-C (sólo para el sitio Hueco), C-C y C-H para la superficie de PdGa(110) con acetileno en los sitios Hueco (IV), Puente (VI)-(X) y Tope (XI)-(XV) antes (línea roja discontinua) y después (línea negra sólida) de la adsorción.	82
4.1. Curva de energía total de la ruptura del enlace C-C como función de la distancia C-C.	89
4.2. Vista esquemática de las configuraciones finales y de transición para los pasos de la reacción de hidrogenación. Las letras mayúscula y minúsculas indican la vista frontal y lateral, respectivamente.	90
4.3. Perfil de energía potencial para el camino de reacción de hidrogenación de acetileno a etileno. Las energías se dan en relación con (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> ) en la fase gaseosa. Las figuras insertadas corresponden al escenario atomístico de los pasos de la reacción de hidrogenación.	91
4.4. Curvas TDOS y PDOS para la superficie PdGa(110). Las PDOS de los átomos metálicos están magnificadas con respecto a la de los átomos de C y H.	92

- 4.5. Curvas de TDOS para los sistemas  $C_2H_2/PdGa(110)$  (a),  $C_2H_3/PdGa(110)$  (c) y  $C_2H_4/PdGa(110)$  (e). Curvas de TDOS para  $C_2H_2$  (b),  $C_2H_3$  (d) y  $C_2H_4$  (f) antes (línea roja punteada) y después (línea negra llena) de la adsorción. Las TDOS de las moléculas están magnificadas con respecto a la de la superficie. . . . . 93
- 4.6. Curvas de PDOS sobre Pd1 (a), Pd2 (b), Ga1 (c), C1 (d) y H1 (e) después de la adsorción de  $C_2H_2$ . Curvas de PDOS sobre Pd1 (f), Pd2 (g), Ga1 (h), C1 (i) y H1 (j) después de la adsorción de  $C_2H_3$ . Curvas de PDOS sobre Pd1 (k), Pd2 (l), Ga1 (m), C1 (n) y H1 (o) después de la adsorción de  $C_2H_4$ . La línea roja punteada corresponde a las proyecciones de H y C para la molécula en vacío. Las PDOS de los átomos metálicos están magnificadas con respecto a la de los átomos de C y H. . . . . 94
- 4.7. Distribución la diferencia de carga eléctrica alrededor de los átomos después de la adsorción de  $C_2H_x$ . El color azul (rojo) indica una densidad de carga eléctrica negativa (positiva). . . . . 95
- 5.1. Representación esquemática de la estructura icosaédrica de la nanopartícula bimetálica Au@Pd y sus sitios de adsorción. . . . . 100
- 5.2. Representación esquemática de la inclinación molecular y posiciones verticales. El lado izquierdo, (a), muestra la inclinación del  $H_2$  hacia una cara (T2f, en inglés “Tilted to face”) y un Borde (T2E, en inglés “Tilted to Edge”). El lado derecho, (b), representa a las configuraciones verticales del  $H_2$  respecto a la Cara (V2f, en inglés “Vertical to face”), al Vértice (V2Vtx, en inglés “Vertical to Vertex”) y el Borde (V2E, en inglés “Vertical to Edge”), respectivamente. . . 101

- 5.3. Representación esquemática de las posibles posiciones Laterales (S-on, en inglés “Side-on”) y Paralelas (P) de la molécula. El lado izquierdo, (a), representa a las orientaciones laterales respecto del Vértice (S-onV), de la Cara (S-onF) y del Borde (S-onE), respectivamente. El esquema del medio, (b), muestra a las posiciones paralelas a la cara desde el Vértice (P2f\_V) y desde el Borde (P2f\_E) respectivamente. El lado derecho, (c), representa a las posiciones paralelas al Borde desde el Vértice (P2e\_V) y desde el Borde (P2e\_E), respectivamente. . . . . 101
- 5.4. Representación esquemática de las orientaciones horizontales de H<sub>2</sub> respecto de los sitios Puente y Puente sobre el Borde, donde los átomos de Pd son indicados (a). Los números 1, 2 y 3 de los esquemas ubicados al medio, (b), y a la derecha, (c), indican las orientaciones horizontales del tipo Paralela, Transversal y Diagonal, respectivamente. . . . . 102
- 5.5. Vista esquemática de los sitios de adsorción en la superficie Pd/Au(111). A izquierda la vista frontal y a derecha la vista lateral. En aras de la claridad, sólo se muestran las 5 primeras capas. . . . . 102
- 5.6. Vista esquemática de las diferentes configuraciones de adsorción de H<sub>2</sub> en el sitio HCPv. Antes (a-d) y después (e-h). . . . . 106
- 5.7. Vista esquemática de la adsorción de H<sub>2</sub> en el sitio HCPv para la configuración S-onF\_B.P en la NP Au@Pd. Antes (a) y después (b). . . . . 109
- 5.8. Vista esquemática de la adsorción de H<sub>2</sub> en el sitio FCC para la configuración horizontal en la superficie Pd/Au(111). Antes (a) y después (b). . . . . 110
- 5.9. Energía de adsorción ( $E_{ads}$ ) vs número de coordinación ( $Z$ ) para todos los sitios de adsorción considerados. Todos los valores  $Z = 9$  corresponden a sitios de la superficie (triángulos vacíos) y el resto de los valores de  $Z$  a sitios de la NP (triángulos rellenos). H indica disposición inicial horizontal para la molécula H<sub>2</sub> y V vertical. . . 110

- 5.10. Vista esquemática de la primera y de la última NP de estructura núcleo@cáscara mixta de átomos de Au y Pd. Primer caso, un átomo de Au en el vértice proveniente del centro de la nanopartícula (a). Último caso, todos los vértices son ocupados por átomos de Au provenientes del núcleo. . . . . 112
- 5.11. Vista esquemática de la adsorción de H<sub>2</sub> en el sitio HCPv en la NP Au@Pd con el átomo de Au del centro conmutado con un Pd del Vértice de la cáscara. Antes (a) y después (b). . . . . 113
- 5.12. Curvas DOS para el sitio de adsorción de H<sub>2</sub> más estable en la NP de Au@Pd. TDOS (a), PDOS de la bandas d de Au (b), d de Pd (c) y s de H (d). Curvas DOS para el sitio más estable de adsorción de H<sub>2</sub> en la superficie Pd/Au(111). TDOS (e), banda d de Au (f), banda d de Pd (g) y banda s de H (h) PDOS. La línea roja discontinua y la línea azul continua corresponden a las curvas antes y después de la adsorción respectivamente. Para una mejor vista algunas curvas PDOS son magnificadas. . . . . 114
- 5.13. Curvas PDOS para los átomos Au<sub>1</sub> (a), Pd<sub>1</sub> (b), Pd<sub>2</sub> (c) y H<sub>1</sub> (d) para caso del sitio de adsorción de H<sub>2</sub> más estable en la NP de Au@Pd. Curvas PDOS para los átomo Au<sub>1</sub> (e), Pd<sub>1</sub> (f), Pd<sub>2</sub> (g) y H<sub>1</sub> (h) para el caso del sitio de adsorción de H<sub>2</sub> más estable sobre la superficie Au/Pd(111). La línea roja discontinua y la línea azul continúa corresponden a las curvas antes y después de la adsorción de H<sub>2</sub>, respectivamente. . . . . 115
- 5.14. Efecto de la adsorción de H<sub>2</sub> en la distribución de carga para el sistema NP Au@Pd. Distribuciones de carga neta para cada capa de NP y cada átomo de H (a) y (b). Secciones transversales de la nanopartícula donde se identifican algunos átomos (c) y (d). Distribución de carga sobre átomos individuales correspondientes a las figuras superiores (e) y (f). . . . . 116
- 5.15. Distribución de la diferencia de carga eléctrica alrededor de los átomos de la NP después de la adsorción de H<sub>2</sub>. El color azul (rojo) indica una densidad de carga eléctrica negativa (positiva). . . . . 120



# Capítulo 1

## Introducción

La Física de la Materia Condensada y Materiales involucra el estudio de las propiedades de la materia y sus aplicaciones en innumerables sectores de la economía. Esta área tuvo un fuerte desarrollo a lo largo del siglo XX e incorporó a las nanociencias, que estudian las propiedades y aplicaciones de materiales con dimensiones entre  $1\text{ nm}$  y  $1000\text{ nm}$ . Una fracción significativa de los premios Nobel en Física fueron atribuidos a descubrimientos fundamentales y desarrollos o técnicas experimentales en este área. Es el caso del transistor (1956), de la superconductividad (1913 y 1972), del antiferromagnetismo y ferromagnetismo (1970), del efecto Hall cuántico (1985), de la superconductividad de alta temperatura crítica (1986), de la microscopía electrónica y de la microscopía de efecto tunel (1986), de la gigante-magnetorresistencia (2007), del grafeno (2010), del led azul (2014), entre otros. Actualmente, la Física de la Materia Condensada, Materiales y Nanotecnología viene recibiendo grandes inversiones en todos los países desarrollados debido al impacto que conlleva para con la sociedad y con la economía mundial.

La Física y la Computación son dos áreas con gran sinergia. La investigación fundamental en Física es una de las principales áreas para el desarrollo de la Computación y, de la misma forma, necesita su gran capacidad de procesamiento y almacenamiento para la realización de nuevas investigaciones teóricas y experimentales. La informática moderna está constituida, por un lado, de una electrónica avanzada y, por otro, de programas (software) sofisticados que vinculan todas las áreas del conocimiento. Es posible utilizar estos dos aspectos para el desarrollo de nuevos instrumentos y/o para el estudio de nuevos fenómenos físicos.

## 1. INTRODUCCIÓN

---

Los avances en el área de la comunicación son aún más significativos. La infraestructura de redes de computadoras ha abierto espacio para arreglos colaborativos que permiten el intercambio de poderosos recursos computacionales geográficamente separados, alcanzando una capacidad de procesamiento de la información sin igual en la historia de la humanidad.

### 1.1. Generalidades

Más del 90 % de los productos químicos son elaborados usando catálisis, sin embargo su conocimiento microscópico está aún lejos de haber sido resuelto. Para cumplir con las demandas industriales, bajar los costos de producción y minimizar el impacto ambiental, es necesario el desarrollo de nuevos catalizadores de alta selectividad. Para todos estos procesos los más usados son los catalizadores bimetalicos soportados pero estos son de compleja preparación y caracterización; puesto que es muy difícil obtener una composición de partícula uniforme, así como también excluir la fuerte interacción metal-soporte. Por esta razón la predicción de la naturaleza de los sitios activos en dichos catalizadores está fuertemente limitada debido a que las partículas soportadas de los dos metales pueden coexistir como elementos o formar clústeres de diferentes composiciones. Para superar estos inconvenientes se propone el uso de los compuestos intermetálicos bien ordenados no soportados (IMCs, por sus siglas en ingles). Aquí, el entorno atómico del metal catalíticamente activo es delimitado en la estructura cristalina debido al enlace parcialmente covalente. Esto lleva a una distribución homogénea de los sitios activos, a una significativa reducción de la segregación y a una química sub-superficial despreciable.

Un proceso importante en la industria química es la producción de polietileno, que es un polímero ampliamente usado (con más de 50 millones de toneladas producidas anualmente en el mundo), se sabe que durante su síntesis el monómero de etileno cargado necesita ser limpiado de una mezcla de acetileno por hidrogenación selectiva. Para este proceso catalítico, la selectividad es crucial puesto que de otra manera se perderían valiosas cantidades de etileno. Para esta reacción los catalizadores más prometedores son los intermetálicos PdGa. Es por esto que comprender los mecanismos de la reacción de hidrogenación y su interacción con

## 1. INTRODUCCIÓN

---

el catalizador es de vital interés para reducir las pérdidas de etileno.

La adsorción (absorción), la disociación (activación), la difusión y la desorción (liberación) de hidrógeno son importantes en varios procesos industriales. Para el caso de su almacenamiento, el desafío es encontrar materiales que puedan proporcionar almacenamiento reversible a temperatura ambiente, es decir, energías de enlace moderadas de H. Además, si se lo almacena y transmite en forma disociada, entonces sus barreras de disociación deben ser bajas. Por lo que si se espera su usufructo como vector energético, la evolución de sistemas de almacenamiento aprovechable energéticamente puede proporcionar una de las soluciones para el cambio hacia una energía sustentable, pero la eficiencia de estos procesos aún necesita ser mejorada. Los problemas a resolver son el alto costo energético para disociar la molécula de hidrógeno, la fragilización de los materiales utilizados como catalizadores y la ineficiencia del ciclo absorción/desorción de los hidruros metálicos. Con la aparición de la nanociencia la utilización de nanopartículas bimetalicas del tipo núcleo@cáscara para la disociación del H<sub>2</sub> (paso previo necesario para su posterior absorción) a tomado un importante impulso, debido a que estas poseen propiedades diferentes que las superficies y los sólidos. Es por esto que se estudian los sistemas Pd-Au que tiene una solubilidad ilimitada, distribución atómica dentro de las nanopartículas que puede extenderse desde aleaciones homogéneas hasta estas estructuras núcleo@cáscara. Las nanopartículas de Au@Pd exhiben alta actividad para la disociación de H<sub>2</sub> y, además, una excelente reciclabilidad, indicando un alto potencial en aplicaciones industriales. Actualmente, y a pesar de que su síntesis no es trivial, éstas son de gran interés debido a sus propiedades electrónicas, ópticas y catalíticas<sup>[1]</sup>.

En esta tesis se estudiarán dos sistemas de alto interés tecnológicos como lo son: la reacción de hidrogenación en compuestos intermetálicos PdGa, con énfasis en el rol del Ga en los pasos del proceso, y la disociación de hidrógeno en nanopartículas Au@Pd, para su almacenamiento. Estos sistemas se modelarán a partir de datos experimentales, para luego realizar cálculos a nivel del Funcional de la Densidad utilizando los programas de cálculo de DFT: VASP y SIESTA. A partir de las energías de adsorción calculadas y las geometrías determinadas se efectuarán los ajustes para reproducir entre otros datos experimentales: el calor de adsorción, la geometrías de adsorción, etc. Es decir, se propone explotar las

## 1. INTRODUCCIÓN

---

capacidades de los métodos computacionales para predecir tendencias y guiar experimentos así evitar los altos costos de la “prueba y error”.

A lo largo de este capítulo se presentan las principales características de los procesos industriales donde estos materiales se hallan involucrados. Se presenta también una introducción a la Física de Superficies y a conceptos relevantes utilizados a lo largo de esta tesis. Por último se detallan las características de los sistemas analizados.

### 1.2. Catálisis

En el año 1836, Berzelius nombra como “catálisis” a una rama de la química que emplea compuestos llamados catalizadores, los cuales aceleran las reacciones químicas sin ser consumidos en el proceso. La catálisis ha tenido un gran impacto en la sociedad de hoy en día. Sin catalizadores la mayoría de las reacciones que son desarrolladas en las plantas químicas ocurrirían de manera tan lenta que no serían viables, aún si el proceso fuese termodinámicamente favorecido dando condiciones de reacción (temperatura y presión) apropiadas.

Además de la importancia en la industria petroquímica, la catálisis desempeña un rol fundamental en la preservación del ambiente, convirtiendo gases residuales contaminantes en productos menos dañinos para el entorno<sup>[2]</sup>.

Un catalizador acelera las reacciones químicas disminuyendo las barreras de activación; es decir, introduciendo caminos alternativos para que las reacciones puedan ser llevadas a cabo con energías de activación más pequeñas. Es importante resaltar que la aceleración de las reacciones no es el único factor clave en la actividad catalítica. Los catalizadores son desarrollados no solo para acelerar las reacciones, estos además deben ser selectivos. En otras palabras, un catalizador debe acelerar la reacción correcta, no cualquier reacción. Como consecuencia, la barrera de activación para el producto deseado debe bajarse mucho más que la de los no deseados<sup>[3]</sup>.

La catálisis puede clasificarse en varios tipos, uno de los más importantes es la **Catálisis Homogénea**, en donde el catalizador y los reactantes conviven en la misma fase. Ejemplos de este tipo de catálisis pueden encontrarse en la condensación de ésteres a poliéster y en la hidroformulación de alquenos a aldehídos

## 1. INTRODUCCIÓN

---

(solventes, detergentes, alcoholes).

Otra importante rama de la catálisis la constituye la **Biocatálisis**. En esta disciplina, las enzimas son utilizadas como catalizadores bioquímicos. Una de las reacciones más comunes en este campo es la fotosíntesis.

Cuando los reactivos y el catalizador están presentes en diferente fase, tiene lugar la denominada **Catálisis Heterogénea**. Ésta desempeña un rol clave en la producción a gran escala de plásticos, combustibles líquidos, fertilizantes, fármacos y muchos otros productos con los que convivimos a diario. Otra aplicación importante de esta rama de la catálisis es el control de contaminantes en las emisiones de los automóviles. Dentro de esta clase de catálisis, la mayoría de las reacciones se producen con los reactivos en fase gaseosa mientras que los catalizadores se hallan en fase sólida. Debido a que el proceso de transporte de masa en la fase sólida es lento comparado con los tiempos de reacción, la reacción química suele tener lugar en la interfase gas-sólido, es decir en la superficie de catalizador. El trabajo presentado en esta tesis se centrará mayormente en el estudio de materiales que interviene en procesos que involucran este tipo de interacciones.

### 1.3. Física de Superficies

La Física de Superficies es una rama de la Física del Estado Sólido, que estudia las propiedades de las últimas capas atómicas de un material. Estas son las que forman la interfase entre el material y el medio que lo rodea. Como en el estudio de sólidos, el máximo objetivo es establecer el entendimiento de las relaciones entre las propiedades, la composición y la estructura. Hay muchas razones para esperar que una superficie sólida tenga diferentes propiedades respecto al “bulk” del mismo material y eso provee un incentivo para los físicos de tratar de entender dicho comportamiento.

Existen muchos procesos de trascendencia tecnológica los cuales dependen del uso de superficies sólidas y que pueden ser mejorados de alguna manera si el rol de la superficie pudiera ser entendido totalmente<sup>[4]</sup>. La formación de una superficie a partir de un cristal sólido es un evento lleno de tensión. Los enlaces deben romperse y no todos los átomos de la superficie tienen el total de sus compañeros de coordinación. Además, los átomos de la superficie se encuentran

## 1. INTRODUCCIÓN

---

a sí mismos en una situación de alta energía comparados con los que están en el “bulk” y finalmente relajan. Aún en superficies planas, tales como los planos de bajo índice, las capas superiores del cristal reaccionan en la formación de una superficie con cambios en su geometría de enlace. Estos cambios son conocidos como relajaciones<sup>[5]</sup>. La relajación retiene la simetría del arreglo atómico paralelo a la superficie pero cambia su espaciado normal. Esto puede resultar en un cambio en las propiedades de la misma porque, por ejemplo, podría crearse un dipolo eléctrico en el borde.

Un disturbio más extremo ocurre cuando la superficie de átomos se reordena en una estructura con simetría enteramente diferente respecto de la del “bulk”. Este fenómeno se llama reconstrucción. Esta reconstrucción modifica la simetría cerca de la superficie y afecta a todas sus propiedades como por ejemplo: las vibraciones atómicas, los comportamientos químicos, ópticos y electrónicos.

Diferentes tipos de procesos de gran interés científico y tecnológico ocurren en las superficies, como por ejemplo la emisión termoiónica, el crecimiento de cristales, las reacciones químicas, la catálisis y la fractura por fragilización. Tres diferentes razones juegan un rol importante de creciente interés en la Física de Superficies. En primer lugar, la teoría tanto de estructura electrónica de bandas como el enlace químico en el “bulk” del sólido han sido lo suficientemente exitosas al predecir propiedades en sólidos iónicos y sus defectos. Segundo, las demandas tecnológicas se han vuelto más urgentes y las técnicas computacionales cada vez más accesibles. La tercera es más histórica, pero es sin embargo crucial. Esta se desarrolla en asociación con el interés en investigación espacial de técnicas para el logro de ultra alto vacío.

### 1.3.1. Composición y estructura de la superficie

Para comenzar a evaluar una superficie, debemos preguntarnos ¿qué átomos están presentes y en qué concentración? y ¿cómo están los átomos enlazados unos a otros? Habiendo determinado que tipos de átomos están presentes en la superficie, el siguiente problema importante es descubrir su ordenamiento respecto de los otros y respecto de los subyacentes en el sólido. Hay dos partes en este problema, la determinación de la simetría del orden atómico de la superficie y la determi-

## 1. INTRODUCCIÓN

---

nación de los detalles de las posiciones atómicas. En investigaciones de “bulk”, la primera se lleva a cabo mediante la observación de patrones de difracción. Dichas observaciones dan información acerca de la simetría de la celda unidad, de su tamaño y de su forma. La última involucra medidas de la intensidad de los rayos difractados y la comparación de esas intensidades con aquellas predichas por modelos de la estructura<sup>[4]</sup>.

Un cristal perfecto puede ser cortado a lo largo de cualquier ángulo arbitrario. Las direcciones en la red son indicadas por índices de Miller. Estos están relacionados con las posiciones de los átomos en la red. Las direcciones están unívocamente determinadas por un conjunto de tres (FCC, BCC, diamante) o cuatro (HCP: hexagonal compacta) números racionales; las superficies HCP pueden además ser definidas por tres índices únicos. Un plano de átomos está unívocamente definido por la dirección normal al mismo. Los planos más importantes para el estudio son los de bajo índice<sup>[5]</sup>.

### 1.3.2. Propiedades de la superficie

Las propiedades de la superficie están relacionadas con su composición y estructura. A continuación se describen estos aspectos en detalle.

#### 1.3.2.1. Estructura electrónica

El cálculo de los estados electrónicos de una superficie está destinado a ser más complejo que el correspondiente cálculo para los electrones dentro del sólido. La complejidad radica en que los últimos electrones están libres de moverse en el potencial establecido por el arreglo de núcleos y electrones interiores (electrones del “core”). Además, los electrones en movimiento se repelen unos a otros. Por lo tanto, la ecuación de Schrödinger tiene que ser resuelta para un potencial periódico de muchos cuerpos. Esto rara vez es posible analíticamente. Se utilizan varias aproximaciones cuyas complejidades dependen de las propiedades físicas a describir y la exactitud necesaria para comparar con medidas experimentales. La teoría de electrones libres trata con arreglos de “cores iónicos” cargados positivamente (en un cristal), como un potencial, generalmente atractivo, rodeado por un gas de electrones libres. Dicha teoría se puede mejorar teniendo un potencial

## 1. INTRODUCCIÓN

---

periódico débil sobreimpuesto al potencial uniforme del sólido. Aproximaciones aún mejores son aquéllas que utilizan pseudopotenciales o “tight-binding”.

Se espera que las funciones de onda de los electrones de un sólido sean diferentes en la superficie y en el interior y, realmente esto es lo que sucede. Esta diferencia es importante en una variedad de contextos, por ejemplo, ésta afecta la manera en la cual un átomo adicional se enlaza a la superficie, la emisión de electrones en el vacío y los detalles del proceso de difracción de electrones. Es posible utilizar tanto técnicas teóricas como experimentales para la evaluación de densidades de estados y relaciones de dispersión de las excitaciones de la superficie. Una vez que la superficie cristalográfica se conoce, las propiedades electrónicas de diferentes tipos de superficies pueden ser predichas teóricamente. Si la cristalografía no está determinada entonces la tarea es más sustancial, porque la autoconsistencia permite a los átomos moverse para minimizar la energía libre del sólido y su superficie. Es posible obtener información detallada de las propiedades electrónicas de superficies de grandes áreas por medio de difracción de electrones de baja energía y fotoemisión de electrones. La espectroscopia de un solo electrón es posible mediante espectroscopia de efecto túnel, lo cual es una poderosa ayuda en la determinación y ubicación de estados localizados de la superficie.

### 1.3.2.2. El proceso de adsorción

Cuando la interacción entre la superficie (adsorbente) y la partícula que se aproxima (adsorbato) conduce a una situación en dónde la partícula se mantiene a una distancia pequeña de la superficie, se dice que se ha producido un proceso de adsorción.

El proceso de adsorción comúnmente se subdivide en dos categorías dependiendo de la magnitud de la interacción entre el adsorbato y el adsorbente, si la interacción es débil se dice que se trata de un proceso de fisisorción mientras que si la interacción es fuerte se denomina quimisorción.

#### *Fisisorción*

En una interacción débil entre el sustrato y el adsorbato, debida a fuerzas del tipo Van der Waals, el proceso se conoce como adsorción física o fisisorción. En

## 1. INTRODUCCIÓN

---

este caso, no se observa intercambio de electrones. La fisisorción se caracteriza por energías de interacción comparables a los calores de vaporización (condensación). Las energías de enlace típicas en la fisisorción son, a lo sumo, de unas pocas  $Kcal/mol$ <sup>[6]</sup>. Por lo tanto, la fisisorción puede presentarse solamente a temperaturas inferiores a los  $150 K$ . Un ejemplo típico de este tipo de adsorción, es la fisisorción de gases nobles sobre superficies metálicas.

Podemos describir la interacción entre el adsorbato y los átomos de la superficie a través de un potencial de Lennard-Jones :

$$V(r) = V_0 \left\{ \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \right\} = V_{rep}(r) - V_{atrac}(r) \quad (1.1)$$

donde el término  $r^{-6}$  representa la interacción dipolar entre los átomos (o moléculas) y la superficie a una distancia  $r$ . El potencial de repulsión de Pauli suele aproximarse con el término  $r^{-12}$ , mientras que el término  $V_0$  representa el potencial a la distancia de equilibrio  $r_0$ .

En la Figura 1.1 se muestra la curva de energía potencial en una dimensión para un adsorbato aproximándose perpendicularmente a la superficie.

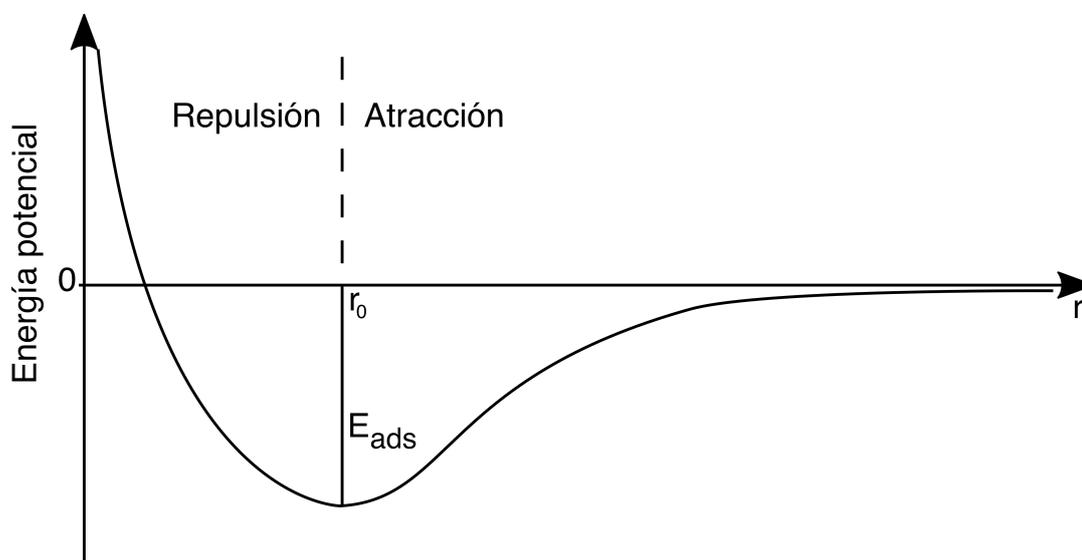


Figura 1.1: Energía potencial para la fisisorción de una partícula en la superficie de un sólido, siendo  $r$  la distancia entre la superficie y el sólido y  $r_0$  la separación de equilibrio.

## 1. INTRODUCCIÓN

---

El valor de energía cero para el sistema ha sido escogido para la situación en la cual el adsorbato se halla a una distancia infinita de la superficie ( $V(r) = 0 \Leftrightarrow r = \infty$ ). La energía de adsorción,  $E_{ads}$ , se obtiene a la distancia de equilibrio,  $r_0$ , donde la curva de energía potencial presenta un mínimo. La magnitud del enlace superficie-adsorbato decrece a medida que se incrementa el valor de  $r$ .

### *Quimisorción*

La quimisorción indica la formación de un enlace químico entre el adsorbato y la superficie, el cual se corresponde con energías de enlace grandes. Este enlace puede ser del tipo covalente (electrones compartidos) o iónico (transferencia de electrones)<sup>[7,8]</sup>. Al contrario que en el caso de la fisisorción, la distancia de equilibrio entre el adsorbato y la superficie es pequeña. Por lo tanto las fuerzas de Van der Waals no son dominantes en dicha interacción. Cuando una molécula se adsorbe en la superficie de un sólido, la redistribución de los electrones en la molécula forma un enlace con la superficie el cual suele estar acompañado por un vaciamiento de los orbitales de enlace o por la ocupación de orbitales antienlazantes lo cual conduce a la adsorción disociativa.

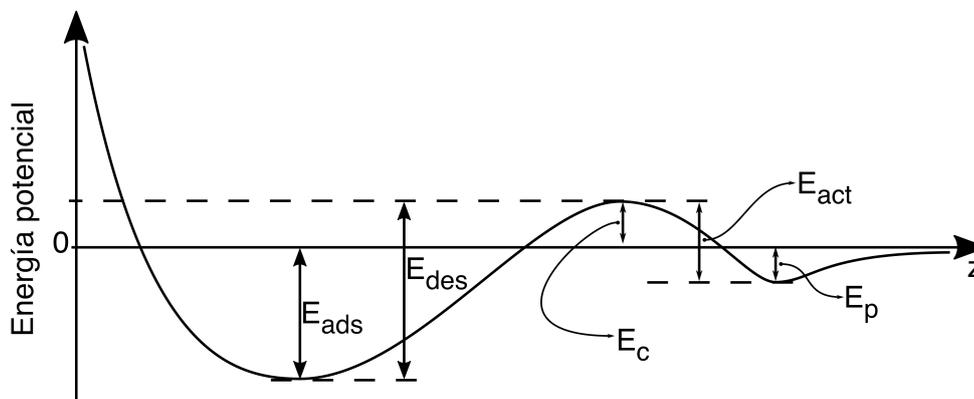


Figura 1.2: Versión simple de un diagrama de energía potencial para la quimisorción sobre una superficie plana. Cuando la quimisorción ocurre, la energía de desorción  $E_{des}$  es mayor que la energía de adsorción  $E_{ads}$ . Los pozos de potencial contienen niveles de energía discretos que corresponden a los niveles de vibración permitidos del átomo adsorbido. Estrictamente, se deberían usar dos diagramas porque el sistema cambia una vez que ocurre la quimisorción.

## 1. INTRODUCCIÓN

---

Para el caso representado en la Figura 1.2, algunas de las moléculas incidentes se acomodan en la superficie y llegan a estar débilmente unidas en un estado fisisorbido (también llamado estado precursor) con una energía de enlace  $E_p$ . Durante su tiempo de estadía en este estado pueden ocurrir procesos de vibración o electrónicos permitiendo superar la pequeña barrera de energía  $E_c$ ; pero la energía de activación a superar es  $E_{act} = E_c + E_p$ . Cada átomo adicionado ahora se encuentra a si mismo en un pozo de potencial más profundo  $E_{ads}$ . El rango de las energías de enlace (calor de adsorción) en la quimisorción es muy amplio. Una vez que la quimisorción ocurre, la energía de desorción  $E_{des}$  es mayor que  $E_{ads}$  puesto que el átomo debe volver al estado inicial  $E_c$ .

Debido a la formación de transiciones energéticamente desfavorables a lo largo de la coordenada de reacción, las barreras de activación suelen evitar la quimisorción directa a bajas temperaturas en la superficie. En dicha quimisorción, estas barreras pueden superarse mediante un incremento del tiempo de permanencia de la molécula con la superficie. Si bien en un estado ligado fisisorbido, la molécula tiene la oportunidad de realizar varios intentos para superar la barrera de activación, con una apropiada elección de la temperatura de la superficie, la tasa de desorción del estado fisisorbido puede ser minimizado mientras se le proporcione la energía térmica adecuada para promover la quimisorción.

### 1.3.3. Energías de enlace y barrera de activación

El caso más simple es el de un átomo acercándose a la superficie a lo largo de su dirección perpendicular,  $z$ , sometido a un potencial tipo Lennard-Jones. Se puede generalizar este proceso considerando la coordenada de reacción. La Figura 1.3 (a), muestra un caso esquemático de adsorción no-activada, mientras que en la 1.3 (b), se puede apreciar un caso esquemático de adsorción activada.

Como esquema, ambos potenciales incluyen un pozo de fisisorción. Se observa que si dicho pozo está localizado delante de la superficie sería un pozo de quimisorción. Esto es consistente con el caso usual en química, que enlaces cortos corresponden a enlaces fuertes. A baja temperatura una especie puede ser atrapada en un estado fisisorbido aún cuando exista un enlace más fuerte a un estado de quimisorción.

## 1. INTRODUCCIÓN

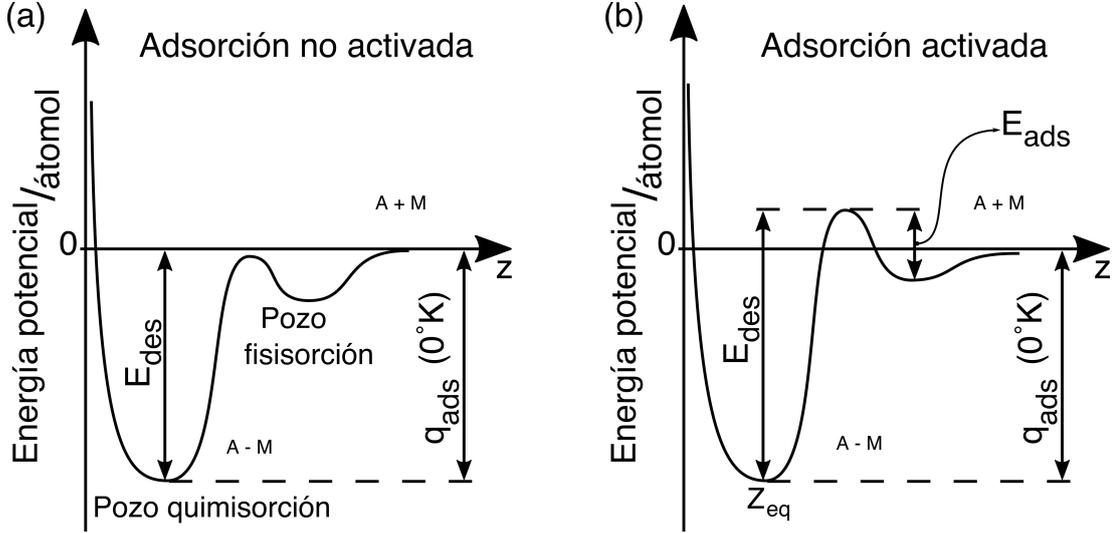


Figura 1.3: Curva de energía potencial unidimensional para adsorción molecular: adsorción no activada (a) y adsorción activada (b).  $E_{ads}$ : energía de adsorción activada,  $E_{des}$ : energía de activación de desorción;  $q_{ads}$ : calor intercambiado en la activación;  $z_{eq}$ : longitud de enlace adsorbato-superficie;  $A$ : adsorbato;  $M$ : metal.

A cero absoluto para sistemas clásicos, no existe ambigüedad en definir el calor intercambiado por la adsorción  $q_{ads}$ , la energía de activación  $E_{ads}$ , y la energía del enlace (fuerza del enlace)  $\epsilon(M - A)$  (donde  $A$  y  $M$  se refieren a adsorbato y metal, respectivamente). En el caso no disociativo, la adsorción no-activada,  $E_{ads} = 0$ , y las relaciones son casi triviales:

$$\epsilon(M - A) = E_{des} \quad (1.2)$$

$$\epsilon_{non}(M - A) = q_{ads} \quad (1.3)$$

Para un sistema cuántico, las diferencias de energías deben ser calculadas desde el nivel de punto cero de energía;  $\epsilon(M - A)$  es independiente de la temperatura mientras que  $q_{ads}$  si depende de la temperatura.

Para la adsorción activada,  $E_{ads} > 0$ , la relaciones anteriores se mantienen. Aquí  $q_{ads}$  es la diferencia entre el fondo del pozo de quimisorción y el cero de energía (tomando como cero, la energía del sistema cuando el adsorbato esta infinitamente lejos de la superficie).  $E_{des}$  es la diferencia desde el fondo del pozo

## 1. INTRODUCCIÓN

de quimisorción y la cima de la barrera de adsorción.  $E_{ads}$  es la altura de la barrera de activación cuando el adsorbato se aproxima a la superficie desde  $z = \infty$ . Las relaciones definidas, para la adsorción están ahora escritas como:

$$E_{des} = E_{ads} + \epsilon(M - A) \quad (1.4)$$

$$\epsilon(M - A) = q_{ads} = E_{des} - E_{ads} \quad (1.5)$$

En la adsorción disociativa, el enlace intramolecular del adsorbato con la energía de disociación  $\epsilon(A - A)$  también se rompe. La Figura 1.4 muestra la adsorción disociativa de una molécula diatómica  $A_2$ .

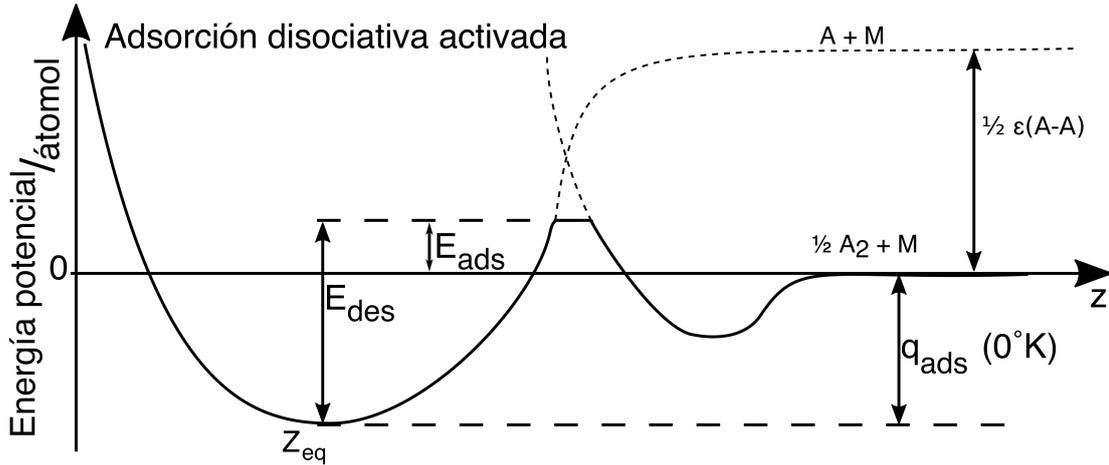


Figura 1.4: Adsorción disociativa activada.  $E_{ads}$ : energía de adsorción activada;  $E_{des}$ : energía de activación de desorción;  $q_{ads}$ : calor intercambiado en la activación;  $z_{eq}$ : longitud de enlace adsorbato-superficie;  $A$ : adsorbato;  $M$ : metal.

La energía de disociación del fragmento atómico y el calor de adsorción están entonces dados por

$$\epsilon(M - A) = \frac{1}{2}[E_{des} - E_{ads} + \epsilon(A - A)] \quad (1.6)$$

$$q_{ads} = 2\epsilon(M - A) - \epsilon(A - A) \quad (1.7)$$

### 1.4. El rol de la computación en la Ciencia de Materiales

La computación en la Ciencia de Materiales es una herramienta muy útil en el desarrollo de materiales, procesos y equipamientos para el campo de la industria. En primer lugar, permite reducir el número de experimentos y evaluación de prototipos, lo que implica un acortamiento en el tiempo de desarrollo y una disminución en el costo de fabricación de los mismos<sup>[9]</sup>. Por otro lado, los cálculos computacionales pueden simular fácilmente condiciones que son muy complicadas de reproducir en el laboratorio, tales como ultra alta temperatura, ultra alta presión, campos magnéticos ultra fuertes y exposición a la radiación nuclear.

Las simulaciones computacionales también pueden ser útiles para investigar procesos que directamente no pueden ser observados experimentalmente, por ejemplo la distribución espacial y la estructura electrónica de los electrones junto con su evolución temporal. Este fenómeno puede ser simulado y analizado en detalle a través del cálculo de las bandas de energía utilizando métodos denominados de Primeros Principios, métodos de Dinámica Molecular o utilizando el método Monte Carlo entre otros. Estas técnicas computacionales han probado ser efectivas prediciendo las propiedades físicas de los materiales reales.

Los resultados obtenidos a través de una simulación son contrastados (cuando es posible) con resultados experimentales, siendo esta práctica importante para la mejora de los modelos computacionales. De esta manera los modelos son mejorados continuamente a través de esta contrastación sistemática, disminuyendo las discrepancias entre los resultados de las simulaciones y los resultados experimentales. Este hecho nos permite tener un modelo confiable el cual puede adentrarse en cálculos fidedignos más allá del límite experimental.

Durante estos últimos años, la Ciencia Computacional de Materiales ha hecho grandes avances en pos de convertirse en una ciencia predictiva, teniendo gran impacto el desarrollo de programas que permiten estudiar el comportamiento de materiales industrialmente útiles<sup>[10]</sup>. Este progreso es particularmente llamativo en los métodos ab-initio<sup>[11-14]</sup>, los cuales son utilizados para realizar los cálculos en esta tesis. El desarrollo de nuevos métodos computacionales, algoritmos e implementaciones en la forma de programas computacionales es alimentado

## 1. INTRODUCCIÓN

---

continuamente por el incesante progreso en materia de “hardware”.

Existen tres objetivos principales en la Ciencia Computacional de Materiales:

1. Lograr un mayor entendimiento de los materiales a escala atómica.
2. Interpretar datos experimentales.
3. Predecir adecuadamente propiedades físicas y químicas de los materiales, previamente al experimento.

A escala atómica, la ciencia computacional se vale de tres métodos diferentes para simular el comportamiento de los materiales, estos son los métodos denominados ab-initio, aproximaciones cuasi-clásicas utilizando campos de fuerzas y métodos denominados semi-empíricos.

Por definición, los métodos ab-initio están basados solamente en leyes fundamentales de la física y no poseen información específica del sistema a simular. En contraste, los métodos cuasi-clásicos utilizan potenciales de interacción (campos de fuerza) y parámetros para describir las interacciones entre los átomos. En el desarrollo de estos métodos existe siempre un compromiso entre la eficiencia computacional y la precisión de los resultados. Los métodos semi-empíricos por su parte tratan de mantener el compromiso entre la precisión de los métodos de estructura electrónica y la eficiencia computacional de los métodos que utilizan campos de fuerza parametrizados. La teoría de “tight-binding” y “embedded-atom” pertenecen a esta clase de aproximación.

En esta tesis todas las simulaciones fueron efectuadas utilizando modelos ab-initio y las características principales de dichos modelos se detalla en el siguiente capítulo.

### 1.5. Procesos industriales con demanda de avances en el área de Catálisis

En las siguientes secciones se describen brevemente los procesos industriales a los que se intenta contribuir mediante la realización de esta tesis. Se presentan detalles generales de los procesos y se destacan las necesidades catalíticas actuales de cada uno de ellos.

## 1. INTRODUCCIÓN

---

Los materiales estudiados en este trabajo intervienen en los procesos de fabricación de polietileno y en la obtención y almacenamiento de hidrógeno de alta pureza. Las características principales de dichos procesos se detallan a continuación.

### 1.6. Polietileno

El polietileno (PE) fue sintetizado por primera vez por el químico alemán Hans von Pechmann, quien por accidente lo preparó en 1898 mientras calentaba en la estufa diazometano. Cuando sus compañeros Eugen Bamberger y Friedrich Tschirner investigaron la sustancia grasosa y blanca creada, descubrieron largas cadenas compuestas por  $CH_2$  y lo llamaron polimetileno. El 27 de marzo de 1933, en Inglaterra, el polietileno fue sintetizado tal como lo conocemos hoy en día, por Reginald Gibson y Eric Fawcett que trabajaban para los Laboratorios ICI. Lo lograron aplicando una presión de aproximadamente 1400 *bar* y una temperatura de 170 °C, obteniendo un material de alta viscosidad y color blanquecino.

La presión requerida para lograr la polimerización del etileno era demasiado alta, por ello fue fundamental la investigación sobre catalizadores realizada por el alemán Karl Ziegler y el italiano Giulio Natta, que dió origen a los catalizadores Ziegler-Natta, por el cual obtuvieron el premio Nobel en 1963, dado su gran aporte científico a la Química. Con estos catalizadores se logra llevar a cabo la polimerización a presión atmosférica y se tiene un gran control del posicionamiento de los átomos en la cadena del polímero.

El PE es un polímero que consiste de una larga cadena de átomos de carbono ligados mediante enlaces covalentes y conectados a dos átomos de hidrógeno. El mismo se desarrolla a partir de la polimerización de  $n$  moléculas del monómero etileno (ver Figura 1.5).

## 1. INTRODUCCIÓN

---

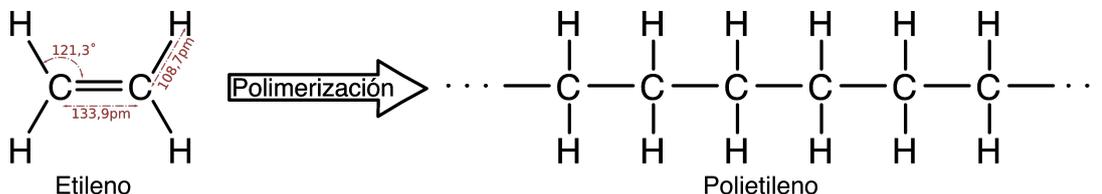


Figura 1.5: Esquema de la polimerización del etileno

La expresión química para el polietileno en su forma más simple viene dada por

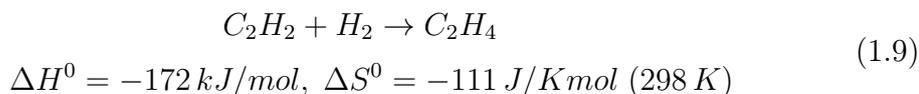


donde  $n$  representa el grado de polimerización. Existen diferentes clases de PE, dependiendo principalmente de la concentración y distribución de las cadenas que lo componen<sup>[15]</sup>. La producción anual total de este polímero excede las 40 millones de toneladas a nivel mundial<sup>[16]</sup>. El PE se utiliza en una gran cantidad de materiales sintéticos de bajo costo, dado que posee propiedades interesantes como rigidez y una excelente resistencia química<sup>[15]</sup>.

La producción industrial del PE es llevada a cabo principalmente a través de dos procesos diferentes. El proceso Ziegler-Natta consiste en la polimerización de etileno utilizando complejos orgánicos y cloruros de metales de transición<sup>[17]</sup>. Otros procesos están basados en óxidos metálicos soportados como es el caso del óxido de cromo en el denominado proceso Phillips<sup>[18]</sup>.

### 1.6.1. Hidrogenación de acetileno

El etileno para la polimerización del polietileno se produce por medio del rompimiento de alcanos ligeros en un craqueador de vapor. El etileno obtenido mediante este proceso debe ser purificado y un paso fundamental para dicha purificación es la hidrogenación selectiva de acetileno a etileno<sup>[19]</sup>



## 1. INTRODUCCIÓN

---

La presencia de acetileno ( $C_2H_2$ ) en el etileno conduce a un envenenamiento del catalizador utilizado en el proceso de polimerización, debido a que el primero se adsorbe en los sitios activos del catalizador, interrumpiendo el proceso de polimerización. Por lo tanto, el contenido de acetileno en la materia prima (etileno) debe ser reducido a niveles bajos del orden de pocas partes por millón.

El proceso de hidrogenación de acetileno, en presencia de etileno, requiere alta selectividad con respecto al acetileno para evitar la hidrogenación del etileno a etano ( $C_2H_6$ )<sup>[19,20]</sup>.

Cuando este proceso es llevado a cabo a niveles industriales, usualmente se desarrollan las siguientes reacciones dentro del reactor

1. Hidrogenación de acetileno a etileno  $\Rightarrow C_2H_2 + H_2 \rightarrow C_2H_4$
2. Hidrogenación de etileno a etano  $\Rightarrow C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$
3. Dimerización y oligomerización ( $n = 2, 3, 4, \dots$ )  $\Rightarrow nC_2H_2 + (1/2)nH_2 \rightarrow (C_2H_3)_n$

El principal producto de la reacción (3) es el 1,3-butadieno, el cual puede seguir hidrogenándose hasta los denominados hidrocarburos C4, 1-buteno, n-buteno, cis-buteno y trans-buteno. Los hidrocarburos C6 y los llamados aceites verdes de hidrocarburos superiores también pueden desarrollarse, aunque en pequeñas cantidades. Los depósitos de hidrocarburos y la descomposición de estos, junto con la subsecuente formación de depósitos carbonáceos en la superficie del catalizador, conducen a la desactivación del mismo<sup>[20-22]</sup>.

### 1.6.2. Aspectos técnicos del proceso de hidrogenación

La corriente de etileno proveniente del craqueador catalítico a vapor (utilizado para el rompimiento de alcanos ligeros) típicamente no contiene solamente este compuesto, sino que además se hallan presentes compuestos tales como propileno, etano, metano, hidrógeno, monóxido de carbono, propino y acetileno. La composición exacta de estos gases depende de la mezcla de los alcanos livianos utilizados y de los parámetros de operación del craqueador de vapor. La corriente de etileno para la producción de polietileno debe entonces ser purificada antes de comenzar el proceso de polimerización.

## 1. INTRODUCCIÓN

---

Los reactores para la hidrogenación de acetileno se posicionan directamente a la salida del craqueador de vapor. La composición de etileno a la salida del craqueador normalmente resulta ser baja (30-40%). A la salida del reactor de hidrogenación, el contenido es mayormente etileno con un cantidad de acetileno cercana al 1% y un contenido todavía inferior de hidrógeno<sup>[23,24]</sup>. Para reducir aún más el nivel de acetileno presente, suelen colocarse reactores extra ubicados en serie.

Los rangos de temperatura para el proceso de hidrogenación van desde los 300 hasta los 550 K.

### 1.6.3. Necesidades catalíticas en el proceso de hidrogenación de acetileno

Con el fin de disminuir los costos en la producción del polietileno, se requiere de un catalizador para la hidrogenación de acetileno que sea selectivo (afecte solo al acetileno y no modifique al etileno) y estable (que no se desactive fácilmente bajo las condiciones de la reacción) para reducir la cantidad de acetileno sin hidrogenar a una gran cantidad del etileno presente<sup>[25]</sup>.

Los catalizadores típicos para esta reacción se fabrican a partir de paladio dispersado sobre óxidos metálicos. El paladio metálico exhibe una gran actividad, aunque presenta una baja selectividad. Esta clase de catalizadores se desactivan<sup>[21]</sup> bajo las condiciones de la reacción de hidrogenación, formando depósitos carbonáceos resultantes de la policondensación de compuestos no saturados<sup>[26]</sup>.

La modificación de estos catalizadores basados en paladio, añadiendo promotores o aleándolo con otros metales, ha demostrado un aumento en la selectividad y en la estabilidad a largo plazo en este proceso<sup>[27]</sup>. Sin embargo, su desempeño catalítico continúa siendo insuficiente por lo que mejoras adicionales en los mismos conducirán a una disminución en los costos de producción del PE. Además de la necesidad de aumentar la selectividad en estos catalizadores, también son necesarias mejoras en la estabilidad a largo plazo de los mismos.

La desactivación de los catalizadores debida a los depósitos carbonáceos, requiere un recambio frecuente de los catalizadores en los reactores de hidrogenación. Los catalizadores nuevos o regenerados presentan una alta actividad y un

## 1. INTRODUCCIÓN

---

recalentamiento local del reactor, contribuyendo de esta manera a un aumento en el consumo del etileno y una disminución en la selectividad<sup>[25]</sup>.

La limitada selectividad de los catalizadores basados en Pd en el proceso de hidrogenación de acetileno puede ser atribuida a la presencia de ensambles de sitios activos en sus superficies<sup>[25,27]</sup>. Restringir el tamaño de los sitios activos en estos catalizadores, es decir, evitar la formación de ensambles de átomos de paladio vecinos (también llamado aislación de sitios activos) puede incrementar la selectividad y la estabilidad a largo plazo en los procesos de hidrogenación selectiva. Además de la presencia de átomos de paladio muy próximos entre sí, la formación de hidruros de paladio bajo las condiciones de reacción influye substancialmente en la selectividad. Reducir la cantidad de hidrógeno incorporado dentro del catalizador disminuye el suministro de hidrógeno necesario para la reacción e incrementa la selectividad en el proceso.

### 1.6.4. Catalizador analizado para el proceso de hidrogenación de acetileno

En esta tesis se estudió, a través del uso de la Teoría del Funcional de la Densidad, el desempeño del compuesto intermetálico (IMC) PdGa bajo algunas de las reacciones que se suceden dentro del proceso de hidrogenación selectiva de acetileno, más precisamente su interacción con el hidrógeno.

El concepto de utilizar IMC con enlaces covalentes, en lugar de aleaciones, representa una manera conveniente de conseguir catalizadores estables a largo plazo con propiedades electrónicas y estructurales preseleccionadas<sup>[28]</sup>. Los términos “compuesto intermetálico” y “aleación” usualmente se confunden en la literatura. Un IMC es un compuesto químico de dos o más elementos metálicos los cuales adoptan, al menos de manera parcial, una estructura cristalina diferente de la que poseen los elementos constituyentes; es un material metálico de una sola fase y usualmente posee un amplio rango de homogeneidad. Por otro lado, una aleación se define como una mezcla de metales, compuestos intermetálicos, y/o no metales, y por lo tanto puede contener más de una fase<sup>[29]</sup>.

Se seleccionó el galio como parte del IMC, debido a que éste es conocido por ser catalíticamente inactivo en las reacciones de hidrogenación y por lo tanto, no

## 1. INTRODUCCIÓN

---

debería afectar a los átomos aislados de Pd en el compuesto intermetálico Pd-Ga; es decir, se espera que, en mayor medida, el Ga actúe como espaciador y que forme una matriz para aislar los átomos de Pd.

En el IMC PdGa, los átomos de Pd se encuentran separados entre sí, y su entorno atómico queda fijado por la estructura cristalina, lo que resulta en una abundancia de sitios aislados de paladio en la superficie. Por otro lado, la interacción covalente entre los átomos de Pd y Ga provee estabilidad in-situ para la estructura cristalina así como también la polarización de los átomos de Pd. Esto debería resultar en un aumento en la barrera de activación para los átomos de hidrógeno, de manera tal que no penetren en el catalizador, previniendo de esta manera la formación de hidrógeno subsuperficial y por lo tanto mejorando la selectividad<sup>[26]</sup>.

### 1.7. Hidrógeno

#### 1.7.1. Crisis energética

La crisis relativa a los combustibles fósiles, junto con la necesidad de reducir las emisiones responsables del efecto invernadero han incrementado la necesidad de encontrar nuevas fuentes de energías renovables y no contaminantes.

La necesidad energética se halla en pleno crecimiento a nivel mundial debido al desarrollo de países como China e India, donde se concentra aproximadamente el 40 % de la población mundial. Según datos de la Organización Económica para la Cooperación y Desarrollo, el consumo de energía de estos países representa la mitad del consumo energético a nivel mundial<sup>[30]</sup>.

La principal fuente de energía en la actualidad es el combustible fósil, el cual junto con sus derivados y el modo en que hemos estado utilizándolos, su combustión, son los principales responsables del efecto invernadero. El ciclo de carbono a escala global se halla en un gran desequilibrio debido a las emisiones de  $CO_2$  hacia la atmósfera, producto principalmente (85 %) de la combustión de combustibles fósiles y en menor medida (15 %) a la disminución de áreas verdes por diversos factores como la tala de árboles y edificaciones<sup>[31]</sup>.

En la actualidad las emisiones de los gases responsables del efecto invernadero

## 1. INTRODUCCIÓN

---

continúa creciendo. En las últimas tres décadas, estas emisiones se han incrementado a razón de un 1.6 % por año, con un crecimiento de las emisiones de  $CO_2$  producto de la quema de combustibles fósiles, de un 1.9 % anual<sup>[32]</sup>. Las concentraciones de  $CO_2$  en la atmósfera se han incrementado cerca de 100 ppm comparado con el nivel de la era preindustrial, alcanzando valores de 385 ppm en el año 2009.

Surge por esto la necesidad de una revolución real en la manera que producimos y consumimos energía, que involucra mejoras en la eficiencia en la forma de utilizar la energía y desarrollo de nuevas tecnología para fuentes de energía renovables y para el confinamiento sustentable del  $CO_2$ .

### 1.7.2. El hidrógeno como combustible

Una solución ambientalmente eficiente a la dependencia de los combustibles fósiles son las celdas de combustibles, debido a que su funcionamiento se basa en el aprovechamiento de recursos renovables y es compatible con el medio ambiente.

El hidrógeno es ideal para las celdas de combustible con polímeros como electrolito debido a que poseen un gran desempeño. Sin embargo, el uso de hidrógeno a gran escala presenta problemas relacionados con la facilidad de su obtención a costos bajos, el almacenamiento en vehículos y facilidades para su distribución. Por lo tanto, para la aplicación de esta tecnología a gran escala es necesario resolver previamente dichos inconvenientes.

La celda de combustible es básicamente un generador electroquímico en el cual un combustible (típicamente hidrógeno, gas natural, metanol, gasolina, etc.) y un oxidante (oxígeno o aire) ingresan a la celda, produciendo una corriente eléctrica continua, agua y calor, por lo que carecen de ciclos de carga-descarga. Éstas son silenciosas, eficientes y limpias por lo que superan a las baterías convencionales y a los generadores, eliminando las desventajas principales de ambos sistemas (el tiempo ocioso de recarga en las baterías y los procesos de combustión con emisión de gases perjudiciales). Existen diferentes tipos de celda de combustible, las cuales suelen clasificarse en base al electrolito utilizado, lo que generalmente afecta directamente el rango de temperatura de funcionamiento, el tipo de iones y la dirección en la que se difunden a través de la celda.

La Figura 1.6 muestra, a modo de ejemplo, una **celda de combustible con**

## 1. INTRODUCCIÓN

**membrana de intercambio de protones** (PEMFC por sus siglas en inglés). Éstas operan mediante oxidación electroquímica, generando electricidad mientras se forma agua.

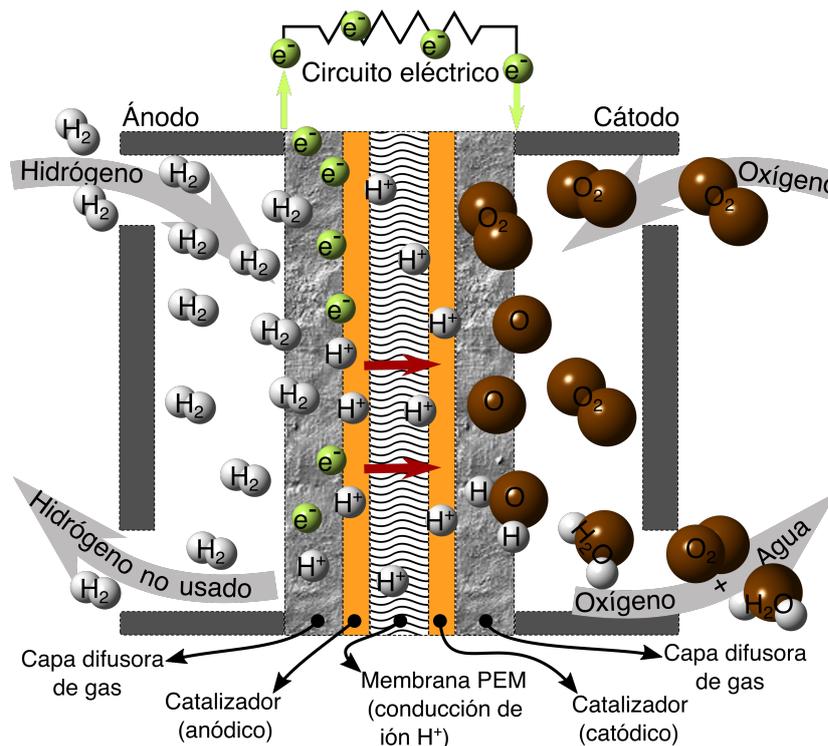


Figura 1.6: Esquema del funcionamiento de una celda de combustible tipo PEM.

El combustible utilizado en las celdas de combustible debe tener características técnicas de seguridad al menos comparables con las de los vehículos convencionales: alta densidad energética, facilidad en la producción, acumulación y distribución, gran disponibilidad y finalmente la toxicidad deben ser al menos equivalente a la de los combustibles convencionales.

### 1.7.3. El almacenamiento del hidrógeno

Existen varias maneras de afrontar el problema del almacenamiento del hidrógeno, dado que puede hacerse de manera líquida ( $-253^{\circ}\text{C}$ ), como gas comprimido ( $200-700\text{ bar}$ ) o en materiales diseñados especialmente para dicho almacenamien-

## 1. INTRODUCCIÓN

---

to tales como hidruros metálicos y nanotubos de carbono, aunque cada una de estas opciones tienen actualmente desventajas asociadas al costo de almacenamiento o a la seguridad. La elección de la tecnología apropiada depende de la aplicación y representa un compromiso entre características físicas, tecnológicas, económicas y de seguridad. Los requerimientos para un sistema de almacenamiento portátil son obviamente mucho más estrictos que aquellos para un sistema estacionario, dado que las dimensiones y el peso del tanque son restricciones en el caso de los vehículos.

**Almacenamiento de hidrógeno en estado gaseoso:** La acumulación en forma gaseosa es la manera más simple de almacenar hidrógeno de manera portátil; sin embargo, la baja densidad del hidrógeno es una desventaja, ya que implica que se almacene menos energía por unidad de volumen que con otros gases comprimidos. Debido a esto, el almacenamiento requerirá grandes volúmenes y altas presiones. Los tanques más utilizados para el almacenamiento son de acero y estos operan a presiones por debajo de los 200 *bar*. Este hecho los hace poco prácticos debido a la baja energía específica del hidrógeno ( $0,4 - 0,5 \text{ kWh/kg}$ ), lo cual constituye un inconveniente para su implementación en vehículos. El desarrollo en la actualidad de tanques ultraligeros con recubrimientos metálicos o termoplásticos capaces de operar a presiones más elevadas ( $350 - 700 \text{ bar}$ ) representa un progreso considerable.

**Almacenamiento de hidrógeno en estado líquido:** El hidrógeno puede ser también almacenado en forma líquida. Debido al bajo punto de ebullición del hidrógeno (aproximadamente  $-253^\circ\text{C}$ ), se requieren recipientes criogénicos para mantener tan bajas temperaturas. Este método posee la ventaja de que puede almacenarse energía con alta densidad en un contenedor de menor peso para igual cantidad de energía almacenada mediante otros métodos. Sin embargo, las bajas temperaturas requeridas acarrearán problemas de seguridad, además del hecho de que en la licuefacción se consume una alta fracción de energía almacenada (aproximadamente el 30%), comparado con un el 4 - 7% del costo de almacenarlo como gas comprimido. Los tanques se diseñan con el fin de minimizar la transmisión de calor y consisten en una doble coraza metálica con una sección de vacío

## 1. INTRODUCCIÓN

---

entre medio a fines de mejorar la aislación térmica. La complejidad del sistema y el alto costo de manufacturación de los mismos representan en la actualidad una gran desventaja.

**Almacenamiento en forma sólida como hidruros metálicos:** El hidrógeno puede ser también almacenado en forma de hidruro, aprovechando la habilidad de éste para crear enlaces químicos con diferentes metales y aleaciones, penetrando dentro del metal y ocupando sitios intersticiales. Desarrollos tecnológicos en este área están siendo llevados a cabo en la actualidad, tratando de mejorar tanto la cinética del proceso de absorción y desorción, como los costos de manufacturación de estos materiales.

En el avance tecnológico, que sigue abriendo camino y mostrando nuevos horizontes para su almacenamiento, actualmente está poniendo especial atención en aleaciones metálicas que conforman nanoclusters, nanopartículas, nanotubos, etc.. A través de la aleación de diferentes metales cambiando su concentración y composición y de la variación de su tamaño y forma, se logra variar y controlar una gran cantidad de propiedades de estos nuevos materiales. Por ejemplo, nanopartículas de tamaños cercanos a  $1\text{ nm}$  muestran aumento de la capacidad disociativa del  $\text{H}_2$  respecto de su aleación equivalente en forma de superficie<sup>[33]</sup>, lo cual es importante al ser el primer paso para su posterior almacenamiento.

### 1.8. Características relevantes de los sistemas estudiados en esta tesis

En esta sección se presentan las características generales de los sistemas estudiados a lo largo de este trabajo. Los detalles particulares de dichas estructuras se presentan al inicio de los capítulos correspondientes.

#### 1.8.1. El compuesto intermetálico PdGa

Las reacciones catalíticas son muy importantes desde el punto de vista académico, tecnológico y económico<sup>[34]</sup>. La actividad catalítica y la selectividad son los principales problemas a comprender<sup>[35-39]</sup>. Por ejemplo, la hidrogenación selectiva

## 1. INTRODUCCIÓN

---

de enlaces de  $C\equiv C$  a  $C=C$  es un paso importante en varias reacciones químicas incluyendo la polimerización<sup>[40]</sup>.

Durante la última década, se ha demostrado que el uso de compuestos intermetálicos formados por metales simples y de transición como catalizadores conduce a una mejor actividad y selectividad para una serie de procesos industriales importantes. Los compuestos intermetálicos han sido identificados como catalizadores altamente eficientes para la semihidrogenación de alquinos a alquenos<sup>[25,26,29,41-45]</sup>, en los que la selectividad del producto es un problema importante.

La semihidrogenación de acetileno es un paso importante en la producción industrial de polietileno debido a que la materia prima de etileno tiene que ser limpiada de trazas de acetileno para evitar el envenenamiento del catalizador de polimerización<sup>[46,47]</sup>, pero la hidrogenación adicional del etileno reduciría el rendimiento de polietileno y debe ser evitado. La síntesis de polietileno con trazas de acetileno da como resultado un polímero obtenido no valioso. El acetileno debe ser eliminado o reducido al rango ppm; esto es posible con un catalizador selectivo. Un proceso adecuado para lograr este objetivo es una semi-hidrogenación de acetileno a etileno<sup>[19,21,25,27,29,42,47]</sup>.

Los catalizadores de Pd convencionales presentan una selectividad limitada en el proceso de hidrogenación debido al ensamble de sitios activos. En estos catalizadores, además de la baja selectividad, también debe mejorarse la estabilidad a largo plazo. Otro problema es que el catalizador se desactiva por la formación de depósitos carbonáceos, lo que requiere un recambio (o regeneración) frecuente del mismo en el reactor de hidrogenación. Por otro lado, estos catalizadores regenerados muestran alta actividad y un sobre calentamiento del reactor, lo que conduce a un aumento del consumo de etileno; por lo tanto, a una pérdida de selectividad<sup>[42]</sup>. Este problema se puede resolver mediante la aleación de Pd con un metal menos reactivo<sup>[48-52]</sup>, generando un compuesto intermetálico (IMC) basado en Pd que contiene sitios aislados. La selectividad de los catalizadores de Pd se mejora si la reacción se realiza bajo una presión parcial muy baja de hidrógeno; bajo estas condiciones, la fragmentación del reactivo conduce a la formación de una fase superficial Pd-C, que desacopla la capa superficial activa del hidrógeno disuelto en el volumen de Pd<sup>[41,53-55]</sup>. Entre estos materiales, uno de los compuestos intermetálicos, con la selectividad requerida, más prometido-

## 1. INTRODUCCIÓN

---

res es Pd-Ga, con un amplio rango de diferentes estequiometrías (GaPd, GaPd<sub>2</sub>, Ga<sub>3</sub>Pd<sub>5</sub>, Ga<sub>7</sub>Pd<sub>3</sub>)<sup>[25–27,29,41,42,42,43,56,57]</sup>.

Los compuestos intermetálicos (IMCs) son materiales monofásicos, construidos por dos o más elementos metálicos. Tienen una estructura cristalina ordenada con propiedades químicas sustancialmente diferentes respecto de los elementos originales. En estos catalizadores se separan los sitios activos, dándose entonces alta actividad y selectividad<sup>[26,29,56,58,59]</sup>. El enlace covalente en estos IMCs proporciona estabilidad a largo plazo<sup>[28]</sup>.

La primera investigación reportada en el sistema binario PdGa fue realizada por Schubert y colaboradores<sup>[60]</sup>. La estructura del PdGa consta de átomos de Pd con una distancia interatómica incrementada respecto del Pd puro y una reducción en el número de coordinación Pd-Pd. Se deduce una estabilidad estructural superior para este compuesto, debido a que posee un punto de fusión más alto (1538 K) respecto del Pd puro.

Armbrüster y colaboradores<sup>[43]</sup> consiguieron sintetizar nanopartículas de Pd-Ga y Pd<sub>2</sub>Ga las cuales contenían una sola fase. Ambos sistemas demostraron una alta selectividad y gran estabilidad a largo plazo en la semihidrogenación del acetileno. Las propiedades catalíticas pueden ser transferidas desde un modelo macroscópico bien definido hacia un material nanoestructurado preparado por medio de coprecipitación de PdGa y diluyentes en base a Mg<sup>[61]</sup>.

En los últimos años varios autores han estudiado las diferentes terminaciones en los diferentes planos del IMC PdGa, encontrando que las terminaciones que contienen Pd en la capa más externa son las más reactivas<sup>[62,63]</sup>. Recientemente, se han presentado varios estudios sobre la semihidrogenación de acetileno sobre superficies de PdGa (entre ellas (111), ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ), (100) y (210))<sup>[64–71]</sup>. En los cuales se consideraba que el Ga funcionaba como un espaciador de los sitios activos de Pd. A esto se lo denomina aislamiento de sitios activos.

De acuerdo con este modelo, el aislamiento de los átomos de Pd (suponiendo que son las únicas especies catalíticamente activas) en la superficie reduce la posibilidad de formar especies moleculares adsorbidas por enlaces di- $\sigma$ . Aunque es evidente que el aislamiento de los sitios activos suprime reacciones secundarias no deseadas, tales como la oligomerización por la interacción de reactivos coadsorbidos en configuraciones di- $\sigma$  en sitios vecinos, esto aún no explica la mejor

## 1. INTRODUCCIÓN

---

selectividad para la semihidrogenación.

Krajčí y Hafner<sup>[72]</sup> encontraron que los sitios activos que promueven una semihidrogenación selectiva son grupos triangulares consistentes en dos átomos de metal simple (Ga) y un átomo de metal de transición (Pd). El acetileno está fuertemente enlazado a átomos de metal simple en una configuración di- $\sigma$ , mientras que el etileno está ligeramente enlazado a un átomo de metal de transición. El cambio de enlace fuerte a débil es de gran importancia para la selectividad del proceso. Los cálculos de DFT predicen una fuerte reactividad de los átomos de metal de no-transición que surgen del fuerte enlace metalo- $\pi$  en los compuestos, lo que también contribuye a su estabilidad. Estos mismos autores reportaron resultados similares para la superficie (010) del intermetálico Pd<sub>2</sub>Ga<sup>[73]</sup>.

Se seleccionó el sistema PdGa debido a que contiene átomos de Pd rodeado por átomos de Ga en su estructura para analizar la función del Ga a lo largo del proceso de semihidrogenación.

El PdGa tiene una estructura cristalina tipo FeSi (B20) y pertenece al grupo espacial P2<sub>1</sub>3. Su parámetro de red es  $a_0 = 4,909 \text{ \AA}$ <sup>[74-78]</sup> (ver Figura 1.7 (a)). La celda unidad tiene 8 átomos, con los Pd y Ga localizados en las posiciones de Wyckoff (4a), cuyas coordenadas son  $(u; u; u)$ ,  $(u + 0,5; 0,5u; u)$ ,  $(u; 0,5 + u; 0,5u)$ , y  $(0,5u; u; 0,5 + u)$ . Los valores experimentales del parámetro de red para temperatura ambiente<sup>[79]</sup> y baja temperatura<sup>[80]</sup> son  $a = 4,965 \text{ \AA}$  y  $a = 4,897 \text{ \AA}$ , respectivamente. La estructura B20 tiene dos formas enantiomórficas, A y B, cuyas coordenadas atómicas están relacionadas por inversión<sup>[80]</sup>. Ambas formas son energéticamente equivalentes. En esta estructura cada átomo de Pd (Ga) está rodeado por átomos de Ga (Pd) (ver Figura 1.7 (b)). Las distancias Pd-Ga, Pd-Pd y Ga-Ga más cortas son  $2,54 \text{ \AA}$ ,  $3,01 \text{ \AA}$  y  $3,03 \text{ \AA}$ , respectivamente<sup>[81,82]</sup>.

## 1. INTRODUCCIÓN

---

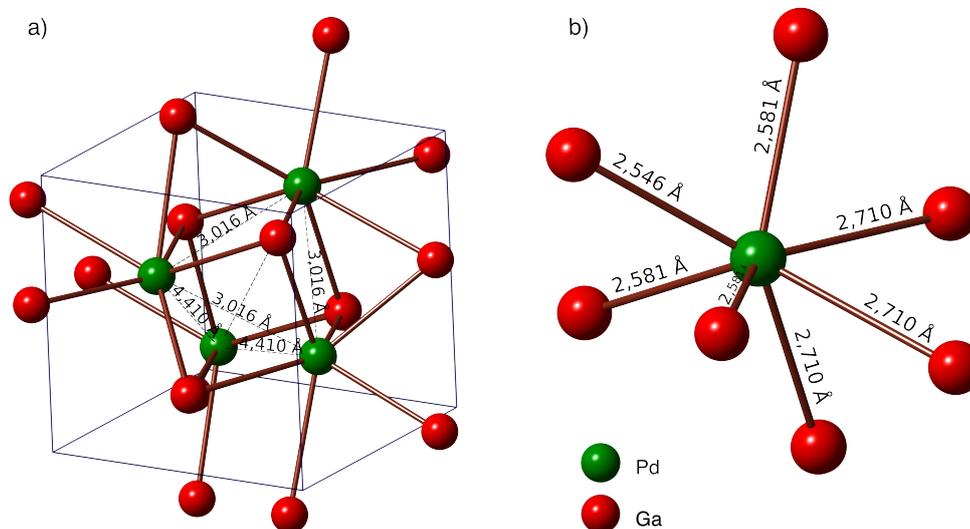


Figura 1.7: Vista esquemática de la celda unidad de la estructura PdGa  $P2_13$  (a) y de las distancias de enlace entre átomos de Pd y Ga (b)

La estructura FeSi puede ser descrita como una estructura NaCl distorsionada, lo cual conduce a un incremento en el número de coordinación de 6 a 7. Cada átomo de Pd en el sistema PdGa se halla rodeado por siete átomos de Ga (Figura 1.7 (b)), y la menor distancia Pd-Pd es de 3,01 Å.

### 1.8.2. Nanopartícula núcleo@cáscara de Au@Pd

La comunidad científica ha estudiado en detalle a los mecanismos de electrocatalisis a escala atómica con el objetivo de obtener un mejor control sobre las reacciones químicas y los sistemas catalíticos<sup>[83]</sup>. Las alteraciones observadas en nanopartículas (NPs), como la reducción de tamaño, producen cambios fundamentales en una variedad de propiedades químicas, físicas y electrónicas en las etapas catalíticas e incluso en las características ópticas<sup>[84–96]</sup>. Recientemente, se han reportado importantes aplicaciones para NPs de paladio en el área de la electrónica<sup>[97–99]</sup>. El término nanopartícula puede parecer algo nebuloso para algunos, pero tiene un significado específico. En este contexto, “nano” se refiere a los objetos con un diámetro crítico entre 1 nm y 100 nm, amorfos o que tienen una estructura ordenada no cristalina (un clúster, tal como un fullereno), y “partícula”

## 1. INTRODUCCIÓN

---

se refiere a un objeto que puede ser cristalino (nanocristal). Una nanopartícula se define como un objeto sólido, mientras que una cantidad líquida del mismo tamaño se conoce como “nanodropo”. Éstas nano-aleaciones son partículas metálicas bi- o multi-componentes<sup>[100]</sup>.

Debido a su alta selectividad y sensibilidad, el Pd es ampliamente usado para el almacenamiento de H<sub>2</sub>. Éste es capaz de adsorber una gran cantidad de H<sub>2</sub> hasta llegar a convertirse en hidruro de paladio (PdH<sub>x</sub>) a temperatura ambiente. Los átomos de H disociados sobre la superficie de Pd difunden a través de las capas ocupando los sitios intersticiales de la red. La absorción/desorción de H<sub>2</sub> sobre la superficie de Pd es reversible y el cubrimiento de los átomos de H adsorbidos es una función de la presión parcial del H<sub>2</sub><sup>[101]</sup>.

Como se mencionó en la sección anterior, los sistemas bimetálicos también son estudiados como un catalizador innovador, principalmente debido a que sus propiedades pueden ser ajustadas variando la composición y arreglo atómico, su tamaño y forma<sup>[100]</sup>. Uno de los más interesantes es el sistema Pd-Au<sup>[102–105]</sup> debido a la amplia gama de aplicaciones que posee<sup>[106]</sup>.

Bruma y colaboradores<sup>[102]</sup>, usando la técnica de optimización global por algoritmo genético con potenciales empíricos de Gupta (comparando tres diferentes parametrizaciones del potencial) seguido por minimizaciones locales usando cálculos DFT, investigaron las estructuras AuPd, energías y segregaciones de nanoclústers de 98 átomos. Ellos encuentran que, aunque uno de los potenciales empíricos favorezca a la estructura de alta simetría de “Leary Tetrahedron” (LT), se demuestra que tanto la estructura decaédrica de Mark como las estructuras mezcladas FCC-HCP son las de menores niveles de energías, según los cálculos de DFT.

Pittaway y colaboradores<sup>[103]</sup>, usando algoritmo genético junto con el potencial empírico de multi-cuerpos de Gupta (EP) para modelar interacciones interatómicas, realizaron una optimización global de clústeres bimetálicos de Pd-Au en el rango de 2 a 50 átomos. Ellos observan que variando ciertos parámetros de los potenciales de Gupta se obtiene o una segregación Pd<sub>núcleo</sub>Au<sub>cáscara</sub> o una estructura mezcla de Pd-Au, presentando una pequeña diferencia entre sus energías de enlace.

Oviedo y colaboradores<sup>[104]</sup> estudiaron, en el marco de la mecánica estadística,

## 1. INTRODUCCIÓN

---

la decoración electroquímica de nanopartículas de Au y de Pd con átomos de Pd y Au respectivamente. Encontraron que dependiendo del tamaño y forma de las nanopartículas precursoras, se puede conseguir una decoración controlada en condiciones de subsaturación o sobresaturación. Además encontraron que la deposición multicapa es también dependiente del tamaño.

Yudanov y colaboradores<sup>[105]</sup> estudiaron, usando cálculos DFT, la distribución de átomos de Au en nanopartículas bimetálicas de Pd<sub>79-n</sub>Au<sub>n</sub>, con  $n = 1, 2, \dots, 60$ ; encontrando que la segregación de Au sobre la superficie de estas NPs es termodinámicamente favorable. Los sitios más estables para la sustitución de Au están situados en los bordes de los nanoclusters PdAu. La estabilización en los bordes esta dada por su mayor flexibilidad para la relajación superficial que minimiza la deformación inducida por el mayor radio atómico del Au en comparación con el de Pd. Esta estabilización de Au en los bordes indica la posibilidad de sintetizar partículas de PdAu con átomos de Pd localizados principalmente en las facetas, y bordes decorados por átomos de Au. Dichos autores esperan que estos nanocristales exhiban propiedades catalíticas peculiares y, siendo termodinámicamente estables, sean propensos a retener su forma inicial en condiciones catalíticas.

También se han utilizado estructuras bimetálicas y de núcleo@cáscara de Au-Pd como catalizadores en la reacción de oxidación del CO a bajas temperaturas<sup>[107]</sup>, la reacción de Ullmann de los cloruros de arilo en agua<sup>[108]</sup>, la conversión de acetileno a etileno<sup>[109]</sup>, la oxidación de alcoholes a aldehídos y producción de monómeros de acetato de vinilo, la hidrogenación selectiva de butadieno<sup>[110]</sup>, entre otros<sup>[111–113]</sup>.

Las nanopartículas metálicas basadas en Pd dispersas sobre soportes, como lo son el óxido de titanio, el óxido de aluminio y el carbono (entre otros), se están convirtiendo en los modernos electrocatalizadores para tecnologías de celdas de combustible y otras aplicaciones<sup>[84,108,114–121]</sup>. Especialmente, los nanomateriales bimetálicos han atraído mucho la atención, debido a sus potenciales aplicaciones tecnológicas<sup>[1,114,122]</sup>. Se ha demostrado que el número de aplicaciones aumenta cuando se combinan múltiples fases. En general, las propiedades de estos sistemas son mejores que la de sus componentes individuales<sup>[123]</sup>. Como ya mencionamos, la ventaja de estos sistemas es que sus propiedades pueden ser controladas, lo

## 1. INTRODUCCIÓN

---

que permitiría el diseño de catalizadores con propiedades específicas para una aplicación determinada.

Spitale y colaboradores<sup>[124]</sup> realizaron estudios experimentales y teóricos sobre la secuencia principal de crecimiento de los sistemas nanocatalíticos de AuPd; reportan una ruta experimental para la síntesis de nanopartículas Au@Pd con tamaños menores a  $5\text{ nm}$ .

Se utilizó al icosaedro de Mackay para simular nuestro sistema. Éste tiene una estructura formada por  $n$  cáscaras ( $n \geq 1$ ), las cuales definen al número de átomos ( $N = \frac{1}{3}(10n^3 - 15n^2 + 11n - 3)$ ) que la conforman, dando una serie de números mágicos  $N = 1, 13, 55, 147, 309, 561, 923, \dots$ <sup>[125]</sup>. De esta manera, se representa al sistema NP Au@Pd con un icosaedro regular de  $N = 55$  átomos (de aproximadamente  $1\text{ nm}$  diámetro y  $n = 3$  cáscaras), mostrando facetas FCC. Donde esta estructura es un poliedro regular convexo compuesto de 20 caras triangulares equiláteras y congruentes, 30 bordes y 12 vértices (ver Figura 1.8).

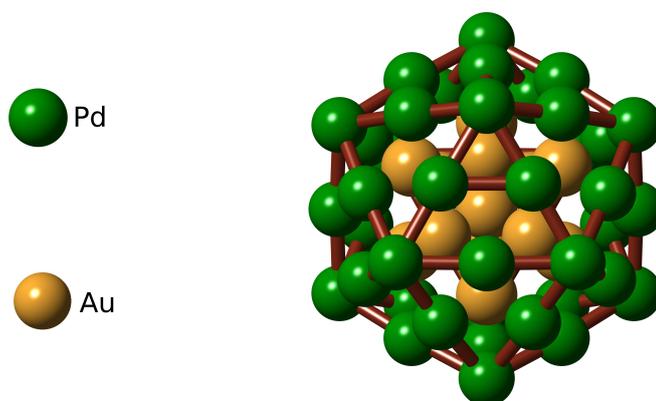


Figura 1.8: Vista esquemática de la NP Au@Pd icosaédrica. Las esferas verdes corresponden a los átomos de Pd y las amarillas a los átomos de Au.

Particularmente, para la geometría icosaédrica, los átomos internos son fuertemente comprimidos, especialmente el átomo central<sup>[126]</sup>. Ya que los átomos de Au son mayores que los de Pd, en el caso de la NP Au@Pd icosaédrica el corazón de Au es altamente comprimido mientras que los átomos de Pd de la cáscara son afectados por su tensión superficial (la distancia de sus primeros vecinos es considerablemente mayor que en el “bulk” de Pd). De esta manera podrían formarse estructuras de cáscara mixta.

# Capítulo 2

## Modelo teórico

Muchos campos de la ciencia requieren del entendimiento y control de propiedades de la materia a nivel de átomos o moléculas individuales para su progreso. La mecánica cuántica es capaz de describir su comportamiento. La ecuación fundamental de la mecánica cuántica lleva el nombre de su desarrollador, Erwin Rudolf Josef Alexander Schrödinger (físico austríaco, nacionalizado irlandés, 1887-1961). La ecuación de Schrödinger (1926)<sup>[127]</sup>, desde su formulación hasta la actualidad, solo puede ser resuelta de manera exacta para los sistemas más simples. Como ejemplo, el átomo de hidrógeno que es un sistema formado por dos cuerpos interactuantes (un protón y un electrón) y dicha interacción puede modelarse de una manera simple.

A medida que en el sistema intervienen más cuerpos, más complejo se vuelve describir sus interacciones. Encontrar la solución a la ecuación de Schrödinger, en estos casos, se convierte en un desafío cada vez más complejo. Es por ello que surge la necesidad de implementar soluciones aproximadas para estos sistemas, con el fin de poder predecir propiedades y comportamientos de los materiales, volviéndose así un factor fundamental para el avance en este campo de la ciencia. Particularmente, la teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en Inglés) resulta una herramienta muy exitosa para encontrar soluciones a la ecuación de Schrödinger que describe el comportamiento cuántico de átomos y moléculas.

## 2. MODELO TEÓRICO

---

### 2.1. Ecuación de Schrödinger: sistemas complejos

La energía del estado fundamental de una colección de átomos (sistemas complejos de múltiples cuerpos) se puede calcular resolviendo la ecuación de Schrödinger no relativista e independiente del tiempo, que puede ser escrita como

$$H\Psi(x_i, R_A) = E\Psi(x_i, R_A) \quad (2.1)$$

Esta ecuación representa básicamente un problema de autovalores para el operador Hamiltoniano  $H$ , donde la energía total del sistema ( $E$ ) representa a los autovalores y la función de onda del problema de múltiples cuerpos ( $\Psi(x_i, R_A)$ ) a las autofunciones. Cualquier sistema entonces, queda explícitamente caracterizado por la función de onda  $\Psi(x_i, R_A)$ , la cual depende de las coordenadas de los electrones  $x_i = (r_i, \sigma_i)$  (tanto espaciales,  $r_i$ , como de spin,  $\sigma_i$ ) y de las coordenadas espaciales de los núcleos  $R_A$ <sup>[128,129]</sup>. La dependencia de las coordenadas de spin ( $\sigma_i$ ) es necesaria en la aproximación no relativista dado que el spin del electrón debe ser introducido de manera adicional, en contraste con el caso relativista donde el spin del electrón surge de manera natural.

El operador Hamiltoniano puede ser representado en forma abreviada como

$$H = T_e + T_n + V_{en} + V_{ee} + V_{nn} \quad (2.2)$$

Donde los subíndices “e” y “n” hacen referencia a “electrón” y “núcleo” respectivamente. Así, sus 5 términos representan a los operadores de energía cinética  $T_e$  y  $T_n$  para los electrones y el núcleo, a la interacción Coulombiana entre los electrones y el núcleo  $V_{en}$  y a la interacción repulsiva entre los electrones  $V_{ee}$  y entre los núcleos  $V_{nn}$ .

En unidades atómicas ( $m_e = \hbar = e = 1$ ) el operador Hamiltoniano dado por la ecuación 2.2, para un sistema de  $N$  electrones y  $M$  núcleos, puede ser escrita como sigue

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{m_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.3)$$

## 2. MODELO TEÓRICO

---

Los índices  $i$  y  $j$  corren sobre los  $N$  electrones mientras que los índices  $A$  y  $B$  corren sobre los  $M$  núcleos.  $\nabla_i^2$  es el operador Laplaciano actuando sobre la partícula  $i$ .  $m_A$  es la masa del núcleo  $A$  y  $Z_A$  es la carga nuclear, mientras que  $r_{ij}$  representa la distancia entre las partículas  $i$  y  $j$ .

Del operador Hamiltoniano completo (2.3) y la ecuación de Schrödinger (2.1), se llega a un sistema complejo de resolver debido al gran número de variables de las cuales depende la función de onda  $\Psi$ . En un sistema con  $N$  electrones y  $M$  núcleos, existen  $4N + 3M$  grados de libertad resultantes de las  $3N$  coordenadas espaciales ( $r_i$ ), las  $N$  coordenadas de spin ( $\sigma_i$ ) de los electrones y las  $3M$  coordenadas espaciales de los núcleos ( $R_A$ ).

### 2.1.1. Aproximación de Born-Oppenheimer

Dado que la masa de los núcleos es aproximadamente 1800 veces más grande que la de los electrones, se considera que su respuesta a una misma perturbación externa es mucho más lenta. Por lo tanto, los electrones serán capaces de seguir cualquier movimiento del núcleo de manera quasi-instantánea, y pueden ser considerados moviéndose en un campo constante generado por el núcleo, el cual es considerado en posiciones fijas. Esto permite despreciar la energía cinética ( $T_n$ ) y agregar al término correspondiente a la repulsión internuclear ( $V_{nn}$ ) a la energía total como una constante. A esta consideración se la conoce como aproximación de Born-Oppenheimer<sup>[130]</sup> y la ecuación de Schrödinger *electrónica*, viene dada por,

$$H_e \Psi_e(x_i) = [T_e + V_{en} + V_{ee}] \Psi_e(x_i) = E_e \Psi_e(x_i) \quad (2.4)$$

dónde  $H_e$  es el denominado operador Hamiltoniano electrónico,  $\Psi_e(x_i, R_A)$  son las funciones de onda electrónica, y  $E_e(R_A)$  la energía electrónica.

A pesar de que la aproximación de Born-Oppenheimer simplifica considerablemente la ecuación de Schrödinger original, el término de interacción electrónica  $V_{ee}$  de la ecuación (2.4) sigue siendo muy complicado de describir dado que los electrones están correlacionados.

Los electrones con el mismo spin tratan de apartarse unos de otros como lo indica el principio de exclusión de Pauli. Este comportamiento resulta en una disminución en la energía total del sistema y a esta disminución se la denomina

## 2. MODELO TEÓRICO

---

**energía de intercambio.** Por su parte los electrones con distinto spin tienden a apartarse para disminuir la mutua repulsión Coulombiana; este comportamiento resulta en una disminución de la energía del sistema denominada **energía de correlación.**

Esta correlación es la causante de que la función de onda dependa de las posiciones de los electrones y que su forma sea compleja. Lo que provoca que dicha función no pueda obtenerse en forma exacta. Por ello deben efectuarse aproximaciones adicionales. Uno de los primeros intentos por aproximar la función de onda del problema fue presentada por Hartree<sup>[131]</sup> en el año 1928, y se conoce como **aproximación de Hartree.**

### 2.1.2. Aproximación de Hartree

La correlación entre los electrones no puede ser simplemente despreciada dado que la energía de interacción entre dos electrones a una distancia de un Angstrom, es de alrededor de  $14 eV$ . No es posible ignorar valores tan grandes de energía por lo que Hartree propuso una manera aproximada de representar dicha correlación. Cada electrón en particular, está moviéndose dentro de un *campo efectivo* generado por la presencia de los núcleos y de los restantes electrones del sistema. El complejo sistema multielectrónico es reemplazado por un sistema mucho más simple que consta de un potencial esféricamente simétrico. De esta manera la interacción Coulombiana entre los electrones puede expresarse como,

$$V_{ee} = \sum_i^N v_i^H \quad (2.5)$$

donde  $v_i^H$  es denominado potencial de Hartree y representa el potencial promedio que experimenta el  $i$ -ésimo electrón debido a los restantes electrones.

El Hamiltoniano del sistema de  $N$  partículas ( $H$ ) puede escribirse, bajo esta aproximación, como la suma de  $N$  Hamiltonianos de partículas individuales ( $h$ ),

$$H = \sum_i^N h(i) \quad (2.6)$$

## 2. MODELO TEÓRICO

---

y por su parte la función de onda del sistema ( $\Psi_H$ ) se expresa como el producto de funciones de onda de cada partícula individual ( $\psi(r_i, \sigma_i)$  con  $i = 1, 2 \dots N$ ),

$$\Psi_H(r_1, r_2, \dots, r_N, \sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N) = \psi(r_1, \sigma_1)\psi(r_2, \sigma_2) \dots \psi(r_N, \sigma_N) \quad (2.7)$$

A pesar de esta propuesta de Hartree, su aproximación aun no tiene en cuenta la indistinguibilidad de los electrones. Es decir que su función de onda no satisface el principio de exclusión de Pauli, por lo que la **energía de intercambio** no es tomada en cuenta en su modelo<sup>[129]</sup>.

El principio de exclusión de Pauli requiere que la función de onda electrónica del sistema sea antisimétrica, esto implica que debe cambiar de signo al intercambiar las coordenadas espaciales y de spin de cualquier par de electrones. La inclusión de esta corrección al modelo de Hartree fue propuesta por Fock en el año 1930. Fock generalizó el modelo propuesto por Hartree añadiendo la naturaleza fermiónica de los electrones al modelo. Esta mejora al método de Hartree es conocida como método de Hartree-Fock (H-F).

### 2.1.3. Aproximación de Hartree-Fock

Con el fin de incluir la energía de intercambio en el modelo de Hartree, Fock<sup>[132]</sup> propuso construir la función de onda del sistema utilizando una combinación lineal de las funciones de onda asociadas a cada electrón, en lugar del producto de las mismas. La combinación lineal de las funciones de onda se obtiene a través del uso del determinante de Slater, el cual garantiza la antisimetría de las mismas. Para un sistema de N electrones la función de onda se construye de la siguiente manera

$$\Psi_{HF}(r_1\sigma_1, r_2\sigma_2, \dots, r_N\sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1\sigma_1) & \psi_1(r_2\sigma_2) & \dots & \psi_1(r_N\sigma_N) \\ \psi_2(r_1\sigma_1) & \psi_2(r_2\sigma_2) & \dots & \psi_2(r_N\sigma_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(r_1\sigma_1) & \psi_N(r_2\sigma_2) & \dots & \psi_N(r_N\sigma_N) \end{vmatrix} \quad (2.8)$$

siendo  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  el factor de normalización.

## 2. MODELO TEÓRICO

---

La ecuación (2.8) puede expresarse en forma compacta como

$$\Psi_{HF}(r\sigma) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det |\psi(r\sigma)| \quad (2.9)$$

Una vez determinada la función de onda del sistema, la obtención de la energía en el método de Hartree-Fock (H-F) se realiza a través de métodos variacionales. El principio variacional escogido establece que el cociente de Rayleigh ( $R_c$ ) para una dada función de onda aproximada (en este caso  $\Psi_{HF}$ ) representa una cota superior a la energía exacta del estado fundamental,

$$R_c = E_{HF}[\Psi_{HF}] = \frac{\langle \Psi_{HF} | H | \Psi_{HF} \rangle}{\langle \Psi_{HF} | \Psi_{HF} \rangle} \quad (2.10)$$

es decir la energía calculada a través del método de H-F ( $E_{HF}$ ) es siempre mayor o igual a la energía exacta del estado fundamental ( $E_0$ ),

$$E_{HF} \geq E_0 \quad (2.11)$$

De acuerdo a la relación anterior, la mejor elección de los orbitales de spin ( $\psi_i(r, \sigma)$ ) para la construcción del determinante de Slater (Ecuación (2.8)), será aquella que minimice el funcional energía  $E[\Psi_{HF}]$ . Por lo tanto, la energía del estado fundamental puede ser obtenida minimizando, de forma iterativa, dicho funcional con respecto a los orbitales de spin, los cuales deben permanecer ortogonales entre si. Este procedimiento es conocido como “teorema variacional”. De esta forma, se dispone entonces de un método para resolver el estado fundamental del sistema, partiendo de una función de onda aproximada (2.9) para luego converger por medio de iteraciones a una más exacta.

Teniendo en cuenta que las funciones de onda (2.9) se encuentran normalizadas,

$$\langle \Psi_{HF} | \Psi_{HF} \rangle = 1 \quad (2.12)$$

de la ecuación (2.10), se tiene que el valor esperado de la energía<sup>[133]</sup> vendrá dado

## 2. MODELO TEÓRICO

---

por

$$E_{HF}[\Psi_{HF}] = \langle \Psi_{HF} | H_{HF} | \Psi_{HF} \rangle = \sum_i^N H_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.13)$$

El primer término del lado derecho de la ecuación (2.13),  $H_i$ , es la energía de la partícula aislada,

$$H_i = \int \psi_i^*(x) \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v(x) \right] \psi_i(x) dx \quad (2.14)$$

donde se ha utilizado  $x = r\sigma$  para simplificar la notación.

Del segundo término del lado derecho de la ecuación (2.13) se tiene que

$$J_{ij} = \int \int \psi_i(x_1) \psi_i^*(x_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_j^*(x_2) \psi_j(x_2) dx_1 dx_2 \quad (2.15)$$

es la denominada integral de Coulomb, la cual también se halla presente en el modelo de Hartree, y

$$K_{ij} = \int \int \psi_i^*(x_1) \psi_j(x_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(x_2) \psi_j^*(x_2) dx_1 dx_2 \quad (2.16)$$

es conocido como integral de intercambio y es producto de la antisimetría de la función de onda.

Los valores obtenidos de la energía a través del funcional (2.14), dependen explícitamente de los orbitales de spin elegidos para la construcción de la función de onda. Por lo tanto, y como se mencionó anteriormente, es necesario minimizar el funcional con respecto a los mismos, a fin de obtener la energía del estado fundamental según lo establece la ecuación (2.11). La minimización del funcional de la energía, teniendo en cuenta la condición de normalización (2.12), conduce a las denominadas ecuaciones de H-F<sup>[133]</sup>

$$\hat{f}\psi_i = \lambda_i\psi_i \quad i = 1, 2, 3, \dots, N \quad (2.17)$$

Estas  $N$  ecuaciones tienen la apariencia de ecuaciones de autovalores, con los multiplicadores de Lagrange  $\lambda_i$  actuando como autovalores del operador  $\hat{f}$ . El

## 2. MODELO TEÓRICO

---

operador de Fock  $\hat{f}$ , es un operador efectivo para un electrón, definido como

$$\hat{f} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + V_{HF}(i) \quad (2.18)$$

Los primeros dos términos representan la energía cinética y la energía potencial debido a la atracción electrón-núcleo.  $V_{HF}$  es el potencial de H-F, el cual representa la repulsión promedio experimentada por el  $i$ -ésimo electrón, debido a los restantes  $N-1$  electrones, y viene dado por

$$V_{HF}(x_1) = \sum_j^N (\hat{J}_j(x_1) - \hat{K}_j(x_1)) \quad (2.19)$$

donde el denominado operador de Coulomb es

$$\hat{J}_j(x_1) = \int |\psi_j(x_2)|^2 \frac{1}{r_{1,2}} dx_2 \quad (2.20)$$

el cual representa el potencial que experimenta un electrón en la posición  $x_1$  debido a la distribución de carga promedio de otro electrón en el orbital de spin  $\psi_j$ .

El segundo término de la ecuación (2.19) representa la contribución debida al intercambio electrónico en el potencial de H-F. Dicho término no tiene analogía clásica y se define a través del efecto que provoca al actuar sobre un orbital de spin

$$\hat{K}_j(x_1)\psi_i(x_1) = \int \psi_j^*(x_2) \frac{1}{r_{1,2}} \psi_i(x_2) dx_2 \psi_j(x_1) \quad (2.21)$$

Como puede apreciarse de las ecuaciones anteriores, el potencial de H-F es no local y depende de los orbitales de spin. Es por esto que las ecuaciones de H-F deben ser resueltas de manera autoconsistente.

En el método de H-F, la energía de intercambio es tratada de manera exacta, sin embargo los efectos debido a la correlación electrónica son tenidos en cuenta a través del campo efectivo promedio generado por los restantes electrones del sistema. Esta aproximación en el tratamiento de la correlación electrónica conduce a una sobrestimación de la repulsión electrón-electrón.

## 2. MODELO TEÓRICO

---

Para mejorar la aproximación de H-F original se han desarrollado varias teorías<sup>[128,129]</sup>. Dentro de las más populares se encuentran las teorías de perturbación de segundo y cuarto orden de Moller y Plesset, (MP2/MP4) las configuraciones de interacción (CI)<sup>[129]</sup>, y las multiconfiguraciones de campo autoconsistentes (MCSCF). Estos métodos, denominados métodos basados en la función de onda, son principalmente utilizados en cálculos que involucran hasta 50 átomos, dado que si bien pueden ser bastante exactos, poseen un costo computacional alto el cual se incrementa considerablemente a medida que aumenta el número de electrones.

### 2.2. La teoría del Funcional de la Densidad

Una alternativa a los métodos basados en la función de onda viene dada por la teoría del Funcional de la Densidad (DFT por sus siglas en inglés)<sup>[134]</sup>. Ésta se basa en el teorema de Hohenberg y Kohn y en un esquema computacional propuesto por Kohn y Sham (1965), como será detallado en las secciones 2.2.2 y 2.2.3. Con DFT, la estructura electrónica del estado fundamental de un sistema está determinada únicamente, y a través de un criterio variacional, por la densidad electrónica del estado fundamental  $\rho_0(r)$ , en lugar de la función de onda  $\Psi_e(x_i)$ . Dicha teoría es una metodología muy utilizada hoy en día en las simulaciones de estructura electrónica y dinámica molecular.

El primer intento de resolver el Hamiltoniano electrónico a través del uso de la densidad electrónica del sistema fue formulado por Thomas y Fermi<sup>[135,136]</sup>, en el año 1927.

#### 2.2.1. El modelo de Thomas-Fermi

En el modelo de Thomas-Fermi (T-F), se realiza una descripción del átomo basada en consideraciones estadísticas, tratándolo como una distribución uniforme de electrones alrededor de un núcleo en un espacio de fase de seis dimensiones (momento y coordenadas). Bajo estas consideraciones, T-F establece que la energía del sistema puede ser descrita a través de una función (funcional) de la densidad electrónica<sup>[129]</sup>. El concepto de obtener la energía a través de la densi-

## 2. MODELO TEÓRICO

---

dad electrónica simplifica notablemente el problema de múltiples cuerpos, dado que en lugar de trabajar con la función de onda, la cual depende de  $3N$  coordenadas espaciales, se trabaja con la densidad electrónica que depende de tan solo 3 coordenadas espaciales.

Para expresar en este modelo la energía en función de la densidad electrónica se considera que el espacio se halla dividido en pequeños cubos de lado  $l$  (y su correspondiente volumen  $V = l^3$ ) cada uno de los cuales contiene un número fijo de electrones  $N$ , el cual puede diferir para los distintos cubos. Se asume también que, los electrones en cada celda se comportan como fermiones independientes y que los cubos son independientes entre si.

Los niveles de energía de una partícula dentro de un pozo de potencial tridimensional infinito vienen dados por

$$\epsilon = \frac{\hbar^2}{8ml^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{\hbar^2}{8ml^2}R^2 \quad n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots \quad (2.22)$$

Para valores grandes de  $R$  (o, lo que es lo mismo, para valores grandes de los números cuánticos  $n_x$ ,  $n_y$  y  $n_z$ ) el número de los distintos niveles con menor energía,  $\epsilon$ , puede ser aproximado por el volumen de un octante de una esfera de radio  $R$  en el espacio  $n_x, n_y, n_z$ . Por lo tanto, dicho número de niveles de energía puede expresarse como

$$\Phi(\epsilon) = \frac{1}{8} \left( \frac{4\pi R^3}{3} \right) = \frac{\pi}{6} \left( \frac{8ml^2\epsilon}{\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (2.23)$$

La cantidad de niveles de energía entre  $\epsilon$  y  $\epsilon + \delta\epsilon$  se define como

$$\begin{aligned} g(\epsilon)\Delta\epsilon &= \Phi(\epsilon + \delta\epsilon) - \Phi(\epsilon) \\ &= \frac{\pi}{4} \left( \frac{8ml^2}{\hbar^2} \right)^{3/2} \epsilon^{1/2} \delta\epsilon + O(\delta\epsilon^2) \end{aligned} \quad (2.24)$$

donde  $g(\epsilon)$  representa la función densidad de estados.

Considerando que el sistema se encuentra a una temperatura de 0 K, todos los niveles de energía por debajo de la energía de Fermi ( $\epsilon_f$ ) se encuentran ocupados, mientras que los niveles por encima de ese valor se encuentran vacíos. Por lo

## 2. MODELO TEÓRICO

---

tanto, la probabilidad de que los estados estén ocupados viene dada por

$$f(\epsilon) = \begin{cases} 1 & \epsilon < \epsilon_f \\ 0 & \epsilon > \epsilon_f \end{cases}$$

Consecuentemente, la energía total de los electrones en cada cubo puede calcularse sumando las contribuciones de los diferentes estados de energía, es decir

$$\begin{aligned} \Delta E &= 2 \int_0^{\epsilon_f} \epsilon f(\epsilon) g(\epsilon) d\epsilon \\ &= \frac{8\pi}{5} \left( \frac{2ml^2}{h^2} \right)^{3/2} \epsilon_f^{5/2} \end{aligned} \quad (2.25)$$

donde se ha introducido el factor 2 multiplicando a la integral, debido a que cada nivel se halla doblemente ocupado por electrones con diferente spin.

La energía de Fermi se relaciona con la cantidad de electrones en cada celda según

$$\begin{aligned} \Delta N &= 2 \int f(\epsilon) g(\epsilon) d\epsilon \\ &= \frac{8\pi}{3} \left( \frac{2m}{h^2} \right)^{2/3} l^3 \epsilon_f^{3/2} \end{aligned} \quad (2.26)$$

Combinando las ecuaciones (2.25) y (2.26) se obtiene

$$\begin{aligned} \Delta E &= \frac{3}{5} \Delta N \epsilon_f \\ &= \frac{3h^2}{10m} \left( \frac{3}{8\pi} \right)^{2/3} l^3 \left( \frac{\Delta N}{l^3} \right)^{5/3} \end{aligned} \quad (2.27)$$

La ecuación anterior representa una relación entre la energía cinética de una celda y la densidad electrónica ( $\rho$ ) de la misma, la cual se define como

$$\rho(r) = \left( \frac{\Delta N}{\Delta V} \right) = \left( \frac{\Delta N}{l^3} \right) \quad (2.28)$$

Sumando las contribuciones de todos los cubos en los que se ha dividido el espacio, se obtiene una expresión para la energía cinética total del sistema en

## 2. MODELO TEÓRICO

---

función de la densidad electrónica

$$T_{TF}[\rho] = C_F \int \rho^{5/3}(r) dr \quad C_F = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \quad (2.29)$$

La ecuación (2.29) es el denominado funcional de T-F para la energía cinética y, como puede apreciarse, es función de la densidad electrónica local. Si a este funcional se le agregan las contribuciones clásicas debidas a la repulsión electrón-electrón y a la atracción electrón-núcleo, se obtiene el funcional energía de T-F

$$E_{TF} = C_F \int \rho^{5/3}(r) d^3r - Z \int \frac{\rho(r)}{r} d^3r + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} d^3r_1 d^3r_2 \quad (2.30)$$

donde  $Z$  representa la carga nuclear.

La energía del estado fundamental en el modelo de T-F se obtiene a través del principio variacional, minimizando el funcional (2.30) con la densidad electrónica sujeta a la restricción

$$N = \int \rho(r) d^3r \quad (2.31)$$

La expresión para la energía obtenida en el modelo de T-F (2.30) es una aproximación bastante burda a la verdadera energía del sistema, ya que los efectos debidos a la correlación y al intercambio no son tenidos en cuenta. Sin embargo, la importancia de esta ecuación radica en que fue el primer ejemplo de una expresión para la energía del sistema, expresada completamente en función de la densidad electrónica. En otras palabras, el modelo de T-F constituyó el primer paso a la elaboración de la *Teoría del Funcional de la Densidad*.

En la formulación original de T-F, el hecho de que la energía pudiera ser obtenida aplicando el principio variacional a la ecuación (2.30) fue meramente una asunción, sin embargo la demostración matemática de esta aseveración llegaría 40 años después de la mano de Hohenberg y Kohn<sup>[137]</sup>.

### 2.2.2. Teoremas de Hohenberg-Kohn

En 1964 Hohenberg y Kohn formularon dos teoremas los cuales formalmente justifican el uso de la densidad electrónica como variable básica en la determinación de la energía total y dieron lugar al desarrollo de la actual teoría del

## 2. MODELO TEÓRICO

---

Funcional de la Densidad<sup>[137]</sup>.

### 2.2.2.1. Teorema I

El primer teorema establece que, para el estado fundamental (no degenerado) de un gas de electrones inmerso en un potencial externo  $V_{ext}$ , existe una correspondencia uno a uno entre el potencial externo  $V_{ext}$ , la función de onda  $\Psi_e$  y la densidad electrónica  $\rho(r)$ . Por lo tanto, la densidad electrónica define completamente el potencial, a menos de una constante. La energía del sistema  $E$  puede ser formulada entonces como un funcional de la densidad electrónica  $\rho(r)$

$$E[\rho(r)] = \int \rho(r)V_{ext}dr + F_{HK}[n(r)] \quad (2.32)$$

donde  $F_{HK}$  representa el funcional de Hohenberg-Kohn, el cual no depende del potencial externo y es por lo tanto universal.  $F_{HK}$  contiene la interacción electrón-electrón  $E_{ee}[\rho]$ , así como también la energía cinética de los electrones  $T_e[\rho]$

$$F_{HK}[\rho] = T_e[\rho] + E_{ee}[\rho] \quad (2.33)$$

De poderse hallar una expresión explícita para el funcional  $F_{HK}$ , la ecuación (2.32) nos daría una solución exacta de la ecuación de Schrödinger del sistema. Desafortunadamente no existe hasta el momento una forma explícita de  $F_{HK}$ .

La interacción electrón-electrón puede ser dividida en dos partes, una parte no-clásica  $E_{ncl}[\rho]$  y otra debida a la interacción Coulombiana  $J[\rho]$

$$E_{ee}[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{ncl}[\rho] = J[\rho] + E_{ncl}[\rho] \quad (2.34)$$

El término no-clásico  $E_{ncl}[\rho]$  contiene todas las contribuciones que surgen como resultado de la propia interacción, el intercambio y la interacción Coulombiana. Encontrar una buena aproximación para  $E_{ncl}[\rho]$  y  $T_e[\rho]$  continúa siendo uno de los principales desafíos en la teoría del Funcional de la Densidad.

## 2. MODELO TEÓRICO

---

### 2.2.2.2. Teorema II

El segundo teorema de Hohenberg y Kohn constituye la prueba de uno de los lemas adoptados en la teoría de T-F. Este teorema establece la demostración de que el principio variacional es adecuado para la minimización de la energía con respecto a la densidad electrónica. Es decir, para una dada densidad electrónica arbitraria que satisfaga

$$\rho(r) \geq 0 \quad y \quad \int \rho(r)dr = N \quad (2.35)$$

el menor valor de energía  $E_0$  es expresado como un funcional de la verdadera densidad del estado fundamental  $\rho_0(r)$

$$E_0 = E[\rho_0(r)] \leq E[\rho(r)] \quad (2.36)$$

Esta relación implica que el estado fundamental obtenido mediante el funcional aproximado  $F_{HK}[\rho]$  no necesariamente representa un límite superior a la verdadera energía del estado fundamental del sistema. Por lo tanto el principio variacional solo puede darnos información de la energía del estado fundamental del sistema especificado por el funcional aproximado. La minimización de la energía se lleva a cabo teniendo en cuenta la restricción que implica el número constante de electrones del sistema (2.35), de lo que resultan las ecuaciones de Euler-Lagrange

$$\mu = \frac{\delta E[n(r)]}{\delta n(r)} = V_{ext}(r) + \frac{\delta F_{HK}[n(r)]}{\delta n(r)} \quad (2.37)$$

siendo  $\mu$  el multiplicador de Lagrange, que en este caso corresponde al potencial químico de los electrones.

### 2.2.3. Las ecuaciones de Kohn-Sham

A pesar de que los teoremas enunciados por Hohenberg y Kohn demostraron que es posible obtener la energía total a partir de la densidad electrónica del estado fundamental (2.32), estos teoremas no especifican de manera alguna como obtener tanto el funcional  $F_{HK}(\rho)$  como la densidad electrónica  $\rho(r)$ . En el año 1965, un año después de la publicación de los teoremas de Hohenberg y Kohn,

## 2. MODELO TEÓRICO

---

Kohn y Sham<sup>[138]</sup> (K-S) propusieron un método para aproximar el funcional  $F_{HK}$ .

El método de K-S se basa en el concepto de que la densidad real del estado fundamental puede ser representada a través de la densidad del estado fundamental de un sistema no-interactuante equivalente. La idea propuesta por este método, consiste básicamente en separar el funcional de energía cinética  $T_e$  de la ecuación (2.33) en dos partes, una parte correspondiente al sistema no-interactuante  $T_s$  y una parte desconocida  $T_c$ , la cual contiene la correlación producto de la interacción entre los electrones en el sistema real. De esta manera el funcional  $F_{HK}$  puede reescribirse como

$$F_{HK}[n] = T_s[n] + J[n] + E_{xc}[n] \quad (2.38)$$

donde se ha definido la energía de intercambio y correlación como

$$E_{xc} = T_e[n] - T_s[n] + E_{ee}[n] - J[n] \quad (2.39)$$

La energía de intercambio y correlación contiene la diferencia de energía cinética entre el sistema real (interactuante) y el sistema no interactuante; además, incluye información acerca de la parte no clásica de la repulsión interelectrónica. Con esta aproximación, el problema de múltiples cuerpos se reduce a un problema equivalente de una sola partícula efectiva, donde los términos que se desconocen se han agrupado en un término denominado de intercambio y correlación. Las funciones de onda, pueden ahora ser determinadas por medio de las ecuaciones equivalentes de una sola partícula, bajo la restricción de reproducir la densidad del sistema interactuante real. Esto conduce a las denominadas ecuaciones de K-S

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r)\right]\varphi_i = \epsilon_i\varphi_i \quad (2.40)$$

donde se ha incluido dentro del potencial efectivo  $V_{eff}(r)$  el potencial externo  $V_{ext}(r)$ , el potencial Coulombiano clásico y el potencial de intercambio y correlación  $V_{xc}(r)$  :

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + V_{xc}(r) \quad (2.41)$$

La densidad del sistema real  $\rho(r)$  puede ser expresada en términos de los

## 2. MODELO TEÓRICO

---

orbitales de K-S  $\varphi_i$

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (2.42)$$

mientras que el potencial de intercambio y correlación viene dado por la derivada de la energía de intercambio y correlación (2.39), con respecto a la densidad

$$V_{xc}(r) = \frac{dE_{xc}(\rho(r))}{d\rho(r)} \quad (2.43)$$

Teniendo en cuenta que el potencial efectivo depende de la densidad (2.41), las ecuaciones de K-S deben resolverse de manera autoconsistente. El procedimiento para su resolución puede esquematizarse de la siguiente manera :

- i. Se inicializa con una densidad de prueba apropiada.
- ii. Se calcula el potencial efectivo a través de (2.41).
- iii. Se calculan las autofunciones de la ecuación (2.40).
- iv. Se calcula un nuevo valor de densidad a través de (2.42).
- v. Se compara la densidad obtenida con la densidad inicial utilizando criterios de convergencia.
- vi. De no satisfacerse los criterios de convergencia se vuelve al paso 2 con la nueva densidad hallada.

El método de K-S permitiría determinar de manera exacta el estado de fundamental del sistema de múltiples cuerpos si se conociera exactamente el funcional de intercambio y correlación (2.39). Desafortunadamente esto no es posible por lo que, encontrar buenas aproximaciones de este funcional, continúa siendo uno de los principales desafíos de la teoría moderna del Funcional de la Densidad.

## 2. MODELO TEÓRICO

---

### 2.2.4. Aproximaciones al funcional de intercambio y correlación

Para utilizar las ecuaciones de K-S, es preciso conocer de manera explícita la forma del funcional de intercambio y correlación (2.39). Con este fin, desde el nacimiento de la teoría del Funcional de la Densidad, se han desarrollado varias aproximaciones para este término. Dentro de las más utilizadas en el área de la Física de Materia Condensada se encuentran la aproximación de la densidad local (LDA por sus siglas en inglés) y la aproximación del gradiente generalizado (GGA por sus siglas en inglés), las cuales se detallarán en esta sección.

#### 2.2.4.1. Aproximación de la Densidad Local (LDA)

La aproximación LDA fue propuesta por Hohenberg y Kohn<sup>[137]</sup> en el año 1964, convirtiéndose en la primera aproximación que se tuvo para el funcional de intercambio y correlación. En esta aproximación se asume que la energía de intercambio y correlación puede ser obtenida aproximando localmente la densidad del sistema inhomogéneo con la densidad correspondiente para un gas homogéneo de electrones

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho(r)) dr \quad (2.44)$$

donde  $\epsilon_{xc}(\rho(r))$  representa la energía de correlación del gas homogéneo de electrones. Ésta puede ser expresada como la suma de las contribuciones debidas al intercambio y a la correlación

$$\epsilon_{xc}(\rho(r)) = \epsilon_x(\rho(r)) + \epsilon_c(\rho(r)) \quad (2.45)$$

donde el término correspondiente al intercambio puede ser expresado como

$$\epsilon_x(\rho(r)) = -\frac{3}{4} \sqrt{\frac{3\rho(r)}{\pi}} \quad (2.46)$$

Para el término correspondiente a la correlación,  $\epsilon_c(\rho(r))$ , no hay una expresión explícita; sin embargo existen cálculos bastante precisos realizados utilizando el método Monte Carlo para el gas homogéneo de electrones, los cuales pueden ser parametrizados para ser utilizados en DFT.<sup>[13,14]</sup> A pesar de parecer una apro-

## 2. MODELO TEÓRICO

---

ximación no muy realista, el método LDA ha sido utilizado ampliamente en el campo de la Física del Estado Sólido y regularmente conduce a resultados con asombrosa exactitud. En general, estos resultados obtenidos mediante el método LDA disminuyen su precisión a medida que aumenta la inhomogeneidad del sistema, como es el caso de los sistemas compuestos por pocos átomos o moléculas. Por lo general, en la aproximación LDA, las energías son sobrestimadas y por lo tanto las distancias de enlace subestimadas. Sin embargo, el método constituye la base de prácticamente todos los funcionales de intercambio y correlación utilizados hoy en día.

### 2.2.4.2. Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA)

En la aproximación LDA se asume que los efectos de correlación-intercambio son locales; es decir, solo dependen del valor de la densidad electrónica en cada punto. El siguiente paso consiste en introducir información acerca de como varía la densidad alrededor de cada punto. Esta información extra se consigue considerando además del comportamiento de la densidad, el del gradiente de la misma

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho(r), \nabla \rho(r)) dr \quad (2.47)$$

Al igual que en la aproximación anterior, el funcional usualmente se divide en una parte debida al intercambio  $E_x^{GGA}$  y otra debida a la correlación  $E_c^{GGA}$ , las cuales se tratan de manera separada. Existen varias aproximaciones del tipo GGA. Las mismas pueden clasificarse en dos grupos que se diferencian principalmente en el tipo de información en la que se basan para realizar las aproximaciones. De esta manera se tiene por un lado las aproximaciones que parten de principios físicos (como es el caso de Perdew Burke Ernzerhof - PBE -<sup>[139]</sup>) y por otro lado se tienen aproximaciones que utilizan parámetros obtenidos a través de datos experimentales (como los funcionales Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr - B3LYP -<sup>[140]</sup>). Los funcionales con la aproximación GGA usualmente muestran mejores resultados en las predicciones para las longitudes de enlace y la constante de red; sin embargo, en determinadas estructuras los resultados obtenidos con esta aproximación pueden ser menos precisos que los obtenidos mediante el método LDA.

## 2. MODELO TEÓRICO

---

### 2.3. Método computacional

En esta sección se presenta la aplicación práctica de las ecuaciones de K-S presentadas en la sección anterior, junto con las consideraciones necesarias para realizar un uso computacionalmente eficiente de dichas ecuaciones.

En este trabajo, los objetos de estudio estarán dados por materiales que pueden ser descritos a través de redes cristalinas. Las redes cristalinas presentan una simetría periódica, la cual puede ser utilizada para reducir la cantidad de átomos que necesitan ser considerados a la hora de realizar un cálculo, limitándose simplemente al estudio de los átomos pertenecientes a la celda unidad. En este caso de superficies, se utiliza el concepto de supercelda  $2D$  (“slab”). En el caso de las nanopartículas, éstas son tratadas como átomos “grandes”.

#### 2.3.1. Redes cristalinas y espacio recíproco

Un material sólido consiste de una gran cantidad de electrones y núcleos iónicos por  $cm^3$  (del orden de  $10^{24}$  *unidades/cm<sup>3</sup>*). En principio es necesario conocer todas esas posiciones para poder construir el denominado Hamiltoniano de K-S(2.40). Debido a la simetría periódica de la red cristalina, el problema se reduce a especificar las posiciones de los electrones y núcleos iónicos que están contenidos dentro de la celda unidad (la cual representa la unidad de repetición para recrear el cristal en su totalidad<sup>[141]</sup>). Se dice que un cristal está determinado cuando se detallan las posiciones y tipos de átomos de la celda unidad, y se definen las reglas para replicar dicha celda. A las posiciones y tipos de átomos dentro de la celda unidad se las denominan **base**, mientras que al conjunto de traslaciones para replicarla y generar el cristal en su totalidad se lo denomina **red de Bravais**. Además de las traslaciones, otras operaciones de simetría (como por ejemplo rotaciones) pueden ser definidas en un cristal. A este grupo de operaciones de simetría se lo denomina grupo puntual y se define el concepto de **grupo espacial** como la suma del grupo de traslaciones (red de Bravais) y el grupo puntual.

Como se mencionó anteriormente, el conjunto de todas las traslaciones forma una red en el espacio, en la cual cada traslación puede ser escrita como la suma

## 2. MODELO TEÓRICO

---

de múltiplos enteros de los denominados **vectores primitivos**

$$\vec{T} = i_1 \vec{a}_1 + i_2 \vec{a}_2 + i_3 \vec{a}_3 \quad (2.48)$$

donde  $i_1, i_2$  e  $i_3$  toman valores enteros y  $\vec{a}_1, \vec{a}_2$  y  $\vec{a}_3$  representan los vectores directores. Las posiciones de los átomos dentro de la celda unidad pueden ser descriptas entonces en función de estos vectores primitivos. La celda unidad de un cristal puede no ser única; es decir, pueden existir diferentes unidades fundamentales que al aplicarle el conjunto de traslaciones recreen la forma tridimensional del cristal. A la celda unidad de menor volumen se la denomina **celda primitiva** y dentro de esta categoría entra la denominada celda primitiva de Wigner-Seitz, la cual está determinada para un punto dado de la red de Bravais como el espacio que se halla más cercano a ese punto que a cualquier otro punto perteneciente a dicha red.

Dado la periodicidad de la red, a toda función periódica (tal como la densidad) puede aplicársele la transformada de Fourier. El espacio definido por la transformada de Fourier suele denominarse espacio recíproco mientras que al conjunto de vectores primitivos en el espacio recíproco se los conoce como **vectores recíprocos**. Los vectores recíprocos  $\vec{b}_i$  y los vectores primitivos  $\vec{a}_i$  satisfacen la siguiente relación

$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (2.49)$$

con  $i, j = 1, 2, 3$ .

Análogamente al concepto de red de Bravais en el espacio real se define el concepto de **red recíproca** en el espacio recíproco, pudiéndose alcanzar cada punto de esta mediante traslaciones definidas en términos de los vectores recíprocos. De esta manera, cualquier traslación en el espacio recíproco puede denotarse de la siguiente forma:

$$\vec{G} = i_1 \vec{b}_1 + i_2 \vec{b}_2 + i_3 \vec{b}_3 \quad (2.50)$$

donde  $i_i$  toman valores enteros. Utilizando el concepto de red recíproca, puede definirse el concepto de **primera zona de Brillouin**, como el equivalente a la celda de Wigner-Seitz perteneciente al espacio recíproco.

## 2. MODELO TEÓRICO

---

### 2.3.2. Teorema de Bloch

El teorema de Bloch establece que, las funciones de onda de un electrón  $\psi_j$  dentro de un potencial periódico pueden expresarse como el producto de una parte periódica  $\mu_j(r)$ , que contiene la periodicidad del potencial (es decir de la red), y una fase  $e^{iK \cdot r}$

$$\psi_{j,K}(r) = \mu_j(r)e^{iK \cdot r} \quad (2.51)$$

donde el subíndice  $j$  toma valores enteros y se denomina número de banda. El vector  $K$  es el vector de onda; éste se halla confinado a la primera zona de Brillouin del espacio recíproco y toma valores continuos. Debido a que  $\mu_j(r)$  tiene la misma periodicidad que la red directa (red en el espacio real), éste puede ser expresado en términos de un conjunto discreto de ondas planas, con vectores de onda  $G$  que pertenecen al espacio recíproco

$$\mu_j(r) = \sum_G c_{j,G} e^{iG \cdot r} \quad (2.52)$$

siendo  $c_{j,G}$  los coeficientes de la onda plana. La ecuación anterior evidencia el hecho de que la función de onda de un electrón (2.51) puede expandirse en una combinación lineal de ondas planas

$$\psi_{j,K}(r) = \sum_G c_{j,G+K} e^{i(G+K) \cdot r} \quad (2.53)$$

Las ondas planas constituyen una manera simple de representar funciones de onda. Ofrecen una base completa que es independiente del tipo de cristal y tratan a todo el espacio de manera equitativa, en contraste con otras bases que utilizan funciones localizadas del tipo Gaussianas las cuales dependen de las posiciones de los iones.

### 2.3.3. Representación de las ecuaciones de K-S mediante ondas planas

Utilizar un conjunto de ondas planas para expandir las funciones de onda electrónicas en sistemas periódicos conduce a una formulación particularmente

## 2. MODELO TEÓRICO

---

simple de las ecuaciones de K-S. Teniendo en cuenta el teorema de Blöch, podemos expresar el potencial de K-S (2.41) de la siguiente manera

$$v_{eff}(r) = \sum_G \bar{v}_{eff}(G) e^{iG \cdot r} \quad (2.54)$$

donde  $\bar{v}_{eff}(G)$  representa la transformada de Fourier del potencial. Combinando esta expresión para el potencial y la expresión para las funciones de onda electrónicas (2.53), podemos reescribir las ecuaciones de K-S (2.40) como

$$\sum_{G'} \left[ \frac{1}{2} |K + G|^2 \delta_{G,G'} + \bar{v}_{ext}(G - G') + \bar{v}_H(G - G') + \bar{v}_{exc}(G - G') \right] c_{j,K+G'} = \epsilon_i(K) C_{j,K+G} \quad (2.55)$$

en donde puede apreciarse que la energía cinética es diagonal y se ha desglosado el potencial efectivo en las contribuciones debidas al potencial externo, el potencial de Hartree y el potencial de intercambio respectivamente. Para realizar un cálculo exacto de la ecuación (2.55), en principio, es necesario contar con infinitas ondas planas. En la mayoría de los casos afortunadamente, no todas las ondas planas de la base desempeñan un papel importante en la descripción de las funciones de onda y comúnmente las ondas planas con menor energía son las más relevantes. Lo que permite acotar su número estableciendo un límite superior para la energía cinética de dichas ondas. A este límite se lo denomina **Energía de Corte** y viene dado por

$$\frac{1}{2} |G + K|^2 < E_{cut} \quad (2.56)$$

Este concepto representa otra de las ventajas de expandir las funciones de onda en una base de ondas planas, y es que la precisión del cálculo puede incrementarse de manera sistemática simplemente aumentando el valor de  $E_{cut}$ . Esto no sucede en las bases formadas por funciones localizadas.

La principal desventaja de utilizar ondas planas es que no son eficientes a la hora de describir funciones de onda con una pronunciada curvatura, como es el caso de las regiones cercanas a los núcleos atómicos. Estas regiones necesitan un número muy elevado de ondas planas para ser descriptas con precisión, lo que

## 2. MODELO TEÓRICO

---

hace que este método se vuelva computacionalmente ineficiente. Este problema puede ser evitado considerando la denominada *aproximación del pseudopotencial*, la cual se detalla en la sección 2.3.5.

### 2.3.4. Puntos K

A través del uso del teorema de Blöch, cualquier integral sobre un sistema periódico con extensión infinita puede ser reemplazada por una integral en el espacio recíproco sobre la primera zona de Brillouin. A pesar de esta simplificación todavía deben calcularse las funciones periódicas en un número infinito de puntos en el espacio recíproco, los cuales se denominan puntos K. Teniendo en cuenta que las funciones de onda en el espacio recíproco no cambian apreciablemente en pequeñas distancias, pueden reemplazarse las integrales por sumatorias sobre una malla con un número suficientemente grande, aunque finito, de puntos K. Por lo tanto cualquier función  $f(r)$ , tal como la densidad o la energía total, puede ser calculada mediante una sumatoria discreta

$$\int_{BZ} F(K) dK = \frac{1}{\Omega} \sum_j \omega_j F(K_j) \quad (2.57)$$

donde  $F(K)$  es la transformada de Fourier de  $f(r)$ ,  $\Omega$  el volumen de la celda y  $\omega_j$  es un factor de peso. El número de puntos K requerido para un cálculo suficientemente preciso se determina a través de un proceso en el cual se calcula la energía total del sistema y se busca el mínimo de este valor para diferentes números de puntos K. La posición de los puntos K dentro de la zona de Brillouin debe ser cuidadosamente seleccionada, dado que una elección criteriosa de la misma conducirá a una descripción eficiente del sistema reduciendo significativamente el costo computacional del cálculo. Se han formulado diferentes aproximaciones<sup>[142,143]</sup> para obtener el conjunto óptimo de puntos K; en este trabajo se utiliza el método denominado Monkhorst-Pack<sup>[144]</sup>, en donde los puntos K se distribuyen de manera homogénea en filas y columnas que siguen la forma de la zona de Brillouin.

Comúnmente se utiliza el conjunto de operaciones de simetría contenido en el grupo puntual del cristal con el fin de reducir aún más el número de pun-

## 2. MODELO TEÓRICO

---

tos  $K$ , limitándose así solo a aquellos contenidos dentro de la denominada zona irreductible de Brillouin. Los valores de los factores de peso  $\omega_j$  son ajustados de acuerdo a este nuevo conjunto de puntos  $K$ , el cual también es utilizado para calcular las integrales (2.57). Esto resulta en una reducción considerable del costo computacional, dado que al utilizar un menor número de puntos  $K$ , se reduce la cantidad de términos en las sumatorias.

### 2.3.5. Aproximación del Pseudopotencial

Los electrones en la materia pueden clasificarse en dos clases principales: electrones nucleares, los cuales se hallan en orbitales cerrados y son los más cercanos al núcleo, y los electrones de valencia, los cuales se sitúan en las afueras del núcleo. La descripción mediante ondas planas de las funciones de onda de los electrones ubicados en las cercanías del núcleo no es computacionalmente eficiente, ya que es necesario considerar un número muy grande de ondas planas para describir las oscilaciones en dicha región. Como resultado, un cálculo en donde se consideren todos los electrones del sistema conlleva un costo computacional tan elevado que hace que el método sea ineficiente. Sin embargo, teniendo en cuenta que la mayoría de las propiedades físicas de los sólidos dependen de los electrones de valencia y considerando el hecho de que la estructura de los electrones nucleares permanece prácticamente inalterada en la mayoría de los procesos, puede utilizarse la denominada aproximación del Pseudopotencial.

La aproximación del Pseudopotencial, reemplaza el fuerte potencial iónico  $v_{ion}(r)$  en la región del núcleo por un Pseudopotencial más débil  $v_{ion}^{PS}(r)$ . Las pseudo-funciones de onda  $\psi^{PS}(r)$  y las verdaderas funciones de onda  $\psi(r)$  del sistema son idénticas en la parte exterior de una esfera de un radio de corte determinado  $r_c$ , mientras que en la parte interior de dicha esfera las pseudo-funciones son más suaves que las verdaderas funciones de onda por lo que requieren de una cantidad mucho menor de ondas planas para ser representadas. En la Figura 2.1 se muestra esquemáticamente el concepto de la aproximación del Pseudopotencial.

## 2. MODELO TEÓRICO

---

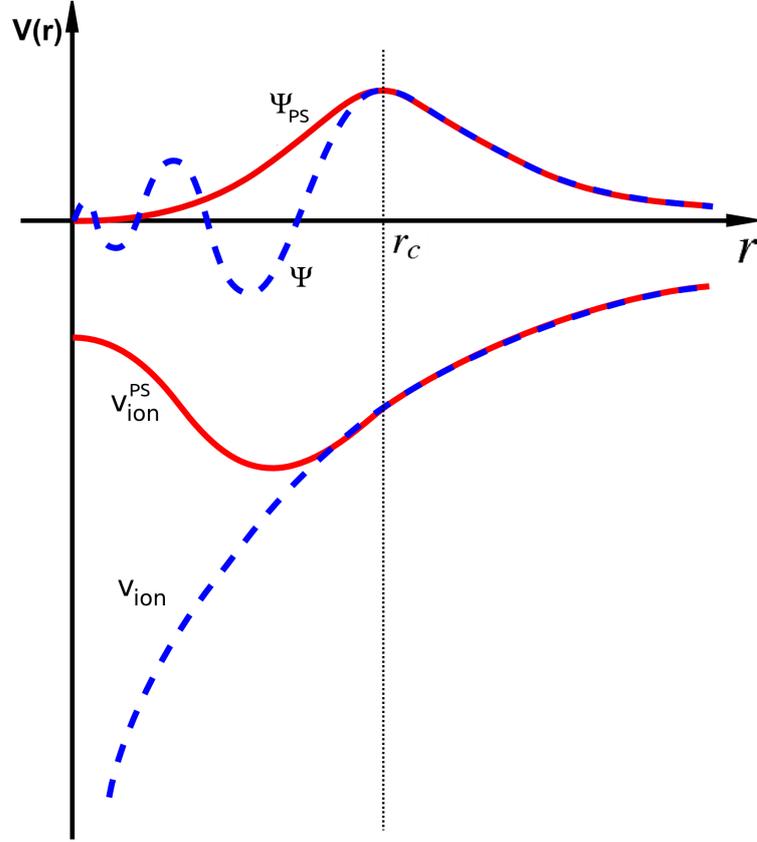


Figura 2.1: Representación esquemática de la aproximación del pseudopotencial.

La mayoría de los Pseudopotenciales utilizados en DFT son generados a partir de la resolución autoconsistente de la ecuación Schrödinger considerando la totalidad de los electrones del sistema

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} + v_H(r) + v_{exc}(r) \right] \psi_l^{AE}(r) = \epsilon_l \psi_l^{AE}(r) \quad (2.58)$$

donde  $v_H(r)$  y  $v_{exc}(r)$  son los potenciales de Hartree y de correlación respectivamente, mientras que  $\psi_l^{AE}$  es la función de onda para el sistema real (contiene todos los electrones) cuya componente de momento angular es  $l$ . Comúnmente la construcción de los Pseudopotenciales se realiza respetando cuatro condiciones básicas:

## 2. MODELO TEÓRICO

---

- i. La pseudofunción de onda  $\psi_l^{PS}(r)$  debe ser igual a la función de onda  $\psi_l^{AE}(r)$  para valores de  $r \geq r_c$
- ii. La carga contenida dentro de una esfera de radio  $r_c$  debe ser la misma para ambas funciones de onda, es decir

$$\int_0^{r_c} |\psi_l^{PS}(r)|^2 dr = \int_0^{r_c} |\psi_l^{AE}(r)|^2 dr \quad (2.59)$$

y a su vez las pseudo funciones de onda deben satisfacer la condición de normalización

$$\int_0^\infty |\psi_l^{PS}(r)|^2 dr = \int_0^\infty |\psi_l^{AE}(r)|^2 dr = 1 \quad (2.60)$$

- iii.  $\psi_l^{PS}(r)$  no debe contener nodos y debe ser continua en  $r_c$ , al igual que sus dos primeras derivadas.
- iv. Los autovalores de valencia del sistema que contiene todos los electrones y aquel que es aproximado a través del pseudopotencial, deben ser coincidentes.

Como puede apreciarse de las condiciones anteriores, la construcción del pseudopotencial no es única y existe una gran libertad a la hora de definir las pseudo autofunciones. Una vez creada la pseudo autofunción, el pseudopotencial iónico se obtiene invirtiendo a la ecuación (2.58)

$$v_{ion,l}^{PS}(r) = \epsilon_l - v_H^{PS}(r) - v_{exc}^{PS}(r) - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2\psi_l^{PS}(r)} \frac{d^2}{dr^2} \psi_l^{PS}(r) \quad (2.61)$$

en donde los términos  $v_H^{PS}(r)$  y  $v_{exc}^{PS}(r)$  se calculan a través de la pseudo autofunciones.

El hecho de que exista libertad en la construcción de los Pseudopotenciales, ha derivado en diferentes métodos para la construcción de los mismos. En este trabajo se utilizarán los Pseudopotenciales denominados **Ultrasuaves**, desarrollados por Vanderbilt<sup>[145]</sup> en el año 1990. Estos Pseudopotenciales se caracterizan por utilizar pseudofunciones de onda más suaves que las obtenidas mediante otros

## 2. MODELO TEÓRICO

---

métodos, lo que se traduce en una menor cantidad de ondas planas necesarias para obtener la misma precisión. Este efecto se consigue relajando la condición (2.60), lo que implica una mayor flexibilidad en la construcción de las pseudo funciones de onda.

Usualmente la energía de corte  $E_{cut}$  utilizada en cálculos con Pseudopotenciales Ultrasuaves es aproximadamente la mitad de la necesaria para los cálculos realizados utilizando aquellos que cumplen estrictamente con (2.60). La cantidad de ondas planas puede estimarse como  $E_{cut}^{\frac{3}{2}}$ , por lo que el uso de Pseudopotenciales Ultrasuaves deriva en la utilización de una tercera parte de las ondas planas requeridas por los Pseudopotenciales convencionales.

### 2.4. Códigos basados en DFT implementados en este trabajo

En esta sección se detallan las características principales de los códigos utilizados para realizar los cálculos en este trabajo. Los cálculos principales tanto para el compuesto intermetálico PdGa como para los compuestos bi-metálicos AuPd fueron llevados a cabo mediante el código VASP; sin embargo se utilizó además el código SIESTA para realizar algunos análisis adicionales sobre los resultados obtenidos previamente con VASP.

#### 2.4.1. VASP

El programa VASP (Vienna Ab initio Simulation Package), desarrollado por el grupo del profesor J. Hafner, ha sido utilizado en este trabajo con el fin de lograr aportar una mejora en el entendimiento de las reacciones en los materiales aquí considerados. Este código aplica la teoría DFT a sistemas periódicos, utilizando ondas planas y pseudopotenciales del tipo ultrasuaves (ver sección 2.3.5), los cuales reducen el número de ondas planas necesarias para el cálculo relajando la restricción de la conservación de la normalización (2.60) en las pseudofunciones de onda.

Las ecuaciones de K-S (2.55) son resueltas de manera auto-consistente realizando una diagonalización matricial iterativa junto con una combinación eficiente

## 2. MODELO TEÓRICO

---

de mezclado de densidad de carga del tipo Pulay/Broyden. La combinación de estas dos técnicas hace al programa muy eficiente, especialmente para sistemas que involucran metales de transición los cuales presentan una estructura de bandas compleja alrededor del nivel de Fermi. El programa calcula además la fuerza actuando sobre los átomos y ésta magnitud puede utilizarse para relajar la geometría del sistema

Para aproximar al funcional de intercambio y correlación, se utiliza la aproximación del Gradiente Generalizado (ver sección 2.2.4) de Perdew y Wang debido a que conducen a una buena descripción de las energías de enlace.

La mayor parte de los algoritmos implementados en VASP utilizan un esquema iterativo de diagonalización de matrices. Estos están basados en el esquema de gradiente conjugado o en un esquema de minimización residual. Estos algoritmos funcionan de la siguiente manera: calculan el estado electrónico fundamental para una dada geometría, calculan las fuerzas y entonces basados en éstas se predice una nueva geometría. Esto pasos se repiten hasta que se alcanza el criterio de convergencia, el cual usualmente se logra cuando las diferencias en las energías obtenidas entre ciclos consecutivos son menores a valores pre-establecidos (en la mayoría de los casos se fija en  $10^{-4} eV$ ).

Se utilizan ondas planas como conjunto de funciones base y se reemplaza la parte más cercana al núcleo de los átomos por pseudopotenciales ultra suaves. Esto permite un descenso significativo del costo computacional del algoritmo. El Hamiltoniano se determina por partes en el espacio directo y espacio recíproco. Se utilizan algoritmos del tipo “Fast Fourier Transformations” (FFT) para alternar entre el espacio real y el recíproco. Esto permite disminuir el número de ondas planas, lo cual permite diagonalizaciones parciales.

Para el mezclado de la densidad de carga, se utiliza un esquema tipo Broyden/Pulay para la convergencia en cálculos autoconsistentes del Funcional de la Densidad. Esto permite realizar la combinación lineal de dos (o más) densidades de carga; lo que puede representar importantes beneficios computacionales.

El número de puntos K utilizados para mapear la parte irreducible de la zona de Brillouin es importante para la integración precisa de las propiedades calculadas en el espacio recíproco. En nuestro caso el muestreo de puntos K se llevó a cabo utilizando el método de Monkhorst-Pack.

## 2. MODELO TEÓRICO

---

Desde el punto de vista computacional, todos los cálculos durante las iteraciones son guardados en memoria, por lo que es necesario para la implementación de VASP una gran cantidad de memoria así como también un buen ancho de banda en la comunicación entre la memoria y el procesador.

### 2.4.2. SIESTA

El programa de cálculos ab-initio SIESTA (“Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms”) está diseñado para cálculos de estructura electrónica mecano-cuántica lineal. Así como también cálculos de dinámica molecular en moléculas o sólidos. Este programa emplea orbitales que se han generado de pseudo-átomos con condiciones de contorno que verifican que la pseudo-función del vector de onda se anule de acuerdo a radios de corte que se han determinado.

SIESTA es un novedoso programa para la simulación electrónica de sistemas moleculares y materiales, estudiando sus propiedades a nivel atómico. El programa realiza una resolución de las ecuaciones de la Mecánica Cuántica que gobiernan el comportamiento de los electrones, para determinar como se mueven los átomos y simular los procesos físicos y químicos que ocurren a escala atómica. El “software” se basa en un nuevo método que permite realizar cálculos de sistemas muy grandes en tiempos razonables.

## 2.5. Herramientas para el análisis de resultados

El paquete VASP no provee herramientas para el análisis de las simulaciones de dinámica molecular o análisis detallado de la estructura electrónica del sistema estudiado. Sin embargo, la salida generada por el programa contiene suficiente información para evaluar detalladamente las propiedades del sistema utilizando otros programas. En esta sección se presenta una breve introducción a las propiedades de los sistemas consideradas en esta tesis. Una descripción más detallada de las propiedades electrónicas de los sólidos puede encontrarse en el libro de Hoffmann<sup>[146]</sup>.

## 2. MODELO TEÓRICO

---

### 2.5.1. Propiedades electrónicas

Los cálculos DFT, básicamente son cálculos de la energía total del sistema; esto es, uno obtiene la energía total  $E_0$  del estado fundamental del sistema. Como se describió en la sección (2.2.3), los orbitales de K-S se introducen como una aproximación práctica a fines de obtener la energía electrónica del sistema. A pesar de que la función de onda exacta del sistema no se conoce, se ha demostrado<sup>[147]</sup> que las funciones de onda de K-S pueden ser utilizadas para describir las propiedades electrónicas de las moléculas de modo similar a la aproximación tradicional de orbitales moleculares. En esta tesis las autofunciones de K-S han sido utilizadas para analizar la estructura electrónica del sistema en términos de la densidad de estados local (LDOS) y las propiedades enlazantes y antienlazantes en términos del análisis de la población de solapamiento de orbitales cristalinos (COOP).

### 2.5.2. Densidad de Estados (DOS)

La densidad de estados (DOS) es esencialmente el equivalente de la física del estado sólido para el diagrama de energía de los orbitales moleculares. En el caso de las moléculas uno puede, en principio, aislar cada orbital distinguiendo los orbitales del núcleo y los orbitales más externos, los cuales intervienen en la estructura molecular. Sin embargo, no existe manera de realizar este procedimiento cuando el número de orbitales es infinito y estos orbitales se encuentran confinados en un pequeño intervalo de energía. Desafortunadamente, los orbitales cristalinos (CO, por sus siglas en inglés) presentan este último comportamiento y por lo tanto la descripción de los CO no puede hacerse de la manera tradicional. La estrategia adoptada por la física del estado sólido es la de agrupar conjuntos de CO en lugar de considerarlos de manera aislada. Existen muchas maneras de agrupar dichos niveles; el concepto de bandas de energías es un ejemplo de dicho agrupamiento, en el cual básicamente se cuenta la cantidad de puntos K en un pequeño intervalo de energía entre  $E$  y  $E + dE$ . Una forma alternativa de realizar el agrupamiento es contar cuantos CO se encuentran en dicho intervalo de energía. Esta cantidad se denomina densidad de estados (DOS), y se define como la suma de todas las bandas de energía posibles en la primera zona de Brillouin.

La DOS brinda información sobre el **número de niveles de un electrón**

## 2. MODELO TEÓRICO

---

(orbitales moleculares) como función de la energía, y se define de forma tal que el producto  $DOS(E)dE$  denota el número de niveles en el intervalo de energía infinitesimal comprendido entre  $E$  y  $E+dE$ . La densidad de estados total para la energía  $E$  se expresa como:

$$DOS(E) = \sum_{\alpha} \delta(E - \epsilon_{\alpha}) \quad (2.62)$$

donde  $\epsilon_{\alpha}$  denota la energía del nivel de un electrón. La integral de  $DOS(E)$  sobre el intervalo  $[E_1, E_2]$  da como resultado el número de estados de un electrón en dicho intervalo.

La curva de DOS cuenta niveles. La integral de la curva  $DOS$  hasta el nivel de Fermi es el número total de orbitales moleculares ocupados. Multiplicado por dos, es el número total de electrones, por lo tanto las curvas de DOS muestran la distribución de los electrones en la energía. En los cálculos, las funciones  $\delta$  son aproximadas por funciones gaussianas. Es decir, las curvas DOS se realizan colocando una función gaussiana en cada punto y luego sumando la contribución de cada gaussiana es decir:

$$DOS(E) = \sum_{\alpha} g(E - \epsilon_{\alpha}) \quad (2.63)$$
$$g(E - \epsilon_{\alpha}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-(E-\epsilon_{\alpha})^2/2\sigma^2}$$

donde el parámetro  $\sigma$  se halla vinculado al ancho de las curvas gaussianas, un valor pequeño de este parámetro genera picos angostos.

La DOS total se puede particionar en contribuciones debidas a orbitales o átomos. Para esto se introduce un factor de peso a cada nivel electrónico de la curva  $DOS$ , obteniéndose la denominada **densidad de estados proyectada** (PDOS). Si el factor de peso está determinado por la proyección del orbital atómico  $\psi_i$  en el orbital molecular  $\psi_{\alpha}$  se tiene

$$PDOS_{O_{A_i}}(E) = \sum_{\alpha} |\langle \psi_i | \psi_{\alpha} \rangle|^2 g(E - \epsilon_{\alpha}) \quad (2.64)$$

## 2. MODELO TEÓRICO

---

$$PDOS_{O_{A_i}}(E) = \sum_{\alpha} \sum_j c_{i,\alpha} S_{i,j}^2 g(E - \epsilon_{\alpha}) \quad (2.65)$$

donde  $S_{i,j}$  es la matriz de solapamiento.

También es posible proyectar la densidad de estados en los átomos

$$PDOS_{\mu}(E) = \sum_i^{i\epsilon_{\mu}} PDOS_{O_{A_i}} \quad (2.66)$$

Se puede definir además una densidad de estados pesada por la población de solapamiento entre dos átomos. Esto se denomina MOOP (Molecular Orbital Overlap Population), o para el caso de cristales COOP (Crystal Orbital Overlap Population) y sus principales características se detallan en la siguiente sección.

### 2.5.3. Población de solapamiento de orbitales cristalinos (COOP)

Para entender las propiedades moleculares en los materiales es importante investigar las características de los enlaces entre los átomos que los componen. El método generalmente adoptado para cuantificar las contribuciones al enlace es el análisis de la densidad de estados o en su defecto el análisis de la estructura de bandas. Este procedimiento, sin embargo, no brinda información explícita acerca de los estados enlazantes o antienlazantes del sistema.

Para solucionar este problema, se utiliza el análisis de la población de solapamiento de orbitales cristalinos (COOP) con el fin de investigar las contribuciones en los enlaces químicos de los cristales, el cual se define de la siguiente manera

$$COOP_{\mu\nu}(E) = 2 \sum_{\alpha} \sum_k^{k\epsilon_{\mu}} \sum_j^{j\epsilon_{\nu}} c_{j\alpha} c_{k\alpha} S_{jk} g(E - \epsilon_{\alpha}) \quad (2.67)$$

Las características generales de las curvas COOP muestran que las regiones con valores positivos corresponden a interacciones enlazantes y las negativas a interacciones antienlazantes. Las amplitudes de estas curvas dependen del número de estados en el intervalo de energía, del solapamiento y de la magnitud de los

## 2. MODELO TEÓRICO

---

coeficientes de los orbitales moleculares. La integral de la curva COOP hasta el nivel de Fermi es el valor total de la población de solapamiento (OP, por sus siglas en inglés) del enlace especificado.

### 2.5.4. Método DDEC6 para el análisis de carga electrónica

Este programa realiza un análisis de OP para determinar las cargas atómicas netas (NACs, por sus siglas en inglés), los momentos de rotación atómica y los ordenes de enlace efectivos (BO, por sus siglas en inglés). Debido a que las NACs son optimizadas para reproducir simultáneamente estados químicos atómicos y al potencial electrostático que rodea al material, éstas son adecuadas para construir campos de fuerza utilizados en simulaciones atómicas (por ejemplo, dinámica molecular clásica o simulaciones de Monte Carlo) y para cuantificar transferencia de electrones entre los átomos en materiales complejos y durante reacciones químicas. Analiza las distribuciones de densidad de electrones y espín generadas por un cálculo de química cuántica (por ejemplo, DFT, Hartree-Fock, etc.) realizado con un “software” como pueden ser VASP, Gaussian 09, CP2K, GPAW, SIESTA, etc.

Las NACs son ampliamente utilizadas en todas las ciencias químicas para resumir concisamente la información clave sobre la partición de electrones entre los átomos que conforman al material que se está estudiando. Por ejemplo, comparando el valor de las NACs antes y después de un proceso de adsorción, es posible inferir interacciones entre átomos (si hubo transferencia de carga, en qué dirección y hasta, cualitativamente, qué tan intensa fue). Debido a la naturaleza continua de la densidad de carga electrónica, y dado que los átomos no tienen fronteras definidas, el método utilizado posee cierta flexibilidad en como particionar la densidad electrónica total entre los átomos que lo conforman (AIM, por sus siglas en inglés).

Al número efectivo de enlaces existentes en el sistema orbital de dos átomos se lo conoce como orden de enlace efectivo. El mismo se define según la siguiente ecuación

$$BO = \frac{n_{e^-}^{\text{enlazantes}} - n_{e^-}^{\text{antienlazantes}}}{2} \quad (2.68)$$

donde  $n_{e^-}^{\text{enlazantes}}$  se refiere al número de electrones enlazantes y  $n_{e^-}^{\text{antienlazantes}}$  al

## 2. MODELO TEÓRICO

---

número de electrones antienlazantes<sup>[148]</sup>.

Aunque es un concepto ampliamente utilizado, actualmente no hay un método de análisis de la población atómica adecuado para ser usado por defecto en los programas de química cuántica. Para abordar este desafío, Manz y Limas<sup>[149]</sup> introducen el método DDEC6 (“The Density Derived Electrostatic and Chemical”, versión 6). De modo general, evitando entrar en detalles de implementación, este método de análisis de población atómica sigue las siguientes propiedades:

1. **Asigna exactamente una distribución de electrones por átomo.** Ésto se cumple con muchos, pero no todos, los métodos de asignación de cargas -por ejemplo, el QCT de Bader produce distribuciones de electrones no atómicos en materiales con atractores no nucleares<sup>[150–152]</sup>.
2. **Los electrones centrales permanecen asignados al átomo anfitrión correcto.** Este criterio no es apropiado para las tasas efectivas de APT y Born que cuantifican la respuesta del sistema a los desplazamientos nucleares. Los métodos que se ajustan directamente al potencial electrostático sin tener en cuenta los estados químicos atómicos tampoco satisfacen este criterio. Puesto que un objetivo de los métodos AIM es describir estados químicos atómicos, preferiblemente se deben asignar los electrones centrales al átomo anfitrión.
3. **Las NACs son calculados como funcionales de la distribución total de la densidad electrónica, logrando que sean formalmente independientes del tipo de conjuntos base utilizado.** Los principales propósitos de las NACs son transmitir información sobre la transferencia de carga entre átomos y reproducir aproximadamente el potencial electrostático que rodea un material, por lo que ésto se vuelve una ventaja fundamental del método. Por ésto las NACs son funciones de  $\rho(\vec{r})$ .
4. **Las distribuciones de electrones atómicas asignadas por átomo dan una expansión multipolar poliatómica que presenta una convergencia eficiente.** Las expansiones multipolares poliatómicas que incluyen términos multipolar y de penetración de carga de orden arbitrariamente

## 2. MODELO TEÓRICO

---

alto proporcionan una representación formalmente exacta del potencial electrostático<sup>[153,153-157]</sup>. En la práctica, esta expansión normalmente se trunca en un cierto orden; por lo tanto, se busca reproducir el potencial electrostático con buena precisión utilizando los términos principales de la expansión multipolar poliatómica.

5. **Las NACs asignados usualmente siguen las tendencias de electronegatividad de la escala de Pauling.** La electronegatividad de la escala de Pauling se parametrizó para describir las direcciones típicas de transferencia de electrones en los enlaces químicos, donde los elementos de electronegatividad más elevados típicamente toman electrones de elementos de electronegatividad inferiores<sup>[158,159]</sup>.
6. **Las NACs para un elemento en particular tienen una buena capacidad de transferencia entre diferentes conformaciones que están enlazadas de manera equivalente.** La elección de este criterio, se debe a que uno de los objetivos es asignar NACs con buena transferibilidad conformacional que sean adecuados para construir campos de fuerza flexibles para simulaciones atomísticas clásicas de materiales.
7. **Las NACs asignadas son químicamente consistentes con los momentos de spin atómicos.**
8. **El método tiene, previsiblemente, una convergencia rápida y robusta a una solución única.**
9. **Logra que el costo computacional de la partición de carga solo se escale linealmente con respecto al aumento del tamaño del sistema.** Este criterio es deseable para que el costo computacional del método permanezca competitivo a medida que aumenta el número de átomos en la celda unidad.

En los trabajos de Manz y Limas<sup>[149,160,161]</sup> se pueden encontrar comparaciones con otros métodos, para los cuales algunos de los items mencionados arriba representan mejoras. Por ejemplo, la característica (1) se define para superar el problema que genera el método de Bader, para algunos materiales, en los cuales es

## 2. MODELO TEÓRICO

---

incapaz de asignar las NACs, producto de encontrar máximos locales en la densidad electrónica en posiciones diferentes a las de los núcleos atómicos, produciendo pseudo-átomos o átomos fantasmas. La característica (3) supera la dependencia del conjunto de base utilizado que presenta el método de Mülliken. La característica (8) atiende a que, debido a los atractores no-nucleares, la topología química cuántica de Bader no podría asignar NACs para algunos de estos materiales, por lo que los métodos iterativos Hirshfeld y DDEC3, no siempre convergen en una solución única. Estas características hacen que el método DDEC6 sea idóneo para ser usado como un método de asignación de carga por defecto en los programas de química cuántica.

### 2.5.5. Método de la banda elástica empujada (NEB, por sus siglas en ingles)

Un problema muy importante tanto en la química teórica y como en la física de materia condensada es el cálculo de las velocidades de transición, por ejemplo las velocidades de reacciones químicas o eventos de difusión. En la mayoría de los casos es suficiente tratar el movimiento utilizando la mecánica clásica, pero las transiciones de interés son varios ordenes de magnitud más lentas que las vibraciones de los átomos, por lo que no es factible una simulación usando dinámica clásica. Por lo general simular los caminos de difusión o entre los estados de una transición en forma analítica tiene un costo computacional muy alto. Por esta razón es necesario recurrir a métodos aproximados. Uno de los más utilizados, debido a su eficiencia, para encontrar los caminos de mínima energía (MEP, por sus siglas en ingles) entre el estado inicial y final de una transición es el NEB. En este método se utiliza una aproximación estadística llamada teoría del estado de transición (TST, por sus siglas en ingles), la que -además de la aproximación de Born-Oppenheimer- se basa en dos suposiciones: (a) la velocidad es lo suficientemente baja para que se pueda usar la distribución de Boltzman y (b) una superficie dividida con dimensión  $D-1$ , donde  $D$  son los grados de libertad del sistema, puede ser identificada de manera que una trayectoria de reacción que va del estado inicial al final solo cruza la superficie dividida una vez. La superficie dividida debe, por lo tanto, representar un cuello de botella para la transición<sup>[162-165]</sup>.

## 2. MODELO TEÓRICO

---

Puesto que los átomos en los sólidos cristalinos están fuertemente enlazados y las temperaturas típicas de interés son bajas comparadas con la de fusión, la aproximación armónica de la TST (hTST, por sus siglas en inglés) es usada<sup>[166,167]</sup>. El método ha sido usado en conjunción con cálculos de estructura electrónica (ejemplo DFT,<sup>[168-171]</sup>) y en combinación con potenciales empíricos.

En este método el MEP se encuentra construyendo un conjunto de imágenes (replicas) del sistema, típicamente del orden de 4 – 20, entre el estado inicial y final. Además, se añade una interacción del tipo “resorte” entre las imágenes adyacentes para asegurar la continuidad de la trayectoria, imitando así una banda elástica. Una optimización de la banda, implicando la minimización de la fuerza que actúa sobre las imágenes, lleva la banda al MEP. Una característica esencial del método NEB es una proyección de fuerza que asegura que las fuerzas elásticas no interfieran con la convergencia de la banda elástica al MEP, así como asegurar que la fuerza verdadera no afecta a la distribución de imágenes a lo largo del MEP. Es necesario estimar la tangente a la trayectoria en cada imagen y cada iteración durante la minimización, para descomponer la fuerza verdadera y la fuerza elástica en componentes paralelas y perpendiculares a la trayectoria. Sólo se incluye la componente perpendicular de la fuerza verdadera y la componente paralela de la fuerza del resorte. Esta proyección de fuerza se denomina empujón. Las fuerzas elásticas sólo controlan el espaciado de las imágenes a lo largo de la banda. Cuando no se utiliza este esquema de proyección, las fuerzas del resorte tienden a impedir que la banda siga un MEP curvo (debido al “corte de esquina”) y la verdadera fuerza a lo largo del trayecto hace que las imágenes se deslicen lejos de las regiones de alta energía hacia los mínimos, reduciendo así la densidad de las imágenes donde más se necesitan (conocido como problema de “deslizamiento”). En este método, no existe competencia entre las fuerzas verdaderas y las fuerzas elásticas; la magnitud de las fuerzas elásticas puede ser variada en varios órdenes de magnitud sin afectar la posición de equilibrio de la banda. El MEP puede usarse para estimar la barrera de energía de activación para transiciones entre los estados inicial y final dentro de la aproximación hTST. Cualquier máximo a lo largo del MEP es un punto silla en la superficie potencial, y la energía del punto silla más alto da la energía de activación necesaria para la estimación de la velocidad de hTST. Es importante asegurarse de que se encuentra el punto de silla más alto,

## 2. MODELO TEÓRICO

---

por lo que se necesita información sobre la forma del MEP. Es bastante común tener MEPs con uno o más mínimos intermedios y el punto silla más cercano al estado inicial puede no ser el más alto para la transición. Recientemente, se ha presentado una mejor manera de estimar la tangente a la banda elástica en cada imagen, esta consiste en redefinir la tangente local en una cierta imagen solo considerando dicha imagen y la adyacente con mayor energía. En lugar de usar las imagen anterior y posterior a la elegida. Esto elimina un problema en sistemas en los que la fuerza paralela al MEP era muy grande comparada con la fuerza restauradora perpendicular al MEP. En tales situaciones podrían formarse torceduras en la banda elástica y evitar una convergencia rigurosa con el MEP<sup>[172]</sup>.

Mientras que el método NEB da una representación discreta de la MEP, la energía de los puntos silla debe ser obtenida por interpolación. Cuando la barrera de energía es estrecha comparada con la longitud del MEP, pocas imágenes caen en el vecindario del punto silla y la interpolación puede ser inexacta. Henkelman y colaboradores<sup>[173]</sup> proponen una modificación del método NEB que da una estimación precisa del punto de silla sin costo adicional en comparación con el NEB regular. Esta consiste en una modificación a la fuerza usada para la imagen con máxima energía obtenida por NEB, usándose la fuerza dada por el potencial con la componente a lo largo de la banda elástica invertida. Cualitativamente este método es denominado NEB de imagenes ascendentes sucesivas (CI-NEB, por sus siglas en ingles), sube la superficie de energía potencial a lo largo de la banda y la baja en la dirección perpendicular a esta. Las otras imágenes en la banda sirven para definir el grado de libertad en el cual se lleva a cabo la maximización. Puesto que las imágenes eventualmente convergen al MEP, ellas dan una buena aproximación de la coordenada de reacción alrededor de punto silla. Mientras el CI-NEB converge, las imagenes ascendentes sucesivas convergerán al punto silla de mayor energía. Puesto que todas las imágenes son relajadas simultáneamente esto no genera un costo computacional adicional.

# Capítulo 3

## Estudio teórico de estructura electrónica y enlace de acetileno sobre PdGa(110)

### 3.1. Introducción

La hidrogenación selectiva de acetileno es un proceso industrial importante que elimina las trazas de acetileno en la obtención de etileno para la producción de polietileno. El acetileno envenena el catalizador de polimerización; por lo tanto, usando otro catalizador, el contenido de acetileno en la producción de etileno tiene que ser reducido al rango ppm más bajo<sup>[19,21,25,27,29,42]</sup>. La forma más eficiente de llevar a cabo esta purificación es convertir el contaminante en un reactivo valioso a través de semi-hidrogenación catalítica. En este caso, el catalizador heterogéneo “óptimo” mantiene las mismas propiedades durante la reacción (estabilidad), mejora la transformación a etileno (actividad) y dificulta la reacción adicional a productos no deseados como el etano o a especies de hidrocarburos más pesados (selectividad)<sup>[64]</sup>.

La baja selectividad de los catalizadores de Pd en la hidrogenación de acetileno puede atribuirse a la presencia de ensambles de sitios activos en la superficie del catalizador<sup>[27,42]</sup>. Por lo tanto, restringir el tamaño de los sitios activos en los catalizadores que contienen dicho elemento y, de este modo, prevenir la formación

### 3. ESTUDIO TEÓRICO DE ESTRUCTURA ELECTRÓNICA Y ENLACE DE ACETILENO SOBRE PDGA(110)

---

de ensambles de Pd primeros vecinos en la superficie (a esto se lo denomina aislación de sitios activos), podría aumentar su selectividad y estabilidad a largo plazo, para procesos de hidrogenación de acetileno.

Además de la presencia de átomos vecinos de Pd, la formación de hidruros de paladio, bajo las condiciones de reacción de hidrogenación influye sustancialmente en la selectividad. La reducción de la cantidad de hidrógeno incorporado en el catalizador disminuye su suministro para la reacción y aumenta la selectividad de la hidrogenación de acetileno en etileno. Vale la pena mencionar que la modificación, por la presencia de un segundo componente, de catalizadores basados en Pd afecta al menos dos propiedades en el mencionado proceso: la adsorción de hidrógeno y la formación de etileno débilmente adsorbido en el cristal metálico, o acetileno  $\pi$ -enlazado débilmente versus etileno di- $\sigma$ . Por lo tanto, una reducción del hidrógeno (subsuperficial) y/o una baja barrera de desorción de los intermedios carbonáceos, o adsorción de acetileno, puede modificar la selectividad de los catalizadores basados en Pd<sup>[25]</sup>.

El concepto de utilizar compuestos intermetálicos con enlaces covalentes en lugar de aleaciones, es una buena manera para desarrollar catalizadores estables a largo plazo con propiedades electrónicas y locales preestablecidas<sup>[26,28]</sup>.

Para el proceso de semihidrogenación, los catalizadores deben ser activos y poseer una alta selectividad. Un catalizador de Pd convencional tiene buena actividad pero pobre selectividad. Por eso elegimos el compuesto intermetálico PdGa. En este intermetálico, los átomos de Ga toman el papel de espaciadores con un fuerte enlace covalente Pd-Ga. El PdGa tiene una estructura P<sub>2</sub>13 que es un empaquetamiento compacto que expone perfectamente planos de bajo índice de Miller. Si a esto le agregamos el hecho de que la distancia media Pd-Pd en el plano (110) es aproximadamente 5 Å, con lo que los sitios de Pd pueden ser considerados totalmente aislados, podemos ver que este plano es un excelente candidato para la reacción bajo estudio.

El objetivo del presente capítulo es estudiar las interacciones del acetileno sobre la superficie de PdGa(110) utilizando cálculos DFT, determinar los sitios de adsorción y analizar los cambios en la estructura electrónica y en el enlace químico antes y después de la adsorción.

### 3. ESTUDIO TEÓRICO DE ESTRUCTURA ELECTRÓNICA Y ENLACE DE ACETILENO SOBRE PDGA(110)

---

#### 3.2. Método computacional

Se han realizado cálculos de Primeros Principios basados en DFT con polarización de espín. Se utiliza el código VASP para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham con condiciones de frontera periódicas y una base completa de ondas planas<sup>[174-176]</sup>. Las interacciones electrón-ión se describen con pseudopotenciales ultrasuaves<sup>[145]</sup>. Para el funcional de intercambio y correlación se utilizó la aproximación de gradiente generalizado propuesta por Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE)<sup>[14]</sup>. Para todos los cálculos se utilizó un límite de corte para la energía cinética de 700 eV, que converge la energía total a  $\sim 1$  meV/átomo y 0,001 Å para la celda primitiva del “bulk”. Se utiliza el esquema Monkhorst-Pack para el muestreo de puntos k<sup>[144]</sup>, con una grilla  $7 \times 7 \times 1$  para la integración en la zona de Brillouin. La optimización de la geometría se consideró finalizada cuando la fuerza de Hellman-Feynman en cada átomo era menor a 0,02 eV/Å y la diferencia de energía inferior a  $10^{-4}$  eV. Se utiliza el análisis de Bader implementado por Tang y colaboradores<sup>[177,178]</sup> para calcular las cargas electrónicas en los átomos antes y después de la adsorción de acetileno. La energía de adsorción se calcula utilizando la siguiente ecuación (Ec. 3.1):

$$\Delta E_{ads} = E_{Total}(C_2H_2/PdGa(110)) - E_{Total}(PdGa(110)) - E_{Total}(C_2H_2) \quad (3.1)$$

Aquí el primer término en el lado derecho es la energía total de la súper-celda más una molécula de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, el segundo término es la energía total de la supercelda intermetálica y el tercer término es la energía total de la molécula C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Este último se calcula colocando al C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> en una caja cúbica con lados de 20 Å y realizando un cálculo de punto  $\Gamma$ . Obteniendo para la molécula de acetileno una longitud de enlace C-C y C-H de 1,207 Å y 1,071 Å, respectivamente; estos valores están en buen acuerdo con valores experimentales reportados en la literatura<sup>[179]</sup>.

Para entender las interacciones y el tipo de enlace del sistema C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-PdGa se utilizaron los conceptos de Densidad de Estados (DOS) y Población de Solapamiento del Orbital Cristalino (COOP) según lo descrito por Hoffmann<sup>[180]</sup>. La curva COOP es una gráfica de DOS pesada con el OP vs. energía. Observando la curva COOP, se analizan cuales son los estados específicos que contribuyen a

### 3. ESTUDIO TEÓRICO DE ESTRUCTURA ELECTRÓNICA Y ENLACE DE ACETILENO SOBRE PDGA(110)

---

un enlace entre átomos u orbitales. El código SIESTA se utilizó para calcular los COOPs<sup>[181,182]</sup>.

#### 3.3. Modelo de la superficie

El compuesto intermetálico PdGa presenta una estructura  $P2_13$  con un parámetro de red  $a_0 = 4,909 \text{ \AA}$ <sup>[75,76,183]</sup>. Se seleccionó el plano cristalográfico (110) porque es el plano de clivaje, y como plano de bajo índice podría estar expuesto en una superficie de reacción catalítica. Los estudios experimentales de Verbeek y colaboradores concluyen que este plano no muestra reconstrucción<sup>[184]</sup>. Se modeló al plano (110) con una súper celda. Con el fin de lograr el mejor compromiso entre el tiempo de cálculo computacional y la precisión del modelo, se ha decidido utilizar una superficie de siete capas en la dirección [110] separadas por regiones de vacío. Debe señalarse que cada “capa” esta formada por tres “sub-capas”, que presentan átomos por encima y por debajo de la línea del plano (véase la Figura 3.1).

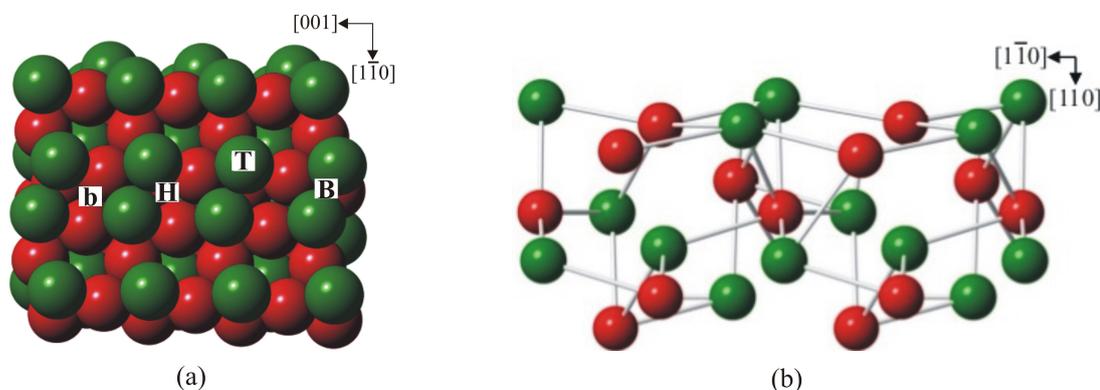


Figura 3.1: Vista esquemática de los sitios de adsorción de alta simetría del plano (110) del intermetálico PdGa, donde “B” es un sitio Puente Pd-Pd, “b” es un sitio Puente Ga-Ga, “H” es un sitio Hueco formado por dos Pd y dos Ga y “T” es un sitio Tope sobre un Pd (a). Vista esquemática lateral de la superficie PdGa(110) (b).

También fueron testeadas super-celdas con 9 y 11 capas (y las sub-capas correspondientes), pero los valores energéticos totales no muestran diferencias significativas. El espesor de la región de vacío correspondiente fue de  $15 \text{ \AA}$ , el cual es

### 3. ESTUDIO TEÓRICO DE ESTRUCTURA ELECTRÓNICA Y ENLACE DE ACETILENO SOBRE PDGA(110)

---

suficiente para evitar la interacción de la molécula de acetileno sobre la superficie replicada. El “slab” PdGa(110) debe ser tal que en sus capas más internas se aproxime a la estructura electrónica del “bulk” de PdGa. La separación entre capas en este modelo PdGa(110) es de 1,745 Å. El plano (110) presenta dos posibles terminaciones, Pd o Ga, pero sólo se analiza la primera ya que es la que tiene mejores propiedades catalíticas. Cálculos recientes apoyan el hecho de que el Ga es un sitio no activo para quimisorción de H<sup>[185]</sup>.

Para estudiar la adsorción de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> en la superficie de PdGa(110) a bajo cubrimiento, se optimizó la distancia a la superficie de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> considerando la relajación de las primeras cuatro capas de la superficie metálica y manteniendo las tres restantes fijas, hasta obtener una convergencia en la energía total de 1 meV. Debido a la coordinación de Pd en la estructura global, casi cualquier plano expuesto presenta sitios de Pd aislados, estando el próximo vecino de Pd situado a una distancia media de 4 Å o más.

#### 3.4. Resultados y discusión

Se analizó la adsorción de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> sobre la superficie de PdGa(110) encontrándose tres posibles configuraciones de adsorción (ver Figura 3.2).

La más estable es el sitio Hueco con una energía de adsorción de  $-0,74 eV$ ; sin embargo, se reportan todos ellos, porque la diferencia de energía entre sitios es inferior a  $0,14 eV$  (ver Tabla 3.1). Este resultado está en buen acuerdo con lo reportado por Medlin y Allendorf<sup>[186]</sup>. Estos autores también encontraron que el sitio Hueco es el más estable para el acetileno en las superficies (111) de Pd, Pt, Ni y Rh. Además, Li y colaboradores usando cálculos DFT, obtuvieron para Pd(100) energías de adsorción de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> en el rango de  $0,79 eV$  a  $2,69 eV$  dependiendo del sitio<sup>[187]</sup>. Recientemente, Xie y colaboradores<sup>[188]</sup> reportaron valores de energía entre  $0,63 eV$  y  $1,91 eV$  para un cubrimiento de 1/4 de monocapa (ML, por sus siglas en inglés) en la superficie Pd(111).

En todos los casos considerados, nuestros cálculos muestran que la molécula de acetileno experimenta una deformación geométrica durante el proceso de adsorción (ver Figura 3.2); provocando un cambio en el ángulo C-C-H, un aumento en la distancia de enlace C-C y un pequeño ángulo de inclinación C-C-superficie,

### 3. ESTUDIO TEÓRICO DE ESTRUCTURA ELECTRÓNICA Y ENLACE DE ACETILENO SOBRE PDGA(110)

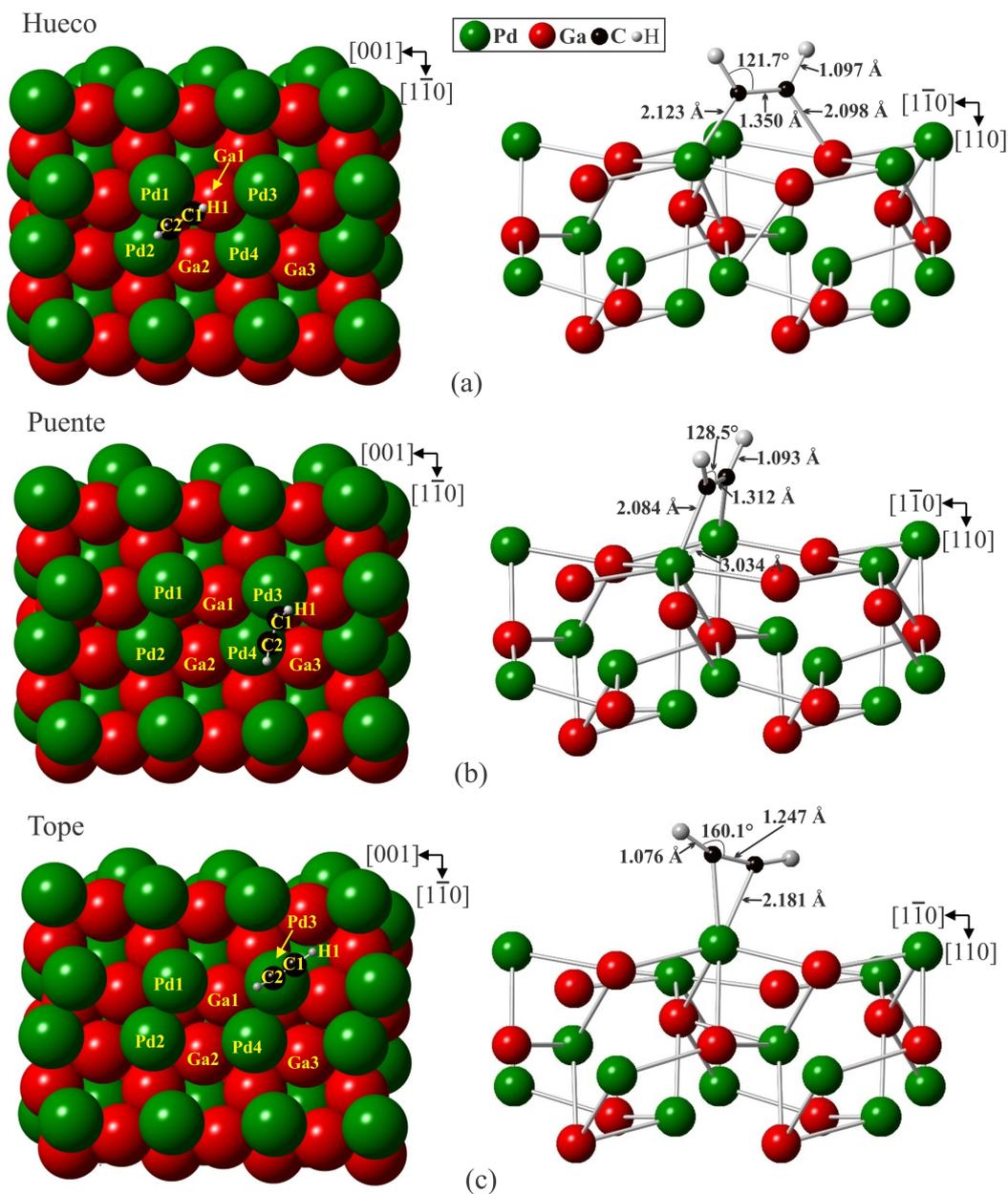


Figura 3.2: Vista frontal y lateral de los sitios de adsorción de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> en PdGa(110), mostrando sus respectivas configuraciones finales.

como se detalla en la Tabla 3.1. Las alturas más cercanas entre la molécula y la superficie son de 1,70 Å, 1,99 Å y 2,73 Å para los sitios Hueco, Puente y Tope, respectivamente. Los cambios en los ángulos de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> indican una rehibridización

### 3. ESTUDIO TEÓRICO DE ESTRUCTURA ELECTRÓNICA Y ENLACE DE ACETILENO SOBRE PDGA(110)

Tabla 3.1: Energías de adsorción, frecuencias de vibración y propiedades estructurales de la superficie de PdGa antes y después de la adsorción de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Para una mejor comparación, se incluyen también los valores de acetileno en el vacío.

Sistema		C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /PdGa(110)			C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (vacío)
Propiedades		Sitios de adsorción			
		Hueco	Puente	Pd Tope	
E <sub>ads</sub> (eV)		-0,74	-0,63	-0,60	-
ν (cm <sup>-1</sup> )	C-H sim.	3042,8	3097,1	3334,0	3446,2
	C-H asim.	3004,8	3028,4	3269,6	3347,9
	C-C	1388,6	1504,4	1801,8	2011,7
	Pd-C	473,4	461,7	317,4	-
C-C-H ángulo (°)		121,7	128,5	160,1	180,0
C-C-sup. ángulo (°)		4,1	9,7	11,4	-
C-H (Å)		1,097	1,093	1,076	1,071
C-C (Å)		1,350	1,312	1,247	1,207
Pd-C (Å)		2,123	2,084	2,181	-
Ga-C (Å)		2,098	-	-	-

de los átomos de carbono de sp a sp<sup>2</sup>.

La distorsión más importante de la molécula se produce en el sitio Hueco, siendo los ángulos C-C-H calculados de aproximadamente 120°, lo que significa que los átomos de carbono casi se rehibridizan a un estado sp<sup>2</sup>. Kesmodel<sup>[189]</sup> reportó que el acetileno es adsorbido sobre Pd(100) de forma no disociativa a temperatura ambiente, pero en un estado fuertemente distorsionado y rehibridizado (sp<sup>3</sup>) o acetileno di-σ enlazado. También encontramos un pequeño ángulo de inclinación C-C-superficie de 4,1°. La altura calculada entre C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> y la superficie es de 1,70 Å. Matczak<sup>[190]</sup> reportó valores similares para los ángulos C-C-H, el ángulo de inclinación C-C-Superficie y altura del acetileno adsorbido en un sitio Hueco (tipo I) de Pd(100) puro y dopado con Sn o Pb.

En el caso del sitio Puente, la configuración de adsorción de acetileno y la energía aquí calculadas, están en muy buen acuerdo con los resultados reportados por Krajčí y colaboradores<sup>[68]</sup> para la superficie PdGa(210) en un sitio equivalente. Estos autores reportaron un valor de energía de 0,61 eV, un ángulo de enlace H-C-C de 132° y una altura de 2,11 Å (0,63 eV, 128,5° y 1,99 Å, respectivamente de acuerdo a nuestros cálculos). También para este sitio encontramos un ángulo de

### 3. ESTUDIO TEÓRICO DE ESTRUCTURA ELECTRÓNICA Y ENLACE DE ACETILENO SOBRE PDGA(110)

---

inclinación C-C-superficie de  $9,7^\circ$ . Medlin y Allendorf<sup>[186]</sup> también encontraron un ángulo C-C-H de  $128^\circ$  en el caso de  $C_2H_2$  adsorbido en Pd FCC y un ángulo de inclinación C-C-superficie de  $14^\circ$ . Resultados similares en la superficie FCC escalonada de Pd(422) fueron reportados por Belleli y colaboradores<sup>[191]</sup>.

Prinz y colaboradores<sup>[64]</sup> realizaron un estudio teórico-experimental de la adsorción de acetileno en la superficie de PdGa(111), encontrando que el sitio Tope de Pd es el más favorable, con valores de la energía de adsorción y del ángulo de enlace de  $-0,61 eV$  y  $162^\circ$ , respectivamente. Estos valores están en buen acuerdo con nuestros cálculos para el sitio Tope de  $-0,60 eV$  y  $160^\circ$ , respectivamente. Medlin y Allendorf encontraron que la geometría de  $C_2H_2$  está próxima a la fase gaseosa en el sitio Tope, con un ángulo C-C-H de  $150^\circ$ <sup>[186]</sup>.

La Tabla 3.2 presenta las cargas de Bader calculadas para las superficies y la molécula de  $C_2H_2$ . El  $C_2H_2$  extrae cargas de las superficies en todos los sitios de adsorción considerados. En el sitio Hueco, el átomo de Pd que interactúa con el átomo de C del acetileno disminuye su carga de  $-0,884 e^-$  a  $-0,589 e^-$ , mientras que el átomo de Ga se vuelve menos positivo cambiando de  $0,893 e^-$  a  $0,656 e^-$ .

El valor negativo del cambio en la función trabajo (WF) indica que, en presencia de las moléculas de acetileno, los electrones son fácilmente extraídos de la superficie, lo que también muestra que la adsorción está dominada por la donación en lugar de los efectos de la retrodonación<sup>[187,192]</sup>. Cálculos teóricos recientes de Xie y colaboradores<sup>[188]</sup> predicen que, los átomos de carbono del acetileno ganan la mayoría de los electrones provenientes de la superficie Pd(111) y de los átomos de H después de la adsorción.

También se calcularon las frecuencias de vibración para el  $C_2H_2$  adsorbido. Los resultados se muestran en la Tabla 3.1. Se han encontrado frecuencias del enlace C-C de  $1388,6 cm^{-1}$ ,  $1504,4 cm^{-1}$  y  $1801,8 cm^{-1}$  para los sitios Hueco, Puente y Tope, respectivamente. Éstas son similares a los valores reportados por Matezcak para la adsorción de acetileno en sitios Tope de Pd en Pd(100) puro y dopado con Sn o Pb<sup>[190]</sup>. Este autor también reportó frecuencias de modo asimétrico y simétrico para el enlace C-H que coinciden con nuestros valores calculados; siendo estos, para los modos asimétrico y simétrico, de  $3042,3 cm^{-1}$  y  $3004,8 cm^{-1}$  en el sitio Hueco,  $3097,1 cm^{-1}$  y  $3028,4 cm^{-1}$  en el sitio Puente, y  $3269,6 cm^{-1}$  y  $3334,0 cm^{-1}$  en el sitio Tope (Véase la Tabla 3.1). La reducción de

### 3. ESTUDIO TEÓRICO DE ESTRUCTURA ELECTRÓNICA Y ENLACE DE ACETILENO SOBRE PDGA(110)

Tabla 3.2: Carga de Bader para átomos específicos en la superficie de PdGa(110) y especies aisladas y adsorbidas\*.

Átomo	Carga ( $e^-$ )				
	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (g)	PdGa(110)	Hueco	Puente	Tope
Pd <sub>1</sub>	–	–0,888	–0,828	–0,824	–0,871
Pd <sub>2</sub>	–	–0,884	–0,589	–0,891	–0,889
Pd <sub>3</sub>	–	–0,910	–0,920	–0,902	–0,588
Pd <sub>4</sub>	–	–0,863	–0,868	–0,848	–0,861
Ga <sub>1</sub>	–	0,893	0,656	0,818	0,901
Ga <sub>2</sub>	–	0,904	0,925	0,952	0,915
Ga <sub>3</sub>	–	0,919	0,914	0,944	0,919
C <sub>1</sub>	–0,002	–	–2,321	–2,412	–1,971
C <sub>2</sub>	–0,002	–	–2,335	–2,392	–1,966
H <sub>1</sub>	0,002	–	–0,016	–0,031	–0,001
H <sub>2</sub>	0,002	–	–0,021	–0,023	–0,001

\* Las etiquetas de los átomos se indican en la Figura 3.2.

la frecuencia de vibración en el enlace C-C, para el sitio Hueco, es una indicación de la significativa distorsión de la molécula adsorbida.

Teniendo en cuenta la estructura electrónica, la DOS proyectada para C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> se estabiliza después de la adsorción en aproximadamente 3 eV en todos los sitios analizados. En el sitio Hueco aparece un pico agudo a –10 eV como consecuencia directa de la interacción entre el átomo de C y los átomos metálicos primeros vecinos (ver Figuras 3.3 (IX)-(XI) y 3.3 (XIII)).

En el sitio Puente, el PdGa presenta una densidad de electrones ligeramente reducida en el nivel de Fermi con respecto a la superficie limpia (compare las Figuras 3.3 (I) vs. 3.3 (XV)). La curva de DOS total muestra dos nuevos picos agudos adicionales, uno a –7 eV y otro a –9 eV (véase la Figura 3.3 (XV)). Estos picos surgen principalmente debido a la interacción de Pd3 y Pd4 (ver Figura 3.2) con los átomos de carbono de la molécula de acetileno, como se puede ver en las Figuras 3.3 (XVI)-(XVII) y 3.3 (XIX)-(XX). Las curvas DOS proyectadas del Ga muestran que no hay interacción con la molécula de acetileno (ver Figura 3.3 (XVIII)).

Finalmente, para el sitio Tope no se encontró interacción entre los átomos de Ga y el C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, como se esperaba para esta configuración (ver Figura 3.3 (XXV)).

### 3. ESTUDIO TEÓRICO DE ESTRUCTURA ELECTRÓNICA Y ENLACE DE ACETILENO SOBRE PDGA(110)

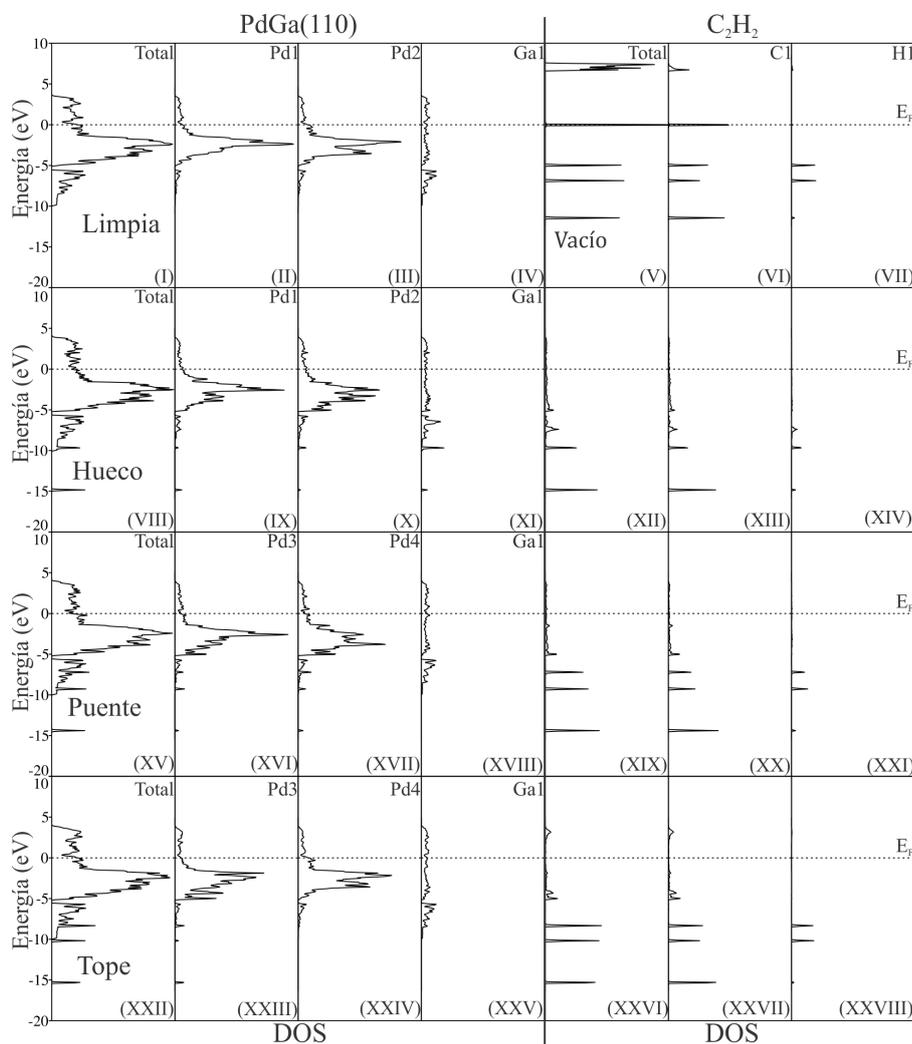


Figura 3.3: Total y PDOS para Pd, Ga y acetileno en la superficie de PdGa: superficie pura (I)-(IV), acetileno en vacío (V)-(VII),  $C_2H_2$  adsorbido en el sitio Hueco (VIII)-(XIV),  $C_2H_2$  adsorbido en el sitio Puente (XV)-(XXI) y  $C_2H_2$  adsorbido en el sitio Tope.

Las curvas de DOS proyectadas reflejan la interacción entre Pd3 y el adsorbato por la presencia de dos picos agudos, uno a  $-8 eV$  y otro a  $-10 eV$  (ver las Figuras 3.3 (XXII)-(XXIII) y 3.3 (XXVI)-(XXVIII)). El DOS total, para las tres configuraciones, presenta un pico agudo alrededor de  $-15 eV$ , que corresponde principalmente a los orbitales de carbono que interactúan con la superficie.

En la Tabla 3.3 se presentan los cambios en el OP antes y después de la

### 3. ESTUDIO TEÓRICO DE ESTRUCTURA ELECTRÓNICA Y ENLACE DE ACETILENO SOBRE PDGA(110)

adsorción. En el sitio Hueco, el enlace C-C aumenta su longitud con respecto a la fase gaseosa (1,207 Å, que es similar a los valores reportados por Matczak<sup>[190]</sup> y Krajčí y colaboradores<sup>[68]</sup>) y su OP por 33,2% (ver Tabla 3.3). Al mismo tiempo,

Tabla 3.3: Ocupación orbital electrónica, población de solapamiento (OP),  $\Delta OP$  % y distancias para PdGa(110) antes y después de la adsorción de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (sólo se resume el sitio mínimo de adsorción). También se incluyen los valores de acetileno en el vacío.

Estructura	Ocupación electrónica			Tipo de Enlace	OP	$\Delta OP$ %	Distancias (Å)
	s	p	d				
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (vacío)							
C	1,01	1,00	0,00	C1-C2	0,968		1,207
H	1,00	0,00	0,00	C1-H1	0,873		1,071
PdGa(110)							
Pd1	0,74	0,36	9,79	Pd1-Pd2	0,111		3,010
Pd2	0,79	0,32	9,81	Pd3-Pd4	0,111		3,010
Ga1	1,73	0,38	0,00	Pd1-Ga1	0,193		2,544
Ga2	1,76	0,33	0,00	Pd2-Ga2	0,178		2,516
Pd1	0,62	0,48	9,74	Pd1-Pd2	0,047	-57,6	2,903
Pd2	0,48	0,38	9,72	Pd3-Pd4	0,107	-3,6	3,043
Ga1	1,76	0,32	0,00	Pd1-Ga1	0,045	-76,7	2,735
Ga2	1,60	0,74	0,00	Pd2-Ga2	0,121	-32,0	2,601
C	1,06	3,26	0,00	C1-C2	1,289	+33,2	1,350
H	1,02	0,00	0,00	C1-H1	0,869	-0,5	1,097
				Pd1-C1	0,178		2,307
				Pd2-C2	0,569		2,123
				Ga1-C1	0,432		2,098

esto es compatible con una hibridización similar a una configuración  $sp^2$ . Este hecho podría ser útil para semihidrogenar la molécula sin romper el enlace C-C y, en consecuencia, dificultar la aparición de depósitos carbonáceos. El aumento en el valor del OP para el enlace C-C también está presente en los sitios Puente y Tope. Debe mencionarse que el único sitio donde se detecta una interacción Ga-C es el sitio Hueco (véase la Figura 3.3 (XI)). Casi no hay cambio en el enlace C-H en todos los sitios considerados (aproximadamente del 0,5% en el OP). Existe una transferencia electrónica desde los orbitales s y d del Pd hacia los orbitales 2p del carbono y 1s del H, además de una pequeña retrodonación hacia los orbitales p del Pd. En el caso del sitio Hueco también hay un cambio en los orbitales 4p del Ga, que aumentan de  $0,33 e^-$  a  $0,74 e^-$ . Los enlaces Pd-C y

### 3. ESTUDIO TEÓRICO DE ESTRUCTURA ELECTRÓNICA Y ENLACE DE ACETILENO SOBRE PDGA(110)

Ga-C se desarrollan a expensas de los enlaces Pd1-Pd2, Pd1-Ga1 y Pd2-Ga2 que disminuyen en un 57,6 %, 76,7 % y 32,0 %, respectivamente. Las curvas COOP

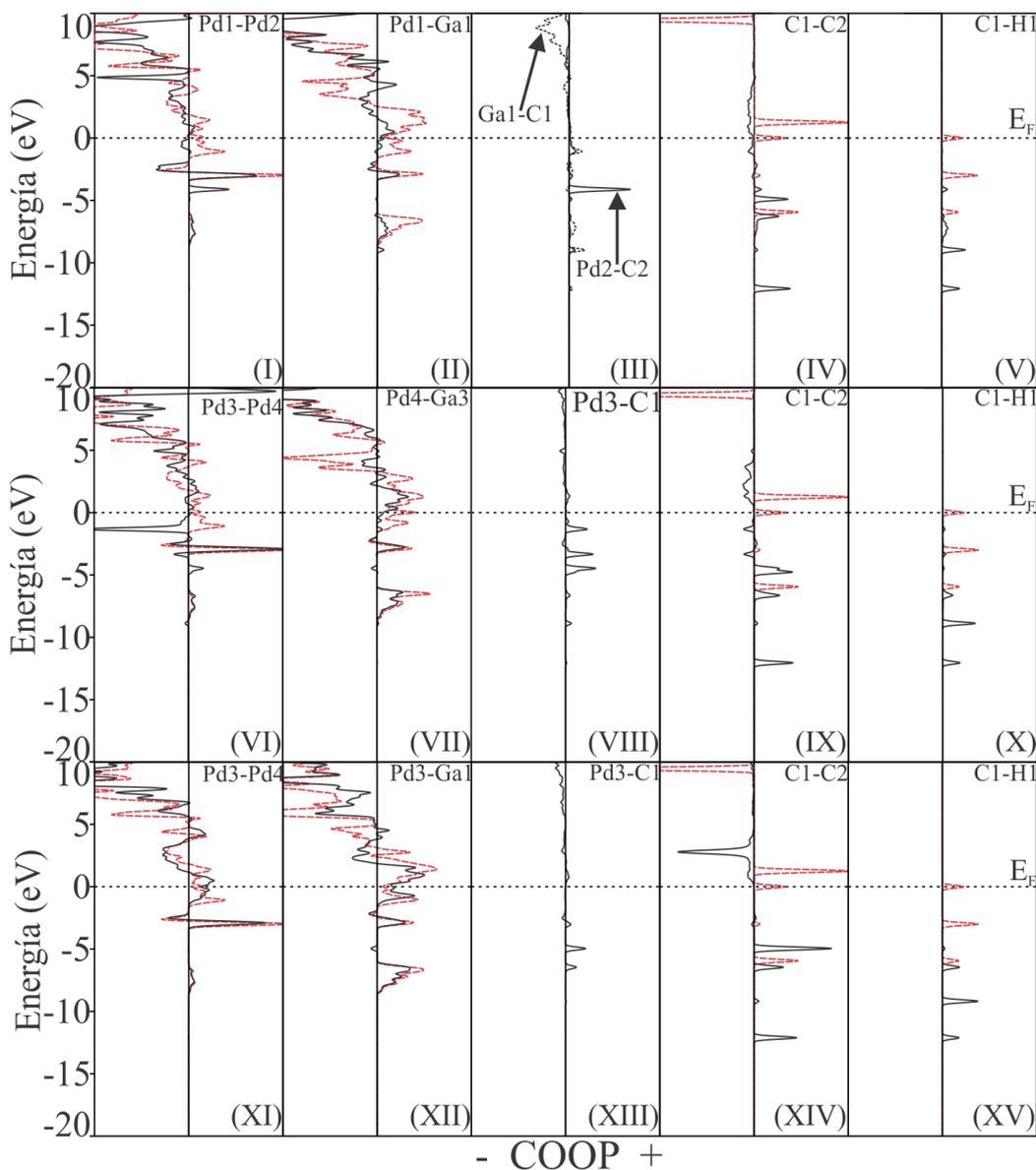


Figura 3.4: Curvas COOP para Pd-Pd, Pd-Ga, Pd-C, Ga-C (sólo para el sitio Hueco), C-C y C-H para la superficie de PdGa(110) con acetileno en los sitios Hueco (IV), Puente (VI)-(X) y Tope (XI)-(XV) antes (línea roja discontinua) y después (línea negra sólida) de la adsorción.

del enlace C-C muestran que esta interacción es siempre enlazante en el rango de

### 3. ESTUDIO TEÓRICO DE ESTRUCTURA ELECTRÓNICA Y ENLACE DE ACETILENO SOBRE PDGA(110)

---

energía considerado. En el sitio Hueco, hay un enlace Pd-C neto a  $-4 eV$  (véase la Figura 3.4 (III)) y una disminución en las áreas de enlace Pd-Pd y Pd-Ga (compare la línea roja discontinua con la línea negra sólida, antes y después de la adsorción, en las Figuras 3.4 (I) y 3.4 (II), respectivamente). El enlace Ga-C también ha mostrado una importante interacción enlazante (véase la Figura 3.4 (III), línea punteada). En el caso de la configuración del sitio Puente, los enlaces Pd3-Pd4, Pd4-Ga3 y Pd3-Ga1 se debilitan, mientras que para la configuración del sitio Tope los enlaces más afectados son Pd3-Pd4 y Pd3-Ga1. Además, este comportamiento está presente en las curvas COOP para estos enlaces, donde es notable la reducción en el número de estados enlazantes (véanse las Figuras 3.4 (VI)-(VII) y 3.4 (XI)-(XII)).

### 3.5. Conclusiones

Mediante cálculos de DFT se ha estudiado la estructura electrónica del acetileno sobre el compuesto intermetálico PdGa. Sólo se encontraron tres sitios de adsorción estable para la superficie PdGa(110). Las energías de adsorción de  $C_2H_2$  son  $-0,74 eV$ ,  $-0,63 eV$  y  $-0,60 eV$  para los sitios Hueco, Puente y Tope, respectivamente. Estas energías de adsorción son inferiores a las reportadas para Pd FCC. Los gráficos de DOS indican la estabilización orbital después de la adsorción de la molécula en todos los sitios considerados. Además, una fuerte distorsión de la molécula de acetileno adsorbida está presente en las tres configuraciones. En el sitio Hueco, las curvas DOS muestran una disminución en la densidad electrónica de Pd y una pequeña interacción Ga-C. Se detecta una fuerte rehibridización mientras que el ángulo de enlace C-C-H disminuye a  $121^\circ$  (desde  $180^\circ$ ). La molécula de acetileno extrae carga de la superficie indicando que la donación, en lugar de los efectos de la retrodonación, domina la adsorción. La reducción de la frecuencia de vibración del enlace C-C es también una indicación de la importante distorsión de la molécula adsorbida. La ocupación de los orbitales electrónicos y el análisis de OP del enlace químico muestran un aumento en el OP del enlace C-C (alrededor del 33 %) a expensas del debilitamiento de los enlaces metálicos. Los enlaces Pd-C y Ga-C se desarrollan a expensas de los enlaces metal-metal, mientras que el enlace C-H de la molécula de  $C_2H_2$  prácticamente no presenta

### **3. ESTUDIO TEÓRICO DE ESTRUCTURA ELECTRÓNICA Y ENLACE DE ACETILENO SOBRE PDGA(110)**

---

cambio ni de distancia ni de OP. La fuerte rehibridización a  $sp^2$  y el aumento en el valor del OP para el enlace C-C indican que el proceso de semihidrogenación podría ser más favorable en PdGa que en Pd FCC. La adsorción de acetileno sobre la superficie de PdGa(110) es notablemente diferente respecto de otras superficies de metales de transición. Este comportamiento se relaciona con los sitios aislados de Pd presentes en los compuestos intermetálicos.

## Capítulo 4

# Estudio DFT de la reacción de hidrogenación de acetileno a etileno sobre PdGa(110)

### 4.1. Introducción

Para las superficies (111) y  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  de PdGa, los cálculos muestran que no todas las terminaciones posibles son activas para el proceso de hidrogenación. Las más activas son las que exponen los átomos de Pd en su capa más externa. Los dos arreglos para las superficies terminadas en Pd son Pd<sub>3</sub> y Pd<sub>1</sub>, que tienen un trímero de Pd y un único átomo de Pd en la capa extrema. Los estudios teóricos muestran que superficies altamente corrugadas con átomos de Pd en la capa más externa pueden hidrogenar fácilmente las moléculas de acetileno adsorbidas. Pero al mismo tiempo, su alta reactividad con respecto al hidrógeno tanto molecular como atómico complica los procesos de disociación y difusión. La selectividad de estas superficies se ve afectada debido a que las moléculas de etileno adsorbidas sobre sitio Tope en átomos de Pd más externos, pueden ser fácilmente atacadas por átomos de hidrógeno co-adsorbidos. Las posibles terminaciones superficiales con trimeros de Pd aislados (Pd<sub>3</sub>) y átomos de Ga en la mitad de los Huecos formados entre los trimeros Pd<sub>3</sub> exhiben tanto una mayor actividad catalítica como una mayor selectividad. Sin embargo, esta superficie es enérgicamente competitiva

#### 4. ESTUDIO DFT DE LA REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN DE ACETILENO A ETILENO SOBRE PDGA(110)

---

sólo en un rango muy estrecho de potenciales químicos<sup>[73]</sup>.

Prinz y colaboradores<sup>[14]</sup> también encontraron que todas las moléculas consideradas se adsorben en sitios Tope de Pd de la superficie. Los diferentes ensambles de átomos de Pd tienen poca influencia en la configuración de adsorción de  $C_2H_4$  y  $H_2$ , mientras que el efecto sobre la energía de adsorción y la configuración de  $C_2H_2$  es muy importante. También muestran que los caminos de energía son similares para ambas terminaciones excepto que, para la posterior hidrogenación, la barrera de energía en el caso  $Pd_3$  es mayor. Sus resultados revelan que la estructura de la superficie tiene una fuerte influencia en las propiedades de enlace y los caminos de reacción catalítica.

Krajci y Hafner<sup>[73]</sup> encuentran para  $PdGa(210)$  que las disposiciones triangulares, formadas por dos átomos de Ga y un átomo de Pd, son los sitios más activos para la hidrogenación del acetileno a etileno. Estos autores también reportaron que, después de la primera etapa de hidrogenación, el vinilo está fuertemente unido a un átomo de Ga, mientras que el  $C_2H_4$  es adsorbido en un sitio Tope en el átomo de Pd más externo. La energía de desorción para el etileno ( $0,47 eV$ ) es por lo menos  $0,14 eV$  menor que la energía de activación para la posterior hidrogenación. Por esta razón, esta superficie tiene una selectividad excelente. Además, muestran que la morfología de la superficie es un factor importante para la actividad y la selectividad del catalizador. Ellos encontraron que el fuerte enlace de la molécula a los átomos de Ga, cuyas propiedades son fuertemente modificadas por la unión covalente con el metal de transición, es responsable de la activación del acetileno y del vinilo para la hidrogenación. Mientras que el enlace más débil de etileno en un sitio Tope sobre los metales de transición proporciona la selectividad. También estudiaron las diferentes terminaciones de la superficie de  $Pd_2Ga(010)$  y encontraron que cuando el número de átomos de Ga aumenta en el entorno de los sitios activos de Pd, el catalizador incrementa su selectividad. Reportaron también que para el proceso de hidrogenación, los centros activos son configuraciones triangulares (formadas por un átomo de Pd y dos átomos de Ga), mientras que el etileno sólo está  $\pi$ -enlazado débilmente al sitio Tope del átomo de Pd.

Todos los estudios antes mencionados se centran principalmente en los caminos de energía para el proceso de hidrogenación. Para una mejor comprensión de la

## 4. ESTUDIO DFT DE LA REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN DE ACETILENO A ETILENO SOBRE PDGA(110)

---

función del átomo de Ga en este proceso podría ser útil un estudio de la estructura electrónica y del enlace químico.

### 4.2. Modelo de la superficie y método computacional

#### 4.2.1. Modelo de la superficie

El plano (110) fue modelado con una súper celda. Se utilizaron siete capas en la dirección [110] separadas por regiones de vacío para lograr mejor compromiso entre el tiempo computacional y la precisión de nuestro modelo. En esta superficie, cada “capa” está formada por tres “sub-capas”, presentando átomos por encima y por debajo. El espesor de la región de vacío fue de  $15 \text{ \AA}$ , con el fin de evitar la interacción de las moléculas de  $\text{C}_2\text{H}_x$  en las superficies replicadas. Las distancias entre capas en este modelo es  $1,745 \text{ \AA}$ . El espesor de la superficie PdGa(110) debe ser tal que aproxime a la estructura electrónica 3D del PdGa “bulk” en las capas más internas. De las dos posibles terminaciones de la superficie, Pd o Ga, analizamos solamente la terminada en Pd, porque ésta presenta mejores propiedades catalíticas.

#### 4.2.2. Método computacional

Se realizaron cálculos de DFT espín polarizado como se implementa en el código VASP<sup>[174-176]</sup>. Se empleó el funcional de correlación e intercambio semi-local en la aproximación de gradiente generalizado (GGA, por sus siglas en inglés), propuesta por Perdew y colaboradores<sup>[14]</sup>. Se utilizaron pseudopotenciales ultrasuave para las interacciones electrón-ion<sup>[145]</sup>. Para todos los cálculos la energía de corte fue de  $700 \text{ eV}$ , que converge a una energía total de  $\sim 1 \text{ meV/átomo}$  y  $0,001 \text{ \AA}$  para la celda primitiva del “bulk”. Para la integración de la zona de Brillouin, utilizamos una malla Monkhorst-Pack para los puntos k de  $7 \times 7 \times 1$ <sup>[144]</sup>. La optimización de la geometría se terminó cuando la diferencia entre pasos era inferior a  $10^{-4} \text{ eV}$  y la fuerza sobre cada átomo era menor a  $0,02 \text{ eV/\AA}$ .

## 4. ESTUDIO DFT DE LA REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN DE ACETILENO A ETILENO SOBRE PDGA(110)

---

Los estados de transición ( $E_T$ ) se obtuvieron siguiendo los siguientes pasos: 1) Se encontró el ET mas probable utilizando el método NEB<sup>[172,173]</sup>. 2) El sistema fue relajado usando un algoritmo cuasi-Newton (convergencia menor a 0,05 eV/átomo). 3) Se realizo un análisis de frecuencia para confirmar que es el ET correcto. Finalmente se incluyo la corrección de energía de punto cero al calculo de energías de activación ( $E_a$ ). La energía de adsorción se calcula utilizando la siguiente ecuación:

$$\Delta E_{ads} = E_{Total}(C_2H_x/PdGa(111)) - E_{Total}(PdGa(111)) - E_{Total}(C_2H_x) \quad (4.1)$$

Aquí, el primer término del lado derecho es la energía total de la super celda más una molécula de  $C_2H_x$ , el segundo término es la energía total de la super celda intermetálica y el tercer término es la energía total de la molécula  $C_2H_x$  (con  $x = 2, 3$  y  $4$ ). Este último se calcula colocando  $C_2H_x$  en una caja cúbica con lados de 20 Å y realizando un cálculo de punto  $\Gamma$ .

La energía de activación se calculo usando la ecuación:

$$E_a = E_{ET} - E_{EI} \quad (4.2)$$

donde  $E_{ET}$  y  $E_{EI}$  son la energía del estado de transición e inicial (EI), respectivamente.

Para entender las interacciones y los enlaces de  $C_2H_x$ -PdGa utilizamos los conceptos de Densidad de Estados (DOS)<sup>[180,193]</sup> y orden de enlace (BO, por sus siglas en inglés) como es implementado en el método DDEC6<sup>[149,160,161]</sup>.

### 4.3. Resultados y discusión

#### 4.3.1. Consideraciones geométricas y energéticas

Es importante estudiar lo que sucede después de la adsorción de acetileno. Ciertamente, la formación de depósitos carbonáceos mediante la ruptura de enlaces C-C es una de las reacciones que pueden tener lugar sobre la superficie y frecuentemente producen su desactivación. La otra reacción es la hidrogenación parcial y la formación de enlaces C-H. Las tasas relativas de estos dos procesos

#### 4. ESTUDIO DFT DE LA REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN DE ACETILENO A ETILENO SOBRE PDGA(110)

serían altamente indicativas de la forma en que la catálisis podría avanzar. Comenzando por el sitio de adsorción de acetileno más estable (ver Figura 3.2 (a), sitio Hueco) se simuló la ruptura del enlace C-C hasta un estado final con dos especies de C-H más estabilizadas y enlazadas a sitios Tope de Pd. La ruptura del enlace C-C es un proceso no favorable en PdGa(110). Como puede verse en la Figura 4.1, el estado final es menos estable que el estado inicial con dos barreras de activación de aproximadamente  $6,5\text{ eV}$  y  $2,2\text{ eV}$ . Estos resultados están en buen acuerdo con los resultados experimentales de Kesmodel<sup>[189]</sup>. Este autor encontró una adsorción no disociativa de  $\text{C}_2\text{H}_2$  a temperatura ambiente sobre la superficie FCC de Pd(100)<sup>[189]</sup>.

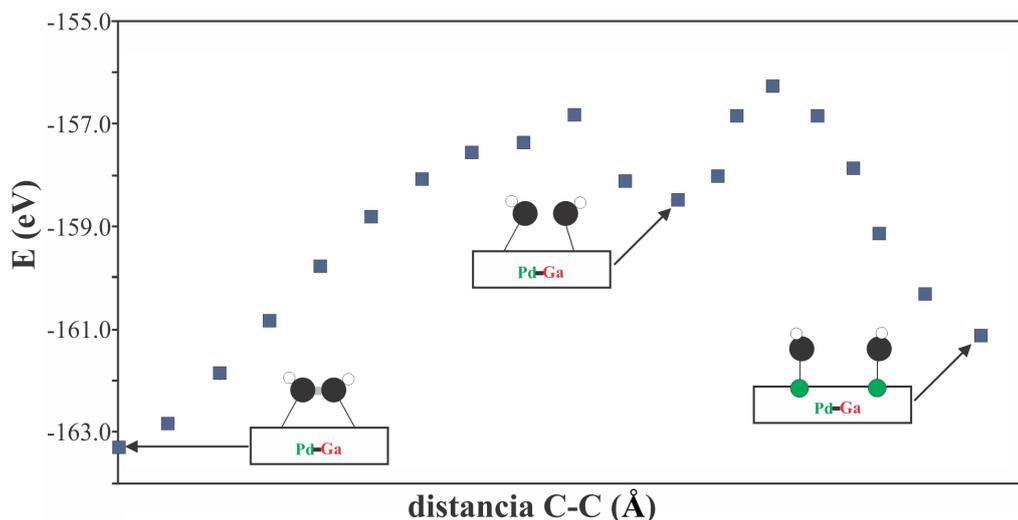


Figura 4.1: Curva de energía total de la ruptura del enlace C-C como función de la distancia C-C.

Vattuone y colaboradores<sup>[194]</sup> reportaron sobre la energía y la cinética de la interacción de acetileno y etileno sobre Pd(100) y Ni(100) y las compararon con otras superficies de Cu, Ni, Pd, Fe y Pt. Concluyeron que el acetileno no se descompone en Pd(100) a temperatura ambiente como sucede en Ni(100). En el caso de PdGa(110), los átomos de Pd están realmente aislados (las distancias de Pd-Pd son aproximadamente de  $5\text{ \AA}$ ) con átomos de Ga actuando como espaciadores haciendo casi imposible la escisión del enlace C-C. Medlin y Allendorf<sup>[186]</sup> abordaron teóricamente las diferencias del enlace de acetileno en las superficies de planos (111) de Pd, Pt, Ni y Rh. Entre estos cuatro metales, las principales

## 4. ESTUDIO DFT DE LA REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN DE ACETILENO A ETILENO SOBRE PDGA(110)

diferencias se encuentran en Ni(111), donde el acetileno se encuentra fuertemente adsorbido.

La estabilidad predicha para el enlace C-C nos lleva a continuar considerando la reacción de hidrogenación parcial para  $C_2H_4$ . Krajčí y Hafner<sup>[68]</sup> realizaron un estudio DFT detallado sobre la superficie de PdGa(210). En el compuesto intermetálico PdGa, ésta superficie es isomorfa a PdGa(110), por lo que decidimos seguir el mismo modelo de reacción que estos autores reportaron.

Analicemos primero los cambios geométricos y el cálculo de la energía sobre la trayectoria de la reacción. La Figura 4.2 muestra los pasos de la reacción de hidrogenación y los ET de la misma. Se puede observar que cuando el  $C_2H_2$  es adsorbido, los átomos de H son desplazados hacia afuera de la superficie formando un ángulo de aproximadamente  $120^\circ$  con el eje C-C indicando una hibridización  $sp \rightarrow sp^2$ ; también se detecta un pequeño ángulo de inclinación con la superficie ( $4,1^\circ$ , véase la Figura 4.2 (a)). El acetileno se hidrogena pasando por el ET1 con un enlace C-H de  $1,72 \text{ \AA}$  (véase la Figura 4.2 (b)). Después de la primera hidrogenación, el enlace C-H gira alrededor del eje C-C, mientras que el átomo de C se mueve hacia el Pd (véase la Figura 4.2 (c)). Este átomo de C es ahora hidrogenado, pasando por el ET2 con un enlace C-H de  $1,84 \text{ \AA}$  (ver Figura 4.2 (d)), y el  $C_2H_4$  formado rota en un plano casi paralelo a la superficie, interactuando con el Pd1 (véase la Figura 4.2 (e)).

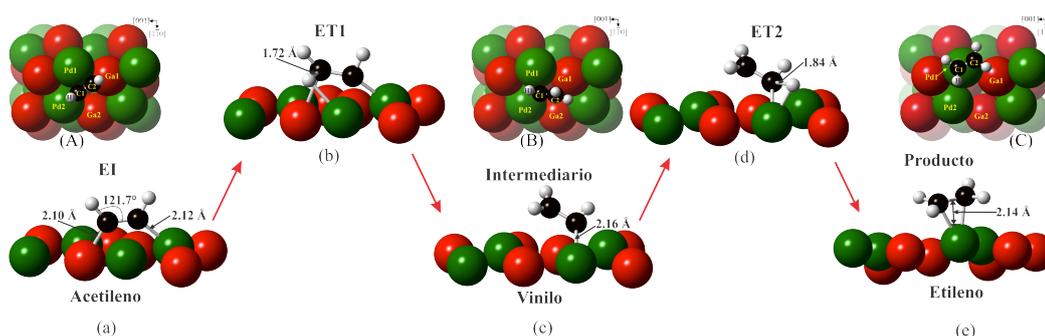


Figura 4.2: Vista esquemática de las configuraciones finales y de transición para los pasos de la reacción de hidrogenación. Las letras mayúscula y minúscula indican la vista frontal y lateral, respectivamente.

Con respecto a los caminos de energía, en el primer paso de la hidrogenación, la barrera de activación es  $0,70 \text{ eV}$  y la configuración final es más estable que

#### 4. ESTUDIO DFT DE LA REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN DE ACETILENO A ETILENO SOBRE PDGA(110)

el estado de co-adsorción de  $C_2H_2 + H_2$  (ver Figura 4.3). La barrera migratoria para la aproximación de un segundo H a la molécula de vinilo es de  $0,20 eV$ . La barrera de activación para la última hidrogenación es  $0,75 eV$  y el estado final con el  $C_2H_4$  adsorbido es  $2,73 eV$  más estable que el  $C_2H_2(g) + H_2(g)$  con una energía de desorción de sólo  $0,46 eV$  (relativa al  $C_2H_4(g)$ ). El proceso global es fuertemente exotérmico ( $2,27 eV$ ) (ver Figura 4.3).

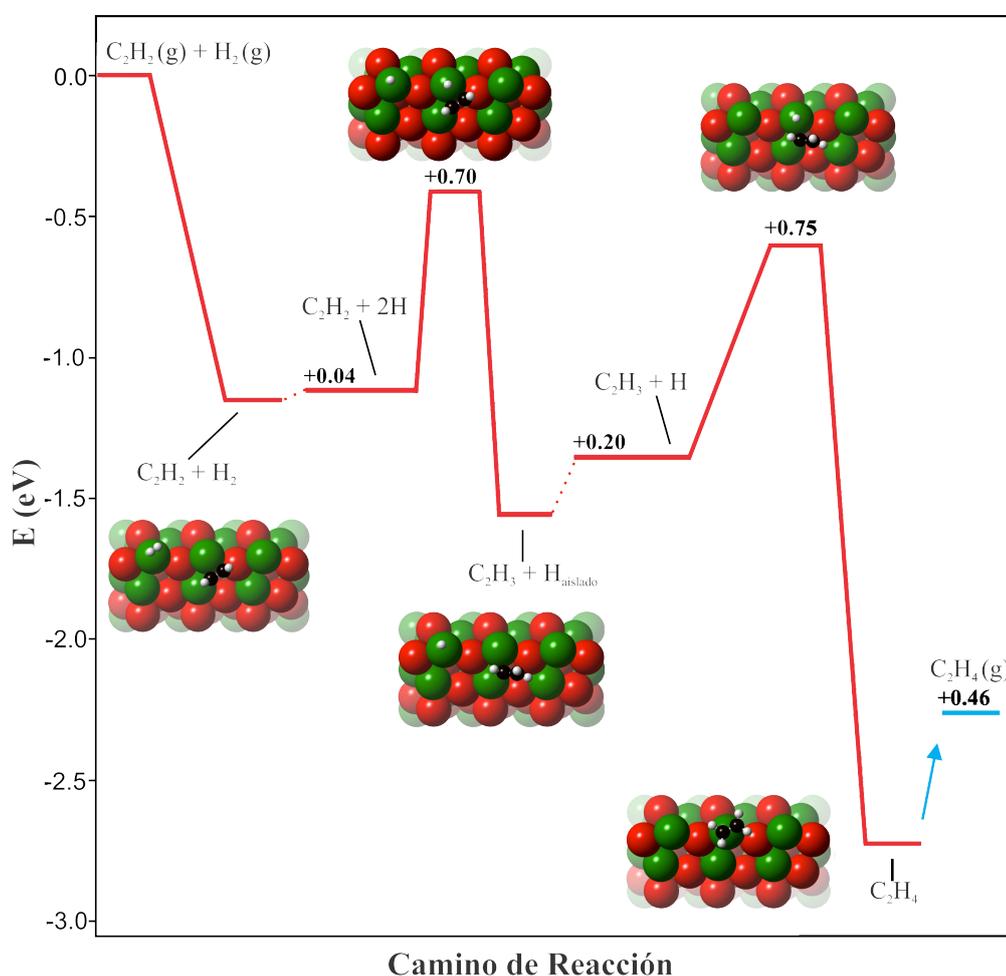


Figura 4.3: Perfil de energía potencial para el camino de reacción de hidrogenación de acetileno a etileno. Las energías se dan en relación con  $(C_2H_2 + H_2)$  en la fase gaseosa. Las figuras insertadas corresponden al escenario atómico de los pasos de la reacción de hidrogenación.

Una hidrogenación adicional es energéticamente más costosa que el proceso de

## 4. ESTUDIO DFT DE LA REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN DE ACETILENO A ETILENO SOBRE PDGA(110)

---

desorción. Nuestros cálculos muestran que la energía de activación para reacción  $C_2H_4$  a  $C_2H_5$  es de  $0,61 eV$ . Este resultado está en buen acuerdo con el reportado por Hafner y Krajčí<sup>[68]</sup> para la superficie PdGa(210).

### 4.3.2. Estructura Electrónica

La estructura electrónica de la superficie de PdGa(110) se muestra en la Figura 4.4. Se puede observar una importante reducción en la intensidad de la DOS

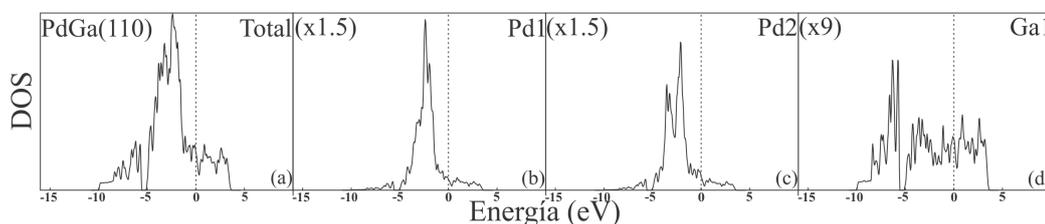


Figura 4.4: Curvas TDOS y PDOS para la superficie PdGa(110). Las PDOS de los átomos metálicos están magnificadas con respecto a la de los átomos de C y H.

total (TDOS, por sus siglas en inglés) en el nivel de Fermi ( $E_F$ ). Además, los estados de Pd están concentrados principalmente entre  $0 eV$  y  $-5 eV$ , mientras que los estados de Ga están más hibridados entre  $0 eV$  y  $-10 eV$ . Las DOS proyectadas (PDOS, por sus siglas en inglés) de los átomos de Pd1 y Pd2 muestran una pequeña diferencia en la intensidad de los picos (véase Figuras 4.4 (b) y (c)).

Considerando las curvas TDOS después de la adsorción de  $C_2H_2$ , dos picos estrechos aparecen a  $-10 eV$  y  $-15 eV$  que provienen de la interacción con la molécula de acetileno (ver Figuras 4.5 (a) y (b)). Además, se encuentra una estabilización de  $3 eV$  para el adsorbato (comparar la línea roja punteada con la línea negra en la Figura 4.5 (b)). La molécula de vinilo formada no presenta una estabilización adicional después de la primera hidrogenación (ver Figura 4.5 (d)). Cuando se produce la segunda hidrogenación, los picos de etileno en la TDOS resultan más estabilizados (estos se ubican por debajo de  $-10 eV$  y  $-15 eV$ , ver Figura 4.5 (e)) respecto de los otros productos intermedios. La intensidad de los picos se reduce en la primera y segunda hidrogenación cuando se la compara con la adsorción de  $C_2H_2$  (ver Figuras 4.5 (b), (d) y (f)). Dicha reducción es compatible con los cambios en la hibridación en el enlace C-C.

#### 4. ESTUDIO DFT DE LA REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN DE ACETILENO A ETILENO SOBRE PDGA(110)

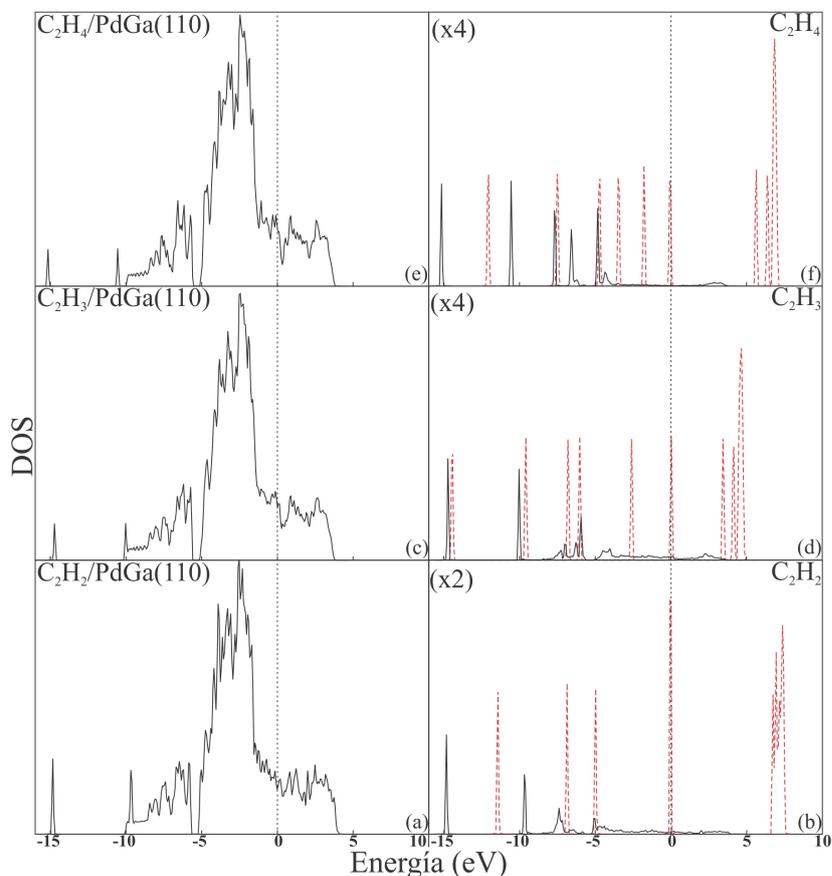


Figura 4.5: Curvas de TDOS para los sistemas  $C_2H_2/PdGa(110)$  (a),  $C_2H_3/PdGa(110)$  (c) y  $C_2H_4/PdGa(110)$  (e). Curvas de TDOS para  $C_2H_2$  (b),  $C_2H_3$  (d) y  $C_2H_4$  (f) antes (línea roja punteada) y después (línea negra llena) de la adsorción. Las TDOS de las moléculas están magnificadas con respecto a la de la superficie.

Para entender mejor la interacción con el adsorbato se analizaron las PDOS de los átomos involucrados en los enlaces. Las curvas PDOS de los átomos Pd1 y Pd2 muestran dos picos por debajo de la parte inferior de la banda d; estos picos también están presentes en la proyección del átomo de Ga1 con una intensidad mucho menor (véanse las Figuras 4.6 (a)-(c)). Esta interacción proviene mayormente de la proyección de los átomos de C (ver Figura 4.6 (d)). Cuando el vinilo es formado, la curva PDOS para el átomo Ga1 muestra una interacción muy pequeña con el átomo de C a  $-15 eV$  (véanse las Figuras 4.6 (h) e (i)). Esto es consistente con la distorsión presentada por la molécula, que aleja al átomo

## 4. ESTUDIO DFT DE LA REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN DE ACETILENO A ETILENO SOBRE PDGA(110)

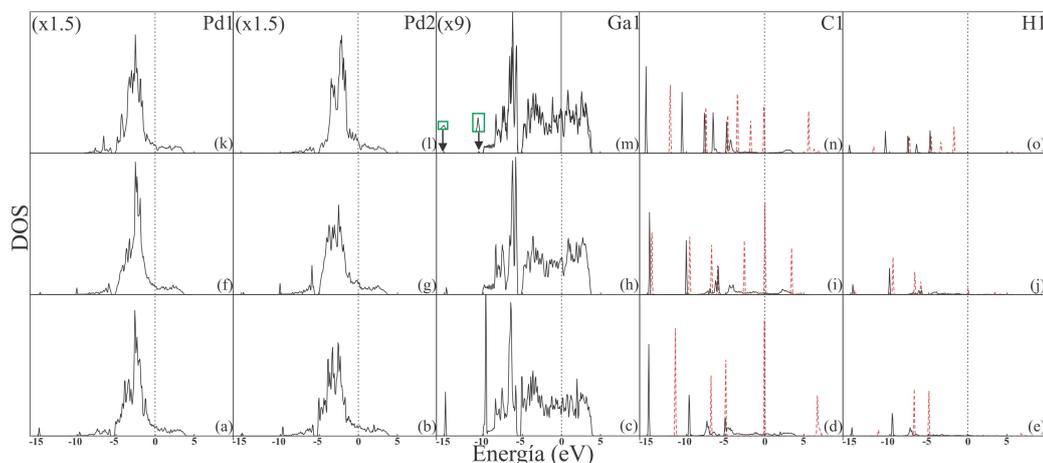


Figura 4.6: Curvas de PDOS sobre Pd1 (a), Pd2 (b), Ga1 (c), C1 (d) y H1 (e) después de la adsorción de  $C_2H_2$ . Curvas de PDOS sobre Pd1 (f), Pd2 (g), Ga1 (h), C1 (i) y H1 (j) después de la adsorción de  $C_2H_3$ . Curvas de PDOS sobre Pd1 (k), Pd2 (l), Ga1 (m), C1 (n) y H1 (o) después de la adsorción de  $C_2H_4$ . La línea roja punteada corresponde a las proyecciones de H y C para la molécula en vacío. Las PDOS de los átomos metálicos están magnificadas con respecto a la de los átomos de C y H.

C2 del átomo Ga1 (véase la Figura 4.2 (b)). Los átomos de Pd interactúan con el átomo de carbono no hidrogenado (C1) (ver las Figuras 4.6 (f) y (g)). En el último paso de hidrogenación la molécula de etileno formada interactúa mayormente con el átomo de Pd1, mientras que el átomo de Pd2 no se ve prácticamente afectado (ver Figuras 4.6 (k) y (l)). Puede verse que la curva PDOS para el átomo de Ga1 presenta dos pequeños picos por debajo de  $-10 eV$  y  $-15 eV$ , aunque no hay una interacción directa Ga1-C (ver insertos en Figura 4.6 (m)). Dicha interacción puede explicarse con los cambios en el fuerte enlace covalente Pd-Ga. El cambio en los estados electrónicos hacia energías más bajas es consistente con los cambios en la energía en el camino de reacción (véase la Figura 4.3).

### 4.3.3. Gráfico de densidad de carga

La Figura 4.7 muestra la distribución de la densidad de carga eléctrica en los átomos de PdGa(110) después de la adsorción de la molécula, donde los colores azul y rojo indican una variación de densidad de carga eléctrica negativa y posi-

## 4. ESTUDIO DFT DE LA REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN DE ACETILENO A ETILENO SOBRE PDGA(110)

tiva, respectivamente. La isosuperficie de la diferencia de densidad de carga ( $\Delta\rho$ ) se calcula utilizando la siguiente ecuación:

$$\Delta\rho = \rho_{(molécula/PdGa(110))} - \rho_{(PdGa(110))} - \rho_{(molécula)} \quad (4.3)$$

Donde el término  $\rho_{(molécula/PdGa(110))}$  es la densidad de carga del sistema  $molécula/PdGa(110)$ ,  $\rho_{(PdGa(110))}$  es la densidad de carga de la superficie relajada de PdGa(110) y  $\rho_{(molécula)}$  es la carga de la molécula en su configuración final para cada paso del proceso de hidrogenación. En el caso de  $C_2H_3$ , la interacción principal es con dos átomos de Pd y la especie  $C_2H_4$  interactúa principalmente con el átomo de Pd más externo (Pd1). Este comportamiento es consistente con los cambios geométricos mostrados para cada paso durante el proceso de hidrogenación. Puede observarse que en todos los pasos del proceso de hidrogenación, el átomo de Ga1 presenta una pequeña interacción con los productos formados.

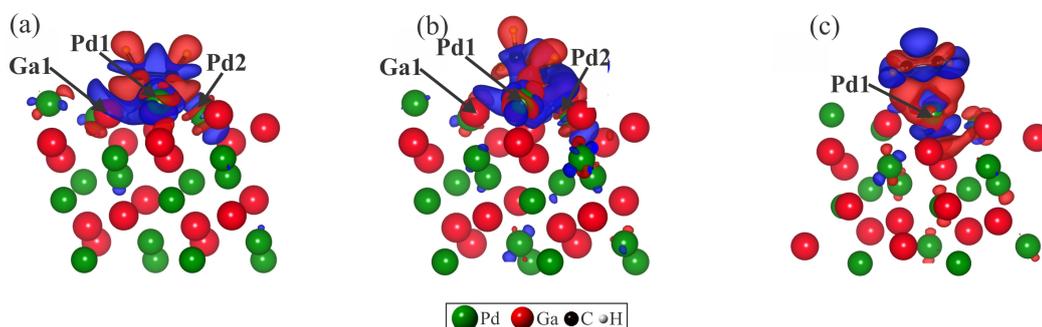


Figura 4.7: Distribución la diferencia de carga eléctrica alrededor de los átomos después de la adsorción de  $C_2H_x$ . El color azul (rojo) indica una densidad de carga eléctrica negativa (positiva).

### 4.3.4. Cambios en los enlaces químicos

En la Tabla 4.1 se resume el orden de enlace (BO) y el cambio en porcentaje de orden de enlace referido al sistema puro correspondiente ( $\Delta BO \%$ ), después de la adsorción de la molécula, en la superficie de PdGa(110). El análisis de BO nos permite seguir los cambios en los enlaces durante el proceso de hidrogenación. Después de la adsorción de  $C_2H_2$  todos los BO metálicos disminuyen, siendo

#### 4. ESTUDIO DFT DE LA REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN DE ACETILENO A ETILENO SOBRE PDGA(110)

Tabla 4.1: Orden de enlace (BO) y orden de enlace porcentual referido al sistema puro correspondiente ( $\Delta BO\%$ ) para la superficie de PdGa(110) después de la adsorción de  $C_2H_x$ . La etiqueta de los átomos se muestra en la Figura 4.2.

Enlaces	Sistemas									
	PdGa	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /PdGa	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> /PdGa	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /PdGa			
	BO	BO	BO	BO	BO	$\Delta BO\%$	BO	$\Delta BO\%$	BO	$\Delta BO\%$
Pd1-Pd2	0,172	–	–	–	0,147	–14,7	0,149	–13,4	0,213	+23,8
Pd1-Ga1	0,567	–	–	–	0,263	–53,6	0,333	–41,3	0,358	–36,9
Pd2-Ga2	0,521	–	–	–	0,429	–17,7	0,416	–20,1	0,502	–3,6
Ga1-Ga2	0,198	–	–	–	0,132	–33,4	0,140	–29,3	0,169	–14,6
Pd1-C1	–	–	–	–	0,364	–	0,424	–	0,378	–
Pd1-C2	–	–	–	–	0,353	–	0,037	–	0,335	–
Pd2-C1	–	–	–	–	0,730	–	0,739	–	0,005	–
Ga1-C2	–	–	–	–	0,712	–	0,108	–	0,000	–
C1-C2	–	2,934	2,431	2,157	1,925	–36,4	1,972	–18,9	1,848	–14,4
C1-H1	–	0,880	0,921	0,892	0,851	–3,3	0,861	–6,5	0,866	–2,7

el enlace Pd1-Ga1 el más afectado. Pd1, Pd2 y Ga1 interactúan enlazándose con los átomos de C. El BO del enlace C-C disminuye, mientras que el BO del enlace C-H no es casi afectado. En el caso de  $C_2H_3$  el comportamiento es similar. Considerando el producto  $C_2H_4$ , el BO del enlace Pd1-Pd2 aumenta mientras que los enlaces Pd-Ga y Ga-Ga muestran una disminución menor que en las otras etapas del proceso de hidrogenación. Los enlaces C-C y C-H también presentan una menor disminución del BO. Esto es consistente con la preparación de la superficie para liberar el producto hidrogenado.

Todos nuestros resultados concuerdan con la idea presentada por Krajčí y Hafner<sup>[73]</sup>. Ellos encontraron que cuando se aumenta el número de átomos de Ga en el entorno de los sitios de Pd activos, el catalizador presenta una mayor selectividad en diferentes terminaciones de la superficie Pd<sub>2</sub>Ga(010). Estos autores reportaron que el fuerte enlace de la molécula con el átomo de Ga, cuyas propiedades están fuertemente modificadas por el enlace covalente con el Pd, es responsable de la activación de acetileno a vinilo en el proceso de hidrogenación. Mientras que la selectividad proviene del débil enlace del etileno al Pd<sup>[73]</sup>. Estos mismos autores, además, reportaron resultados similares en varias superficies del intermetálico PdGa<sup>[72]</sup>.

## 4. ESTUDIO DFT DE LA REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN DE ACETILENO A ETILENO SOBRE PDGA(110)

---

### 4.4. Conclusiones

En el presente capítulo hemos estudiado la reacción de hidrogenación de  $C_2H_2$  a etileno ( $C_2H_4$ ) en la superficie PdGa(110). Hemos analizado los cambios en la estructura electrónica de las especies intermediarias durante la hidrogenación, mostrando la consistencia de la estabilización electrónica y las energías de los caminos de reacción. El análisis de BO muestra que los átomos de metal disminuyen su enlace para los casos  $C_2H_2$  y  $C_2H_3$  y que se recupera el BO después que el  $C_2H_4$  es formado. Los gráficos de DOS muestran que el átomo de Ga interactúa con los intermediarios en el proceso de hidrogenación. Además, las curvas PDOS revelan que la hidrogenación del enlace C-C cambia a lo largo del proceso. Este resultado demuestra que el concepto de sitios activos aislados, donde el átomo de Ga se considera un simple espaciador, no es cierto porque dichos sitios son arreglos de átomos de Ga y Pd y las propiedades electrónicas y químicas de los adsorbatos están fuertemente modificadas por el enlace covalente que se forma entre ellos.

# Capítulo 5

## Estudio teórico de la adsorción de hidrógeno sobre nanopartículas icosaédricas Au@Pd

### 5.1. Introducción

La consolidación de tecnologías de hidrógeno altamente eficientes se basa en la búsqueda y desarrollo de materiales capaces de proporcionar una alta densidad de almacenamiento de hidrógeno y buenas propiedades de sorción de H <sup>[195–197]</sup>. La comunidad científica ha estudiado los mecanismos de la electrocatálisis a escala atómica con el fin de obtener un mejor control de las reacciones químicas y así mejorar a los catalizadores <sup>[83]</sup>. En particular, el paladio ha sido ampliamente estudiado en el área de almacenamiento de H debido a su alta selectividad y sensibilidad, así como también su capacidad de operar a temperatura ambiente <sup>[101]</sup>.

Las nanopartículas (NPs) prometen ser uno de los mayores avances para los materiales de almacenamiento de hidrógeno debido a la importante evolución tecnológica de los últimos años <sup>[1,198]</sup>. El rango de tamaños de las NPs puede variar desde 1 a 100 *nm* y esto puede ser visto como el puente entre los átomos aislados y los materiales masivos. Las mediciones experimentales y los cálculos computacionales indican que las NPs mejoran la actividad catalítica respecto de las superficies planas extendidas <sup>[1,124,199–203]</sup>.

## 5. ESTUDIO TEÓRICO DE LA ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO SOBRE NANOPARTICULAS ICOSAÉDRICAS AU@PD

---

Particularmente, las nanopartículas de Au@Pd y Pd@Au han sido sintetizadas experimentalmente<sup>[100,124,204-207]</sup> usando diferentes métodos para su formación<sup>[208,209]</sup>. Por ejemplo, Serpell y colaboradores -a través del protocolo de coordinación de aniones- han reportado una ruta supramolecular para la síntesis de NPs núcleo@cáscara con tamaños menores a 5 nm<sup>[1]</sup>. Estos autores también encontraron que para las NPs Au@Pd, la influencia electrónica mutua y la relación estructural de estos metales tiene un importante efecto en las propiedades catalíticas de las NPs resultantes. Pritchard y colaboradores<sup>[210]</sup>, reportan que ajustando las concentraciones metálicas relativas y la co-reducción de los precursores metálicos, se pueden preparar nanopartículas de aleación Au-Pd aleatoria, bien dispersas y con composición ajustable. Estos autores encontraron que modificando la secuencia de adición durante la preparación coloidal, es posible obtener nanopartículas de Au<sub>cáscara</sub>-Pd<sub>núcleo</sub> y Pd<sub>cáscara</sub>-Au<sub>núcleo</sub>. Sumado a esto, existen datos experimentales que muestran una robusta estabilidad para ambas NP cuando se sintetizan a través de métodos químicos<sup>[211-215]</sup>. Su y colaboradores<sup>[216]</sup> han identificado nanopartículas de Pd<sub>cáscara</sub>-Au<sub>núcleo</sub> soportadas sobre TiO<sub>2</sub> que tienen una alta eficiencia para la evolución fotocatalítica de H<sub>2</sub> sobre glicerol crudo purificado de biorefinería.

En este capítulo estudiaremos, a través de cálculos DFT, la adsorción y disociación de la molécula de hidrógeno (H<sub>2</sub>) sobre la NP de Au@Pd y sobre la superficie Pd/Au(111). Nuestro propósito es comparar los resultados y tratar de dar una idea de las mejoras que los nanomateriales podrían introducir en el estudio de catalizadores.

### 5.2. Modelo de la nanopartícula y método computacional

#### 5.2.1. Modelo de la nanopartícula

Para modelar la NP Au@Pd (en nuestro caso, de 1 nm de tamaño) utilizamos una estructura icosaédrica regular compuesta por un núcleo de átomos de Au, núcleo, recubierto por una superficie de átomos de Pd, cáscara (ver Figura 5.1).

## 5. ESTUDIO TEÓRICO DE LA ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO SOBRE NANOPARTICULAS ICOSAÉDRICAS AU@PD

Esta estructura de 55 átomos (42 Pd y 13 Au) tiene 30 bordes y 12 vértices. Esta elección de tamaño está en buen acuerdo con los resultados presentados por Spitale y colaboradores<sup>[124]</sup>; quienes reportaron que las NPs con un núcleo de átomos de Au y una cáscara con un espesor de una monocapa de átomos de Pd, son termodinámicamente más estables para diámetros menores a  $2\text{ nm}$ .

Debido a las tensiones que sufren las partículas del núcleo, éstas pueden segregarse hacia las capas externas, formando cáscaras de composición mixta. Por esta razón se modelarán los sistemas intercambiando uno a uno los átomos de Au (comenzando por el central) con los átomos de Pd de los vértices de la cáscara. Los resultados muestran que la diferencia de energía de exceso de todo el proceso es aproximadamente de  $0,5\text{ eV}$ . Este resultado está en buen acuerdo con resultados previos reportados en la literatura para NPs bimetálicas<sup>[126,217]</sup>. La Figura 5.1 (a)

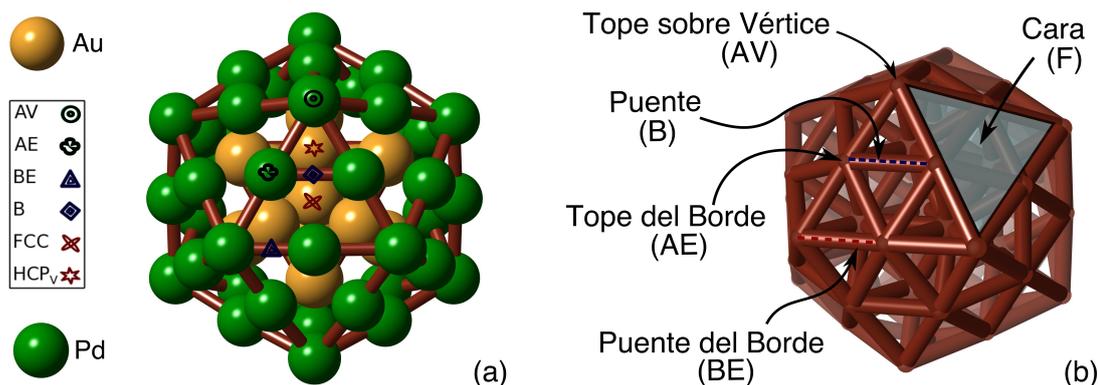


Figura 5.1: Representación esquemática de la estructura icosaédrica de la nanopartícula bimetálica Au@Pd y sus sitios de adsorción.

(5.1 (b)) muestra los diferentes sitios considerados y la nomenclatura utilizada, adoptada del inglés, en la NP de Au@Pd para la adsorción de  $\text{H}_2$ . Estos sitios de alta simetría son: Tope en un Pd del vértice (AV, en inglés “Atop Vertex”), Tope en un Pd del Borde (AE, en inglés “Atop Edge”), Puente entre dos Pd del Borde (BE, en inglés “Bridge Edge”), Puente entre dos Pd de la Cara (B, en inglés “Bridge”), Hueco formado por tres Pd en arreglo FCC (FCC) y Hueco formado por tres Pd del arreglo HCP (HCP<sub>V</sub>, donde el subíndice V significa que está cerca del Vértice “Atop Vertex”).

Con el fin de obtener la configuración de adsorción más estable para cada sitio, diferentes posiciones de la molécula de  $\text{H}_2$  fueron testeadas (ver Figura 5.2).

## 5. ESTUDIO TEÓRICO DE LA ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO SOBRE NANOPARTICULAS ICOSAÉDRICAS AU@PD

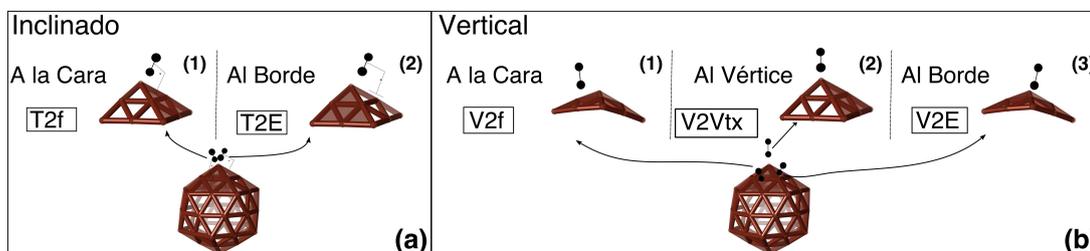


Figura 5.2: Representación esquemática de la inclinación molecular y posiciones verticales. El lado izquierdo, (a), muestra la inclinación del H<sub>2</sub> hacia una cara (T2f, en inglés “Tilted to face”) y un Borde (T2E, en inglés “Tilted to Edge”). El lado derecho, (b), representa a las configuraciones verticales del H<sub>2</sub> respecto a la Cara (V2f, en inglés “Vertical to face”), al Vértice (V2Vtx, en inglés “Vertical to Vertex”) y el Borde (V2E, en inglés “Vertical to Edge”), respectivamente.

Las diferentes orientaciones de la molécula de H<sub>2</sub> son mostradas en las Figuras 5.3, y 5.4.

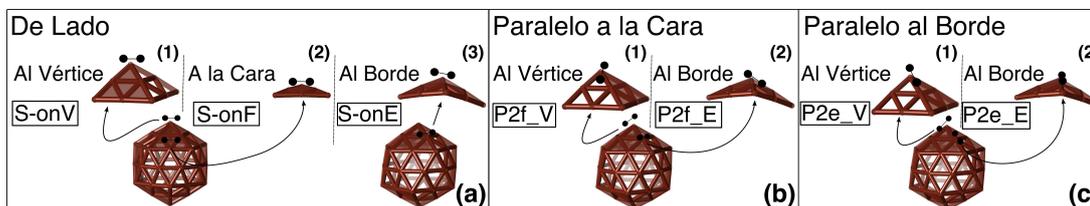


Figura 5.3: Representación esquemática de las posibles posiciones Laterales (S-on, en inglés “Side-on”) y Paralelas (P) de la molécula. El lado izquierdo, (a), representa a las orientaciones laterales respecto del Vértice (S-onV), de la Cara (S-onF) y del Borde (S-onE), respectivamente. El esquema del medio, (b), muestra a las posiciones paralelas a la cara desde el Vértice (P2f\_V) y desde el Borde (P2f\_E) respectivamente. El lado derecho, (c), representa a las posiciones paralelas al Borde desde el Vértice (P2e\_V) y desde el Borde (P2e\_E), respectivamente.

Para una mejor explicación de la nomenclatura, veamos un ejemplo. La abreviatura B S-onF\_B.D significa que el H<sub>2</sub> se coloca en el sitio Puente (Figura 5.1) tomando la orientación lateral respecto a la cara de la NP (Figura 5.3 (a).(2)) en la dirección diagonal con respecto al Puente Pd<sub>II</sub>-Pd<sub>III</sub> (Figura 5.4 (b).(3)). Un

## 5. ESTUDIO TEÓRICO DE LA ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO SOBRE NANOPARTICULAS ICOSAÉDRICAS AU@PD

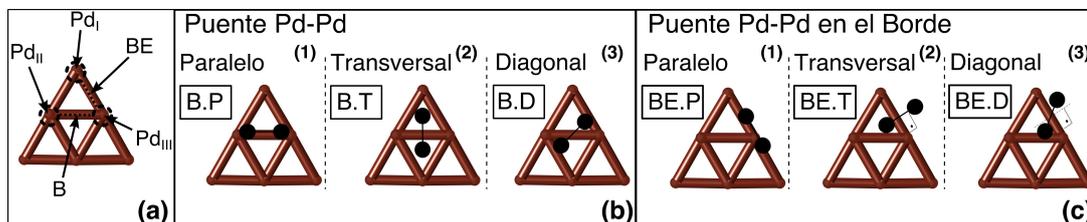


Figura 5.4: Representación esquemática de las orientaciones horizontales de  $H_2$  respecto de los sitios Puente y Puente sobre el Borde, donde los átomos de Pd son indicados (a). Los números 1, 2 y 3 de los esquemas ubicados al medio, (b), y a la derecha, (c), indican las orientaciones horizontales del tipo Paralela, Transversal y Diagonal, respectivamente.

razonamiento similar conduce a una comprensión de la nomenclatura utilizada en este capítulo.

Como se mencionó en la sección 5.1, también se modeló la superficie Pd/Au(111) debido a que las nanopartículas icosaédricas están formadas por facetas (111). Esto hace que la comparación entre las nanopartículas y la superficie sea directa. La Figura 5.5 muestra al sistema Pd/Au(111) estudiado, que tiene una estructura cristalográfica cúbica centrada en las caras (FCC, por sus siglas en inglés).

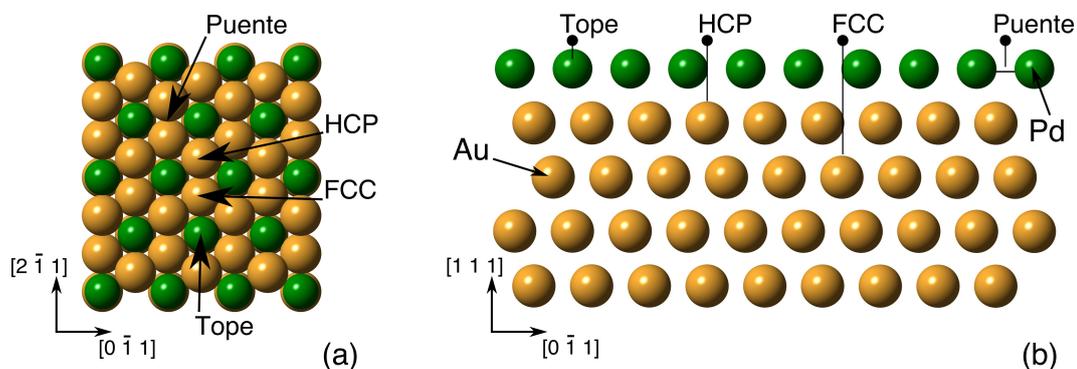


Figura 5.5: Vista esquemática de los sitios de adsorción en la superficie Pd/Au(111). A izquierda la vista frontal y a derecha la vista lateral. En aras de la claridad, sólo se muestran las 5 primeras capas.

El sistema está formado por una sola capa superficial de átomos de Pd y por 8 capas (111) de átomos de Au.

El número promedio de primeros vecinos a un Pd de la superficie que definen el sitio de adsorción se denomina número de coordinación ( $Z$ ). Los sitios de ad-

## 5. ESTUDIO TEÓRICO DE LA ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO SOBRE NANOPARTICULAS ICOSAÉDRICAS AU@PD

sorción más relevantes para los dos sistemas en función de  $Z$ , son mostrados en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1: Localización y número de coordinación ( $Z$ ) para los sitios de adsorción de  $H_2$  en los sistemas NP de  $1\text{ nm}$  núcleo@cáscara y cubrimiento/superficie(111) (N/A significa que no está disponible en ese sitio de adsorción).

Sitio	Localización	Número de coordinación ( $Z$ )	
		NP	Superficie
B	sitio Puente sobre la cara (111)	8	9
BE	sitio Puente del borde sobre la cara (111)	7	N/A
HCP <sub>v</sub>	sitio HCP fomado con 3 átomos de la cáscara sobre la cara (111) cercanos a un vértice	7,3	N/A
HCP	sitio HCP alrededor del centro de la cara (111)	N/A	9
FCC	sitio FCC alrededor del centro de la cara (111)	8	9
AE	sitio Tope del Borde sobre la cara (111)	8	N/A
AV	sitio Tope sobre el Vértice	6	N/A
A	sitio Tope sobre la faceta (111)	N/A	9

### 5.2.2. Método computacional

Los cálculos se realizaron en el marco de DFT espín polarizado, tal como se implementa en el Paquete de Simulación Ab-initio de Viena (VASP, por sus siglas en inglés)<sup>[218]</sup>. El pseudopotencial de proyección de onda aumentada (PAW, por sus siglas en inglés) se utiliza para dar cuenta de la interacción de electrón-núcleo, usando el funcional PW91 en la aproximación de gradiente generalizado (GGA, por sus siglas en inglés) para el término de correlación e intercambio. La zona de Brillouin es muestreada en el esquema de punto Gamma. Para la base de ondas planas se consideró una energía de corte de 700 eV. Todas las estructuras fueron optimizadas hasta que las fuerzas que actúan en cada átomo eran inferiores a  $10^{-4} \text{ eV}/\text{Å}$ . Todas las nanopartículas se colocaron en una caja cúbica de  $20 \text{ Å}$  de

## 5. ESTUDIO TEÓRICO DE LA ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO SOBRE NANOPARTICULAS ICOSAÉDRICAS AU@PD

---

longitud por cada lado. De esta manera, se eliminan las interacciones entre ésta y sus imágenes periódicas en cada dirección. Para el cálculo de cargas eléctricas sobre los átomos se utilizó el método de Bader, tal como fué implementado por Tang y colaboradores<sup>[177,219]</sup>.

La superficie Pd/Au(111) fue modelada usando un “slab” de 9 capas, con un vacío de 15 Å. Sólo las 4 primeras capas del sistema se dejan relajar durante el cálculo, manteniendo las 5 restantes fijas. La constante de red optimizada es 4,18 Å, que es el valor característico de la superficie Au(111)<sup>[220-222]</sup>.

La energía de adsorción ( $E_{ads}$ ) se calcula según la ecuación:

$$E_{ads} = E_{(host+H_2)} - E_{(host)} - E_{(H_2)}, \quad (5.1)$$

Donde “host” (huésped) puede referirse tanto a la NP Au@Pd como a Pd/Au(111).  $E_{(host+H_2)}$  y  $E_{(host)}$  son las energías totales del sistema huésped con y sin H<sub>2</sub> adsorbido, respectivamente. El último término,  $E_{(H_2)}$ , corresponde a la energía de la molécula de H<sub>2</sub> aislada.

Con ánimo de entender más sobre las interacciones hidrógeno/metal y metal/metal, se exploran propiedades electrónicas tales como densidad de estados (DOS) y densidad de estados proyectada por átomo (PDOS) para los sistemas más estables (menor energía de adsorción). También se realizó un estudio cualitativo de enlace entre diferentes átomos utilizando el concepto de población de solapamiento (OP, por sus siglas en inglés) en estructuras extendidas (OPDOS)<sup>[146,223]</sup>. El análisis de enlace químico se realizó a través del método DDEC6<sup>[149,160,161]</sup>.

### 5.3. Resultados y discusión

#### 5.3.1. Optimización geométrica

En las Tablas 5.2, 5.3 y 5.4 se muestran los valores de energía de adsorción calculados y las distancias entre átomos de H en el sistema NP Au@Pd para los sitios Hueco, Puente y Tope, respectivamente. Se observa que todas las  $E_{ads}$  obtenidas son negativas, es decir el proceso de adsorción de los H<sub>2</sub> es exotérmico. Puede verse también que cuando el H<sub>2</sub> es relajado desde la disposición vertical,

## 5. ESTUDIO TEÓRICO DE LA ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO SOBRE NANOPARTICULAS ICOSAÉDRICAS AU@PD

---

el estado final alcanzado es no disociativo para todos los casos considerados. Mientras que, para las disposiciones iniciales horizontales, las orientaciones de H<sub>2</sub> tienen un papel importante en el comportamiento disociativo o no disociativo del sistema.

Tabla 5.2: Sitios de adsorción, orientación de la molécula, distancia H-H y energías de adsorción de H<sub>2</sub> para los sitios Hueco.

Sitios	Orientaciones	$d_{\text{H-H}}$ (Å)	$E_{\text{ads}}$ (eV)
HCPv	S-onF_B.P	3,54	-1,454528 *
HCPv	S-onF_B.D	2,03	-1,331411
HCPv	S-onF_B.T	2,30	-1,299362
HCPv	V2f	0,93	-0,468973
FCC	S-onF_B.P	2,93	-1,389087 *
FCC	S-onF_B.T	2,03	-1,327982
FCC	V2f	0,93	-0,060588

\* Indica los sitios de adsorción más favorables energéticamente.

De la Tabla 5.2 puede verse que para el sitio HCPv, para el caso horizontal disociativo hay tres posibles configuraciones, S-onF\_B.P, S-onF\_B.D y S-onF\_B.T (ver las Figuras 5.6 (a), (b) y (c), respectivamente), mientras que para el caso vertical no disociativo sólo existe una configuración V2f (ver Figura 5.6 (d)). Siendo las posiciones finales de los átomos de H diferentes para cada disposición de H<sub>2</sub> inicial. Para la configuración inicial S-onF\_B.P, uno de los átomos de hidrógeno se sitúa en un sitio HCPv de la cara consecutiva a la derecha y el segundo H termina en un sitio HCPv de la cara consecutiva a la izquierda (como se muestra en la Figura 5.6 (e)). En el caso de la configuración inicial S-onF\_B.D, uno de los átomos H termina centrado en el mismo sitio HCPv inicial y el segundo átomo H se mueve hasta el sitio HCPv de la cara consecutiva (como se muestra en la Figura 5.6 (f)). Para la configuración inicial de S-onF\_B.T, uno de los átomos H permanece en el sitio HCPv inicial y el otro átomo H se mueve hasta un sitio FCC de la misma cara (como se muestra en la Figura 5.6 (g)). Finalmente, para el caso de la configuración inicial V2f, la molécula de hidrógeno se inclina hacia un vértice como se muestra en la Figura 5.6 (f). Las distancias finales H-H son 3,54 Å, 2,03 Å, 2,30 Å y 0,93 Å respectivamente para cada caso (véase la Tabla 5.2).

En el sitio FCC, para el caso horizontal disociativo hay dos configuraciones,

## 5. ESTUDIO TEÓRICO DE LA ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO SOBRE NANOPARTICULAS ICOSAÉDRICAS AU@PD

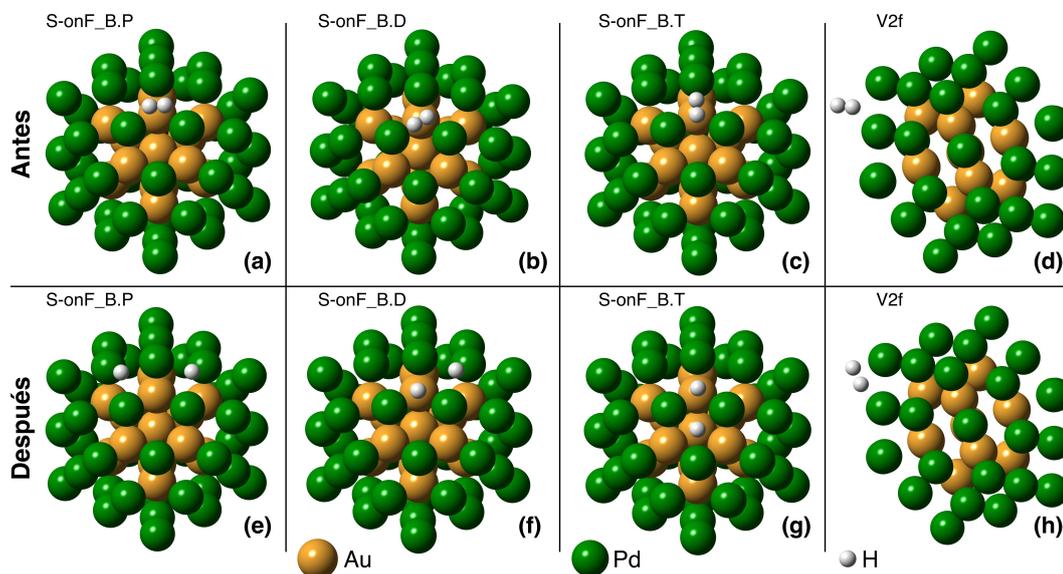


Figura 5.6: Vista esquemática de las diferentes configuraciones de adsorción de  $H_2$  en el sitio HCPv. Antes (a-d) y después (e-h).

S-onF\_B.P y S-onF\_B.T, mientras que para el caso vertical no disociativo sólo existe la configuración V2f. Las posiciones finales de los átomos de hidrógeno, provenientes de la configuración inicial S-onF\_B.P, son dos sitios HCPv consecutivos dentro de la misma cara. Para la configuración inicial S-onF\_B.T, las posiciones finales de los átomos de H son: una en el sitio FCC inicial y la otra en el sitio HCPv consecutivo dentro de la misma cara. En el caso de la configuración V2f, la molécula de hidrógeno se mantiene en la misma configuración. Las distancias H-H finales son  $2,93 \text{ \AA}$ ,  $2,03 \text{ \AA}$  y  $0,93 \text{ \AA}$  respectivamente para cada caso (véase la Tabla 5.2).

En el sitio Puente (B), hay solo una configuración horizontal no disociativa, la S-onF\_B.P, y dos configuraciones horizontales disociativas, S-onF\_B.D y S-onF\_B.T. La configuración V2f es no disociativa. Para la configuración S-onF\_B.P, la molécula de hidrógeno se mantiene en el mismo sitio mostrando una distancia H-H final de  $1,00 \text{ \AA}$  y se observa una tendencia de los átomos de hidrógeno a girar, uno hacia el sitio B y el otro hacia el sitio AE. En el caso V2f, la molécula de hidrógeno se mantiene en la misma configuración inicial y la distancia H-H final es de  $0,78 \text{ \AA}$ . Para los casos disociativos de  $H_2$ , las posiciones finales de los átomos de H son las mismas; un átomo de H se ubica en el sitio HCPv y

## 5. ESTUDIO TEÓRICO DE LA ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO SOBRE NANOPARTICULAS ICOSAÉDRICAS AU@PD

---

el otro en el sitio FCC, con una distancia H-H de 2,03 Å (véase la Tabla 5.3).

Tabla 5.3: Sitios de adsorción, orientación de la molécula, distancia H-H y energías de adsorción de H<sub>2</sub> para los sitios Puente.

Sitios	Orientaciones	$d_{\text{H-H}}$ (Å)	$E_{\text{ads}}$ (eV)
BE	S-onE_BE.P	0,95	-0,621940
BE	S-onE_BE.T	2,31	-1,299384
BE	S-onE_BE.D	0,96	-0,613428
BE	V2E	0,95	-0,623382
BE	P2fE_BE.P	0,96	-0,620592
BE	P2fE_BE.T	2,30	-1,299980
BE	P2fE_BE.D	3,28	-1,437029 *
BE	V2f_E	0,95	-0,605759
B	S-onF_B.P	1,00	-0,562861
B	S-onF_B.D	2,03	-1,330384 *
B	S-onF_B.T	2,03	-1,327016
B	V2f	0,78	-0,094982

\* Indica los sitios de adsorción más favorables enérgicamente.

Para el sitio Puente del Borde, BE, (ver Figura 5.1) hay seis configuraciones horizontales: S-onE\_BE.P, S-onE\_BE.T, S-onE\_BE.D, P2fE\_BE.P, P2fE\_BE.D y P2fE\_BE.T, y hay dos configuraciones verticales, V2E y V2f\_E. Aquí se observa la misma tendencia que para el sitio B. Las orientaciones transversales son disociativas y las posiciones finales se encuentran en dos sitios HCPv consecutivos. Las orientaciones paralelas son no disociativas y el H<sub>2</sub> permanece en el mismo sitio pero existe una tendencia de los átomos de hidrógeno a girar uno hacia el sitio BE y el otro hacia el sitio AE. Para el caso S-onE\_BE.D, el H<sub>2</sub> permanece en la misma configuración y no está disociado. Por último, para el caso P2fE\_BE.D, el H<sub>2</sub> es disociado y las posiciones finales de los átomos H son uno en un sitio FCC y otro en el sitio HCPv de dos caras consecutivas (véase la Tabla 5.3).

En ambos sitios Tope, AE y AV, todas las configuraciones de H<sub>2</sub> son no disociativas. Luego de la relajación, los H<sub>2</sub> permanecen en las mismas posiciones iniciales y experimentan una pequeña elongación en las distancias H-H, como se muestra en la Tabla 5.4.

## 5. ESTUDIO TEÓRICO DE LA ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO SOBRE NANOPARTICULAS ICOSAÉDRICAS AU@PD

---

Tabla 5.4: Sitios de adsorción, orientación de la molécula, distancia H-H y energías de adsorción de H<sub>2</sub> para los sitios Tope.

Sitios	Orientaciones	$d_{\text{H-H}}$ (Å)	$E_{\text{ads}}$ (eV)
AE	S-onE_BP.P	0,88	-0,604992 *
AE	S-onE_BP.D	0,87	-0,579590
AE	S-onE_BP.T	0,86	-0,563902
AE	V2E	0,77	-0,170809
AE	S-onF_BP.P	0,88	-0,563829
AE	S-onF_BP.T	0,87	-0,528876
AE	S-onF_BP.D	0,88	-0,553023
AE	V2f	0,87	-0,542600
AV	S-onV_BP.P	0,84	-0,477765
AV	S-onV_BP.D	0,84	-0,475882
AV	P2fV_BP.P	0,85	-0,466813
AV	P2fV_BP.T	0,86	-0,483670 *
AV	V2Vtx	0,77	-0,156190
AV	T2f	0,85	-0,484131 *

\* Indica los sitios de adsorción más favorables energicamente.

A modo de resumen y para una mejor comparación con la superficie Pd/Au(111), la Tabla 5.5 sólo presenta las energías de adsorción y distancias H-H para los sitios y configuraciones más estables de la NP y de la superficie. Puede verse que

Tabla 5.5: Sitios y ubicaciones para la adsorción de H<sub>2</sub> en NP de Au@Pd y Pd/Au(111). Las columnas  $E_{\text{ads}}$  corresponden a la energía de adsorción de H<sub>2</sub> para ambos sistemas huésped (“host”). Las columnas  $d_{\text{H-H}}$  y  $d_{\text{H-host}}$  muestran la distancia entre los hidrógenos y la distancia entre H y el sistema huésped, después de la relajación, respectivamente.

Sitios	NP Au@Pd + H <sub>2</sub>			Pd/Au(111) + H <sub>2</sub>		
	$E_{\text{ads}}$ (eV)	$d_{\text{H-H}}$ (Å)	$d_{\text{H-host}}$ (Å)	$E_{\text{ads}}$ (eV)	$d_{\text{H-H}}$ (Å)	$d_{\text{H-host}}$ (Å)
B	-1,330	2,03	0,70	-1,201	2,00	0,36
BE	-1,437	3,28	0,76	-	-	-
HCP	-1,454*	3,54*	0,80	-0,039	0,77	1,05
FCC	-1,389	2,93	0,76	-1,194	2,01	0,38
A	-	-	-	-0,347	0,85	1,02
AE	-0,605	0,88	1,66	-	-	-
AV	-0,484	0,85	1,70	-	-	-

\* Corresponde al sitio HCPv de la nanopartícula (ver Figura 5.1).

## 5. ESTUDIO TEÓRICO DE LA ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO SOBRE NANOPARTICULAS ICOSAÉDRICAS AU@PD

de todos los sitios y configuraciones más estables solo dos son no disociativos para la NP, AE y AV, donde la distancia H-H final está elongada (con respecto a la molécula en vacío) en 13 % y 14 %, respectivamente. Los sitios restantes son disociativos con energías de adsorción similares y distancias H-H que varían de 2,03 Å a 3,54 Å.

Finalmente, los sitios más favorables para la adsorción de H<sub>2</sub> en la NP son el sitio BE y el sitio HCPv con el H<sub>2</sub> en las orientaciones P2fE\_BE.D y S-onF\_B.P, y con energías de adsorción similares ( $-1,44\text{ eV}$  y  $-1,45\text{ eV}$ , respectivamente). Para el sitio BE, la molécula H<sub>2</sub> se adsorbe en la orientación diagonal al enlace Pd-Pd, mientras que para HCPv se adsorbe a lo largo del enlace Pd-Pd.

La Figura 5.7 muestra las posiciones de H sobre el sistema NP Au@Pd antes y después de la relajación para el sitio más favorable (HCP<sub>v</sub>). Los átomos de Pd

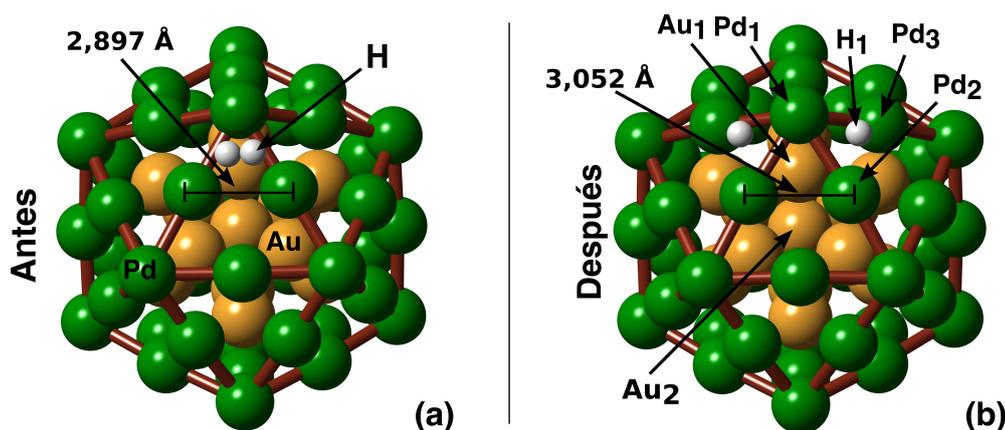


Figura 5.7: Vista esquemática de la adsorción de H<sub>2</sub> en el sitio HCP<sub>v</sub> para la configuración S-onF\_B.P en la NP Au@Pd. Antes (a) y después (b).

más cercanos a H<sub>2</sub> se mueven hacia afuera. La distancia de enlace Pd-Pd aumenta de 2,897 Å a 3,052 Å.

Para la superficie Pd/Au(111) se puede ver que los sitios B y FCC son disociativos para el H<sub>2</sub> en la orientación inicial horizontal, con  $E_{\text{ads}}$  de  $-1,20\text{ eV}$  y  $-1,19\text{ eV}$ , respectivamente (ver Tabla 5.5). Además, después de la adsorción, cada uno de los átomos de hidrógeno se ubica en los sitios Hueco más cercanos, con distancias H-H similares. La Figura 5.8 muestra los estados inicial (Figura 5.8 (a)) y final (Figura 5.8 (b)) del sistema Pd/Au(111) en el caso FCC.

## 5. ESTUDIO TEÓRICO DE LA ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO SOBRE NANOPARTICULAS ICOSAÉDRICAS AU@PD

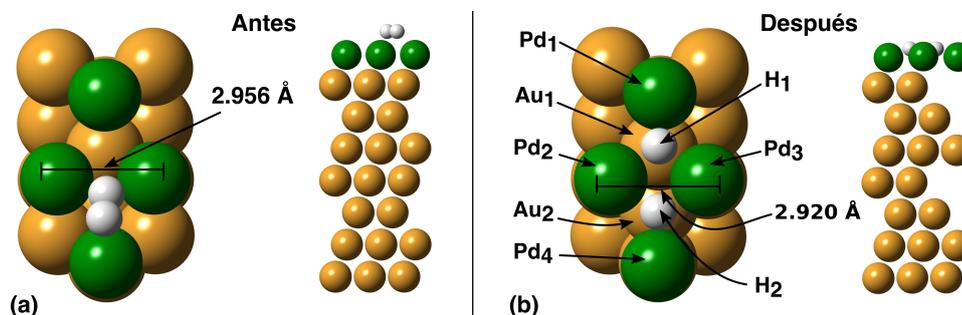


Figura 5.8: Vista esquemática de la adsorción de  $H_2$  en el sitio FCC para la configuración horizontal en la superficie Pd/Au(111). Antes (a) y después (b).

La Figura 5.9 muestra la energía de adsorción de  $H_2$  para distintos sitios en función del número de coordinación ( $Z$ ) de los sistemas huésped (NP y Superficie). La Figura se divide en dos bloques identificados uno con un cuadrado rojo que

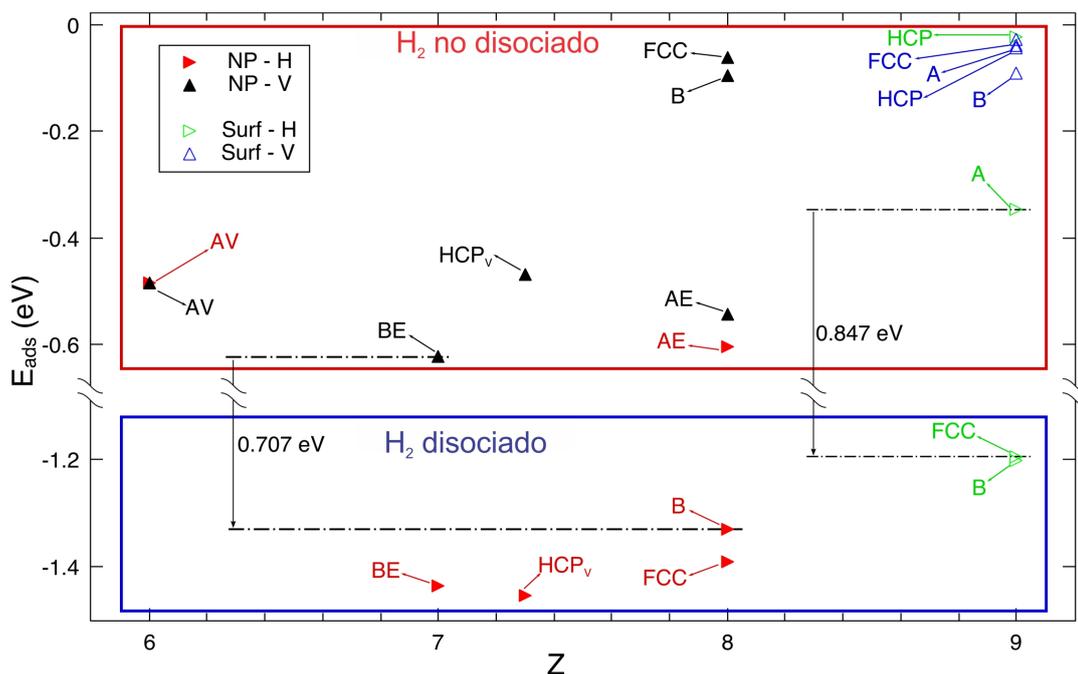


Figura 5.9: Energía de adsorción ( $E_{ads}$ ) vs número de coordinación ( $Z$ ) para todos los sitios de adsorción considerados. Todos los valores  $Z = 9$  corresponden a sitios de la superficie (triángulos vacíos) y el resto de los valores de  $Z$  a sitios de la NP (triángulos rellenos). H indica disposición inicial horizontal para la molécula  $H_2$  y V vertical.

## 5. ESTUDIO TEÓRICO DE LA ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO SOBRE NANOPARTICULAS ICOSAÉDRICAS AU@PD

---

corresponde a sitios donde el H<sub>2</sub> no está disociado y el otro con un cuadrado azul que incluye todos los sitios disociativos.

Se puede ver para la nanopartícula que, para valores de  $Z$  más pequeños el valor de  $E_{ads}$  disminuye cuando H<sub>2</sub> se disocia (cuadrado azul). Hay una diferencia de energía entre sitios disociativos y no disociativos para H<sub>2</sub> de  $0,72 eV$  y  $0,85 eV$  para la NP Au@Pd y la superficie Pd/Au(111) respectivamente. Resultados similares fueron reportados por Han y colaboradores<sup>[84]</sup>. Además, se puede observar que, en la mayoría de los casos, el valor de energía de adsorción de H<sub>2</sub> es menor para la nanopartícula que para la superficie. Esto indica que la nanopartícula mejora la fuerza de adsorción de hidrógeno y también aumenta la disociación espontánea.

Adicionalmente, estudiamos la penetración del hidrógeno (atómico) en la sub-superficie de la NP. Este proceso comienza con el hidrógeno disociado sobre la nanopartícula, en el sitio HCPv, y se dirige hacia los sitios tetraédricos (los más estables) en el interior de la misma. El primer sitio tetraédrico se localiza en la interfase Pd-Au y el incremento de energía final es de  $+0,2 eV$ . Cuando H está situado entre la capa de Au y el átomo de Au central, la energía aumenta alrededor de  $+2 eV$ , resultando entonces un proceso desfavorable.

### 5.3.1.1. Estructuras de cáscara mixta

Como ya mencionamos en la sección 5.2, se estudió la estabilidad del sistema núcleo@cáscara formado por partículas de Au y Pd mezcladas. Para esto, los átomos de Au del núcleo fueron intercambiados, uno a uno, con los átomos de Pd de la cáscara comenzando primero por el Au central e intercambiando por los Pd de los vértices más cercanos. En todos los casos se mantiene fijo el número de átomos de cada metal. El proceso continuó hasta que todos los vértice de la cáscara estuvieron ocupados por átomos de Au (ver Figura 5.10). La estabilidad de estas estructuras fue analizada calculando la energía de exceso, de acuerdo con la ecuación:

$$E_{exceso} = \frac{E_{(mixta-NP)} - (n_{Au} E_{"bulk"}(Au) + n_{Pd} E_{"bulk"}(Pd))}{N^{\frac{2}{3}}} \quad (5.2)$$

## 5. ESTUDIO TEÓRICO DE LA ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO SOBRE NANOPARTICULAS ICOSAÉDRICAS AU@PD

---

donde  $E_{(mixta-NP)}$  es la energía total para cada estructura mixta estudiada,  $E_{\text{“bulk”}(Au)}$  es la energía del “bulk” de Au,  $E_{\text{“bulk”}(Pd)}$  es la energía del “bulk” de Pd y  $N$  es el número total de átomos de la NP. La energía disminuye de  $-2,22 eV$  a  $-2,73 eV$ . Sin embargo, el efecto sobre la adsorción y disociación de hidrógeno de la cáscara mixta es perjudicial.

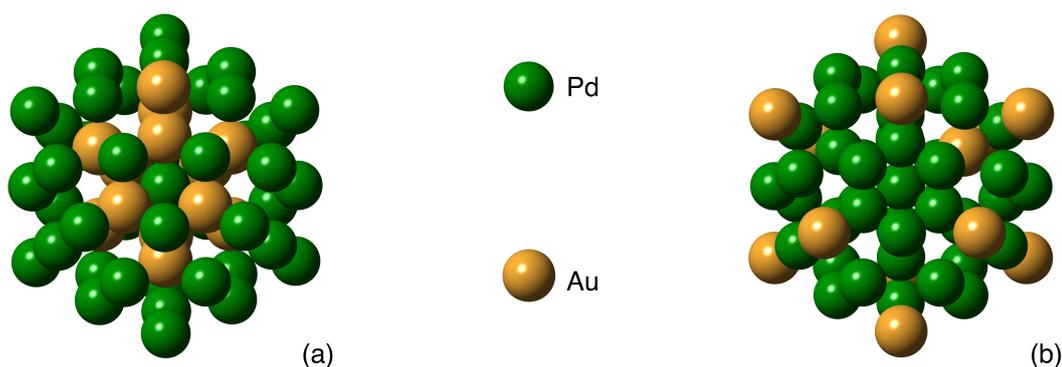


Figura 5.10: Vista esquemática de la primera y de la última NP de estructura núcleo@cáscara mixta de átomos de Au y Pd. Primer caso, un átomo de Au en el vértice proveniente del centro de la nanopartícula (a). Último caso, todos los vértices son ocupados por átomos de Au provenientes del núcleo.

Para estudiar ésto, consideramos el caso en que un átomo de Au está situado en un vértice de la cáscara y la molécula de  $H_2$  está en el sitio HCPv más cercano a éste átomo de Au (que es el sitio más favorable para la adsorción en la NP Au@Pd). La disociación en este sistema resulta ser no favorable y la energía de adsorción es  $-0,53 eV$  (con una distancia H-H de  $0,98 \text{ \AA}$ ). Esta  $E_{ads}$  es aproximadamente tres veces menor que el valor en el caso de la cáscara de Pd pura (ver Figura 5.11). Incluso en el caso de que  $H_2$  se encuentre en sitios HCPv alejados de la posición del átomo de Au del vértice de la cáscara, la diferencia de energía entre los estados moleculares y disociados disminuye de  $-1,45 eV$  a  $-1,22 eV$  lo que afecta su capacidad disociativa. Por lo tanto, en el caso de estructuras de cáscara mixtas, la extracción de Au hacia el vértice de la superficie de la NP hace desfavorable el proceso de disociación de  $H_2$ , reduciendo la capacidad de los átomos de Pd para la adsorción y disociación de H.

## 5. ESTUDIO TEÓRICO DE LA ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO SOBRE NANOPARTICULAS ICOSAÉDRICAS AU@PD

---

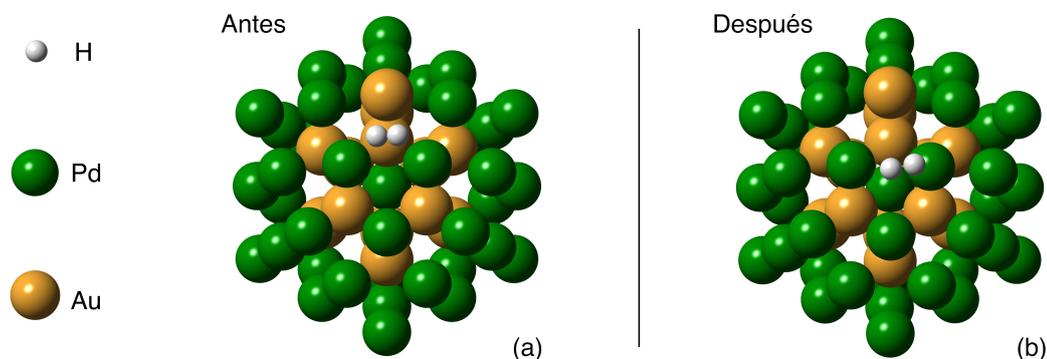


Figura 5.11: Vista esquemática de la adsorción de H<sub>2</sub> en el sitio HCPv en la NP Au@Pd con el átomo de Au del centro conmutado con un Pd del Vértice de la cáscara. Antes (a) y después (b).

### 5.3.2. Estructura electrónica

#### 5.3.2.1. Densidad de estados

Todos los cálculos fueron realizados con polarización de espín (necesario para la relajación de la molécula de hidrógeno) pero se encontró que todos los sistemas considerados tienen un momento magnético total nulo, puesto que las curvas de DOS son todas simétricas. Por esta razón solo la contribución de espín “up” es mostrada.

Las curvas de DOS totales obtenidas para la NP y la superficie se muestran en la Figura 5.12. Las curvas DOS proyectadas (PDOS) de los átomos metálicos solo muestran la banda d. El comportamiento electrónico de la capa de Pd sobre Au depende fuertemente de la geometría del sistema. Se puede ver que los estados electrónicos para la NP presentan una mayor localización respecto de la superficie (ver Figura 5.12). La banda d del Pd tiene un pico agudo a  $-0,5 eV$ , que es particularmente alto. Puede verse en dicha Figura 5.12 que para la NP la mayor contribución proviene de la banda d de los átomos de Pd, mientras que para la superficie proviene de la banda d de los átomos de Au.

La interacción entre H<sub>2</sub> y la NP de Au@Pd o Pd/Au(111) está fuertemente relacionada con las propiedades de los estados d del sistema metálico. La adsorción de hidrógeno en la superficie conduce a un ligero desplazamiento en los estados d de los átomos de Pd a energías más bajas, mientras que los estados electrónicos

## 5. ESTUDIO TEÓRICO DE LA ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO SOBRE NANOPARTICULAS ICOSAÉDRICAS AU@PD

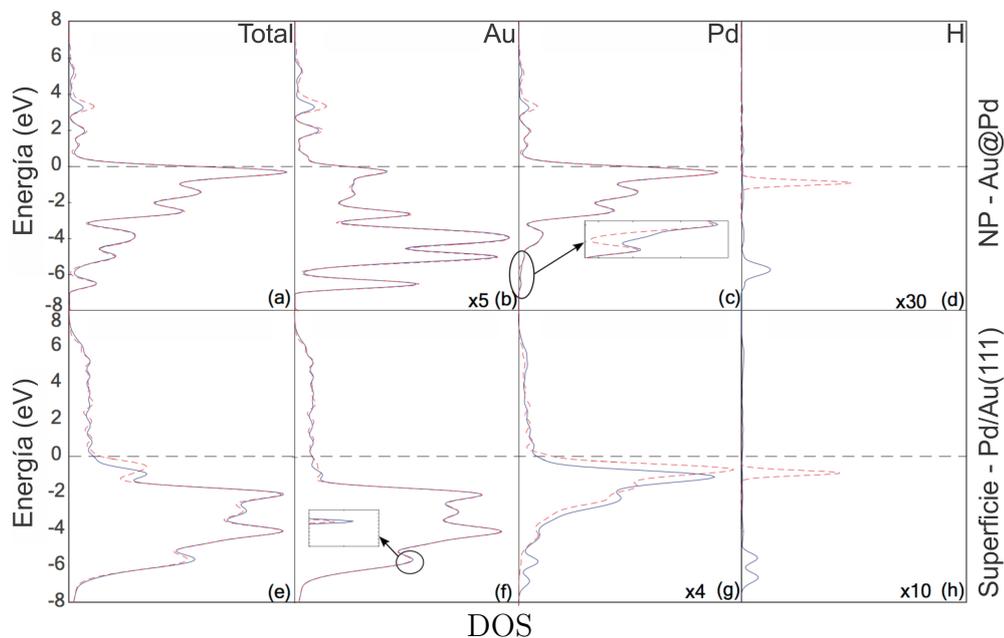


Figura 5.12: Curvas DOS para el sitio de adsorción de  $H_2$  más estable en la NP de Au@Pd. TDOS (a), PDOS de la bandas d de Au (b), d de Pd (c) y s de H (d). Curvas DOS para el sitio más estable de adsorción de  $H_2$  en la superficie Pd/Au(111). TDOS (e), banda d de Au (f), banda d de Pd (g) y banda s de H (h) PDOS. La línea roja discontinua y la línea azul continua corresponden a las curvas antes y después de la adsorción respectivamente. Para una mejor vista algunas curvas PDOS son magnificadas.

de los átomos de Au no son casi afectados. Además, la hibridización ocurre entre el estado s de los átomos de H y el estado d de los átomos de Pd (véase la Figura 5.12). La NP también presenta un pequeño corrimiento en la banda d de Pd, sin embargo el efecto es bastante difícil de ver en las curvas de DOS totales (compare la Figura 5.12 (c) con 5.12 (g)).

Para ver mejor este efecto, se trazan las curvas PDOS sobre el átomo de H y sus vecinos metálicos más cercanos; las mismas se muestran en la Figura 5.13, en donde queda claro que la hibridización es entre átomos de Pd y H. También puede verse que la interacción es más importante en el caso de la NP, lo cual es consistente con los valores de energía de adsorción más bajos aquí reportados.

## 5. ESTUDIO TEÓRICO DE LA ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO SOBRE NANOPARTICULAS ICOSAÉDRICAS AU@PD

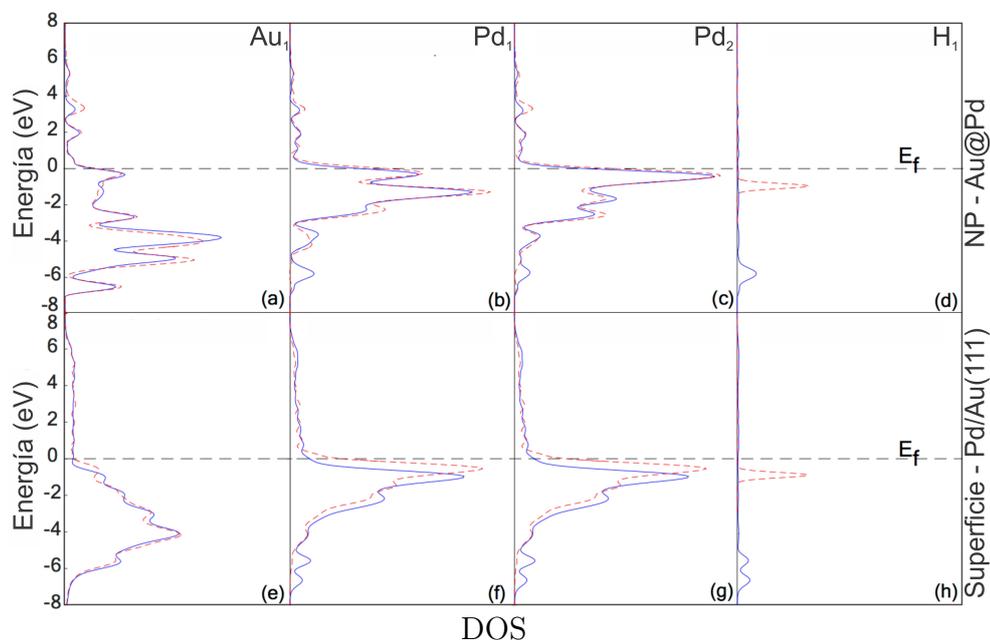


Figura 5.13: Curvas PDOS para los átomos  $Au_1$  (a),  $Pd_1$  (b),  $Pd_2$  (c) y  $H_1$  (d) para caso del sitio de adsorción de  $H_2$  más estable en la NP de Au@Pd. Curvas PDOS para los átomo  $Au_1$  (e),  $Pd_1$  (f),  $Pd_2$  (g) y  $H_1$  (h) para el caso del sitio de adsorción de  $H_2$  más estable sobre la superficie Au/Pd(111). La línea roja discontinua y la línea azul continúa corresponden a las curvas antes y después de la adsorción de  $H_2$ , respectivamente.

### 5.3.2.2. Carga eléctrica

Analizando el número de portadores de electrones ( $e^-$ ) antes y después de la adsorción de  $H_2$ , encontramos que cada átomo de H gana  $0,16 e^-$ . Los átomos de Pd más cercanos a los átomos de H tienen una pérdida de alrededor de  $0,07 e^-$ , a excepción del átomo de Pd situado en el vértice ( $Pd_1$  en la Figura 5.7) que pierde alrededor de  $0,11 e^-$ . Para el Au más cercano a los átomos de H, la pérdida es de aproximadamente  $0,02 e^-$ .

La Figura 5.14 muestra la distribución de carga neta de capa a capa, y la distribución de carga sobre los átomos individuales a través de la sección para la NP de Au@Pd antes y después de la adsorción de  $H_2$ . Las cargas se han normalizado por la cantidad total de carga transferida del Pd al Au, que es independiente de las partículas. En esta Figura se observa claramente que la

## 5. ESTUDIO TEÓRICO DE LA ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO SOBRE NANOPARTICULAS ICOSAÉDRICAS AU@PD

carga no está distribuida igualmente sobre los átomos dentro de la misma capa y que también es diferente entre capas.

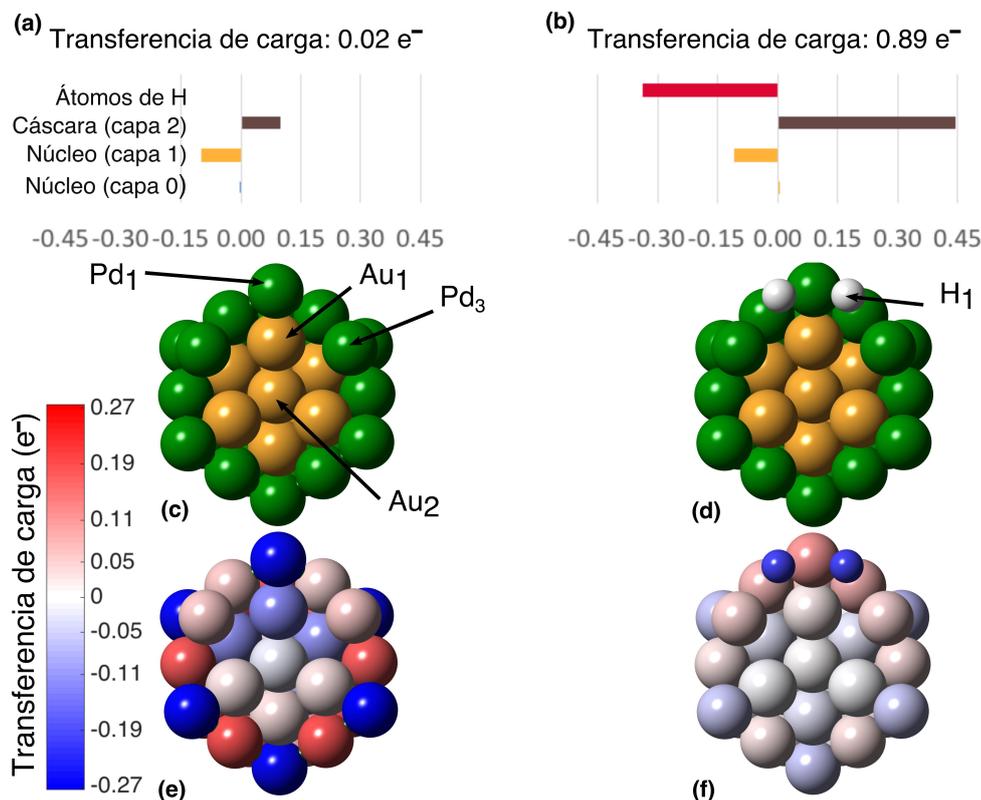


Figura 5.14: Efecto de la adsorción de H<sub>2</sub> en la distribución de carga para el sistema NP Au@Pd. Distribuciones de carga neta para cada capa de NP y cada átomo de H (a) y (b). Secciones transversales de la nanopartícula donde se identifican algunos átomos (c) y (d). Distribución de carga sobre átomos individuales correspondientes a las figuras superiores (e) y (f).

Puede verse en la Figura 5.14 (a) que antes de la adsorción de H<sub>2</sub> casi toda la transferencia de carga ocurre en la interfase núcleo-cáscara de la nanopartícula (capa 1 y capa 2). Este resultado está en buen acuerdo con lo reportado por Holmberg y colaboradores<sup>[224]</sup>. La transferencia de carga se distribuye dentro de las fases metálicas, donde la carga total se retiene directamente en la interfaz de contacto. La transferencia de carga entre el núcleo y la cáscara casi no se ve afectada después de la adsorción de H<sub>2</sub>. De hecho, la capa de Pd tiene un aumento de la carga neta positiva, porque la transferencia de carga ocurre desde los átomos

## 5. ESTUDIO TEÓRICO DE LA ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO SOBRE NANOPARTICULAS ICOSAÉDRICAS AU@PD

---

de Pd hacia los átomos de H, mientras que la carga neta para el núcleo de Au es casi la misma. Este comportamiento se atribuye a las propiedades capacitivas de su núcleo<sup>[225]</sup>. Antes de la adsorción de H<sub>2</sub> la carga negativa se acumula en los átomos de Pd ubicados en los vértices. Después de la adsorción la carga se redistribuye y los vértices de Pd disminuyen su carga, con la excepción del átomo de Pd directamente unido al enlace H-H; en este caso, el Pd se carga positivamente a medida que transfiere densidad de electrones al enlace mencionado, volviéndose los átomos de H más negativos. Este flujo de densidad de electrones hacia el H-H se localiza en los orbitales antienlazantes  $\pi^*$  y facilita la disociación de la molécula. Esto es consistente con una distancia H-H de adsorción de aproximadamente 3,0 Å. Por otro lado, los átomos de Au no presentan cambios en sus estados de carga, es decir que la adsorción de H no afecta al estado de carga del núcleo de la NP.

### 5.3.2.3. Análisis de enlaces

En la Tabla 5.6 se resumen: el orden de enlace (BO, por sus siglas en inglés), la variación porcentual del orden de enlace referida al sistema puro ( $\Delta BO\%$ ), la población de solapamiento (OP), el porcentaje de cambio de población de solapamiento referido al sistema puro ( $\Delta OP\%$ ) y las distancias antes y después de la adsorción de H<sub>2</sub> en los sistemas NP de Au@Pd y Pd/Au(111). Un BO y OP nulos para el enlace H-H en la NP, indican claramente estados disociativos. Los OP y BO de la interacción metal-metal disminuyen cuando el H<sub>2</sub> es adsorbido. La disminución más importante se encuentra en el enlace H-H, mientras que un enlace Pd-H se desarrolla a expensas del enlace metal-metal con una longitud de enlace de aproximadamente 1,8 Å.

Antes de la adsorción de H<sub>2</sub> sobre la NP, el BO total de cada átomo de Au para las capas 0 y 1 (como se indica en la Figura 5.14) son 4,16 y 3,89 respectivamente. Mientras que el BO de los átomos de Pd en la cáscara es 1,92 para cada átomo Pd situado en el vértice y 2,31 para el resto. Después de la adsorción de H<sub>2</sub>, no hay cambios perceptibles en el BO total para los átomos de Au. Para el átomo de Pd situado en el vértice de NP que se encuentra entre los dos átomos de hidrógeno adsorbidos (Pd1 de la Figura 5.14), el BO total aumenta alrededor del 29% (de

## 5. ESTUDIO TEÓRICO DE LA ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO SOBRE NANOPARTICULAS ICOSAÉDRICAS AU@PD

Tabla 5.6: Orden de enlace (BO),  $\Delta BO\%$  (cambio porcentual en BO calculado respecto al sistema puro), población de solapamiento (OP),  $\Delta OP\%$  (cambio porcentual en OP calculado respecto del sistema puro) y distancia antes y después de la adsorción de  $H_2^\dagger$ . Los nombres de los átomos aquí mostrados son los definidos en las Figuras 5.7 y 5.8.

	BO			OP			d (Å)	
	antes	después	$\Delta BO\%$	antes	después	$\Delta OP\%$	antes	después
NP								
$H_1 \leftrightarrow H_2$	1,000	0,000	-100	0,551	0,000	-100	(0,750)	3,544
$H_1 \leftrightarrow Pd_1$	-	0,384	-	-	0,310	-	-	1,864
$H_1 \leftrightarrow Pd_2$	-	0,400	-	-	0,317	-	-	1,868
$H_1 \leftrightarrow Pd_3$	-	0,471	-	-	0,361	-	-	1,791
$H_1 \leftrightarrow Au_1$	-	0,019	-	-	0,019	-	-	3,007
$Au_1 \leftrightarrow Pd_1$	0,421	0,398	-5	0,350	0,332	-5	2,661	2,668
$Au_1 \leftrightarrow Pd_2$	0,339	0,307	-9	0,296	0,274	-7	2,760	2,792
$Au_1 \leftrightarrow Pd_3$	0,339	0,295	-13	0,296	2,265	-10	2,759	2,887
$Pd_1 \leftrightarrow Pd_2$	0,298	0,219	-26	0,265	0,208	-21	2,843	2,857
$Pd_1 \leftrightarrow Pd_3$	0,298	0,201	-32	0,264	0,195	-26	2,843	2,882
$Pd_2 \leftrightarrow Pd_3$	0,251	0,203	-19	0,232	0,197	-15	2,897	2,867
Superficie								
$H_1 \leftrightarrow H_2$	1,000	0,031	-97	0,551	0,020	-96	(0,750)	2,008
$H_1 \leftrightarrow Pd_1$	-	0,497	-	-	0,380	-	-	1,741
$H_1 \leftrightarrow Pd_2$	-	0,345	-	-	0,284	-	-	1,871
$H_1 \leftrightarrow Pd_3$	-	0,346	-	-	0,284	-	-	1,870
$H_1 \leftrightarrow Au_1$	-	0,025	-	-	0,025	-	-	2,925
$Au_1 \leftrightarrow Pd_1$	0,302	0,266	-12	0,269	0,243	-10	2,830	2,863
$Au_1 \leftrightarrow Pd_2$	0,302	0,245	-19	0,269	0,228	-15	2,830	2,887
$Au_1 \leftrightarrow Pd_3$	0,302	0,246	-18	0,269	0,228	-15	2,830	2,886
$Pd_1 \leftrightarrow Pd_2$	0,227	0,149	-34	0,212	0,145	-32	2,965	3,004
$Pd_1 \leftrightarrow Pd_3$	0,227	0,150	-34	0,212	0,146	-31	2,965	3,001
$Pd_2 \leftrightarrow Pd_3$	0,227	0,153	-32	0,212	0,150	-29	2,965	2,920

<sup>†</sup> En los casos disociativos el BO de H-H es casi cero. Para  $H_2$ , todos los valores se calculan en la misma caja que se usó para la NP o la superficie.

1,92 a 2,48), mientras que para el resto de los átomos de Pd el valor de BO es casi el mismo. Además, el BO total de cada átomo de H aumenta aproximadamente un 29% con respecto al átomo de H de la molécula de  $H_2$  aislada. Esto es consistente con una carga negativa desarrollada en ambos átomos de H ( $-0,16e^-$ ) después de la adsorción.

Si se consideran los enlaces con los átomos primeros vecinos a los átomos de H adsorbidos, vemos que en la NP cada átomo de H se enlaza a los tres átomos de Pd más cercanos ( $Pd_i$ ,  $i = 1, 2$  ó  $3$ ), a distancias de  $1,8 \text{ \AA}$  aproximadamente, con un BO de 1,25. En la superficie, el enlace H-H es elongado ( $2,0 \text{ \AA}$ ) mientras que en la NP la distancia H-H es de aproximadamente de  $3,0 \text{ \AA}$ , indicando un estado

## 5. ESTUDIO TEÓRICO DE LA ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO SOBRE NANOPARTICULAS ICOSAÉDRICAS AU@PD

---

netamente disociativo. El BO de los enlaces Pd<sub>i</sub>-H (*i* = 1, 2 ó 3) es de 1,19, que es menor cuando se lo compara con el valor en la NP. Los valores de BO de los enlaces metal-metal de los átomos cercanos a los átomos de H decrecen tanto para la NP como para la superficie. En esta última el porcentaje de decrecimiento de BO para estos enlaces es mayor que en la NP (ver Tabla 5.6).

Antes de la adsorción de H<sub>2</sub> sobre la superficie, los valores totales de BO de cada átomo de Au aumentan con las capas (de las capas de Au internas hacia las externas). Como resultado de esto, el BO total de las dos últimas capas de átomos de Au es de 3,13 y de 3,27, respectivamente. Mientras que los valores de BO de los átomos de la capa Pd son alrededor de 2,31, que son similares al BO de los átomos de Pd que no están localizados en el vértice de la NP. Cuando es adsorbido el H<sub>2</sub>, no hay cambios apreciables en los valores de BO para los átomos de Au, excepto para el átomo de Au que está debajo de uno de los átomos de H adsorbidos. Dicho átomo muestra un decrecimiento en el BO de aproximadamente un 3%. Además, los valores de BO de los átomos de Pd aumentan aproximadamente en un 14%. Consideraciones similares pueden realizarse para los valores de OP (ver Tabla 5.6).

La Figura 5.15 muestra la distribución de la densidad de electrones alrededor de los átomos de la NP después de la adsorción de H<sub>2</sub>, donde los colores azul y rojo indican una densidad de carga eléctrica negativa y positiva, respectivamente.

La isosuperficie de diferencia de densidad de carga ( $\Delta\rho$ ) se calcula usando la siguiente ecuación:  $\Delta\rho = \rho(NP + H_2^{dis}) - \rho(NP) - \rho(H_2^{dis})$ . Donde  $\rho(NP + H_2^{dis})$  es la densidad de carga de la NP después de que H<sub>2</sub> se adsorbe disociativamente,  $\rho(NP)$  es la densidad de carga de la NP relajada y  $\rho(H_2^{dis})$  es la densidad de carga de los átomos de H disociados en su configuración final después de la adsorción. En esta Figura se puede observar que la carga transferida entre los átomos de H y Pd es consistente con la transferencia de carga mostrada en la Figura 5.14 y el análisis de BO. Además, la concentración de carga alrededor de los átomos de H y Pd es consistente con la hibridización mostrada en la Figura 5.13.

## 5. ESTUDIO TEÓRICO DE LA ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO SOBRE NANOPARTICULAS ICOSAÉDRICAS AU@PD

---

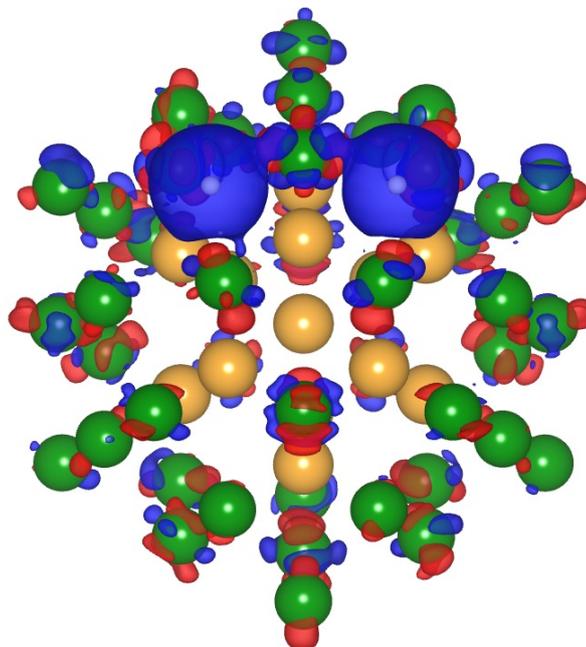


Figura 5.15: Distribución de la diferencia de carga eléctrica alrededor de los átomos de la NP después de la adsorción de  $H_2$ . El color azul (rojo) indica una densidad de carga eléctrica negativa (positiva).

### 5.3.2.4. Función trabajo

Como lo muestran Holmberg y colaboradores<sup>[224]</sup>, los electrones pueden intercambiarse libremente entre los contactos metal-metal. Cuando los niveles de Fermi ( $E_F$ ) iniciales de los metales son diferentes, se produce un flujo neto de electrones desde el material con menor valor de función de trabajo (WF) hacia el otro material, hasta que se igualen los valores  $E_F$  en ambas fases. Esto conduce a una diferencia de potencial exterior entre los metales Au y Pd, que es directamente proporcional a la diferencia de WF entre los dos metales, es decir, parte de la carga transferida durante el equilibrio se distribuye sobre las superficies dando lugar a un campo eléctrico; la mayor parte de la carga se mantiene en la interfaz de contacto inter-metálica, como un dipolo de superficie (como se puede observar en las Figuras 5.14 (a) y 5.14 (b)). La función trabajo se calcula como la diferencia entre el nivel de vacío y el  $E_F$ .

En particular, en sistemas metálicos, los valores WF y  $E_F$  proporcionan información sobre la capacidad del metal para ganar o perder electrones. En la

## 5. ESTUDIO TEÓRICO DE LA ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO SOBRE NANOPARTICULAS ICOSAÉDRICAS AU@PD

---

Tabla 5.7 se enumeran los valores de WF y de  $E_F$  obtenidos para la NP y la superficie, en ambos casos con diferente composición de Au o Pd puras y bimetálicas. El nivel de Fermi ( $E_F$ ) tanto de la superficie como de la NP de Au es

Tabla 5.7: Función de trabajo (WF) y nivel de Fermi ( $E_F$ ) para las NP Au y Pd puras, la bi-metálica NP de Au@Pd, para las superficies Au y Pd puras y la bi-metálica Au/Pd(111).

Sistemas	WF (eV)	$E_F$ (eV)
NP de Au	5,07	-3,82
NP de Pd	4,88	-3,84
NP de Au@Pd	4,90	-3,80
superficie Au(111)	5,20	0,58
superficie Pd(111)	5,28	0,28
superficie Pd/Au(111)	5,23	0,40

más alto que el de los respectivos a la superficie y la NP de Pd, esto significa que el Au debería transferir electrones al Pd cuando éstos están en contacto. Por lo tanto, la superficie de Pd estaría en un estado electrónico enriquecido tanto en la superficie como en la nanoestructura núcleo-cáscara. Esta transferencia ocurre para el caso de las superficies donde el valor aquí obtenido de la WF de Pd(111) es mayor que la del Au(111). Sin embargo, en el caso de las NPs, el valor de WF para la NP de Au es mayor que la de Pd y, según lo visto en la sección 5.3.2.2, el Pd transfiere electrones al Au. Esto está de acuerdo con los resultados experimentales reportados por Zhang y colaboradores<sup>[226]</sup>, y con nuestros resultados de transferencia de carga (véase la Figura 5.14 (a)). Estos valores son similares a los reportados en la literatura<sup>[88,227,228]</sup>. Cabe señalar que la Función Trabajo de la superficie metálica representa las propiedades de los “bulk” metálicos. Cuando el tamaño del metal está en la escala del nanómetro, debido al cambio de su estructura, la WF real puede diferir.

A partir de la Tabla 5.8 se puede observar que cuando la molécula  $H_2$  es adsorbida sobre la superficie de la NP de Au@Pd (Pd/Au(111)), la WF presenta un ligero cambio respecto al sistema puro. Este cambio depende de si la molécula de  $H_2$  está disociada o no después de la adsorción. Cuando el  $H_2$  se disocia en la nanopartícula, el WF aumenta en un rango que va de 0,20 % a 0,61 %, mientras que en la superficie aumenta un 0,57 % para ambos casos disociativos. En

## 5. ESTUDIO TEÓRICO DE LA ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO SOBRE NANOPARTICULAS ICOSAÉDRICAS AU@PD

---

Tabla 5.8: Valores de la función trabajo (WF) por sitios, después de la adsorción de H<sub>2</sub> en ambos sistemas huésped, NP de Au@Pd y Pd/Au(111). Antes de la adsorción de H<sub>2</sub>, los valores de WF son 4,90 eV y 5,23 eV respectivamente. El símbolo % indica el cambio porcentual de WF respecto a cada uno de los sistemas huésped aislados.

Sitios	NP de Au@Pd		superficie Au/Pd(111)	
	WF (eV)	%	WF (eV)	%
B	4,92	+0,41	5,26	+0,57
BE	4,92	+0,41	-	-
HCP	4,91*	+0,20	5,14	-1,72
FCC	4,93	+0,61	5,26	+0,57
A	-	-	5,11	-2,29
AE	4,88	-0,41	-	-
AV	4,88	-0,41	-	-

\* Corresponde al sitio HCPv de NP (ver Figura 5.1).

los casos de H<sub>2</sub> no disociado, sobre la NP de Au@Pd, la WF disminuye alrededor del 0,41 %, mientras que para la superficie Pd/Au(111) la disminución es de aproximadamente 2,29 %.

Además, se puede observar que los valores de WF asociados a la NP con H<sub>2</sub> adsorbido son inferiores a los obtenidos en el caso de la superficie Pd/Au(111). Los cambios de WF podrían ser consistentes con la quimisorción disociativa más favorable de H<sub>2</sub> en la NP en comparación con la superficie.

### 5.4. Conclusiones

En el presente capítulo, se utilizaron cálculos de Primeros Principios basados en DFT para estudiar la adsorción de H<sub>2</sub> en la NP de Au@Pd y compararla con lo que ocurre en la superficie Pd/Au(111). A partir de los resultados obtenidos se puede concluir que:

- La NP disocia el enlace H-H más fácilmente que la superficie Pd/Au(111). En la superficie, el enlace H-H se estira pero no está totalmente roto.
- La penetración de H atómico es desfavorable en el sistema NP Au@Pd.

## 5. ESTUDIO TEÓRICO DE LA ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO SOBRE NANOPARTICULAS ICOSAÉDRICAS AU@PD

---

- A pesar de que las NPs con las estructuras de cáscara mixta son ligeramente más estables, su capacidad para adsorber y disociar la molécula de  $H_2$  es mucho más baja que para el sistema NP Au@Pd ideal.
- El enlace metal-metal es más debilitado en la superficie y el efecto de la adsorción de  $H_2$  es local. En la NP, el enlace metal-metal es menos afectado y el efecto de la interacción con los átomos de H adsorbidos es más global. El enlace Pd-H es más desarrollado en la NP que en la superficie. Todos los cálculos de DOS, BO, OP y densidad de carga coinciden con este análisis.
- La transferencia de carga muestra que la NP tiene un comportamiento capacitivo y que después de la adsorción de  $H_2$ , la transferencia es desde el átomo de Pd al átomo de H.
- La WF aumenta en los casos disociativos de la NP, mientras que en los sitios no disociativos (AE y AB) disminuye. La superficie muestra el mismo comportamiento con menor intensidad. Los cambios de WF son consistentes con una quimisorción disociativa más favorable de  $H_2$  en la NP comparada con la superficie.

Es importante remarcar que nuestros resultados indican que la NP podría adsorber más H disociado que la superficie, sin sufrir un debilitamiento importante en su cohesión estructural metal-metal. Estos resultados posicionan al sistema NP Au@Pd como un candidato adecuado para el almacenamiento de H.

## Capítulo 6

### Conclusiones generales

En el capítulo 3 se ha estudiado la adsorción de acetileno en la superficie de PdGa(110) encontrándose que, de los cuatro sitios de adsorción de alta simetría, solo el sitio Puente formado por dos átomos de Ga es no favorable. El sitio más estable es el Hueco, en el que el acetileno interacciona tanto con átomos de Pd como de Ga. En todos los casos la molécula se adsorbe distorsionada, lo que está de acuerdo con la reducción de la frecuencia de vibración del enlace C-C. El análisis de la estructura electrónica muestra una importante rehibridización de la molécula de acetileno que pasa de una configuración  $sp$  a  $sp^2$  para el caso del sitio Hueco. Además, el análisis del enlace muestra que la formación de los enlaces Pd-C y Ga-C y el aumento del OP en el enlace C-C es a expensas de los enlaces metálicos.

En el capítulo 4 se ha estudiado el proceso de hidrogenación de acetileno a etileno (partiendo del sitio más estable hallado en el capítulo 3), encontrándose que éste proceso es energéticamente más favorable que la escisión del enlace C-C. Se observó que la molécula adsorbida se distorsionaba y giraba en cada paso de hidrogenación. El  $C_2H_4$  formado quedó prácticamente plano y Tope sobre el átomo de Pd más externo. Además, la energía de adsorción de la molécula de etileno adsorbida es  $2,73 eV$  más estable que el sistema  $C_2H_2 + H_2$  gaseoso. Cálculos de un siguiente paso de hidrogenación muestran que éste sería mucho más costoso que la desorción. El análisis de la estructura electrónica muestra una estabilización para el acetileno adsorbido, mientras que para el vinilo formado no presenta una estabilización adicional. Después de la última hidrogenación el

## 6. CONCLUSIONES GENERALES

---

etileno presenta mayor estabilización. La interacción con el Ga disminuye a lo largo del proceso de hidrogenación, pero está siempre presente. El orden de enlace muestra una disminución en los enlaces metálicos para el  $C_2H_2$  y  $C_2H_3$ , mientras que estos se fortalecen después de que el  $C_2H_4$  es formado.

En general de estos dos capítulos puede concluirse que la fuerte rehibridización del enlace C-C se debe a que la donación electrónica y no la retrodonación es la que domina el proceso. Además, es claro que la presencia del Ga es necesaria durante todo el proceso de hidrogenación, lo que demuestra que éste es participante del sitio activo y no un mero separador. Siendo el fuerte enlace covalente Ga-Pd responsable de la activación del sitio. Además los cálculos muestran que es más costoso energéticamente seguir hidrogenando que desorber el  $C_2H_4$ . Nuestros resultados prueban que el intermetálico PdGa es un excelente catalizador para el proceso de hidrogenación de acetileno a etileno.

En el capítulo 5 se ha estudiado la adsorción de  $H_2$  en la nanopartícula (NP) Au@Pd y se la comparó con la superficie Pd/Au(111). Los resultados muestran que la NP disocia el enlace H-H más fácilmente que la superficie. Por otro lado, si bien las NP de cáscara mixta son levemente más estables, su capacidad de adsorber y disociar  $H_2$  es más baja que el de la NP perfecta. Los enlaces metálicos se debilitan más en la superficie que en la NP después de la adsorción. El análisis de transferencia de carga muestra que la NP tiene un comportamiento capacitivo y que la transferencia se da desde los átomos de Pd al H. El valor de la función trabajo disminuye para los casos no disociativos y aumenta para los disociativos, en los dos sistemas.

En general podemos concluir que la NP tiene una mayor capacidad de adsorber H disociado que la superficie, sin que su cohesión estructural se vea muy afectada. Estos resultados muestran que el sistema NP Au@Pd es un buen candidato para el almacenamiento de hidrógeno.

Como conclusión general, se ha logrado caracterizar el tipo de enlace químico y el orden de enlace al tiempo que seguimos la evolución de la estructura electrónica y distribución de carga. Esta forma de análisis muy frecuente en sistemas moleculares resulta muy original en su aplicación a sistemas catalíticos extendidos.

# Bibliografía

- [1] C. J. Serpell, J. Cookson, D. Ozkaya, & P. D. Beer. *Core@shell bimetallic nanoparticle synthesis via anion coordination*. *Nature Chem.*, vol. 3:478–483 (2011). [3](#), [31](#), [98](#), [99](#)
- [2] J. H. Sinfelt. *Role of surface science in catalysis*. *Surface Science*, vol. 500(1–3):923–946 (2002). [4](#)
- [3] K. W. Kolansinski. *Foundations of catalysis and nanoscience*. John Wiley and Sons, Inglaterra (2001). [4](#)
- [4] A. Zangwill. *Physics at surfaces*. Cambridge University Press (1988). [5](#), [7](#)
- [5] K. W. Kolasinski. *Surface science: foundations of catalysis and nanoscience*. Wiley (2002). [6](#), [7](#)
- [6] P. M. S. Monk. *Physical chemistry: Understanding our chemical world*. John Wiley and Sons (2008). [9](#)
- [7] R. I. Masel. *Principles of adsorption and reaction on solid surfaces*. Wiley (1996). [10](#)
- [8] M. C. Desjonquères. *Concepts in surface physics*. Springer (1996). [10](#)
- [9] S. R. Langhoff. *Quantum mechanical electronic structure calculations with chemical accuracy*. Kluwer Academic Publishers (1995). [14](#)
- [10] E. Wimmer. *The growing importance of computations in materials science. Current capabilities and perspectives*. *Materials Science-Poland*, vol. 23(2) (2005). [14](#)

- [11] U. von Barth & L. Hedin. *A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i.* Journal of Physics C: Solid State Physics, vol. 5(13):1629–1642 (1972). [14](#)
- [12] Y. Wang & J. Perdew. *Correlation hole of the spin-polarized electron gas, with exact small-wave-vector and high-density scaling.* Physical Review B, vol. 44(24):13298–13307 (1991).
- [13] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, & C. Fiolhais. *Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation.* Physical Review B, vol. 46(11):6671–6687 (1992). [49](#)
- [14] J. P. Perdew & Y. Wang. *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy.* Phys. Rev. B, vol. 45:13244–13249 (1992). [14](#), [49](#), [73](#), [86](#), [87](#)
- [15] A.J. Peacock. *Handbook polyethylene: Structures, properties, and applications.* Decker, Marcel, New York, 1 ed. (2000). [17](#)
- [16] P. Morse. *Business insights.* Chemical & Engineering News Archive, vol. 77(1):15 (1999). [17](#)
- [17] L. L. Böhm. *The ethylene polymerization with ziegler catalysts: Fifty years after the discovery.* Angewandte Chemie International Edition, vol. 42(41):5010–5030 (2003). [17](#)
- [18] E. Groppo, C. Lamberti, S. Bordiga, G. Spoto, & A. Zecchina. *The structure of active centers and the ethylene polymerization mechanism on the Cr/SiO<sub>2</sub> catalyst: A frontier for the characterization methods.* Chemical Reviews, vol. 105(1):115–184 (2005). [17](#)
- [19] A. Bos, E. Botsma, F. Foeth, H. Sleyster, & K. Westerterp. *A kinetic study of the hydrogenation of ethyne and ethene on a commercial Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst.* Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, vol. 32(1):53–63 (1993). [17](#), [18](#), [26](#), [71](#)

- [20] H. K. H. Arnold, F. Döbert, J. Gaube, in: G. Ertl. *Handbook of heterogeneous catalysis*. VCH, Weinheim (1997). 18
- [21] A. Molnár, A. Sárkány, & M. Varga. *Hydrogenation of carbon-carbon multiple bonds: chemo-, regio- and stereo-selectivity*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, vol. 173(1-2):185–221 (2001). 19, 26, 71
- [22] P. Albers, J. Pietsch, & S. Parker. *Poisoning and deactivation of palladium catalysts*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical (2001). 18
- [23] C. Godínez, A. L. Cabanes, & G. Villora. *Experimental study of the tail end selective hydrogenation of steam cracking C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> mixture*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, vol. 74(1):84–93 (1996). 19
- [24] C. Godínez, A. L. Cabanes, & G. Villora. *Experimental study of the selective hydrogenation of steam cracking C<sub>2</sub> cut. Front end and tail end variants*. Chemical engineering communications, vol. 164:225–247 (1998). 19
- [25] J. Osswald, R. Giedigkeit, R. E. Jentoft, M. Armbrüster, F. Girgsdies, K. Kovnir, T. Ressler, Y. Grin, & R. Schlögl. *Palladium-gallium intermetallic compounds for the selective hydrogenation of acetylene: Part I: Preparation and structural investigation under reaction conditions*. J. Catal., vol. 258:210–218 (2008). 19, 20, 26, 27, 71, 72
- [26] K. Kovnir, J. Osswald, M. Armbrüster, D. Teschner, G. Weinberg, U. Wild, & R. Schlögl. *Etching of the intermetallic compounds PdGa and Pd<sub>3</sub>Ga<sub>7</sub>: An effective way to increase catalytic activity?* J. Catal., vol. 264:93–103 (2009). 19, 21, 26, 27, 72
- [27] F. Figueras & B. Coq. *Hydrogenation and hydrogenolysis of nitro-, nitroso-, azo-, azoxy- and other nitrogen-containing compounds on palladium*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, vol. 173(1-2):223–230 (2001). 19, 20, 26, 27, 71
- [28] K. Kovnir, M. Armbrüster, D. Teschner, T. V. Venkov, L. Szentmiklósi, F. C. Jentoft, A. Knop-Gericke, Y. Grin, & R. Schlögl. *In situ surface characterization of the intermetallic compound PdGa - A highly selective*

- hydrogenation catalyst*. Surf. Sci., vol. 603(10-12):1784–1792 (2009). [20](#), [27](#), [72](#)
- [29] K. Kovnir, M. Armbrüster, D. Teschner, T. V. Venkov, F. C. Jentoft, A. Knop-Gericke, Y. Grin, & R. A. Schlögl. *New approach to well-defined, stable and site-isolated catalysts*. Sci. Technol. Adv. Mater., vol. 8(5):420–427 (2007). [20](#), [26](#), [27](#), [71](#)
- [30] B. Global. *Statistical review of world energy*. Tech. Rep. June, BPstats (2009). [21](#)
- [31] K. Richardson & W. Ste. *Synthesis report*. Summary for policymakers (2007). [21](#)
- [32] IPCC. *Climate change 2007 – The physical science basis: Contribution of working group I to the fourth assessment report of the IPCC*. Cambridge University Press, Londres (2007). [22](#)
- [33] M. G. Sandoval, R. Luna, G. Brizuela, A. O. Pereira, C. R. Miranda, & P. Jasen. *Theoretical study of hydrogen adsorption on Au@Pd icosahedral nanoparticle*. J. Phys. Chem. C, vol. 121:8613–8622 (2017). [25](#)
- [34] U. Dingerdissen, A. Martin, D. Herein, & H. J. Wernicke. *The development of industrial heterogeneous catalysis*. Handbook of Heterogeneous Catalysis (2008). [25](#)
- [35] G. Kyriakou, M. B. Boucher, A. D. Jewell, E. A. Lewis, T. J. Lawton, A. E. Baber, & col.. *Isolated metal atom geometries as a strategy for selective heterogeneous hydrogenations*. Science, vol. 335(6073):1209–1212 (2012). [25](#)
- [36] G. A. Somorjai. *Surface science and catalysis*. Science, vol. 227:902–908 (1985).
- [37] H.-J. Freund, N. Ernst, T. Risse, & y col. *Model in heterogeneous catalysis: Surface science quo vadis?* Phys status solidi, vol. 187:257–274 (2001).

- [38] G. Ertl & H. Freund. *Catalysis and surface science*. Physics Today, vol. 52(1):32–38 (1999).
- [39] M. Ortega-Lorenzo, C. J. Baddeley, C. Muryn, & R. Raval. *Extended surface chirality from supramolecular assemblies of adsorbed chiral molecules*. Nature, vol. 404(6776):376–379 (2000). [25](#)
- [40] M. Armbrüster, K. Kovnir, M. Behrens, D. Teschner, Y. Grin, & R. Schlögl. *Pd–Ga intermetallic compounds as highly selective semihydrogenation catalysts*. Journal of the American Chemical Society, vol. 132(42):14745–14747 (2010). [26](#)
- [41] M. Armbrüster, M. Behrens, F. Cinquini, K. Föttinger, Y. Grin, A. Haghofer, B. Klötzer, A. Knop-Gericke, H. Lorenz, A. Ota, S. Penner, J. Prinz, C. Rameshan, Z. Révay, D. Rosenthal, G. Rupprechter, P. Sautet, R. Schlögl, L. Shao, L. Szentmiklósi, D. Teschner, D. Torres, R. Wagner, R. Widmer, & G. Wowsnick. *How to control the selectivity of palladium-based catalysts in hydrogenation reactions: The role of subsurface chemistry*. ChemCatChem, vol. 4(8):1048–1063 (2012). [26](#), [27](#)
- [42] J. Osswald, K. Kovnir, M. Armbrüster, & R. Giedigkeit. *Palladium–gallium intermetallic compounds for the selective hydrogenation of acetylene: Part II: Surface characterization and catalytic performance*. J. Catal., vol. 258:219–227 (2008). [26](#), [27](#), [71](#)
- [43] M. Armbrüster, G. Wowsnick, M. Friedrich, M. Heggen, & R. Cardoso-Gil. *Synthesis and Catalytic Properties of Nanoparticulate Intermetallic Ga–Pd Compounds*. J. Am. Chem. Soc., vol. 133(23):9112–9118 (2011). [27](#)
- [44] M. Armbrüster, K. Kovnir, Y. Grin, & R. Schlögl. *Complex metallic phases in catalysis*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2010).
- [45] M. Armbrüster, K. Kovnir, M. Friedrich, D. Teschner, G. Wowsnick, M. Hahne, P. Gille, L. Szentmiklósi, M. Feuerbacher, M. Heggen, F. Girgsdies, D. Rosenthal, Y. Schlögl, & R. Grin. *Al<sub>13</sub>Fe<sub>4</sub> as a low-cost alternative for palladium in heterogeneous hydrogenation*. Nat. Mater., vol. 11:690–693 (2012). [26](#)

- [46] N. S. Schbib, M. A. Garcia, C. E. Gigola, & A. F. Errazu. *Kinetics of front-end acetylene hydrogenation in ethylene production*. Ind. Eng. Chem. Res., vol. 35(5):1496–1503 (1996). 26
- [47] A. Borodziński & G. C. Bond. *Selective Hydrogenation of Ethyne in Ethene-Rich Streams on Palladium Catalysts. Part 1. Effect of Changes to the Catalyst During Reaction*. Catalysis Reviews, vol. 48(2):91–144 (2006). 26
- [48] B. M. Collins. *Selective hydrogenation of highly unsaturated hydrocarbons in the presence of less unsaturated hydrocarbons*. USPatent 4126645, vol. 4:781,415 (1978). 26
- [49] P. A. Sheth, M. Neurock, & C. M. Smith. *A First-Principles analysis of acetylene hydrogenation over Pd(111)*. J. Phys. Chem. B, vol. 107 (9):2009–2017 (2003).
- [50] P. A. Sheth, M. Neurock, & C. M. Smith. *First-Principles analysis of the effects of alloying Pd with Ag for the catalytic hydrogenation of acetylene–ethylene mixtures*. J. Phys. Chem. B, vol. 109 (25):12449–12466 (2005).
- [51] D. Mei, P. A. Sheth, M. Neurock, & C. M. Smith. *First-Principles-based kinetic Monte Carlo simulation of the selective hydrogenation of acetylene over Pd(111)*. J. Catal., vol. 242:1–15 (2006).
- [52] N. López & C. Vargas-Fuentes. *Promoters in the hydrogenation of alkynes in mixtures: insights from density functional theory*. Chem. Commun., vol. 48:1379–1391 (2012). 26
- [53] D. Teschner, J. Borsodi, A. Wootsch, Z. Révay, M. Havecker, A. Knop-Gericke, S. D. Jackson, & R. Schlögl. *The roles of subsurface carbon and hydrogen in palladium-catalyzed alkyne hydrogenation*. Science, vol. 320:86–89 (2008). 26
- [54] F. Studt, F. Abild-Petersen, T. Bligaard, R. Z. Sorensen, C. Christensen, & J. K. Nørskov. *On the role of surface modifications of palladium ca-*

- talysts in the selective hydrogenation of acetylene*. *Angew.Chem. Int. Ed.*, vol. 47:9299–9302 (2008).
- [55] F. Studt, F. Abild-Petersen, T. Bligaard, R. Z. Sorensen, C. Christensen, & J. K. Nørskov. *On the role of surface modifications of palladium catalysts in the selective hydrogenation of acetylene*. *Angew. Chem.*, vol. 120 (48):9439–9442 (2008). [26](#)
- [56] M. Armbrüster. *Intermetallic compounds in catalysis*. *Intermetallic Compounds in Catalysis* (2011). [27](#)
- [57] P. Bechthold, J. S. Ardenghi, O. Nagel, A. Juan, E. A. González, & P. V. Jasen. *Hydrogen adsorption on PdGa(100), (111) and ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) surfaces: A DFT study*. *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39:2093–2103 (2014). [27](#)
- [58] W. M. H. Sachtler. *Chemisorption complexes on alloy surfaces*. *Catalysis Reviews*, vol. 14(1):193–210 (1976). [27](#)
- [59] H. Kohlmann. *Metal Hydrides*. *Encyclopedia of physical science and technology*, 441–458 (2003). [27](#)
- [60] K. Schubert, H. Lukas, H. Meissner, & S. Bhan. *Zum aufbau der systeme kobalt-gallium, palladium-gallium, palladium-zinn und verwandter legierungen*. *Zeitschrift fur Metallkunde* 50, vol. 50:534–540 (1959). [27](#)
- [61] A. Ota, M. Armbrüster, M. Behrens, D. Rosenthal, M. Friedrich, I. Kasatkin, F. Girgsdies, W. Zhang, R. Wagner, & R. Schlögl. *Intermetallic compound Pd<sub>2</sub>Ga as a selective catalyst for the semi-hydrogenation of acetylene: From model to high performance systems*. *J. Phys. Chem. C*, vol. 115:1368–1374 (2011). [27](#)
- [62] D. Rosenthal, R. Widmer, R. Wagner, P. Gille, M. Armbrüster, Y. Grin, R. Schlögl, & O. Gröning. *Surface investigation of intermetallic PdGa*. *Langmuir*, vol. 28(17):6848–6856 (2012). [27](#)
- [63] N. Kumar & P. Ghosh. *Structure and stability of clean and adsorbate covered intermetallic PdGa surfaces: A first principles study*. *Surface Science*, vol. 644:69–79 (2016). [27](#)

- [64] J. Prinz, R. Gaspari, Q. S. Stöckl, P. Gille, Armbrüster, H. Brune, O. Gröning, C. A. Pignedoli, D. Passerone, & R. Widmer. *Ensemble effect evidenced by CO adsorption on the 3-fold PdGa surfaces*. J. Phys. Chem C, vol. 118:12260–12265 (2014). [27](#), [71](#), [78](#)
- [65] J. Prinz, R. Gaspari, C. a. Pignedoli, J. Vogt, P. Gille, M. Armbrüster, H. Brune, O. Gröning, D. Passerone, & R. Widmer. *Isolated Pd sites on the intermetallic PdGa( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) and PdGa(111) model catalyst surfaces*. Angewandte Chemie (International ed. in English), vol. 51(37):9339–43 (2012).
- [66] J. Prinz, R. Gaspari, C. A. Pignedoli, J. Vogt, P. Gille, M. Armbrüster, H. Brune, O. Gröning, D. Passerone, & R. Widmer. *Isolated Pd sites on the intermetallic PdGa(111) and PdGa( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) model catalyst surfaces*. Angew. Chem., vol. 124:9473–9477 (2012).
- [67] J. Prinz, C. A. Pignedoli, Q. S. Stöckl, M. Armbrüster, H. Brune, O. Gröning, & D. Passerone. *Adsorption of small hydrocarbons on the three-fold PdGa surfaces: The road to selective hydrogenation*. Journal of the American Chemical Society, vol. 136(33):11792–11798 (2014).
- [68] M. Krajčí & J. Hafner. *The (210) surface of intermetallic B20 compound GaPd as a selective hydrogenation catalyst: A DFT Study*. J. Catal., vol. 295:70–80 (2012). [77](#), [81](#), [90](#), [92](#)
- [69] M. Krajci & J. Hafner. *Structure and chemical reactivity of the polar three-fold surfaces of GaPd: A Density-Functional study*. The Journal of Chemical Physics, vol. 138(12):124703–124720 (2013).
- [70] M. Krajčí & J. Hafner. *Selective semi-hydrogenation of acetylene: Atomistic scenario for reactions on the polar three-fold surfaces of GaPd*. J. Catal., vol. 312:232–248 (2014).
- [71] J. Hafner & M. Krajci. *Surfaces of complex intermetallic compounds: Insights from Density Functional calculations*. Acc. Chem. Res., vol. 47:3378–3384 (2014). [27](#)

- [72] M. Krajčí & J. Hafner. *Intermetallic compounds as selective heterogeneous catalysts: Insights from DFT*. ChemCatChem, vol. 8(1):34–48 (2016). [28](#), [96](#)
- [73] M. Krajčí & J. Hafner. *Semihydrogenation of acetylene on the (010) surface of GaPd<sub>2</sub>: Ga enrichment improves selectivity*. J. Phys. Chem. C, vol. 118(23):12285–12301 (2014). [28](#), [86](#), [96](#)
- [74] E. Hellner & F. Laves. *Crystal chemistry of In and Ga in alloys with some transition elements (Ni, Pd, Pt, Cu, Ag und Au)*. Naturforschc, vol. 2:177–184 (1947). [28](#)
- [75] M. K. Bhargava, A. A. Gadalla, & K. Schubert. *Koexistente Phasen vom FeSi-Typ in den Mischungen Ni-Pd-Ga und Ni-Pt-Ga*. J. Less-Comm. Met., vol. 42(1):69–76 (1975). [74](#)
- [76] G. Phragmen. *Building iron-silicon alloys (Om Järn-Kisellegeringarnas Byggnad)*. Jernkontor. Ann., vol. 121(107) (1923). [74](#)
- [77] R. Wartchow, S. Gerighausen, & M. Binnewies. *Redetermination of the crystal structure of iron silicide, FeSi*. Zeitschrift Für Kristallographie - New Crystal Structures, vol. 212(1) (1997).
- [78] L. Pauling & A. M. Soldate. *The nature of the bonds in the iron silicide, FeSi, and related crystals*. Acta Crystallographica, vol. 1(4):212–216 (1948). [28](#)
- [79] P. Villars, L. D. Calvert, & W. B. Pearson. *Handbook of crystallographic data for intermetallic phases*. Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography, vol. 40(a1):C444–C444 (1984). [28](#)
- [80] P. Gille, T. Ziemer, M. Schmidt, K. Kovnir, U. Burkhardt, & M. Armbrüster. *Growth of large PdGa single crystals from the melt*. Intermetallics, vol. 18(8):1663–1668 (2010). [28](#)
- [81] M. Armbrüster, H. Borrmann, M. Wedel, Y. Prots, R. Giedigkeit, & P. Gille. *Refinement of the crystal structure of palladium gallium (1:1), PdGa*. Z. Kristallogr, vol. 225:617–618 (2010). [28](#)

- [82] L. G. Akselrud, P. Y. Zavalii, Y. N. Grin, V. K. Pecharski, B. Baumgartner, & Wölfel. *Use of the CSD program package for structure determination from powder data*. Materials Science Forum, vol. 133-136:335–342 (1993). [28](#)
- [83] B. Hammer & J. K. Nørskov. *Theoretical surface science and catalysis—calculations and concepts*. Adv. Catal., vol. 45:71–129 (2000). [29](#), [98](#)
- [84] B. C. Han, C. R. Miranda, & G. Ceder. *Effect of particle size and surface structure on adsorption of O and OH on platinum nanoparticles: A first-principles study*. Phys. Rev. B, vol. 77:075410 (2008). [29](#), [31](#), [111](#)
- [85] F. D. Kiss, R. Miotto, & A. C. Ferraz. *Size effects on silver nanoparticles' properties*. Nanotechnology, vol. 22(27):275708 (2011).
- [86] L. Guangqin, K. Hirokazu, D. Shun, I. Ryuichi, K. Yoshiki, K. Kenichi, T. Masaki, Y. Tomokazu, M. Syo, & H. Kitagawa. *Shape-dependent hydrogen-storage properties in Pd nanocrystals: Which does hydrogen prefer, octahedron (111) or cube (100)?* J. Am. Chem. Soc., vol. 136(29):10222–10225 (2014).
- [87] M. Yamauchi, R. Ikeda, H. Kitagawa, & M. Takata. *Nanosize effect on hydrogen storage in palladium*. J. Phys. Chem. C, vol. 112 (9):3294–3299 (2008).
- [88] N. T. Khoa, S. W. Kim, D.-H. Yoo, E. J. Kim, & S. H. Hahn. *Size-dependent work function and catalytic performance of gold nanoparticles decorated graphene oxide sheets*. Appl. Catal. A: Gen., vol. 469:159–164 (2014). [121](#)
- [89] L. Zhou & M. R. Zachariah. *Size resolved particle work function measurement of free nanoparticles: Aggregates vs. spheres*. Chem. Phys. Lett. S, vol. 525–526:77–81 (2012).
- [90] M.-C. Daniel & D. Astruc. *Gold nanoparticles: Assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology*. Chem. Rev., vol. 104:293–346 (2004).

- [91] N. S. Sobal, M. Hilgendorff, H. Möhwald, & M. Giersig. *Synthesis and structure of colloidal bimetallic nanocrystals: The non-alloying system Ag/Co*. Nano Letters, 621–624 (2004).
- [92] H. L. Liu, C. H. Sonn, J. H. Wu, K.-M. Lee, & Y. K. Kim. *Synthesis of streptavidin-FITC-conjugated core-shell  $Fe_3O_4$ -Au nanocrystals and their application for the purification of  $CD4^+$  lymphocytes*. Biomaterials, vol. 29:4003–4011 (2008).
- [93] P. Migowski & J. Dupont. *Catalytic applications of metal nanoparticles in imidazolium ionic liquids*. Chem. - A European J., vol. 13:32–39 (2006).
- [94] R. Wang, O. Dmitrieva, M. Farle, G. Dumpich, M. Acet, S. Mejia-Rosales, E. Perez-Tijerina, M. J. Yacaman, & C. Kisielowski. *FePt icosahedra with magnetic cores and catalytic shells*. J. Phys. Chem. C, vol. 113 (11):4395–4400 (2009).
- [95] K. Zhang, Y. Xiang, X. Wu, L. Feng, W. He, J. Liu, W. Zhou, & S. Xie. *Enhanced optical responses of Au@Pd core/shell nanobars*. Langmuir, vol. 25 (2):1162–1168 (2009).
- [96] M. Moskovits, I. Srnová-Šloufová, & B. Vlčková. *Bimetallic Ag-Au nanoparticles: Extracting meaningful optical constants from the surface-plasmon extinction spectrum*. J. Chem. Phys., vol. 116:10435–0446 (2002). 29
- [97] F. Calvo & A. Carré. *Structural transitions and stabilization of palladium nanoparticles upon hydrogenation*. Nanotechnology, vol. 17 (5):1292–1299 (2006). 29
- [98] J.-H. Ahn, J. Yun, Y.-K. Choi, & I. Park. *Palladium nanoparticle decorated silicon nanowire field-effect transistor with side-gates for hydrogen gas detection*. Appl. Phys. Lett., vol. 104:013508 (2014).
- [99] M. Yamauchi, H. Kobayashi, & H. Kitagawa. *Hydrogen storage mediated by Pd and Pt nanoparticles*. Chemphyschem, vol. 10:2566–2576 (2009). 29

- [100] R. Ferrando, J. Jellinek, & R. L. Johnston. *Nanoalloys: from theory to applications of alloy clusters and nanoparticles*. Chem. Rev., vol. 108 (3):845–910 (2008). [30](#), [99](#)
- [101] K. J. Laidler. *Chemical kinetic*. McGraw-Hill, 2 ed. (1965). [30](#), [98](#)
- [102] A. Bruma, R. Ismail, L. O. Paz-Borbón, H. Arslan, G. Barcaro, A. Fortunelli, Z. Y. Li, & R. L. Johnston. *DFT study of the structures and energetics of 98-atom AuPd clusters*. Nanoscale, vol. 5 (2):646–652 (2013). [30](#)
- [103] F. Pittaway, L. O. Paz-Borbón, R. L. Johnston, H. Arslan, R. Ferrando, C. Mottet, G. Barcaro, & A. Fortunelli. *Theoretical studies of palladium-gold nanoclusters: Pd-Au clusters with up to 50 atoms*. J. Phys. Chem. C, vol. 113 (21):9141—9152 (2009). [30](#)
- [104] O. Oviedo, L. Reinaudi, M. Mariscal, & E. Leiva. *Thermodynamic stability of electrochemically decorated Au-Pd core@shell nanoparticles*. Electrochim. Acta, vol. 76:424–429 (2012). [30](#)
- [105] I. V. Yudanov & K. M. Neyman. *Stabilization of Au at edges of bimetallic PdAu nanocrystallites*. Phys. Chem. Chem. Phys., vol. 12 (19):5094–5100 (2010). [30](#), [31](#)
- [106] H. Zhang, T. Watanabe, M. Okumura, M. Haruta, & N. Toshima. *Catalytically highly active top gold atom on palladium nanocluster*. Nature Materials, vol. 11:49–52 (2012). [30](#)
- [107] J. Xu, T. White, P. Li, C. He, J. Yu, W. Yuan, & Y. F. Han. *Biphasic Pd–Au alloy catalyst for low-temperature CO oxidation*. J. Am. Chem. Soc., vol. 132:10398–10406 (2010). [31](#)
- [108] L. Zhang, A. Wang, J. T. Miller, X. Liu, X. Yang, W. Wang, L. Li, Y. Huang, C.-Y. Mou, & T. Zhang. *Efficient and durable Au alloyed Pd single-atom catalyst for the ullmann reaction of aryl chlorides in water*. ACS Catalysis, vol. 4 (5):1546–1553 (2014). [31](#)

- [109] E. Gross, I. Popov, & M. Asscher. *Chemical reactivity of Pd-Au bimetallic nanoclusters grown via amorphous solid water as buffer layer*. J. Phys. Chem. C, vol. 113 (42):18341–18346 (2009). [31](#)
- [110] N. E. Kolli, L. Delannoy, & C. Louis. *Bimetallic Au-Pd catalysts for selective hydrogenation of butadiene: Influence of the preparation method on catalytic properties*. J. Catal., vol. 297:79–92 (2013). [31](#)
- [111] R. W. J. Scott, O. M. Wilson, S.-K. Oh, E. A. Kenik, & R. M. Crooks. *Bimetallic palladium-gold dendrimer-encapsulated catalysts*. J. Am. Chem. Soc., vol. 126:15583–15591 (2004). [31](#)
- [112] M. S. Chen, D. Kumar, C. W. Yi, & D. W. Goodman. *The promotio-nal effect of gold in catalysis by palladium-gold*. Science, vol. 310:291–293 (2005).
- [113] D. I. Enache, J. K. Edwards, P. Landon, B. Solsona-Espriu, A. F. Carley, A. A. Herzing, M. Watanabe, C. J. Kiely, D. W. Knight, & G. J. Hutchings. *Solvent-free oxidation of primary alcohols to aldehydes using Au-Pd/TiO<sub>2</sub> catalysts*. Science, vol. 311:362–365 (2006). [31](#)
- [114] A. O. Pereira & C. R. Miranda. *First-principles calculations of H, O and OH adsorption on metallic layered supported thin films*. J Phys Condens Matter, vol. 25 (17):175002 (2013). [31](#)
- [115] C. R. Henry. *Surface studies of supported model catalysts*. Surf. Sci. Rep., vol. 31 (7-8):231–325 (1998).
- [116] D. I. Enache, J. K. Edwards, P. Landon, B. Solsona-Espriu, A. F. Carley, A. A. Herzing, M. Watanabe, C. J. Kiely, D. W. Knight, & G. J. Hutchings. *Solvent-free oxidation of primary alcohols to aldehydes using Au-Pd/TiO<sub>2</sub> catalysts*. Science, vol. 311 (5759):362–365 (2006).
- [117] E. Gross, I. Popov, & M. Asscher. *Chemical reactivity of Pd-Au bimetallic nanoclusters grown via amorphous solid water as buffer layer*. J. Phys. Chem. C, vol. 113 (42):18341–18346 (2009).

- [118] J. Xu, T. White, P. Li, C. He, J. Yu, W. Yuan, & Y.-F. Han. *Biphasic Pd-Au alloy catalyst for low-temperature CO oxidation*. J. Am. Chem. Soc., vol. 132 (30):10398–10406 (2010).
- [119] M. Chen, D. Kumar, C.-W. Yi, & D. W. Goodman. *The promotional effect of gold in catalysis by palladium-gold*. Science, vol. 310 (5746):291–293 (2005).
- [120] N. E. Kolli, L. Delannoy, & C. Louis. *Bimetallic Au-Pd catalysts for selective hydrogenation of butadiene: Influence of the preparation method on catalytic properties*. J. Catal., vol. 297:79–92 (2013).
- [121] R. W. J. Scott, O. M. Wilson, S.-K. Oh, E. A. Kenik, & R. M. Crooks. *Bimetallic palladium-gold dendrimer-encapsulated catalysts*. J. Am. Chem. Soc., vol. 126 (47):15583–15591 (2004). [31](#)
- [122] A. O. Pereira & C. R. Miranda. *Atomic scale insights into ethanol oxidation on Pt, Pd and Au metallic nanofilms: A DFT with van der Waals interactions*. Appl. Surf. Sci., vol. 288:564–571 (2014). [31](#)
- [123] H. Kobayashi, M. Yamauchi, R. Ikeda, & H. Kitagawa. *Atomic-level Pd-Au alloying and controllable hydrogen-absorption properties in size-controlled nanoparticles synthesized by hydrogen reduction*. Chem. Commun., 4806–4808 (2009). [31](#)
- [124] A. Spitale, M. A. Perez, S. Mejía-Rosales, M. J. Yacamán, & M. M. Mariscal. *Gold-Palladium core@shell nanoalloys: experiments and simulations*. Phys. Chem. Chem. Phys., 28060–28067 (2015). [32](#), [98](#), [99](#), [100](#)
- [125] I. A. Harris, R. S. Kidwell, & J. A. Northby. *Structure of charged argon clusters formed in a free set expansion*. Phys. Rev. Lett., vol. 53:2390 (1984). [32](#)
- [126] R. Ferrando. *Symmetry breaking and morphological instabilities in core-shell metallic nanoparticles*. J. Phys.: Condens. Matter, vol. 26:013003 (2015). [32](#), [100](#)

- [127] E. Schrödinger. *An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules*. Physical Review, vol. 28(6):1049–1070 (1926). 33
- [128] I. Levine. *Quantum chemistry*. Prentice Hall (2000). 34, 41
- [129] A. Szabo & O. Neil. *Modern Quantum Chemistry Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Courier Corporation (2012). 34, 37, 41
- [130] M. Born. *Das adiabatenprinzip in der quantenmechanik*. Z Physik, vol. 40(3):167–192 (1927). 35
- [131] D. R. Hartree. *The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part III Term values and intensities in series an optical spectra*. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, vol. 24(03):426–437 (1928). 36
- [132] V. Fock. *Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems*. Zeitschrift Für Physik, vol. 61(1-2):126–148 (1930). 37
- [133] R. G. Parr & W. Yang. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, vol. 16 of *International series of monographs on chemistry*. Oxford University Press (1989). 38, 39
- [134] D. Sholl & J. A. Steckel. *DFT a practical introduction*. John Wiley and Sons (2011). 41
- [135] E. Fermi. *Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprieta dell atomo*. Rend. R. Acc. Naz. dei Lincei, vol. 6:602–607 (1927). 41
- [136] L. H. Thomas. *The calculation of atomic fields*. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, vol. 23(05):542–548 (1927). 41
- [137] P. Hohenberg & W. Kohn. *Inhomogeneous electron gas*. Physical Review, vol. 136(3B):B864–B871 (1964). 44, 45, 49
- [138] W. Kohn & L. J. Sham. *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. Physical Review, vol. 140(4A):A1133—A1138 (1965). 47

- [139] J. P. Perdew, K. Burke, & M. Ernzerhof. *Generalized gradient approximation made simple*. Phys. Rev. Lett., vol. 77(18):3865–3868 (1996). [50](#)
- [140] C. Lee, W. Yang, & R. Parr. *Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density*. Physical Review B (1988). [50](#)
- [141] C. Kittel. *Introduction to solid state physics*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 6th ed. (1986). [51](#)
- [142] S. Froyen. *Brillouin-zone integration by Fourier quadrature: Special points for superlattice and supercell calculations*. Physical Review B, vol. 39(5):3168–3172 (1989). [55](#)
- [143] J. Moreno & J. M. Soler. *Optimal meshes for integrals in real - and reciprocal - space unit cells*. Phys Rev B Condens Matter., vol. 45(24):891–898 (1992). [55](#)
- [144] H. J. Monkhorst & J. D. Pack. *Special points for brillouin-zone integrations*. Phys. Rev. B, vol. 13(12):5188–5192 (1976). [55](#), [73](#), [87](#)
- [145] D. Vanderbilt. *Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism*. Phys. Rev. B, vol. 42(11):7892–7895 (1990). [58](#), [73](#), [87](#)
- [146] R. J. Hoffmann. *Solids and surfaces: A Chemist's view of bonding in extended structures*. Solids and Surfaces, 1–145 (1988). [61](#), [104](#)
- [147] W. Koch & M. C. Holthausen. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Ph.D. thesis, Wiley-VCH Verlag GmbH (2001). [62](#)
- [148] L. Pauling. *Atomic Radii and Interatomic Distances in Metals*. J. Am. Chem. Soc., vol. 69(3):542–553 (1947). [66](#)
- [149] T. A. Manz & N. G. Limas. *Introducing DDEC6 atomic population analysis: Part 1. Charge partitioning theory and methodology*. RSC Advances, vol. 6:47771–47801 (2016). [66](#), [67](#), [88](#), [104](#)

- [150] W. L. Cao, C. Gatt, P. J. Macdougall, & R. F. W. Bader. *On the presence of non-nuclear attractors in the charge distributions of Li and Na clusters*. Chem. Phys. Lett., vol. I(5):380–385 (1987). [66](#)
- [151] S. G. Dale, A. Otero-De-La-Roza, & E. R. Johnson. *Density-functional description of electrides*. Phys. Chem. Chem. Phys. Phys. Chem. Chem. Phys., vol. 16(16):14584–14593 (1458).
- [152] V. Luaña, M. A. Blanco, A. Costales, P. Mori-Sánchez, & M. A. Pendás. *Topology and properties of the electron density in solids*. Quantum Theory Atoms Mol. From Solid State to DNA Drug Des., 207–229 (2007). [66](#)
- [153] T. J. Giese & D. M. York. *Contracted auxiliary Gaussian basis integral and derivative evaluation*. J. Chem. Phys., vol. 128(2008):064104 (2015). [67](#)
- [154] R. J. Wheatley. *Gaussian multipole functions for describing molecular charge distributions*. Mol. Phys., vol. 79(3):597–610 (1993).
- [155] S. Cardamone, T. J. Hughes, & P. L. A. Popelier. *Multipolar electrostatics*. Phys. Chem. Chem. Phys., vol. 16:10367–10387 (2014).
- [156] A. J. Stone. *Distributed multipole analysis : Stability for large basis sets*. J. Chem. Theory Comput., vol. 1:1128–1132 (2005).
- [157] D. M. Elking, G. Andre, J.-p. Piquemal, T. A. Darden, C. Hill, & N. Carolina. *Gaussian multipole model ( GMM )*. J. Chem. Theory Comput., vol. 6:190–202 (2010). [67](#)
- [158] D. R. Lide. *Electronegativity, in CRC handbook of chemistry and physics*. CRC Press (2007-2008). [67](#)
- [159] L. Pauling. *The nature of the chemical bond. IV. the energy of single bonds and the relative electronegativity of atoms*. J. Am. Chem. Soc., vol. 481(1931):3570–3582 (1932). [67](#)
- [160] N. G. Limas & T. A. Manz. *Computationally designed tandem direct selective oxidation using molecular oxygen as oxidant without coreductant*. RSC Adv., vol. 6:45727–45747 (2016). [67](#), [88](#), [104](#)

- [161] T. A. Manz & N. G. Limas. *Introducing DDEC6 atomic population analysis: Part 2. Computed results for a wide range of periodic and nonperiodic materials*. RSC Adv., vol. 6:47771–47801 (2016). [67](#), [88](#), [104](#)
- [162] H. Eyring. *The activated complex in chemical reactions*. J. Chem. Phys., vol. 3:107 (1935). [68](#)
- [163] E. Wigner. *The transition state method*. Trans. Faraday Soc., vol. 34:29 (1938).
- [164] J. C. Keck. *Variational theory of reaction rates*. Adv. Chem., vol. 13:85 (1967).
- [165] P. Pechukas. *Dynamics of molecular collisions*. W. H. Miller (Plenum), New York (1976). [68](#)
- [166] A. F. Voter & J. D. Doll. *Transition state theory description of surface self-diffusion: Comparison with classical trajectory results*. J. Chem. Phys., vol. 80:5832 (1984). [69](#)
- [167] A. F. Voter & J. D. Doll. *Dynamical corrections to transition state theory for multistate systems: Surface self-diffusion in the rare-event regime*. J. Chem. Phys., vol. 82:80 (1985). [69](#)
- [168] B. Uuberuaga, M. Levskovar, A. P. Smith, H. Jonsson, & M. Olmstead. *Diffusion of Ge below the Si(100) surface: Theory and experiment*. Phys. Rev. Lett., vol. 84:2441 (2000). [69](#)
- [169] W. Windl, M. M. Bunea, R. Stumpf, S. T. Dunham, & M. P. Masque-lier. *First-Principles study of boron diffusion in silicon*. Phys. Rev. Lett., vol. 83:4345 (1999).
- [170] R. Stumpf, C. L. Liu, & C. Tracy. *Retardation of O diffusion through polycrystalline Pt by Be doping*. Phys. Rev. B, vol. 59:16047 (1999).
- [171] T. C. Shen, J. A. Steckel, & K. D. Jordan. *Electron-stimulated bond rearrangements on the H/Si(100)-3×1 surface*. Surf. Sci., vol. 446:211 (2000). [69](#)

- [172] G. Henkelman & H. Jónsson. *Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points*. J. Chem. Phys., vol. 113:9978–9985 (2000). [70](#), [88](#)
- [173] G. Henkelman & H. Jónsson. *A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths*. J. Chem. Phys., vol. 113:9901–9904 (2000). [70](#), [88](#)
- [174] G. Kresse & J. Hafner. *Ab initio molecular dynamics for liquid metals*. Phys. Rev. B, vol. 47(1):558–561 (1993). [73](#), [87](#)
- [175] G. Kresse & J. Furthmüller. *Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set*. Phys. Rev. B, vol. 54:11169–11186 (1996).
- [176] G. Kresse & J. Furthmüller. *Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set*. Computational Materials Science, vol. 6(1):15–50 (1996). [73](#), [87](#)
- [177] R. F. W. Bader, ed. *Atoms in molecules - A quantum theory*. Oxford University Press, 1st ed. (1990). [73](#), [104](#)
- [178] E. H. Tang, W.; Sanville. *A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias*. J. Phys.: Condens. Matter., vol. 21:84204–84210 (2009). [73](#)
- [179] R. Petrucci, W. Harwood, & F. Herring. *General chemistry, 8<sup>th</sup> ed.* Prentice-Hall (2002). [73](#)
- [180] R. Hoffmann. *Solid & surface: A chemist's view of bonding in extended structures*. Wiley-VCH, New York (1989). [73](#), [88](#)
- [181] P. Ordejón, E. Artacho, & J. M. Soler. *Self-consistent order-N density-functional calculations for very large systems*. Phys. Rev. B, vol. 53(16):R10441–R10444 (1996). [74](#)
- [182] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejón, & D. Sanchez-Portal. *The SIESTA method for ab initio order-N materials*. J. Phys. Condens. Matter, vol. 14(11):2745–2779 (2002). [74](#)

- [183] E. Hellner & F. Laves. *Kristallchemie des In und Ga in Legierungen mit einigen Übergangselementen (Ni, Pd, Pt, Cu, Ag und Au)*. Z. Naturforsch A, vol. 2:177–183 (1997). [74](#)
- [184] B. H. Verbeek, P. K. Larsen, & W. M. Gerits. *Electronic structure of PdGa(110) by photoemission spectroscopy*. Vacuum, vol. 33(10–12):813–814 (1983). [74](#)
- [185] P. Bechthold, P. V. Jasen, E. González, & A. Juan. *Hydrogen adsorption on PdGa(110): A DFT study*. J. Phys. Chem C, vol. 116(110):117518–117524 (2012). [75](#)
- [186] J. W. Medlin & M. D. Allendorf. *Theoretical study of the adsorption of acetylene on the (111) surfaces of Pd, Pt, Ni, and Rh*. J. Phys. Chem. B, vol. 107:217–223 (2003). [75](#), [78](#), [89](#)
- [187] L. Li, A. H. Larsen, N. A. Romero, V. A. Morozov, C. Glinsvad, F. Abild-Petersen, J. Greeley, K. W. Jacobsen, & J. K. Nørskov. *Investigation of catalytic finite-size-effects of platinum metal clusters*. The Journal of Physical Chemistry Letters, vol. 4:222–226 (2013). [75](#), [78](#)
- [188] X. Xie, X. Song, W. D. Z. Liang, C. Fan, & P. Han. *Adsorption mechanism of acetylene hydrogenation on the Pd (111)*. Surface Chin. J. Chem., vol. XX:1–6 (2014). [75](#), [78](#)
- [189] L. L. Kesmodel. *Acetylene chemisorption on Pd(100): Evidence for a strongly distorted species*. J. Chem. Phys., vol. 79:4646 (1983). [77](#), [89](#)
- [190] P. Matczak. *Structural, electronic, and vibrational properties of acetylene on Pd(100) doped with Sn or Pb: A DFT cluster model study*. J. Structural Chem., vol. 54:40–49 (2013). [77](#), [78](#), [81](#)
- [191] R. M. C. N. J. Belelli, P. G.; Ferullo. *Unsaturated hydrocarbons adsorbed on low coordinated Pd surface: A periodic DFT study*. Surf. Sci., vol. 604:386–395 (2010). [78](#)

- [192] F. Mittendorfer, C. Thomazeau, P. Raybaud, & H. Toulhoat. *Adsorption of unsaturated hydrocarbons on Pd(111) and Pt(111): A DFT study*. J. Phys. Chem. B., vol. 107:12287–12295 (2003). 78
- [193] R. Dronskowski. *Computational chemistry of solid state materials: A guide for materials scientists, chemists, physicists and others*. Wiley-VCH, Weinheim (2005). 88
- [194] L. Vattuone, Y. Y. Yeo, R. Kose, & D. A. King. *Energetics and kinetics of the interaction of acetylene and ethylene with Pd100 and Ni{100}*. Surf. Sci., vol. 604:386–395 (2000). 89
- [195] L. Schlapbach & A. Züttel. *Hydrogen-storage materials for mobile applications*. Nature, vol. 414:353–358 (2001). 98
- [196] T. Hüberta, L. Boon-Brettb, G. Blackb, & U. Banacha. *Hydrogen sensors - A review*. Sens. & Act. B: Chem., vol. 157:329–352 (2011).
- [197] A. Züttel. *Materials for hydrogen storage*. Materials Today, vol. 6:24–33 (2003). 98
- [198] C. S. S. R. Kumar, ed. *Transmission electron microscopy characterization of nanomaterials*. Springer Heidelberg New York Dordrecht London, 3 ed. (2014). 98
- [199] A. Wieckowski, E. R. Savinova, & C. G. Vayenas, eds. *Catalysis and electrocatalysis at nanoparticle surfaces*. Marcel Dekker (2003). 98
- [200] J. Meier, K. A. Friedrich, & U. Stimming. *Novel method for the investigation of single nanoparticle reactivity*. R.S.C., vol. 121:65–372 (2002).
- [201] M. Valden, X. Lai, & D. W. Goodman. *Onset of catalytic activity of gold clusters on titania with the Appearance of nonmetallic properties*. Science, vol. 281:1647–1650 (1998).
- [202] F. Maillard, M. Eikerling, O. V. Cherstiouk, S. Schreier, E. Savinova, & U. Stimming. *Size effects on reactivity of Pt nanoparticles in CO monolayer oxidation: The role of surface mobility*. R.S.C., vol. 125:357–377 (2004).

- [203] N. Lopez & J. K. Nørskov. *Catalytic CO oxidation by a gold nanoparticle: A Density Functional Study*. J. Am. Chem. Soc., vol. 124 (38):11264–11265 (2002). [98](#)
- [204] A. J. Logsdail & R. L. Johnston. *Interdependence of structure and chemical order in high symmetry (PdAu)<sub>N</sub> nanoclusters*. RSC Advances, vol. 2:5863–5869 (2012). [99](#)
- [205] M. M. Mariscal, A. Mayoral, J. A. Olmos-Asar, C. Magen, S. Mejía-Rosales, E. Pérez-Tijerina, & M. Jose-Yacamán. *Nanoalloying in real time. A high resolution STEM and computer simulation study*. Nanoscale, vol. 3:5013–5019 (2011).
- [206] M. G. Weir, M. R. Knecht, A. I. Frenkel, & R. M. Crooks. *Structural analysis of PdAu dendrimer-encapsulated bimetallic nanoparticles*. Langmuir, vol. 26 (2):1137–1146 (2010).
- [207] A. Gopalan, D. Ragupathy, H.-T. Kim, K. Manesh, & K.-P. Lee. *Pd(core)-Au(shell) nanoparticles catalyzed conversion of NADH to NAD<sup>+</sup> by UV-vis spectroscopy-A kinetic analysis*. Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc., vol. 74 (3):678–84 (2009). [99](#)
- [208] C. Li, W. Cai, C. Kan, & G. Fu. *Synthesis and optical characterization of Pd-Au bimetallic nanoparticles dispersed within monolithic mesoporous silica*. SCR Materials, vol. 50:1481–1486 (2004). [99](#)
- [209] M. O. Nutt, J. B. Hughes, & M. S. Wong. *Designing Pd-on-Au bimetallic nanoparticle catalysts for trichloroethene hydrodechlorination*. Environ. Sci. Technol., vol. 39 (5):1346–1353 (2005). [99](#)
- [210] J. C. Pritchard, L. Kesavan, M. Piccinini, Q. He, R. C. Tiruvalam, N. Dimitratos, J. A. Lopez-Sanchez, A. F. Carley, J. K. E. C. J. Kiely, & et al. *Direct synthesis of hydrogen peroxide and benzyl alcohol oxidation using Au-Pd catalysts prepared by sol immobilization*. Langmuir, vol. 26:16568–16577 (2010). [99](#)

- [211] R. C. Tiruvalam, J. C. Pritchard, N. Dimitratos, J. A. Lopez-Sanchez, J. K. Edwards, A. F. Carley, G. J. Hutchings, & C. J. Kiely. *Aberration corrected analytical electron microscopy studies of sol-immobilized Au plus Pd, AuPd, and PdAu catalysts used for benzyl alcohol oxidation and hydrogen peroxide production*. Faraday Discuss, vol. 152:63–86 (2011). [99](#)
- [212] Y. W. Lee, M. Kim, Z. H. Kim, & S. W. Han. *One-step synthesis of Au@Pd core-shell nanooctahedron*. J. Am. Chem. Soc., vol. 131:17036–17037 (2009).
- [213] D. Ferrer, A. Torres-Castro, X. Gao, S. Sepulveda-Guzman, U. Ortiz-Mendez, & M. Jose-Yacamán. *Three-layer core/shell structure in Au-Pd bimetallic nanoparticles*. Nano Lett., vol. 7:1701–1705 (2007).
- [214] H. B. Liu, U. Pal, A. Medina, C. Maldonado, & J. A. Ascencio. *Structural incoherency and structure reversal in bimetallic Au-Pd nanoclusters*. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., vol. 71:075403 (2005).
- [215] J. W. Hu, Y. Zhang, J. F. Li, Z. Liu, B. Ren, S. G. Sun, Z. Q. Tian, & T. Lian. *Synthesis of Au@Pd core-shell nanoparticles with controllable size and their application in surface-enhanced raman spectroscopy*. Chem. Phys. Lett., vol. 408:354–359 (2005). [99](#)
- [216] R. Su, R. Tiruvalam, A. Logsdail, Q. He, C. A. Downing, M. T. Jensen, N. Dimitratos, L. Kesavan, P. P. Wells, R. Bechstein, & et al. *Designer titania-supported Au-Pd nanoparticles for efficient photocatalytic hydrogen production*. ACS Nano, vol. 8(4):3490–3497 (2014). [99](#)
- [217] D. Bochicchio & R. Ferrando. *Morphological instability of core-shell metallic nanoparticles*. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., vol. 87:165435 (2013). [100](#)
- [218] *The Vienna Ab initio Simulation Package - VASP*. [103](#)
- [219] W. Tang, E. Sanville, & G. Henkelman. *A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias*. J. Phys.: Condens. Matter, vol. 21:084204 (2009). [104](#)

- [220] Z. Ma, F. Rissner, L. Wang, G. Heimel, Q. Li, Z. Shuai, & E. Zojer. *Electronic structure of pyridine-based SAMs on flat Au(111) surfaces: extended charge rearrangements and Fermi level pinning*. Phys. Chem. Chem. Phys., vol. 13:9747–9760 (2011). [104](#)
- [221] K. Krupski, M. Moors, P. Jóźwik, T. Kobiela, & A. Krupski. *Structure determination of Au on Pt(111) surface: LEED, STM and DFT study*. Materials, vol. 8:2935–2952 (2015).
- [222] H. Shi & C. Stampfl. *Shape and surface structure of gold nanoparticles under oxidizing conditions*. Phys. Rev. B, vol. 77:094127 (2008). [104](#)
- [223] R. Dronskowski. *Computational chemistry of solid state materials: A guide for materials scientists, chemists, physicists and others*. J. Am. Chem. Soc., vol. 128:12349–12350 (2006). [104](#)
- [224] N. Holmberg, K. Laasonen, & P. Peljo. *Charge distribution and Fermi level in bimetallic nanoparticles*. Phys Chem Chem Phys, vol. 18(4):2924–2931 (2016). [116](#), [120](#)
- [225] R. Su, R. Tiruvalam, A. J. Logsdail, Q. He, C. A. Downing, M. T. Jensen, N. Dimitratos, L. Kesavan, P. P. Wells, R. Bechstein, H. H. Jensen, S. Wendt, C. R. Catlow, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, & F. Besenbacher. *Designer titania-supported Au-Pd nanoparticles for efficient photocatalytic hydrogen production*. ACS Nano, vol. 8(4):3490–3497 (2014). [117](#)
- [226] Y.-J. Zhang, S.-B. Li, S. Duan, B.-A. Lu, J. Yang, R. Panneerselvam, C.-Y. Li, P.-P. Fang, Z.-Y. Zhou, D. L. Phillips, J.-F. Li, & Z.-Q. Tian. *Probing the electronic structure of heterogeneous metal interfaces by transition metal shelled gold nanoparticle-enhanced raman spectroscopy*. J. Phys. Chem. C, vol. 120 (37):20684–20691 (2016). [121](#)
- [227] N. E. Singh-Miller & N. Marzari. *Surface energies, work functions, and surface relaxations of low-index metallic surfaces from first principles*. Phys. Rev. B, vol. 80:235407 (2009). [121](#)

- [228] Z.-B. Ding, F. Wu, Y.-C. Wang, & H. Jiang. *Theoretical studies of the work functions of Pd-based bimetallic surfaces*. J. Chem. Phys., vol. 142:214706 (2015). [121](#)

# Publicaciones realizadas

**Las publicaciones de las investigaciones llevadas a cabo directamente relacionadas con esta tesis se listan a continuación:**

1. “The electronic structure and bonding of Acetylene on PdGa(110)”  
P. Bechthold, M.G. Sandoval, E. González, G. Brizuela, A. Bonivardi, P. Jasen  
The Journal of Physical Chemistry C 119 (2015) 18229-18238.
2. “Theoretical Study of Adsorption of Hydrogen Molecule on Au@Pd nanoparticles”  
M.G. Sandoval, R. Luna, G. Brizuela, A. O. Pereira, C. R. Miranda, P.V. Jasen  
The Journal of Physical Chemistry C 121 (2017) 8613-8622.
3. “The Role of Ga in Acetylene Adsorption on PdGa Intermetallic”  
M.G. Sandoval, P. Bechthold, V. Orazi, E. A. González, A. Juan, P. V. Jasen.  
Applied Surface Science 435 (2018) 568-573.

**Otras publicaciones realizadas en el marco de las investigaciones llevadas a cabo con la beca doctoral:**

4. “Electronic structure and magnetism on FeSiAl DO3 alloy: A DFT study”  
V.A. Cardoso Schwindt, M.G. Sandoval, J. S. Ardenghi, P. Bechthold, E. A. González, P. V. Jasen  
Journal of Magnetism Magnetic Materials 389 (2015) 73-76.

## 6. PUBLICACIONES REALIZADAS

---

5. "Geometrical, Electronic and Magnetic Properties of  $\text{MgH}_2$ : Influence of charged defects"  
F. Gaztañaga, R. Luna, M.G. Sandoval, C. Macci, P.V. Jasen  
The Journal of Physical Chemistry C 120 (2016) 22844-22851.
6. "Rhodium Clustering Process on Defective (8,0) SWCNT: Analysis of Chemical and Physical Properties Using Density Functional Theory"  
R. Ambrusi, R.C. Luna, M.G. Sandoval, E. Pronsato, A. Juan  
Applied Surface Science 425 (2017) 823-832.

### Presentaciones a Congresos Internacionales derivadas de las investigaciones realizadas en el marco del doctorado:

1. "Estudio teórico de la estructura electrónica y el enlace químico para la adsorción de Acetileno en  $\text{PdGa}(110)$ "  
P. Bechthold, M.G. Sandoval, E. González, G. Brizuela, A. Bonivardi, A. Juan, P. Jasen  
XIX Congreso Argentino de Catálisis - VIII Congreso de Catálisis del Mercosur,  
21 - 23 de Septiembre de 2015 – Bahía Blanca, Argentina
2. "Adsorption of hydrogen on  $\text{Au@Pd}$  nanoparticles: DFT study"  
M.G. Sandoval, R. Luna, E.A. González, A. O. Pereira, C. R. Miranda, P.V. Jasen, A. Juan  
mESC-IS 2015, International Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion,  
Ankara, Turkey, 7 - 9 September 2015.
3. "Effects of charged defects on  $\text{MgH}_2$  storage properties: A DFT Study"  
F. Gaztañaga, C.R. Luna, M.G. Sandoval, F. Escudero, J. Juan, P. Jasen  
NANOENERGY 2016 3rd International Conference on Nanotechnology, Nanomaterials & Thin Films for Energy Applications,  
Liverpool, Reino Unido, 27 - 29 Julio 2016.

## 6. PUBLICACIONES REALIZADAS

---

4. “Charged defects on MgH<sub>2</sub> doped with Nb: DFT Study”  
A. Juan, F. Gaztañaga, C.R. Luna, M.G. Sandoval, V. Orazi, P. Jasen  
HyDEM 2016 Hydrides as Energy Materials Conference,  
Aarhus, Dinamarca, 1 - 3 Junio 2016.

### Presentaciones a Congresos Nacionales derivadas de las investigaciones realizadas en el marco del doctorado:

1. “Estudio DFT de la adsorción de la molécula de metanol sobre PtCo(111)”  
V. Orazi, M.G. Sandoval, M.E. Pronsato, P. Jasen, E. González  
VI Eentro de Física y Química de Superficies – VI FYQS 2014,  
Rio Cuarto, Córdoba, 8 al 10 Septiembre 2014.
2. “Adsorción de átomos de H y Rh en el nanotubo de carbono (8,0): Estudio electrónico y magnético”  
M.G. Sandoval, C.R. Luna, P. Jasen, C. Pistonesi, A. Juan  
99 Reunión AFA 2014,  
Tandil, Buenos Aires, 22 al 25 Septiembre 2014.
3. “Adsorción DFT de la adsorción de hidrogeno sobre la nanopartícula Au@Pd”  
M.G. Sandoval, C. Luna, P. Bechthold, A. Juan P. Jasen  
XV Encuentro: Superficies y Materiales Nanoestructurados NANO 2015,  
Rosario, Santa Fe, 13 al 15 Mayo 2015
4. “Polarización de valle y spin en grafeno dopado con campo magnético”  
F. Escudero, J.S. Ardenghi, M.G. Sandoval, V.A. Cardoso Shwindt, E. González, P. Jasen  
100 Reunión AFA 2015,  
Villa de Merlo, San Luis, 22 al 25 Septiembre 2015.
5. “Estudio Teórico de la Hidrogenación de Acetileno a Etileno sobre la Superficie PdGa(110)”  
M.G. Sandoval, P. Bechthold, V.A. Cardoso Shwindt, E. González, A. Bonivardi, P. Jasen

## 6. PUBLICACIONES REALIZADAS

---

100 Reunión AFA 2015,

Villa de Merlo, San Luis, 22 al 25 Septiembre 2015.

6. “Hidruro de Magnesio Dopado con Nb como Impureza: Estudio de DFT”

M.G. Sandoval, C. Luna, P. Bechthold, A. Juan P. Jasen.

VII Reunión Nacional de Sólidos.

Bahía Blanca, Bs. As., Argentina, del 22 al 24 de Noviembre de 2017.