MASTER EN ESTUDIOS AVANZADOS EN QUIMICA

Trabajo Fin de Máster

Estudio teórico de las interacciones intermoleculares surfactante-metal en nanofluidos de Pd

Autor: Francisco Morales Martínez

Sevilla, 2024

Índice

Resumen **3**

1 Introducción **5**

1.1 Nanofluidos 5

1.2 Capacidad Calorífica 6

1.3 Conductividad Térmica 6

2 Metodología **9**

2.1 Teoría del Funcional de la Densidad 9

2.2 Detalles Procedimiento 10

3 Resultados y discusión **13**

3.1 Surfactantes 13

3.2 Posiciones en el Paladio 13

3.3 Interacciones Paladio-AMIDET 15

3.4 Figuras Interacción Paladio-AMIDET 17

3.5 Estabilidad posición 7A 23

3.6 Solapamiento orbital s con p 26

3.7 Interacciones Paladio-ODT 28

3.8 Figuras Interacción Paladio-ODT 30

3.9 Estabilidad posición 3B 34

4 Conclusiones **37**

Bibliografía **40**

Resumen

En este trabajo de fin de máster se van a calcular las interacciones de los surfactante (AMIDET) $C_6NO_2H_{13}$ y (ODT) $CH_3(CH_2)_{17}SH$ con una celda de paladio y se analizarán las energías que relacionan la interacción en diferentes posiciones de los surfactantes y los puntos activos de la celda. El AMIDET $C_6NO_2H_{13}$ tiene varias partes interesantes para su estudio, ya que consta de una amina disustituida, un grupo carboxilo y un grupo alcohol. El ODT $CH_3(CH_2)_{17}SH$ en cambio sólo tiene un grupo tiol y todo lo demás es una cadena de carbonos e hidrógenos saturados de la longitud que se quiera estudiar. Para esto se ha realizado el estudio en 3 posiciones con sentido físico para cada grupo, intentando obtener la mejor interacción con el paladio.

Se evaluaron las energías de interacción entre los surfactantes y el paladio, comparando las configuraciones obtenidas para identificar la más estable, ya que la estabilidad de la interacción surfactante-paladio es un factor determinante para la eficiencia en la disipación del calor en nanofluidos.

Una vez identificada la configuración más estable, se realizaron análisis de la densidad de estados (DOS) y la densidad de estados proyectada (PDOS). Estos análisis permitieron observar en detalle cómo interactúan los surfactantes con el paladio a nivel electrónico

1 Introducción

En la vanguardia de la investigación científica contemporánea, los nanofluidos han emergido como unos materiales en la interfaz entre la nanotecnología y la ciencia de los fluidos. Estos coloides avanzados, compuestos por partículas nanométricas dispersas en líquidos base, han generado un interés significativo en diversas ramas de la ingeniería y la física. La singularidad de los nanofluidos radica en las propiedades termofísicas mejoradas, las cuales surgen de la interacción sinérgica entre las partículas a escala nanométrica y la matriz fluida.

Este ámbito de estudio ha desencadenado una intensa exploración de fenómenos como la conductividad térmica, la viscosidad y la transferencia de calor en sistemas a nivel nanométrico. Los investigadores, inmersos en el examen de los mecanismos fundamentales subyacentes, buscan no solo comprender las propiedades inherentes de los nanofluidos, sino también desarrollar aplicaciones innovadoras en áreas tan diversas como la refrigeración de dispositivos electrónicos, la eficiencia de intercambiadores de calor y la mejora de procesos de transferencia de calor en sistemas de energía.

Esta investigación pionera en nanofluidos no solo promete transformar las tecnologías térmicas existentes, sino también abrir nuevas fronteras en la manipulación y aplicación de fluidos a escala nanométrica, proporcionando así soluciones novedosas y eficientes para desafíos contemporáneos en ingeniería y ciencia de los materiales.

1.1 Nanofluidos

Los nanofluidos se emplean en aplicaciones específicas para mejorar las propiedades termofísicas de los fluidos base. Su uso se centra principalmente en la refrigeración de dispositivos electrónicos y la optimización de intercambiadores de calor en aplicaciones industriales. Estos nanofluidos buscan mejorar la conducción térmica, disipar calor de manera más eficiente y aumentar la eficiencia energética en sistemas térmicos. [1]

Los nanomateriales, como nanopartículas metálicas o de óxidos, tienen una alta conductividad térmica en comparación con los líquidos base. Cuando se dispersan en un líquido, aumentan la conductividad térmica del nanofluido. Este aumento en la conductividad térmica puede llevar a una distribución más eficiente del calor dentro del líquido, lo que afecta la capacidad calorífica al mejorar la transferencia de calor. Las interacciones superficiales y coloidales entre las nanopartículas y el líquido base pueden influir en las propiedades termofísicas. Estas interacciones pueden modificar la estructura del líquido en las cercanías de las nanopartículas,

afectando así su capacidad calorífica. El tamaño y la morfología de las nanopartículas también son cruciales. Las nanopartículas con una alta relación superficie-volumen pueden afectar la capacidad calorífica debido a los cambios en las propiedades interfaciales y la estructura del líquido circundante. Las nanopartículas pueden mejorar la transferencia de calor en las interfaces líquido-sólido. Esto puede afectar la capacidad calorífica del conjunto al facilitar la transmisión eficiente de calor entre las nanopartículas y el líquido. [2]

Este trabajo destaca la relevancia de los nanofluidos con AMIDET y ODT en la gestión térmica avanzada. La incorporación de nanomateriales a líquidos, formando nanofluidos, puede tener un impacto significativo en sus propiedades termofísicas, incluidas las capacidades caloríficas. Las capacidades caloríficas son medidas de la capacidad de un material para almacenar calor y cambiar su temperatura en respuesta a la absorción o liberación de energía térmica. [3]

1.2 Capacidad Calorífica

La capacidad calorífica es medida en términos de su capacidad para almacenar calor por unidad de masa, es un factor crítico en una variedad de aplicaciones científicas y tecnológicas. Su comprensión y optimización son esenciales para el diseño eficiente de sistemas térmicos, así como para la mejora de la eficacia en procesos industriales. En este contexto, la capacidad calorífica influye directamente en la capacidad de los materiales para resistir cambios de temperatura, almacenar y liberar energía térmica de manera controlada.

La importancia de la capacidad calorífica se torna crítica al considerar los posibles problemas asociados con su mal funcionamiento, especialmente si esta se dispara a niveles inapropiados. En sistemas de refrigeración, por ejemplo, un aumento desmedido en la capacidad calorífica podría resultar en una mayor dificultad para controlar la temperatura, llevando a un rendimiento deficiente del sistema y a un mayor consumo energético. Además, en procesos industriales, un mal ajuste de la capacidad calorífica de los materiales podría conducir a variaciones no deseadas en la eficiencia térmica y en la calidad de los productos finales. [4]

La capacidad calorífica de los materiales desempeña un papel fundamental en la optimización de sistemas térmicos y procesos industriales.

1.3 Conductividad Térmica

La conductividad térmica de los materiales desempeña un papel esencial en una variedad de aplicaciones científicas y tecnológicas, y su comprensión es crucial para optimizar el rendimiento

en numerosos contextos. En el ámbito de la transferencia de calor, la conductividad térmica determina la eficiencia con la que un material puede transportar y distribuir la energía térmica. Este parámetro influye directamente en la capacidad de los materiales para disipar o retener calor, siendo fundamental en áreas como la refrigeración de dispositivos electrónicos, la eficiencia de intercambiadores de calor y la gestión térmica en procesos industriales.

En un contexto académico y científico, la investigación de la conductividad térmica contribuye a mejorar la comprensión de las propiedades térmicas de los materiales y, por ende, a optimizar el diseño de sistemas térmicos avanzados. Además, este conocimiento es esencial para el desarrollo de nuevos materiales con propiedades termofísicas mejoradas, abriendo la puerta a innovaciones en áreas como la nanotecnología, la ciencia de materiales y la ingeniería térmica.

No obstante, la importancia de la conductividad térmica también radica en su relación con posibles problemas de mal funcionamiento, especialmente cuando este parámetro se dispara a valores inadecuados. Por ejemplo, en sistemas electrónicos, un material con una alta conductividad térmica puede conducir el calor de manera excesiva, llevando a un sobrecalentamiento no deseado. Este fenómeno puede resultar en un mal rendimiento del dispositivo, degradación de componentes y, en casos extremos, fallos catastróficos. [5]

La conductividad térmica es crucial en el diseño y la operación eficiente de sistemas térmicos, y su mal funcionamiento, como en el caso de valores excesivamente altos, puede tener consecuencias negativas en el rendimiento y la confiabilidad de diversos dispositivos y procesos.

2 Metodología

2.1 Teoría del Funcional de la Densidad

Los métodos *ab initio*, desarrollados aplicando aproximaciones matemáticas a la resolución de la ecuación de Schrödinger, tienen el problema de la dependencia de la función de onda de las $3N$ coordenadas electrónicas. Esto hace que el coste computacional de estos métodos limite mucho su aplicación al estudio de sistemas de gran tamaño. Este problema no está presente en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés), ya que su magnitud fundamental es la densidad electrónica, que depende sólo de tres variables. [6] Los métodos DFT se basan en los teoremas de Hohenberg-Kohn los cuales establecen que las propiedades en el estado fundamental de un sistema polielectrónico están determinadas de manera única por la densidad electrónica. Esto significa que si dos sistemas tienen la misma densidad electrónica, mostrarán la misma energía y propiedades. Las ecuaciones de Kohn-Sham introducen un conjunto de electrones ficticios no interactuantes que reproducen la misma densidad electrónica que el sistema real. [7–9]

Dentro de la DFT, la energía de un sistema polielectrónico se define como

$$E[\rho_0] = F_{HK}[\rho_0] + \int \rho_0(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = T[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0] + \int \rho_0(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \qquad (1)$$

donde $F_{HK}[\rho_0]$ es el funcional de Kohn-Sham, que contiene a los funcionales de energía cinética $T[\rho_0]$ y de repulsión electrón-electrón, $V_{ee}[\rho_0]$, y V_{ext} es el potencial externo al sistema electrónico (por ejemplo, el generado por los núcleos del sistema). La densidad electrónica ρ_0 que minimiza el valor de la energía $E[\rho_0]$ es la densidad del estado fundamental del sistema y la energía obtenida es la energía de dicho estado fundamental. Si bien la teoría DFT es exacta, el problema recae en la definición del operador $F_{HK}[\rho_0]$ en la ec. 1, para el que no se tiene una expresión exacta, salvo en casos muy sencillos.

Un avance fundamental para llegar a una aplicación práctica de la DFT fue la propuesta de Kohn y Sham de emplear un sistema ficticio de electrones no interactuantes que tuviera la misma densidad electrónica que el sistema real. [6, 10] De esta forma, la energía total se puede calcular ahora como

$$E[\rho_0] = T_S[\rho_0] + \int \rho_0(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho_0(\mathbf{r_1}) \rho_0(\mathbf{r_2})}{|\mathbf{r_1} - \mathbf{r_2}|} d\mathbf{r_1} d\mathbf{r_2} + E_{XC}[\rho_0] \qquad (2)$$

donde se reemplaza la energía cinética del sistema real, $T[\rho_0]$ por la del sistema ficticio, $T_S[\rho_0]$ y la repulsión electrónica real por el término $\frac{1}{2} \int \frac{\rho_0(\mathbf{r_1}) \rho_0(\mathbf{r_2})}{|\mathbf{r_1} - \mathbf{r_2}|} d\mathbf{r_1} d\mathbf{r_2}$ que representa la interacción

puramente culombiana de la nube electrónica consigo misma. El término $E_{XC}[\rho_0]$, denominado funcional de intercambio-correlación agrupa las correcciones que es necesario añadir (diferencia entre la energía cinética del sistema real y del sistema modelo, incorporación de la antisimetría de la función de onda y correlación electrónica) y para el que no se conoce una expresión explícita. [11] Los primeros trabajos que intentaron resolver el problema del funcional de intercambio-correlación se basaron en el modelo de gas de electrones y resultaron en la conocida como la aproximación LDA (LSDA en su versión con densidades electrónicas diferentes para los electrones de spin α y β). En sistemas moleculares, sin embargo, las aproximaciones realizadas por la LDA, fundamentalmente que la densidad electrónica varía de forma suave, dejan de ser aplicables ya que en la proximidades de los núcleos hay grandes variaciones de la densidad.

2.2 Detalles Procedimiento

Estructura inicial.Las estructuras del el AMIDET $C_6NO_2H_{13}$ y el ODT $CH_3(CH_2)_{17}SH$ fueron optimizadas con Gaussian y el Pd fue tomado con el grupo puntual Fm3m, se tomó las superficie 111. [12]

Optimización Celda. La optimización de la celda unidad de paladio (posiciones de los átomos y parámetros de red) se han obtenido usando la teoría del funcional de densidad (DFT) mediante el paquete VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package). [13] La estructura se ha considerado optimizada (mínimo de la superficie de energía potencial) cuando las fuerzas sobre todos los átomos eran menores a $1 \times 10^{-7}\,\mathrm{eV/\AA}$.

Optimización de los surfactantes. Los surfactantes han sido obtenidos mediante una optimización en una supercelda de tamaño $3 \times 3 \times 3$ en la cual los átomos han sido desplazados de sus posiciones de equilibrio. Las distorsiones realizadas se basan en los potenciales dados, su amplitud se ha adaptado a la que tendrían las vibraciones en el sistema. De esta manera se garantiza que las distorsiones tienen un sentido físico. Una vez teniendo cada una de las partes optimizadas, se han realizados optimizaciones de cada surfactante por separado en presencia de la celda de paladio. Este proceso se ha repetido en triadas, en el AMIDET se han estudiado 7 lugares interesantes de este, (un total de 21 posiciones) y en el ODT un total de 11 posiciones, las cuales han sido colocadas con un sentido físico en posiciones estratégicas.

Posiciones estudiadas. Las posiciones estudiadas han sido realizadas en triadas, cada una de estas han sido optimizadas encima de el paladio, entre el enlace de dos paladios, en el centro de la unión de varios paladios. (Posiciones bridge) Estos lugares estudiados en el AMIDET son para el hidrógeno del grupo amina, para el nitrógeno del grupo amina, para el oxígeno del

grupo alcohol, para el hidrógeno del grupo alcohol, para el carbono del grupo carbonilo, para el oxígeno del grupo carbonilo y para los hidrógenos del grupo metilo. En cambio, para el ODT los lugares estudiados son, para el hidrógeno del grupo tiol, para el azufre del grupo tiol, para los hidrógenos del grupo metilo y el ODT en horizonal uno apuntando con el azufre del grupo tiol más cercano al paladio, y otra con el hidrógeno del grupo tiol más cercano al paladio. (ver sección de resultados)

3 Resultados y discusión

3.1 Surfactantes

Los surfactantes que se van a estudiar tienen distintos grupos funcionales, el AMIDET tiene grupo amina, grupo carboxilo y grupo alcohol, mientras el ODT tiene un grupo tiol. El AMIDET al tener tantos grupos funcionales es de buen estudio por las diferentes interacciones que se podrán lograr, en cambio el ODT al tener un grupo tiol, será importante su estudio para compararlo con el grupo alcohol del AMIDET. [14] La estabilidad relativa de estos dependen de la composición química del material. Por ejemplo para ODT, existe una gran simetria lineal al ser una cadena carbonada con un grupo tiol en un extremo, en cambio para el AMIDET sólo existe un plano vertical. Para diferenciar sus componentes, se ha obtado por dar un color a cada uno, dónde el azul claro es el Carbono, el azul marino el Nitrógeno, el rojo el Oxígeno, el amarillo el Azufre y el gris el Hidrógeno.

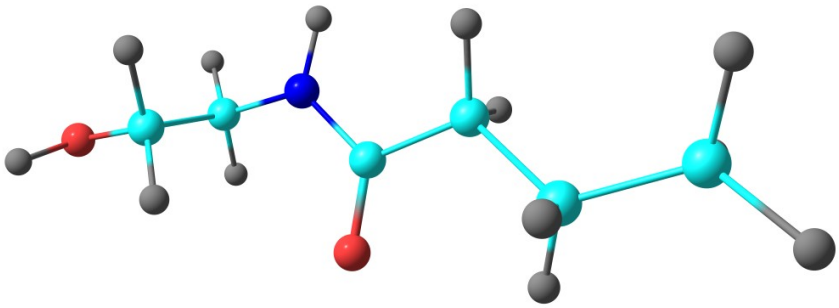

Figure 1: Estructura del AMIDET

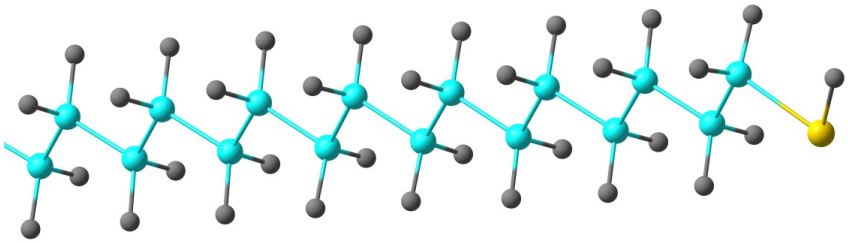

Figure 2: Estructura del ODT

3.2 Posiciones en el Paladio

En este trabajo se han realizado las interacciones de dos surfactantes en presencia de paladio, cada uno por separado, se han sacado sus energías en ev/A, tras eso se ha sacado la energía de

interacción con el paladio. Se han estudiado varias posiciones por cada surfactante, cada una de estas posiciones se han colocado con un sentido físico dependiente de los distintos grupos funcionales que hay en cada surfactante. [15] Estas posiciones se han estudiado en bloques de tres. En la Figura 3 se muestran las posiciones estudiadas para cada surfactante: La posición (A) hace referencia al estudio de la interaccion sobre un átomo de paladio; la posición (B), la interacción en el centro entre cuatro átomos paladios mientras que la posición (C) se encuentra entre el enlace de dos paladios. [16]

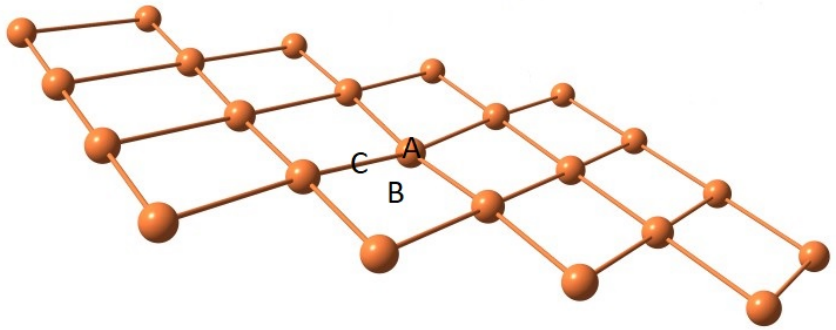

Figure 3: Posiciones estudiadas

Se han utilizado estas posiciones, para que las interaciones en el A sean más favorables con un único paladio, las de la posición B favorezcan las interacciones con varios paladios y la C favorezca la interacciones con 2 paladios.

$E_{int} = E_{total} - E_{celda} - E_{surf}$

Sabiendo las energías totales, la energía de la celda de paladio y la energía del surfactante, se puede obtener la energía de interacción para obtener cual es la más estable y poder estudiarla más a fondo. [17]

3.3 Interacciones Paladio-AMIDET

Posición	A (eV)	B (eV)	C (eV)
1	0.07182916	0.06144676	0.31461188
2	1.01967661	0.97270757	0.51082349
3	0.63479138	1.41732735	0.67595834
4	-3.53588172	-3.08855678	-3.1385905
5	-4.97316246	-4.41382737	-4.7692382
6	-2.85458467	-2.22086747	-2.03454255
7	-5.24990604	-5.19251431	-4.38066035

Table 1: Energías de interacción Paladio-AMIDET

Análisis de la Tabla

Valores Positivos: Representan una energía de interacción repulsiva o de menor estabilidad en la configuración medida. Cuanto más alto el valor, más energéticamente desfavorable es la interacción.

Valores Negativos: Indican una interacción atractiva, lo que sugiere que la configuración es más estable. Cuanto más negativo el valor, más favorable es la interacción desde un punto de vista energético. [18]

Detalle por Posiciones

Posiciones con Valores Positivos (1-3) En las primeras posiciones, los valores son bajos y positivos, indicando interacciones levemente repulsivas o apenas estables. La configuración no es fuertemente rechazada, pero tampoco es energéticamente favorable.

Posiciones con Valores Negativos (4-7) Las posiciones con valores negativos indican una interacción fuerte y favorable entre el platino y el amidet. Las energías negativas muestran que estas configuraciones son estables, siendo más estables aquellas con valores más negativos, que son las cuales hay interacciones de Hidrógeno con platino.

En las posiciones donde la energía es más negativa, se puede inferir que el amidet y el platino logran una configuración que es termodinámicamente estable, posiblemente debido a una buena coordinación o encaje entre los átomos de platino y el hidrógeno que tiene el Amidet.

Interpretación de los Valores de Energía por Configuración

- **POS1 - H del NH (Grupo Amino)** A: Energía baja, indica una interacción débilmente repulsiva o casi neutra al interactuar directamente sobre un Pd. B: Similar a 'A', también

débilmente repulsiva. C: Relativamente más estable, sugiere una mejor interacción en configuración con dos Pd, aunque aún repulsiva.

- **POS2 - N del NH** A: Moderadamente estable, muestra una fuerte afinidad del nitrógeno al situarse directamente sobre un Pd. B: Similar a 'A' , también indica una interacción favorable. C: Menos favorable que las otras, pero aún estable.

- **POS3 - H del OH (Grupo Hidroxilo)** A: Interacción levemente repulsiva. B: Muy estable, mostrando una interacción excepcionalmente favorable, posiblemente la más estable entre todas en esta configuración de bridge. C: También estable, indicando buena interacción.

- **POS4 - O del OH** A: Muy estable, interacción fuertemente favorable indicando una gran afinidad del oxígeno con un Pd. B: Similar a 'A'. C: Similar a 'A'.

- **POS5 - C del CO** A: Extremadamente estable, la configuración más estable observada. B: Muy estable. C: También muy estable.

- **POS6 - O del CO** A: Bastante estable. B: Bastante estable también. C: Estable .

- **POS7 - H del Metilo** A: Extremadamente estable, sugiere una excelente afinidad del hidrógeno del grupo metilo en configuración encima, la conformación más estable de todas. B: Similar a 'A'. C: Menos estable que 'A' y 'B' pero aún muy favorable.

Las energías muestran que las configuraciones "bridge" tienden a ser muy estables, sugiriendo que la interacción de varios Pd con un solo ligando crea un entorno altamente favorable. Las configuraciones "A" también muestran una buena estabilidad en muchos casos, indicando una fuerte interacción directa con un solo Pd. Las configuraciones "C" son generalmente menos estables que las de bridge pero aún favorables, lo que podría reflejar una interacción efectiva pero con menor coordinación que en los otros casos.

3.4 Figuras Interacción Paladio-AMIDET

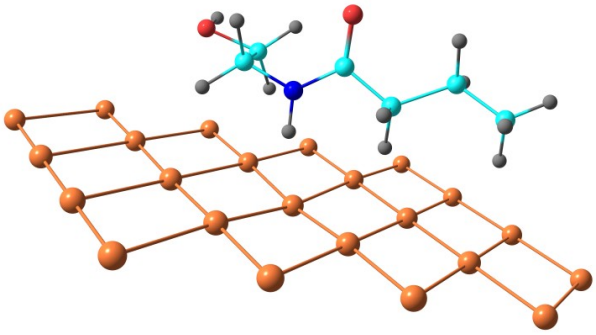

Figure 4: Posicion 1A

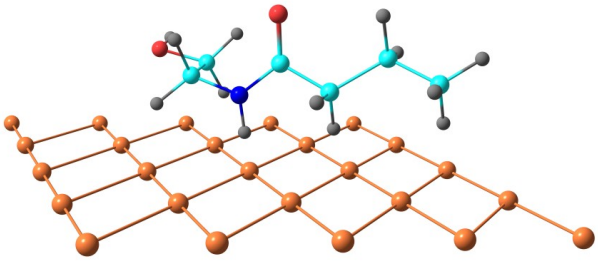

Figure 5: Posicion 1B

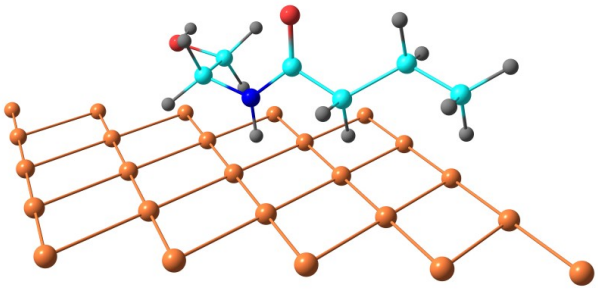

Figure 6: Posicion 1C

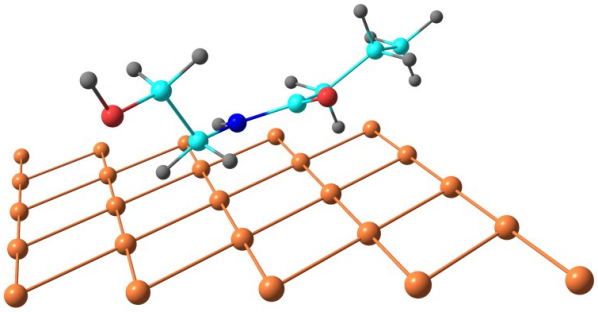

Figure 7: Posicion 2A

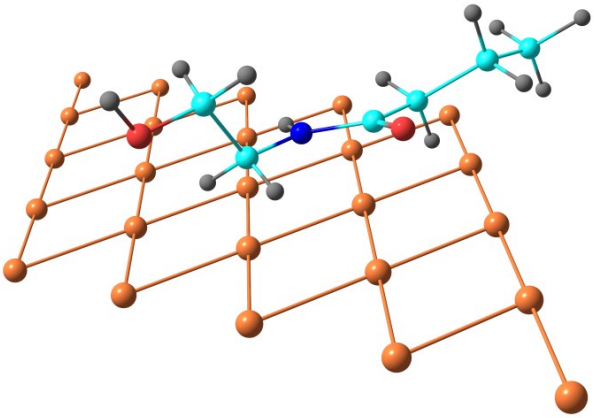

Figure 8: Posicion 2B

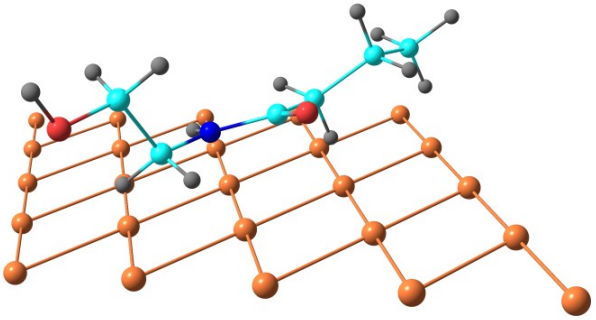

Figure 9: Posicion 2C

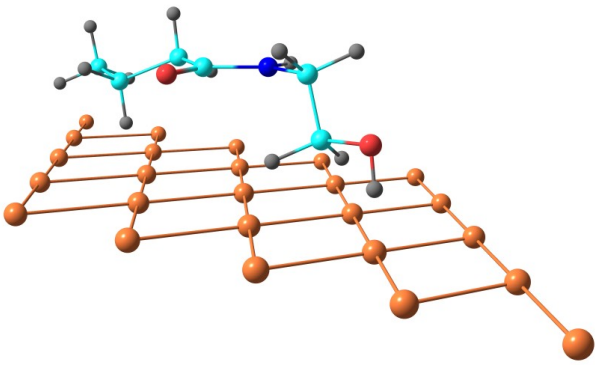

Figure 10: Posicion 3A

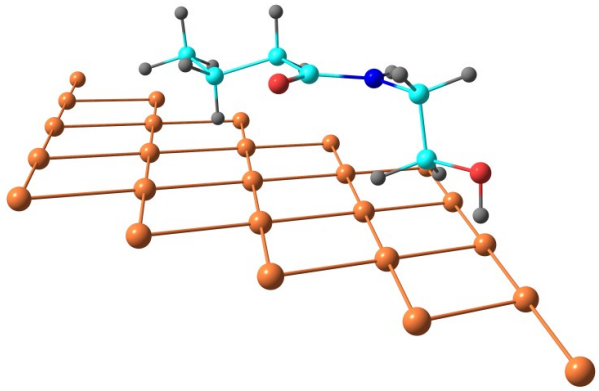

Figure 11: Posicion 3B

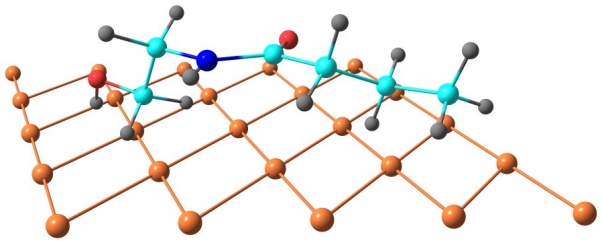

Figure 12: Posicion 3C

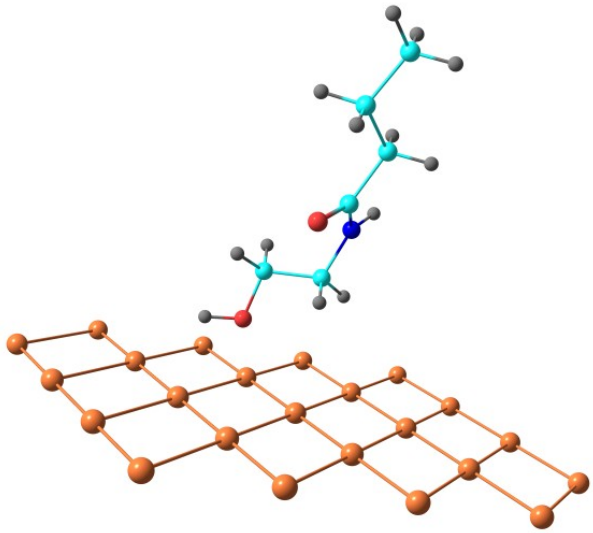

Figure 13: Posicion 4A

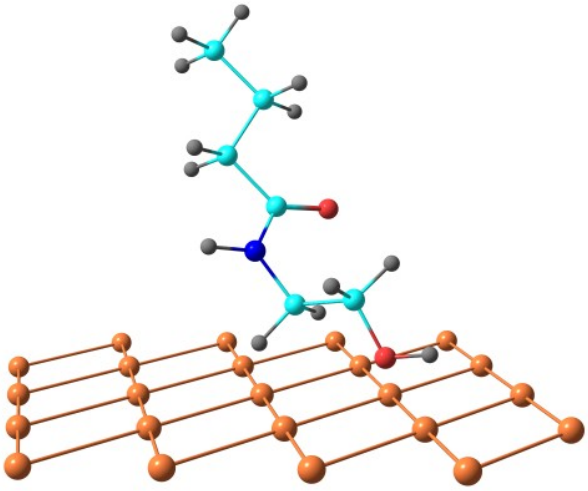

Figure 14: Posicion 4B

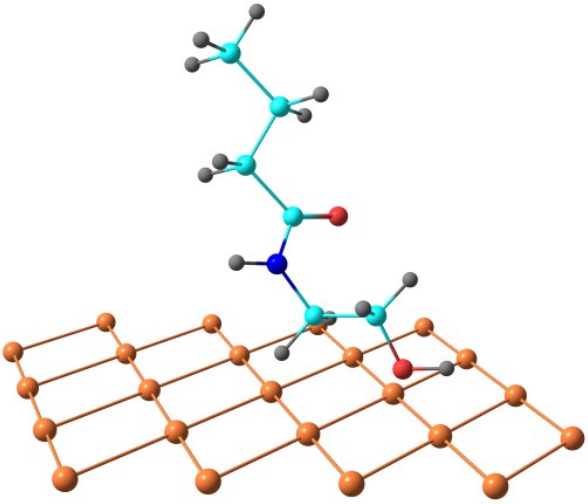

Figure 15: Posicion 4C

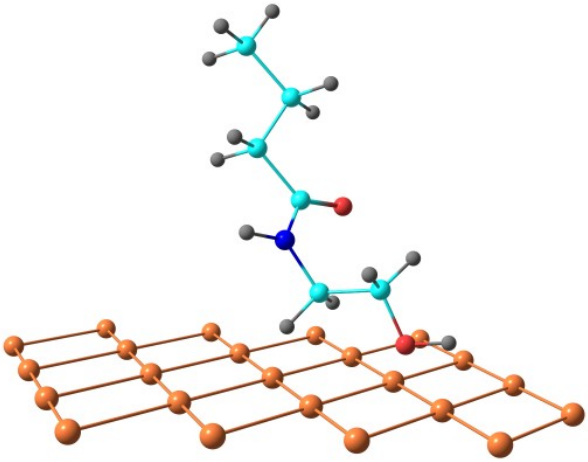

Figure 16: Posicion 5A

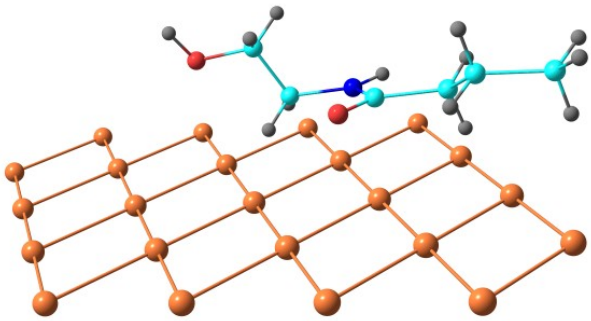

Figure 17: Posicion 5B

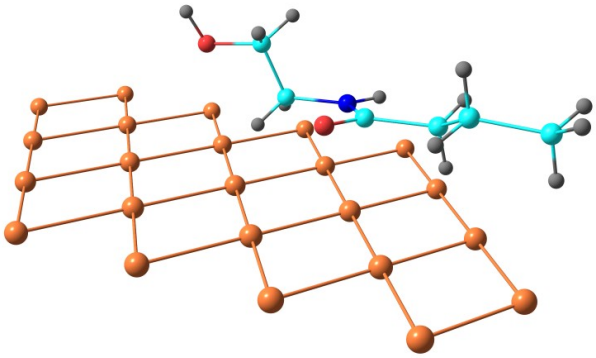

Figure 18: Posicion 5C

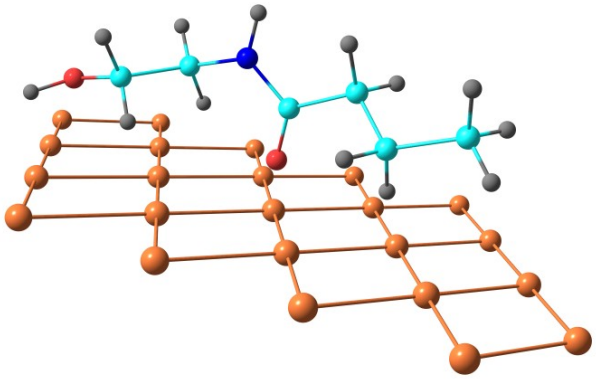

Figure 19: Posicion 6A

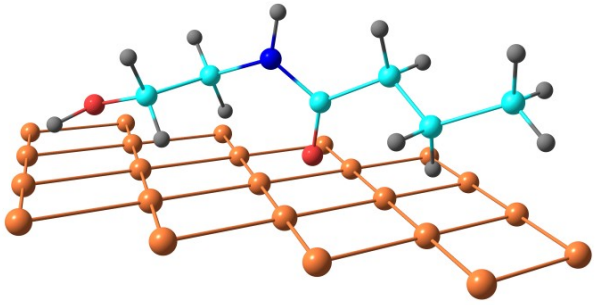

Figure 20: Posicion 6B

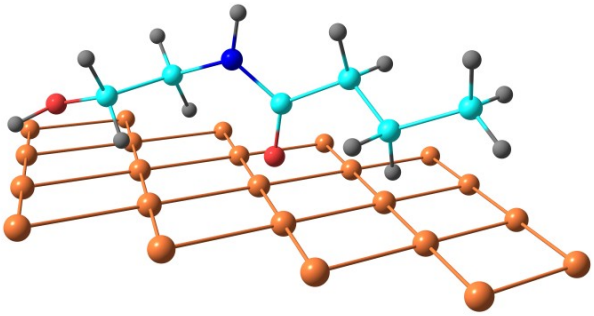

Figure 21: Posicion 6C

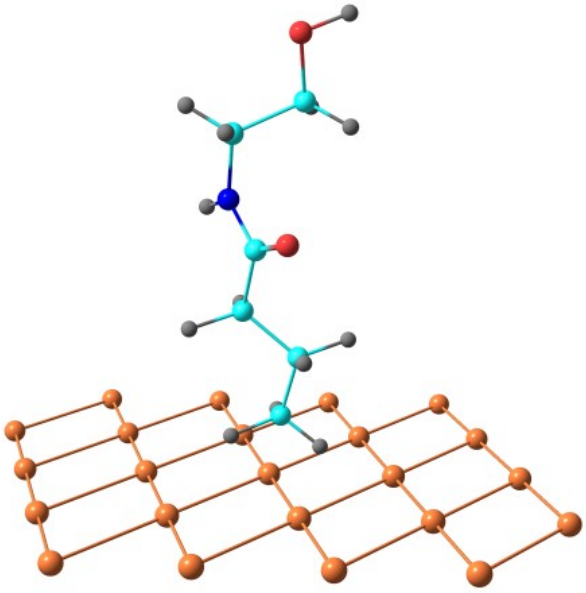

Figure 22: Posicion 7A

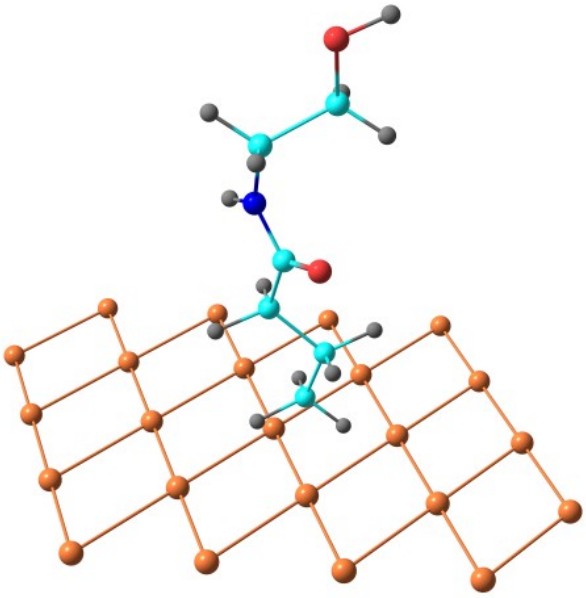

Figure 23: Posicion 7B

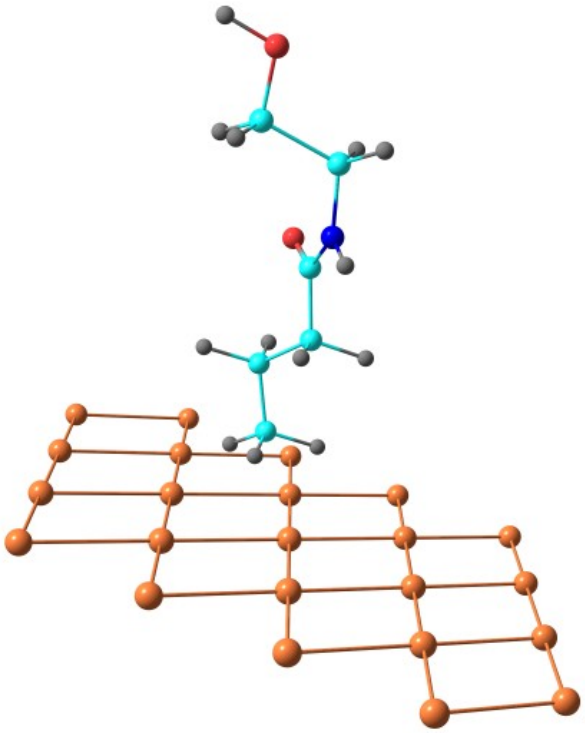

Figure 24: Posicion 7C

3.5 Estabilidad posición 7A

Se puede observar como la interacción obtenida es muy negativa, siendo esta la más estable, la distancia entre el Pd y los H del AMIDET es de 2.8 ángstroms. Para esto se han realizado los DOS para ver las contribuciones electrónicas.

Se observa en el DOS del AMIDET que las interacciones van de 0 a unos 4.5 eV, ya que son los orbitales s. Sólo encontramos de los orbitales s, porque la posición más estable es de los hidrógenos del metilo terminal.

Gracias a esto sabemos que para ver el PDOS, debemos enfocarnos en las interacciones del orbital s del AMIDET y ver con cuales de los orbitales del paladio se solapan y contribuyen a esa estabilidad.

En el PDOS se observa cómo la mayor solapación son los orbitales s son los orbitales p del paladio. Es por esto que se han investigado más a fondo.

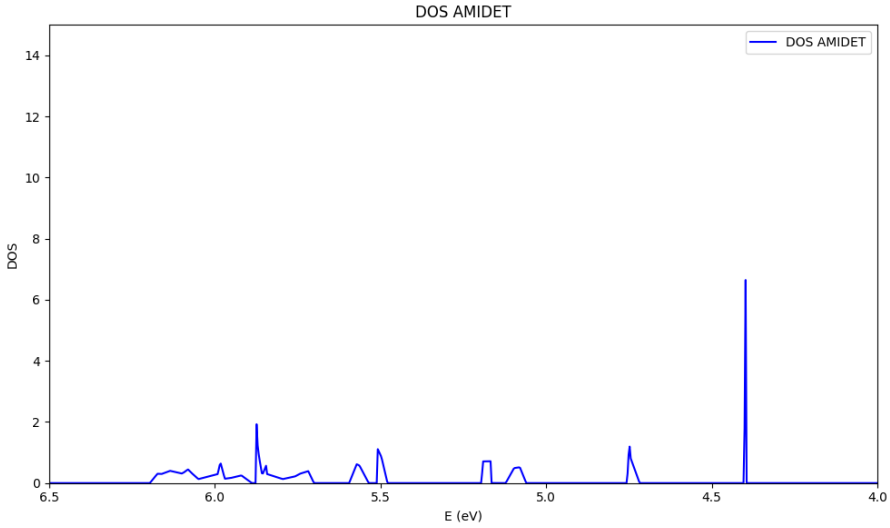

Figure 25: DOS AMIDET

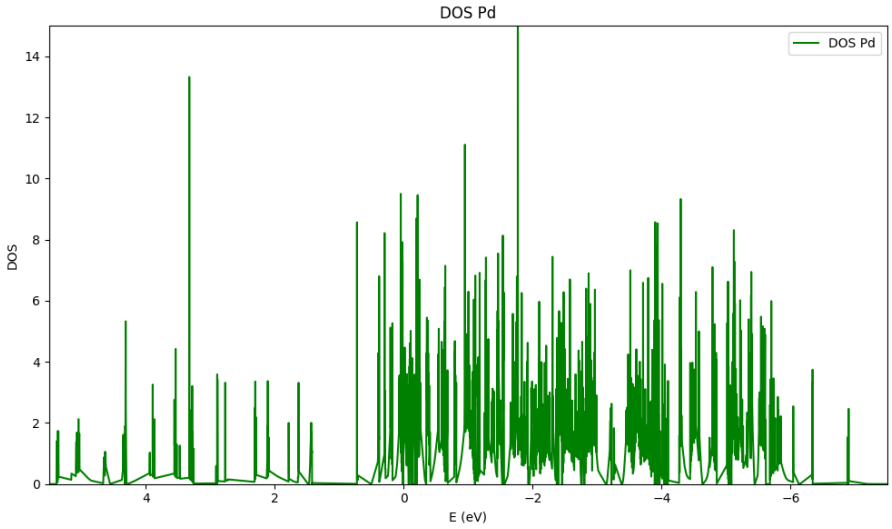

Figure 26: DOS Pd

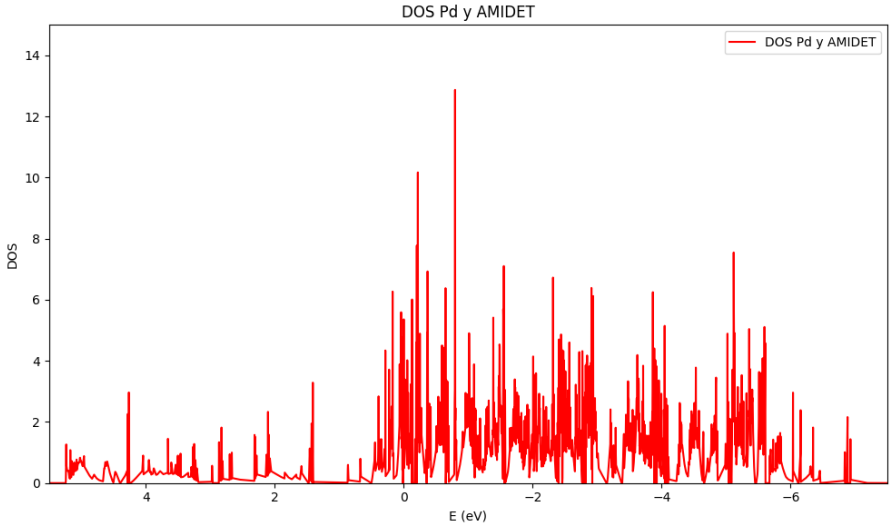

Figure 27: DOS Pd y AMIDET

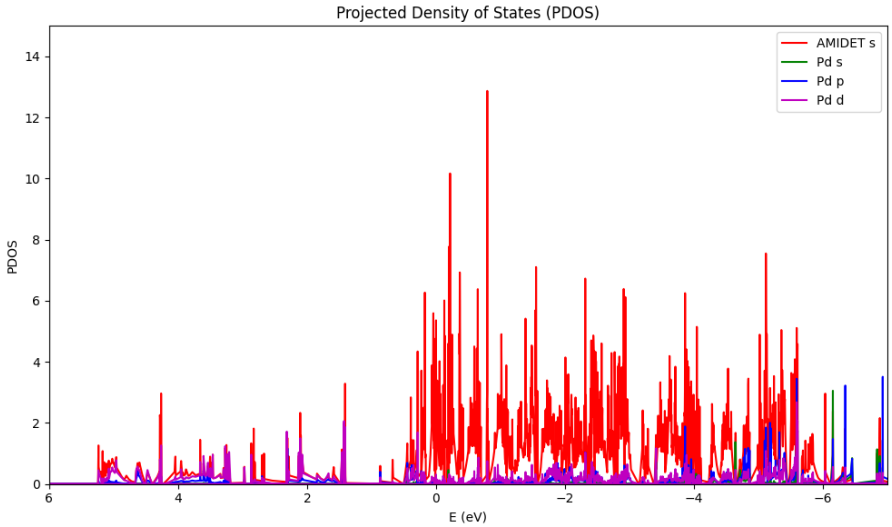

Figure 28: PDOS Pd y AMIDET

3.6 Solapamiento orbital s con p

Para esto se ha realizado un zoom en la gráfica del DOS en zonas dónde se podría pensar que no hay interacción, para ver de verdad si hay y como influye

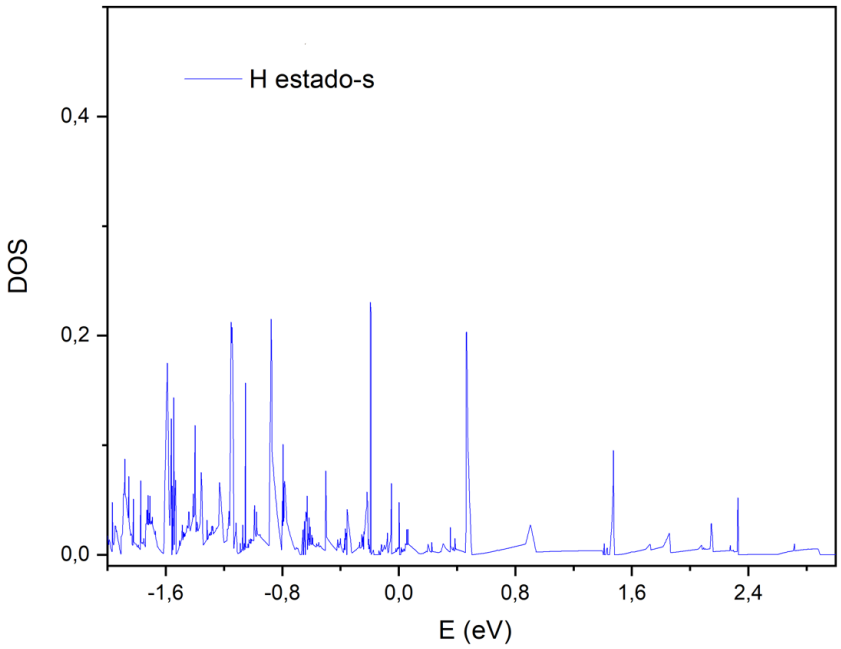

Figure 29: DOS AMIDET orbital s

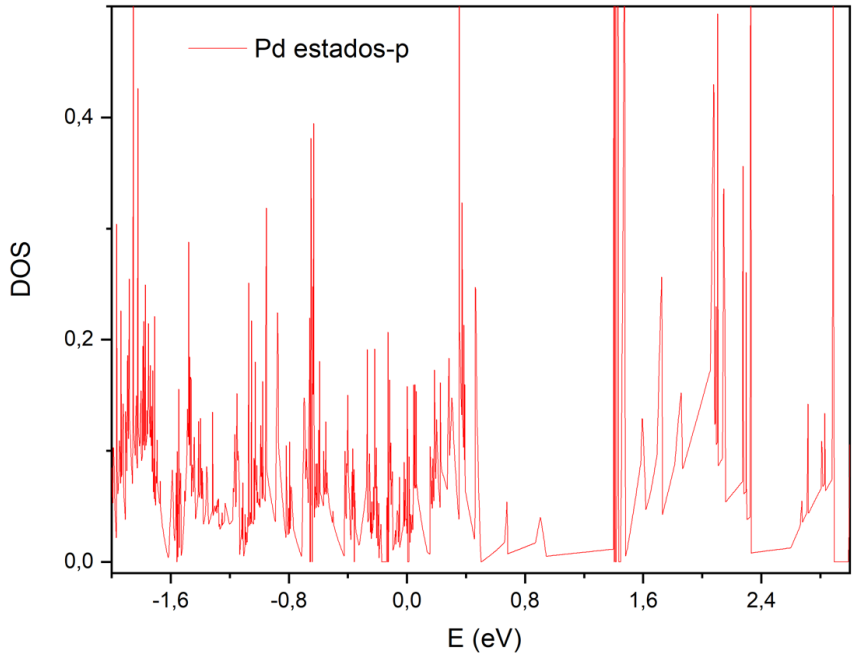

Figure 30: DOS Pd orbital p

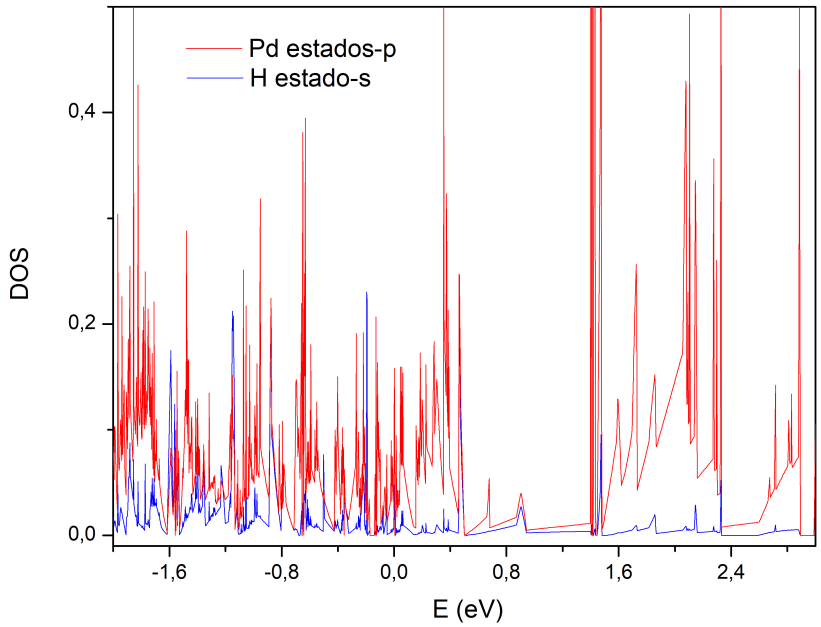

Figure 31: DOS Pd y AMIDET

3.7 Interacciones Paladio-ODT

Posición	A (eV)	B (eV)	C (eV)
1	5.51632741	6.47022359	2.39980321
2	2.19180537	3.72258887	1.60605039
3	0.68307487	-0.59958995	0.59452641
4	2.79933343		
5	-0.56210126		

Table 2: Energias de interacción Paladio-ODT

Análisis de la Tabla

Valores Positivos: Representan una energía de interacción repulsiva o de menor estabilidad en la configuración medida. Cuanto más alto el valor, más energéticamente desfavorable es la interacción.

Valores Negativos: Indican una interacción atractiva, lo que sugiere que la configuración es más estable. Cuanto más negativo el valor, más favorable es la interacción desde un punto de vista energético.

Detalle por Posiciones

Posiciones con Valores Positivos (1, 2, 3A, 3C, 4) Los valores positivos en estas posiciones indican interacciones repulsivas con diferentes grados de intensidad. Las interacciones repulsivas sugieren que estas configuraciones no son termodinámicamente favorables para el platino en presencia de grupos SH o metilo. [19]

Posiciones con Valores Negativos (3B, 5) Los valores negativos en estas posiciones son indicativos de interacciones atractivas y estables entre el platino y los grupos hidrógenos del metilo terminal o azufre del grupo SH. Estas son configuraciones termodinámicamente favorables que sugieren una buena coordinación entre el platino y los átomos de hidrógeno o azufre.

Interpretación de los Valores de Energía por Configuración

- **POS1A - H del SH** Energía muy repulsiva, indica una interacción muy desfavorable al interactuar directamente sobre un Pd.

- **POS1B - H del SH** Aún más repulsiva que la anterior, sugiere una configuración aún menos favorable para el hidrógeno del grupo SH en puente con varios Pd.

- **POS1C - H del SH** Menos repulsiva, indicando una mejor interacción en configuración con dos Pd.
- **POS2A - S del SH** Energía repulsiva menor, sugiriendo una interacción más favorable para el azufre sobre un Pd.
- **POS2B - S del SH** Más repulsiva que la configuración encima, posiblemente indicando una interacción menos favorable para el azufre en puente con varios Pd.
- **POS2C - S del SH** La energía menos repulsiva para el azufre, sugiriendo que esta es la configuración más favorable para el azufre con dos Pd.
- **POS3A - H del metilo** Energía ligeramente repulsiva, lo que indica una interacción no tan desfavorable para el hidrógeno del grupo metilo directamente encima de un Pd.
- **POS3B - H del metilo** Esta es una interacción atractiva, la única configuración bridge mostrando una energía negativa, lo que indica una interacción muy favorable.
- **POS3C - H del metilo** Energía ligeramente repulsiva, sugiere que la configuración lateral con dos Pd es menos favorable que la configuración bridge.
- **POS4 - Horizontal con S hacia Pd** Interacción claramente repulsiva, lo que indica una configuración desfavorable para el hidrógeno en disposición horizontal.
- **POS5 - Horizontal con H hacia Pd** Energía positiva, indica una configuración desfavorable para el azufre en disposición horizontal.

Las energías indican que la configuración bridge tiende a ser muy estable, especialmente para los grupos metilo, sugiriendo que la interacción de varios Pd con un solo ligando crea un entorno altamente favorable. La configuración encima muestra una mayor repulsión para los átomos de azufre que para los hidrógenos. Las configuraciones "C" y Horizontales tienen una mayor variabilidad en la estabilidad, reflejando la especificidad de la interacción en función de la orientación y la naturaleza del ligando. [20]

3.8 Figuras Interacción Paladio-ODT

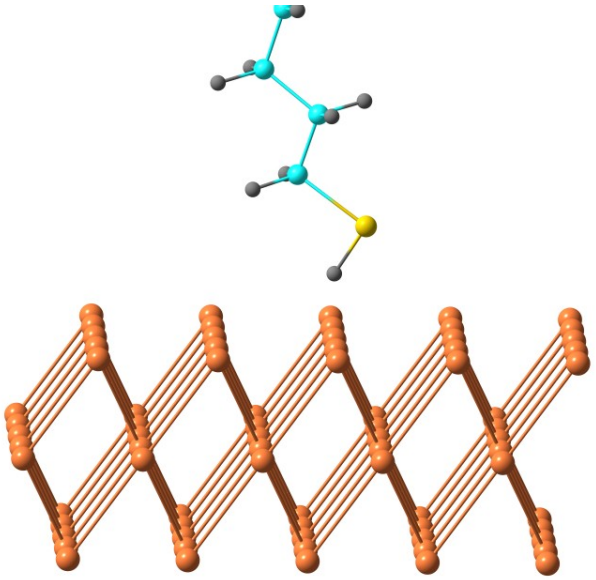

Figure 32: Posicion 1A

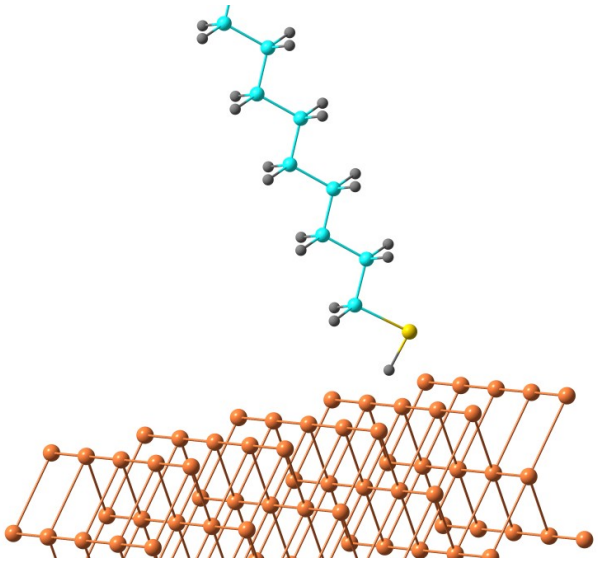

Figure 33: Posicion 1B

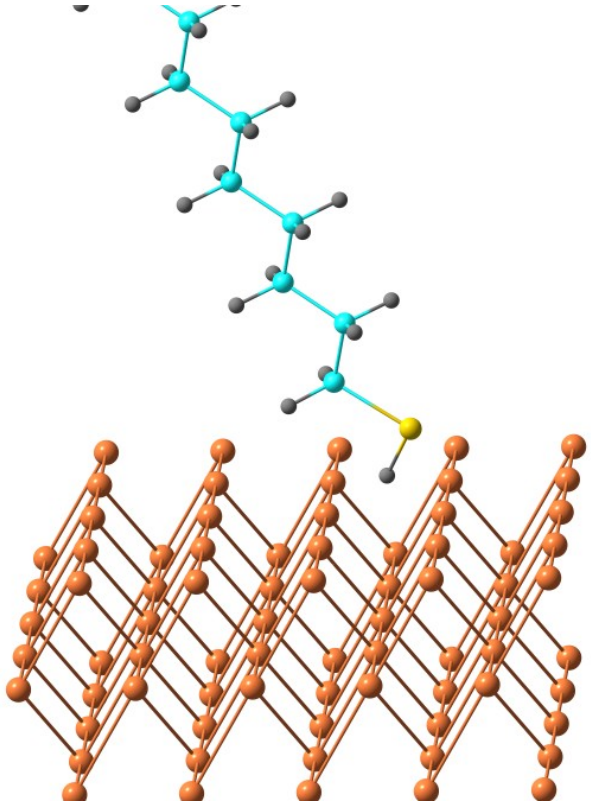

Figure 34: Posicion 1C

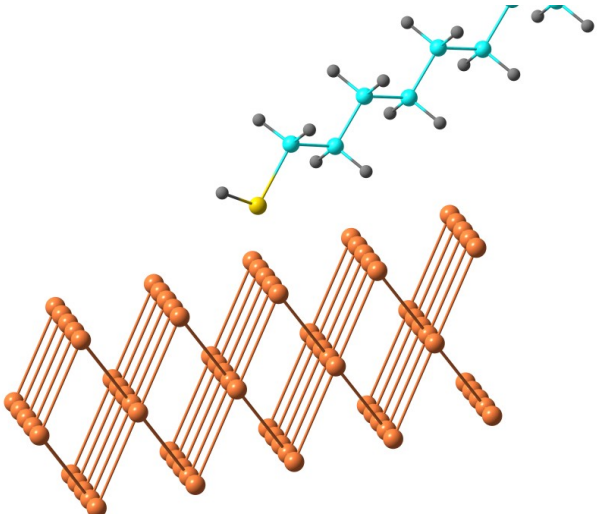

Figure 35: Posicion 2A

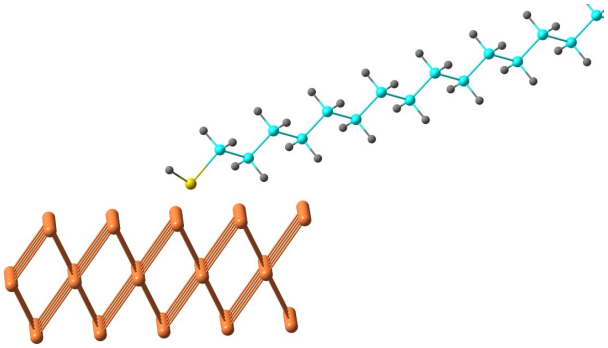

Figure 36: Posicion 2B

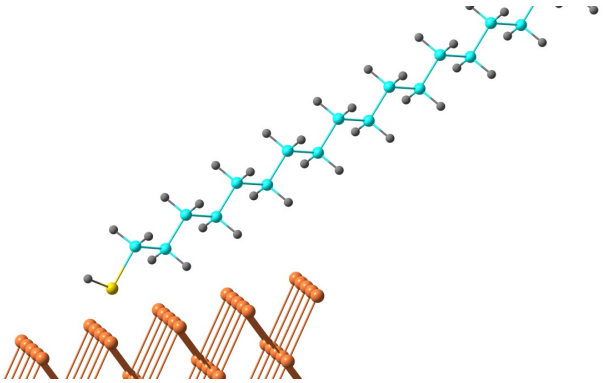

Figure 37: Posicion 2C

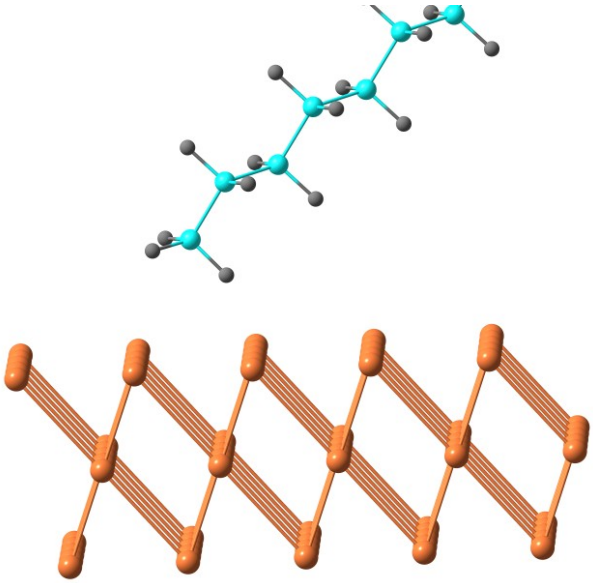

Figure 38: Posicion 3A

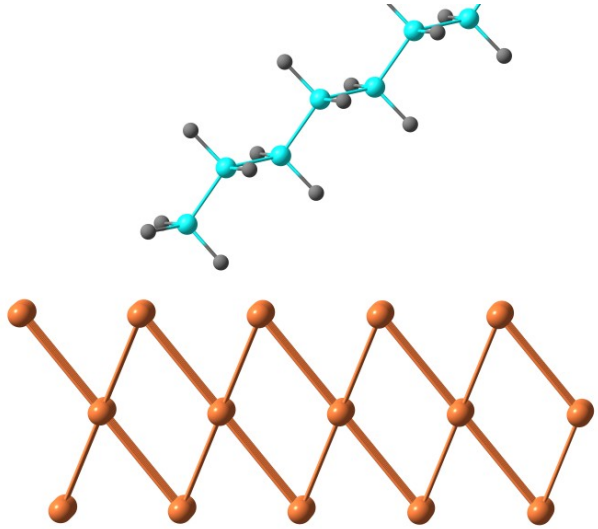

Figure 39: Posicion 3B

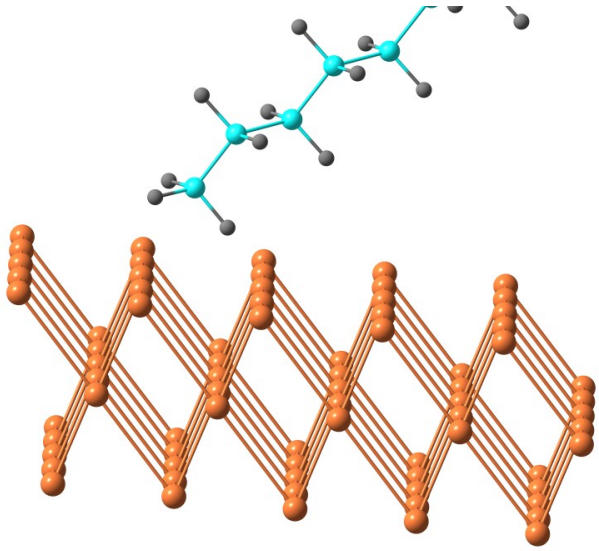

Figure 40: Posicion 3C

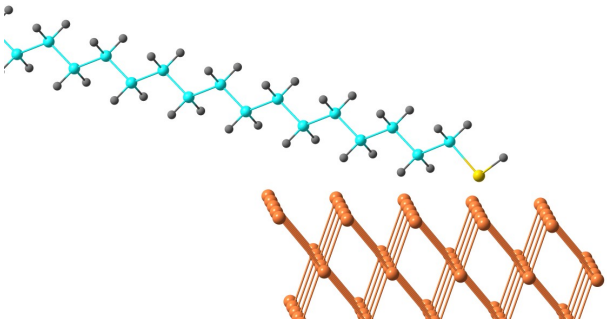

Figure 41: Posicion 4

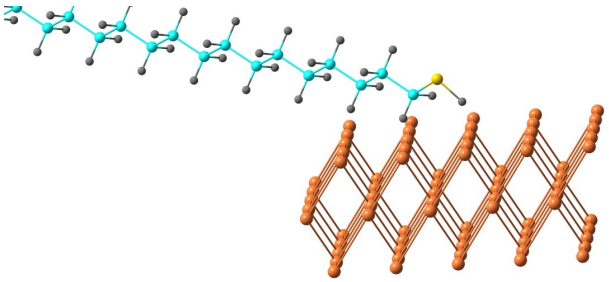

Figure 42: Posicion 5

3.9 Estabilidad posición 3B

Se puede observar como la interacción obtenida es la más negativa, siendo esta la más estable, la distancia entre el Pd y los H del ODT es de 2.6 ángstroms. Para esto se han realizado los DOS para ver las contribuciones electrónicas.

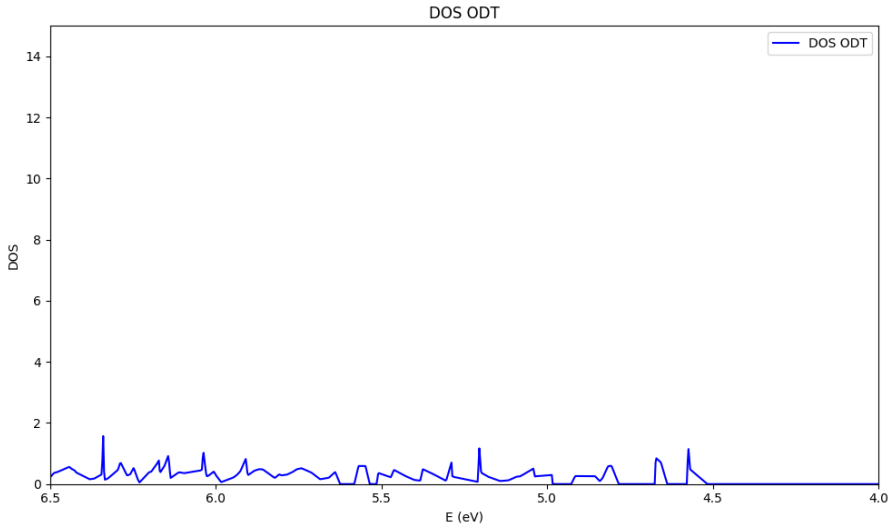

Figure 43: DOS ODT

Se observa en el DOS del ODT que las interacciones van de 0 a unos 4.5 eV, ya que son los orbitales s. Sólo encontramos de los orbitales s, porque la posición más estable es de los hidrógenos del metilo terminal.

Gracias a esto se sabe que para ver el PDOS, debemos enfocarnos en las interacciones del orbital s del ODT y ver con cuales de los orbitales del paladio se solapan y contribuyen a esa estabilidad.

En el PDOS se observa cómo la mayor solapación son los orbitales s son los orbitales d del paladio. Es por esto que esa energía obtenida de interacción es tan poco negativa, ya que no hay un solapamiento tan fuerte como si fuera con un orbital p, por esto no se ha profundizado más en

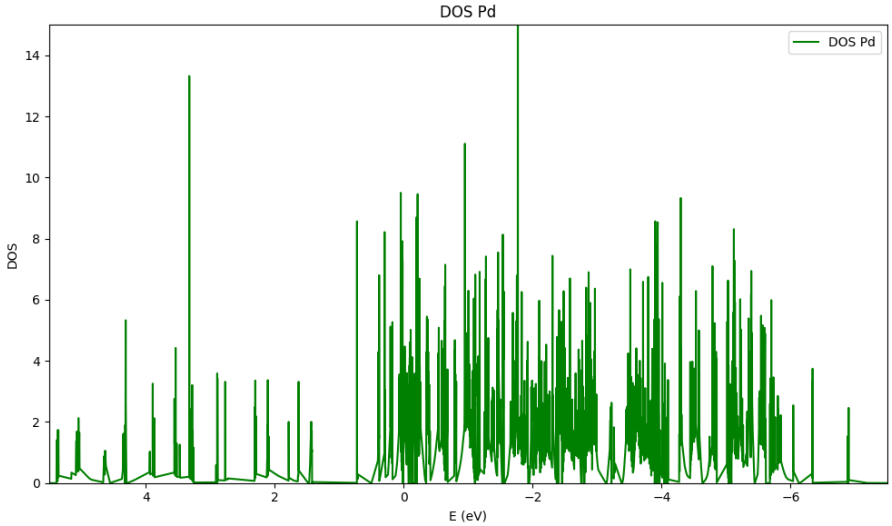

Figure 44: DOS Pd

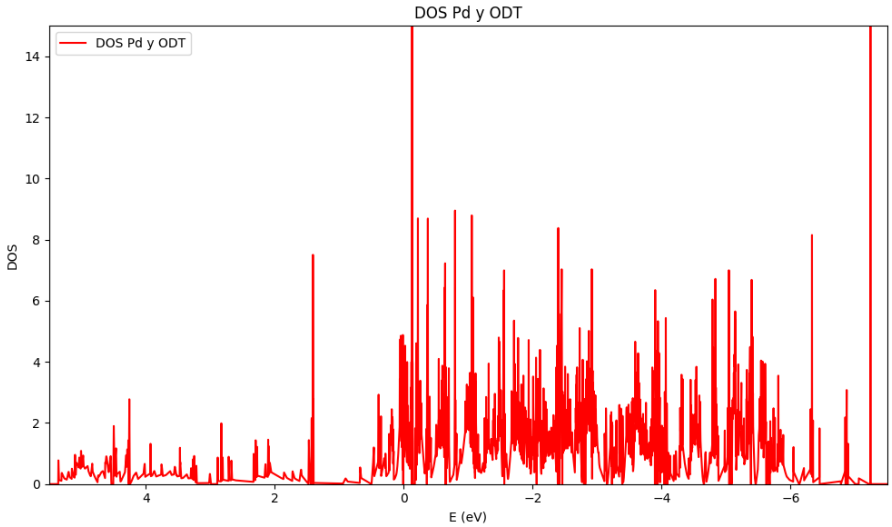

Figure 45: DOS Pd y ODT

las interacciones.

Una mención especial para la posición 5, la cual obtiene un valor negativo con el hidrógeno unido al azufre, cosa lo cual no pasaba en el AMIDET con el hidrógeno unido al oxígeno, ya que daba valores positivos.

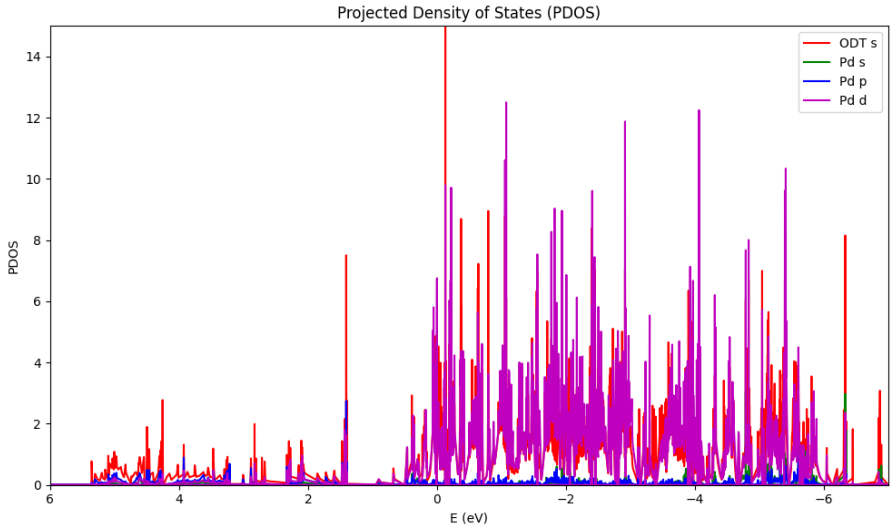

Figure 46: PDOS Pd y ODT

4 Conclusiones

El paladio, siendo un metal de transición, posee una serie de propiedades electrónicas y geométricas que le confieren afinidades selectivas en sus interacciones con otros elementos, en particular con los ligandos en compuestos de coordinación. La afinidad del paladio por los hidrógenos en comparación con otros elementos se puede atribuir a varios factores, que se relacionan con la naturaleza electrónica tanto del paladio como de los hidrógenos y otros átomos implicados. [21]

Interacción con el Oxígeno vs. Azufre

La menor repulsión del paladio con el oxígeno en comparación con el azufre puede estar relacionada con la mayor electronegatividad del oxígeno. El oxígeno, al ser más electronegativo, es mejor aceptor de la densidad electrónica del paladio, formando enlaces paladio-oxígeno más covalentes. Por otro lado, el azufre, siendo menos electronegativo, tiende a participar en interacciones más polarizadas y, dependiendo del entorno químico, puede formar enlaces más débiles y menos estables con el paladio. [22]

Estabilidad de los Hidrógenos Ligados al Oxígeno vs. Azufre

La interacción del paladio con el hidrógeno unido a un oxígeno (como en grupos hidroxilo o agua) suele ser estable debido a la formación de complejos donde el hidrógeno puede participar en puentes de hidrógeno y en la estabilización de estructuras con el paladio en el centro. Estos puentes de hidrógeno pueden jugar un rol significativo en la estabilidad del complejo formado.

En contraste, el hidrógeno unido al azufre (como en tioles y sulfuros) muestra una interacción desfavorable con el paladio por lo general, lo que podría deberse a la naturaleza del enlace S-H, que es más covalente y más polar que el enlace O-H. La mayor polaridad del enlace S-H aumenta la capacidad del hidrógeno para participar en interacciones con el paladio y aumenta la estabilidad de cualquier complejo formado.

Solapamiento orbitales p o d Teniendo en cuenta los DOS obtenidos y las energías de interacción. Podemos decir que las interacciones Pd-H son las más estables, que son mayores en cuanto mayor polarización tenga el elemento unido a él y que el solapamiento que realiza esta estabilización son los orbitales p del paladio, ya que aún estando a mayor distancia el AMIDET del Pd, la estabilidad es muchisimo mayor que el ODT con el Pd.

Bibliografía

[1] S. Lee and S. Choi, "Heat capacity of nanofluids: A review," *Journal of Applied Physics*, vol. 108, no. 3, pp. 124–132, 2021.

[2] J. Smith and L. Brown, "Thermal management in industrial applications: Challenges and solutions," *Journal of Thermal Engineering*, vol. 45, no. 3, pp. 234–249, 2020.

[3] J. J. G. Desireé De los Santos and J. Navas, "Nanofluids based on pd nanoparticles and a linear silicone-based fluid:toward highly efficient heat transfer fluids for concentrated solarpower," *ASCECG*, vol. 1, 2021.

[4] J. Smith and L. Brown, "Thermal management in industrial applications: Challenges and solutions," *Journal of Thermal Engineering*, vol. 45, no. 3, pp. 234–249, 2020.

[5] Y. Zhang and X. Wang, "Enhancement of thermal conductivity in nanofluids with metallic nanoparticles," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 78, no. 5, pp. 529–536, 2020.

[6] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Physical Review*, vol. 140, no. 4A, pp. A1133–A1138, 1965.

[7] R. G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, 1989.

[8] R. M. Martin, *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 2004.

[9] J. P. Perdew and M. Ernzerhof, "Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations," *J. Chem. Phys.*, vol. 105, no. 22, pp. 9982–9985, 1996.

[10] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Phys. Rev.*, vol. 140, pp. A1133–A1138, 1965.

[11] W. Koch and M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Wiley-VCH, 2001.

[12] Wyckoff, "Crystal structures," *Acta Crystallographyc*, vol. 1, p. 7, 1963.

[13] G. Kresse and J. Hafner, "Ab initio molecular dynamics for liquid metals," *Physical Review B*, vol. 47, no. 1, pp. 558–561, 1993.

[14] S. Oliver and A. Martinez, "Optimization of surfactants in metal surface interactions," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 547, no. 3, pp. 211–220, 2021.

[15] H. Nakamura and Y. Ito, "Reactivity and stability of palladium-organic compounds in catalysis," *Journal of Catalysis*, vol. 329, no. 4, pp. 9–18, 2020.

[16] M. Garcia and R. Lopez, "Palladium complexes: Formation, stability, and catalytic applications," *Catalysis Today*, vol. 307, no. 2, pp. 45–56, 2021.

[17] C. Miller and S. Edwards, "Adsorption of surfactants on metal surfaces: A molecular dynamics study," *Surface Science*, vol. 602, no. 10, pp. 1732–1739, 2022.

[18] L. Xu and H. Chen, "Atomic-level visualization of adsorption mechanisms on metal surfaces," *Nano Letters*, vol. 19, no. 6, pp. 3263–3271, 2021.

[19] M. Johnson and T. Kato, "Palladium-thiol interactions and their implications in catalysis and self-assembled monolayers," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 124, no. 22, pp. 12345–12353, 2020.

[20] J. Hernandez and F. Sanchez, "Impact of ligand arrangement on the electronic properties and reactivity of metal surfaces," *Surface and Interface Analysis*, vol. 52, no. 3, pp. 299–307, 2021.

[21] P. Clark and D. Williams, "Designing advanced materials: The role of surfactant-metal interactions," *Advanced Materials*, vol. 33, no. 5, pp. 1904–1912, 2021.

[22] T. Wang, "Palladium alloys used as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction.," *Energy Environ*, vol. 14, pp. 2639–2669, 2021.