

UNED

Facultad
de Ciencias

ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA DEL ESTADO
FUNDAMENTAL Y LA ADSORCIÓN DE O₂ EN
AGREGADOS NANOMÉTRICOS DE ORO
PUROS Y DOPADOS CON VANADIO: Au_{n+1}
Y Au_nV

Memoria de Trabajo de Fin de Máster

Realizada por
Sergio García González

Dirigida por
Dr. Eva María Fernández Sánchez

22 de febrero de 2016



Síntesis

Los agregados nanométricos son compuestos formados por átomos o moléculas que poseen una estructura bien definida a escala nanométrica y cuyas propiedades son, en general, diferentes de las que presentan los átomos que los componen cuando se encuentran aislados o formando un sólido. De hecho, cada átomo e incluso cada electrón añadido a un agregado de este tipo puede cambiar drásticamente alguna de sus propiedades.

Los agregados de oro presentan una fuerte dependencia de sus propiedades físicas y químicas con el tamaño. Esto tiene como consecuencia que el rango de aplicaciones tecnológicas de los agregados formados por este material sea muy amplio: optoelectrónica, electrónica molecular, biotecnología, medicina, etc. Además, los agregados nanométricos de oro, a pesar de que este material es uno de los metales menos reactivos en su fase extensa, pueden presentar una alta actividad catalítica dependiendo de su tamaño y del sustrato que los soporte. Por ello, resulta provechosa su utilización como catalizadores en algunas aplicaciones que suponen un reto para la ciencia actual, como en el caso de la eliminación de moléculas de monóxido de carbono del flujo de alimentación de hidrógeno de las pilas de combustible. Además, algunas de las propiedades de estos agregados pueden depender fuertemente de su composición química cuando se encuentran dopados con átomos de otros elementos. Dichas propiedades pueden diferir en gran medida de las que tienen los agregados puros del mismo tamaño y ser más deseables o beneficiosas para las aplicaciones señaladas.

Este Trabajo de Fin de Máster se centra en el estudio de las propiedades catalíticas de pequeños agregados de oro dopados con vanadio (agregados puros Au_{n+1} y dopados Au_nV hasta un tamaño $n = 6$) mediante cálculos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) y realizados con el código SIESTA. En concreto, se analiza la adsorción de oxígeno molecular (O_2) en este tipo de agregados y se estudia qué influencia tiene en la adsorción la presencia de un átomo dopante.

En esta memoria, tras una introducción en la que se explica con más detalle qué son los agregados de oro y cuáles son sus aplicaciones, se incluye un desglose de los objetivos del trabajo y una introducción a la mencionada DFT que permite comprender los aspectos básicos de la teoría que subyace a los cálculos realizados. En la siguiente sección, se recogen y explican las estructuras y propiedades del estado fundamental de los agregados de oro (y de algunos isómeros), tanto puros como dopados, en función del número de átomos que los forman (n). Por último, se realiza un análisis de los resultados obtenidos en el estudio de la adsorción de O_2 en los agregados con las geometrías más estables de las incluidas en la sección anteriormente señalada.

Summary

Nanoscale clusters are compounds made up of atoms or molecules which have a well defined structure at the nano scale and whose properties are, in general, different to those displayed by the same atoms in isolation or when making up a solid. In fact, each additional atom and even each additional electron may drastically change some of the properties of such clusters.

The physicochemical properties of gold clusters are dependent on the size. Consequently there is a wide range of technological applications for this material including; optoelectronics, molecular electronics, biotechnology and medicine. In addition, nanoscale gold clusters, despite gold being one of the least reactive metals, demonstrate high catalytic activity depending on the size and the substrate being used. For that reason they may be useful as catalysts in many currently challenging scientific applications, such as the removal of carbon monoxide molecules from the hydrogen feed flow in fuel cells. Furthermore, some of the properties of these clusters may be strongly influenced by chemical composition when they are doped with atoms of other elements. Such properties may be very different from those of the pure cluster of the same size and may be more desirable or beneficial for the aforementioned applications.

This Master's final project focuses on the study of the catalytic properties of small gold clusters doped with vanadium (pure clusters Au_{n+1} and doped clusters Au_nV up to a size of $n = 6$) using calculations based on Density Functional Theory (DFT), carried out using SIESTA code. The adsorption of molecular oxygen (O_2) was analysed and the influence of the presence of a doping atom was examined.

This report, following an introduction explaining gold clusters and their applications in more detail, includes a breakdown of the project objectives and an introduction to the aforementioned DFT which gives the background to the basics of the theory underlying the calculations carried out. The following section shows and explains the structures and properties of the fundamental state of the gold clusters (and certain isomers), both pure and doped, in terms of number of atoms they contain (n). Finally, the report gives an analysis of the results of the study of O_2 adsorption in the clusters with the most stable geometries from those in the previous section.

Índice general

Sección	Página
Síntesis	III
Summary	V
Índice de figuras	IX
Índice de tablas	IX
1. Introducción	1
1.1. Catálisis	2
1.1.1. Nanocatálisis	3
1.1.2. Adsorción	3
1.2. Agregados nanométricos	4
1.3. Adsorción de O ₂ y agregados de Au dopados con V	5
2. Objetivos y plan de trabajo	7
2.1. Objetivos	7
2.2. Plan de trabajo	7
3. Base teórica de las simulaciones: DFT	9
3.1. Introducción	9
3.2. La aproximación de Born-Oppenheimer	10
3.3. Densidad electrónica y teoremas de Hohenberg-Kohn	11
3.4. Las ecuaciones de Kohn-Sham	11
3.5. La energía de intercambio y correlación	14
3.6. La aproximación del pseudopotencial	15
3.7. Resolución de las ecuaciones de Kohn-Sham	17
3.8. Minimización de la energía total	19
3.9. Autoconsistencia global	20
4. Estado fundamental de los agregados Au_{n+1} y Au_nV	23
4.1. Metodología	23
4.2. Geometrías de equilibrio de los agregados Au _{n+1} y Au _n V	24
4.3. Propiedades de los agregados Au _{n+1} y Au _n V en función del tamaño	30

5. Adsorción de O₂ en los agregados Au_{n+1} y Au_nV	35
5.1. Casos estudiados y geometrías resultantes	36
5.2. Efecto del tamaño y la composición de los agregados en la adsorción de O ₂ . . .	42
6. Conclusiones y desarrollo futuro	47
6.1. Conclusiones del trabajo	47
6.2. Desarrollo futuro y aspectos a mejorar	48
A. Archivos de entrada en SIESTA	51
Bibliografía	55

Índice de figuras

1.1. Cristales de oro sintético	1
3.1. Representación esquemática del pseudopotencial	16
3.2. Diagrama de flujo del proceso de autoconsistencia global en un cálculo DFT . .	21
4.1. Configuraciones de equilibrio de los agregados Au_{n+1}	25
4.2. Configuraciones de equilibrio de los agregados Au_nV	26
4.3. Variación de la energía de enlace con el tamaño de los agregados	31
4.4. Variación de la distancia de enlace con el tamaño de los agregados	31
4.5. Comparación de las energías de ligadura por átomo con estudios previos	32
5.1. Configuraciones de equilibrio de la adsorción en los agregados $Au_{n+1}O_2$ ($n \leq 5$)	38
5.2. Configuraciones de equilibrio de la adsorción en los agregados $Au_{n+1}O_2$ ($n=6$)	39
5.3. Configuraciones de equilibrio de la adsorción en agregados los Au_nVO_2	40
5.4. Variación de la energía de adsorción con el tamaño de los agregados	43
5.5. Variación de la distancia del enlace O-O con el tamaño de los agregados	44
5.6. Variación de la distancia de los enlaces AuV-O con el tamaño de los agregados	45

La obtención de todas las figuras correspondientes a las estructuras geométricas de los agregados es posible gracias al visualizador Jmol [1]. Las representaciones gráficas están realizadas con gnuplot [2].

Índice de tablas

4.1. Energía y distancia de enlace de los agregados Au_{n+1} y Au_nV	27
5.1. Energías y distancias de adsorción de O_2 en agregados Au_{n+1}	39
5.2. Energías y distancias de adsorción de O_2 en agregados Au_nV	41

1. Introducción

El oro, Au, es uno de los elementos con mayor número atómico, $Z = 79$, que se encuentran de forma natural en el universo. Se trata de un metal de transición del grupo 11 que, en su fase extensa y bajo condiciones normales de presión y temperatura, posee un color amarillo ligeramente rojizo (figura 1.1); es sólido, maleable y dúctil; presenta una alta densidad y conductividad eléctrica; y se trata una de las especies químicas menos reactivas.

Debido a estas propiedades, el oro ha tenido a lo largo de la historia un gran valor y variedad de usos y aplicaciones: desde la fabricación de moneda y la confección de joyería, hasta la producción de conectores y componentes en la industria electrónica; pasando por la biología, la medicina, o la industria aeroespacial, donde se emplea como recubrimiento protector de la radiación infrarroja.



Figura 1.1: Cristales de oro sintético con una pureza >99.99%. Fuente de la imagen: <https://es.wikipedia.org/wiki/Oro#/media/File:Gold-crystals.jpg>.

La investigación actual relacionada con este material se puede dividir en tres grandes áreas:

- Suspensiones coloidales compuestas por partículas de oro¹ en un fluido, que de forma usual es agua. Sus principales aplicaciones son la localización de macromoléculas celulares y el estudio de propiedades bioquímicas. Una extensa aproximación a la materia puede encontrarse en [3].

¹En las suspensiones coloidales, las partículas de oro tienen tamaños típicos de centenas de nanómetros o de unos pocos micrómetros.

- Compuestos organometálicos, es decir, compuestos que contienen enlaces entre átomos de oro y carbono, cuyas principales aplicaciones son, la síntesis orgánica², la catálisis³, la obtención de cristales líquidos, la deposición química organometálica de vapor (MOCVD)⁴ o la luminiscencia⁵. Una descripción completa de los compuestos organometálicos de oro y sus aplicaciones se realiza en [4, 5].
- Nanoagregados, cuyas propiedades y aplicaciones se explican en los siguientes apartados puesto que se trata del tema en torno al que gira este trabajo.

Dada la alta estabilidad química en comparación con otros metales del grupo 11 tales como el cobre y la plata, el oro no estaba considerado un material con posibles aplicaciones en procesos de catálisis o en ciencia de superficies. Aunque era sabido que en su fase gaseosa el oro sí podía ser muy reactivo, no fue hasta el año 1987 cuando surgió el interés en los nanoagregados de este material aplicados a la catálisis gracias a la aportación realizada por Hatura *et al.* sobre la oxidación de monóxido de carbono, CO, en oro sobre óxidos de hierro y titanio, Au/Fe₂O₃ y Au/TiO₂ a una temperatura de 40 K [6]. Desde entonces, los compuestos nanométricos de oro han sido objeto de una intensa investigación [7] que ha permitido el desarrollo de áreas como la tecnología de sensores; la electrónica molecular y la optoelectrónica; el análisis genético; y la catálisis, que es la aplicación en la que se centra este trabajo.

1.1. Catálisis

Llegado a este punto resulta necesario explicar que la catálisis consiste en el incremento de la velocidad de una reacción química debido a la participación de una sustancia adicional denominada catalizador [8]. Cuando, por el contrario, esta sustancia adicional reduce la velocidad de la reacción, se denomina inhibidor. Un catalizador es, al mismo tiempo, reactivo y producto de la reacción.

El proceso de catálisis puede ser homogéneo, cuando el catalizador se encuentra en la misma fase que los reactivos; o heterogéneo, cuando, por el contrario, la reacción se produce en la proximidad o en la propia interfaz que separa dos fases o sustancias. En este último caso, no sólo las propiedades electrónicas y estructurales de los catalizadores determinan las propiedades catalíticas, sino también la composición de la superficie. En la gran mayoría de las aplicaciones de la catálisis heterogénea, los catalizadores se encuentran en estado sólido y los reactivos en estado líquido o gas [9].

Respecto a algunas de las ventajas y desventajas de los dos tipos de catálisis, los catalizadores utilizados en catálisis homogénea proporcionan una alta actividad y selectividad, aunque la separación de los mismos de los productos de las reacciones resulta un problema muy frecuente en aplicaciones industriales. Por otra parte, en el caso heterogéneo, pese a que la tasa de reutilización de catalizadores es mayor, resulta más difícil que la reacción sea eficiente [10].

²La síntesis orgánica consiste en la construcción planificada de moléculas orgánicas mediante reacciones químicas.

³Ver apartado 1.1.

⁴Las siglas MOCVD corresponden a “Metalorganic Chemical Vapour Deposition”.

⁵La luminiscencia es la de emisión de luz que no se debe a una alta temperatura sino que es provocada, por diferentes procesos, en condiciones de temperatura ambiente o baja.

1.1.1. Nanocatálisis

Los materiales que se utilizan como catalizadores, que están generalmente compuestos por partículas con un tamaño típico inferior a un micrómetro, intervienen en las reacciones químicas que, como es sabido, se producen a escala atómica. La catálisis es, por tanto, un fenómeno intrínsecamente nanoscópico. En contraposición, el estudio de las reacciones en las que la catálisis tiene lugar debido a la presencia de agregados nanométricos con ciertas propiedades que dependen fuertemente del tamaño de los mismos se denomina nanocatálisis. Es decir, la nanocatálisis consiste en el empleo de catalizadores compuestos por materiales nanoestructurados⁶ que presentan propiedades diferentes a las que poseen en su fase extensa.

La ventaja de la utilización de este tipo de materiales como catalizadores radica en el hecho de que, debido a su pequeño tamaño, las partículas catalizadoras presentan una alta relación de área superficial comparada con su volumen. Esto es un aspecto positivo en lo que se refiere a la reactividad, ya que un gran número de los átomos que forman los agregados se encuentran en la superficie y, por ende, en contacto con los reactivos.

La nanocatálisis se ha convertido en un área relevante dentro del campo de la ciencia de materiales debido a que permite sustituir a los catalizadores convencionales por materiales nanoestructurados consiguiendo así mejores propiedades catalíticas. Uno de los principales objetivos de la investigación en nanocatálisis consiste en la búsqueda y fabricación de catalizadores que aúnen la mayor selectividad posible con una actividad modulable, un bajo consumo de energía, una larga vida útil y la posibilidad de ser separados fácilmente de los productos de las reacciones. Dichas propiedades pueden conseguirse mediante el control del tamaño, la configuración espacial, la composición y estructura electrónica de los agregados nanométricos catalizadores. Información detallada sobre nanocatálisis, síntesis de nanocatalizadores y sus propiedades, con especial énfasis en el oro nanoestructurado, puede encontrarse en [11–14].

1.1.2. Adsorción

Puesto que se trata de una particularidad del fenómeno de la catálisis, la nanocatálisis también podría ser clasificada como homogénea o heterogénea. Sin embargo, desde un punto de vista estrictamente nanoscópico, el proceso de nanocatálisis se produce mediante la adsorción de los átomos o moléculas que componen los reactivos por los agregados nanométricos que componen los catalizadores. Por tanto, no resulta realmente necesaria la clasificación macroscópica homo- o heterogénea.

La adsorción consiste en el proceso en el que átomos, iones o moléculas de un gas; un líquido o un sólido disuelto se adhieren a la superficie de un sólido [15]. Éste último se denomina adsorbente y las partículas adheridas adsorbatos. El fenómeno de la adsorción no debe ser confundido con el de la absorción, el cual se trata del fenómeno homólogo en términos de volumen. La adsorción se produce mediante, la interacción atractiva débil de *van der Waals*⁷, o a través de la formación de enlace químico⁸; es decir, a través de intercambio de electrones entre adsorbato y adsorbente.

⁶Los materiales nanoestructurados son aquellos con configuraciones y propiedades bien definidas a escala atómica. Su tamaño típico está comprendido entre 3 ó 4 Å y aproximadamente 100 nm.

⁷En este caso se utiliza el término fisisorción.

⁸En contraposición, este otro caso se denomina quimisorción.

En el proceso de la nanocatálisis, los átomos, los iones o las moléculas de los reactivos son adsorbidos en las posiciones con mayor actividad de los agregados que componen el catalizador; es decir, en las posiciones de la superficie de los agregados donde la adsorción es especialmente favorable. Un buen catalizador es aquel que adsorbe las partículas reactivas de forma suficientemente intensa para que la reacción química tenga lugar sin que ello tenga como consecuencia que los productos queden permanentemente adheridos a los catalizadores. A modo de ejemplo, cabe mencionar que la plata no actúa como catalizador debido a que la adsorción de los reactivos es débil y que el tungsteno, pese a presentar una alta actividad catalítica, no permite su posterior separación de los productos de la reacción por lo que su uso tampoco resulta adecuado en catálisis.

1.2. Agregados nanométricos

Hasta ahora, se han utilizado en varias ocasiones los términos agregado nanométrico y nanoagregado. Puesto que se trata del tipo de sistemas que se estudian en este trabajo, conviene especificar a qué corresponde esta terminología.

Un agregado nanométrico o nanoagregado⁹ [16] se define como una entidad formada por un cierto número de átomos o moléculas ligadas por una interacción que puede ser de *van der Waals*, como en los agregados de argón Ar_n ; enlace por puente de hidrógeno, como en los agregados $(H_2O)_n$; enlace iónico, que se da, por ejemplo, en agregados $(NaCl)_n$; enlace covalente, presente en los compuestos organometálicos; y enlace metálico, como en el caso de los agregados de oro.

Los agregados nanométricos se componen de un número variable de átomos, desde unos pocos hasta algunos cientos, y constituyen el estado intermedio existente entre las moléculas y los sólidos. La terminología utilizada para designar a los diferentes tipos de agregados en función de su tamaño varía de unos autores a otros y su traducción puede ocasionar una pérdida de concisión. De forma general, los agregados de tamaños más pequeños, compuestos por un número reducido de átomos y cuyas dimensiones no llegan a 1 *nm*, se denominan agregados atómicos o pequeños agregados. Éste es el tipo de estructuras que se estudian en este trabajo. Los nanoagregados se componen por un número mayor de átomos y tienen, dependiendo de qué materiales los constituyan, alguna dimensión comprendida entre 1 y 10 *nm*. Los agregados aún más grandes, que contienen en torno a mil átomos o más y que presentan un tamaño típico próximo a las micras, se denominan nanopartículas.

La principal y más importante característica de los agregados es que las propiedades estructurales, electrónicas, ópticas y catalíticas que presentan dependen estrechamente de su tamaño y, además, son diferentes a las que los mismos materiales que los componen presentan en su fase extensa. De hecho, cada átomo o incluso cada electrón añadido a un cierto agregado puede cambiar drásticamente sus propiedades. Ésta es la razón por la que resulta tan interesante el estudio de este tipo de estructuras y su posible aplicación a problemas tecnológicos que necesiten ser solventados u optimizados.

⁹En la bibliografía los términos comúnmente utilizados son “cluster” o “atomic cluster”, en caso de que se requiera enfatizar la pertenencia a la escala nanométrica.

1.3. Adsorción de O₂ y agregados de Au dopados con V

Tal y como ya se ha señalado, mientras que en su fase extensa se trata de uno de los metales menos reactivos, el oro, se vuelve químicamente activo cuando conforma estructuras a escala nanométrica. De entre los conocidos, este es el material con, probablemente, el efecto de reducción de escala más acusado, lo que permite que el rango de aplicaciones, tanto existentes como en desarrollo, sea muy amplio: optoelectrónica, tecnología fotovoltaica o biotecnología. Además, se considera que los agregados nanométricos de oro resultarán especialmente útiles en la industria catalítica [17] ya que desempeñan el papel de catalizadores en diversas reacciones presentando, además, una alta actividad y selectividad. Un ejemplo de ello es que los agregados de oro actúan como catalizadores sobre superficies de óxidos metálicos incluso por debajo de la temperatura ambiente [18, 19]. Asimismo, la investigación y el desarrollo de la tecnología de nanocatalizadores de oro no se fundamenta sólo en su diversa utilidad y eficiencia, sino también en su relativo bajo coste y gran disponibilidad en comparación con los metales habitualmente utilizados como catalizadores, como el platino u otros elementos de su mismo grupo [20].

El uso principal del oro en el campo de la catálisis es la eliminación de impurezas de monóxido de carbono del flujo de alimentación de hidrógeno de las pilas de combustible¹⁰. Otras aplicaciones en este campo incluyen su uso como material resistente a la corrosión o como catalizador para proporcionar mejoras en la conductividad del electrodo.

El CO reduce la utilidad del catalizador¹¹ empleado en la mayoría de las pilas de combustible de baja temperatura. Este gas se produce como un subproducto en el reformado con vapor¹² de hidrocarburos para la obtención de hidrógeno. Es posible separar la mayor parte del CO mediante la reacción



donde el agua se introduce en forma gaseosa permitiendo reducir la fracción de CO a 0.5–1.5 % en el flujo de alimentación de la pila de combustible. Aunque, esta reacción tiene como beneficio la producción de hidrógeno, no permite eliminar completamente el monóxido de carbono.

Un segundo proceso, la oxidación CO,



¹⁰Una pila de combustible [21], también denominada célula o celda de combustible, es un dispositivo electroquímico que convierte la energía potencial química de determinados combustibles en energía eléctrica, proporcionando, teóricamente, generación de energía con una alta eficiencia y un bajo impacto medioambiental. Debido a que la obtención de energía en las pilas de combustible está exenta de cualquier proceso térmico o mecánico, este tipo de dispositivos alcanza una eficiencia mayor a la correspondiente a las máquinas térmicas. Además, puesto que no se produce combustión alguna, las emisiones contaminantes son mínimas.

El funcionamiento de una pila de combustible es semejante al de una batería ya que en ambas se obtiene electricidad a partir de que ciertas sustancias que reaccionan químicamente entre sí. Sin embargo, mientras que las baterías tienen una capacidad limitada de almacenamiento de energía, la pila de combustible está diseñada para permitir un abastecimiento continuo de los reactivos. Además, los electrodos de la pila de combustible actúan también como catalizadores de las reacciones químicas de oxidación y reducción.

¹¹La presencia de CO en la reacción química que tiene lugar en una pila de combustible tiene como consecuencia una reducción en el número de sitios activos de los catalizadores de dicha reacción, lo que se denomina “envenenamiento”.

¹²El reformado con vapor es un método para la obtención de hidrógeno a partir de hidrocarburos, en particular a partir de gas natural, que consiste en exponer este gas, de alto contenido de metano, a vapor de agua a alta temperatura y presión moderada. Como resultado de la reacción química se obtiene hidrógeno, dióxido de carbono y también, dependiendo la mezcla, monóxido de carbono.

permite reducir la proporción de CO en el gas de alimentación a una proporción inferior a 10 ppm, valor umbral que permite el funcionamiento eficiente de una pila de combustible.

Es en este punto cuando resulta útil la consideración de agregados nanométricos de oro como catalizadores de la reacción anterior. En concreto, la adsorción de O₂ en dichos agregados permite la reacción entre las moléculas de este gas y las moléculas de CO. Es decir, el CO y el O son promotores¹³, uno del otro, mediante la quimisorción en agregados de oro, en el proceso de oxidación CO [18].

Gracias a la realización de diversos cálculos teóricos de la adsorción de O₂ [23–25], es sabido que las energías de enlace y activación del oxígeno molecular en agregados de oro dependen fuertemente del tamaño, estructura y estado electrónico de los mismos; y que además, las posiciones de los agregados con número de coordinación¹⁴ bajo presentan, de forma general, un incremento en la reactividad.

Asimismo, resulta útil estudiar cómo es posible mejorar las propiedades catalíticas de los agregados de oro mediante el dopado de éstos con otros átomos metálicos [26]. Estudios previos han demostrado que la presencia de un sólo átomo dopante en un agregado nanométrico tiene una fuerte influencia en su estructura electrónica y geométrica; y en consecuencia, produce una variación de sus propiedades físicas y químicas [27–30]. En el caso concreto del oro, se ha probado que las propiedades catalíticas de los agregados se ven incrementadas con el dopado. Por ejemplo, se han realizado cálculos que revelan que la adsorción de O₂ en una nanopirámide de oro es más favorable cuando el átomo de oro del vértice de la misma se sustituye por un átomo de platino [31].

El papel del oxígeno en la oxidación CO catalizada por agregados de oro presenta todavía algunas incógnitas acerca de cuáles son los mecanismos que causan la adsorción, en qué posiciones de los agregados se produce y cuál es el estado de oxidación resultante del oro. Existen diversos estudios, tanto teóricos como experimentales, de las propiedades de los agregados nanométricos de oro dopados con diferentes metales de transición tales como Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe o Pd [29]. Para algunos materiales dopantes, Ti, Fe o Pb, se ha analizado, además, la adsorción de O₂ [32, 33] y de CO [34]. Sin embargo, con respecto al caso del vanadio, aunque sí se conocen las propiedades estructurales de los agregados de oro dopados este elemento [35] y existen estudios de la adsorción de CO [26], no ocurre lo mismo en el caso de la adsorción de O₂. Este trabajo pretende, proporcionar información sobre algunas de las propiedades de este caso particular que aún no ha sido analizado.

¹³Un promotor es una sustancia que incrementa la actividad, selectividad o estabilidad catalítica aunque no es por sí mismo un catalizador [22].

¹⁴El número de coordinación de un átomo en un compuesto representa el número de átomos que se encuentran enlazados con éste.

2. Objetivos y plan de trabajo

Tal y como se explica en la sección anterior, los agregados nanométricos de oro presentan propiedades muy diferentes a las que poseen tanto los átomos aislados como las estructuras cristalinas extensas. Esto da lugar a que sean especialmente útiles en diversas aplicaciones y, en especial, en el campo de la catálisis dada la alta reactividad que tienen los agregados. Además, las propiedades de éstos pueden depender fuertemente de su composición cuando se encuentran dopados con átomos de diferentes especies químicas, pudiendo ser dichas propiedades diferentes y más deseables para una cierta aplicación concreta que las correspondientes a los agregados puros formados por el mismo número de átomos.

2.1. Objetivos

La estructura de los agregados puros y, sobre todo, las propiedades de segregación y mezcla de los agregados dopados o nanoaleaciones, determinan su reactividad química y, en consecuencia, su actividad catalítica. Resulta, por lo tanto, muy relevante conocer cuáles son los efectos que produce la implantación de otros elementos en los agregados y cuáles son las configuraciones más favorables en aras de la adsorción y la catálisis.

Este trabajo tiene como propósito general el estudio, mediante técnicas computacionales, de la adsorción de oxígeno molecular en agregados nanométricos de oro puros Au_{n+1} y dopados con vanadio Au_nV . Tal y como se explica en la sección 4, se limita el estudio a agregados de tamaño $n \leq 6$. En concreto, se pretende analizar el papel que juega el átomo dopante, el átomo de vanadio, en la reactividad de dichos agregados; es decir, en su capacidad para reaccionar con el O_2 , y cómo influye en ello la estructura, el tamaño y la composición de los mismos. Para ello se desarrolla un estudio comparativo de las propiedades estructurales y, en menor medida, electrónicas de los agregados de oro puros y dopados, con y sin O_2 adsorbido, en función del tamaño de los agregados.

2.2. Plan de trabajo

A continuación se realiza un desglose de cada una de las etapas del trabajo, las cuales se reflejan en esta memoria en tres bloques que se componen de los siguientes contenidos:

- **Búsqueda bibliográfica**

Para la consecución del objetivo general del trabajo, es necesario, en primer lugar, la realización de una búsqueda bibliográfica que permita comprender cuáles son las estructuras

a analizar, sus propiedades, aplicaciones, y los estudios previos relacionados. Todo ello se incluye en la sección 1.

■ Metodología: fundamentos y herramientas

El estudio de los agregados nanométricos se lleva a cabo mediante cálculos basados en métodos mecanocuánticos. Para ello se utiliza el código SIESTA¹ [36, 37], un paquete informático diseñado para realizar simulaciones “ab initio”² de la estructura electrónica y de dinámica molecular cuántica (QMD)³ que se sustenta en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)⁴. Por tanto, resulta fundamental, para la correcta ejecución de las simulaciones y la comprensión de los resultados, conocer los aspectos más importantes de esta teoría y cómo se encuentran implementados en el código SIESTA. A ello se dedica la sección 3 de este trabajo.

La utilización de SIESTA permite realizar cálculos de muy diversa naturaleza. Para determinar qué se desea obtener en cada simulación se necesitan varios archivos de entrada⁵ que pueden llegar a almacenar un número considerable de parámetros e información. Esto implica que el manejo de SIESTA no resulte, en absoluto, directo, por lo que también se puede considerar como un objetivo del trabajo el aprendizaje de la utilización de esta herramienta. Además, resulta necesario adquirir otra serie de conocimientos debido a que SIESTA es un software soportado por un entorno de computación UNIX/Linux, y a que, dada la complejidad de los sistemas que se estudian, no es posible llevar a cabo los cálculos en un ordenador personal sino que se ejecutan en un “cluster” de computación intensiva al que se accede de forma remota. Esto requiere familiarizarse con la elaboración de archivos tipo “shell script” [38] para la ejecución eficiente de las simulaciones.

Con el párrafo anterior se pretende explicar que, previamente a realizar los cálculos que permiten alcanzar el objetivo principal del trabajo, es necesario asimilar los conceptos señalados, en lo que se emplea una parte del cómputo total del tiempo del trabajo que no se puede reflejar en la memoria más que con una cita como esta.

■ Estructura y propiedades de los agregados

Tal y como se ha mencionado anteriormente, el objetivo central del trabajo consiste en la caracterización de las propiedades de los agregados Au_{n+1} y Au_nV y el estudio de la adsorción de O_2 en los mismos. A continuación se desglosan las simulaciones que se realizan en el trabajo para la consecución de dicho objetivo:

- Cálculo y estudio de las propiedades de las estructuras correspondientes a los estados fundamentales de los agregados puros Au_{n+1} y dopados Au_nV (sección 4).
- Estudio de la adsorción de O_2 tanto en los agregados puros como en los dopados (sección 5).
- Análisis de resultados de la adsorción de O_2 en función del tamaño y composición del agregado sobre el que se adsorbe la molécula (sección 5).

¹Las siglas SIESTA corresponden a “Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms”.

²Un cálculo es “ab initio”, es decir, a partir de primeros principios, cuando únicamente se asumen leyes básicas bien establecidas y no se introducen apenas parámetros empíricos como datos de entrada.

³Las siglas QMD corresponden a “Quantum Molecular Dynamics”.

⁴Las siglas DFT corresponden a “Density Functional Theory”.

⁵Ver Anexo A: Archivos de entrada de SIESTA.

3. Base teórica de las simulaciones: DFT

Esta sección es un resumen de las características y resultados más importantes de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), la base teórica de las simulaciones del trabajo. La DFT es un formalismo que permite obtener, entre otras propiedades, la configuración atómica, la distribución electrónica y el estado de mínima energía¹ de un determinado sistema empleando la densidad electrónica como variable mecanocuántica en lugar de las variables clásicas de los electrones: posición y momento. Una descripción extensa y completa del formalismo DFT puede encontrarse en las referencias [39–43].

A lo largo de esta sección se incluyen también los aspectos teóricos fundamentales y particulares de SIESTA [36, 37], el código DFT utilizado en las simulaciones realizadas.

3.1. Introducción

El objetivo de una simulación DFT es obtener el valor de la energía del estado fundamental de un conjunto de átomos, es decir, resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo correspondiente al sistema:

$$\hat{H}\Phi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}) = E_T\Phi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}), \quad (3.1)$$

donde $\{\mathbf{r}_i\}$ y $\{\mathbf{R}_\alpha\}$ representan, respectivamente, el conjunto de las posiciones de los N electrones y los K núcleos atómicos². El hamiltoniano del sistema, \hat{H} , está dado por

$$\hat{H} = \sum_{\alpha}^K \frac{p_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}} + \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha \neq \beta}^K \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}e^2}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|} + \sum_i^N \frac{p_i^2}{2m_e} + \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha}^{N,K} \frac{Z_{\alpha}e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|}. \quad (3.2)$$

Los términos primero y tercero de \hat{H} son, respectivamente, la energía cinética de los núcleos y de los electrones; y los términos segundo, cuarto y quinto corresponden a las interacciones núcleo-núcleo, electrón-electrón y electrón-núcleo. A partir de este punto, se considera la expresión del

¹El estado de mínima energía de un cierto sistema también se denomina estado fundamental.

²Como se explica más adelante, en el formalismo DFT, se separa la parte electrónica y la iónica de los sistemas a tratar. Por ello, cuando se describen las estructuras, se utilizan indistintamente los términos núcleo e ion.

hamiltoniano cuántico en unidades atómicas³:

$$\hat{H} = -\sum_{\alpha}^K \frac{\nabla_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^K \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|} - \sum_i^N \frac{\nabla_i^2}{2} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i,\alpha}^{N,K} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|}, \quad (3.4)$$

donde ahora M_{α} representa el cociente entre la masa del núcleo α y m_e , y ∇_{α}^2 y ∇_i^2 representan, respectivamente, la diferenciación con respecto a las coordenadas del α -ésimo núcleo y del i -ésimo electrón.

3.2. La aproximación de Born-Oppenheimer

El problema planteado, es decir, la obtención de los autovalores del hamiltoniano del sistema, resulta analíticamente irresoluble incluso cuando se considera un sistema formado por un pequeño número de átomos. Por ello, se realiza una primera simplificación: la aproximación de Born-Oppenheimer [44], que consiste en desacoplar los movimientos nuclear y electrónico, lo que está justificado por el hecho de que la masa de los núcleos es mucho mayor que la de los electrones. Este argumento es equivalente a asumir que los núcleos se encuentran en reposo en relación a los electrones puesto que su velocidad es muy superior a la de los primeros. Bajo esta consideración, se reescribe la función de onda del sistema en los siguientes términos:

$$\Phi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_{\alpha}\}) = \Psi_{\{\mathbf{R}_{\alpha}\}}(\{\mathbf{r}_i\}) \chi(\{\mathbf{R}_{\alpha}\}), \quad (3.5)$$

donde $\Psi_{\{\mathbf{R}_{\alpha}\}}(\{\mathbf{r}_i\})$ es la función de onda electrónica y $\chi(\{\mathbf{R}_{\alpha}\})$ es la función de onda nuclear. En consecuencia, se expresa la energía total del sistema y la ecuación de Schrödinger electrónica de la siguiente forma:

$$E_T = -\sum_{\alpha}^K \frac{\nabla_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}} + E_{fund}(\{\mathbf{R}_{\alpha}\}) \quad (3.6)$$

$$\left(\hat{H} + \sum_{\alpha}^K \frac{\nabla_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}} \right) \Psi_{\{\mathbf{R}_{\alpha}\}}(\{\mathbf{r}_i\}) = E_{fund}(\{\mathbf{R}_{\alpha}\}) \Psi_{\{\mathbf{R}_{\alpha}\}}(\{\mathbf{r}_i\}), \quad (3.7)$$

donde $E_{fund}(\{\mathbf{R}_{\alpha}\})$ se interpreta como la energía potencial correspondiente a la interacción de los núcleos con el resto del sistema.

La aproximación explicada en este apartado lleva a considerar que el desplazamiento de los núcleos se puede caracterizar mediante dinámica clásica y que por tanto las fuerzas que actúan sobre ellos son

$$\mathbf{F}_{\beta} = -\frac{\partial E_{fund}(\{\mathbf{R}_{\alpha}\})}{\partial \mathbf{R}_{\beta}}. \quad (3.8)$$

En esencia, se considera que los núcleos se mueven en trayectorias clásicas debido a fuerzas provocadas por la estructura electrónica del sistema, la cual se calcula considerando un comportamiento cuántico.

³Se considera el escalado dimensional $x, y, z \rightarrow a_0 x', a_0 y', a_0 z'$ dado por

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} \quad \frac{\hbar^2}{m_e a_0^2} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = E_H, \quad (3.3)$$

donde E_H representa la unidad de energía *Hartree* y a_0 es el radio de Bohr.

3.3. Densidad electrónica y teoremas de Hohenberg-Kohn

El siguiente paso que se lleva a cabo para resolver el problema planteado es el que da nombre a la teoría y consiste en describir el sistema, en lugar de mediante funciones de onda, en términos de la densidad electrónica, la cual viene determinada por

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_2, \dots, d\mathbf{r}_N. \quad (3.9)$$

Es importante resaltar que esta reformulación permite considerar únicamente las tres variables de las que depende la densidad electrónica, en vez de las $3N$ de las que depende la función de onda.

La DFT se fundamenta en dos teoremas aportados por Pierre Hohenberg y Walter Kohn [45]:

- El primero de ellos establece que la energía del estado fundamental de un sistema de electrones en un potencial externo $v(\mathbf{r})$ está determinada por un único funcional de la densidad electrónica, $E = E[\rho]$, siendo

$$v(\mathbf{r}) = - \sum_{\alpha}^K \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}|}. \quad (3.10)$$

- El segundo de los teoremas determina que dicho funcional tiene un mínimo para el estado fundamental de la densidad electrónica, es decir,

$$E[\rho_{fund}] \leq E[\rho]. \quad (3.11)$$

Teniendo en cuenta lo anterior, se reescribe $E_{fund}(\{\mathbf{R}_{\alpha}\})$ de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} E_{fund}(\{\mathbf{R}_{\alpha}\}) &= \underbrace{- \sum_i^N \frac{\nabla_i^2}{2} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i, \alpha}^{N, K} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|}}_{E[\rho_{fund}]} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^K \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|} = \\ &= E[\rho_{fund}] + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^K \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|}. \end{aligned} \quad (3.12)$$

Por tanto, el problema inicial se transforma en otro cuya resolución requiere minimizar la energía de la parte electrónica correspondiente a una cierta configuración iónica $\{\mathbf{R}_{\alpha}\}$.

3.4. Las ecuaciones de Kohn-Sham

La reformulación del problema en términos de los teoremas de Hohenberg-Kohn implica la consideración del funcional de la densidad electrónica $E[\rho]$, el cual se desconoce. Este inconveniente se consigue superar gracias a la aportación realizada por Kohn-Sham [46], que consiste en aproximar este funcional y expresarlo como una suma compuesta por los siguientes términos:

$$E[\rho] = T_S[\rho] + E_{ee}[\rho] + E_{en}[\rho] + E_{XC}[\rho]. \quad (3.13)$$

- El primer sumando corresponde a la aproximación de la energía cinética de los electrones obtenida a partir de considerar la suma de las energías cinéticas individuales de un sistema ficticio de N electrones no interactuantes descritos por funciones de onda $\psi_i(\mathbf{r})$:

$$T_S[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \psi_i(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (3.14)$$

En el modelo de Kohn-Sham, el sistema ficticio no interactuante se construye de modo que su densidad electrónica sea la misma que la de los electrones del problema real:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (3.15)$$

- El segundo sumando representa las interacción coulombiana electrón-electrón, que en términos de la densidad electrónica viene dado por

$$E_{ee}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'. \quad (3.16)$$

- El tercero corresponde a la interacción coulombiana electrón-núcleo:

$$E_{en}[\rho] = \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (3.17)$$

- El último de los sumandos, $E_{XC}[\rho]$, corresponde a los términos cuánticos de las energías de intercambio y correlación y engloba todo lo que se desconoce⁴ del funcional de la densidad.

La energía de intercambio se debe a la indistinguibilidad de los electrones, lo que se explica haciendo uso de que la función de onda de un conjunto de electrones es antisimétrica puesto que éstos son fermiones. La antisimetría de la función de onda fundamenta que los electrones no pueden encontrarse en una misma posición del espacio con el mismo estado de espín, lo cual produce una reducción de la energía correspondiente a la interacción coulombiana.

La energía de correlación se explica empleando la interpretación probabilística de la mecánica cuántica y también da cuenta de una reducción de la energía del sistema. Ésta es debida a que la densidad de probabilidad de un conjunto de electrones está determinada por las densidades de probabilidad correspondientes a cada uno de ellos, las cuales están correlacionadas debido a la interacción de Coulomb.

La expresión general del funcional de intercambio y correlación se escribe a continuación, denotándose la energía de intercambio y correlación por ϵ_{XC} :

$$E_{XC}[\rho] = \int \epsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r}))\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (3.18)$$

⁴En el funcional de intercambio y correlación representa la parte del problema desconocida desde un punto de vista matemático. Como se explica a continuación, la física del sistema es conocida, el inconveniente reside en que no se dispone de un método analítico para abordarla.

Se puede demostrar que partiendo del funcional de la densidad escrito en términos de orbitales no interactuantes (ec. 3.13) y aplicando el principio variacional⁵, se obtiene que los orbitales que minimizan la energía satisfacen el siguiente conjunto de ecuaciones (ecuaciones de Schrödinger para un solo electrón en el seno de un potencial efectivo $V(\mathbf{r})$):

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right) \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (3.19)$$

donde $V(\mathbf{r})$ se compone de los términos que se describen a continuación, los cuales están relacionados con los términos presentes en el funcional (ec. 3.13):

$$V(\mathbf{r}) = V_H(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \quad (3.20)$$

- El potencial promedio de la distribución electrónica o potencial Hartree $V_H(\mathbf{r})$, que está determinado por la derivada funcional de $E_{ee}[\rho]$:

$$V_H(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{ee}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'. \quad (3.21)$$

- El potencial nuclear $v(\mathbf{r})$ (interacción coulombiana electrón-núcleo (ec. 3.10)):

$$v(\mathbf{r}) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}|}. \quad (3.22)$$

- El potencial de intercambio y correlación $V_{XC}(\mathbf{r})$, que está determinado por la derivada funcional de $E_{XC}[\rho]$:

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (3.23)$$

En resumen, en esta sección se explica cómo, partiendo de la aproximación de Kohn-Sham, se llega a que la correspondencia entre la energía del estado fundamental y el mínimo del funcional $E[\rho]$ es equivalente a la condición de autoconsistencia del potencial $V(\mathbf{r})$. Dicho de otro modo, la aproximación de Kohn-Sham permite transformar el problema inicial en un conjunto de ecuaciones autoconsistentes denominadas ecuaciones de Kohn-Sham (ecs. 3.19) cuyas soluciones permiten calcular la densidad ρ_{fund} del sistema en el estado fundamental y, en consecuencia, la energía del estado fundamental de la parte electrónica del problema.

Este cálculo autoconsistente⁶ parte de una densidad electrónica inicial $\rho^{in}(\mathbf{r})$ a partir de la que se calcula un potencial inicial $V^{in}(\mathbf{r})$ que se introduce en las ecuaciones 3.19. Tras la resolución de las mismas, se obtienen las funciones de onda $\psi_i(\mathbf{r})$ que son necesarias para calcular una nueva densidad electrónica $\rho^{out}(\mathbf{r})$. Ésta, a su vez, permite calcular un nuevo potencial $V(\mathbf{r})$ que se vuelve a introducir en las ecuaciones⁷. Este proceso se repite hasta que se alcance la condición de autoconsistencia; es decir, hasta que la densidad electrónica introducida y la obtenida

⁵El principio variacional permite obtener el estado fundamental correspondiente al mínimo del funcional $E[\rho]$.

⁶También denominado cálculo o método SCF ("self consistent field").

⁷En realidad este potencial se calcula a partir de una combinación de las densidades inicial y final de cada paso del proceso autoconsistente, donde el peso de la segunda de ellas es pequeño:

$$\rho_{in}^{n+1} = \delta \rho_{out}^n + (1 - \delta) \rho_{in}^n \quad \delta \simeq 0,1 - 0,2. \quad (3.24)$$

tras la resolución de las ecuaciones difieran en menos de una determinada tolerancia. Una vez alcanzada la autoconsistencia de carga, la densidad electrónica correspondiente al estado fundamental se utiliza para calcular la energía total del sistema y continuar con los siguientes pasos del método.

3.5. La energía de intercambio y correlación

Para llevar a cabo el cálculo de la estructura electrónica un cierto sistema es necesario resolver las ecuaciones de Kohn-Sham y para ello se requiere considerar el funcional de intercambio y correlación $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$. Sin embargo, éste no se conoce y por lo tanto debe ser aproximado.

Uno de los métodos más extendidos para resolver este problema se denomina la Aproximación de la Densidad Local (LDA)⁸ y consiste en considerar que, en una determinada posición \mathbf{r} , la energía de intercambio y correlación depende únicamente de la densidad electrónica en ese punto, siendo ésta aproximada por la densidad electrónica correspondiente a un gas homogéneo de electrones no interactuantes. Esta aproximación permite resolver las ecuaciones de Kohn-Sham pero los resultados de éstas no son las soluciones exactas de la ecuación de Schrödinger puesto que no se utiliza el funcional de intercambio y correlación real. A pesar de ello, y de la drástica simplificación que se realiza del problema, la LDA permite reproducir resultados precisos de propiedades de algunos sistemas como, por ejemplo, los semiconductores.

Otra aproximación al funcional de intercambio y correlación más refinada y desarrollada con la intención de mejorar la LDA, es la denominada Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA)⁹. Se diferencia de la anterior en que ésta es semilocal ya que considera que la energía de intercambio y correlación depende de la densidad electrónica en cada punto y además de sus gradientes: $\epsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})]$. Cabe pensar que la aproximación GGA debería ser más precisa por el hecho de que incluye más información física que la aproximación LDA; sin embargo, si bien es cierto que para algunas propiedades esta aproximación suministra mejores resultados¹⁰, en otros casos no representa una mejora sustancial.

Además de las estas dos aproximaciones, existen más formas de tratar dicho funcional. Algunos de estos otros métodos se basan en mejorar y completar las dos aproximaciones anteriores. Por ejemplo, en el método LSDA se parte del LDA y se incluye el espín de los electrones; y en el método meta-GGA se consideran además del gradiente, el laplaciano de la densidad electrónica.

En las simulaciones de este trabajo se considera la aproximación conocida como Funcional de la Densidad de *van der Waals* (vdW-DF)¹¹ introducida por M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth, y B. I. Lundqvist [47]. En concreto, se utiliza la variante desarrollada por J. Klimes, D. R. Bowler y A. Michaelides [48]. La interacción de *van der Waals* es un fenómeno mecanocuántico que explica que las fluctuaciones de carga de una cierta región de un sistema atómico se encuentran electrodinámicamente correlacionadas con las fluctuaciones de carga de otra región del sistema. En consecuencia, esta interacción es no local. Las aproximaciones LDA y GGA, a pesar de que proporcionan resultados satisfactorios en el estudio de muchos tipos de

⁸Las siglas LDA corresponden a “Local Density Approximation”.

⁹Las siglas GGA corresponden a “Generalized Gradient Approximation”.

¹⁰Como es el caso de las energías del estado fundamental.

¹¹Estas siglas hacen referencia a “*van der Waals* Density Functional”.

sistemas, son aproximaciones semilocales que no dan cuenta de la interacción de vdW y, por tanto, no son adecuadas para el estudio de interacciones electrónicas dispersas.

El funcional exacto de intercambio y correlación engloba las interacciones vdW pero, puesto que no son conocidas, también resulta necesaria su estimación. En la aproximación vdW-DF la correlación no local se trata de la siguiente forma:

$$E_{XC}[\rho] = E_X^{GGA}[\rho] + E_C^{LDA}[\rho] + E_C^{nl}[\rho], \quad (3.25)$$

donde E_X^{GGA} representa la aproximación GGA a la energía de intercambio, E_C^{LDA} es la energía de correlación local calculada con la aproximación LDA y E_C^{nl} es la energía de correlación no local que contiene la interacción de dispersión. A su vez, existen varias parametrizaciones de los funcionales correspondientes a los términos de intercambio y correlación.

La consideración en el funcional de intercambio y correlación de las interacciones de vdW resulta esencial en la descripción de sistemas tales como bioestructuras, cristales moleculares, multicapas y fenómenos de superficie como la adsorción. En particular, se ha comprobado que las interacciones de dispersión afectan significativamente a la correcta caracterización computacional de la adsorción de moléculas sobre una superficie de oro [49]. Es por tanto conveniente la consideración de funcionales de intercambio y correlación del tipo vdW-DF en las simulaciones de este trabajo.

3.6. La aproximación del pseudopotencial

Las características físicas de un determinado sólido así como los enlaces entre los átomos que lo componen están determinados principalmente por los electrones de las capas más externas de los átomos, es decir, los electrones de valencia. Este hecho sustenta una nueva simplificación del problema que se basa en generar un potencial efectivo que reproduzca la interacción debida a los electrones de las capas internas¹² y a los núcleos atómicos, de forma que afecte a los electrones de valencia del mismo modo que lo hace el potencial real y mantenga las propiedades atómicas. Este potencial efectivo se denomina pseudopotencial y determina el comportamiento de un conjunto de “pseudo”-funciones de onda que sustituyen a las funciones de onda de los electrones de valencia del sistema.

La implementación de un pseudopotencial disminuye de manera muy notable el tiempo de cálculo debido a que se reduce en gran medida el número de interacciones a considerar en el problema, y en consecuencia, el número de variables.

Existen diferentes tipos de pseudopotenciales y métodos para calcularlos. Su explicación detallada escapa del alcance de este trabajo; sin embargo, sí resulta conveniente señalar que SIESTA emplea pseudopotenciales que conservan la norma¹³[50], que se caracterizan por las siguientes propiedades:

- Los autoestados correspondientes a los potenciales reales y “pseudo” tienen los mismos autovalores para una configuración dada.

¹²También designados por el anglicismo electrones “core”.

¹³En la literatura se utiliza el término “norm-conserving”.

- Las funciones de onda y los potenciales, tanto reales como “pseudo”, coinciden a partir de un cierto radio, r_c , llamado “cutoff” o radio de “core”¹⁴ (Figura 3.1).
- Las autofunciones reales y “pseudo” generan la misma densidad de carga. Esta es la condición de conservación de la norma:

$$4\pi \int_0^{r_c} |\psi_r(r)|^2 r^2 dr = 4\pi \int_0^{r_c} |\psi_{ps}(r)|^2 r^2 dr. \quad (3.27)$$

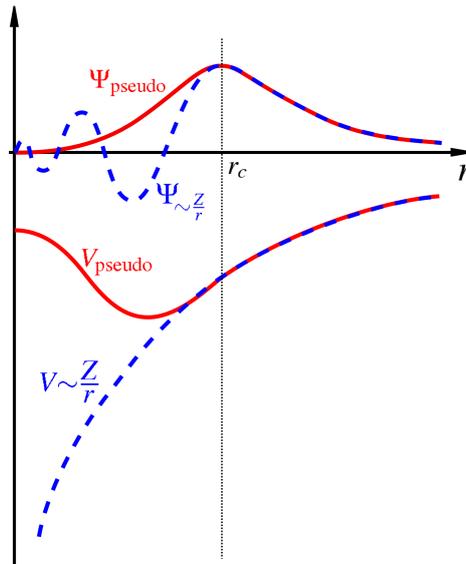


Figura 3.1: Comparación cualitativa entre el potencial de Coulomb creado por el núcleo y la función de onda completa (azul); y el pseudopotencial y la correspondiente “pseudo”-función de onda aproximada (rojo). Fuente de la imagen: <https://en.wikipedia.org/wiki/Pseudopotential>.

Además, en SIESTA se utilizan pseudopotenciales no locales, lo que significa que se considera un potencial radial $V_l(r)$ para cada estado con diferente momento angular, l . En las simulaciones realizadas se utilizan pseudopotenciales generados con la parametrización de Trouillier-Martins [51].

El cálculo de pseudopotenciales no se encuentra entre los objetivos de este trabajo, por lo que se utilizan pseudopotenciales ya construidos y testados. En consecuencia, para la ejecución de los cálculos, únicamente es necesario utilizar los ficheros que almacenan los pseudopotenciales correspondientes a los átomos presentes en cada simulación e incluirlos de forma apropiada en el archivo de “input”¹⁵.

¹⁴En realidad, es necesario que la derivada logarítmica y su derivada con respecto a la energía coincidan en r_c para las autofunciones reales y pseudo:

$$\left. \frac{d}{dr} \ln(\psi_r(r, E)) \right|_{r_c} = \left. \frac{d}{dr} \ln(\psi_{ps}(r, E)) \right|_{r_c} \quad \frac{d}{dE} \left. \frac{d}{dr} \ln(\psi_r(r, E)) \right|_{r_c} = \frac{d}{dE} \left. \frac{d}{dr} \ln(\psi_{ps}(r, E)) \right|_{r_c}. \quad (3.26)$$

¹⁵Ver Anexo A: Archivos de entrada de SIESTA.

3.7. Resolución de las ecuaciones de Kohn-Sham

En los apartados anteriores se explica cómo es posible reducir, mediante una serie de aproximaciones, el problema multielectrónico inicial a un conjunto de ecuaciones autoconsistentes para electrones independientes, las ecuaciones de Kohn-Sham (ecs. 3.19):

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right)\psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r}), \quad V(\mathbf{r}) = V_H(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}). \quad (3.28)$$

La resolución de éstas se basa en el cálculo de las autofunciones de onda $\psi_i(\mathbf{r})$ y los autovalores ε_i correspondientes. Para ello, se expresan las autofunciones¹⁶ en términos de una base $\mathcal{B} = \{\phi_\gamma(\mathbf{r})\}_{\gamma=1,\dots,n}$ de n funciones de onda de propiedades conocidas:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\gamma}^n c_{i\gamma}\phi_\gamma(\mathbf{r}). \quad (3.29)$$

Existen diferentes formas de llevar a cabo el desarrollo anterior, las cuales se caracterizan por el tipo de funciones que conforman la base. Los dos métodos principales emplean bases formadas por ondas planas u orbitales atómicos.

La expansión de las funciones de onda como una suma de ondas planas viene dada por:

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{n\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}}, \quad (3.30)$$

donde el sumatorio recorre los vectores de la red recíproca \mathbf{G} definidos como $\mathbf{G} \cdot \mathbf{l} = 2\pi m$, siendo \mathbf{l} un vector de la red directa¹⁷ y m un número entero; y donde \mathbf{k} denota puntos especiales del espacio recíproco escogidos de forma apropiada¹⁸. Puesto que esta expansión tiene infinitos términos, se realiza una nueva aproximación que consiste en truncar el desarrollo utilizando como criterio la energía cinética máxima de las ondas planas que sí se incluyen en la base, es decir, la energía de corte o “cutoff”, E_{cut} . En consecuencia, el sumatorio anterior sólo incluye funciones de onda para las que se cumple que

$$|\mathbf{k} + \mathbf{G}| \leq E_{cut}, \quad (3.31)$$

lo que implica, a su vez, que la precisión del desarrollo está determinado por el valor de E_{cut} . Es decir, para un determinado valor de esta energía, todas las ondas planas cuya energía cinética sea menor que la energía de corte serán incluidas en la base y por tanto en la expansión.

El desarrollo en términos de ondas planas se utiliza en códigos DFT extensamente utilizados tales como VASP [52], CASTEP [53] o Quantum Espresso [54] y resulta especialmente efectivo en el estudio de sistemas periódicos.

La expansión de las funciones de onda en términos de orbitales atómicos (LCAO¹⁹) es el método utilizado en códigos DFT como FIREBALL [55] y, en especial, en SIESTA. En este

¹⁶En realidad, en este punto del método se consideran las pseudofunciones de onda que resultan de realizar la aproximación del pseudopotencial.

¹⁷Es decir, la red real.

¹⁸Los vectores \mathbf{k} representan puntos críticos de alta simetría del espacio recíproco pertenecientes a la primera zona de Brillouin.

¹⁹Siglas correspondientes a “Linear Combination of Atomic Orbitals”.

último, las funciones de la base están dadas por el producto de una función radial numérica y un armónico esférico:

$$\phi(\mathbf{r})_{\alpha l m} = R_{\alpha l n}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}|) Y_{l m}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}|), \quad (3.32)$$

donde α etiqueta al átomo ubicado en \mathbf{R}_{α} y n , m y l representan, con la notación habitual, los números cuánticos de los orbitales. En general, a la hora de construir la base de funciones de onda, se consideran varios orbitales²⁰ con la misma dependencia angular²¹ pero diferente parte radial, lo que se denota como una base de tipo “multiple- ζ ”.

En la aproximación LCAO, los parámetros variacionales son los coeficientes $c_{i\gamma}$ de la expansión

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\gamma}^n c_{i\gamma} \phi_{\gamma}(\mathbf{r}). \quad (3.33)$$

Sustituyendo este desarrollo en las ecuaciones de Kohn-Sham (ecuaciones 3.19)

$$\hat{f}^{KS} \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad \rightarrow \quad \hat{f}^{KS} \sum_{\gamma}^n c_{i\gamma} \phi_{\gamma}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \sum_{\gamma}^n c_{i\gamma} \phi_{\gamma}(\mathbf{r}), \quad (3.34)$$

donde $\hat{f}^{KS} = (-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\mathbf{r}))$, multiplicando a los dos lados de la igualdad por $\phi_{\beta}^*(\mathbf{r}) \in \mathcal{B}$ e integrando sobre todo el espacio, se obtienen n ecuaciones dadas por

$$\sum_{\gamma}^n c_{i\gamma} \int \phi_{\beta}^*(\mathbf{r}) \hat{f}^{KS} \phi_{\gamma}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_{\gamma}^n c_{i\gamma} \int \phi_{\beta}^*(\mathbf{r}) \varepsilon_i \phi_{\gamma}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad 1 \leq i \leq n. \quad (3.35)$$

Las integrales de ambos lados de la igualdad definen las matrices \hat{F}^{KS} y \hat{S} , cuyos elementos son

$$F_{\beta\gamma}^{KS} = \int \phi_{\beta}^*(\mathbf{r}) \hat{f}^{KS} \phi_{\gamma}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad S_{\beta\gamma} = \int \phi_{\beta}^*(\mathbf{r}) \varepsilon_i \phi_{\gamma}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.36)$$

y permiten expresar el problema de autovalores de una forma compacta

$$\hat{F}^{KS} \hat{C} = \hat{S} \hat{C} \hat{\varepsilon}; \quad (3.37)$$

donde \hat{F}^{KS} se denomina matriz de Kohn-Sham y \hat{S} matriz de solapamiento²². Este problema matricial se resuelve mediante diagonalización utilizando la base de los orbitales atómicos.

SIESTA no se encuentra limitado a un tipo en particular de orbitales atómicos. El usuario puede utilizar la base atómica que más se adapte al tipo de sistemas a estudiar siendo las únicas limitaciones que las funciones estén compuestas por una función radial multiplicada por un armónico esférico y que tengan soporte finito, es decir, que cada orbital se anule a partir de un cierto “cutoff”, r_c , elegido por el usuario. La consideración de orbitales localizados permite obtener matrices de Kohn-Sham y de solapamiento poco densas, lo que simplifica su diagonalización.

El método LCAO tiene como punto fuerte que el número de funciones de la base necesarias para alcanzar una gran exactitud suele ser muy pequeño, lo que permite una alta eficiencia computacional. Por el contrario el método presenta una ausencia de convergencia sistemática;

²⁰Etiquetados con el índice n .

²¹Etiquetada con l y m .

²²Matriz de solapamiento es la traducción del término extensamente utilizado “overlap matrix”.

es decir, a diferencia del método de ondas planas, donde para alcanzar una mayor precisión basta con aumentar el valor del “cutoff” de energía, en el método de orbitales atómicos no existe una única forma de aumentar la base. En consecuencia, se requiere un estudio previo para la obtención de una base eficiente para encarar cada tipo de sistema.

De forma análoga a como ocurre con el pseudopotencial, el estudio previo de la base de orbitales moleculares óptima para el tipo de estructuras que se tratan en este trabajo no se encuentra entre los objetivos del mismo. Por ello, se utilizan bases LCAO cuya validez y adecuación a los átomos presentes en las simulaciones ha sido previamente contrastada. En el apartado 4.1 se proporcionan más detalles al respecto.

3.8. Minimización de la energía total

Tal y como se menciona en la sección 3.2, el estado electrónico resultante de la minimización de la parte electrónica del problema determina las fuerzas que actúan sobre los núcleos²³ y que son responsables de que el sistema adquiera una configuración energética más estable:

$$\mathbf{F}_\beta = -\frac{\partial E(\{\mathbf{R}_\alpha\})}{\partial \mathbf{R}_\beta}. \quad (3.38)$$

En consecuencia, obtener la configuración atómica fundamental para una determinada densidad electrónica equivale a minimizar la energía del sistema, que depende de las posiciones de los núcleos ($\{\mathbf{R}_\alpha\}$).

Existen diferentes métodos para resolver este problema y en SIESTA están implementados varios de ellos. A continuación se explican las características de uno de los más representativos y que es el utilizado para las simulaciones realizadas para este trabajo: el método de gradientes conjugados (CG)²⁴. Esta técnica iterativa se basa en el resultado del cálculo vectorial que establece que la dirección y el sentido de máxima variación de una función está determinado por su gradiente²⁵. En lo que sigue, se utiliza la siguiente notación: la energía, $E(\mathbf{x})$, depende del vector \mathbf{x} que representa las coordenadas de todos los núcleos del sistema.

En el método se parte de una estimación inicial de las posiciones de los núcleos \mathbf{x}_0 . El primer paso consiste en obtener una nueva configuración de los núcleos perteneciente a la dirección de máximo decrecimiento del espacio multidimensional:

$$\begin{cases} \mathbf{x}_1 = \mathbf{x}_0 + \alpha_0 \mathbf{d}_0 \\ \mathbf{d}_0 = -\nabla E(\mathbf{x}_0) \end{cases} \quad (3.39)$$

Se desconoce el valor del escalar α_0 pero éste se puede obtener a partir de un método aproximativo basado en evaluar la función en diferentes puntos pertenecientes a esa dirección y seleccionar aquel que corresponda al menor valor de la energía. Cabe destacar que, hasta este punto del método CG, se ha minimizado el valor de la energía en una determinada dirección del espacio pero no se ha alcanzado necesariamente el mínimo absoluto.

²³Las posiciones de los núcleos se han mantenido fijas hasta este punto del cálculo.

²⁴Las siglas CG corresponden a “Conjugate Gradient method”.

²⁵Para hallar el mínimo de una función será necesario considerar la dirección y el sentido de máximo decrecimiento, que está determinado por el gradiente cambiado de signo.

Resulta intuitivo pensar que repitiendo el procedimiento anterior sería posible encontrar el estado fundamental de energía y la configuración de los núcleos correspondiente; sin embargo, podría requerir, dependiendo de las condiciones de partida, un gran número de iteraciones y por ende, excesivo tiempo de computo. Por ello se incluye una modificación al proceso anterior que da nombre al método y que consiste en sustituir la nueva dirección de búsqueda por una combinación del nuevo gradiente y de la anterior dirección que minimizaba la energía. En concreto, el método iterativo sería el siguiente:

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{x}_n = \mathbf{x}_{n-1} + \alpha_n \mathbf{d}_n \\ \mathbf{d}_n = -\nabla E(\mathbf{x}_n) + \gamma_n \mathbf{d}_{n-1} \\ \gamma_n = \frac{\nabla E(\mathbf{x}_n) \nabla E(\mathbf{x}_n)}{\nabla E(\mathbf{x}_{n-1}) \nabla E(\mathbf{x}_{n-1})} \text{ siendo } \gamma_0 = 0 \end{array} \right. \quad (3.40)$$

El proceso se repetiría hasta llegar a una distribución atómica para la cual la diferencia entre la energía total hallada (o la fuerza sobre cada átomo) en un determinado paso y el anterior sea inferior a una determinada tolerancia. En este punto se habrá encontrado el estado fundamental correspondiente a una determinada distribución electrónica. El método de los gradientes conjugados, que es aplicable, en general, a cualquier función, resulta eficiente a la hora minimizar la energía de los sistemas simulados con DFT debido a que el tiempo típico de cálculo requerido es inferior al de otros métodos. Una explicación exhaustiva de este método se encuentra disponible en [56].

3.9. Autoconsistencia global

Es importante señalar que en el apartado anterior se explicó cómo, para una determinada distribución electrónica, se obtiene una configuración atómica que minimiza la energía. No obstante, ésta no es necesariamente la configuración fundamental del sistema. La condición de autoconsistencia global se alcanza cuando, una vez obtenida una configuración atómica, se recalcula la densidad electrónica y se introduce de nuevo en el proceso autoconsistente electrónico para conseguir la densidad electrónica fundamental para dicha configuración. Si la configuración atómica correspondiente a la nueva densidad coincide, considerando un determinado valor de tolerancia, con la configuración determinada por la densidad del paso anterior, sí se ha alcanzado el estado fundamental del sistema.

Para finalizar este capítulo dedicado a los fundamentos de la DFT, se resumen los apartados anteriores mediante un diagrama pretendiendo dar así una visión clara del proceso iterativo correspondiente a la metodología del cálculo del estado fundamental.

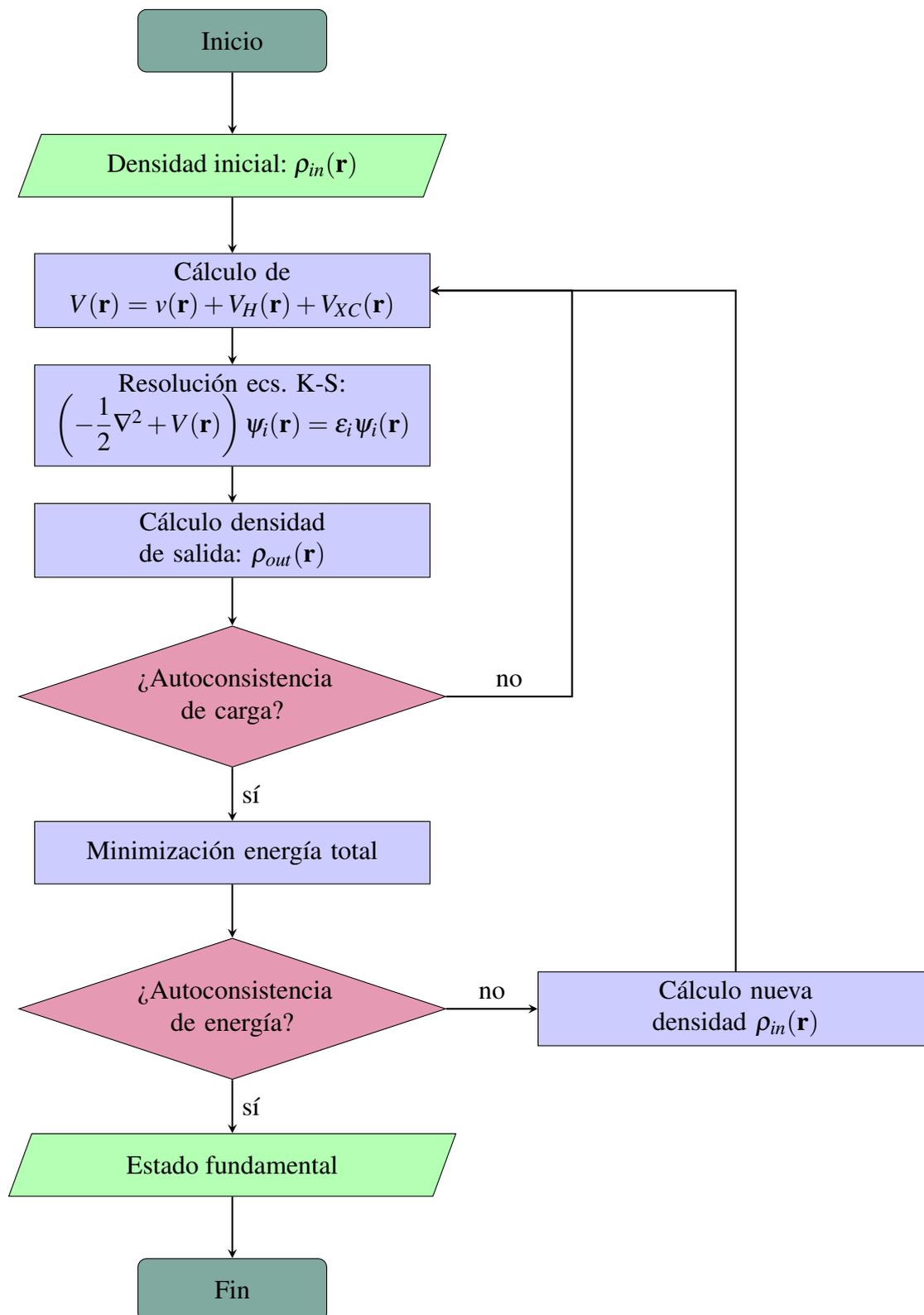


Figura 3.2: Diagrama de flujo del proceso de autoconsistencia global en un cálculo DFT.

4. Estado fundamental de los agregados Au_{n+1} y Au_nV

Esta sección recoge la configuración espacial y las propiedades de cada una de las estructuras estables obtenidas en la búsqueda del estado fundamental de los agregados puros, Au_{n+1} , y los dopados con un átomo de vanadio, Au_nV . Tanto en el cálculo de los estados fundamentales de los agregados, como en la posterior caracterización de la adsorción de O_2 en los mismos, el análisis realizado se limita a los casos con $n \leq 6$. Es decir, sólo se consideran agregados puros o dopados compuestos por hasta siete átomos.

La restricción anterior se debe a que, tratándose de un trabajo de fin de máster, este estudio posee una extensión temporal característica. Tal y como se pone en evidencia más adelante, la casuística del problema que se trata es muy amplia. Por ello, el análisis de un número mayor de átomos, tanto de oro como de vanadio, no permitiría la consideración de diferentes isómeros¹ de cada tipo de agregado ni de distintas posiciones para la adsorción de la molécula de O_2 . Además, no se puede obviar que la realización continuada de cálculos de primeros principios requiere de ciertos recursos computacionales. Se estima que este trabajo ha requerido aproximadamente 3500 horas de cálculo. Teniendo en cuenta que se ha tenido acceso simultáneo a un promedio de nueve procesadores del “cluster” de cómputo utilizado, esta cifra correspondería a un total de 16 días de cálculo ininterrumpido. Asimismo, en la mayoría de los casos, la realización de las simulaciones está limitada al conocimiento previo del estado fundamental de las estructuras de tamaño inferior. Con esto, se pretende hacer patente que la preparación y ejecución de las simulaciones compone una de las principales fracciones, aunque quizá la menos evidente de todas ellas, del cómputo total del tiempo del empleado en el trabajo.

4.1. Metodología

La obtención de los estados fundamentales de los agregados, al igual que el resto de los cálculos del trabajo, se lleva a cabo mediante el uso del código SIESTA. En la sección 3 de esta memoria se incluyen cuáles son las aproximaciones aplicadas al problema multielectrónico (ecuación 3.1) incluidas en SIESTA y, en especial, cuáles de ellas se consideran en las simulaciones del trabajo. A modo de resumen, se indican, a continuación, las principales propiedades y características de los cálculos realizados. La explicación de los conceptos que aparecen en los siguientes párrafos se encuentra en dicha sección o en el anexo A, donde además se muestra cómo se incluyen estas propiedades y características en el archivo principal de entrada de SIESTA.

¹Los isómeros son los diferentes agregados que, formados por el mismo número de átomos y en la misma proporción (si están formados por más de una especie química), presentan distintas propiedades como consecuencia de poseer una estructura diferente.

Se considera la aproximación vdW-DF del funcional de intercambio y correlación, y se tiene en cuenta la polarización de espín. Se utilizan pseudopotenciales no locales, que conservan la norma, generados con los orbitales de semi-“core” $4s^23p^63d^3$ en el caso del vanadio; y los orbitales de valencia $5d^{10}6s^16p^0$ y $2s^22p^4$ en el caso del oro y del oxígeno.

Los valores de radio de “core” para los orbitales (s , p , d), dados en au , son (2.47, 2.98, 2.00), (2.50, 2.17, 0.90) y (1.14, 1.14, 1.14) para el oro, el vanadio y el oxígeno respectivamente.

Las bases de funciones de onda se componen de combinaciones lineales de “pseudo”-orbitales atómicos, lo que permite la consideración de orbitales “multiple”- ζ que pueden estar o no polarizados. Se utilizan, en concreto, bases triple- ζ con orbitales polarizados s , p y d para el oro, y s y p para el oxígeno; y una base doble- ζ con orbitales s , p y d , y con polarización sólo en s para el vanadio. La consideración de una energía de excitación de los orbitales atómicos de 0.001 Ry debida a su confinamiento a una región espacial finita determina los radios de “cutoff” que, en au , tienen un valor máximo de 8.63 para el orbital s del Au, 9.39 para el orbital d del V y 5.72 para el orbital p del O. Los pseudopotenciales y las bases de orbitales atómicos utilizadas en el trabajo han sido contrastadas y utilizadas en estudios anteriores consistentes en cálculos con oro y oxígeno [32]; y vanadio [57]. Tanto las funciones de la base como la densidad electrónica se proyectan en un mallado tridimensional del espacio real necesario para el cálculo de los diferentes potenciales y elementos de matriz. La anchura de este mallado se fija mediante el valor de energía de corte de la ondas planas que pueden ser representadas sin “aliasing”. Se considera un valor de energía de corte de 150 Ry . La geometría de las estructuras se optimiza mediante el método de los gradientes conjugados. Se realizan iteraciones de este método hasta que las fuerzas sobre cada átomo son menores que 0.001 $eV/\text{Å}$.

El cálculo de las estructuras correspondientes a los estados fundamentales de los agregados se realiza siguiendo, en general, un procedimiento que consiste en partir de una cierta configuración previamente calculada y añadir un átomo de oro o del material dopante en la posición aparentemente más probable teniendo en cuenta la geometría del sistema y los casos ya estudiados. Para la caracterización de los estados fundamentales de los agregados dopados se consideran sólo las geometrías de los agregados puros más estables.

4.2. Geometrías de equilibrio de los agregados Au_{n+1} y Au_nV

Las estructuras de los estados fundamentales de los agregados han sido previamente estudiadas mediante códigos de primeros principios tanto para el caso puro, Au_{n+1} , [58–63], como para el caso dopado, Au_nV , [35]. A pesar de ello, resulta necesario repetir el cálculo de dichas estructuras para el posterior análisis de la adsorción de O_2 debido a que en los estudios ya realizados se utilizan diferentes aproximaciones y parametrizaciones para la resolución del problema multielectrónico, por lo que pueden obtenerse discrepancias.

En las figuras 4.1 y 4.2 se representan las diferentes geometrías calculadas en la búsqueda del estado fundamental de los agregados puros y dopados. Se utiliza la notación $\text{Au}_{n+1}\text{-X}$ y $\text{Au}_n\text{V-X}$, donde X toma valores I, II, III, . . . y etiqueta los diferentes isómeros de mayor a menor energía de enlace. Las tablas 4.1(a) y 4.1(b) recogen los valores de la energía de enlace por átomo de los agregados, la diferencia de esta magnitud con respecto al estado fundamental y la distancia de enlace promedio entre de los enlaces Au-Au y Au-V. Las distancias de enlace se obtienen mediante una herramienta disponible en el programa de visualización Jmol.

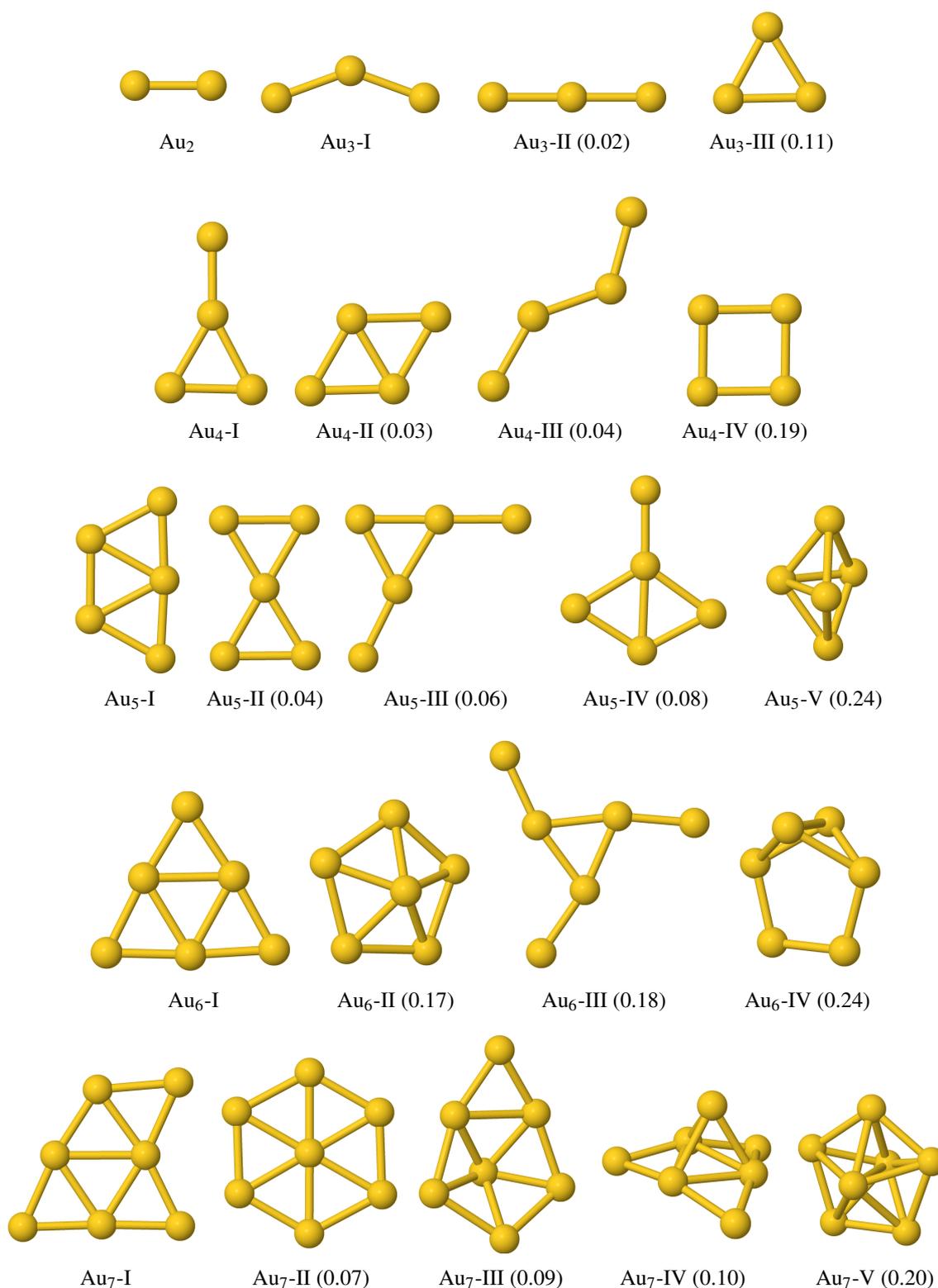


Figura 4.1: Configuraciones de equilibrio de los agregados Au_{n+1} etiquetados con números romanos de mayor a menor energía de enlace. Se incluye entre paréntesis la diferencia en el valor de la energía de enlace del agregado, medida en eV/átomo, con respecto al estado fundamental.

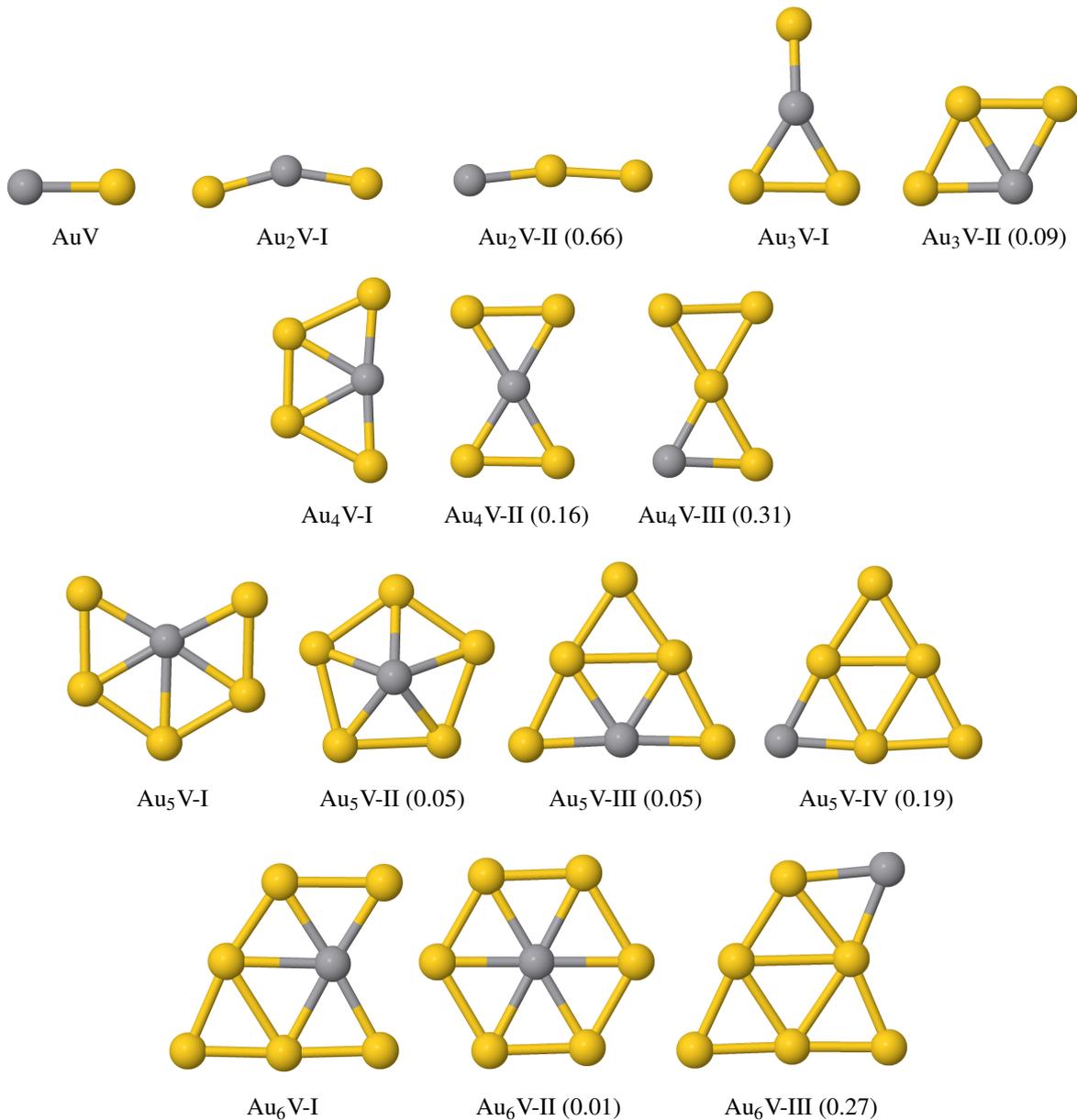


Figura 4.2: Configuraciones de equilibrio de los agregados Au_nV etiquetados con números romanos de mayor a menor energía de enlace. Se incluye entre paréntesis la diferencia en el valor de la energía de enlace del agregado, medida en eV/átomo, con respecto al estado fundamental.

La energía de enlace de un agregado, también denominada energía de cohesión, se obtiene a partir de la diferencia entre la suma de la energía de los átomos aislados y la energía de los mismos átomos formando un agregado:

$$\begin{aligned}
 E_e(Au_{n+1}) &= (n+1) \cdot E(Au) - E(Au_{n+1}) \quad (\text{caso puro}) \\
 E_e(Au_nV) &= n \cdot E(Au) + E(V) - E(Au_nV) \quad (\text{caso dopado})
 \end{aligned}
 \tag{4.1}$$

donde $E(Au_{n+1}|Au_nV)$ corresponde a la energía total del agregado obtenida en cada cálculo DFT, y donde $E(Au)$ y $E(V)$ representan las energías de sendos átomos aislados, cuyos valores

deben ser calculados considerando las mismas aproximaciones y parámetros que en los cálculos de las estructuras de equilibrio de los agregados². La energía de enlace permite caracterizar cuán estable es un cierto agregado: cuanto más grande sea esta magnitud, más energéticamente favorable es la formación de una cierta estructura.

Los resultados obtenidos en el cálculo de las estructuras correspondientes a los estados fundamentales de los agregados son consistentes con los estudios previos, aunque existen algunas discrepancias que se explican más adelante. Hasta el tamaño estudiado en este trabajo, tanto en el caso de los agregados puros como en el de los dopados, las estructuras de los estados fundamentales presentan una geometría aproximadamente bidimensional. Si bien es cierto que en este trabajo se han obtenido estructuras tridimensionales, distan de ser las geometrías de menor energía de cohesión. A tenor de los diferentes estudios publicados sobre el cálculo de los agregados de oro mediante códigos de primeros principios, está establecido que la geometría de los estados fundamentales de los agregados puros Au_{n+1} sufre una transición de dos a tres dimensiones para $n \sim 11$ [61].

(a) Agregados puros				(b) Agregados dopados			
Geom.	E_e (eV/át)	ΔE_e (eV/át)	$\langle d_e \rangle$ (Å)	Geom.	E_e (eV/át)	ΔE_e (eV/át)	$\langle d_e \rangle$ (Å)
A ₂	0.92	—	2.61	AuV	1.34	—	2.59
A ₃ -I	0.93	—	2.66	Au ₂ V-I	1.68	—	2.55
A ₃ -II	0.91	0.02	2.67	Au ₂ V-II	1.02	0.66	2.57
A ₃ -III	0.82	0.11	2.78	Au ₃ V-I	1.64	—	2.66
A ₄ -I	1.14	—	2.72	Au ₃ V-II	1.55	0.09	2.76
A ₄ -II	1.11	0.03	2.78	Au ₄ V-I	1.70	—	2.72
A ₄ -III	1.10	0.04	2.65	Au ₄ V-II	1.54	0.16	2.72
A ₄ -IV	0.95	0.19	2.75	Au ₄ V-III	1.39	0.31	2.66
A ₅ -I	1.20	—	2.80	Au ₅ V-I	1.68	—	2.78
A ₅ -II	1.16	0.04	2.75	Au ₅ V-II	1.63	0.05	2.71
A ₅ -III	1.14	0.06	2.71	Au ₅ V-III	1.63	0.05	2.76
A ₅ -IV	1.12	0.08	2.77	Au ₅ V-IV	1.50	0.19	2.68
A ₅ -V	0.97	0.24	2.86	Au ₆ V-I	1.72	—	2.80
A ₆ -I	1.40	—	2.79	Au ₆ V-II	1.71	0.01	2.79
A ₆ -II	1.23	0.17	2.84	Au ₆ V-III	1.45	0.27	2.73
A ₆ -III	1.22	0.18	2.70				
A ₆ -IV	1.16	0.24	2.82				
A ₇ -I	1.34	—	2.81				
A ₇ -II	1.27	0.07	2.82				
A ₇ -III	1.25	0.09	2.85				
A ₇ -IV	1.24	0.10	2.86				
A ₇ -V	1.14	0.20	2.94				

Tabla 4.1: Energía de enlace por átomo (eV/átomo), diferencia de energía de enlace con respecto al estado fundamental (eV/átomo) y distancia promedio de los enlaces Au-Au o Au-V a primeros vecinos (Å).

²Para que los valores de energía puedan ser comparados, resulta indispensable considerar las mismas aproximaciones (funcional de intercambio y correlación, base de orbitales atómicos, pseudopotencial, etc.); es decir, el mismo “input” con la diferencia de que, evidentemente, no se optimiza la geometría del sistema.

La extensión de este trabajo no permite profundizar en el estudio de las propiedades electrónicas de los agregados, sin embargo, sí cabe decir que, según la bibliografía, se atribuye este comportamiento a efectos relativistas. La restricción del rango de los orbitales $6s$ y, en consecuencia, un aumento de la hibridación $6s-5d_z$, provoca que los enlaces Au-Au presenten un mayor carácter direccional [64, 65].

En vista de las figuras 4.1 y 4.2 se deriva que, en la mayoría de los casos, el dopado de los agregados no tiene como consecuencia una variación muy notable de la geometría con respecto al caso puro. La única excepción al respecto tiene lugar para el caso Au_5V , como se comenta más adelante. También se observa que las configuraciones de equilibrio de los agregados dopados son aquellas para las que, en general, el número de coordinación del átomo dopante es máximo. A continuación se describen con más detalle las propiedades de las estructuras calculadas en función de su tamaño:

- Au_2-AuV : la sustitución de uno de los átomos del dímero Au_2 por un átomo de V tiene como consecuencias la disminución de la distancia de enlace en 0.02 \AA y el incremento de la energía de enlace en 0.42 eV/át. Este caso, el más simple, pone en evidencia un comportamiento que se repite en tamaños superiores: en los agregados dopados, disminuye la distancia de enlace y aumenta su energía.
- Au_3-Au_2V : El isómero puro de menor energía, Au_3-I , presenta una estructura en “V” con un ángulo de 139.5° . La energía de enlace del estado fundamental del agregado puro sólo se diferencia de 0.02 eV/át. del valor correspondiente a la geometría lineal Au_3-II . El caso Au_3-III , a pesar de que su geometría triangular está presente en las configuraciones fundamentales de los agregados de mayor tamaño, difiere en 0.11 eV/át. del estado fundamental. Las estructuras obtenidas están en concordancia con cálculos previos [60]. Al igual que las energías, las distancias de enlace en los casos I y II son, también muy parecidas. Por el contrario, esta magnitud aumenta en $\sim 0.1 \text{ \AA}$ en la geometría III.

El estado fundamental del trímero dopado, Au_2V-I , presenta la misma geometría que el caso puro Au_3-I . En el primero, el átomo de vanadio se sitúa en la posición central del agregado y su estructura presenta un ángulo de 155.7° , un valor 16.2° más grande que en el caso puro. La geometría Au_2V-II es otra configuración estable en la que el átomo dopante se sitúa en un extremo del agregado. Su estructura presenta un ángulo 10.2° más grande que la geometría Au_2V-I . Además, posee una energía de cohesión 0.66 eV/át. inferior al estado fundamental, lo que pone en evidencia que un menor número de coordinación del átomo de vanadio confiere una menor estabilidad al agregado.

- Au_4-Au_3V : el estado fundamental del caso puro, Au_4-I , está formado por una estructura triangular con un átomo de oro enlazado en uno de sus vértices, es decir, en forma de “Y”. La siguiente estructura más estable, con una pequeña diferencia en la energía de enlace de 0.03 eV/át. , presenta forma de rombo. Para este tamaño de los agregados se encuentran discrepancias con estudios previos [58–61, 63], pues en ellos se presenta, en lugar de Au_4-I , a la geometría Au_4-II como la correspondiente al estado fundamental. Existe una pequeña diferencia de energía de cohesión de 0.01 eV/át. entre las geometrías Au_4-II y Au_4-III . Ésta última, que corresponde a una cadena con forma de “zig-zag”, se obtiene a partir de la estructura Au_3-I . La geometría cuadrada, Au_4-IV , a pesar de presentar la simetría más alta del conjunto, difiere en 0.19 eV/át. del estado fundamental.

Para el cálculo de los agregados dopados se parte de las geometrías Au_3 -I y Au_3 -III. Las geometrías Au_3V -I y Au_3V -II, que se diferencian en 0.09 eV/át., son homólogas a los casos Au_4 -I y Au_4 -II. Cabe destacar que el átomo de vanadio sólo se sitúa en las posiciones con número de coordinación máximo; es decir, en la posición central de la geometría Au_4V -I y en el vértice del ángulo obtuso del rombo de Au_4V -II.

- Au_5 - Au_4V : en este caso se produce, con respecto al tamaño anterior, un intercambio entre las geometrías más estables. El estado fundamental Au_5 -I, que presenta geometría trapezoidal, se obtiene a partir la configuración inicial no fundamental Au_4 -II. Las geometrías Au_5 -II, Au_5 -III y Au_5 -IV, calculadas a partir del estado fundamental Au_4 -I, difieren de Au_5 -I en 0.04 eV/át, 0.06 eV/át y 0.08 eV/át., respectivamente. La geometría Au_5 -V, obtenida a partir de una configuración inicial octaédrica, es, de los casos calculados, el isómero más pequeño con geometría tridimensional. Difiere en 0.24 eV/át. de la estructura fundamental, lo que permite afirmar que las configuraciones tridimensionales presentan para este tamaño, una estabilidad mucho menor.

De forma análoga a como se procede para los agregados puros, se obtienen las geometrías Au_4V -I, Au_4V -II y Au_4V -III. Se mantiene que la máxima estabilidad viene dada en la geometría trapezoidal, siendo la única configuración estable aquella en que el átomo dopante se ubica en la posición central; es decir, donde su número de coordinación es máximo. La segunda de las estructuras nombradas, a pesar de presentar una distancia promedio de enlace igual a la del estado fundamental, tiene asociada una disminución de 0.16 eV/át. en la energía de cohesión. El tercer caso, donde el número de coordinación del vanadio se reduce a la mitad, es energéticamente 0.31 eV/át. menos favorable que la geometría trapezoidal. Existe, por tanto una gran diferencia, en términos de estabilidad entre el estado fundamental, y las otras dos configuraciones obtenidas.

- Au_6 - Au_5V : para este tamaño, las geometrías de los agregados puros se calculan a partir de la consideración de un átomo de oro adicional en las proximidades de las tres geometrías más estables obtenidas para el caso Au_5 . Dadas las diferencias en las energías de enlace, 0.17 eV/át., 0.18 eV/át. y 0.24 eV/át. correspondientes a las configuraciones Au_6 -II, Au_6 -III y Au_6 -IV; se afirma que el isómero Au_6 -I presenta una geometría triangular especialmente estable.

Éste es el único tamaño para el cual el estado fundamental del caso puro y del dopado no presentan la misma estructura. La geometría fundamental Au_5V -I se obtiene a partir de la consideración de un átomo de oro adicional en las proximidades del agregado Au_4V -I. El átomo de vanadio sólo se ubica en la posición central en la estructura, maximizando así su número de coordinación. Las estructuras Au_5V -II y Au_5V -III, obtenidas también a partir de la geometría Au_4V -I, difieren del estado fundamental en 0.05 eV/át. a pesar de que en la segunda de ellas el átomo de vanadio presenta un número de coordinación una unidad inferior. El isómero Au_5V -IV, donde el átomo de vanadio se encuentra en un vértice de la estructura y en consecuencia, presenta un número de coordinación igual a dos, difiere de los dos casos anteriores en una energía de enlace de 0.14 eV/át. Una vez más se pone en evidencia que la estabilidad de los agregados dopados está determinada, en gran medida, por el número de coordinación del átomo de vanadio.

- Au_7 - Au_6V : Las estructuras de equilibrio del caso no dopado se obtienen, una vez más, agregando un átomo de oro a las dos configuraciones más estables correspondientes al

tamaño anterior. La estructura Au_6-I+Au se convierte en Au_7-I ; y $Au_6-II+Au$ se convierte en Au_7-II o Au_7-III en función de la posición inicial del átomo agregado, siendo estas dos últimas geometrías energéticamente similares y diferentes de la energía de enlace del estado fundamental en 0.07 eV/át. y 0.09 eV/át., respectivamente. A partir de las estructuras Au_6-I y Au_6-II se obtienen también las configuraciones tridimensionales Au_7-IV y Au_7-V . La primera de ellas difiere de la energía de enlace del estado fundamental en 0.10 eV/át., un valor similar al correspondiente a los dos casos anteriores. La Au_7-V presenta una disminución de 0.20 eV/át. con respecto a la misma magnitud. Se pone en evidencia que, como en el caso Au_7-IV , para este tamaño se obtienen agregados tridimensionales con energías de enlace muy próximas a las correspondientes a las geometrías bidimensionales.

Las estructuras correspondientes a los agregados dopados se obtienen a partir de las geometrías Au_5V-I y Au_6-I . A diferencia de lo que ocurre en los agregados dopados de tamaño inferior, el estado fundamental Au_6V-I presenta un número de coordinación del átomo dopante una unidad inferior al correspondiente a la geometría Au_6V-II . A pesar de ello, ambas configuraciones se diferencian en sólo 0.01 eV/át. Una diferencia mucho más notable con respecto al estado fundamental, 0.27 eV/át., se da en la geometría Au_6V-III , en la que el número de coordinación del átomo de vanadio es dos.

4.3. Propiedades de los agregados Au_{n+1} y Au_nV en función del tamaño

Para concluir esta sección correspondiente a los estados fundamentales de los agregados Au_{n+1} y Au_nV , se analiza la influencia del tamaño en las propiedades de los mismos.

La representación gráfica de la figura 4.3 muestra la variación de la energía de enlace por átomo de los estados fundamentales de los agregados, tanto puros como dopados, en función del tamaño de los mismos. Por otra parte, la figura 4.4 recoge la variación de la distancia promedio de los enlaces Au-Au y Au-V en los agregados, puros y dopados, correspondientes al estado fundamental.

A partir de la comparación de las series de datos de las dos representaciones anteriores se confirma el comportamiento ya indicado en el apartado anterior: al menos para los tamaños estudiados, la consideración de un átomo dopante de vanadio tiene como consecuencia el incremento de la energía de enlace de los agregados y la disminución de la distancia promedio del enlace Au-V con respecto al enlace Au-Au. Este resultado coincide con la comparativa realizada por P. V. Nhatav y M. T. Nguyen [35] sobre agregados de oro puros y dopados con vanadio.

Por otra parte, se observa que en el caso de los agregados puros, Au_{n+1} , el aumento de la energía de enlace no es uniforme sino que se pone de manifiesto un comportamiento (dependiente del número de átomos del agregado) habitualmente denominado como oscilaciones par-impar³. Es decir, la energía de enlace presenta valores similares para $n=1$ y $n=2$; $n=3$ y $n=4$; y $n=5$ y $n=6$, mientras que la diferencia entre los valores correspondientes a $n=2$ y $n=3$; y $n=4$ y $n=5$ es mucho mayor.

³En la bibliografía, los diferentes autores se refieren a este comportamiento como “odd-even oscillations”.

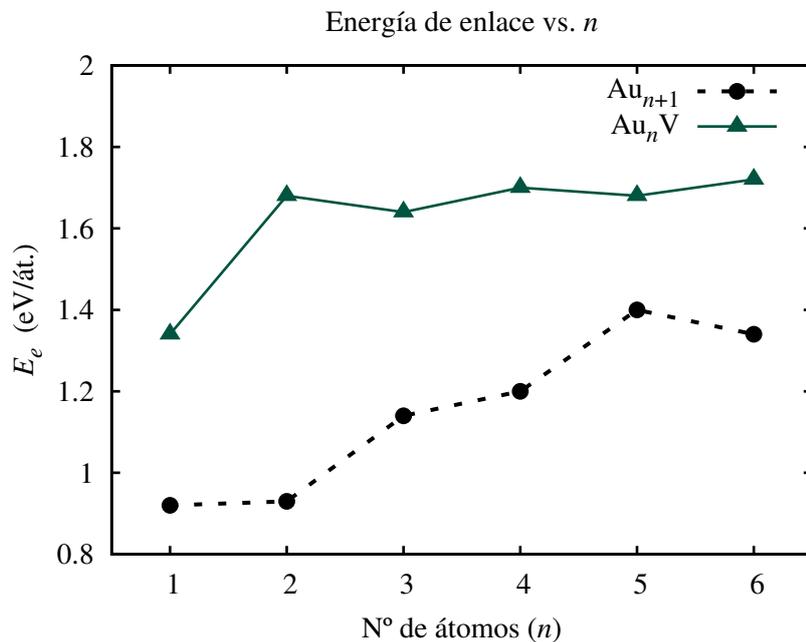


Figura 4.3: Representación de las energías de enlace por átomo de los estados fundamentales de los agregados puros (círculos) y dopados (triángulos) en función de su tamaño.

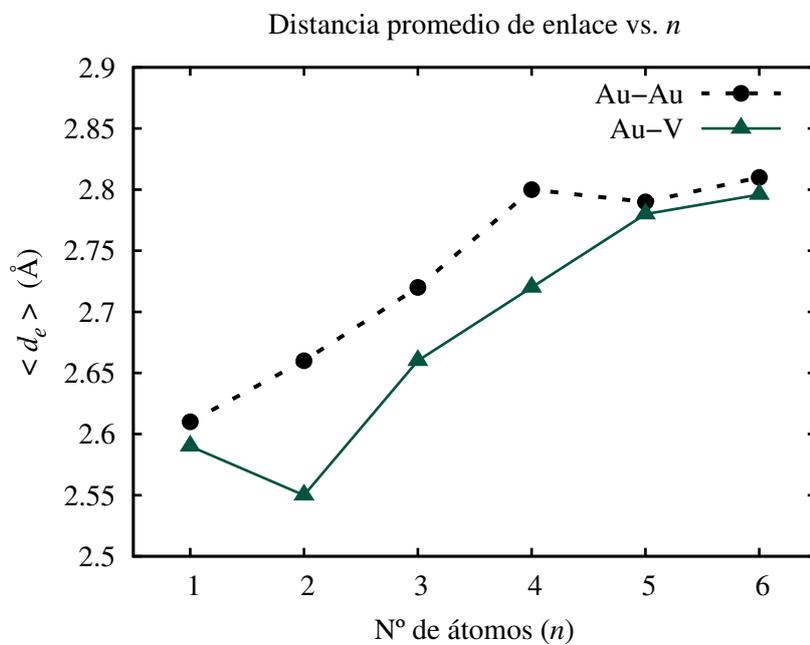


Figura 4.4: Representación de la distancia promedio del enlace Au-Au/Au-V de los estados fundamentales de los agregados puros (círculos) y dopados (triángulos) en función de su tamaño.

Adicionalmente, para los tamaños $n=5$ y $n=6$, es el más pequeño de ambos el que posee una energía enlace es más grande y, por tanto, la mayor estabilidad de todas las geometrías correspondientes a agregados puros calculadas en este trabajo. En consecuencia, se deriva que la geometría triangular de la estructura $\text{Au}_6\text{-I}$ es especialmente favorable.

El caso dopado presenta un comportamiento aproximadamente complementario al anterior. Aunque se aprecia un efecto par-impar en la energía de enlace, éste es mucho menos pronunciado que en los agregados puros. La representación gráfica presenta máximos relativos para los tamaños $n=2$, $n=4$ y $n=6$ aunque, a excepción del tamaño $n=1$, las diferencias entre estos valores y los correspondientes n impar son más pequeñas que en el caso de los agregados puros. Este comportamiento, tanto para el caso puro como para el dopado, es un fenómeno observado en varios de los estudios previos ya citados.

Por último, con el objetivo de comparar los valores de las energías de enlace recogidas en la figura 4.3 con las incluidas en algunos estudios previos, se ha construido el gráfico de la figura 4.5. En él, se representa la diferencia relativa, $\delta_E^{[\text{ref}]}$, de la energía de ligadura por átomo de los estados fundamentales calculada por otros autores con respecto a los valores obtenidos en este trabajo frente al tamaño de los agregados. Para el cálculo de $\delta_E^{[\text{ref}]}$, en tanto por uno, se considera la expresión

$$\delta_E^{[\text{ref}]}(\text{Au}_{n+1}|\text{Au}_n\text{V}) = \frac{E_e^{[\text{ref}]}(\text{Au}_{n+1}|\text{Au}_n\text{V}) - E_e(\text{Au}_{n+1}|\text{Au}_n\text{V})}{E_e(\text{Au}_{n+1}|\text{Au}_n\text{V})}, \quad (4.2)$$

donde $E_e^{[\text{ref}]}(\text{Au}_{n+1}|\text{Au}_n\text{V})$ representa el valor de la energía de enlace por átomo para un determinado agregado y autor. La obtención de los datos representados en las figuras de los diferentes artículos es posible gracias a la herramienta informática WebPlotDigitizer [66].

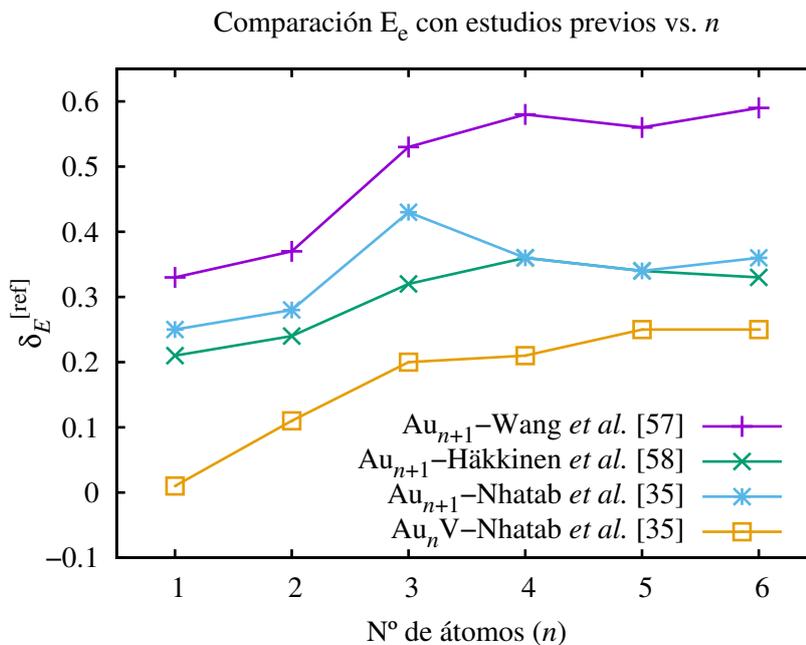


Figura 4.5: Variación, con respecto al tamaño de los agregados, de $\delta_E^{[\text{ref}]}$ (expresada en tanto por uno) calculada para los estados fundamentales presentados en varios estudios previos.

Resulta razonable que aparezcan diferencias en los valores de las energías de enlace entre éste y otros trabajos. Como se menciona más arriba, para algunos tamaños, las geometrías calculadas de los estados fundamentales no coinciden con las presentadas en otros estudios. Además, en cada trabajo, se consideran aproximaciones y parametrizaciones diferentes en los cálculos DFT. De forma general, un cálculo de este tipo no predice con exactitud valores absolutos de propiedades físicas de los sistemas; sin embargo, sí es preciso en el cálculo de las diferencias de energía.

Teniendo en cuenta cómo se construye la representación 4.5, se esperaría que las discrepancias fueran independientes del tamaño y que, en consecuencia, se obtuvieran rectas con pendiente nula. Sin embargo, en vista de dicho gráfico se deriva que, de forma general, las diferencias entre los valores de las energías de enlace de éste y otros trabajos aumentan cuando lo hace el tamaño del agregado.

Por tratarse de la serie de datos con el menor rango de variación de $\delta_E^{[\text{ref}]}$, ~ 0.1 , los resultados de este trabajo se encuentran en mejor concordancia con los aportados por Häkkinen *et al.* [59]. En contraposición, las discrepancias con los resultados de Wang *et al.* [58] presentan el mayor rango de variación, ~ 0.3 .

La comparación con los resultados de Nhatav *et al.* [35] para el caso de los agregados puros es también razonablemente buena. No ocurre lo mismo en el caso dopado, para el que el rango de variación de $\delta_E^{[\text{ref}]}$ es ~ 0.2 . Esta discrepancia entre los casos puro y dopado puede deberse, entre otros factores, a las diferencias existentes entre las bases de orbitales atómicos del Au y del V, tanto el estudio de Nhatav *et al.* como en este trabajo.

5. Adsorción de O_2 en los agregados Au_{n+1} y Au_nV

Una vez que han sido obtenidas las geometrías con mayor energía de enlace para los diferentes tamaños de los agregados, tanto puros como dopados, es posible simular la adsorción de oxígeno molecular, O_2 , en las mismas.

El procedimiento llevado a cabo para la obtención de los resultados que se plasman en esta sección consiste en realizar una optimización geométrica del sistema compuesto por una estructura de equilibrio de un determinado agregado y la molécula de O_2 ubicada en sus proximidades. A medida que aumenta el tamaño de los agregados el número de posiciones donde puede producirse la adsorción también se ve incrementado. Por tanto se realizan, para una misma estructura, varios cálculos en los que la posición inicial de la molécula es diferente.

Al igual que en la caracterización de las geometrías de equilibrio de los agregados, en el estudio de la adsorción, el número de configuraciones iniciales susceptibles de ser calculadas es muy grande. En consecuencia, resulta necesario asumir dos restricciones o limitaciones:

- Se consideran, en general, las dos estructuras más estables de cada tamaño y tipo de agregado.

La diferencia en el valor de la energía de enlace entre el estado fundamental y la siguiente estructura energéticamente más favorable es, en la mayoría de los casos, muy pequeña. Esto hace suponer que la adsorción pueda llegar a ser, en ciertas ocasiones, más favorable en la segunda estructura más estable. Las diferencias en energía de enlace entre ésta y las siguientes geometrías de equilibrio son, en algunos casos, también muy pequeñas; sin embargo, el tiempo de cálculo que requeriría, con los recursos computacionales disponibles, la consideración de más geometrías de equilibrio no resulta compatible con la duración y extensión de este trabajo.

- En el caso dopado sólo se realizan las simulaciones en las que, en la configuración inicial, la molécula de O_2 se localiza en las proximidades del átomo de vanadio.

El hecho de que los agregados se encuentren dopados no implica que la adsorción sólo pueda tener lugar en la posición del átomo dopante. Al igual que en los agregados puros, es posible que la molécula sea absorbida por uno o dos átomos de oro del agregado dopado. Sin embargo, estudios previos sobre agregados de oro dopados con otros metales de transición muestran que la adsorción de O_2 tiene lugar preferiblemente en el átomo dopante [32].

La adsorción de oxígeno molecular en agregados de oro puros ya ha sido estudiada, tanto en el caso de los agregados neutros como en los aniónicos, Au_n^- , y catiónicos, Au_n^+ [23, 32, 67]. Aun así, como se expone en la sección anterior, es necesario llevar a cabo un estudio similar puesto que pueden obtenerse variaciones debido a las diferentes aproximaciones y parametrizaciones consideradas en los cálculos DFT; y ya que resulta indispensable para una correcta comparación con el caso dopado con V, el cual no ha sido estudiado previamente.

5.1. Casos estudiados y geometrías resultantes

En este apartado se presentan las configuraciones espaciales y las propiedades obtenidas en el estudio de la adsorción de la molécula de O_2 en los agregados puros y dopados.

La adsorción de una molécula en un agregado se caracteriza mediante el cálculo de la denominada energía de adsorción, la cual viene dada por las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned} E_{ad}(\text{Au}_{n+1}\text{O}_2) &= E(\text{Au}_{n+1}) + E(\text{O}_2) - E(\text{Au}_{n+1}\text{O}_2) \quad (\text{caso puro}) \\ E_{ad}(\text{Au}_n\text{VO}_2) &= E(\text{Au}_n\text{V}) + E(\text{O}_2) - E(\text{Au}_n\text{VO}_2) \quad (\text{caso dopado}) \end{aligned}, \quad (5.1)$$

donde $E(\text{Au}_{n+1}|\text{Au}_n\text{V})$ corresponde a la energía total de la geometría de equilibrio del agregado, $E(\text{O}_2)$ representa la energía de la molécula O_2 aislada y $E(\text{Au}_{n+1}\text{O}_2|\text{Au}_n\text{VO}_2)$ es la energía total resultante del cálculo DFT de la adsorción; es decir, la energía correspondiente a la estructura formada por el agregado y la molécula enlazada. El valor de $E(\text{O}_2)$ se obtiene de forma similar a como se determinan los valores de la energía de los átomos aislados presentes en la ecuación 4.1; es decir, considerando las mismas aproximaciones y parámetros de cálculo que en las simulaciones de las estructuras de equilibrio de los agregados.

Las configuraciones obtenidas en el estudio de la adsorción de la molécula de O_2 en los isómeros más estables se incluyen en las figuras 5.1 y 5.2 para los agregados puros, y en la figura 5.3 para los agregados dopados. Las diferentes geometrías se etiquetan, en función del isómero sobre el que la molécula de oxígeno es adsorbida, siguiendo la notación $\text{Au}_{n+1}\text{-X}$ y $\text{Au}_n\text{V-X}$ explicada en el apartado 4.2. Los casos en los que la adsorción tiene lugar en diferentes posiciones de un mismo isómero se etiquetan con letras griegas.

Las tablas 5.1 y 5.2 recogen los valores de la energía de adsorción de las diferentes geometrías dadas en las figuras 5.1, 5.2 y 5.3, la diferencia de esta magnitud con la correspondiente al caso más favorable para cada tipo de agregado y tamaño; y las distancia de enlace O-O y Au-O en el caso puro; y V-O y Au-O en el caso dopado. Al igual que en el estudio de las propiedades de los estados de equilibrio de los agregados sin O_2 , las distancias de enlace se obtienen mediante la herramienta disponible en el programa de visualización Jmol.

A continuación se describen, para cada uno de los tamaños de los agregados, las geometrías obtenidas en el cálculo de la adsorción de O_2 :

- $\text{Au}_2\text{-AuV}$: en el caso puro, la adsorción de O_2 se produce directamente sobre uno de los átomos de oro situado en uno de los extremos del dímero (posición “top”), quedando la molécula enlazada a través de uno sólo de sus átomos. En el caso dopado se obtienen dos situaciones diferentes. En la geometría $\text{AuVO}_2\text{-}\alpha$ la molécula de oxígeno es adsorbida en configuración top sobre el átomo de vanadio formando una estructura tipo “Y”. En la geometría $\text{AuVO}_2\text{-}\beta$ dicha molécula forma un “puente Au-V” entre los dos átomos del

dímero, lo que tiene como consecuencia una disminución de la energía de adsorción en 1.84 eV. En esta geometría se pone en evidencia el comportamiento observado para tamaños más grandes: siempre que la molécula de O₂ forma un “puente” entre un átomo de oro y otro de vanadio, la distancia de enlace Au-O siempre es mayor que la correspondiente al enlace V-O (0.51 Å en este caso).

- Au₃-Au₂V: para este tamaño, en el caso puro, la adsorción resulta ser más favorable en la geometría Au₃-III (la cual no corresponde al estado fundamental de isómero) con la molécula de O₂ en configuración top. La adsorción en el estado fundamental Au₃-I tiene asociada una disminución de la energía en 0.29 eV cuando la molécula de oxígeno queda enlazada en uno de los extremos de la estructura (configuración top), y de 0.74 eV cuando la molécula se disocia (geometría Au₃O₂-I,β). Los cálculos realizados indican que no se produce la adsorción en el átomo central de la geometría Au₃-I. En su lugar, los diferentes átomos se reordenan hasta conformar alguna de las geometrías anteriores. En el caso dopado, de entre las simulaciones realizadas, solo se obtiene una configuración de equilibrio correspondiente a la adsorción en el estado fundamental, donde la molécula se adsorbe sobre el átomo central de vanadio formando dos “V” perpendiculares (caso Au₂VO₂-I).
- Au₄-Au₃V: al igual que para el tamaño anterior, en el caso puro, la mayor energía de adsorción se obtiene para una geometría que no corresponde al estado fundamental del agregado (configuración Au₄O₂-II,α), donde la molécula O₂ se sitúa en posición top sobre uno de los átomos de oro del vértice obtuso del rombo. La adsorción en el estado fundamental con la molécula O₂ adsorbida en configuración top presenta una energía de adsorción 0.15 eV menor (caso Au₄O₂-I,α). La adsorción en otros átomos de las geometrías Au₄-II y Au₄-I tiene como consecuencia una disminución de la energía en 0.17 eV y 0.21 eV (casos Au₄-II,β y Au₄-I,β respectivamente). A partir de las simulaciones realizadas, se deriva que la adsorción en el átomo central de la geometría fundamental Au₄-I es muy desfavorable; no se obtiene ninguna configuración de equilibrio en la que esto tenga lugar. En todas las configuraciones de equilibrio obtenidas, la molécula de oxígeno se enlaza a las estructuras a través de un sólo átomo de oxígeno.

De forma análoga, en el caso dopado la adsorción es más favorable en la geometría con forma de rombo (configuración Au₃VO₂-II), en la que al igual que en el caso Au₂VO₂-II, los átomos de oxígeno permanecen a la misma distancia del átomo de vanadio. La adsorción en el estado fundamental, donde la molécula de O₂ forma un puente Au-V ocasiona una disminución de la energía de adsorción en 1.45 eV. En este caso, la diferencia entre las distancias de enlace Au-O y V-O es de 0.30 Å.

- Au₅-Au₄V: de entre las configuraciones estudiadas para el caso puro, la más favorable para la adsorción (caso Au₅O₂-II), donde la molécula de O₂ se adsorbe en configuración top sobre uno de los átomos de oro menos coordinado, tampoco tiene lugar sobre la estructura del estado fundamental del agregado Au₅. El estudio de la adsorción de O₂ en éste proporciona tres configuraciones que difieren, en el valor de la energía de adsorción, en 0.07 eV en la configuración Au₅O₂-I,α, donde la molécula forma un puente entre dos átomos de oro; 0.13 eV en el caso Au₅O₂-I,β y 0.20 eV en el caso Au₅O₂-I,γ (ambos isómeros con la molécula de O₂ en configuración top).

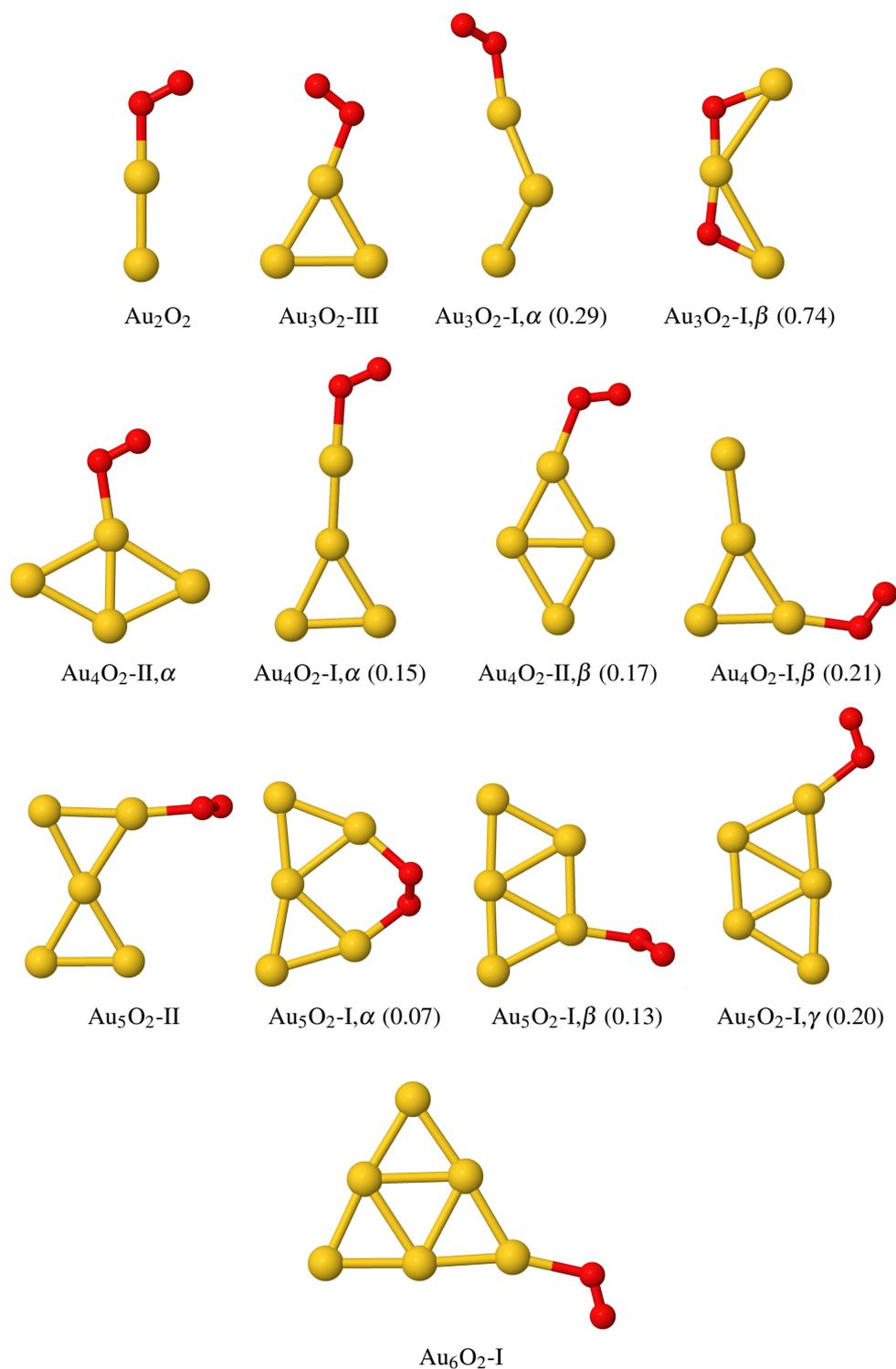


Figura 5.1: Configuraciones de equilibrio de los agregados $Au_{n+1}O_2$ etiquetadas con números romanos de acuerdo a la figura 4.1 y letras griegas en caso de repetición del isómero. Las esferas rojas representan los átomos de oxígeno. Se incluye entre paréntesis la diferencia en el valor de la energía de adsorción, medida en eV, con respecto a la geometría del mismo tamaño en la que la adsorción es más favorable.

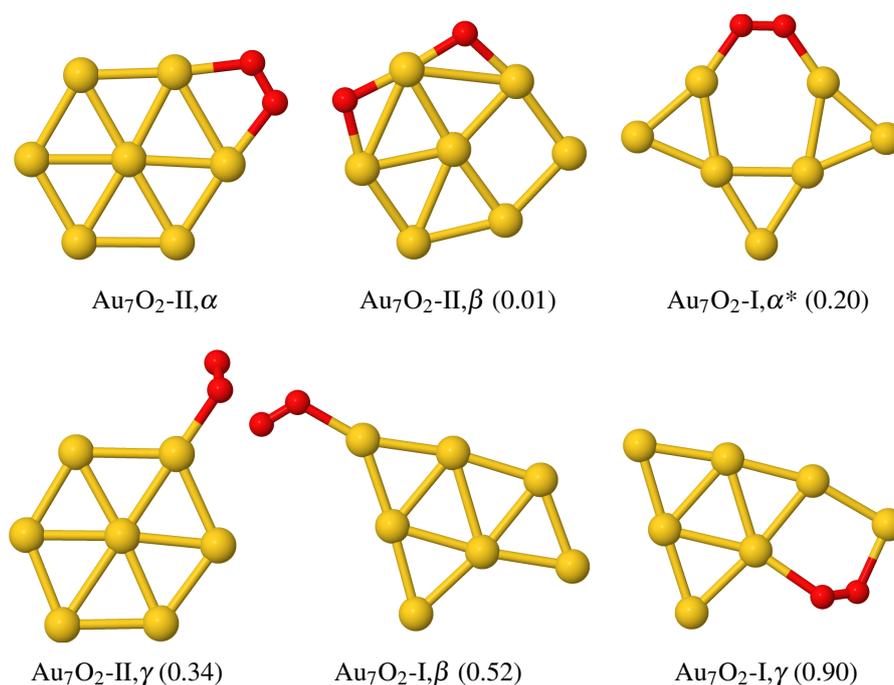


Figura 5.2: Continuación de la figura 5.1.

Geometría	E_{ad} (eV)	ΔE_{ad} (eV)	d_{O-O} (Å)	d_{Au-O} (Å)
Au ₂ O ₂	-0.44	—	1.28	2.14
Au ₃ O ₂ -III	0.72	—	1.31	2.18
Au ₃ O ₂ -I,α	0.43	0.29	1.28	2.18
Au ₃ O ₂ -I,β	-0.01	0.74	3.95	2.02
Au ₄ O ₂ -II,α	0.29	—	1.28	2.25
Au ₄ O ₂ -I,α	0.14	0.15	1.27	2.29
Au ₄ O ₂ -II,β	0.12	0.17	1.27	2.34
Au ₄ O ₂ -I,β	0.08	0.21	1.28	2.19
Au ₅ O ₂ -II	0.55	—	1.29	2.18
Au ₅ O ₂ -I,α	0.48	0.07	1.36	2.19
Au ₅ O ₂ -I,β	0.42	0.13	1.29	2.21
Au ₅ O ₂ -I,γ	0.35	0.20	1.29	2.21
Au ₆ O ₂ -I	0.10	—	1.27	2.37
Au ₇ O ₂ -II,α	0.81	—	1.34	2.26
Au ₇ O ₂ -II,β	0.80	0.01	4.01	2.06
Au ₇ O ₂ -I,α*	0.62	0.20	1.29	2.22
Au ₇ O ₂ -II,γ	0.47	0.34	1.35	2.18
Au ₇ O ₂ -I,β	0.29	0.52	1.28	2.26
Au ₇ O ₂ -I,γ	-0.10	0.90	1.28	2.41

Tabla 5.1: Energía de adsorción (eV), diferencia en la energía de adsorción con respecto a la geometría del mismo tamaño en la que la adsorción es más favorable (eV) y distancia de los enlaces O-O y Au-O (Å).

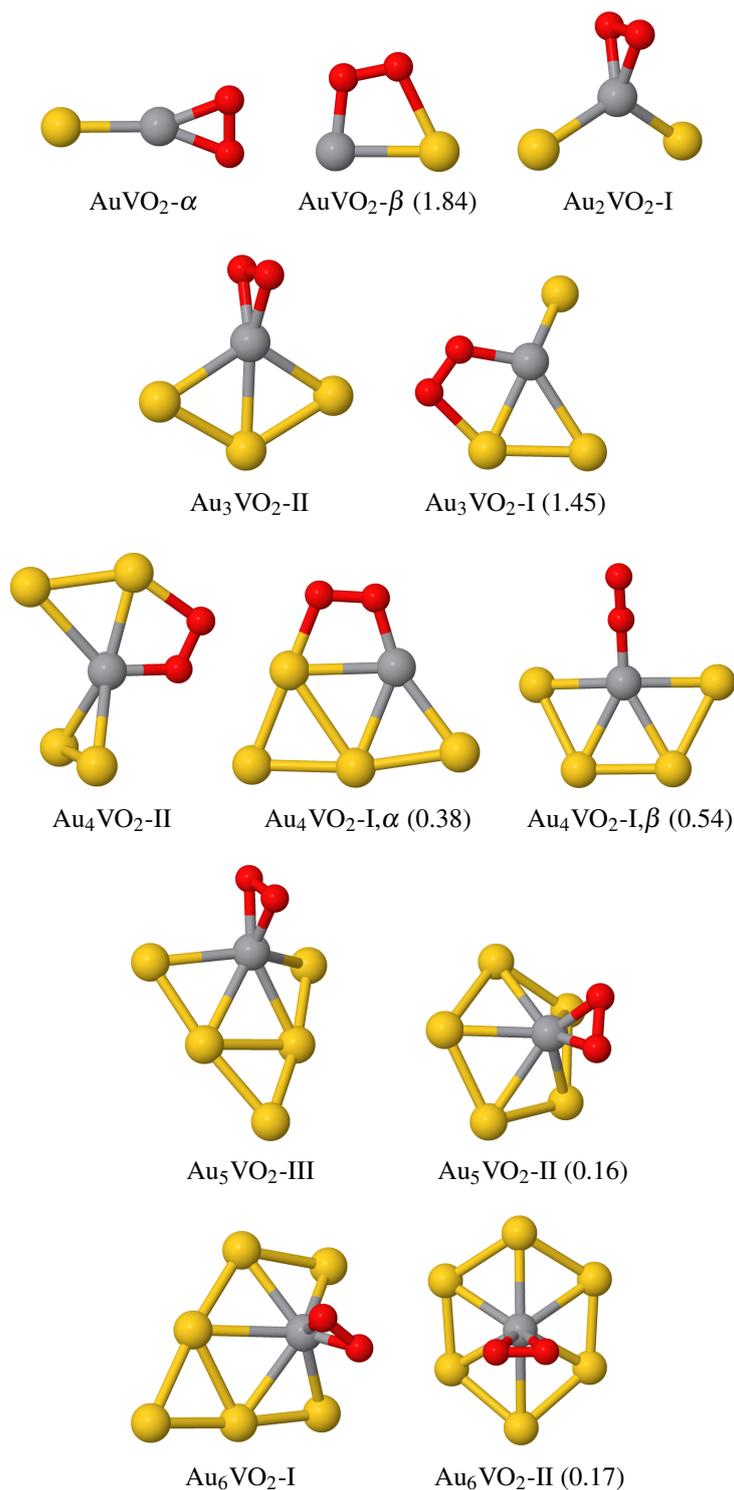


Figura 5.3: Configuraciones de equilibrio de los agregados dopados Au_nVO_2 etiquetadas con números romanos de acuerdo a la figura 4.2 y letras griegas en caso de repetición del isómero. Las esferas rojas representan los átomos de oxígeno. Se incluye entre paréntesis la diferencia en el valor de la energía de adsorción, medida en eV, con respecto a la geometría del mismo tamaño en la que la adsorción es más favorable.

Geometría	E_{ad} (eV)	ΔE_{ad} (eV)	d_{O-O} (Å)	d_{V-O} (Å)	d_{Au-O} (Å)
AuVO ₂ - α	3.26	—	1.43	1.94	—
AuVO ₂ - β	1.42	1.84	1.41	1.89	2.40
Au ₂ VO ₂ -I	2.65	—	1.45	1.89	—
Au ₃ VO ₂ -II	3.17	—	1.44	1.92	—
Au ₃ VO ₂ -I	1.71	1.45	1.40	1.90	2.20
Au ₄ VO ₂ -II	2.03	—	1.41	1.90	2.21
Au ₄ VO ₂ -I, α	1.65	0.38	1.45	1.88	2.21
Au ₄ VO ₂ -I, β	1.49	0.54	1.29	1.84	—
Au ₅ VO ₂ -III	2.77	—	1.43	1.94	—
Au ₅ VO ₂ -II	2.62	0.16	1.43	1.95	—
Au ₆ VO ₂ -I	1.85	—	1.44	1.92	—
Au ₆ VO ₂ -II	1.68	0.17	1.41	1.96	—

Tabla 5.2: Energías de adsorción (eV), diferencia en la energía de adsorción con respecto a la geometría del mismo tamaño en la que la adsorción es más favorable (eV) y distancias de los enlaces O-O, V-O y Au-O (Å).

Para este tamaño la adsorción produce alteraciones notables en la estructura de los agregados dopados. La configuración más favorable corresponde a una modificación de la geometría Au₄V-II, que deja de ser bidimensional, donde la molécula de O₂ forma un puente Au-V en el que las distancias de enlace Au-O y V-O se diferencian en 0.31 Å. La siguiente configuración más favorable, con una disminución de su energía de adsorción en 0.38 eV, se obtiene a partir de la geometría fundamental Au₄V-I. En este caso, la adsorción de la molécula de O₂ en una configuración de puente Au-V tiene como consecuencia un intercambio en la posición del átomo de vanadio con respecto a la geometría inicial. La diferencia entre la distancia de los enlaces Au-O y V-O es de 0.33 Å, un valor similar al correspondiente a otros casos en los que la adsorción también se produce mediante un puente Au-V. La adsorción sobre el átomo de vanadio manteniendo la geometría del estado fundamental presenta una energía de adsorción 0.54 eV menor que el caso más favorable (caso Au₄VO₂, β). En esta configuración la molécula queda enlazada al átomo de vanadio a través de uno de sus átomos (configuración top). El agregado dopado Au₄V es el único, dentro de los tamaños estudiados, en que la adsorción de la molécula de O₂ en configuración puente es más favorable frente a la adsorción en posición top.

- Au₆-Au₅V: en el caso puro sólo se encuentra una geometría para cual la adsorción tiene lugar (Au₆O₂-I), donde la molécula de O₂ se sitúa en configuración top. El resto de simulaciones realizadas tienen como resultado un distanciamiento entre la molécula y la estructura cuando se considera esta misma geometría, o una reordenación de los átomos del agregado hasta formar de nuevo esta configuración cuando se parte de Au₆-II. Este comportamiento es debido a la gran estabilidad del agregado Au₆-I.

En el caso dopado se obtienen dos configuraciones de equilibrio para la adsorción. Cuando la molécula de O₂ se enlaza al átomo de vanadio de la geometría fundamental Au₅V-I, ésta se ve modificada hasta alcanzar una la configuración correspondiente a la geometría Au₅V-III (caso Au₅VO₂-III), donde el átomo de V se desplaza fuera del plano formado por los átomos de oro. La adsorción en la siguiente geometría más estable del isómero (geometría Au₅VO₂-II) presenta una disminución de la energía de adsorción en 0.16 eV.

En cada uno de los casos, los átomos de oxígeno se encuentran equidistantes del átomo de vanadio.

- Au₇-Au₆V: a diferencia del tamaño anterior, para los agregados no dopados se obtienen diversas geometrías en las que la adsorción tiene lugar. La situación más favorable viene dada por la formación de un puente Au-O-O-Au en uno de los lados del hexágono (caso Au₇O₂-II,α). Una vez más, la adsorción es más favorable en una geometría que no corresponde al estado fundamental del agregado. Una energía de adsorción tan sólo 0.01 eV inferior se obtiene cuando la molécula se disocia y sus átomos son adsorbidos en dos de los lados del hexágono (caso Au₇O₂-II,β). Para los agregados puros, éste es el único tamaño en el que la adsorción de O₂ en configuración puente es más favorable que la adsorción en configuración top. La adsorción en un vértice de la misma geometría acarrea una disminución de la energía de 0.34 eV. La consideración de la geometría fundamental Au₇-I proporciona otras tres situaciones diferentes. La más favorable de ellas (Au₇O₂-I,α*), donde la adsorción presenta una configuración puente, difiere en 0.20 eV del caso Au₇O₂-II,α. En este caso la geometría del agregado se ve modificada, por ello, para la correcta caracterización de la energía de adsorción sería necesaria la optimización geométrica de este isómero. Éste es el motivo por el que se señala a este caso con un asterisco. Las otras dos geometrías restantes, Au₇O₂-I,β y Au₇O₂-I,γ (configuración top y puente respectivamente) conservan en mayor medida la geometría inicial del agregado y difieren del caso más favorable para la adsorción en 0.52 eV y 0.90 eV respectivamente.

Por último, en el caso dopado, se obtienen configuraciones de equilibrio para la adsorción de O₂ en las dos geometrías más estables. En ambas, los agregados presentan una geometría similar a la original (aunque en estos dos casos el átomo de V también se desplaza fuera del plano formado por los átomos de oro) y los átomos de la molécula adsorbida se encuentran en configuración top y equidistantes del átomo de vanadio (geometrías Au₆VO₂-I y Au₆VO₂-II). La diferencia entre los valores de las energías de adsorción correspondientes a estos casos es de 0.17 eV.

5.2. Efecto del tamaño y la composición de los agregados en la adsorción de O₂

La comparación de la adsorción de O₂ en los agregados puros y dopados se realiza mediante tres representaciones gráficas. La primera de ellas corresponde a la variación de la energía de adsorción para los agregados puros y dopados en función del tamaño de los mismos (figura 5.4). En ella se incluyen las energías de adsorción correspondientes a todas las geometrías de equilibrio encontradas. A partir de esta representación se deriva un comportamiento muy claro: la energía de adsorción es mayor en el caso dopado que en el puro.

Esto no ocurre sólo para las configuraciones más favorables a la adsorción. Las franjas incluidas en el gráfico no se superponen en el rango de tamaños estudiado por lo que la energía de adsorción de los agregados dopados, incluso en el caso menos favorable, es siempre más grande que la correspondiente a los agregados puros. Por consiguiente, es posible afirmar que el dopado de los agregados de oro con un átomo de vanadio resulta beneficioso, al menos en los tamaños estudiados, para conseguir un incremento de la energía de adsorción de oxígeno molecular.

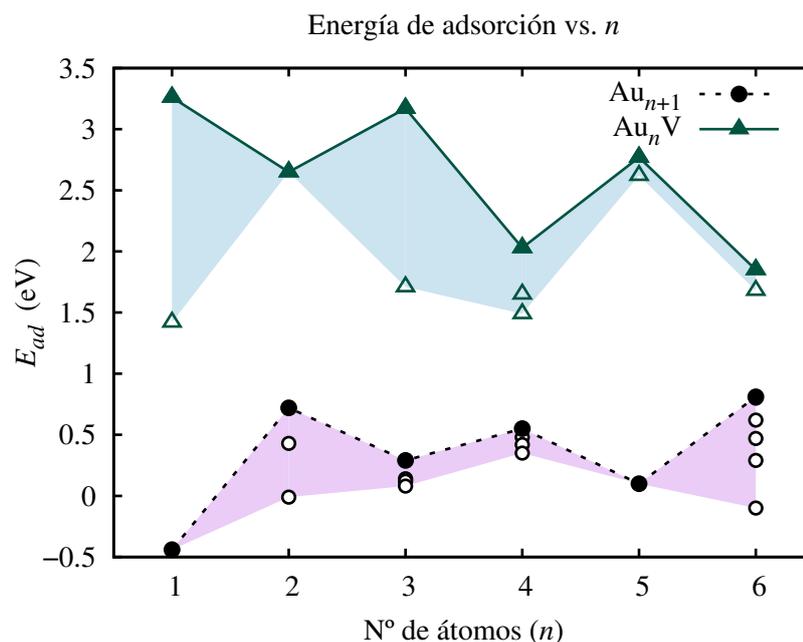


Figura 5.4: Variación de la energía de adsorción en función del tamaño de los agregados. Los círculos corresponden a los agregados puros y triángulos a los dopados. Los marcadores sólidos indican las energías de adsorción máximas para cada tamaño y tipo de agregado mientras que los marcadores huecos corresponden a las energías de adsorción del resto de geometrías calculadas. Se añaden franjas que permiten visualizar el rango de energías de adsorción correspondiente a cada tamaño y tipo de agregado.

De esta primera representación se derivan más aspectos. Uno de ellos es que, para algunos tamaños, las energías de adsorción de determinadas configuraciones de los agregados puros son negativas, lo que no ocurre en ninguno de los casos estudiados para los agregados dopados. Una energía de adsorción negativa corresponde a la situación en la que resulta energéticamente más favorable que se produzca la desorción, es decir la separación de la molécula de O₂ del agregado.

Por otra parte, en vista de los puntos correspondientes a las geometrías en las que la adsorción es más favorable (marcadores sólidos), se deriva que, al igual que ocurre con las energías de enlace de los agregados, existe un comportamiento par-impar. Los agregados puros con número total de átomos $n + 1$ impar son más reactivos que los agregados con número de átomos par, mientras que en el caso de los agregados dopados la situación es la opuesta. Es decir, en el caso puro la energía de adsorción presenta máximos relativos para $n = 2, 4, y 6$; y mínimos para $n = 1, 3 y 5$, alcanzando el valor máximo para Au₇. El caso dopado es complementario: los máximos relativos de la energía de adsorción se producen para $n = 1, 3 y 5$; mientras que los mínimos se presentan $n = 2, 4, y 6$, siendo esta energía máxima para AuV.

Las otras dos representaciones realizadas para el análisis de las geometrías en las que se produce la adsorción de O₂ reflejan la variación de la distancia del enlace entre los átomos de oxígeno (figura 5.5) y de la distancia del enlace de la molécula al agregado; es decir, la distancia del enlace Au-O en el caso de los agregados puros, y la distancia del enlace V-O en los dopados (figura 5.6). Tal y como se comenta más arriba, en algunas de las geometrías de los

agregados dopados la adsorción de O₂ se produce mediante la formación de un puente Au-V. En consecuencia, no sólo el átomo de vanadio interviene en la adsorción sino también un átomo de oro. Puesto que esto sólo ocurre en unos pocos casos y la distancia Au-O es muy semejante en todos ellos, no se realiza una representación gráfica para esta magnitud.

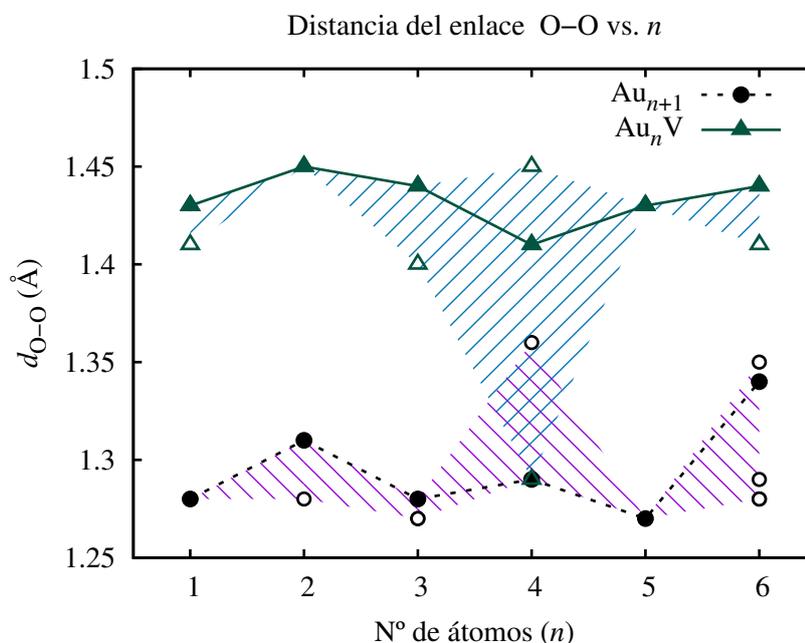


Figura 5.5: Variación de la distancia del enlace O-O en función del tamaño de los agregados. Los círculos corresponden a los agregados puros y los triángulos a los dopados. Los marcadores sólidos indican las geometrías en las que la adsorción es más favorable para cada tamaño y tipo de agregado mientras que los marcadores huecos corresponden al resto de isómeros estudiados.

La primera de las representaciones ahora señaladas (figura 5.5) pone en evidencia que la distancia de enlace de la molécula de O₂, cuando ésta se encuentra adsorbida en los agregados, es siempre mayor que la distancia de equilibrio resultante del cálculo DFT realizado para la molécula libre (1.24 Å) y depende del tipo de agregado o átomo en el que se produce la adsorción.

En el caso puro, para el estado de menor energía (marcadores sólidos), la distancia de enlace O-O presenta un efecto par-impar con el número de átomos del agregado análogo a la variación de la energía de adsorción. Es decir, la distancia del enlace O-O presenta máximos en los agregados puros con número total de átomos $n + 1$ impar, siendo máxima para $n = 6$ (Au₇) donde la molécula de O₂ se adsorbe en posición puente. Por otro lado, para los agregados dopados, el efecto par-impar se rompe para $n = 4$ donde la molécula de O₂ se sitúa en configuración puente y la distancia es, en este caso, mínima.

En esta representación, al igual que en la correspondiente a la variación de la energía de adsorción, se incluyen regiones que indican el rango de variación correspondiente a cada serie de datos. A pesar de que éstas se solapan para $n = 4$, el comportamiento general es que la distancia del enlace O-O es mayor cuando la adsorción se produce en un átomo de vanadio.

En general, cuando la adsorción tiene lugar en los agregados puros, los átomos de oro son capaces de donar electrones a la molécula de O₂, lo que tiene como consecuencia una elongación del enlace O-O [68]. En el caso dopado, debido a que la diferencia en la electronegatividad

entre los átomos de O y V es mayor que entre los átomos de O y Au, la transferencia de carga desde el átomo de Au a la molécula de O₂ es menor (cuando la adsorción se produce un átomo de oro) que la transferencia de carga desde el átomo de V a la molécula de O₂ (cuando la adsorción tiene lugar en un átomo de vanadio). Éste es el motivo por el que la distancia de enlace de O-O es mayor en este último caso. Este efecto se observa también para otros metales de transición [32].

La última de las representaciones realizadas (figura 5.6) permite afirmar que, en contraste con el comportamiento explicado en el párrafo anterior, la distancia del enlace V-O es, para todas las geometrías de equilibrio obtenidas, inferior a la correspondiente al enlace Au-O, lo que resulta consistente con el hecho de que el átomo de vanadio tiene un número de electrones muy inferior a los del oro ($Z_V = 23$ frente a $Z_{Au} = 79$) y por tanto, un radio atómico y una distancia de enlace también menores.

Cabe destacar que la distancia del enlace V-O también presenta un efecto par-impar con el número de átomos del agregado. En este caso esta magnitud presenta máximos relativos para los agregados puros con número total de átomos $n + 1$ par siendo máxima para $n = 1$ y $n = 5$ (valores correspondientes a los isómeros en los que la adsorción es más favorable).

La distancia de enlace Au-O presenta también máximos relativos para algunos agregados con número total de átomos $n + 1$ par; sin embargo, en este caso el efecto par-impar es menos evidente. La distancia correspondiente a este enlace es máxima para $n=5$, valor que corresponde a la adsorción en la geometría Au₆-I cuya destacada estabilidad ya ha sido mencionada.

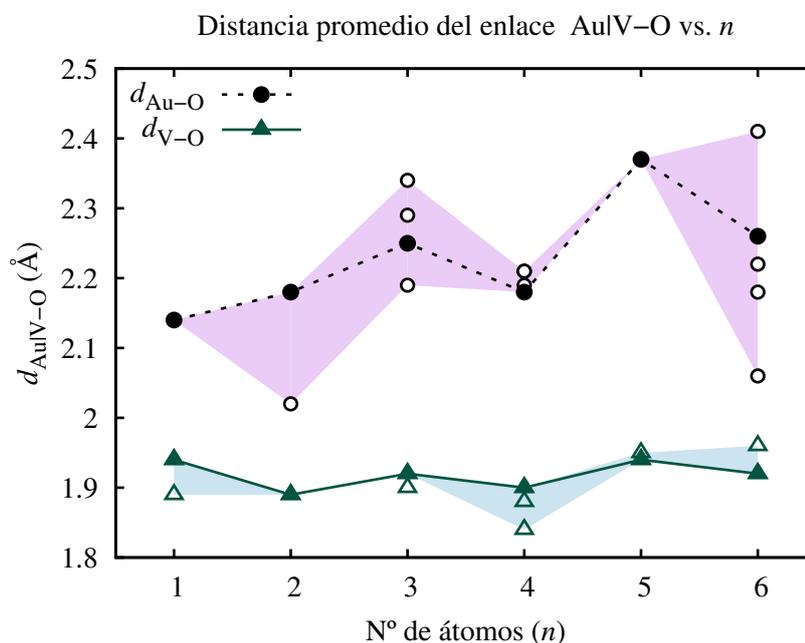


Figura 5.6: Variación de la distancia promedio de los enlaces Au-O y V-O en función del tamaño de los agregados. Los círculos corresponden a los agregados puros y los triángulos a los dopados. Los marcadores sólidos indican las geometrías en las que la adsorción es más favorable para cada tamaño y tipo de agregado mientras que los marcadores huecos corresponden al resto de isómeros estudiados.

6. Conclusiones y desarrollo futuro

6.1. Conclusiones del trabajo

La dependencia de las propiedades estructurales y electrónicas con el tamaño de los agregados nanométricos de oro les confieren aplicaciones en diferentes áreas de la ciencia. En especial, su alta actividad hace que resulten útiles en problemas abiertos de la tecnología catalítica. Por tanto, resulta necesario conocer cuáles son los agregados más adecuados para este cometido y, en concreto, si el dopado de los agregados con metales como el vanadio modifica sus propiedades haciéndolas más deseables para la adsorción de ciertos gases como el oxígeno.

Este Trabajo de Fin de Máster permite comprender qué son los agregados nanométricos y cómo las propiedades de los materiales pueden cambiar drásticamente en función del tamaño de las estructuras que los componen. Un ejemplo de ello es la variación de las propiedades de los agregados de oro con respecto a las que el mismo material presenta a escala macroscópica. Este trabajo permite conocer cuáles son las aplicaciones de este tipo de agregados y por qué resulta interesante incrementar sus propiedades catalíticas con el objetivo de mejorar la eficiencia de la tecnología de las pilas de combustible.

Asimismo, para la realización de este trabajo, ha sido necesario aprender cómo se ejecutan las simulaciones mediante el uso del código SIESTA. Esto ha requerido, a su vez, la asimilación de los conceptos básicos de la DFT, el fundamento teórico de este código.

En lo referente a los cálculos realizados en este trabajo, la primera parte de los mismos proporciona las geometrías más estables de los agregados de oro puros y de los dopados con un átomo de vanadio. La comparación de la estabilidad de las diferentes estructuras a partir del cálculo de su energía de enlace permite afirmar que la presencia de un átomo dopante tiene como consecuencia un aumento de la energía de enlace con respecto al caso no dopado. Además, en las estructuras calculadas, la distancia promedio del enlace Au-V es menor que el valor correspondiente al enlace Au-Au. También se pone de manifiesto que la variación de la energía de enlace no se produce de forma uniforme con el aumento del tamaño del agregado sino que se observa un efecto par-impar con el número de átomos que lo forman, dando lugar a que existan determinados tamaños que presentan una estabilidad destacada.

La comparación de los resultados de esta parte del trabajo con otros estudios previos resulta satisfactoria en algunos de ellos mientras que en otros se observa que la diferencia relativa entre los valores de las energías de enlace aumenta a medida que lo hace el tamaño de los agregados.

El estudio de la adsorción de la molécula de O_2 en diferentes posiciones de las configuraciones más estables de los agregados permite establecer que este fenómeno es, para todos los tamaños estudiados, más favorable en los agregados dopados. La molécula de O_2 se adsorbe en posición top para todos los tamaños estudiados excepto para Au_7 y Au_4V , donde una configuración puente es más favorable. Se observa, como tendencia general, que la energía de adsorción aumenta con el tamaño en el caso de los agregados puros y disminuye en el caso de los agregados dopados. Además, esta variación no es uniforme ni en el caso puro ni en el dopado sino que se aprecia un efecto par-impar con el tamaño del agregado que pone en evidencia la existencia de máximos relativos que dan cuenta de una adsorción más favorable en agregados con determinados tamaños.

Por otra parte, a partir de la medición de las distancias de enlace en las geometrías en las que la adsorción tiene lugar, se determina que la distancia de enlace O-O es siempre mayor cuando la adsorción se produce en los agregados dopados que cuando se produce en agregados puros y es, para todos los tamaños y los dos tipos de agregados, mayor que la correspondiente a la molécula aislada. Además, esta distancia, cuando el O_2 se adsorbe en configuración puente, es máxima en los agregados puros y mínima en los dopados. Por otra parte, la distancia del enlace Au-O en los agregados puros es siempre mayor que la distancia V-O en los dopados. La variación de la distancia de los diferentes enlaces exhibe, al igual que la energía de adsorción, un efecto par-impar con el tamaño de los agregados en los que la molécula de O_2 es adsorbida.

6.2. Desarrollo futuro y aspectos a mejorar

Resulta evidente que este trabajo no constituye un estudio completo del fenómeno de la adsorción de O_2 en agregados de oro dopados con vanadio. Aunque sí da respuesta a las diferencias básicas entre en la consideración o no de un átomo dopante, el análisis realizado podría ser considerado como un punto de partida conveniente para una investigación más exhaustiva y extensa.

Para ello, en primer lugar, sería necesario llevar a cabo un análisis detallado de las geometrías de equilibrio de los agregados puros y dopados. La consideración de un mayor número de configuraciones iniciales permitiría confirmar si las estructuras aquí presentadas son realmente las más estables. También se requeriría completar la caracterización de la adsorción de la molécula de O_2 . En este trabajo, se consideran únicamente aquellos casos en los que esta molécula es adsorbida por el átomo dopante. Resultaría interesante analizar si la presencia de este átomo tiene alguna influencia en la adsorción en una posición correspondiente a un átomo de oro. Asimismo, sería provechoso el estudio de la adsorción disociativa de O_2 ; es decir, los casos en los que, como en las geometrías Au_3O_2 -I, β y Au_7O_2 -II, β , se produce una disociación de la molécula de oxígeno y ambos átomos se adsorben de forma separada en la estructura.

La principal limitación de la cantidad de resultados en el trabajo es el tiempo de cálculo. Mientras que la preparación de las simulaciones resulta relativamente sencilla, la consideración de muchas configuraciones de partida para obtener más posiciones en las que se produzca la adsorción requeriría un tiempo de cómputo del mismo orden de magnitud al empleado para todas las simulaciones del trabajo.

Otra posible ampliación, quizá la más evidente, consistiría en la consideración de agregados compuestos por un número más grande de átomos de oro, lo que a su vez permitiría analizar con más detalle el comportamiento de las oscilaciones par-impar explicadas en los apartados 4.3 y

5.2. Además también sería conveniente analizar la influencia de más de un átomo de vanadio en las estructuras y si ello ocasiona o no que la adsorción de O_2 sea más aún más favorable.

Un aspecto fundamental en el estudio de la adsorción que no se ha tratado en este trabajo, consiste en el análisis de las propiedades electrónicas tanto de los propios agregados como de las estructuras resultantes tras la adsorción de O_2 . En particular, el estudio de la distribución de carga, permitiría conocer en detalle qué produce que ciertas estructuras de los agregados sean especialmente estables (como la formación de estructuras compuestas por triángulos) o por qué los átomos dopantes se ubican preferentemente en aquellas posiciones en las que del número de coordinación es máximo. El estudio de la diferencia de la energía de los autovalores del último orbital ocupado (HOMO) y el primero desocupado (LUMO), denominada “gap” de energía HOMO-LUMO¹, proporcionaría también una caracterización más completa de la estabilidad de los distintos agregados. Adicionalmente, el estudio de las propiedades electrónicas permitiría comprender cómo se produce la adsorción de O_2 . A través del cálculo de la transferencia de carga entre los agregados y la molécula de oxígeno, se podría analizar por qué existen posiciones más favorables para la adsorción y por qué la molécula adsorbida presenta diferentes orientaciones en el espacio.

El Máster en Física de Sistemas complejos se plantea como una formación académica orientada a la introducción en el ámbito de la investigación. Por ello, cabe destacar que tanto los cálculos realizados como el análisis recogido en esta memoria podrían ser publicados como parte de un artículo científico aunque para ello sería necesaria la inclusión de una o varias de las posibles ampliaciones citadas en los párrafos anteriores. Se considera que éste sería uno de los mejores escenarios posibles para el comienzo de un estudio de doctorado sobre el análisis, mediante cálculos de primeros principios, de agregados nanométricos.

¹HOMO y LUMO son las siglas de “highest occupied molecular orbital” y “lowest unoccupied molecular orbital”.

A. Archivos de entrada en SIESTA

La información necesaria para la realización de un cálculo en SIESTA se almacena en dos tipos de archivos de entrada con extensiones `*.fdf`¹ y `*.psf`. A continuación se realiza una breve explicación² de cada uno de ellos:

- `*.psf`: archivo que almacena el pseudopotencial, es decir, la información correspondiente a la interacción electrón-núcleo. Como se menciona en la sección 3.6, se usan pseudopotenciales que conservan la norma, no locales, previamente generados y testados a la realización de las simulaciones. Es necesario considerar un archivo `*.psf` por cada especie química incluida en el cálculo. Los diferentes archivos son especificados mediante la orden `%block ChemicalSpeciesLabel` que se incluye en el archivo `*.fdf`.
- `*.fdf`: archivo central de entrada de SIESTA; donde se determina qué es lo que se va a realizar en la simulación y cómo. En él se pueden especificar un gran número de parámetros. La mayoría de ellos tienen asignados valores por defecto, lo que permite que únicamente sea necesario incluir aquellos que, para un usuario principiante, tienen más relevancia a la hora de realizar un cálculo. A continuación se muestra el archivo `*.fdf` utilizado para el estudio de la adsorción de la molécula O_2 en el agregado nanométrico Au_3V y se explican, a modo de ejemplo, las líneas que lo componen:

```
systemName      Au_3VO_2      # Comentario descriptivo del sistema
SystemLabel     Au_3VO_2      # Etiqueta de los archivos de salida
NumberOfAtoms   6             # N° de átomos en la simulación
NumberOfSpecies 3             # N° de tipos de átomos

%block ChemicalSpeciesLabel # Lista de tipos de átomos
 1  79  Au.vk
 2  23  V_Lebon.vk
 3   8  O.vk
%endblock ChemicalSpeciesLabel # Se especifica n° atómico y nombre del
                                # archivo que contiene el pseudopotencial

AtomicCoordinatesFormat Ang # Coord. cartesianas (Ångström)

%block AtomicCoordinatesAndAtomicSpecies # Posición de cada átomo y tipo
0.209166  0.308420  0.698898  1
2.144556  2.171541  1.338426  1
```

¹“Flexible Data Format”.

²La documentación completa se encuentra disponible en [69].

```

4.715194    1.635704    0.467176    1
2.779152   -0.198398   -0.063304    2
2.9         -1.5         0.0          3
2.7         -2.4        -0.2          3
%endblock AtomicCoordinatesAndAtomicSpecies

PAO.BasisSize      TZP          # Orbs. Triple-dseta polarizados
PAO.EnergyShift    0.001 Ry     # ‘‘Cutoff’’ de los orbitales

%block PAO.Basis   # Definición base de orbitales atómicos (V)
V_Lebon.vk        3          # Tipo de átomo, nº de capas "l"
n=4  0  2  P  1    # n, l, nzls, PolOrb(l+1), NzetaPol(l+1)
      0.00  0.00    # rcls
n=3  1  2          # n, l, nzls
      0.00  0.00    # rcls
n=3  2  2          # n, l, nzls
      0.00  0.00    # rcls
%endblock PAO.Basis

XC.functional      VDW        # Funcional XC (vdW-DF)
SpinPolarized      .true.     # Polarización de espín
XC.authors         KBM        # Parametrización funcional XC

MeshCutoff         150.00 Ry    # Anchura mallado espacio real

MaxSCFIterations   250        # Nº máximo de iteraciones SCF
DM.MixingWeight    0.1E-01 # Parámetro de mezcla en SFC (ec. 3.24)
DM.NumberPulay     4          # N_P en acelerador convergencia Pulay

DM.UseSaveDM       .true.   # Leer matriz densidad cálculo anterior

MD.TypeOfRun       CG        # Optimización estructural: gradientes conj.
MD.NumCGsteps      1500     # Nº máximo de iteraciones CG
MD.MaxForceTol     0.001    eV/Ang # Tolerancia optimización estruct.

WriteMDXmol        T        # Coordenadas atómicas en formato .xyz

```

Aclaraciones sobre algunos de los comandos utilizados:

- PAO.BasisSize: permite la elección entre varios tipos de orbitales “single- ζ ” y “multiple- ζ ” así como la consideración o no de polarización de los mismos.
- PAO.EnergyShift: energía de excitación de los pseudo-orbitales atómicos (PAO³) debida a su confinamiento a una región espacial finita. Este parámetro permite definir el radio de confinamiento.
- %block PAO.Basis - %endblock PAO.Basis: etiquetas delimitan el fragmento del archivo de entrada en el que se especifican los parámetros que se utilizan pa-

³Estas siglas hacen referencia a “PseudoAtomic Orbitals”.

ra construir la base atómica. No es necesario incluir todas las especies presentes en el cálculo. Los orbitales atómicos correspondientes a las especies no mencionadas son generados de forma automática a partir de los valores de PAO.BasisType⁴, PAO.BasisSize, PAO.EnergyShift, PAO.SplitNorm⁵ o sus valores por defecto en caso de no estar especificados. En archivo de entrada, las etiquetas y comentarios de este bloque hacen referencia a las siguientes magnitudes o parámetros de la base:

- n: número cuántico principal del orbital.
 - l: número cuántico secundario del orbital
 - nzls: número de ζ para el orbital.
 - PolOrb(1+1) Si es P, se construye una capa de orbitales polarizados con momento angular 1+1.
 - NzetaPol: n^o de ζ para la capa de polarización con momento angular 1+1.
 - rcls: Radio de “cutoff” para cada valor ζ de la capa.
- MeshCutoff: SIESTA utiliza un mallado tridimensional del espacio real para el cálculo de integrales y la representación de densidades de carga y potenciales. La anchura de este mallado está definida por el “cutoff” de ondas planas; es decir, que todas las ondas planas con energía cinética inferior a este valor de “cutoff” pueden ser representadas en el mallado sin que se produzca “aliasing”.
 - DM.NumberPulay: el método Pulay de combinación de densidades en el cálculo SFC permite alcanzar convergencia en casos en los que la combinación lineal (ec. 3.24) no lo consigue. La hipótesis para la iteración $n + 1$ se construye con los $N_P = \text{DM.NumberPulay}$ ciclos SCF previos de la siguiente forma:

$$\rho_{in}^{n+1} = \delta \bar{\rho}_{out}^n + (1 - \delta) \bar{\rho}_{in}^n, \quad (\text{A.1})$$

donde $\bar{\rho}_{out}^n$ y $\bar{\rho}_{in}^n$ se construyen a partir de las sumas

$$\bar{\rho}_{out}^n = \sum_{i=1}^{N_P} \xi_i \rho_{out}^{(n-N_P+i)} \quad \bar{\rho}_{in}^n = \sum_{i=1}^{N_P} \xi_i \rho_{in}^{(n-N_P+i)}, \quad (\text{A.2})$$

donde los valores de ξ_i se obtienen minimizando la distancia entre $\bar{\rho}_{out}^n$ y $\bar{\rho}_{in}^n$ y el valor de δ viene dado por DM.MixingWeight.

⁴Este parámetro determina el tipo de base atómica de rango finito. Es posible considerar varias opciones. En este trabajo se utiliza la opción por defecto, split que hace referencia a consideración de orbitales “multiple- ζ que se descomponen en diferentes partes de diferente rango.

⁵Opción relacionada con la descomposición de los orbitales.

Bibliografía

- [1] Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D.
Web: <http://www.jmol.org/>.
- [2] T. Williams y C. Kelley, Gnuplot 4.5: an interactive plotting program, 2011.
Web: <http://gnuplot.info>.
- [3] M. A. Hayat, Colloidal Gold: Principles, Methods and Applications, vol. 1, Academic Press, Inc., 1989.
- [4] R. V. Parish, Organogold chemistry: III applications, Gold Bulletin, 31, 1, 14 (1998).
- [5] Z. Rappoport, I. Marek, J. F. Liebman y S. Patai, The Chemistry of Organogold Compounds, John Wiley & Sons, Inc., 2014.
- [6] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Samo y N. Yamada, Chem. Lett., 405–408 (1987).
- [7] P. Schwerdtfeger, Angew. Chem. Int. Ed., 42, 1892–1895 (2003).
- [8] Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed., compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997.
- [9] G. Rothenberg, Catalysis: Concepts and green applications, Wiley-VCH, 2008.
- [10] D. J. Cole-Hamilton, Science, 299, 5613, 1702–1706 (2003).
- [11] Z. Wu y S. H. Overbury, Catalysis by Materials with Well-Defined Structures, Elsevier, 2015.
- [12] U. Heiz y U. Landman (Eds.), Nanocatalysis, Springer International Publishing, 2006.
- [13] V. Polshettiwar y T. Asefa, Nanocatalysis: synthesis and applications, John Wiley & Sons, 2013.
- [14] D. Michael y P. Mingos, Gold Clusters, Colloids and Nanoparticles, Springer International Publishing, 2014.
- [15] J. G. Calvert, Pure & Appl. Chem. 62, 11, 2167–2219 (1990).
- [16] R. Jin, Y. Zhu y H. Qian, Chem. Eur. J., 17: 6584–6593 (2011).
- [17] M. Haruta, Nature, 437, 1098 (2005).
- [18] M. Haruta, Catal. Today, 36, 153 (1997).

- [19] M. Valden, X. Lai y D. W. Goodman, *Science*, 281, 1647 (1998).
- [20] D. Cameron, R. Holliday y D. Thompson, *J. Power Sources*, 118, 298-303 (2003).
- [21] *Fuel Cell Hand Book*. EG & G Technical Services, Inc. 2004.
- [22] *Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units*, Pure & Appl. Chem. Vol. 46, 71-90, Pergamon Press, 1976.
- [23] E. M. Fernández, P. Ordejón y L. C. Balbás, *Chem. Phys. Lett.*, 408, 252-257 (2005).
- [24] D. G. Barton y S. Podkolzin, *J. Phys. Chem. B*, 109, 2262 (2005).
- [25] L. Barrio, P. Liu, J. A. Rodriguez, J. M. Campos-Martin y J. L. G. Fierro, *J. Phys. Chem. C*, 111, 19001 (2007).
- [26] H. T. Le, S. M. Lang, J. D. Haeck, P. Lievens y E. Janssens, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14, 9350–9358 (2012).
- [27] S. Neukermans, E. Janssens, H. Tanaka, R. E. Silverans y P. Lievens, *Phys. Rev. Lett.*, 90, 033401 (2003).
- [28] E. Janssens, S. Neukermans y P. Lievens, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 8, 185 (2004).
- [29] M. B. Torres, E. M. Fernández y L. C. Balbás, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 71, 155412 (2005).
- [30] S. M. Lang, P. Claes, N. T. Cuong, M. T. Nguyen, P. Lievens y E. Janssens, *J. Chem. Phys.*, 135, 4305 (2011).
- [31] F. Tielens, J. Andrés, M. Van Brussel, C. Buess-Hermann y P. Geerlings, *J. Phys. Chem. B*, 109, 7624 (2005)
- [32] M. B. Torres, E. M. Fernández y L. C. Balbás, *J. Phys. Chem. A*, 112, 6678–6689 (2008).
- [33] S. M. Lang, A. Frank, I. Fleischer y T. M. Bernhardt, *Eur. Phys. J. D*, 67, 19 (2013).
- [34] M. B. Torres, E. M. Fernández y L. C. Balbás, *International Journal of Quantum Chemistry*, Vol 111, 510–519 (2011).
- [35] P. V. Nhatav y M. T. Nguyen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 16254–16264 (2011).
- [36] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón y D. Sánchez-Portal, *J. Phys.: Condens. Matter* 14, 2745 (2002).
- [37] Web de SIESTA : <http://www.icmab.es/siesta/>
- [38] C. Newham y B. Roseblatt, *Learning the bash Shell: Unix Shell Programming*, O'Reilly Media, Inc., 2005
- [39] A. Szabo y N. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Dover Publications, Inc.

- [40] D. S. Sholl y J. A. Steckel, *Density Functional Theory: a practical introduction*, John Wiley & Sons, Inc., 2009.
- [41] N. M. Harrison, *An Introduction to Density Functional Theory in Computational Materials Science*, NATO Science Series III, Ed. Catlow and Kotomin, 187, IOS Press, 2003.
- [42] K. Capelle, *A Bird's-Eye View of Density-Functional Theory*, arXiv:cond-mat/0211443v5, [cond-mat.mtrl-sci] 18 (2006).
- [43] J. M. Thijssen, *Computational Physics*, Cambridge University Press, 1999.
- [44] M. Born y J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 84, 457 (1927).
- [45] P. Hohenberg y W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136, 864 (1964).
- [46] W. Kohn y L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965).
- [47] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth y B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. Lett.* 92, 246401 (2004).
- [48] J. Klimes, D. R. Bowler y A. Michaelides, *J. Phys. Condens. Matter* 22, 022201 (2010).
- [49] M. Mura, A. Gulans, T. Thonhauser y L. Kantorovich, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12, 4759 (2010).
- [50] D. R. Hamann, M. Schlüter y C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* 43, 1494 (1979).
- [51] N. Troullier y J. L. Martins, *Phys. Rev. B* 43, 1991 (1993).
- [52] Web de VASP: <https://www.vasp.at>
- [53] Web de CASTEP: <http://www.castep.org/>
- [54] Web de Quantum Espresso: <http://www.quantum-espresso.org/>
- [55] Web de FIREBALL: <https://sites.google.com/site/fireballofficialsite/>
- [56] P. E. Gill, W. Murray y M. H. Wright, *Practical Optimization*, Academic, London, 1981.
- [57] E. M. Fernández, A. Vega y L. C. Balbás, *J. Chem. Phys.* 139, 214305 (2013).
- [58] J. Wang, G. Wang y J. Zhao, *Phys. Rev. B*, 66, 035418 (2002).
- [59] H. Häkkinen y U. Landman, *Phys. Rev. B*, 62, 4, 2287 (2000).
- [60] A. V. Walker, *J. Chem. Phys.*, 122, 094310 (2005).
- [61] E. M. Fernández, J. M. Soler, I. L. Garzón y Luis C. Balbás, *Physical Rev. B* 70, 165403 (2004).
- [62] V. Bonacic-Koutecky, J. Burda, R. Mitric, M. Ge, G. Zampella y P. Fantucci, *J. Chem. Phys.*, 117, 3120 (2002).

- [63] J. C. Idrobo, W. Walkosz, S. F. Yip, S. Ögüt, J. Wang y J. Jellinek, *Phys. Rev. B*, 76, 205422 (2007).
- [64] H. Häkkinen, M. Moseler, U. Landman, *Phys. Rev. Lett.*, 89, 033401 (2002).
- [65] P. Pyykkö, *Angew. Chem.* 2002, 114, 3723 – 3728; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41, 3573 – 3578 (2002).
- [66] WebPlotDigitizer: Web based tool to extract data from plots, images, and maps:
<http://arohatgi.info/WebPlotDigitizer>
- [67] E. M. Fernández, M. B. Torres y L. C. Balbás, Recent advances in the theory of chemical and physical systems. In *Progress in Theoretical Chemistry and Physics*, 15th ed. p 407, Eds.: J. P. Julien, J. Maruani, D. Mayou, S. Wilson y G. Delgado-Barrio, Springer, Berlin, 2006.
- [68] P. Pyykkö, *Angewandte Chemie International Edition* 43, 4412 (2004).
- [69] Manual SIESTA:
<http://departments.icmab.es/leem/siesta/Documentation/Manuals/manuals.html>