



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

**Modelització computacional de sistemes
nanomètrics: estructura i reactivitat d'una
nanopartícula de rodi estabilitzada per lligands de
tipus carbè N-heterocíclic**

Ferran Moya Castillo

Tutor: Jorge Juan Carbó Martin

Facultat de Química

Departament de Química Física i Inorgànica

Àrea de coneixement: Química teòrica i computacional

Grau en Química. Treball de Fi de Grau

2019/2020

Agraïments

Aquest treball ha estat possible gràcies a moltes persones, que han estat al meu costat al llarg de la realització d'aquest.

En especial, agrair l'interès i dedicació rebuda per part del meu tutor el Dr. J. J. Carbó des de l'inici del treball i donar-li les gràcies per confiar en mi i aquest treball.

Vull destacar també les hores que ha dedicat Antoni Salom en ajudar-me a realitzar els càlculs i anàlisi durant el transcurs del treball. Sense ell no hauria après tant en tan poc de temps, i agrair-li profundament la seva predisposició a ajudar-me sempre que tenia qualsevol dubte.

Crec important també remarcar la figura del Dr. Josep M. Ricart pel seu interès en el projecte i les seves aportacions durant les reunions dutes a terme.

Sense la formació rebuda per part de l'ICIQ aquest treball tampoc hauria estat possible, i és per això que vull agrair la confiança que la Dr. López va dipositar en mi en deixar-me realitzar les pràctiques al seu grup. A més destacar totes les hores que el Dr. Manuel Ortuño em va dedicar durant aquell període.

D'altra banda, vull agrair a tota la meva família el suport que m'han donat durant tot aquest temps. En especial als meus pares, germana, els meus oncles Inma i Fermín i als meus dos cosins l'Andrea i l'Álvaro.

Per descomptat sense els meus amics i les nits de festa per desconnectar no hauria estat igual de fàcil. Gràcies "Tetscorpions" per fer-me sentir còmode dins d'aquesta petita família que som.

L'últim agraïment el reservo pel Sergio, l'Eduard, el Jordi, el Marc i l'Eric. Ha estat un plaer compartir aquests últims quatre anys de carrera al vostre costat. He après moltíssim al vostre costat, no només de química, sinó també a ser millor persona i gaudir els moments al vostre costat. No canvieu mai.

Resum

Durant les últimes dècades l'estudi de nanopartícules formades a partir de metalls de transició ha estat un punt important d'investigació a causa del seu ampli àmbit d'aplicació. S'ha demostrat que l'ús de nanopartícules pot catalitzar diversos tipus de reacció de manera eficient, fins i tot, obtenint millors resultats que amb la catàlisi homogènia (complexos de coordinació) i heterogènia (superfícies metàl·liques). Diversos estudis corroboren que l'ús de lligands moleculars és un mètode eficaç a l'hora d'estabilitzar aquestes nanopartícules i modular les seves propietats i reactivitat. És per això que en aquest treball s'estudia de manera teòrica, mitjançant càlculs computacionals, nanopartícules de rodi estabilitzades per lligands moleculars de la família dels carbens N-heterocíclics. Els càlculs realitzats permeten concretar les posicions més favorables per les interaccions nanopartícula – lligand utilitzant com a lligand l'espècie química *1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-ilidè*. Es confirma que les nanopartícules de rodi icosaèdriques de 55 àtoms són estabilitzades per aquest lligand i que la interacció rodi – carbè és més intensa que la interacció rodi - fosfina. En aquest treball també es dóna resposta al nombre òptim de lligands que poden ser adsorbits per aquestes nanopartícules i com afecta el recobriment d'aquesta a la magnetització i estabilització dels orbitals “d” de la nanopartícula.

Paraules clau: nanopartícules, carbens, NHC, catàlisi, modelització molecular, càlculs computacionals.

Abstract

In recent decades, the study of nanoparticles formed from transition metals has been an important point of research due to their wide field of application. It has been shown that the use of nanoparticles can catalyse various types of reaction efficiently, even with better results than homogeneous catalysis (coordination complexes) and heterogeneous catalysis (metal surfaces). Several studies corroborate that the use of molecular ligands is an effective method for stabilizing these nanoparticles and modulating their properties and reactivity. That is why in this work we study theoretically, by computer calculations, rhodium nanoparticles stabilized by molecular ligands of the N-heterocyclic carbene family. The calculations carried out make it possible to specify the most favourable positions for the nanoparticle-ligand interactions using the chemical species *1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene* as the ligand. It is confirmed that the icosahedral rhodium nanoparticles of 55 atoms are stabilized by this ligand and the rhodium – carbene interaction is more intense than the rhodium - phosphine interaction. This work also answers the optimal number of ligands that can be adsorbed by these nanoparticles and how its coverage affects the magnetization and stabilization of the “d” orbitals of the nanoparticle.

Keywords: nanoparticles, carbenes, NHC, catalysis, molecular modelling, computational calculations.

Abreviatures

NP → nanopartícules

MNP → nanopartícules metàl·liques

RhNP → nanopartícules de rodi

NHC → carbens N-heterocíclics

NHC1 → 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-ilidè

Eads → Energia d'adsorció

Eint → Energia d'interacció

Edis → Energia de dissociació

Índex

Agraïments.....	i
Resum	ii
Abstract	iii
Abreviatures	iv
Índex	v
1. Objectius.....	1
2. Introducció	2
2.1. Les nanopartícules.....	3
2.1.1 Tipus de nanopartícules:	3
2.1.2 Estabilització de les nanopartícules metàl·liques:	4
2.2. Reactivitat i propietats catalítiques de les nanopartícules metàl·liques	7
2.3. Comparació de la nanocatàlisi amb la catàlisi heterogènia i homogènia	8
3. Fonaments teòrics.....	9
3.1. Introducció a la Density Functional Theory (DFT)	9
3.2. DFT-periòdic (per nanopartícules, superfícies i materials)	13
4. Detalls computacionals	14
5. Resultats i discussió.....	15
5.1 Caracterització de la interacció nanopartícula de rodi – NHC1	17
5.1.1 Descriptors per les energies d'adsorció: generalized coordination number (GCN):	19
5.1.2 Charge Density Difference Analysis:.....	21
5.1.3 Anàlisi de fragments:.....	23
5.2 Comparació de l'adsorció d'un lligand NHC1 i un lligand fosfina	24
5.3 Efectes del recobriment en l'estabilització de la nanopartícula	27
5.3.1 Influència del recobriment en l'energia del sistema:	28
5.3.2 Anàlisi de fragments:.....	29
5.3.3 Magnetització de la nanopartícula:.....	31
5.3.4 Densitat d'estats i descriptor de la "d band center":.....	32
6. Conclusions.....	35
7. Referències bibliogràfiques.....	37

1. Objectius

Durant el transcurs d'aquest treball, els principals objectius als quals es busca donar resposta són:

- Caracteritzar la interacció de la nanopartícula de rodi quan aquesta es coordina amb el lligand 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-ilidè (NHC1).
- Avaluar l'efecte del recobriment de la nanopartícula amb lligands NHC1 en l'estabilització de la nanopartícula de rodi.
- Comparar els càlculs realitzats del sistema RhNP - carbè amb la mateixa nanopartícula però amb lligands fosfina (prèviament estudiat pel grup de recerca de química quàntica de la universitat).

2. Introducció

El concepte de nanotecnologia neix de la mà de Richard Feynman l'any 1959 en una conferència duta a terme per ell mateix. En aquesta conferència Feynman expressa la cèlebre frase "*There is plenty of room at the bottom*". Donant peu a una nova corrent d'investigació dins del món de la ciència, proposant que el futur és la investigació a escala atòmica.

L'any 1981 amb la descoberta del microscopi d'efecte túnel i l'any 1985 amb la primera detecció d'una estructura de full·lerè es va obrir del tot la petita escletxa del coneixement que Richard Feynman ja va preveure.¹

A partir dels anys 80 tot un corrent científic va emprendre l'estudi sobre la nanoescala i les seves possibles aplicacions, donant lloc al que avui en dia es coneix com a nanotecnologia. Estudiada principalment en l'àmbit de la física, ràpidament es va estendre a altres àmbits científics com la química, on la possibilitat de modelar estructures moleculars àtom a àtom va ser molt atractiva.

Cal destacar però, que la ciència de col·loides ja existia des de la primera dècada del segle XX. Descoberta pel científic Richard Adolf Zsigmondy, va ser el primer en descriure materials de fins a 10 nm de grandària utilitzant un ultramicroscopi. No és fins més endavant, que la ciència de les nanopartícules i col·loides es relaciona directament amb la nanotecnologia.²

La necessitat de sintetitzar productes de manera selectiva i eficient dins del món de la química obliga a estudiar noves alternatives a les ja existents, cercant sempre una millora en les predecessores. Es per aquest mateix motiu que arran dels avenços en la nanotecnologia, neix un nou interès en la química, l'ús de les nanopartícules com a catalitzadores de reaccions.

2.1. Les nanopartícules

Les nanopartícules són descrites com a partícules sòlides amb una mida que pot oscil·lar entre els 1 nm i els 1000 nm com a mínim en una de les seves 3 dimensions.³ Tanmateix la descripció més comuna afirma que les nanopartícules han de presentar un diàmetre entre 1 i 100 nm.⁴ Actualment l'estudi de les nanopartícules té un elevat interès científic pel seu ampli camp d'aplicació, des de la biomedicina i la nanocatàlisi fins a l'òptica i l'electrònica.

2.1.1 Tipus de nanopartícules:

Si bé és cert que hi ha molt tipus de classificacions per organitzar els diferents tipus de nanopartícules, una de les més importants és classificar-les en funció del tipus de material amb el qual estan fetes. Poden ser organitzades en quatre grups ben diferenciats, els quals es mostren a continuació en la Taula 1.

Taula 1. Classificació dels diferents tipus de nanopartícules.⁴

<i>Tipus de nanopartícula</i>	<i>Descripció</i>	<i>Exemples</i>
<i>Nanopartícules basades en carboni</i>	Són materials formats per àtoms de carboni distribuïts de manera ordenada.	Ful·lerens (C60), nanotubs de carboni (CNTs), grafè i nanofibres de carboni entre d'altres.
<i>Nanopartícules basades en materials inorgànics</i>	Aquest tipus de materials inclouen nanopartícules metàl·liques i òxids metàl·lics.	Nanopartícules de Au, Ag, Ru, Rh, etc. Així com nanopartícules de TiO ₂ o ZnO.
<i>Nanopartícules basades en materials orgànics</i>	Inclouen nanomaterials formats principalment de matèria orgànica. No només fan ús d'enllaços covalents, sinó que s'ajuden d'altres interaccions no covalents per dissenyar estructures més complexes.	Dendrímers, micelles, càpsules transportadores, etc.
<i>Nanopartícules basades en composites</i>	Són materials multifase que combinen una fase formada per nanopartícules i l'altre que pot ser d'escala més gran anomenats "bulk materials".	Qualsevol combinació d'una nanopartícula (NP de carboni, NP inorgàniques o NP orgàniques) amb qualsevol tipus de "bulk material" com metalls, ceràmiques o polímers.

En el cas d'aquest treball, es centra principalment en les nanopartícules de tipus inorgànic. Concretament en l'estudi de nanopartícules metàl·liques de rodi i la seva interacció amb lligands moleculars.

2.1.2 Estabilització de les nanopartícules metàl·liques:

A causa de la grandària tan petita i l'elevada superfície que presenten, les nanopartícules són espècies químiques d'elevada reactivitat, tornant-les poc estables. Juntament amb el fenomen de la sinterització, procés pel qual les nanopartícules s'agrupen per formar finalment una superfície metàl·lica, fa que la necessitat d'estabilitzar aquests nanocatalitzadors sigui objecte d'estudi.

Per tal d'estabilitzar aquests nanosistemes s'han estudiat diverses possibilitats com ara l'estabilització mitjançant polímers, dendrímers, lligands, tensioactius i líquids iònics d'imidazoli.⁵

➤ Lligands com a estabilitzadors de NP:

Els lligands són els estabilitzadors més interessants des del punt de vista catalític, ja que permeten modular les propietats de la nanopartícula (grandària, superfície, forma, etc.) de manera precisa. Controlar aquestes propietats de la nanopartícula és fonamental per aconseguir una nanopartícula eficaç catalíticament parlant, com es comentarà en l'apartat 2.2 d'aquest treball.

Estabilitzar nanopartícules amb lligands moleculars té un altre avantatge important, i és que en augmentar el recobriment d'una nanopartícula es dificulta el seu creixement, mentre que aquelles nanopartícules més petites que presenten un recobriment menor creixen. Això porta al fet que amb el pas del temps s'arribi a un equilibri en la polidispersitat de les nanopartícules en el sistema.⁶

Hi ha una gran varietat de lligands els quals poden interaccionar amb una nanopartícula, però són aquells amb una elevada densitat electrònica localitzada en algun àtom de la molècula, els quals interaccionen més fortament amb ella. És el cas de carbens i fosfines, els quals a partir de fortes interaccions electròniques de σ -donació, s'uneixen més fortament a la nanopartícula, induint així a la seva estabilització.

L'any 1994 es va reportar pel grup de Lemaire, Besson i Gallezot el primer exemple d'una reacció d'hidrogenació asimètrica catalitzada per una nanopartícula metàl·lica. Es tractava d'una nanopartícula de rodi amb una amina quiral com a lligand, la R-dioctilciclohexil-1-etilamina.⁵

Més endavant, Fujihara va reportar que el lligand 2,2'-bis-(difenilfosfina)-1,1'-binaftil, també coneguda com a BINAP podia estabilitzar nanopartícules de pal·ladi aconseguint un diàmetre de partícula de 2.0 ± 0.5 nm, que alhora era un catalitzador eficaç per dur a terme una reacció d'hidrogenació asimètrica de l'estirè sota condicions moderades, tot el contrari que el complex organometàl·lic de BINAP-Pd, que és inactiu per la mateixa reacció.⁷

En aquest treball s'estudia un sistema on la nanopartícula és de rodi i el lligand que fa la funció estabilitzadora és l'1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-ilidè (NHC1), un sistema estudiat pel professor Sergio Castillón en altres treballs.⁸ Aquesta interacció estabilitzadora no només es reporta en el cas de nanopartícules de rodi, sinó que també es descriu en nanopartícules de ruteni.^{8,9,10}

En aquest treball també es vol comparar la interacció dels lligands de tipus carbè amb estudis anteriors d'estabilització de nanopartícules de rodi mitjançant fosfines.[†] La motivació d'aquesta comparació es deu al pensament que aquests lligands tipus carbè poden estabilitzar el sistema nanopartícula – lligand de manera més efectiva que les fosfines per les seves propietats químiques.

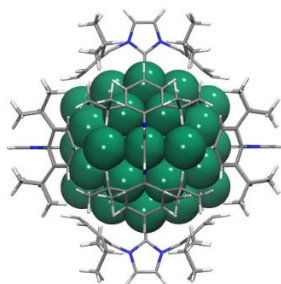


Figura 1. Representació del sistema RhNP – lligands NHC1.

†: Aquests estudis han estat realitzats pel grup de Química Quàntica de la Universitat Rovira i Virgili. Concretament per F. Baletto, J. M. Ricart, J.J. Carbó, A. Salom sota el títol de "Rh₅₅ metal nanoparticles interacting with phosphines."

Els primers exemples d'espècies químiques on apareixien els carbens N-heterocíclics van ser com a lligands de complexos metàl·lics descrits per Wanzlick i Öfele l'any 1968.¹¹ Els carbens N-heterocíclics presenten un carboni de tipus carbè unit com a mínim a un àtom de nitrogen. De manera general acostumen a tenir una estructura N-Carbè-N formant finalment un cicle de 5 àtoms amb uns altres dos carbonis.¹¹

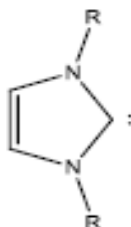


Figura 2. Representació d'un carbè N-heterocíclic.

Aquesta presència de nitrògens com a heteroàtoms genera una gran estabilització del carbè en el seu estat singlet, donant lloc així a carbens del tipus Fischer.¹² Aquest tipus de lligands es caracteritzen per ser molt nucleòfils, donant lloc així a una interacció de σ -donació del carbè al metall forta. Altres estudis indiquen que les interaccions nanopartícula - carbè poden presentar una retrodonació de tipus π per part del metall no menyspreable.¹³

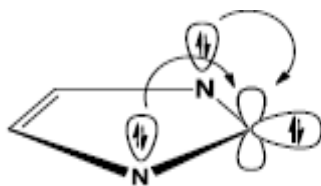


Figura 3. Representació d'un carbè N-heterocíclic de tipus Fischer (singlet) i com s'estabilitza aquest estat.¹²

2.2. Reactivitat i propietats catalítiques de les nanopartícules metàl·liques

Les nanopartícules són especialment útils per la catàlisi a causa de la seva gran reactivitat. Aquesta reactivitat és degut a la seva mida, en general com més petita és una nanopartícula metàl·lica, major serà la seva reactivitat i viceversa.⁵ Això és degut a que al reduir la seva mida, un major nombre d'àtoms queden exposats a la superfície amb relació al nombre total d'àtoms. A més, els àtoms exposats a la superfície presenten un menor índex de coordinació, afavorint així la interacció amb altres espècies químiques per tal d'estabilitzar-se.

Per una altra banda, això també implica que les nanopartícules més petites, siguin les més inestables, ja que al presentar un elevat nombre d'àtoms a la superfície de la nanopartícula, són pocs els àtoms que tenen un índex de coordinació suficient per ser estabilitzats.¹⁴ Concretament, els àtoms en posicions de vèrtex o en les arestes, són els més reactius a causa del seu baix índex de coordinació. És per això que l'estabilització d'aquestes nanopartícules és important, tal com s'ha remarcat en l'apartat 2.1.2 d'aquest treball.

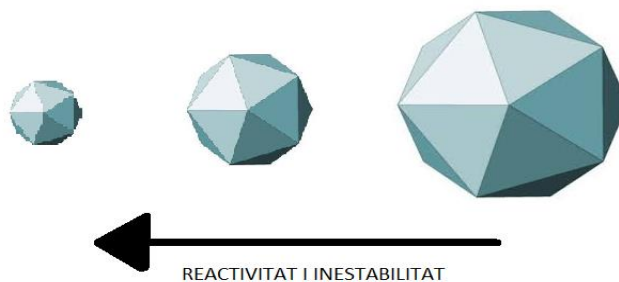


Figura 4. Mostra la direccionalitat de la reactivitat i inestabilitat d'una nanopartícula en funció de la seva mida.

Les aplicacions catalítiques més estudiades són les que corresponen a nanopartícules de Ru, Rh, Pd, Pt i Au. En especial les reaccions d'hidrogenació i formació d'enllaços C-C amb nanopartícules de Pd.¹⁵ Però en l'actualitat aquest camp d'estudi s'ha ampliat molt.

A l'hora de sintetitzar aquests nanocatalitzadors s'ha de tenir en compte la mida de partícula que es vol obtenir i la forma o geometria desitjada per aquesta, ja que són dos paràmetres que determinen la reactivitat i eficàcia d'una nanopartícula com a catalitzador.¹⁴ Des del punt de vista econòmic també és interessant controlar la mida i reactivitat de les nanopartícules, ja que aquestes estan formades per metalls que tenen un preu elevat al mercat. Un altre cop, l'elecció del mètode d'estabilització de la nanopartícula serà important per fixar quina mida i geometria de nanopartícula obtindrem.

2.3. Comparació de la nanocatàlisi amb la catàlisi heterogènia i homogènia

Actualment, que el món de la ciència confia en trobar solucions que siguin amigables amb el medi ambient, s'obre una nova possibilitat dins de la catàlisi. Aquí és on neix l'interès en la nanocatàlisi. Aquesta és capaç de combinar les millors característiques de la catàlisi heterogènia i de l'homogènia. Com que les nanopartícules encarregades de treballar com a catalitzadors es poden separar fàcilment del medi de reacció, es poden reutilitzar de manera senzilla i presenten elevats valors de reactivitat, eficiència i selectivitat.⁵

Aquí encara agafen més importància les nanopartícules metàl·liques dels metalls de transició, que com ja s'ha comentat abans, són espècies formades des de pocs àtoms metàl·lics fins centenars d'ells. En aquestes condicions les nanopartícules metàl·liques (MNP), són capaces d'imitar l'activitat de les superfícies metàl·liques, però amb la millora d'aportar selectivitat i eficàcia al sistema catalític.⁵

Donant lloc així, a un nou àmbit el qual combina les comunitats de catàlisi homogènia i heterogènia. I és que les possibilitats d'aquestes MNP són molt grans, ja que es poden emprar directament en catàlisi homogènia en suspensió dins de la solució, però també es poden fixar en un suport de silici, alumini o carboni, per exemple. És per aquest motiu que a vegades es pot sentir a parlar de catalitzadors semi-heterogenis.⁵

Un clar indicatiu que ens mostra l'elevat interès de la comunitat científica en les nanopartícules, és l'augment en el nombre de publicacions que tracten l'estudi de diferents reaccions catalitzades amb l'ús de nanopartícules.⁵

3. Fonaments teòrics

En aquest apartat del treball es dóna una visió teòrica de com es duen a terme els càlculs computacionals seguint la teoria DFT. S'explica com va sorgir aquesta teoria així com una descripció intuïtiva i comprensible sobre els paràmetres més importants. D'altra banda, es dóna resposta a perquè s'estudia un sistema format per una nanopartícula de rodi i les seves interaccions amb lligands de tipus carbens N-heterocíclics amb el mètode del DFT-periòdic.

3.1. Introducció a la Density Functional Theory (DFT)

La DFT és probablement un dels mètodes més emprats en la química computacional actualment. La seva aplicació és molt àmplia i dóna bons resultats en un ampli ventall de sistemes químics, incloent-hi l'estudi de nanopartícules metàl·liques. Un clar exemple de la seva aplicabilitat està en l'estudi de la síntesi d'amoníac a partir de nanopartícules de Ru duta a terme per Honkala *et. al.* l'any 2005.¹⁶

El camp de la DFT es suporta en dos teoremes matemàtics fonamentals descrits per Kohn i Hohenberg i la consegüent derivació de les equacions proposades per Kohn i Sham als anys 60. Els teoremes són els següents:

- 1) *L'energia de l'estat fonamental de l'equació de Schrödinger és un únic funcional de la densitat electrònica del sistema en estudi.*¹⁷
- 2) *La densitat electrònica que minimitza l'energia global del funcional és la densitat electrònica corresponent a l'estat fonamental del sistema en estudi, i per tant, la solució completa a l'equació de Schrödinger.*¹⁷

Així doncs, la resolució del problema es simplifica a trobar la densitat electrònica del sistema que doni la mínima energia a l'aplicar-li el funcional. Així un problema $3N$ dimensional (o $4N$ dimensional si considerem l'espín electrònic), on N és el nombre d'electrons del sistema (resoldre l'equació de Schrödinger a partir de la funció d'ona polieletrònica) passa a ser un problema 3 dimensional (densitat electrònica), més visual, ja que depèn de tres coordenades espacials.

Encara més, segons aquests teoremes, amb el funcional de la densitat electrònica exacte, aconseguiríem obtenir l'energia exacte per l'estat fonamental del nostre sistema.¹⁷

Però definir el funcional exacte no és una feina fàcil i actualment no és conegut. El primer intent per descriure'l el van fer Thomas, Fermi i Dirac. Donant lloc a un funcional com el següent:

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{ne}[\rho] + E_{ee}[\rho]$$

En aquesta equació el terme que apareix a l'esquerra representa el funcional de la densitat electrònica. Els termes de la dreta representen el funcional de l'energia cinètica dels electrons del sistema, el funcional pel potencial d'interacció nucli-electró i l'últim representa el funcional pel potencial electró-electró, respectivament. Sent aquest últim el més difícil de calcular. Aquest últim funcional es pot desglossar en dos termes, obtenint una nova equació:

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + K[\rho]$$

On el funcional $J[\rho]$ correspon a la interacció d'un electró del sistema amb la densitat electrònica global del sistema i el terme $K[\rho]$ correspon al funcional que descriu el fenomen de "Exchange" o bescanvi d'electrons. El problema amb el qual es van topar Thomas, Fermi i Dirac va ser en la descripció del funcional $T[\rho]$ i $K[\rho]$, els quals no eren exactes i no donaven bons resultats perquè agafaven les expressions exactes per un gas d'electrons uniforme. Amb aquesta aproximació, no existia el concepte d'enllaços, i no tenia en compte el fet, que els electrons tenen més probabilitat d'estar a prop d'un nucli. A més, hi havia un problema molt més greu, la $J[\rho]$ considerava la interacció d'un electró amb una densitat electrònica la qual contenia el mateix electró en estudi, això no tenia cap sentit físic i feia que les energies sortissin més grans del que en realitat eren.¹⁸

No va ser fins a la proposta de Kohn i Sham que es va descriure millor aquest funcional. La principal novetat que implementen Kohn i Sham és la reintroducció dels orbitals per definir la densitat electrònica del sistema i una nova forma d'evitar el problema de correlació d'electrons que tenia el model de Thomas-Fermi-Dirac. Tornem a afrontar un problema 4N dimensional.¹⁷

Si definim la densitat electrònica d'un sistema amb N electrons com:

$$\rho = \sum_i^N \Psi_i^*(r) \cdot \Psi_i(r)$$

Podem descriure la densitat electrònica en funció de les funcions d'ona monoelectròniques dels diferents electrons del sistema. El terme de dins del sumatori indica la probabilitat que un electró dins d'una funció d'ona monoelectrònica ocupi una certa posició “r” en l'espai.¹⁷

Kohn i Sham donen cabuda a una nova descripció del funcional, el qual desglossa l'anterior $T[\rho]$ com:

$$E[\rho] = Ts[\rho] + Tc[\rho] + Ene[\rho] + J[\rho] + K[\rho]$$

Donant una descripció de l'energia cinètica molt més acurada. El terme $Ts[\rho]$ correspon a l'energia cinètica dels electrons independents (99%) i el terme $Tc[\rho]$ correspon a l'energia cinètica deguda a la correlació del moviment dels electrons. Donant lloc al funcional de Kohn-Sham, el qual es pot abreviar com:

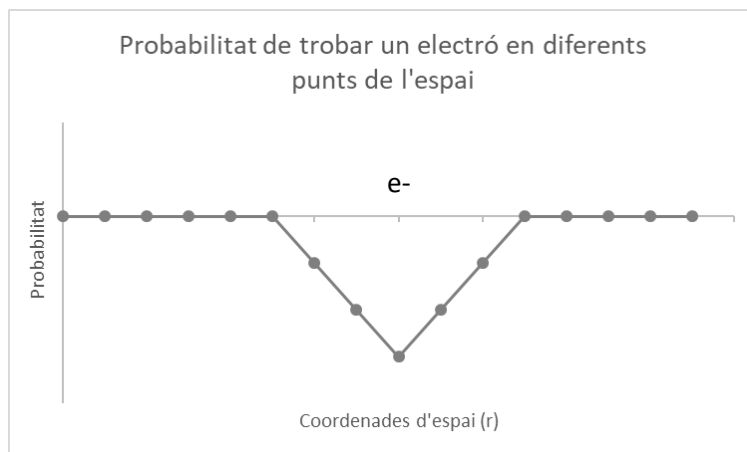
$$E[\rho] = E_{known}[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

Dins el qual, la forma del funcional $Ts[\rho]$, $Ene[\rho]$ i $J[\rho]$ es coneixen perfectament i formen part d' $E_{known}[\rho]$, mentre que els funcionals $Tc[\rho]$ i $K[\rho]$ són desconeguts i formen part d' $E_{xc}[\rho]$. La forma matemàtica dels funcionals no es discutirà al llarg d'aquest treball, ja que no és fonamental per entendre la DFT, però es deixa una referència on es pot trobar aquesta informació per ampliar el coneixement del lector si s'escau necessari.[†]

El principal repte d'aquesta teoria és trobar funcionals per $E_{xc}[\rho]$ que descriguin correctament els comportaments quàntics dels electrons com la correlació i el bescanvi. Per fer-ho, es poden considerar diverses aproximacions per intentar descriure'l de manera aproximada. El no saber el funcional exacte i haver-lo d'aproximar de manera matemàtica, fa que la DFT deixi de ser un mètode variacional.

† : Zinola, C. F. Density functional theory. *Electrocatal. Comput. Exp. Ind. Asp.* **2010**, 117-138.

De manera aproximada es pot dir, que la part del funcional $\text{Exc}[\rho]$ descriu el comportament del sistema pel qual, trobar un segon electró a prop d'un lloc de l'espai "r" on ja hi ha un electró, té menys probabilitat que en qualsevol altre punt "r" en l'espai.



Gràfic 1. Representació esquemàtica de la probabilitat de trobar un electró en l'espai (r).

Per descriure el funcional $\text{Exc}[\rho]$ podem trobar els exemples més utilitzats actualment en la següent taula:

Taula 2. Descripció dels diferents funcionals utilitzats per descriure $\text{Exc}[\rho]$.¹⁷

<i>Tipus de funcional</i>	<i>Què utilitza per descriure'l</i>	<i>Aplicacions</i>
<i>LSDA (Local Spin Density Approximation)</i>	Utilitza la densitat electrònica (ρ).	-Resultats similars a Hartree-Fock -Bona per metalls. -Bones geometries.
<i>GGA (Generalized Gradient Approximation)</i>	Utilitza la densitat electrònica (ρ) i la primera derivada d'aquesta ($\nabla\rho$).	-Millor descripció de l'energia "exchange". -Bones geometries. -Bon càlcul de propietats energètiques.
<i>Meta-GGA (higher-order gradient or meta-functionals)</i>	Utilitza la densitat electrònica (ρ), la primera derivada d'aquesta ($\nabla\rho$) i la segona derivada ($\nabla^2\rho$).	-No molt popular. -No millora respecte GGA i suposa un cost computacional molt elevat.
<i>Funcionals Híbrids</i>	Utilitza la densitat electrònica (ρ), la primera derivada d'aquesta ($\nabla\rho$) i el exchange exacte de Hartree-Fock.	-Molt populars. -Útils per una gran varietat d'aplicacions. -Millorem la descripció de $K[\rho]$ respecte els GGA.

Fins ara, no tenim cap senyal que ens indiqui que resoldre aquest problema sigui més fàcil que el fet d'haver de resoldre l'equació de Schrödinger polieletrònica. Però Kohn i Sham van aconseguir donar amb una equació, la qual pot resoldre un problema de N partícules com a N problemes d'una partícula.

Aquesta idea dóna com a resultat la següent equació:

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}).$$

Ara si, la tasca de trobar la densitat electrònica correcta, es pot expressar com la solució d'un conjunt d'equacions de funcions d'ona monoelectròniques que només depenen de 3 variables espacials. Els quatre termes de l'esquerra de l'equació són l'energia cinètica, el potencial d'interacció nucli-electró, el potencial de repulsió Coulòmbica entre electrons i el potencial de correlació i bescanvi, respectivament.¹⁷

3.2. DFT-periòdic (per nanopartícules, superfícies i materials)

El DFT periòdic és una variant del DFT que s'utilitza principalment per estudiar sistemes complexos com superfícies metàl·liques i materials, els quals tenen propietats periòdiques. Aquest tipus de càlculs fan servir funcions d'ones planes per descriure les funcions de base en lloc de funcions Gaussians o Slater centrades als àtoms, típicament utilitzades en sistemes moleculars. Les ones planes com a funcions d'ona permeten una convergència més ràpida de la funció d'ona que no pas si féssim servir funcions d'ona localitzades. Així aquests mètodes són especialment adequats per estudiar nanopartícules de metalls de transició amb molts electrons "d" no aparellats i una estructura electrònica complexa.

4. Detalls computacionals

Els càlculs DFT realitzats en el transcurs d'aquest treball s'han portat a terme amb el Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP) com a programari específic. S'han dut a terme càlculs sense tenir en compte la polarització d'espín i d'altres tenint-la en compte, el motiu es comentarà en el següent apartat del treball. El funcional utilitzat per descriure els fenòmens quàntics de correlació i bescanvi és un funcional GGA, concretament el funcional de Revised-Perdew-Burke-Ernzerhof (RPBE).¹⁹

Pels càlculs d'energies i optimitzacions de geometria s'utilitzen pseudopotencials de tipus PAW (Projector-Augmented-Wave Method) per descriure els electrons interns dels àtoms. Les funcions d'ona planes es fixen amb una energia de 400 eV, la qual es suficient per aconseguir la convergència dels sistemes en estudi. Durant les optimitzacions de geometria els àtoms podien moure's lliurement fins que les forces residuals en qualsevol direcció eren menors a 0.01 eV/Å. D'altra banda s'utilitza una xarxa Γ -centered per realitzar els càlculs, utilitzant un Gaussian smearing de 0.05 eV d'amplada per definir les ocupacions parcials dels orbitals.

La cel·la utilitzada per realitzar el càlcul és de $30 \times 30 \times 30 \text{ Å}^3$, assegurant així que les condicions de càlcul periòdic que presenta VASP no afecten al sistema per culpa d'interaccions no desitjades entre les repliques del mateix sistema.

Pels càlculs relacionats amb la densitat d'estats s'utilitzen els mateixos paràmetres que s'han comentant abans.

Per avaluar l'efecte de les forces de dispersió (o Van der Waals) s'han dut a terme alguns càlculs afegint una correcció a l'energia mitjançant el mètode "DFT-D3" de Grimme.²⁰

5. Resultats i discussió

En aquest treball s'estudia el sistema format per una nanopartícula de rodi de 55 àtoms i amb geometria icosaèdrica (Figura 5) i lligands de tipus carbè 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-ilidè (Figura 6). Aquests tipus de sistemes han estat reportats en altres estudis amb nanopartícules de rodi i ruteni, donant una resposta afirmativa a l'existència de la interacció nanopartícula – lligand¹⁰, però no ha estat caracteritzat computacionalment a escala atòmica.

Les nanopartícules metàl·liques presenten una gran diversitat en la seva composició (nombre d'àtoms) i la seva morfologia. A més, per cada nanopartícula existeixen diverses posicions de coordinació. Com es pot deduir, la tasca d'estudiar aquest tipus de sistemes és llarga i costosa. Donat l'estret marge de temps per dur a terme aquest treball, no es fa un estudi sistemàtic de totes les possibilitats. Així, en aquest estudi es seleccionarà una nanopartícula de Rh tipus i s'estudiaran les possibles coordinacions en la seva superfície d'un carbè tipus.

En aquest treball s'agafa com a referència els estudis i càlculs realitzats pel grup de Química Quàntica de la Universitat Rovira i Virgili^H per tal de determinar la geometria de la nanopartícula més òptima per ser estudiada. La nanopartícula escollida està formada per 55 àtoms de rodi, ja que té una mida de 1.3 nm, la qual està en el rang de les mesures experimentals per aquests sistemes, i a més pot formar estructures amb elevada simetria que redueix el nombre de possibles posicions de coordinació. Per aquesta estructura es pot distingir entre 3 tipus d'àtoms, el Rh en el vèrtex, el Rh en l'aresta i els àtoms de Rh interns. Prèviament, el grup de recerca ha realitzat un estudi computacional que combina optimitzacions globals Basin Hopponing Monte Carlo i simulacions de dinàmica molecular i conclou que pel Rh₅₅ l'estructura icosaèdrica (veure Figura 5) és la més estable.

^H: Aquests estudis han estat realitzats pel grup de Química Quàntica de la Universitat Rovira i Virgili. Concretament per F. Baletto, J. M. Ricart, J.J. Carbó, A. Salom sota el títol de "Rh₅₅ metal nanoparticles interacting with phosphines."

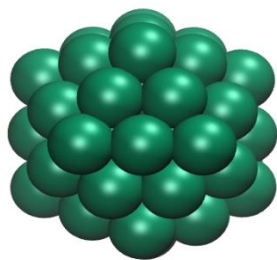


Figura 5. Representació de la nanopartícula de rodi de 55 àtoms icosaèdrica.

La Figura 6 mostra el carbè N-heterocíclic triat per dur a terme aquest treball, l'1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-ilidè. Aquest lligand ha estat reportat en diversos estudis d'interacció nanopartícula – lligand de manera experimental^{8,10}, i és per aquest motiu que és escollit per realitzar l'estudi.

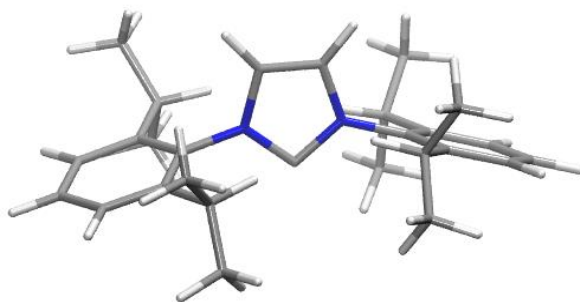


Figura 6. Representació del lligand 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-ilidè (NHC-1).

Un cop presentades les espècies químiques que formaran part del sistema en estudi, el treball es centra en discutir de manera teòrica els resultats computacionals obtinguts i intentar donar resposta als objectius proposats per aquest treball.

5.1 Caracterització de la interacció nanopartícula de rodi – NHC1

La primera part del treball consisteix en l'estudi de la interacció nanopartícula – lligand NHC1. A partir dels estudis previs, realitzats pel grup de recerca de química quàntica de la universitat, es té el coneixement que la nanopartícula icosaèdrica presenta una adsorció més favorable en posició “on-top” als àtoms de rodi. Tenint en compte aquesta dada, només hi ha dues posicions de coordinació, vèrtex i aresta, i en aquesta última el carbè pot adoptar dues possibles conformacions en funció de com interaccionen els substituents aromàtics amb la superfície de la nanopartícula. Així, s'han considerat tres possibles modes d'adsorció per la molècula de NHC1 a sobre de la nanopartícula. (Veure Figura 7)

- Adsorció del carbè en un vèrtex de la nanopartícula, a partir d'ara anomenada com a estructura 1.
- Adsorció del carbè en una aresta de la nanopartícula i els anells aromàtics estiguin ubicats a sobre de dos vèrtexs, citada com a estructura 2 a partir d'ara.
- Adsorció del carbè en una aresta de la nanopartícula i els anells aromàtics estiguin ubicats a sobre de dues cares {111}, a partir d'ara amb el nom d'estructura 3.

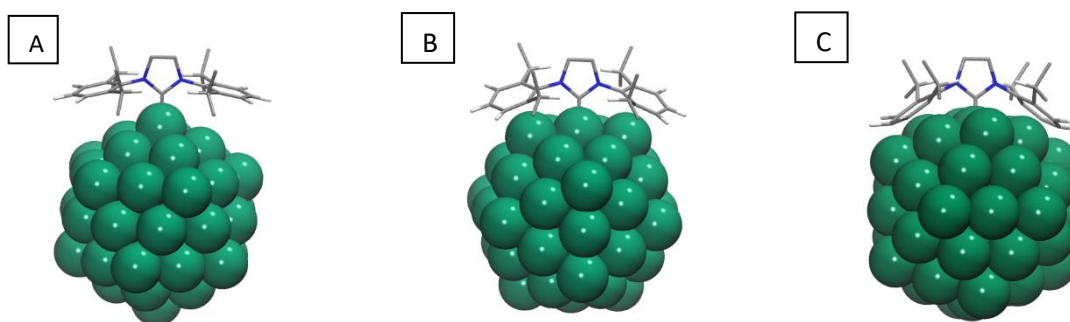


Figura 7. Representacions del sistema RhNP – NHC1. A) Estructura 1, B) Estructura 2, C) Estructura 3.

Per determinar quina de les tres estructures és la més estable, i per tant, la que serà més probable que es produeixi experimentalment, es comparen les diferents energies d'adsorció.

Per avaluar diferents variants metodològiques, inicialment es realitza per cada estructura un total de quatre càlculs diferents, sense polarització d'espín (NSP), amb polarització d'espín (SP), sense polarització d'espín tenint en compte la correcció de les forces de dispersió (NSP+VDW) i per últim amb polarització d'espín tenint en compte les forces de dispersió (SP+VDW). Els resultats dels quals queden il·lustrats en la Taula 3.

Taula 3. Valors de l'energia d'adsorció obtinguts per les diferents estructures.

<i>Nom sistema</i>	<i>Energia d'adsorció del sistema (eV)</i>			
	NSP	SP	NSP+VDW	SP+VDW
<i>Estructura 1</i>	-1.89	-1.83	-4.74	-4.46
<i>Estructura 2</i>	-2.60	-2.43	-4.87	-4.73
<i>Estructura 3</i>	-3.16	-2.70	-6.13	-5.85

Del valor de les energies representades a la Taula 3, es pot observar com l'estructura 3 és la més estable en qualsevol dels casos. Es pot dir doncs, que l'estructura 3, representa el mode d'interacció RhNP – NHC1 més favorable termodinàmicament.

A més, d'aquests resultats se'n poden derivar dues conclusions extra. Tenir en compte la polarització d'espí en el càlcul resulta en un sistema menys estabilitzat en qualsevol dels casos estudiats. I que els càlculs realitzats amb la correcció de les forces de dispersió (DFT-D3) donen resultats que a simple vista poden semblar una estabilització del sistema. Però realment és una sobreestimació d'aquestes possibles interaccions de dispersió, les quals en fase gas poden donar lloc a geometries excessivament distorsionades, les quals no es corresponen amb la realitat. Així doncs, a partir d'aquest moment els càlculs duts a terme són càlculs sense considerar la correcció per les forces de dispersió, ja que a més de no descriure el sistema correctament, suposen un cost computacional addicional als càlculs.

5.1.1 Descriptors per les energies d'adsorció: generalized coordination number (GCN):

El modelatge QSAR tracta de relacionar de manera quantitativa estructura i activitat, on l'estructura es defineix mitjançant descriptors matemàtics derivats de característiques estructurals o electròniques. Són models matemàtics que poden predir les propietats fisicoquímiques d'un sistema. En aquest cas, s'utilitza com a referència un model desenvolupat per la interacció entre nanopartícules de Rh i fosfines consistent en una regressió lineal emprant un descriptor anomenat "Generalized Coordination Number".²¹

Aquest model ha estat construït pel grup de recerca en química quàntica de la universitat i permet predir quina serà l'energia d'adsorció del lligand fosfina en funció dels nombres de coordinació dels àtoms de rodi veïns al rodi que interacciona amb el lligand. De manera general es pot expressar com:

$$E_{ads} = 0.60 + 0.25(nC \cdot GCN_{NHC}) - 0.01(nC \cdot GCN_{Ar1}) + 0.03(nC \cdot GCN_{Ar2})$$

On nC és el nombre de carbonis dels substituents del lligand que interaccionen amb la nanopartícula i els GCN indiquen el valor del "Generalized Coordination Number" per l'àtom de rodi que interacciona amb el carbè (NHC), amb l'anell aromàtic 1 (Ar1) i l'anell aromàtic 2 (Ar2). Per calcular el valor de GCN(i) s'utilitza la següent fórmula:

$$GCN(i) = \frac{\sum_1^j CN(j)}{CN_{max}}$$

On "i" és l'àtom de rodi del qual volem calcular el GCN i "j" és cadascun dels àtoms de rodi veïns a l'àtom "i". Per determinar quins són els àtoms veïns s'agafa com a referència el valor de la distància d'enllaç Rh-Rh a la nanopartícula que és aproximadament 2.70 Å. Així doncs, tots els àtoms que estiguin a una distància igual o menor que 3 Å seran considerats àtoms veïns per calcular els seus nombres de coordinació. El valor de CNmax correspon al nombre de coordinació màxim per un àtom adsorbit al "bulk", el qual és 12.

Cal remarcar però, que aquest model ha estat desenvolupat per fosfines i per tant no és directament aplicable als carbens de manera quantitativa. El model no té per què donar uns valors absoluts de l'energia d'adsorció dels carbens semblant a les calculades. Però, donada la relativa semblança amb comportament coordinatiu de les fosfines, volem comprovar si els carbens responen al mateix model, i per tant el model és capaç de reproduir l'ordre energètic entre les diferents estructures.

Els valors de les energies d'adsorció predites pel model es mostren en la Taula 4. Aquest model dóna les energies d'adsorció en valor absolut.

Taula 4. Resultats de l'anàlisi amb el descriptor "Generalized Coordination Number".

Paràmetres	Estructura 1	Estructura 2	Estructura 3
<i>nC NHC</i>	1	1	1
<i>GCN NHC</i>	4.33	5.67	5.67
<i>nC Ar 1</i>	0	2	5
<i>GCN Ar1</i>	-	4.33	8.00
<i>nC Ar2</i>	0	2	5
<i>GCN Ar2</i>	-	4.33	8.00
<i>Eads predita (eV)</i>	-1.68	-2.19	-2.82
<i>Eads calculada (eV)</i>	-1.89	-2.60	-3.16

Tal com esperàvem, els valors absoluts de l'energia d'adsorció predits pel model no es corresponen amb els valors calculats. Però realitzant aquesta anàlisi, s'ha pogut corroborar que la interacció RhNP – carbè està afavorida a mesura que s'augmenta el nombre de carbonis dels anells aromàtics interaccionant amb la superfície de la nanopartícula. A més de mantenir-se la tendència de les energies d'adsorció predites respecte les calculades.

Un cop s'ha determinat quina és la posició més favorable per produir-se la interacció nanopartícula – lligand, es vol estudiar la naturalesa d'aquesta interacció des d'un punt de vista electrònic i energètic. Per fer-ho es realitza una anàlisi de la densitat electrònica del sistema "Charge Density Difference Analysis" i una anàlisi de fragments de l'estructura més estable respectivament.

5.1.2 Charge Density Difference Analysis:

Per avaluar les interaccions electròniques entre el parell RhNP – NHC1 es realitza una anàlisi de la densitat electrònica del sistema. Amb aquest estudi es vol comprovar quin tipus d'interacció presenten el carbè i els anells aromàtics amb la nanopartícula. La hipòtesi inicial és que el carbè pot interaccionar amb la nanopartícula mitjançant una σ -donació i que pot estabilitzar encara més aquesta interacció amb una possible retrodonació de tipus π de la nanopartícula cap a l'orbital "p" del carbè que no té electrons, tal com es mostra en la Figura 8. A més, en el cas concret del NHC1, aquest presenta dos anells aromàtics simètrics els quals poden arribar a interaccionar amb la nanopartícula a partir d'interaccions σ gràcies al seu sistema d'electrons π , les quals estabilitzen el sistema, tal com es veurà en l'apartat 5.1.3.

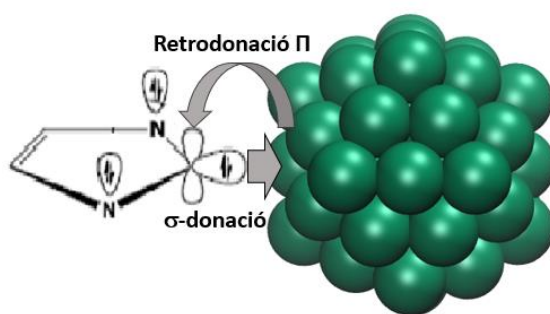


Figura 8. Esquema de la possible interacció RhNP-NHC.

➤ Charge Density Difference Analysis de l'estructura 3:

En les següents imatges es poden apreciar les interaccions electròniques del lligand NHC1 amb la nanopartícula de rodi amb l'estructura 3. Es poden observar les interaccions de σ -donació del carbè i les interaccions σ dels sistemes π dels anells aromàtics. La Figura 9 de l'anàlisi sembla indicar de manera qualitativa que existeix una lleu interacció de retrodonació π per part de la nanopartícula cap al carboni carbènic, ja que es pot observar la densitat de càrrega existent en l'orbital "p" del carbè perpendicular a la nanopartícula, el qual no té electrons quan el lligand està aïllat.

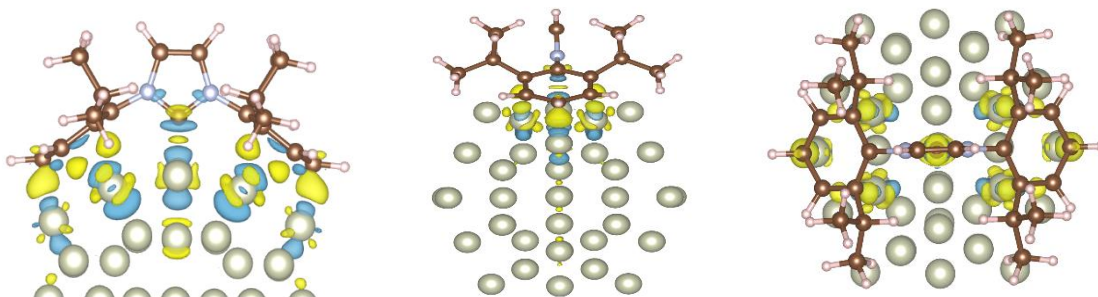


Figura 9. Representació de les interaccions electròniques RhNP – NHC1 en l'estructura 3 des de tres punts de vista diferents.

Els resultats obtinguts confirmen que la interacció dels carbens es produeix tant amb el carboni carbènic com amb els substituents aromàtics.

➤ *Charge Density Difference Analysis de l'estructura 1:*

Es realitza aquesta anàlisi paral·lelament per determinar si en l'estructura 1 realment no existeix cap interacció RhNP – anells aromàtics. En aquest cas, es tornen a observar la interacció de σ -donació del carbè a la nanopartícula i la possible π -retrodonació d'aquesta cap a l'orbital "p" del carbè, però no s'observa interacció amb els anells aromàtics.

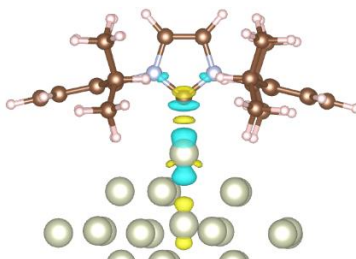


Figura 10. Representació de les interaccions electròniques RhNP – NHC1 en l'estructura 1 des d'un punt de vista frontal.

Un cop realitzades aquestes anàlisi, es pot deduir que la interacció dels anells aromàtics amb la nanopartícula són interaccions estabilitzants del sistema, i això concorda amb el fet que l'estabilitat de les diferents estructures estudiades depèn de la intensitat d'aquestes interaccions RhNP – anell aromàtic. En l'apartat 5.1 es comentava que l'energia d'adsorció de les diferents estructures era: $1 < 2 < 3$ i aquest fet coincideix amb la facilitat que presenten les diferents estructures per fer interaccionar els seus anells aromàtics amb la nanopartícula.

5.1.3 Anàlisi de fragments:

Per tal de confirmar que les interaccions RhNP – anell aromàtic són interaccions estabilitzants i avaluar la força de la seva interacció en comparació amb la que existeix a través del carboni carbènic, es fa una anàlisi de fragments per l'estructura 3 del sistema. Amb aquest tipus de càlculs es pot descompondre l'energia total d'adsorció calculada a l'apartat 5.1 en la suma de diverses contribucions energètiques del sistema. Aquest procediment permet descompondre l'energia d'adsorció en una energia de distorsió (E_{dis}) i una energia d'interacció (E_{int}). L' E_{dis} és l'energia necessària per distorsionar la geometria dels lligands i de la nanopartícula des de la seva geometria d'equilibri sense interacció a la geometria que adopten en la interacció (aquesta energia és positiva). L' E_{int} és l'energia que resulta de fer interaccionar els fragments ja distorsionats a la geometria de l'estat d'adsorció (normalment aquesta energia és negativa). A més, definim dos models estructurals per separar les contribucions de l'anell carbènic i dels anells aromàtics. Aquests models es construeixen reemplaçant els substituents aromàtics de l'anell carbènic per hidrògens (model 1: imidazol-2-ilidè), i reemplaçant l'anell carbènic per un hidrogen en l'anell aromàtic (model 2: 2,6-diisopropilbenzè). Tenint en compte aquestes consideracions es realitzen els càlculs per tal d'avaluar cadascuna d'aquestes interaccions. (Veure Taula 5)

Taula 5. Resultats de l'anàlisi de fragments per l'estructura 3.

<i>Molècula interaccionant</i>	<i>E_{int} (eV)</i>	<i>E_{dis} (eV)</i>	<i>E_{ads} (eV)</i>
<i>Imidazol-2-ilidè</i>	-2.20	0.22	-1.98
<i>2,6-diisopropilbenzè (1)</i>	-2.57	1.21	-1.36
<i>2,6-diisopropilbenzè(2)</i>	-2.57	1.21	-1.36
<i>RhNP</i>	-	0.78	-

La interacció dels anells aromàtics és més gran que la interacció del carboni carbènic, però també presenten una distorsió més gran. Globalment, el fragment que més contribueix en l'energia d'adsorció total del sistema és l'anell carbènic. Cal destacar també que per adsorbir el lligand NHC1, la nanopartícula es distorsiona respecte a la seva geometria òptima 0.78 eV.

5.2 Comparació de l'adsorció d'un lligand NHC1 i un lligand fosfina

Un dels objectius del treball és comparar les possibles diferències en la interacció i adsorció d'un lligand NHC1 a la nanopartícula de rodi respecte a un lligand fosfina. Per fer-ho es comparen els resultats obtinguts en l'anàlisi de fragments pel lligand NHC1 amb els valors que el grup de recerca de la universitat va obtenir pel sistema amb trifenilfosfines, i és aquí quan se'n poden extreure conclusions interessants. Això permet comparar el tipus i força de la interacció per dues famílies de lligands. Recordem que en el lligand NHC1 presentava una energia d'adsorció total de -3.16 eV, mentre que el valor d'adsorció total per la trifenilfosfina és de -3.28 eV. Per saber quin és el factor que dóna lloc a aquesta diferència es comparen en la Taula 6 les anàlisi de fragments pels dos sistemes.

Taula 6. Comparació dels valors de l'anàlisi de fragments anterior i els valors de l'anàlisi pel sistema RhNP - Trifenilfosfina.

<i>Anàlisi</i>	<i>Molècula interaccionant</i>	<i>Eint (eV)</i>	<i>Edis (eV)</i>	<i>Eads (eV)</i>
<i>RhNP – NHC1</i>	<i>Imidazol-2-ilidè</i>	-2.20	0.22	-1.98
	<i>2,6-diisopropilbenzè (1)</i>	-2.57	1.21	-1.36
	<i>2,6-diisopropilbenzè (2)</i>	-2.57	1.21	-1.36
	<i>RhNP</i>	-	0.78	-
<i>*RhNP – PPh₃</i>	<i>Fosfina</i>	-1.30	0.66	-0.64
	<i>Benzè (1)</i>	-2.59	0.98	-1.61
	<i>Benzè (2)</i>	-0.36	0.14	-0.22
	<i>RhNP</i>	-	0.23	-

**Els valors d'aquest apartat de la taula són extrets del grup de recerca en química quàntica de la universitat.*

L'energia d'interacció RhNP – Imidazol-2-ilidè és de -2.20 eV mentre que la interacció RhNP – fosfina és de -1.30 eV. Aquest resultat indica que la interacció del carbè amb la NP és més favorable que no pas la interacció del fòsfor de la trifenilfosfina. D'altra banda la interacció dels anells aromàtics (benzè (1) i 2,6-diisopropilbenzè) són bastant semblants en els dos casos, però la distorsió que pateixen és molt diferent. En el cas del benzè de l'anàlisi RhNP – PPh₃ l'energia d'adsorció és de -1.61 eV, mentre que l'adsorció del 2,6-diisopropilbenzè de l'anàlisi RhNP – NHC1 és de tan sols -1.36 eV.

Una consideració que es va fer en aquest treball va ser pensar, com pot ser que el carbè presenti una interacció amb la nanopartícula més forta, però l'energia d'adsorció total pel lligand NHC1 (-3.16 eV) sigui menor que en el cas de la trifenilfosfina (-3.28 eV)? Per donar resposta a aquesta pregunta, es va suposar que era problema dels substituents isopropil dels anells aromàtics del carbè. Per tal de comprovar-ho es va realitzar una nova anàlisi de fragments, però aquest cop agafant com a lligand una molècula d'1,3-difenilimidazol-2-ilidè (sense els grups isopropil).

Taula 7. Resultats de l'anàlisi de fragments per l'estructura 3 sense els substituents isopropil als anells aromàtics.

<i>Molècula interaccionant</i>	<i>Eint (eV)</i>	<i>Edis (eV)</i>	<i>Eads (eV)</i>
<i>Imidazol-2-ilidè</i>	-2.27	0.26	-2.01
<i>Benzè (1)</i>	-2.42	0.79	-1.60
<i>Benzè (2)</i>	-2.42	0.79	-1.60
<i>RhNP</i>	-	0.57	-

En aquest cas, l'energia d'adsorció total del nou lligand és de -3.69 eV, més favorable que la de la trifenilfosfina. Confirmant així la hipòtesi feta en l'apartat 2.1.2 d'aquest treball, la qual deia que l'adsorció d'un carbè podia arribar a ser més favorable que la d'una fosfina. Amb aquest darrer anàlisi de fragments es fa una comparació més justa de les interaccions dels anells aromàtics entre la trifenilfosfina i un lligand 1,3-difenilimidazol-2-ilidè. Comparant els resultats s'arriba a la conclusió que el lligand de tipus carbè té una energia d'adsorció per la nanopartícula de rodi més favorable que la trifenilfosfina. A més, en el cas del carbè sense substituents isopropil als anells aromàtics presenta una energia d'adsorció dels anells aromàtics de -1.60 eV, un valor que és gairebé idèntic que l'energia d'adsorció que presenta l'anell aromàtic de la trifenilfosfina (-1.61 eV). Confirmant així, que la substitució existent als anells aromàtics és important a l'hora de facilitar la interacció d'aquest amb la superfície de la nanopartícula.

Un altre cop, es demostra que l'energia d'adsorció total per un lligand NHC1 depèn de la facilitat que presenti aquest per fer interaccionar els seus anells aromàtics a la superfície de la nanopartícula, tal com es comentava al final de l'apartat 5.1.2.

Així doncs amb la combinació de càlculs i anàlisi realitzats s'ha pogut arribar a la conclusió que la posició més favorable per adsorbir una molècula de NHC1 en una nanopartícula de rodi és en una aresta i que aquesta interacció encara és més favorable quan els anells aromàtics queden ubicats a sobre de les cares {111} de la nanopartícula, degut a que en aquesta conformació interaccionen més fortament amb la nanopartícula. A més s'ha caracteritzat de manera qualitativa el tipus d'interacció que és dona entre RhNP – NHC1, conclouent que el carbè presenta una interacció de σ -donació i una possible π -retrodonació amb la nanopartícula, tal com indicaven altres estudis.¹³ Els anells aromàtics del lligand també poden fer interaccionar el seu sistema π per donar lloc a una interacció de tipus σ amb la superfície de la nanopartícula. D'altra banda s'ha confirmat que el tipus de substituents presents als anells aromàtics modifiquen de manera significativa l'energia d'adsorció del lligand a la nanopartícula, tal com es mostra a la Figura 11.

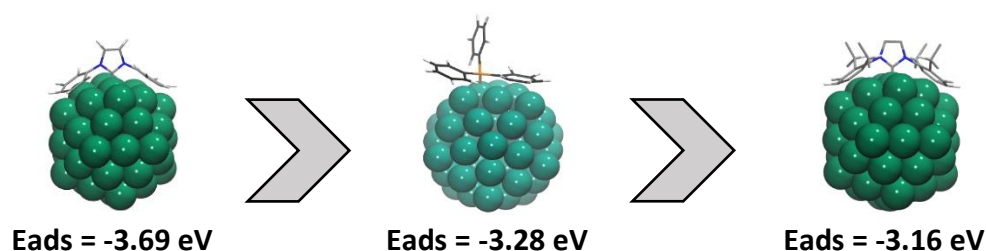
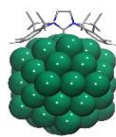
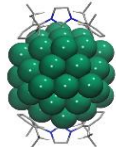
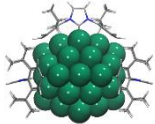
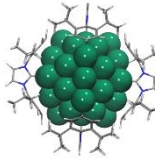
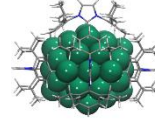
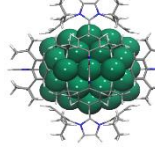


Figura 11. Esquema de les energies d'adsorció obtingudes per: 1,3-difenilimidazol-2-ilidè, trifenilfosfina i 1,3-bis-(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-ilidè, respectivament.

5.3 Efectes del recobriment en l'estabilització de la nanopartícula

Un cop caracteritzada la interacció que presenta el lligand NHC1 amb una nanopartícula de rodi icosaèdrica de 55 àtoms, i comparada amb el cas de la trifenilfosfina, es vol estudiar l'efecte del recobriment de la nanopartícula en l'estabilització d'aquesta. Per fer-ho es realitzaran diversos estudis, com el càlcul d'energies d'adsorció pels diferents recobriments possibles, càlculs de la magnetització de la nanopartícula i estudi de la densitat d'estats (DOS) corresponent als orbitals "d" dels rodís, així com l'ús del descriptor de la "d band center" per obtenir numèricament el valor energètic promig d'aquesta banda. Per realitzar aquests estudis, es defineix l'estructura 3 per realitzar les diferents adsorcions dels lligands carbènics. A la Taula 8 queden reflectits tots els recobriments estudiats així com una imatge del sistema.

Taula 8. Especificació dels diferents sistemes que s'estudien en aquest apartat.

<i>NHC1 adsorbits a la NP</i>	<i>Recobriment (θ)</i>	<i>Imatge del sistema</i>
1	0.17	
2	0.34	
3	0.50	
4	0.67	
5	0.84	
6	1	

5.3.1 Influència del recobriment en l'energia del sistema:

Un dels principals interessos en aquest treball és esbrinar mitjançant càlculs teòrics quin és el recobriment de lligands òptim per estabilitzar la nanopartícula de rodi. Es sap que les nanopartícules per elles mateixes no són estables i acostumen a sinteritzar, tal com s'indicava en l'apartat 2.3 d'aquest treball. Ara que es sap que l'adsorció d'un lligand NHC1 és favorable energèticament, la pregunta que sorgeix és, quin és el recobriment de lligands NHC1 que estabilitza la nanopartícula? Per respondre aquesta pregunta es comparen les diferents energies d'adsorció pels diferents recobriments possibles (Veure Taula 9).

Taula 9. Energies d'adsorció en funció del recobriment de la nanopartícula.

<i>Recobriment (θ)</i>	<i>Eads total pel sistema (eV)</i>	<i>Eads promig per lligand NHC1 (eV)</i>
0.17	-3.16	-3.16
0.34	-5.57	-2.79
0.50	-6.96	-2.32
0.67	-7.82	-1.95
0.84	-8.19	-1.64
1	-7.16	-1.19

Per veure la tendència que segueixen aquestes energies de manera gràfica es fa una representació de l'energia d'adsorció en funció del recobriment de la nanopartícula.

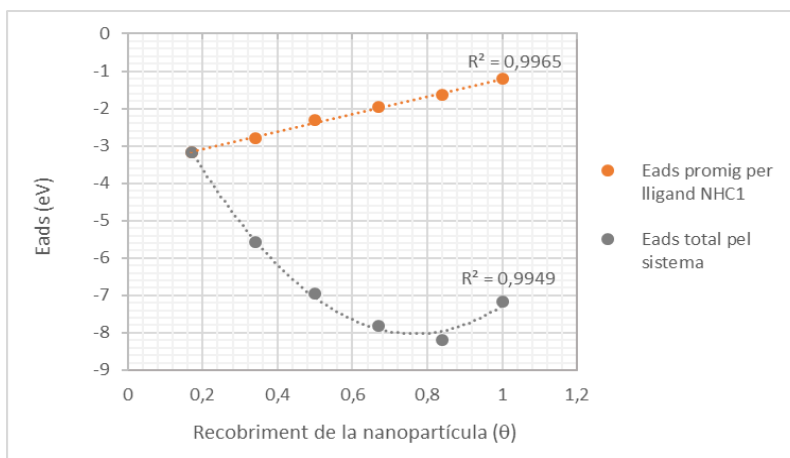


Figura 12. Representació de l'energia d'adsorció en funció del recobriment de la nanopartícula.

Els resultats obtinguts indiquen que augmentar el recobriment de la nanopartícula amb més lligands NHC1 és favorable energèticament, i dona com a resultat un sistema més estabilitzat fins a arribar a un recobriment llindar (aproximadament entre 0.6 i 0.8) a partir del qual augmentar el recobriment d'aquesta no resulta energèticament favorable.

D'altra banda, si s'analitza l'energia d'adsorció promig per un lligand NHC1 en cada sistema, s'observa com augmentar el recobriment, dona com a resultat que l'adsorció dels lligands és cada cop més feble. Un resultat que concorda amb les observacions en altres estudis, on s'afirma que l'adsorció consecutiva de diverses molècules a sobre d'una superfície és més feble a mesura que el recobriment d'aquesta augmenta, ja que les repulsions entre lligands són majors i l'estabilització de la superfície metàl·lica menor.²²

S'observen dos detalls importants d'aquests resultats, el primer és que augmentar el recobriment de $\theta = 0.84$ a $\theta = 1$ és un procés endotèrmic, per tant, tenir la nanopartícula amb un recobriment de lligands NHC1 igual a 1 no és estable. El segon detall és més subtil, i és que augmentar el recobriment de $\theta = 0.67$ a $\theta = 0.84$ implica que el NHC1 corresponent té una energia d'adsorció de -0.37 eV. Els estudis previs fets pel grup de recerca de química quàntica de la universitat indiquen que la interacció del solvent THF amb la nanopartícula és també d'uns -0.30 eV aproximadament. Per tant, l'adsorció d'aquest cinquè lligand NHC1 competiria amb l'adsorció del solvent, fet que fa pensar que el recobriment òptim pel sistema en estudi és de $\theta = 0.67$ (4 lligands NHC1).

5.3.2 Anàlisi de fragments:

Es realitza una anàlisi de fragments per cada un dels diferents recobriments possibles de la nanopartícula per comprovar si hi ha alguna tendència que justifiqui els resultats obtinguts en l'apartat anterior. Amb aquesta anàlisi no es volen estudiar per separat les interaccions dels anells aromàtics i els anells carbònics com s'havia realitzat en l'anàlisi de fragments anterior. Simplement es volen observar les tendències globals de distorsió per la nanopartícula i pel conjunt de lligands NHC1 en cadascun dels sistemes. Els resultats de l'anàlisi es mostren a la Taula 10 i a la Figura 13.

Taula 10. Resultats de l'anàlisi de fragments pels diferents recobriments de la nanopartícula.

<i>Recobriment (θ)</i>	<i>Distorsió de la NP (eV)</i>	<i>Distorsió promig dels NHC1 (eV)</i>	<i>Energia d'interacció promig dels NHC1 (eV)</i>	<i>Eads promig dels NHC1 (eV)</i>
0.17	0.78	2.88	-6.83	-3.17
0.34	1.47	2.90	-6.42	-2.79
0.50	2.38	2.96	-6.08	-2.32
0.67	3.10	3.28	-6.01	-1.95
0.84	2.90	3.41	-5.63	-1.64
1	3.71	3.61	-5.42	-1.19

Amb aquesta anàlisi es comprova que la distorsió de la nanopartícula i la distorsió promig dels lligands NHC1 tendeixen a incrementar-se quan el recobriment d'aquesta augmenta. A més, com era d'esperar l'energia d'interacció promig dels NHC1 també disminueix en augmentar el recobriment. Aquestes tendències van totalment acorda amb les energies d'adsorció que obtenim en funció del recobriment tant en promig com les totals, indicant que hi ha un valor llindar del recobriment a partir del qual, l'adsorció de més lligands no serà favorable pel sistema.

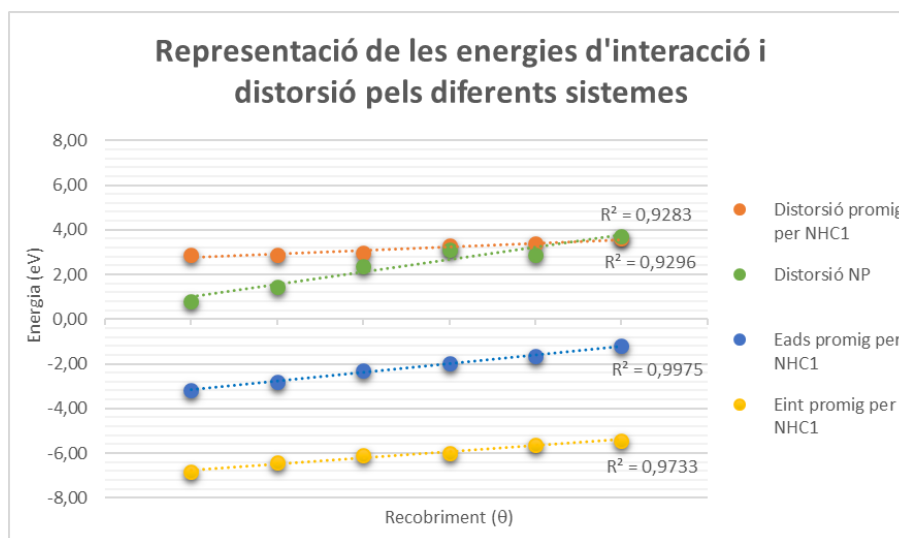


Figura 13. Representació dels valors obtinguts de l'anàlisi de fragments i les seves tendències.

Fins ara s'ha estat comentat com varia l'estabilitat del sistema en funció del recobriment de la nanopartícula i s'ha arribat a la conclusió que el sistema troba la seva estabilitat màxima quan el recobriment es troba al rang $\theta = 0.67 \sim 0.84$. Determinar si el sistema és més estable amb 4 lligands NHC1 o amb 5 lligands NHC1 és difícil, serien necessàries simulacions dinàmiques llargues incloent el solvent i altres efectes macroscòpics. L'energia d'adsorció del cinquè lligand és de tan sols de -0.37 eV, i no és una energia d'adsorció prou favorable en comparació al solvent, i per tant haurà de competir amb el THF a l'hora de coordinar-se a la nanopartícula.

Per tant, el següent objectiu es determinar que li succeeix electrònicament a la nanopartícula a l'afegir-li aquests lligands. Ja s'ha comprovat que la seva geometria es distorsiona a mesura que afegim lligands, ara l'atenció es centra en estudiar com varien les propietats electròniques d'aquesta. I per fer-ho es poden realitzar càlculs per observar com varia la seva magnetització i l'energia dels seus orbitals "d". El motiu de triar aquestes dues magnituds s'explicarà en els apartats 5.2.3 i 5.2.4 respectivament. Amb aquests dos paràmetres es podria veure si l'estabilització del sistema RhNP – n NHC1 concorda amb l'estabilització electrònica de la nanopartícula de rodi.

5.3.3 *Magnetització de la nanopartícula:*

La magnetització d'una nanopartícula metàl·lica es pot entendre com la diferència entre la densitat electrònica amb polarització alfa i la densitat electrònica amb polarització beta, dit d'una altra manera indica el nombre d'electrons desaparellats en el sistema format pels 55 àtoms de rodi. Es sap que com menor sigui l'índex de coordinació d'un àtom de rodi, major serà la seva magnetització. Quan s'adsorbeixen lligands NHC1 a la nanopartícula, s'augmenta l'índex de coordinació dels àtoms de rodi de la superfície. La idea que la magnetització de la nanopartícula pot ser un bon paràmetre per determinar l'estabilitat d'aquesta, és que a mesura que s'adsorbeixen més lligands NHC1 al sistema, s'hauria d'apreciar una disminució de la magnetització degut a l'estabilització que pateixen els rodís de la superfície. Generalment, aquest tipus de sistema amb capes tancades (magnetització baixa) són menys reactius, per tant més estables.

En realitzar l'anàlisi de la magnetització en funció del recobriment de la nanopartícula s'obtenen els resultats mostrats a la Taula 11.

Taula 11. Valors de la magnetització de la nanopartícula en funció del seu recobriment.

<i>Recobriment (θ)</i>	<i>Magnetització (u.a.)</i>
0	45.72
0.17	22.91
0.34	11.80
0.50	11.40
0.67	14.49
0.84	2.99
1	5.60

Tal com es preveia s'observa una tendència a disminuir la magnetització de la nanopartícula a mesura que s'afegeixen més NHC1 que augmentin el recobriment. El valor més baix es troba per un recobriment de $\theta = 0.84$, però la tendència no és totalment lineal i és difícil fer una interpretació concloent.

5.3.4 Densitat d'estats i descriptor de la "d band center":

La següent magnitud que es vol estudiar és el centre en l'energia de la banda d'orbitals "d" de la nanopartícula de rodi en funció del recobriment. Aquest valor és important perquè indica la reactivitat dels àtoms de rodi. Com més baixa sigui l'energia promig d'aquesta banda, més estabilitzada es trobarà i farà que el conjunt de la nanopartícula sigui menys reactiva. Per tant, es vol observar com varia aquesta propietat a mesura que es van adsorbint més lligands a la superfície de la nanopartícula.

Per estudiar-ho es fa una anàlisi de la densitat d'estats de la banda "d" dels àtoms de rodi de la superfície de la nanopartícula. Es repeteix per cada sistema amb diferent recobriment. S'hauria d'observar una tendència de la banda a desplaçar-se cap a l'esquerra del gràfic d'energies, indicant qualitativament que la banda d'orbitals "d" tendeix a anar cap a energies més baixes, per tant més estables.

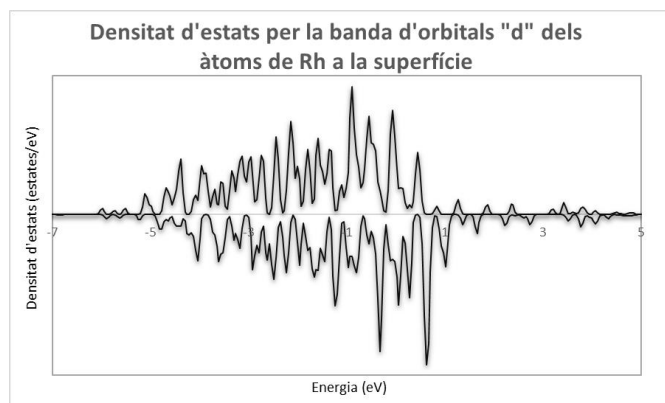


Figura 14. Representació de la densitat d'estats per la banda d'orbitals "d" dels àtoms de Rh de la superfície de la nanopartícula amb un recobriment $\theta = 0$.

Aquesta tendència no és apreciable visualment, a causa del fet que les diferències entre les diferents densitats d'estats dels diferents recobriments són mínimes.^{‡‡} Per tant es considera l'opció d'utilitzar el descriptor de la "d band center" el qual dóna el valor energètic promig d'aquesta banda i es passa d'un resultat qualitatiu, a un resultat quantitatiu, més fàcilment interpretable. Els resultats d'utilitzar aquest descriptor es mostra a la Taula 12.

Taula 12. Valors energètics promig de la banda d'orbitals "d" dels àtoms de Rh a la superfície obtinguts amb el descriptor "d band center".

<i>Recobriment (θ)</i>	<i>Energia promig de la banda d'orbitals "d" (eV)</i>
0	-1.41
0.17	-1.41
0.34	-1.47
0.50	-1.49
0.67	-1.50
0.84	-1.47
1	-1.45

‡‡: És per aquest motiu, que no es mostren les bandes per la resta de recobriments, ja que seria repetir la mateixa imatge sense aportar informació rellevant.

Aquesta última anàlisi ens indica que en augmentar el recobriment de la nanopartícula amb lligands NHC1 la tendència general és a estabilitzar la banda d'orbitals "d" de la nanopartícula, fent-la menys reactiva i per tant, més estable. Concretament, la màxima estabilitat electrònica de la banda s'aconsegueix amb un recobriment de $\theta = 0.67$, el qual correspon al sistema amb 4 lligands NHC1 adsorbits a la superfície. En continuar augmentant el recobriment, la banda es desestabilitza, indicant que l'estabilització màxima d'aquesta banda s'aconsegueix quan el recobriment és de $\theta = 0.67$.

Aquests resultats coincideixen amb la conclusió obtinguda prèviament que indicava que el sistema RhNP – n NHC1 s'estabilitzava energèticament en el llinar del $\theta = 0.67 \sim 0.84$. Així doncs, l'estabilització electrònica de la nanopartícula i l'estabilització energètica del sistema coincideixen en el fet que el recobriment que estabilitza més eficaçment la nanopartícula es troba al rang de $\theta = 0.67 \sim 0.84$.

6. Conclusions

Aquest estudi ha permès caracteritzar la interacció entre nanopartícules de rodi i lligands tipus carbè, mostrant el possible mode d'adsorció del lligand a la superfície metàl·lica. Els resultats mostren que no només la interacció del carboni carbènic sinó també la interacció dels substituents aromàtics és clau per determinar quin tipus d'estructura adoptarà el lligand a la superfície. Així doncs s'arriba a la conclusió que l'adsorció d'un lligand NHC1 es produeix preferentment a les arestes d'una nanopartícula de 55 àtoms de rodi amb geometria icosaèdrica. A més, els anells aromàtics es disposen a sobre de les cares {111} de la nanopartícula, ja que la interacció d'aquests amb la superfície es maximitza.

Per una altra banda, es confirma que el grau de substitució dels anells aromàtics és important per definir la intensitat amb la qual aquests interaccionen amb la superfície metàl·lica. Com major sigui aquesta interacció més favorable serà l'adsorció del lligand a sobre la superfície de la nanopartícula.

Es defineixen el tipus d'interaccions pel sistema amb el lligand de tipus carbè NHC1, el qual presenta interacció de tipus σ -donació amb la superfície i una possible retrodonació π per part del metall. Es realitza una comparació amb lligands de tipus fosfina i es conclou que la interacció del carboni carbènic és més intensa que la interacció que presenta el fòsfor de la trifenilfosfina.

Finalment es realitzen càlculs per avaluar l'efecte del recobriment de la nanopartícula en l'estabilització energètica del sistema i l'estabilització electrònica d'aquesta. En els dos casos s'observa com un recobriment de la nanopartícula amb lligands NHC1 en l'interval de $\theta = 0.67 \sim 0.84$ estabilitza tant l'energia del sistema en estudi com la banda d'orbitals "d" de la nanopartícula, definint un rang de recobriments òptims per la nanopartícula.

Com a treball de futur caldria realitzar més càlculs del sistema per acabar de concloure quin seria el comportament d'aquest sistema en una dissolució de THF i comprovar així quin és el recobriment que s'hauria d'observar experimentalment per aquest sistema.

Conclusions in English:

This study has allowed to characterize the interaction between rhodium nanoparticles and carbene-type ligands, showing the possible mode of adsorption of the ligand to the metal surface. The results show that not only the interaction of carbene carbon but also the interaction of aromatic substituents is key in determining what type of conformation the ligand will adopt on the surface. Thus, it is concluded that the adsorption of an NHC1 ligand occurs preferentially at the edges of a nanoparticle of 55 rhodium atoms with icosahedral geometry. In addition, the aromatic rings are arranged on the {111} faces of the nanoparticle as their interaction with the surface is maximized.

On the other hand, it is confirmed that the degree of substitution of aromatic rings is important to define the intensity with which they interact with the metal surface. The greater this interaction, the more favourable the adsorption of the ligand on the surface of the nanoparticle.

The type of interactions by the system with the NHC1 carbene-type ligand are defined, which presents a σ -donation interaction with the surface and a possible π -backbonding interaction with the metal. A comparison is made with phosphine ligands and it is concluded that the interaction of the carbene carbon is more intense than the interaction exhibited by the phosphorus of triphenylphosphine.

Finally, calculations are made to evaluate the effect of the nanoparticle coverage on the energy stabilization of the system and its electronic stabilization. In both cases it is observed that a coverage in the range of $\theta = 0.67 \sim 0.84$ stabilizes both the energy of the system under study, as well as the band of "d" orbitals of the nanoparticle, defining a range of optimal coverages.

As future work, more calculations of the system would have to be made to finish concluding what would be the behaviour of this system in a THF solution and thus check what is the coverage that should be observed experimentally for this system.

7. Referències bibliogràfiques

- (1) Feynman, R.P. *"There's Plenty of Room at the Bottom"*; Engineering and Science: New York, Reinhold 1961.
- (2) Zsigmondy, R. *"Colloids and the Ultramicroscope; a manual of colloid chemistry and ultramicroscopy"*; J.Wiley and Sons. London, 1914.
- (3) Mohanraj, V. J.; Chen, Y. Nanoparticles - A review. *Trop. J. Pharm. Res.* **2007**, 5 (1), 561-573. <https://doi.org/10.4314/tjpr.v5i1.14634>.
- (4) Jeevanandam, J.; Barhoum, A.; Chan, Y. S.; Dufresne, A.; Danquah, M. K. Review on nanoparticles and nanostructured materials: History, sources, toxicity and regulations. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2018**, 9 (1), 1050-1074. <https://doi.org/10.3762/bjnano.9.98>.
- (5) Astruc, D. *Nanoparticles and Catalysis*; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA: Weinheim; Alemanya, 2008.
- (6) Mozaffari, S.; Li, W.; Dixit, M.; Seifert, S.; Lee, B.; Kovarik, L.; Mpourmpakis, G.; Karim, A. M. The role of nanoparticle size and ligand coverage in size focusing of colloidal metal nanoparticles. *Nanoscale Adv.* **2019**, 1 (10), 4052-4066. <https://doi.org/10.1039/c9na00348g>.
- (7) Tamura, M.; Fujihara, H. Chiral Bisphosphine BINAP-Stabilized Gold and Palladium Nanoparticles with Small Size and Their Palladium Nanoparticle-Catalyzed Asymmetric Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125 (51), 15742-15743. <https://doi.org/10.1021/ja0369055>.
- (8) Martinez-Espinar, F.; Blondeau, P.; Nolis, P.; Chaudret, B.; Claver, C.; Castellón, S.; Godard, C. NHC-stabilised Rh nanoparticles: Surface study and application in the catalytic hydrogenation of aromatic substrates. *J. Catal.* **2017**, 354, 113-127. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.08.010>.

- (9) Martínez-Prieto, L. M.; Chaudret, B. Organometallic Ruthenium Nanoparticles: Synthesis, Surface Chemistry, and Insights into Ligand Coordination. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51* (2), 376-384. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00378>.
- (10) Lara, P.; Rivada-Wheelaghan, O.; Conejero, S.; Poteau, R.; Philippot, K.; Chaudret, B. Ruthenium Nanoparticles Stabilized by N-Heterocyclic Carbenes: Ligand Location and Influence on Reactivity. *Angew. Chemie* **2011**, *123* (50), 12286-12290. <https://doi.org/10.1002/ange.201106348>.
- (11) Sánchez, D. S. Sales de Imidazolio Funcionalizadas: Síntesis y Formación de Complejos Metàlicos, Universidad de Oviedo, 2014.
- (12) Castro, W. F. Uso de complejos metal carbenos N-heterocíclicos (NHC) en síntesis asimétrica, Universidad de Colombia, 2014. <https://doi.org/10.16526/j.cnki.11-4762/tp.2014.11.051>.
- (13) Antonova, N. S.; Carbó, J. J.; Poblet, J. M. Quantifying the donor-acceptor properties of phosphine and N-heterocyclic carbene ligands in grubbs' catalysts using a modified EDA procedure based on orbital deletion. *Organometallics* **2009**, *28* (15), 4283-4287. <https://doi.org/10.1021/om900180m>.
- (14) Planellas Oates, M.; Pleixats i Rovira, R.; Shafir, A. Nanopartícules metàl·liques de Pd(0), Au(0) i Rh(0) estabilitzades per sals de bis- i tris-imidazoli. **2013**.
- (15) Calò, V.; Nacci, A.; Monopoli, A.; Montingelli, F. Pd nanoparticles as efficient catalysts for Suzuki and Stille coupling reactions of aryl halides in ionic liquids. *J. Org. Chem.* **2005**, *70* (15), 6040-6044. <https://doi.org/10.1021/jo050801q>.
- (16) K. Honkala, A. Hellman, I. N. Remediakis, A. Logadottir, A. Carlsson, S. Dahl, C. H. Christensen, J. K. N. Ammonia Synthesis from First Principles Calculations. *Science* (80-.). **2005**, *4963* (January), 2003-2006.
- (17) Zinola, C. F. Density functional theory. *Electrocatal. Comput. Exp. Ind. Asp.* **2010**, 117-138. <https://doi.org/10.1201/9781420045451>.

- (18) Masip, A. Comportament d'un polioxometal·lat funcionalitzat en solució: estudi teòric de dinàmica molecular i DFT sobre l'efecte dels contracacions orgànics en les propietats redox, Universitat Rovira i Virgili, 2019.
- (19) Hammer, B.; Hansen, L. B.; Nørskov, J. K. Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **1999**, *59* (11), 7413-7421. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.7413>.
- (20) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132* (15). <https://doi.org/10.1063/1.3382344>.
- (21) Calle-Vallejo, F.; Bandarenka, A. S. Enabling Generalized Coordination Numbers to Describe Strain Effects. *ChemSusChem* **2018**, *11* (11), 1824-1828. <https://doi.org/10.1002/cssc.201800569>.
- (22) Sorescu, D. C.; Thompson, D. L.; Hurley, M. M.; Chabalowski, C. F. First-principles calculations of the adsorption, diffusion, and dissociation of a CO molecule on the Fe(100) surface. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2002**, *66* (3), 354161-354163. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.035416>.