

Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea
kimikako Gradua

GRADU AMAIERAKO LANA

PT-ZKO KATALIZATZAILEEN DOPAKETA
DESAKTIBAZIOA MURRIZTEKO

Egilea: Andoni Ugartemendia Biurrun

Zuzendaria: Jon Mattin Matxain

Zuzendarikidea: Elisa Jimenez-Izal

Donostian, 2018ko ekaina

The beauty of mathematics only shows itself to more patient followers.

Maryam Mirzakhani

It was Littlewood who said that every positive integer was one of Ramanujan's personal friends.

G. H. Hardy

You can know the name of a bird in all the languages of the world, but when you're finished, you'll know absolutely nothing whatever about the bird... So let's look at the bird and see what it's doing – that's what counts.

Richard Feynman

Aurkibidea

Irudien aurkibidea	III
Taulen aurkibidea	V
1. Sarrera	3
1.1. Nanokatalizatzaileak	3
1.2. Pt klusterren desaktibazioa	6
1.3. Eredu teorikoen garrantzia	8
1.4. Lan honen helburuak	9
2. Metodologia	12
2.1. Oinarri teorikoak	12
2.1.1. Schrödinger-en ekuazioa	14
2.1.2. Born-Oppenheimer-en hurbilketa	16
2.1.3. Muga baldintza periodikoak	18
2.2. Metodologia espezifikoak	20
3. Emaitzak	24
3.1. Adsortzio geometriak eta energiak	24
3.2. Bader-en kargak	27
3.3. Surface electrostatic potential	30
3.4. Egitura elektronikoa: projected density of states	33
4. Ondorioak	40

5. Conclusions **42**

Esker onak **44**

Bibliografia **45**

Irudien aurkibidea

1.1. Au ₁₅ Cu ₁₅ MgO(100) gainazalean adsorbatua.	5
1.2. Au ₃ Rh ₂ gas fasean eta MgO-n adsorbatua. Ohartu nola pasatzen den hiru dimentsioko egitura batetik bi dimentsioko batera.	5
2.1. Energia potentzial gainazal fiktizioa bi dimentsiotan. . . .	17
2.2. Muga baldintza periodikoak bi dimentsiotan. Itzaldutako zelda zelda originala errepresentatzen du. Geziek partikulen abiadura adierazten dute.	19
2.3. (a) Lehenengo optimizazioan erabilitako Pt ₃ -CO-ren egitura bat. 77 atomo daude zelda unitatean. (b) Bigarren optimizazioan erabilitako Pt ₃ -CO-ren egitura bat. 221 atomo daude zelda unitatean.	22
3.1. Pt ₂ X kluster bakoitzaren geometria egonkorrena (minimo globala). Kolore kodea: Mg marroi argia, O gorria, Pt zilarra, C gris iluna, Al lila, B arrosa, Ge berdea, Si horia.	26
3.2. Pt ₂ X-CO kluster bakoitzaren adsortzio geometria egonkorrena (minimo globala). (a) Pt ₃ -CO. (b) Pt ₂ Al-CO. (c) Pt ₂ B-CO. (d) Pt ₂ Ge-CO. (e) Pt ₂ Si-CO.	26
3.3. Blyholder ereduaren eskema.	28
3.4. Pt ₂ X minimo globalen Bader-en kargak. Kargak <i>e</i> -tan daude.	28

3.5. Pt_2X -CO minimo globalen Bader-en kargak. Kargak e -tan daude. (a) Pt_3 -CO. (b) Pt_2Al -CO. (c) Pt_2B -CO. (d) Pt_2Ge -CO. (e) Pt_2Si -CO.	29
3.6. Pt_2X -CO minimo globalen surface electrostatic potential. Ezkerreko zutabean goitiko bista erakusten da eta eskubikoan aurrealdekoa. 0.15 au-ko isodentsitate gainazala erabili da. Zona gorriak elektroi dentsitate baxua adieratzen du eta urdinak altua. (a)(b) Pt_3 -CO. (c)(d) Pt_2Al -CO. (e)(f) Pt_2B -CO. (g)(h) Pt_2Ge -CO. (i)(j) Pt_2Si -CO. Irudiak VESTA-rekin eratu dira [65].	32
3.7. Pt_2X -CO minimo globalen DOS totalak. Inset: CO-ren PDOS. (a) Pt_3 -CO. (b) Pt_2Al -CO. (c) Pt_2B -CO. (d) Pt_2Ge -CO. (e) Pt_2Si -CO.	37
3.8. Pt_2X -CO minimo globalen projected density of states (PDOS). (a) Pt_3 -CO. (b) Pt_2Al -CO. (c) Pt_2B -CO. (d) Pt_2Ge -CO. (e) Pt_2Si -CO.	38
3.9. Pt_2X -CO minimo globalen CO-ri lotutako Pt-ren d orbitalen PDOS. (a) Pt_3 -CO. (b) Pt_2Al -CO. (c) Pt_2B -CO. (d) Pt_2Ge -CO. (e) Pt_2Si -CO.	39

Taulen aurkibidea

3.1. Pt ₂ X-CO klusterren energia erlatiboak konposizio bakoitzaren egitura egonkorrenarekiko. Energiak eV-tan emanak daude.	25
3.2. Pt ₂ X-CO minimo globalen CO-ren adsortzio energiak eta Pt-C lotura distantziak. Adsortzio energiak eV-tan daude. Lotura distantziak Å-etan.	27

Laburpena

CO-ren bidezko pozoiketak arazo larria suposatzen du Pt-zko katalizatzaileen garapenerako. Pt katalizatzaile oso eraginkorra izan arren erreazio askotarako, oso erraz desaktibatzen da CO-ren presentzian. CO sendoegi lotzen da Pt-ra eta leku aktiboen blokeatzen ditu. Arazoari argi gehiago igortzeko katalizatzailearen egitura elektronikoaren ezagutza sakon bat behar da.

Lan honetan MgO(100) gainazalean adsorbatutako Pt₂X-CO klusterrak erabili dira. Lau dopatzaile ezberdin proposatzen dira: Al, B, Ge eta Si. PW-DFT kalkuluak burutu dira adsortzio energiak, bader-en kargak, surface electrostatic potential eta projected density of states lortzeko.

Aurkitu da Bader-en kargak eta surface electrostatic potential ez direla nahikoak CO-ren adsortzio indarra guztiz azaltzeko. Bestetik, projected density of states analisiak erakusten du dopatzaileak CO-ren HOMO-tik Pt d_{z²}-rako donazioa erreduzitzen duela karga transferituz Pt d_{z²}-ra. Honek eragiten du Pt-C lotura ahultzea eta hortaz, CO adsortzio energia txikitzea. Karga transferentzia hauek intentsoak dira Ge eta Si-ren kasuan batez ere. Dopatzaileak eragina du adsortzio geometrian. Modu honetara, MgO(100) gainazaletik CO-ren LUMO-ra ematen den karga transferentzia handitu edo txikikitu dezake. Emaidza hauek CO-ren adsortzio energiekin korrelazionatzen dira.

Erakutsi da Pt klusterraren dopaketak bidea irekitzen duela katalizatzaile eraginkor eta industria berdeago baten garapenerako.

Abstract

CO poisoning has become a great drawback in the development of more efficient Pt catalysts. Despite being applicable to a great variety of reactions, it is quickly deactivated in the presence of CO. CO binds very strongly and blocks the active sites. To shed more light in the matter a deep understanding of the catalyst's electronic structure is needed.

MgO(100) supported Pt_2X -CO clusters are used. We propose four different dopants : Al, B, Ge and Si. Adsorption energies, Bader charges, surface electrostatic potential and projected density of states are calculated using PW-DFT techniques.

It is observed that Bader charges and surface electrostatic potential are insufficient to explain all adsorption energy trends. On the other hand, projected density of states results show that upon doping, donation from CO HOMO to Pt d_{z^2} is reduced as the dopant donates charge to d_{z^2} . Consequently, Pt-C bond is weakened and CO adsorption energy is reduced. This behaviour is especially significant in Ge and Si. Moreover, the dopant has a significant effect in the adsorption geometry. Therefore, charge transfer from MgO(100) surface to CO LUMO might be affected. These results correlate with CO adsorption energies.

All in all, it is shown that doping Pt clusters will open new opportunities for the development of more efficient Pt catalysts and a greener industry.

1 Sarrera

1.1. Nanokatalizatzaileak

Ikerkuntzan eta industrian, medikuntzan eta elektronikan nanoteknologiak izugarritzko aurrerakuntzak ekarri ditu. Materialen barnerago murgiltzea lortu dugu, nanometro gutxi inguruan, eta eskala honetan propietate berriak aurkitu ditugu. Izan ere, posiblea izan daiteke funtzio jakin batzuk dituzten egitura molekularrak eratzea zehaztasun handiz [1, 2].

Interes handiko beste eremu bat katalisia da. Katalisiaren helburua erreakzio abiaduraren handitzea da kontsumitzen ez diren konposatuak erabiliz, katalizatzaileak. Hauek trantsizio egoera eratzeko erreakzio bide alternatibo bat eskaintzen dute, energia aske gutxiago behar duena. Kontuan eduki behar da ez dela energia aske totala aldatzen baizik eta aktibazio energia bakarrik.

Bi taldetan sailkatzen da katalisia: homogenea eta heterogeneoa. Lehenengoan, erreaktiboak eta katalizatzailea fase berean aurkitzen dira, likidoan normalean. Bigarrenetan berriz, fase desberdinetan daude eta arruntan erreaktiboak gas edo likido fasean daudela erreakzionarazten dira katalizatzaile solidoaren gainean.

Nanoteknologiaren garapenak bultzada handia eman dio katalisari, batez ere heterogeneoari [3]. Hemen trantsizio metalen nanopartikulak erabiltzen dira gainazal oxido batean dispersatuak. Nanopartikulak dimentsioetako bat 100 nm baino txikiagoa duten partikulak dira. Hauen artean klusterrak dira txikiak, atomo edo molekula kopuru txikiaz osatuak egonik. Aurrerago azalduko den

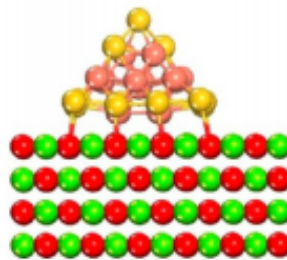
bezala, aldagai kopuru handia kontrolatu daitekeenez, konbinaketa ezberdin asko daude eta diseinu zehatzak lortu daitezke. Hau guztia katalizatzaile kopuru minimo batekin. Bestetik, modelatu teorikorako oso aproposak dira sistema txikiak izanik, teoria maila altuak erabiltzeko aukera ematen dutelako.

Nanopartikulek propietate guztiz desberdinak erakutsi ditzakete bulk-arekin alderatuz [4, 5, 6]. Propietateak tamainaren menpekoak bihurtzen dira, modu ez-jarrai batean aldatuz. Atomo bakar baten adizioa edo substrakzioak nabarmenki aldatu dezake aktibitate katalitikoa eta selektibitatea. Arrazoietako bat da elektroien uhin luzera klusterraren tamainaren ordenekoa denean, efektu kuantikoek garrantzia hartzen dutela. Elektroiak konfinatuta geratzen dira espazioko zona txiki batean eta ondorioz, banda egitura ez-jarraia bihurtzen da eta energia maila diskretutan banatzen da [7, 8]. Beraz, gehiago gerturatzen dira molekulen kimikara, baina baita metalen koordinazio altuak erakusten dute [9].

Nanopartikulen tamaina atomo gutxi batzuetara murrizten denean (hauei nanokluster deritze) azalera bolumen erlazio handia nabarmenagoa egiten da. Izan ere, atomo gehienak gainazalaren parte dira eta klusterrak egonkortzeko geometria bereziak hartuko ditu [10]. Honek leku aktiboak eratzea ekarri dezake. Gainera, atomo gehienak errektiboekin egongo dira kontaktuan, katalizatzaile kopurua optimizatuz. Hau da, metal berezien kopurua murrizten da.

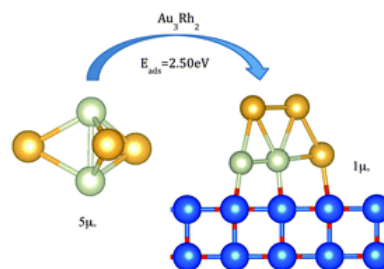
Klusterra gainazal oxido batean dagoenean dispertsatuta interakzioak ematen dira hauen artean. Kontuan hartuz klusterreko atomo gehienak gainazalean aurkitzen direla, oxidoak eragin handia izango du bere propietateetan. Oxidoaren izaeraren arabera emango den karga transferentziaren kantitatea eta norantza aldatu egingo da, egitura elektronikoa aldaraziz. Honek errektibitatean eta egonkortasunean eragingo du. Karga transferentzia hau gainazalean

akatsak sortuz kontrolatu daiteke. Adibidez, $\text{Au}_{15}\text{Cu}_{15}/\text{MgO}$ -n ahalmen katalitikoa handitzen da O hutsuneen presentzian [11]. Arrazoa gainazaletik klusterrera ematen den karga transferentzia handian dago. Mg hutsuneak daudenean berriz, karga transferentzia hau ez da hain nabarmena eta ahalmen katalitikoa murriztu egiten da. Aldi berean, klusterra indar gehiagorekin lotzen da gainazalera sinterizazioarekiko erresistentzia handituz.



Irudia 1.1: $\text{Au}_{15}\text{Cu}_{15}$ MgO(100) gainazalean adsorbatua.

Konposizio ezberdineko klusterra dugunean geometria aldaketak eman daitezke gas fasean duenarekin alderatuz, atomoen afinitatea oxidoarekiko ezberdina izan bait daikete. Hau oso nabaria da Au_mRh_n ($4 \leq m + n \leq 6$) klusterra MgO gainazalean adsorbatzean [12]. Rh eta gainazalaren arteko interakzioak hobestuago daude eta honek geometria aldatzera bultzatuko du.



Irudia 1.2: Au_3Rh_2 gas fasean eta MgO-n adsorbatua. Ohartu nola pasatzen den hiru dimentsioko egitura batetik bi dimentsioko batera.

Honek guztiak aukera ematen du zehaztasun handiarekin klusterren ahalmen katalizatzailea kontrolatzea. Ondorioz, ulertzekoa da dagoen esfortzua katalizatzaile ahalik eta eraginkorrenak garatzeko. Hala ere,

oraindik bide luzea geratzen da hau errealitate izateko [13].

1.2. Pt klusterren desaktibazioa

Zoritxarrez, oztopo asko daude katalizatzaile hauen garapena eragozten ari direnak. Horietako bat klusterren egonkortasunarekin du zerikusia. Termikoki ezegonkorak dira hazkuntzarekiko eta desaktibatze joera dute sinterizazio bidez. Hau da, nanopartikulak elkartzeko joera edukiko dute gainazal energia murrizteko eta ondorioz, leku aktibo asko desagertzen dira [14].

Bi mekanismo nagusi daude: Ostwald [15] eta Smoluchowski ripening [16]. Lehenengoan atomoak klusterra utzi eta difusio bidez gainazalean edo lurrun fasean zehar, elkartzen doazte partikula handiagoak eratzeko. Hau da, partikula handiagoen hazkuntza hobesten da txikien karguz. Bigarrenetan aldiz, partikulak elkar gerturatzen dira mugimendu browniarraren bidez, hauen koaleszentzia emanez. Hau bereziki garrantzitsua da tenperatura altuetan, baina tenperatura baxuetan ere eman daiteke.

Bestetik, jakina da karbono monoxidoa Pt taldeko (Ru, Rh, Pd, Pt, Os, Ir) katalizatzaileen pozoitzailea dela. Hau oso sendo lotzen da atomoetara leku aktiboak estaliz, eta ondorioz ahalmen katalizatzailea deuseztatuz [17]. Hau arazo oso larria da prozesu askotan dagoen osagai sekundario bat edo eratzen den azpiproduktu bat baita. Adibidez, sintesi gasaren prozesaketan beharrezkoa da H_2 oso purua lortzea zeren eta CO traza txikienak ere, Pt-zko erregai pila hondatu dezake. Hau ere, arazoak sortzen ari da CO emisioaren murrizketan ingurunera. Hemen helburua CO oxidatzea da CO_2 -ra. Ikusi da Pt dela katalizatzaile hoberenetarikoa autoetako konbertidoreetan erabiltzeko, baina CO indar handiegiarekin lotzen da erreakzioa galeraziz.

Lan honetan Pt nanokusterrak aztertu dira hauek baitira ikertuenetakoak bai esperimentalki, bai teorikoki. Ikusi da oso katalizatzaile eraginkorra dela erreazio sorta handi batentzako eta espektatiba handiak dute erregai piletan eta industria berdeago baten garapenean. Baina duen arazo handienetako oso erraz desaktibatzen dela da. Honek oztopo handiak jartzen ari da katalizatzaile hauen garapenean. Hortaz, ulertzekoa da honen atzean dagoen esfortzua.

Nanoklusterrek erakusten duten funtzionaltasunaren ondorioz, desaktibazioaren arazoa modu desberdinetan ebatzen saiatu da. Batetik, klusterra adsorbatuta dagoen gainazala modifikatzea ikertu da, honen izaerak CO-ren adsortzio energia klusterrera aldatzen baitu. Zhang, Yang eta Wu-k proposatzen dute Au monogeruza bat erabiltzea WC(0001)-ren gainean, Pt klusterra Au-n dagoela adsorbaturik [18]. Geruza honek erresistentzia handia erakusten du CO-ren bidezko pozoiketarekiko eta baita O₂-ren erredukzio aktibitate handia. Beraz, oso aproposa izan daiteke erregai piletan. Ildo beretik, Kwon eta Lee-k aurkitu dute klusterra grafitoan adsorbatzen denean, gainazalean akatsak badaude gertu, CO-ren pozoiketa ekiditzen dela [19]. Arrazoitzen dute Pt atomoek estaltzen dituztela hutsune hauek, CO-ri lekua kenduz.

Honetaz gain, Ru(0001) erabiltzen denean, CO-ren difusioa Pt nanopartikulatik gainazalera mesedetua dago eta honela leku aktiboak libre geratzen dira [20]. Beste ikerlari batzuk [16] erakutsi dute Grafeno/Ir(111) Moiré gainazalean Pt kluster txikiak (10 atomo baino gutxiago) Smoluchowski ripening mekanismoaz sinterizatzen direla CO-ren presentzian. Kluster handiak ordea, ez dute mugikortasunik erakusten CO adsorbatzean, baina egitura tridimentsionala hartzen dute. Baita ikusi da [21] grafito gainean depositatzean, CO-ren adsortzio energia baxuagoa dela Pt klusterraren gainean eta handiagoa gainazaletik gertu. Eta 1 nm-ko

Pt klusterretan gainazalarekin elektroiak trukutzen dituela aurkitu da. Gainazal oxidoak ere ikertu dira. Adibidez, $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ -ean CO-Pt_1 espezieak eratzen dira eta hauek beraien mugikortasun handiagatik sinterizazioa bultzatzen dute. Aldi berean, CO-ak kluster txikiak egonkortzen ditu [22].

Beste bide posible bat Pt klusterra beste elementuekin dopatzea da. Aleazio hauek eskala atomikoan eratzen dira eta bulkean egonkorak ez diren konposizioak lortu daitezke. Hauen aplikazio garrantzitsuena erregai pilen elektrodo gisa da H_2 eta oxigenoaren erredukzio erreakzioa (ORR) katalizatzeko. Bereziki Pt-Co klusterrak ikertu dira [23, 24]. Ahmad eta Singh ikerlarien lan teorikoan [25] Pt_4 dopatzen dute 3d trantsizio metalekin, Sc-tik Zn-era. Aurkitu dute Pt_3V -k ez duela jasaten CO-ren bidezko pozoiketa. V-ak orbital molekularren energia erlatiboa aldatzen du, errektiboagoa bihurtuz CO-rekiko. Aipatzekoa da ere Pt_n^+ -ren dopaketa Mo, Nb, Sn eta Ag-rekin ikertu dela gas fasean ($13 \leq n \leq 23$) [26, 27]. Mo eta Nb-ak CO-rekiko tolerantzia hobetzen duten bitartean, Sn eta Ag-k kontrako portaera erakusten dute. Ikusi dute Mo eta Nb-ak koordinazio altua erakusten dutela klusterrean eta Sn eta Ag berriz, baxua. Arrazoia karga transferentziarekin lotuta dago.

1.3. Eredu teorikoen garrantzia

Kontuan hartuz katalisi heterogeneoaren garrantzia industrian, ezinbestekoa da esperimendu zehatzak diseinatzea eta errorerako tarte gutxi uztea. Hemen sartzen da jokoan konputazioa zeinak ahalbidetzen digun auresatea sistemak edukiko duen jarrera esperimentuan eta hau ondo ulertzea. Ikerketa teorikoak aukera ematen du modu merke batean sistema baten portaera aztertzea eta laborategi batean posible ez diren esperimenduak diseinatzea.

Prozesu katalitikoak maila molekularrean ulertzeak aukera eman dezake katalizatzaile eraginkor eta merkeagoak diseinatzea.

Baina eredu errealistak diseinatzea erronka bat da askatasun gradu asko daudelako eta hortaz, geroz eta hardware eta software aurreratuagoak behar dira. Har dezagun aztergai dugun problema. Klusterraren eta CO-ren arteko interakzioaz gain, elkarrekintzak daude oxido gainazalarekin. Edo CO-ren presentzian, sistemaren energia potentzial gainazala aldatu daiteke.

Bestetik, tamaina jakin baterako geometria ezberdineko kluster asko egon daitezke; hau da, klusterrek ere isomeroak dituzte. Gehiago zailtzeko, isomero bat beste batean bihurtu daiteke [28, 29]. Baita aurkitu da ez dela nahikoa isomero egonkorrena ikertzea bakarrik [30, 31]. Izan ere, isomero ezberdinak populatuta egon daitezke katalitikoki aktiboak direnak. Are gehiago, isomero katalitiko aktiboena ez du zertan populatuena izan behar. Ondorioz, hauen probabilitate distribuzio bat behar da sistema guztiz deskribatzeko.

Hau kontuan edukita, minimo global eta lokalak bilatzen dituen algoritmoen garapena ezinbesteko urrats bat da. Algoritmo genetikoak, neurona sarekoak, Particle Swarm Optimization, Simulated Annealing eta Basin Hopping adibide batzuk dira [32].

1.4. Lan honen helburuak

CO-ren bidezko Pt nanoklusterren desaktibazioa eragozten duten bideei buruzko lanak ugariak badira ere, oraindik ez da oso ondo ulertzen elementu dopatzaileek eragiten dituzten interakzioak eta dopatzaile berrien garapenerako leku handia dago. Hori dela eta, lan teoriko honetan Pt₃ nanoklusterren dopaketa elementu desberdinekin ikertuko da Pt eta CO-ren arteko elkarrekintza ahultzeko asmoz.

Azkeneko urteetan Au eta Ir bezalako elementuak proposatu dira dopatzaile gisa. Hala ere, lan honetan bide alternatibo bat jarraitu nahi da katalizatzaile merkeagoak garatzeko asmoz. Izan ere, industriarako soluzio erakargarriagoak eta ekologikoagoak bilatu nahi dira. Hortaz, elementu dopatzaile gisa aluminio, boro, germanio eta silizioa erabiliko dira. Aukeraketa hau ez da arbitrarioa, abiapuntua Jimenez-Izal et. al. egindako ikerkuntza du [33, 34, 35]. Hauek alkanoen deshidrogenazioa aztertzen dute Pt klusterra elementu desberdinekin dopatuz. Aurkitu dute Si, B eta Ge sinterizazioa murrizten dutela eta honetaz gain, selektiboagoak direla.

Proiektu honetan aztertu dugun sistema Pt_2X MgO(100) gainazalean adsorbatuta datza. Kluster mota bakoitzarentzat CO orientazio eta posizio desberdinetan adsorbatuta duten geometriak sortuko ditugu lehenik, eta hauen optimizazioa burutuko dugu. Ondoren, egitura egonkorrenen CO-ren adsortzio energia kalkulatu dugu eta horrela ikusiko dugu zein dopatzaileekin ahultzen eta sendotzen den CO eta Pt-ren arteko elkarrekintza. Azkenik, saiatuko gara egitura elektronikoa aztertzen, CO-rekiko afinitatea handitzen edo txikitzen duten arrazoiak bilatzeko asmoz.

Hurrengo atalean mekanika kuantikoaren nondik norakoak azaltzen dira, kalkuluak ulertzeko ezinbestekoa dena. Ondoren, lan honetan jarraitutako prozedura deskribatzen da. Lehenik, lehen azaldutako egiturak optimizatzen dira. Bi pausutan burutzea erabaki da konputazio denbora eta karga murrizteko. Behin egitura egonkorrenak edukita, adsortzio energiak, Bader-en kargak, projected density of states (PDOS) eta surface electrostatic potential kalkulatu dira.

Hau guztiak lagunduko digu ulertzen zer eragin duen dopatzaileak Pt klusterrean eta ikusiko da ea adostasunean dagoen aurreko lanekin. Bukatzeko, lan honetan lortutako emaitzak kontuan hartuta, saiatuko

da proposatzen zer norabide izan daitekeen interesgarria etorkizunari begira.

2 Metodologia

Atal honetan erabilitako metodologia eta honen atzean dagoen oinarri teorikoa azalduko da. Azken honi esker ulertu dezakegu zergatik erabili daitekeen metodo bakoitza kasu jakin batean eta dakarren hurbiletak.

2.1. Oinarri teorikoak

Fisika klasikoaren arabera gorputz beltzaren espektroaren intentsitatea modu mugagabean handituko litzateke frekuentzia handitu ahala. Honi katastrofre ultramorea deitu zitzaion eta fisika berri baten garapenaren lehen pausua suposatu zuen. Max Planck-ek demostratu zuen 1900-ean [36] gorputz beltzeko atomoak $h\nu$ energia kantitate diskretu bat trukutzen dutela, non h Planck-en konstantea den eta ν erradiazio elektromagnetikoaren frekuentzia. Era honetara katastrofe ultramorea desagertu egiten da.

Urte gutxi batzuk geroago, Albert Einstein eta Mileva Maric-ek Planck-en hipotesia erabili zuten efektu fotoelektrikoa azaltzeko [37]. Proposatu zuten argia kuantizatua dagoela, eta argi kuantu bakoitzak garraiatu dezakeen energia kantitatea $h\nu$ dela zehazki. Hurrengo pausua Ernest Rutherford-ek eman zuen 1911-n [38]. α partikulak bonbardeatu zituen urre lamina baten aurka eta modelo atomiko berri bat garatu zuen, non nukleo positibo baten inguruan negatiboki kargatutako elektroiak orbitatzen dute. Hau ere, ezin zen azaldu fisika klasikoarekin zeren eta azeleraturiko partikula kargatu batek etengabe igortzen duenez erradiazioa, elektroiak nukleoaren aurka kolisionatuko lukete azkenean. Hortaz, atomoak ez lukete existitu

beharko!

Soluzioa Niels Bohr-ek eman zuen 1913-an, modelo atomiko berri bat garatuz [39, 40, 41]. Proposatu zuen elektroiek orbita klasiko jakin batzuk burutu ditzazketela. Batetik, postulatu zuen sistema atomiko bat egonkorra dela bakarrik egoera geldikor izeneko egoeretan. Egoera bakoitza energia diskretu batekin dago asoziatua eta energia aldaketa batek egoeraren aldaketa dakar. Bestetik, elektroiek erradiazioa xurgatu edo emititu dezakete, baina bakarrik bi egoeren arteko energia diferentziari dagokiona; hau da, $h\nu$.

1923-an Louis de Broglie-k proposatu zuen materiaren uhin-partikula portaera [42]. Ondoren, 1925-ean Werner Heisenberg, Max Born, eta Pascual Jordan-ek mekanika kuantikaren formulazio matritziala garatu zuten [43, 44, 45]. Garai honetan matrizeak oso erabilpen gutxi zuten fisikan eta hainbat problema zirela medio, ez zen guztiz onartua izan. David Hilbert-ek proposatu zien matrize infinitu hauen jatorria den muga baldintzetako ekuazio diferentziala bilatu behar zutela, baina beste zientzialari batek aurreratu zien. Ondorengo urtean, Erwin Schrödinger-ek uhin mekanika garatu zuen eta hemen bere izena daraman uhin ekuazioa azaldu zuen [46, 47]. Honako hau izan zen bere ideia: partikula bakoitzari uhin bat asoziatu eta honen mugimendua deskribatzen duen ekuazioa eraiki. Urte berean Max Born-ek uhin funtzioari interpretazio estatistiko bat eman zion [48].

Paul Dirac izan zen demostratu zuena Heisenberg eta Schrödinger-en formulazioak baliokideak direla [49], eta John von Neumann-ekin batera mekanika kuantikaren formulazio matematikoa garatu zuen [50].

2.1.1. Schrödinger-en ekuazioa

Schrödinger-en ekuazioa sistema kuantiko bat eta bere eboluzioa deskribatzen duen ekuazio diferentziala da. Bere soluzioei uhin funtzio deritzaie, zeintzuek sistema bati buruz ezagutu daitekeen informazio guztia daukate. Besterik gabe, honako hau da denborarekiko dependentea den Schrödinger-en ekuazioa.

$$\mathcal{H}\Psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \quad (2.1)$$

non i unitate irudikaria, \hbar Planck-en konstante erreduzitua, $\Psi(\mathbf{r}, t)$ uhin funtzioa eta \mathcal{H} operadore hamiltondarra den. Hamiltondarrak energia totala karakterizatzen du. Beraz energia zinetiko eta potentzial gaiak ditu mekanika klasikoan bezala, baina hemen behagarriak operadoreez ordezkatzeko dira.

Egoera geldikorretan, denborarekiko independenteak direnez, ekuazio hau ebatzi behar da.

$$\mathcal{H}\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}) \quad (2.2)$$

Orain soluzioei egoera geldikorrek deritzegu. Ondo erreparatzen badiogu, ikusten dugu autobalore ekuazio bat dela; hau da, Hamiltondarrak uhin funtzioan operatzean, emaitza honekiko proportzionala da, proportzionaltasun konstanteak energiaren autobaloreak izanik.

Ekuazio hau da kimikan garrantzia duena. Izan ere, molekulek inongo perturbaziorik jasan ezean, bere baitan jarraituko dute. Ekuazio honetatik deribatu ditzazkegu molekulen propietate nagusiak. Orokorrean materia interakzionatzen ari diren atomoen multzo gisa irudikatu dezakegu kanpoko indar batenpean egon daitekeena.

Eskema hau baliogarria da gas fasean edo egoera kondentsatuan badago. Beraz, indar elektrostatikoen bidez elkarrekintzan dauden nukleo atomiko eta elektroien multzo batez deskribatu daiteke. Honetarako, Hamiltondarra Hamiltondar molekularrekin ordezkatu dugu.

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = T_N(\mathbf{R}) + T_e(\mathbf{r}) + V_{NN}(\mathbf{R}) + V_{ee}(\mathbf{r}) + V_{eN}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \\ -\frac{1}{2} \sum_I \frac{1}{M_I} \nabla_I^2 - \frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{I>J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} + \\ + \sum_{i>j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_I \sum_i \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} \end{aligned} \quad (2.3)$$

non T_N eta T_e nukleo eta elektroien energia zinetikoaren operadoreak diren, eta V_{NN} , V_{ee} eta V_{eN} nukleo, elektroien eta nukleoaren arteko energia potentzialaren operadoreak diren. $\mathbf{R} = \{\mathbf{R}_I, I = 1, \dots, N\}$ N koordenatu nuklearren multzo bat da, eta $\mathbf{r} = \{\mathbf{r}_i, i = 1, \dots, n\}$ n koordenatu elektronikoen multzo bat da. Z_I eta M_I nukleoaren karga eta masa dira.

Beraz, gorputz anitzeko problema baten aurrean gaude. Problema mota hauek oso kasu gutxitan dute soluzio analitikoa edo itxia. Molekula sinple batekin ere aldagai kopurua izugarri handia da eta ordenagailu potentenarekin ere ez genduzko lortuko ebaztea hurbilketarik egiten ez bada. Molekulen azterketan hurbilketarik erabiliena Born-Oppenheimer-ena da [51], non nukleo eta elektroien mugimendua desakoplatzen den hurrengo atalean azalduko den bezala.

2.1.2. Born-Oppenheimer-en hurbilketa

Nukleoen mugimenduari asoziatutako denbora eskala elektroiena baino askoz mantsoagoa da. Beste modu batera esanda, nukleoelektroniek baino masa askoz handiagoa dutenez, elektroiak nukleoelektroniek baino azkarrago higitzen dira. Honek esan nahi du bien mugimendua independentetzat jo daitekeela, eta uhin funtzio totala elektronikoa eta nuklearraren arteko produktuaz hurbildu daitekeela.

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \approx \Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})\Psi_N(\mathbf{R}) \quad (2.4)$$

Honi esker Schödinger-en ekuazio totala bitan bana dezakegu: ekuazio elektronikoa eta nuklearra. Modu honetan ebatzen dira. Lehenik ekuazio elektronikoa ebatzen da nukleoen posizio finko baterako.

$$h_e \Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = U(\mathbf{R})\Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.5)$$

$$h_e = T_e(\mathbf{r}) + V_{NN}(\mathbf{R}) + V_{ee}(\mathbf{r}) + V_{eN}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.6)$$

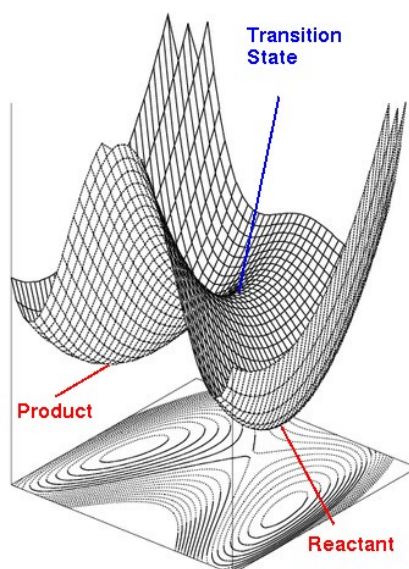
izanik. Hemen nukleoen $3N$ posizioak parametro gisa sartzen dira. Hau da, nukleoen posizio ezberdinetarako ebatzen dugu ekuazio hau. Era honetan, $U(\mathbf{R})$ funtzioa lortzen dugu, energia potentzialaren gainazala bezala ezagutzen dena. Honek informazioa emango digu molekulen egonkortasuna eta erreakzio mekanismoei buruz. Ondoren, $U(\mathbf{R})$ ekuazio nuklearrean sartzen da potentzial gisa eta honen ebatzenari ekiten zaio.

$$[T_N(\mathbf{R}) + U(\mathbf{R})]\Psi_N(\mathbf{R}) = E_{tot}\Psi_N(\mathbf{R}) \quad (2.7)$$

Uhin funtzio nuklearra nukleoen dinamika deskribatzen du; zehazki molekulen translazio, errotazio eta bibrazio mugimenduak. Hau

kontuan edukita, ulertzekoa da Born-Oppenheimer-en hurbilketaren garrantzia. Izan ere, problema gehienen abiapuntua izango da.

Jarraian, energia potentzial gainazalaren kontzeptua sakonduko dugu. Gainazal honek geometria bakoitzari energia jakin bat dagokion ideia islatzen du. Nukleoen posizioak aldatzean energia modu jarrai batean aldatzen da eta honengatik hitz egin dezakegu gainazal batetaz. Ereku elektriko eta magnetikoen ausentzian, molekularen energia inbariantea da translazio eta errotazioarekiko. Ondorioz, energiak molekularen barne koordenatuetan dependatzen du bakarrik, ez koordenatu absolutu batzuetan. Koordenatu hauek lotura luzera, lotura angelua eta tortsioa izaten dira.



Irudia 2.1: Energia potentzial gainazal fiktizioa bi dimentsiotan.

Gainazal honen minimoak espezie egonkorak errepresentatzen dute; hala nola, erreaktiboak, produktuak edo espezie berdineko isomero ezberdinak. Zeladura-puntuak berriz, trantsizio egoerak dira.

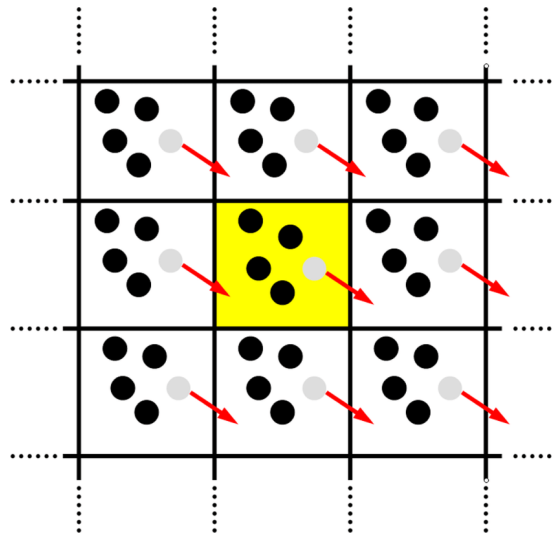
2.1.3. Muga baldintza periodikoak

Solido kristalinoetan atomoak modu erregular eta periodiko batean daude antolatuta hiru dimentsiotan. Hau da, materiaren egoera ordenatua da. Solido hauen azterketa zelda unitatearen azterketara murrizten da. Hau hiru dimentsiotan errepikatzen da periodikoki kristal infinito eta perfektua eratzeko. Zelda unitateko atomoei basea deitzen zaie, eta Bravais sarean translazio operazioak burutzean baliokide diren espazioko puntuek osatzen dute. Bravais sareak eta baseak kristal sarea determinatuko dute.

Muga baldintza hauek aukera ematen dute atomo kopuru gutxiko sistema bat infinituki handia balitz bezala jokatzeko. Beste modu batera esanda, simulazio kutsa (zelda unitatea) bat definitzen da eta honen kopia zehatzak eratzen dira 3 norabidetan. Zelda guztietan berdina gertatzen ari da; hau da, partikulak abiadura berdinean mugitzen ari dira eta interakzio berdinak gertatzen ari dira. Gainera, ondoko zeldako partikulekin interakzioak ematen dira nahiko gertu badaude. Hau da zehazki solido kristalino bat molekula isolatu batetik bereizten duena. 2.2 irudian erakusten da azaldutakoa.

Bestetik, garrantzitsua da zelda unitatearen parametroak egokiak izatea. Lehen komentatu den bezala, bolumena handiegia bada sistema isolatu bat edukiko dugu sistema periodiko baten orde. Ez lirateke interakziorik egongo ondoko zeldekin.

Badakigunez, benetako solidoak ez dira infinituki hedatzen; baizik eta finitoak dira, gainazal bat dute. Kasu gehienetan gainazal hau solido kristalinoaren frakzio oso txikia osatzen du ($1:10^8$) eta normalean ez du eraginik bulk-aren propietateetan. Beraz, arestian komentatutako hurbilketa zentzuzkoa da. Azpimarratu behar da aztergai dugun lan honetan gainazala dela aztertu nahi duguna, beraz guk hurbilketa berdina erabiliko dugu, baina hutsa utziz gainazalarekiko norabide



Irudia 2.2: Muga baldintza periodikoak bi dimentsiotan. Itzaldutako zelda zelda originala errepresentatzen du. Geziek partikulen abiadura adierazten dute.

perpendikularrean.

Schrödinger-en ekuazioa ebatzi ahal izateko modu separatuan kontsideratzen dira kristal sareko ioiak eta elektroiak. Born-Oppenheimer-en hurbilketaren ildotik jarraituz, honela jokatuko da geometria erlaxatzeko: nukleoaren posizioak aldatzen doaz eta energia eta indarrak kalkulatu dira nukleoaren posizio finko bakoitzerako, minimora iritsi arte. Bestetik, ohikoa da elektroien mugimendua independentea kontsideratzea. Beraz, solido kristalinoetan elektroiak ioiek sortutako potentzial periodiko baten pean higitzen dira.

Hamiltondarrean ordezkatzeko den potentzialak honako balditza hau bete behar du periodikoa izateko.

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (2.8)$$

non \mathbf{R} sare bektorea den. Hau da, sistema egoera berean aurkituko da \mathbf{R} bektoreaz desplazazten bada.

2. Metodologia

Bloch-en teorema¹ ezinbestekoa da solido kristalinoen azterketarako [52]. Modu honetan enunziatzen da.

Teorema 2.1.1 (Bloch-en teorema). *Potentzial periodiko batean dagoen elektroi bakarreko Hamiltondarraren autofuntzioak uhin plano baten eta funtzio periodiko baten arteko produktua izatea aukeratu daiteke.*

$$\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.9)$$

non

$$u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (2.10)$$

den.

Honek esan nahi du infinito elektroi dituen sistema bat deskribatzeko nahikoa dela zelda unitatean aurkitzen direnak kontsideratzea, egoera berdina deskribatzen baitute. Gainera, muga baldintza hauek potentzialarekiko independenteak dira.

Laburbilduz, atal honetan azaldutako hurbilketak asko arintzen du kalkulu konputazionala. Izan ere, $\mathcal{O}(10^{23})$ -ko problema bat $\mathcal{O}(N)$ -ko beste problema batera murriztu dugu, non N zelda unitateko atomo kopurua da eta $N \ll 10^{23}$ den. Bakarrik zelda unitatean gertatzen denaz arduratu behar dugu.

2.2. Metodologia espezifiko

Lan honetan azaldutako lehen printzipiozko kalkuluak dentsitate funtzionalaren teoriaren esparruan Perdew–Burke–Ernzerhof funtzionalaz (PBE) baliatuz burutu dira [53], Vienna *Ab initio*

¹By straight Fourier analysis I found to my delight that the wave differed from the plane wave of free electrons only by a periodic modulation. This was so simple that I did not think it could be much of a discovery, but when I showed it to Heisenberg, he said right away; "That's it!!" (F. Bloch, [52])

Simulation Package (VASP) software paketea erabiliz [54, 55, 56, 57]. Programak iteratiboki ebazten ditu Kohn-Sham ekuazioak muga baldintza periodikoak eta uhin planoen base bat erabiliz. Base mota honek baditu hainbat abantaila; hala nola, espazio errealetik momentu espaziora pasatzeko erraztasuna. Core-ko elektroiak nahiko inerteak dira eta gainera karga konputazional bat suposatzen dute. Beraz, zentzuzkoa dirudi balentzia elektroietatik banatzea. PAW (Projector Augmented Wave) pseudopotentzialak erabili dira horretarako [58, 59].

Aipatzekoa da ikusi dela DFT metodoak adsortzio leku okerrak aurreratu dituela CO/Pt(111) sistemarentzat [60]. Esperimentuak dio Pt atomoen gainean adsorbatzen dela, baina teorikoki FCC hutsuneak daude hobestuta. Desadostasun honen zergatia frogatu da zuzenketa erlatibistak kontuan hartu ez izana dela. Beste bide batzuk ere proposatu dira; hala nola, random phase approximation (RPA) [61].

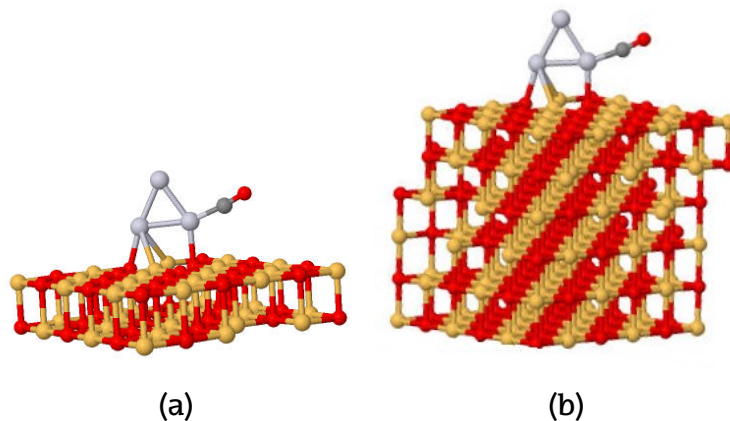
Γ puntuan zentratutako sarea erabili da Monkhorst-Pack metodoaz eratua. Klusterrak MgO(100) euskarrian kokatu dira 12 Å-ko hutsunea utziz z ardatzean; horrela, interakzioak baztertzen dira beste gelaxkekin. Hau da, z norabidean ez dugu nahi interakziorik egotea beste zeldekin gainazal bat modelatzen ari garelako, baina bai nahi ditugu elkarrekintzak gertatzea xy planoan, gainazal bat modelatuz.

Kalkuluak hainbat etapatan banatu ditugu. Abiapuntua CO orientazio ezberdinetan adsorbatua duten klusterrak izango dira. Esan beharra dago MgO-Pt₂X egitura egonkorrenak aurreko lan batetik hartu direla. Lehenengo bi pausuetan MgO bi geruza erabili dira eta ioiak erlaxatu dira gradiente konjokatuaren metodoaz baliatuz, baina konbergentzia kriterio ezberdinekin. Kriterio hauek adierazten dute zenbateko zehaztasunarekin onartzen dugun geometria bat benetako minimo gisa. Lehenengoan uhin planoen cutoff energiarentzat (basearen tamaina definitzen duen parametroa) 300 eV, erlaxazio

2. Metodologia

elektronikoarentzat 10^{-4} eV eta indar ionikoentzat 10^{-3} eV/Å erabili da. Modu honetara kalkulu merkeago eta azkarragoa lortzen dugu. Bigarrenean berriz, balore hauek 450 eV, 10^{-6} eV eta 10^{-5} eV/Å-ra aldatu dira. Gainera, DFT-D3 (zero) metodoa erabili da Van der Waals interakzioak kontuan hartzeko.

Ondoren, beste 4 MgO geruza kokatu dira eta berriro optimizatu dira kluster egonkorren geometria aurreko baldintzak erabiliz. Hasieratik 6 geruzak erabiliko balira, konputazio denbora handiagoa beharko litzateke geometria posible guztiak optimizatzeko. Beraz, era honetara kluster gutxi batzuekin bakarrik burutzen dira kalkulu garestiak. $1 \times 1 \times 1$ k puntuko sarea erabili da.



Irudia 2.3: (a) Lehenengo optimizazioan erabilitako Pt₃-CO-ren egitura bat. 77 atomo daude zelda unitatean. (b) Bigarren optimizazioan erabilitako Pt₃-CO-ren egitura bat. 221 atomo daude zelda unitatean.

Jarraian, kluster hauen CO-ren adsortzio energia kalkulatu da ondoko formularen bidez.

$$E_{ads}^{CO} = E_{CO-Pt_2X-MgO} - E_{CO(g)} - E_{Pt_2X-MgO} \quad (2.11)$$

Definizio honekin, E_{ads}^{CO} -ren balore negatibo bati adsortzio prozesu egonkorra dagokio.

Bader-en eredua, edo Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM),

era berri bat erabiltzen du atomoak eta loturak definitzeko molekula barnean [62]. Dentsitate elektronikoan oinarritzen da bakarrik. Zero fluxuko gainazalak erabiltzen dira atomoak banatzeko, non dentsitate elektronikoaren deribatua anulatu egiten da gainazaleriko norabide normalean. Dentsitate elektronikoak minimo bat aurkezten duenez zona interatomikoetan, modu intuitibo bat ematen du honela banatzea molekula. Bader-en analisia burutu da kargak karakterizatzeko. $1 \times 1 \times 1 k$ puntuko sarea erabili da.

Au nanopartikuletan molekulak koordinazio baxuko atomoetara adsorbatzen dira. Erakutsi da honen arrazoia σ -zuloen sorrera dela zona hauetan; hau da, maximoak surface electrostatic potential-ean. Korrelazio bat aurkitu da adsortzio energia eta parametro honen artean [63]. Ildo honetatik jarraituz, surface electrostatic potential-ak karakterizatu dira, CO-ren adsortzio energiarekin korrelazionatzeko. $9 \times 9 \times 1 k$ puntuko sarea erabili da.

Pt atomoek karga berdina eduki dezakete dopatzaile ezberdinak erabili arren. Honek adsortzio energia eta kargaren arteko korrelazioa galerazten du. Ondorioz, PDOS-ak ezagutzea ezinbestekoa da orbital ezberdinen artean ematen den elektroiei trukaketa eta orbitalen energiari buruzko informazioa ematen baitigu. Beraz, PDOS-ak kalkulatu dira. $9 \times 9 \times 1 k$ puntuko sarea erabili da.

3 Emaidzak

Ondorengo atalean lan honetan lortutako emaitza esanguratsuenak azaltzen dira. Lehenik CO-ren adsortzio egitura desberdinak bilatu dira kluster bakoitzaren kasuan, energia potentzial gainazalaren eremu bat mapeatuz. Puntu honetatik aurrera egitura egonkorrenetan (minimo globalak) jartzen da atentzioa. Adsortzio energiak erakusten dira eta hauen ordenamendua azaltzeko kluster bakoitzaren Bader-en kargak, surface electrostatic potential eta projected density of states erabili dira. Propietate elektroniko eta adsortzio indarraren arteko korrelazio bat bilatzen saiatu da.

3.1. Adsortzio geometriak eta energiak

Lehenik eta behin, 3.1 Taulan Pt_2X -CO kluster bakoitzaren adsortzio geometria egonkorrenak azaltzen dira MgO(100) gainazalean adsorbatuta. Egitura guztiak optimizatuta daude. GM indizeak minimo globala adierazten du eta LM_i -k i . minimo lokala. Espezie hauetako batzuk katalitikoki aktiboak izango dira, baina hau egitura elektronikoaren arabera izango da. Energia jakin batetik aurrera klusterren populazioa nulua izango da eta beraz, ez dute inongo paperik jokatuko katalisian. Honek aditzera ematen du jada ez dela nahikoa espezierik egonkorrena kontsideratzea bakarrik. Adsortzio geometria desberdinen populazio banaketa bat egongo da eta hauen geometria eta egitura elektronikoa desberdina denez, modu desberdinean interakzionatuko dute CO-arekin.

Pt_3 -CO klusterrak bi adsortzio egitura erakusten ditu. Bigarrenak nahiko energia altua duenez, bere populazioa baxua izango da.

Antzekoa ikusten da $\text{Pt}_2\text{Al-CO}$ eta $\text{Pt}_2\text{B-CO}$ -rekin. Azken honen bigarren egituraren populazioa nabarmena izango da. $\text{Pt}_2\text{Ge-CO}$ -k bi egitura degeneratu erakusten ditu. $\text{Pt}_2\text{Si-CO}$ da egitura gehien erakusten dituen. Lehenengo hirurak oso gertu daude energian.

Taula 3.1: $\text{Pt}_2\text{X-CO}$ klusterren energia erlatiboak konposizio bakoitzaren egitura egonkorrenarekiko. Energiak eV -tan emanak daude.

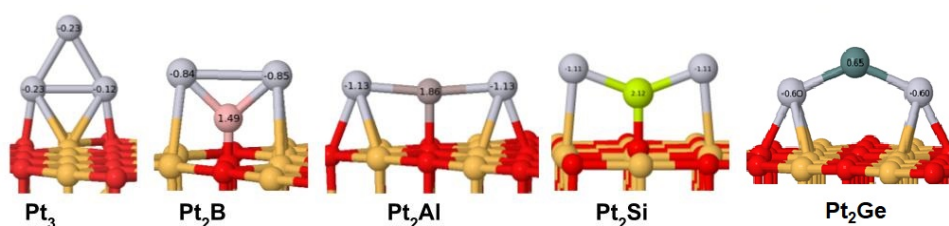
Kluster	Rel. E.
$\text{Pt}_3\text{-CO}^{\text{GM}}$	0.0
$\text{Pt}_3\text{-CO}^{\text{LM}_1}$	0.44
$\text{Pt}_2\text{Al-CO}^{\text{GM}}$	0.0
$\text{Pt}_2\text{Al-CO}^{\text{LM}_1}$	0.30
$\text{Pt}_2\text{B-CO}^{\text{GM}}$	0.0
$\text{Pt}_2\text{B-CO}^{\text{LM}_1}$	0.11
$\text{Pt}_2\text{Ge-CO}^{\text{GM}}$	0.0
$\text{Pt}_2\text{Ge-CO}^{\text{LM}_1}$	0.36
$\text{Pt}_2\text{Ge-CO}^{\text{LM}_2}$	0.36
$\text{Pt}_2\text{Si-CO}^{\text{GM}}$	0.0
$\text{Pt}_2\text{Si-CO}^{\text{LM}_1}$	0.02
$\text{Pt}_2\text{Si-CO}^{\text{LM}_2}$	0.03
$\text{Pt}_2\text{Si-CO}^{\text{LM}_3}$	0.06
$\text{Pt}_2\text{Si-CO}^{\text{LM}_4}$	0.16

Proiektuaren denbora mugatua kontuan hartuz, ondorengo azterketa guztia minimo globalekin burutu da bakarrik. Pt_2X klusterren geometriak aurkezten dira 3.1 Irudian. Jimenez-Izal et al. lanetik hartu dira [35]. Nabaritzen den lehenengo gauza geometria aldaketa bat da. Klusterra dopatzean egitura trianguluar batetik lineal batera pasatzen da dopatzailearen eta MgO gainazalaren arteko interakzioak handitzeko asmoz. Erabilitako dopatzaile guztiek libre uzten dituzte klusterraren leku aktiboak (Pt) katalisirako eta gehiago egonkortzen dira gainazalarekin elkarrekintzak sortuz.

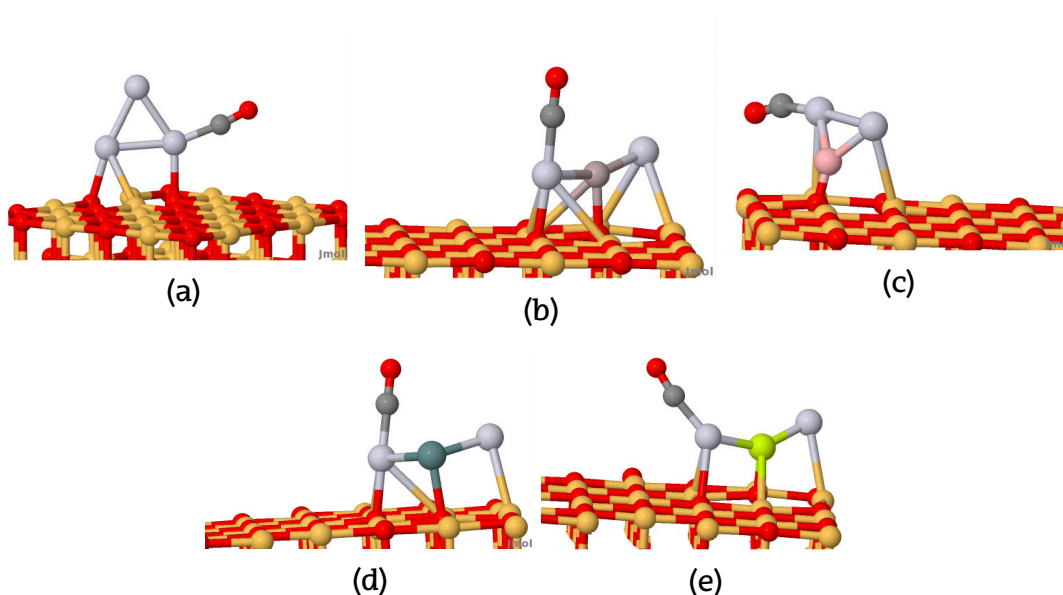
CO adsorbatu ondorengo egitura egonkorrenak azaltzen dira 3.2 Irudian. $\text{Pt}_2\text{Ge-CO}$ -n ezik, klusterrak ez du geometria aldaketarik jasaten. Baliteke errepulsio bat egotea CO eta Ge -ren artean. Klusterra ez dago eroso egoera honetan eta beraz, Ge atomoa gainazaleruntz

3. Emaitzak

gerturaten da egoera egonkorrago batera pasatzeko. Honek energia gastu bat suposatuko du, eta beraz adsortzio energia txikituko da geroago ikusiko den bezala. Bestetik, ohartzen gara Al, Ge eta Si-aren kasuan CO gainazalarekiko perpendikularki kokatzen dela. Agian honekin eduki ditzakeen elkarrekintzak gutxitzeko asmoz. Izan ere, CO-ak ez da dopatzaileira lotzen, beti Pt-ri lotuta agertzen da egitura egonkorrenetan.



Irudia 3.1: Pt₂X kluster bakoitzaren geometria egonkorrena (minimo globala). Kolore kodea: Mg marroi argia, O gorria, Pt zilarra, C gris iluna, Al lila, B arrosa, Ge berdea, Si horia.



Irudia 3.2: Pt₂X-CO kluster bakoitzaren adsortzio geometria egonkorrena (minimo globala). (a) Pt₃-CO. (b) Pt₂Al-CO. (c) Pt₂B-CO. (d) Pt₂Ge-CO. (e) Pt₂Si-CO.

Adsortzio energiak eta Pt-C lotura distantziak 3.2 Taulan erreportatzen dira. Dopatzaile guztiek murrizten dute adsortzio energia. Hortaz, erakusten da dopatzaile guztiek beraien eginkizuna bete dutela;

denek laguntzen dute CO-rekin interakzioa txikitzen. Pt_2X artean, CO sendoen lotzen da Pt_2B klusterrera, -8.49 eV , eta ahulen Pt_2Ge -ra, -8.06 eV . Beraz, Ge-ak gehien lagunduko luke CO-ren pozoiketa apaltzen eta katalizatzaile iraunkorragoa sortzen. Pt-C lotura distantzia oso antzekoak dira kasu guztietan. Hasieran espero zen dopatzaileak eragina izatea lotura distantzian. Izan ere, honek adierazi lezake aldaketak ematen direla Pt-ren egitura elektronikoa elementu arrotzak sartzerakoan, adsortzio energiak erakusten duten moduan. Aldaketa handiena Silizioak eragiten du.

Taula 3.2: Pt_2X -CO minimo globalen CO-ren adsortzio energiak eta Pt-C lotura distantziak. Adsortzio energiak eV -tan daude. Lotura distantziak Å-etan.

Kluster	E_{ads}^{CO}	d_{Pt-C}
$\text{Pt}_3\text{-CO}$	-9.23	1.83
$\text{Pt}_2\text{Al-CO}$	-8.46	1.83
$\text{Pt}_2\text{B-CO}$	-8.49	1.85
$\text{Pt}_2\text{Ge-CO}$	-8.06	1.82
$\text{Pt}_2\text{Si-CO}$	-8.39	1.86

Honekin guztiarekin, emaitzek adierazten dute klusterraren dopaketak eragina duela CO-ren adsortzio energian, CO-a dopatzaileera lotzen ez bada ere. CO Pt-ra adsorbatzen da kasu guztietan eta dopatzaileak leku aktiboak libre uzten ditu. Eta batez ere, dopatzaile guztiek Pt-CO lotura indarra txikitzen dute, beraz CO-ren pozoiketa gertatzeko aukerak murrizten dituzte.

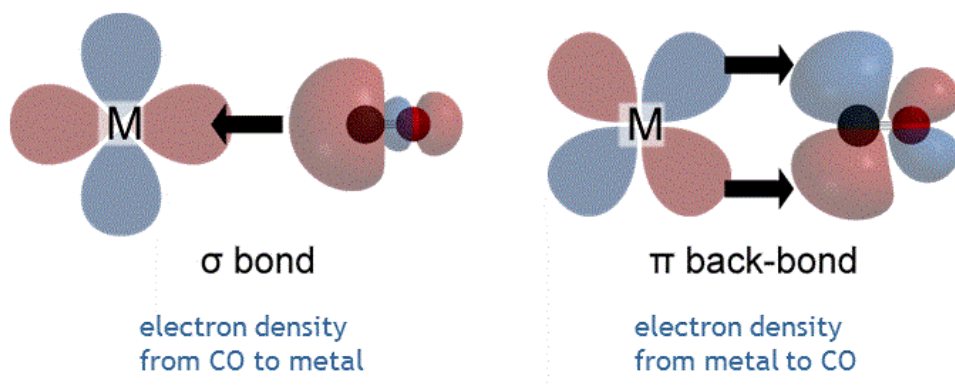
3.2. Bader-en kargak

Ulertzeko zergatik aldatzen den CO-ren adsortzio energia dopatzaile ezberdinekin atomoen Bader-en kargak kalkulatu dira eta bien arteko korrelazio bat bilatzen saiatu da.

3.3 Irudian Blyholder-en eredu azaltzea [64], beharrezkoa izango dena

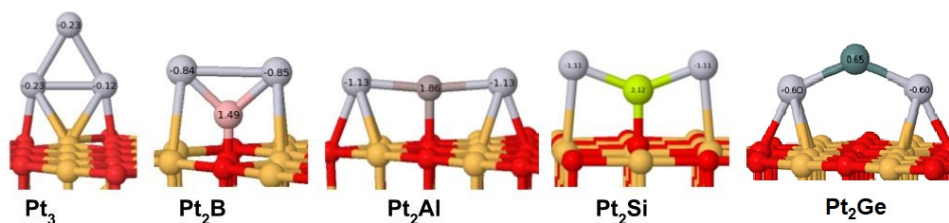
3. Emaitzak

ondoren datozen emaitzak ulertzeko. Pt-CO lotura azaltzeko dagoen eredu sinpleenetakoa da. Bi osagai ditu. Batetik, CO-ren 5σ (HOMO) orbital molekularrak Pt-ren d_{z^2} orbitalei transferitzen die elektroioak. σ izaera du loturak. Bestetik, Pt-ren d_{xz} eta d_{yz} orbitalek CO-ren $2\pi^*$ orbital molekular (LUMO) antilotzailera transferitzen die elektroioak. π izaera du loturak. Lehenengoari donazioa deritzo eta bigarrenari errotrodonazioa. Biek egonkortzen dute Pt-C lotura eta ondorioz, CO-ren adsortzio energia handitu egiten da. Errotrodonazioak $C\equiv O$ lotura ahultzen du karga ari baita kokatzen orbital antilotzaile batean.



Irudia 3.3: Blyholder ereduaren eskema.

3.4 Irudian Pt_2X klusterren Bader-en kargak azaltzen dira. Hauek Jimenez-Izal et al. lanetik hartu dira [35]. Lau dopatzaile hauek karga ematen diote Pt-ri eta positiboki kargatuta geratzen dira. Si eta Al-aren kasuan geratzen da Pt negatiboen kargatuta. Pt atomoek elektroioak hartzen dituzte gainazaletik eta dopatzailetik.

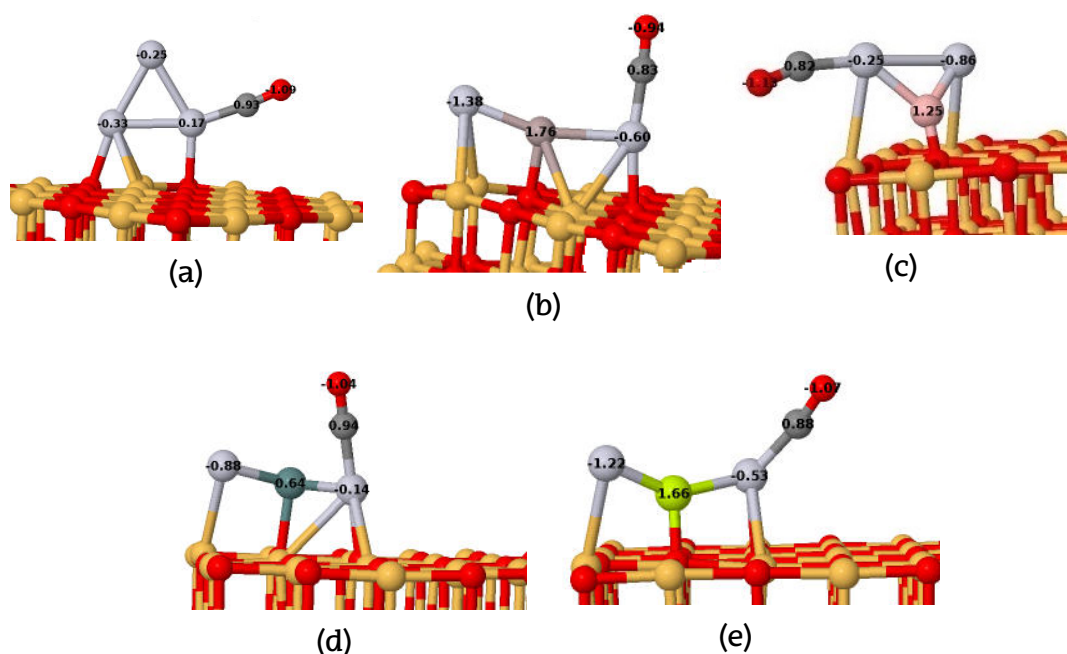


Irudia 3.4: Pt_2X minimo globalen Bader-en kargak. Kargak e -tan daude.

Pt_2X eta CO-ren artean ematen den karga transferentzia 3.5 Irudian azaltzen da. Kluster guztiek Pt_2B -CO ezik ($0.14 e$) karga neto negatiboa

dute. Karga transferentzia bat egon da Pt atomoetara. Hiru iturri desberdinetatik jasotzen ditu elektroiak. MgO gainazala, CO eta dopatzailea, duen elektronegativitate diferentziagatik. Baina ezin dugu jakin zenbatekoa den bakoitzaren kontribuzioa.

Dopatzaileren izaeraren arabera Pt-tik CO-ra ematen den transferentzia handiagoa edo txikiagoa izango da. Elektroiei asko transferitzen badizkio Pt-ri, CO-ren elektroiei donazioa inhibituta geratuko da Pt-ak jada badituelako orbitalak beteta. Ondorioz, Pt-C lotura ahuldu egingo da eta adsortzio energia txikitu.



Irudia 3.5: Pt_2X-CO minimo globalen Bader-en kargak. Kargak e -tan daude. (a) Pt_3-CO . (b) Pt_2Al-CO . (c) Pt_2B-CO . (d) Pt_2Ge-CO . (e) Pt_2Si-CO .

CO-ren karga alderatuko da lehenik. Neutro izatetik adsorbatu aurretik, negatiboki kargatua egotera pasa da adsorbatzean kasu guztietan. CO karga negatiboenetik positiboenera honela ordenatzen dira: Pt_2B-CO (-0.31) > Pt_2Si-CO (-0.19) > Pt_3-CO (-0.16) > Pt_2Al-CO (-0.11) > Pt_2Ge-CO (-0.10). Orain egin behar den galdera da: zergatik kokatzen da dopatu gabeko klusterra erdian, adsortzio energia handiena duen arren? Proposatzen dugu Pt_3-CO egituran

donazioa eta erotrodonazioaren arteko oreka bat dagoela. Justo balio optimoa dute. CO-ak karga kantitate egokia transferitzen du Pt-C lotura sendoa ziurtatzeko eta ondorioz, galdutako karga (eta gehiago) berreskuratzen du erotrodonazioz, $C\equiv O$ lotura ahulduz. Hortaz, CO-ren adsortzio energian duen eragina biderkatua ikusten da. Hala ere, ez da lortzen azaltzea CO-ren karga eta adsortzio energiaren arteko erlazioa beste kasuentzako.

CO-ri lotutako Pt atomoan fikatzen bagara, Bader-en analisiak erakusten du kasu guztietan bere karga dopatu gabeko klusterrarena baino negatiboagoa dela. Hau adostasunean dago lehen azaldutakoarekin. Izan ere, dopatzaileak elektroiak ematen dizkio. Hala ere, ez da inongo erlazorik aurkitu adsortzio energiekin.

Honekin guztiarekin ikusten da Pt eta CO-ren Bader-en kargak ez dutela CO-ren adsortzio energiaren tendentzia berdina jarraitzen. Bader-en analiarekin ezin da argi gehiago igorri. Ondorioz, egitura elektronikoaren analisi sakonago bat behar da. Dopatzaileak klusterraren orbitaletan duen eragina aztertu behar da.

3.3. Surface electrostatic potential

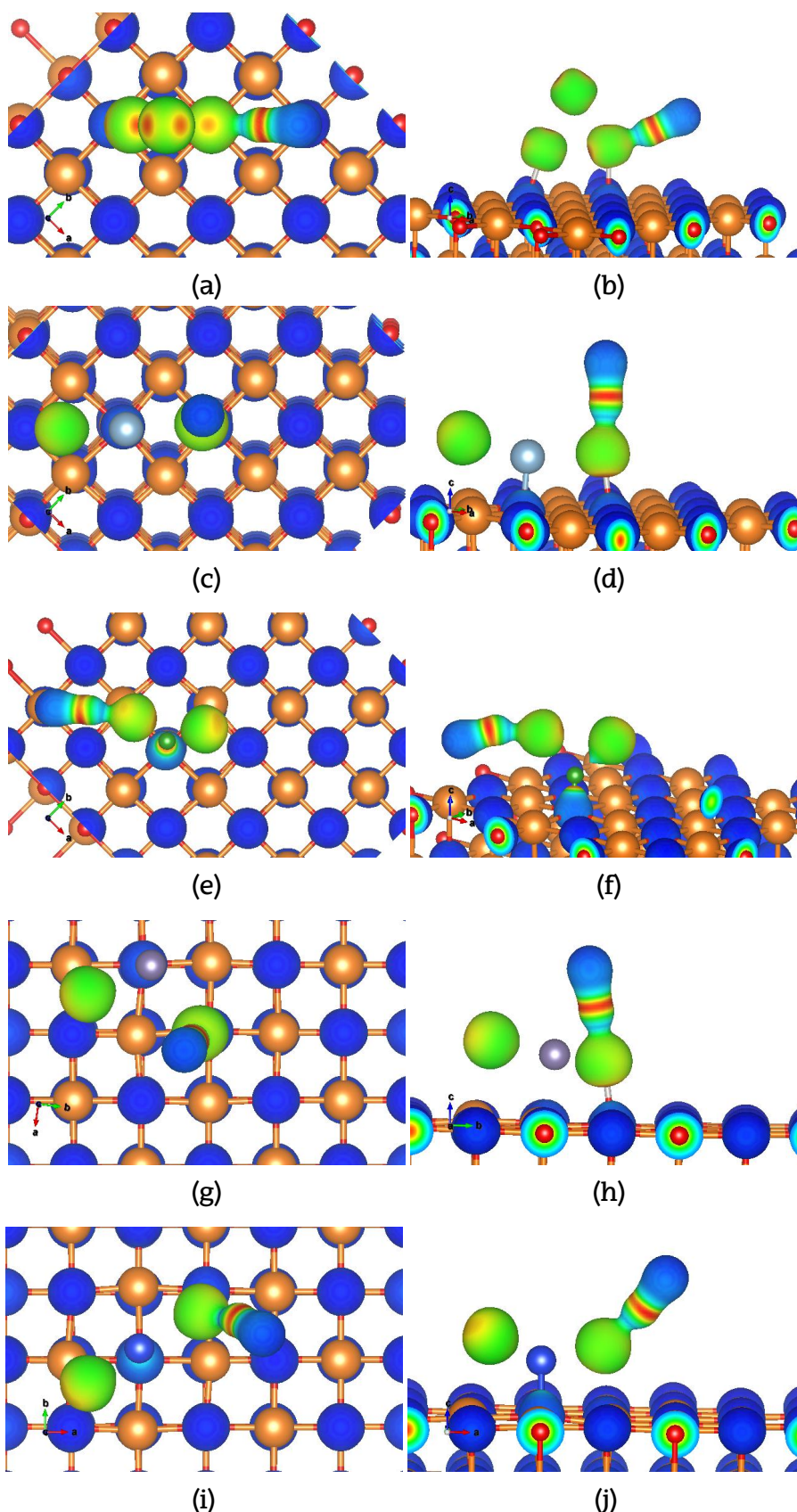
Adsortzio egitura egonkorrenen surface electrostatic potential-ak erakusten dira 3.6 Irudian. Honek ideia kualitatibo bat emango digu kargen antolamenduari buruz egituraren gainazalean. Hau erabilia izan da literaturan Au nanopartikulak eta CO-ren arteko interakzioa azaltzeko. Balore positiboek adsortzio energia altuekin erlazionatuta daude [63].

Egitura guztiek elektroien dentsitate oso antzekoa erakusten dute. Ezin da konklusiorik atera karga transferentziari buruz. Dopatu gabeko klusterrean CO-ri lotutako Pt atomoak erakusten du elektroien

dentsitate defizientzia handiena. Errotrodonazio handiena jasan du. Hau adostasunean dago CO-ren lotura indarrarekin eta PDOS-ekin hurrengo atalean ikusiko den bezala. Aurreko lanean ere emaitza hau lortu da [35]. Hurrengo B-arekin dopatutako klusterra da. Gainontzeko egituretan elektroien dentsitatea bereiztezinak dira. Ezin da bereizi zeinek jasan duen elektroien transferentzia handiena.

CO-ri lotuta ez dagoen Pt atomoari dagokionez, Pt₃-CO egiturean du elektroien dentsitate baxuena, ez baitu inongo dopatzailerik karga emateko. Beste egituretan dentsitatea oso antzekoa da. Al-ak donatzen du elektroien karga gehien, Bader-en analisiarekin adostasunean.

Bestetik, ez da inongo tendentziarik aurkitu CO-ri lotutako Pt-ren surface electrostatic potential balioaren maximoa eta CO-ren adsortzio energiaren artean. Bader-en kargen analisisian gertatzen den bezala, irudi osoa deskribatzen huts egiten du.



Irudia 3.6: $\text{Pt}_2\text{X-CO}$ minimo globalen surface electrostatic potential. Ezkerreko zutabean goitiko bista erakusten da eta eskubikoan aurrealdekoa. 0.15 au-ko isodentsitate gainazala erabili da. Zona gorriak elektro dentsitate baxua adieratzen du eta urdinak altua. (a)(b) $\text{Pt}_3\text{-CO}$. (c)(d) $\text{Pt}_2\text{Al-CO}$. (e)(f) $\text{Pt}_2\text{B-CO}$. (g)(h) $\text{Pt}_2\text{Ge-CO}$. (i)(j) $\text{Pt}_2\text{Si-CO}$. Irudiak VESTA-rekin eratu dira [65].

3.4. Egitura elektronikoa: projected density of states

Egitura elektronikoari buruzko informazio sakonagoa lortzeko kluster bakoitzaren projected density of states (PDOS) kalkulatu da. Analisi honek aukera ematen du klusterreko atomo bakoitzaren orbitalek zenbateko kontribuzioa duten density of states totalean. Hein batean, molekulen orbital molekularren kontzeptua berreskuratzen da, eta Pt_2X eta CO-ren arteko lotura eta lotura indarra ulertu dezakegu. Density of states aldatzeak erreaktibitatea aldatu dezake.

3.7 Irudian kluster bakoitzaren DOS totalak eta CO-ren PDOS erakusten dira. Lehenik eta behin kontuan eduki behar da 221 atomoko sistema bat dugula. Ondorioz, CO-ren egoerak askoz gutxiago izango dira totalarekin alderatuz. Egoera gehienak Mg eta O-tik datoz.

Kluster bakoitzaren PDOS-ak erakusten dira 3.8 Irudian. Density of states-ak proiektatuak izan dira C, O, X eta Pt atomoetara. Lehenengo hiru atomoentzat s eta p orbitalen kontribuzioa erakusten da (Ge-ren kasuan d orbitala ere). Pt-an aldiz p eta d-ren kontribuzioak azaltzen dira. 3.9 Irudian CO-ri lotutako Pt-ren d_{z^2} , d_{xz} eta d_{yz} orbitalak irudikatzen dira. CO-ren adsortzio prozesuan garrantzitsuak diren osagaiak azaltzen dira bakarrik.

Lehenik espero den joera azalduko da. Piko estuak interakzio eskasa eta orbital lokalizatuak adierazten dute. Piko zabalak aldiz, interakzio handia adierazten dute. Horretarako espezie ezberdinen orbitalak energia tarte berdinean egon behar dute. Orbitalen arteko gainezarmenak interakzio sendoa adierazten du. Orbital populatuak eta ez-populatuak zenbat eta gehiago gerturatu Fermi energiara (E_F), orduan eta erreaktiboagoa izango da eta lotura ahulagoa. E_F -tik zenbat eta gehiago hurrundu, orduan eta egonkorragoa izango da eta lotura

sendoagoa.

CO klusterrera adsorbatzean bere HOMO eta LUMO orbitalak piko gehiagotan desdoblatuko dira klusterraren orbital molekularrekin konbinatzen baitira [64]. Donazioari dagokionez, CO-ren 5σ orbitala egonkortu egingo da ~ 4 eV-tan E_F -tik bera klusterrera adsorbatzean eta bere populazioa txikitu egingo da [64, 66]. Elektroio hauek Pt-ren d_{z^2} orbitalera transferitzen dira. Beraz, Pt-ren d_{z^2} -ren okupazioa handitu egingo da E_F -tik bera. Errotrodonazioan aldiz, Pt-ren d_{xz} eta d_{yz} -ren okupazioa txikitu egingo da E_F -tik behera elektroioak transferitzen baitizkio CO-ri. Ondorioz, C eta O-ren p orbitalen egoera ez-okupatuak txikitu egingo dira.

Donazioa aztertuko da lehenik. 3.8 Irudian ikus dezakegu CO-ren 5σ orbitala ~ -5.5 eV-tan kokatzen dela kasu guztietan. Okupazio txikiena Pt_3 -CO du, eta aldi berean interakzio handiena erakusten du Pt-ren d_{z^2} -rekin. Ondoren B, Al, Si eta Ge datozte. Pt_2Al -CO eta Pt_2B -CO oso antzekoa erakusten dute. 3.9 Irudian ikusten da dopatu gabeko klusterrean, CO-ri lotutako Pt d_{z^2} -ak egoera populatu gehien dituela -5 eta -1 eV tartean. Honi jarraituz, B, Al, Si eta Ge dugu. Al eta B artean zaila da bereiztea. Tendentzia hau CO-ren adsortzio energiekin kointziditzen du. Izan ere, honek adierazten du Pt eta CO-ren elkarrekintza handiagoa izango dela eta beraz Pt-C lotura sendoagoa.

Joera hau azaltzeko dopatzailearen p orbitaletan fijatu behar da. Ge-ak azaltzen du okupazio handiena tarte horretan, interakzio handia adieraziz CO-ri lotutako Pt d_{z^2} -rekin. Ondoren, Si, Al eta B datozte. Hemendik ateratzen den ondorioa da karga transferentzia bat eman dela dopatzailearen p orbitaletatik Pt d_{z^2} -ra. Beraz, CO-k karga gutxiago transferituko dio Pt-ri jada badituelako nahiko egoera populatu, eta adsortzio energia txikitu egingo da. Hau adostasunean dago aurreko lanekin [26, 27].

Errotrodonazioa analizatzeko C eta O-ren p orbitalak eta Pt-ren d_{xz} eta d_{yz} erabili dira. p orbitalei dagokionez ($2\pi^*$), 3.8 Irudian ikusi daiteke dopatu gabeko klusterrak dituela egoera ez populatu gutxien (3-5 eV tartean), adieraziz elektroi gehien jaso dituela Pt-tik eta beraz, Pt-C lotura sendoena dela Pt₃-CO-n. Gero B, Al, Si eta Ge datozte. Pt₂Ge-CO-ak erakusten du piko intentsoena ~ 3 eV inguruan eta dopatu gabekoak apalena. Hala ere, zaila da Pt₂Ge-CO eta Pt₂Si-CO artean zeinetan eman den transferentzia gehien bereiztea. Orokorrean, CO-ren adsortzio energiarekin adostasunean daude. CO-ri lotutako Pt-ren d_{xz} eta d_{yz} orbitalek jarraitzen duten joera adsortzio energiekin kointziditzen du (3.9 Irudia). Pt₂Si-CO eta Pt₂Ge-CO-ren artean zaila da bereiztea berriro ere. Pt₂Si-CO-an ~ -1 eV-ko pikoak du intentsitate handiena, baino Pt₂Ge-CO-an energia baxuagoko egoerak populatuago daude. E_F azpitik CO-ren errotrodonazioz populatutako $2\pi^*$ eta Pt d_{xz} eta d_{yz} -ren arteko hibridazioa nagusitzen da. Interakzio handiena Pt₃-CO-n dago eta orokorrean aurreko ordena errespetatzen da. Pt₂Ge-ren kausan nahiko $2\pi^*$ egoera populatu ditu, baina egoera ez populatuak ugariak dira, Pt₂Si-CO-n haina edo gehiago.

Errotrodonazioaren joera azaltzeko mekanismo konplexuago bat behar da. Uste da karga transferentzia bat ematen dela MgO(100) gainazaletik CO-ra eta dopatzaileak transferentzia honetan eragina duela, adsortzio geometria aldaraziz. Ohartu CO gainazalarekiko perpendikularki kokatua dagoela Pt₂Al-CO eta Pt₂Ge-CO eta paralelo Pt₂B-CO-n. Azkeneko honetan eraginkorragoa izango da transferentzia, adsortzio energia handituz. Hipotesi hau baieztatzeko orbital molekularren analisi sakonago bat behar da.

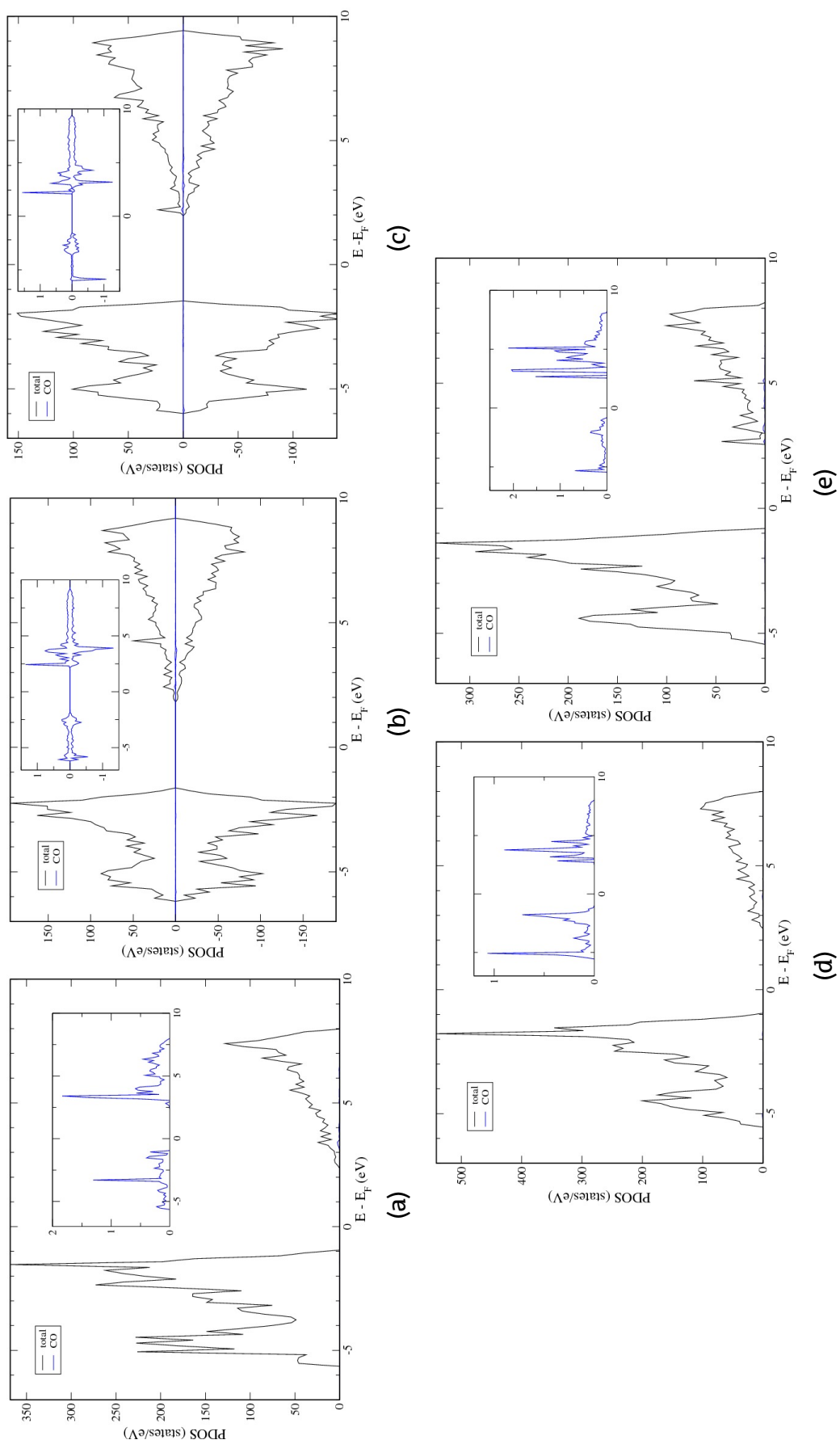
Beraz, argi dago lan honetan proposatutako dopatzaile guztiek CO-ren pozoiketan lagundu egiten dutela. Dopatzaile orok Pt atomoen egitura elektronikoa modifikatu egiten dute, Pt eta CO-ren arteko elkarrekintza ahulduz. Aipatzekoa da dopatzaile guztien artean Ge

dela eraginkorrena.

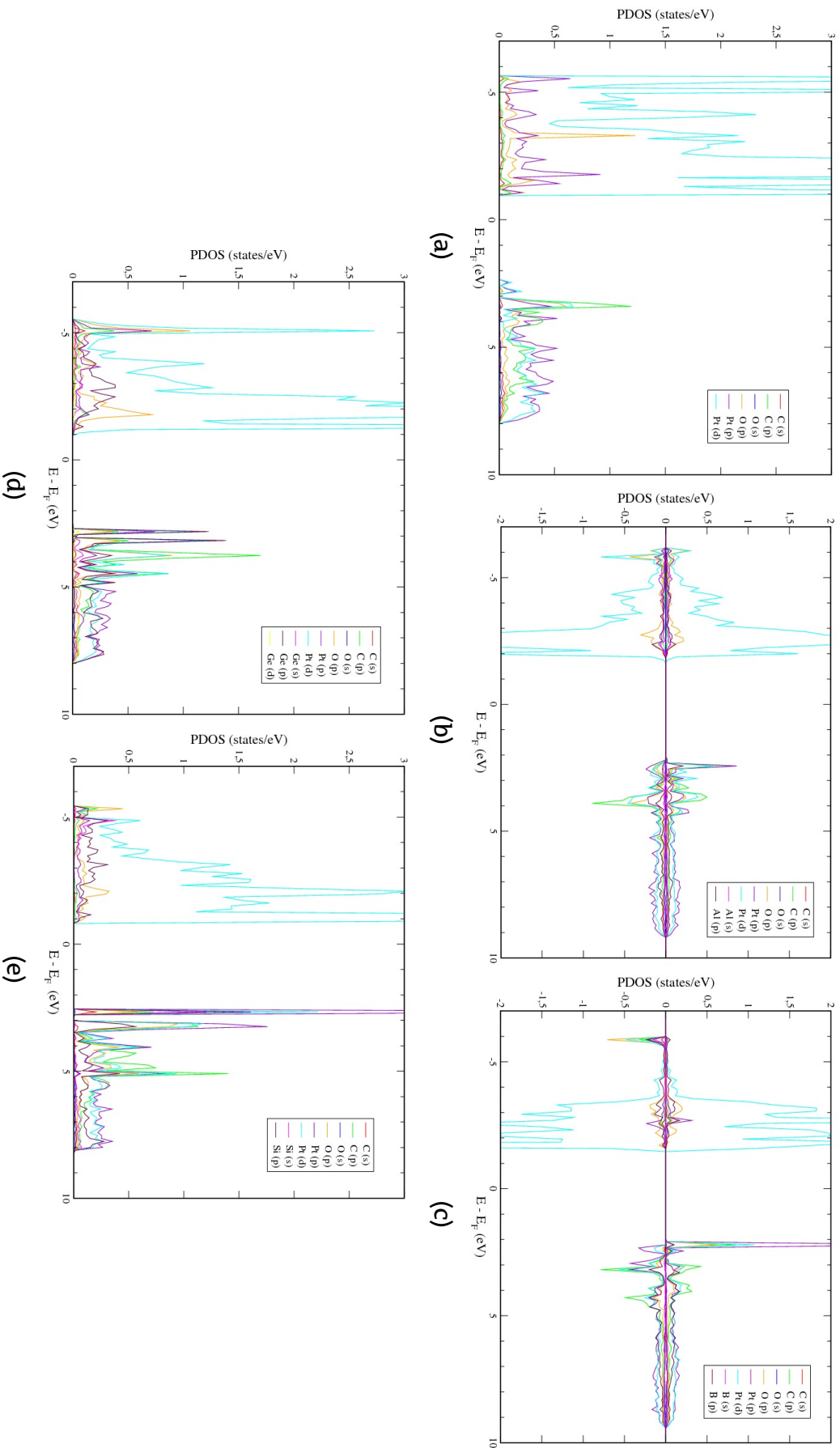
Ikusi da analisi hau egokia dela egitura elektronikoan ematen diren aldaketak azaltzeko. Bader kargen eta surface electrostatic potential-aren analisia baino haratago joaten da eta erlazio bat eskaintzen du Pt-CO lotura indarra eta egitura elektronikoaren artean. Korrelazio bat dago CO-ren adsortzio energia eta CO-ren HOMO-tik Pt d_{z^2} -ra eta gainazaletik CO-ren LUMO-ra ematen den elektro transferentziaren artean.

Emaidzek aditzera ematen dute klusterra dopatzeak eragina duela donazioan eta errotrodonazioan, eta dopatzailearen izaeraren arabera hau kontrolatu daiteke. Ideia sinpleena hau azaltzeko dopatzailearen p orbitaletatik Pt-ren d_{z^2} -ra ematen den elektro transferentzia da. Honek donazioa apaltzen du eta beraz, adsortzio indarra. Bestetik, dopatzaileak adsortzio egitura modifikatu dezake agian eta modu honetara gainazaletik CO-ra ematen den karga transferentzia kontrolatu.

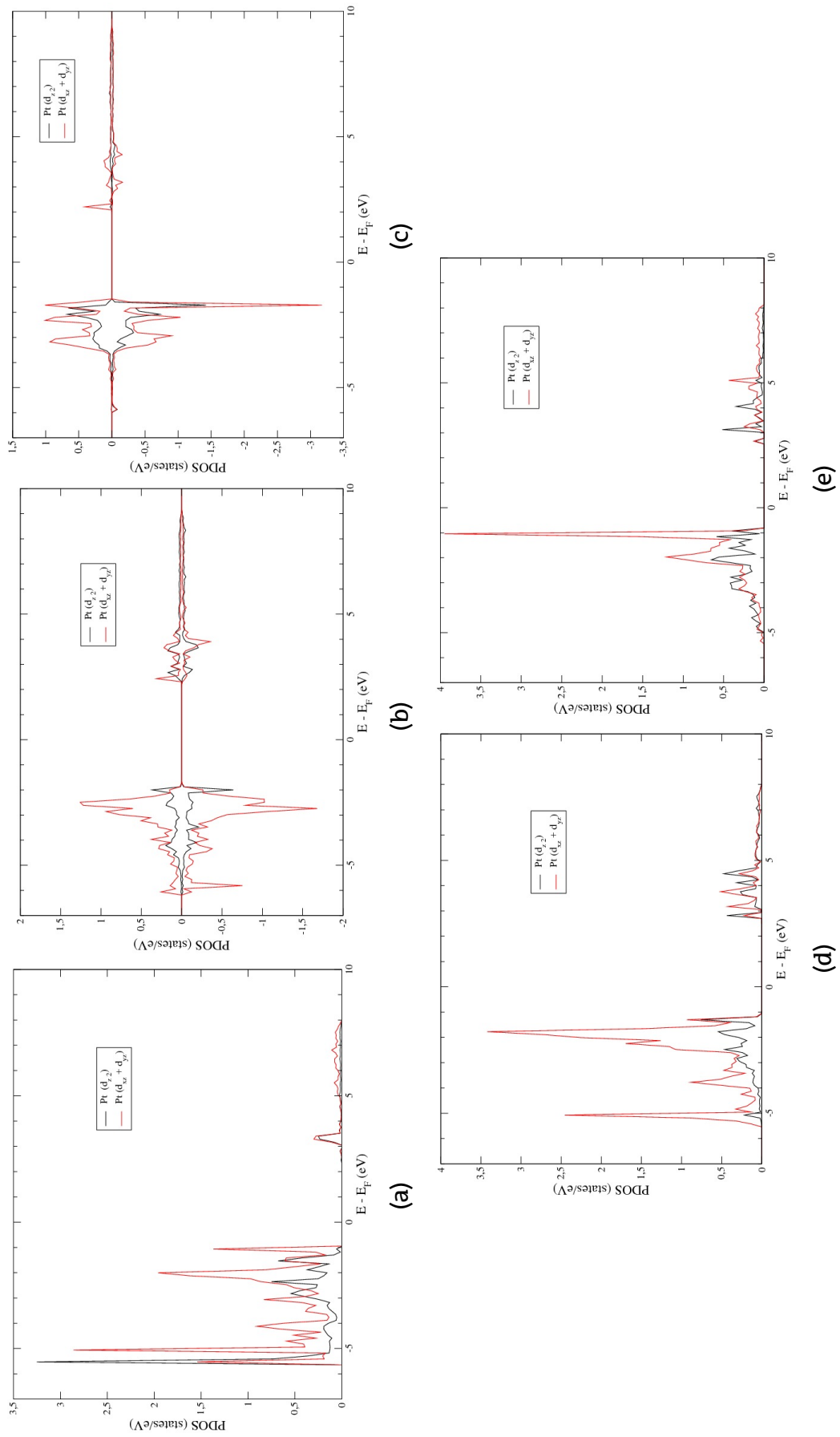
Azterketa hau ezinbestekoa dela frogatu da. Izan ere, egitura elektronikoaren ezagutza sakonago batek katalizatzaile eraginkor eta egonkorragoen garapena ahalbidetuko du. CO-ren pozoiketarako erroka handia suposatzen du eta ezinbestekoa da katalizatzaile berrien garapena, ekonomikoki errentagarriak direnak.



Irudia 3.7: $\text{Pt}_2\text{X-CO}$ minimo globalen DOS totalak. Inset: CO-ren PDOS. (a) $\text{Pt}_2\text{Pt-CO}$. (b) $\text{Pt}_2\text{Al-CO}$. (c) $\text{Pt}_2\text{B-CO}$. (d) $\text{Pt}_2\text{Ge-CO}$. (e) $\text{Pt}_2\text{Si-CO}$.



Irudia 3.8: $\text{Pt}_2\text{X-CO}$ minimo globalen proiektatu den dentsitate proiektatuaren (PDOS) egoera. (a) $\text{Pt}_3\text{-CO}$. (b) $\text{Pt}_2\text{Al-CO}$. (c) $\text{Pt}_2\text{B-CO}$. (d) $\text{Pt}_2\text{Ge-CO}$. (e) $\text{Pt}_2\text{Si-CO}$.



Irudia 3.9: Pt_2X -CO minimo globalen CO-ri lotutako Pt-ren d orbitalen PDOS. (a) Pt_3 -CO. (b) Pt_2Al -CO. (c) Pt_2B -CO. (d) Pt_2Ge -CO. (e) Pt_2Si -CO.

4 Ondorioak

Pt oso katalizatzaile eraginkorra da erreazio espektro zabalarako. Hala ere, CO-ren presentzian azkar desaktibatu egiten da, Pt-CO lotura oso sendoa delako, eta beraz, CO-ak leku aktiboak blokeatu egiten ditu.

Lan honetan PW-DFT kalkuluak erabili dira MgO(100) euskarrian adsorbatutako Pt klusterren dopaketak CO-ren adsortzio indarrean duen eragina aztertzeko. Pt₂X-CO klusterrak erabili dira, non X Pt, Al, B, Ge edo Si izan daitekeen.

Emaitzek erakusten dute lan honetan kontsideratutako dopatzaile guztiek murrizten dutela CO-ren adsortzio energia. Hau azaltzeko Bader-en kargak, surface electrostatic potential eta projected density of states kalkulatu dira. Ikusi da lehenengo biak ez direla nahikoak adsortzio energiaren joera guztiak azaltzeko. Aldiz, korrelazio bat bilatu da adsortzio energia eta PDOS-en lortutako emaitzekin. Ikusi da dopatzaileak eragina duela Pt-ren egitura elektronikoan, eta hortaz, erreaktibitatean. CO-tik Pt-ra ematen den donazioa eta Pt-tik CO-ra ematen den errotronazioa apalduta ikusten dira dopatutako klusterretan. Karga transferentzia bat dago dopatzailearen p orbitaletatik Pt-ren d_{z²} orbitaletara. Honek eragiten du CO-k elektroigutxiago transferitzea bere HOMO-tik eta ondorioz, CO-ren adsortzio energia txikitu egingo da. Bestetik, dopatzaileak induzitutako adsortzio egitura aldaketa izan daiteke errotronazioaren jatsieraren erantzunlea. Izan ere, CO MgO(100) gainazaletik aldentzen bada, apalduta ikusiko da MgO-tik CO-ra ematen den karga transferentzia.

Bukatzeko, ikusi da Pt klusterra dopatuz bere propietate katalitikoak kontrolatu daitekeela. Honek ahalbidetuko du katalizatzaile selektiboago eta egonkorragoak garatzea aplikazio desberdinetarako;

hala nola, erregai piletan erabiltzeko.

Laburbilduz, aurrezaten da lan honetako dopatzaile guztiek laguntzen dutela CO-ren pozoiketa erreduzitzen Pt katalizatzaileetan. Ge-ak erakusten du errendimendu handiena. Etorkizunari begira, hainbat norabide interesgarri daude. Kluster handiagoetara mugituko da eta O hutsuneak sortuko dira MgO(100) gainazalean. Lan honetan burututako analisiaz gain CO-ren oxidazioa aztertuko da.

5 Conclusions

Pt is a very effective catalyst for a broad spectrum of reactions. Nevertheless, it is deactivated very quickly in the presence of CO due to the strengthening of Pt-CO bond. Consequently, the active sites are blocked.

PW-DFT calculations were used to study the effect of doping MgO(100) supported Pt clusters in CO adsorption energy. Pt_2X -CO clusters were used, where X can be Pt, Al, B, Ge or Si.

Our results show that all dopants considered in this work help decreasing CO binding energy. To understand this we performed Bader charge analysis and plotted surface electrostatic potential and projected density of states calculations. It was observed that the first two were insufficient to explain all the adsorption energy trends. However, a correlation was found between CO adsorption energy and PDOS results. The dopants affect Pt electronic structure, and thus its reactivity. Both charge transfer from CO to Pt and from Pt to CO are reduced in the presence of these dopants. There is a charge transfer from dopant p orbitals to Pt d_{z^2} . Therefore, CO will donate less electrons from its HOMO and CO adsorption energy will decrease. Besides, a dopant induced adsorption geometry change might be responsible for the decrease in backdonation. As CO moves away from the MgO(100) surface, charge transfer from surface to CO will be hampered.

In conclusion, we observe the dopant gives another degree of freedom to fine tune the catalytic performance of Pt clusters. With this, more selective and stable catalysts can be developed for direct applications in fuel cells.

In brief, all the dopants in this study are predicted to help reducing

the CO poisoning in Pt catalysts. The biggest performance will be on Ge-doped Pt clusters. Many interesting directions can be taken in future work. Further studies will be done in bigger clusters and we will introduce O vacancies in MgO(100) support. Apart from the analysis presented in this work, CO oxidation will be studied.

Esker onak

Technical and human support provided by IZO-SGI SGIker (UPV/EHU, MICINN, GV/EJ, ESF) is gratefully acknowledged.

Bibliografía

- [1] Drexler, K. Eric. *Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology*. Garden City, N.Y.: Anchor Press/Doubleday, 1986.
- [2] Drexler, K. E., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 1981, 78, 5275.
- [3] Chaturvedi, S.; Dave, P.N.; Shahb, N. K. *Journal of Saudi Chemical Society* 2012, 16, 307-325.
- [4] Luab, Y.; Chen, W. *Chem. Soc. Rev.* 2012, 41, 3594–3623.
- [5] Diez, I.; Ras, R. H. A. *Nanoscale* 2011, 3, 1963–1970.
- [6] Zheng, J.; Nicovich, P. R.; Dickson, R. M. *Annual Review of Physical Chemistry* 2007, 58, 409-431.
- [7] Krishna, M. V. R.; Friesner, R. A. *Journal of Chemical Physics* 1991, 95, 8309.
- [8] Kubo, R. *Journal of the Physical Society of Japan* 1962, 17, 975-986.
- [9] Castleman, A. W.; Jena, P. *PNAS* 2006, 103, 10554-10559.
- [10] Ali, S.; Myasnichenkob, V. S.; Neyts, E. C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016, 18, 792-800.
- [11] Ma, L.; Melander, M.; Weckman, T.; Laasonen, K.; Akola, J. J. *Phys. Chem. C* 120, 47, 26747-26758.
- [12] Buendía, F.; Vargas, J. A.; Beltrán, M. R.; Davis, J. B. A.; Johnston, R. L. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016, 18, 22122-22128.
- [13] Chaturvedi, S.; Dave, P.N.; Shahb, N. K. *Journal of Saudi Chemical Society* 2012, 16, 307-325.

- [14] Martin, J. E.; Odinek, J., Wilcoxon, J. P.; Anderson, R. A.; Provencio, P. J. *Phys. Chem. B* 2003, 107, 430–434.
- [15] Zhdanov, V. P.; Schweinberger, F. F.; Heiz, U.; Langhammer, C. *Chemical Physics Letters* 2015, 631-632, 21-25.
- [16] Gerber, T; Knudsen, J; Feibelman, P. J.; Grånäs, E.; Stratmann, P.; Schulte, K.; Andersen, J. N.; Michely, T. *ACS Nano* 2013, 7, 3, 2020-2031.
- [17] Gottesfeld, S.; Pafford, J. J. *Electrochem. Soc.* 1988, 135, 2651.
- [18] Zhang, X.; Yang, Z.; Wu, R. *Nanoscale* 2018, 10, 4753.
- [19] Kwon, S.; Lee, S. G. *Carbon Letters* 2015, 16, 3, 198-202.
- [20] Stolbov, S.; Ortigoza, M. A.; Adzic, R.; Rahman, T. S. *The Journal of Chemical Physics* 2009, 130, 124714.
- [21] Ramos-Sánchez, G.; Balbuena, P. B. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2014, 716, 23–30.
- [22] Bliem et al. *PNAS* 2016, 113, 8923.
- [23] Zhao, Y.; Liu, J.; Zhao, Y.; Wang, F.; Song, Y. J. *Mater. Chem. A* 2015, 3, 20086.
- [24] Dhilip Kumar et al. *J. Chem. Phys.* 2008, 128, 124704.
- [25] Ahmad, R.; Singh, A. K. *J. Phys. Chem. C* 2017, 121, 12807–12816.
- [26] Ferrari, P.; Molina, L. M.; Kaydashev, V. E.; Alonso, J. A.; Lievens, P.; Janssens, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016, 55, 11059.
- [27] Kaydashev, V.; Janssens, E.; Lievens, P. *International Journal of Mass Spectrometry* 2015, 379, 133-138.
- [28] Zhai, H.; Alexandrova, A. N. *ACS Catal.* 2017, 7, 1905-1911.
- [29] Fung, V.; Jiang D. J. *Phys. Chem. C* 2017, 121, 10796-10802.

- [30] Calle-Vallejo, F.; Martínez, J. I.; García-Lastra, J. M.; Sautet, P.; Loffreda, D. *Angewandte Chemie International Edition* 2014, 53, 8316–8319.
- [31] Zhao, Z.; Chen, Z.; Zhang, X.; Lu, G. J. *Phys. Chem. C* 2016, 120, 28125–28130.
- [32] Zhai, H.; Alexandrova, A. N. *J. Chem. Theory Comput.* 2016, 12, 6213–6226.
- [33] Dadras, J.; Jimenez-Izal, E., Alexandrova, A. N. *ACS Catal.* 2015, 5, 5719–5727.
- [34] Ha, M.-A.; Baxter, E. T.; Cass, A. C.; Anderson, S. L.; Alexandrova, A. N. *J. Am. Chem. Soc.* 2017, 139, 11568–11575.
- [35] Jimenez-Izal, E.; Zhai, H.; Alexandrova, A. N., submitted.
- [36] Planck, M. *The Theory of Heat Radiation*. Vol. 11 of “The History Of Modern Physics”, *Am. Ins. Phys.* 1988. German edition, 1906 and english transl. (Masius) of 1913.
- [37] Einstein, A. *Annalen der Physik.* 1905, 17, 132–148.
- [38] Rutherford, E. *Philosophical Magazine* 1911, 21, 669–688.
- [39] Bohr, N. *Philosophical Magazine* 1913, 26, 1–24.
- [40] Bohr, N. *Philosophical Magazine* 1913, 26, 476–502.
- [41] Bohr, N. *Philosophical Magazine* 1913, 26, 857–875.
- [42] de Broglie, L. *Recherches sur la théorie des quanta (Researches on the quantum theory)*. Ph.D. Thesis, Paris, 1924, *Ann. de Physique* (10) 3, 22 (1925).
- [43] Heisenberg, W. *Zeitschrift für Physik* 1925, 33, 879–893.
- [44] Born, M.; Jordan, P. *Zeitschrift für Physik* 1925, 34, 858–888.

Bibliografia

- [45] Born, M.; Heisenberg, W.; Jordan, P. Zeitschrift für Physik 1925, 35, 557-615.
- [46] Schrödinger, E. Annalen der Physik 1926, 384, 361-376.
- [47] Schrödinger, E. Annalen der Physik 1926, 384, 489-527.
- [48] Born, M. Zeitschrift für Physik 1926, 37, 863-867.
- [49] Dirac, P. A. R. Soc. Lond. A, 1926, 112, 661-677.
- [50] Neumann, J. von Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik; J. Springer: berlin, 1932.
- [51] Born, M.; Oppenheimer, J. R. Annalen der Physik. 1927, 44, 455.
- [52] Bloch, F. Zeitschrift für Physik 1928, 52, 555-600.
- [53] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Phys. Rev. Lett. 1996, 77, 3865-3868.
- [54] Kresse, G.; Hafner, J. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 1993, 47, 558-561.
- [55] Kresse, G.; Hafner, J. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 1994, 49, 14251-14269.
- [56] Kresse, G.; Furthmüller, J. Comput. Mater. Sci. 1996, 6, 15-50.
- [57] Kresse, G.; Furthmüller, J. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 1996, 54, 11169-11186.
- [58] Kresse, G.; Joubert, D. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 1999, 59, 1758-1775.
- [59] Blochl P. E. Phys. Rev. B 1994, 50, 17953.
- [60] Orita, H. et al. Chemical Physics Letters 2004, 384, 271-276.

- [61] Schimka, L.; Harl, J.; Stroppa, A.; Grüneis, A.; Marsman, M.; Mittendorfer, F.; Kresse, G. *Nature Materials* 2010, 9, 741–744.
- [62] Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules - A Quantum Theory*; Oxford University Press: Oxford, 1990.
- [63] Stenlid, J. H.; Brinck, T. J. *Am. Chem. Soc.* 2017, 139, 11012-11015.
- [64] Sung, S-S.; Hoffmann, R. J. *Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 578-584.
- [65] Momma, K.; Izumi, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data *J. Appl. Crystallogr.* 2011, 44, 1272-1276.
- [66] Yoon, B. et al. *Science* 2005, 307, 403.