



RASC

Real Academia
Sevillana de Ciencias

Diseño computacional de materiales

discurso pronunciado por el

Ilmo. Sr. D.

Javier Fernández Sanz

en el acto de recepción como académico numerario

el día 20 de abril de 2017

y

contestación del académico numerario

Excmo. Sr. D.

José María Trillo de Leyva

DISEÑO COMPUTACIONAL DE MATERIALES

*Discurso pronunciado por el Ilmo. Sr. D. Javier Fernández Sanz
en el Acto de recepción como Académico Numerario
de la Real Academia Sevillana de Ciencias
celebrado el día 20 de abril de 2017.*

Excmo. Señor Presidente de la Real Academia Sevillana de Ciencias, Excelentísimas e Ilustrísimas Autoridades, Excmos. e Ilmos. Señores Académicos, Compañeros, amigos y familiares, Señoras y señores,

Es para mí un gran honor haber sido elegido para formar parte de la Real Academia Sevillana de Ciencias, y deseo iniciar este discurso expresando mi más profundo agradecimiento por la distinción que se me ha hecho. En particular a los Académicos de la Sección de Química que propugnaron mi candidatura, y a todos aquellos que posteriormente me honraron apoyando mi nombramiento. Que los miembros de esta casa hayan considerado que mi actividad profesional a lo largo de los años es merecedora de tal distinción constituye no solo un orgullo sino que supone además un estímulo y un reto personal. Pertenecer a tan prestigiosa institución además me va permitir disfrutar de la oportunidad de colaborar y aprender de los tan distinguidos científicos que la componen. El ser Académico de la RASC me llena pues de satisfacción, orgullo y agradecimiento, y espero corresponder a la confianza en mi depositada.

Soy consciente, por otra parte, que esta distinción no se dirige solamente a mí individualmente, por lo que debo empezar manifestando mi reconocimiento a todas las personas que a lo largo de mi vida profesional han creído en mí y me han ayudado: mi familia, mis amigos, y un sinnúmero de colaboradores repartidos por toda la geografía.

Empezando por mi etapa universitaria, en la Universidad de Zaragoza, donde cursé estudios de licenciatura y realicé la tesis doctoral, me gustaría empezar por citar al Prof. J. Vilarrasa, quien me abrió los ojos al concepto de excelencia, empezó a hablarme de los cálculos cuánticos y me presentó al Prof. S. Olivella, referenciainternacional en la computación químico-cuántica, que me brindó una amistad quetodavía perdura.

Mi tesis doctoral estuvo enfocada a la síntesis asimétrica de aminoácidos mediante catalizadores quirales de hidrogenación de olefinas en fase homogénea. Realizada a caballo entre el Departamento de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias de Zaragoza y el Laboratorio de Química Estructural de la Facultad de Ciencias de Pau, en Francia, a donde acudía frecuentemente a hacer medidas de RMN para determinar excesos enantioméricos y, también, a desarrollar los cálculos teóricos, en este caso del mecanismo de reacción de hidrogenación. Era todavía la época del Extended-Hückel de Hoffmann y de las tarjetas perforadas.

Al terminar la tesis troqué mi puesto de Profesor Ayudante de Clases en Zaragoza por el de Maître-Assistant Associé, en Pau. De esta época debo citar al Prof. A Dargelos, quien me introdujo en la espectroscopia electrónica experimental y teórica, además de la programación en Fortran, y me hizo partícipe de un sinnúmero de trucos prácticos en unos momentos en los que la aplicación de la informática a la química, y a la ciencia en general, se basaba en un hágaselo-usted-mismo.

A mi regreso a España en 1986 me incorporé al Departamento de Química Física de la Universidad de Sevilla, donde he desarrollado mi actividad investigadora hasta el día de hoy. Si bien inicialmente mantuve la línea basada en la de espectroscopia electrónica de compuestos organometálicos, posteriormente, fui interesándome más por el estudio de materiales para producción y conversión de energía y catálisis. La variedad de materiales y funcionalidades, así como los intervalos de espacio y tiempo a cubrir hacen que lo que se ha dado en llamar “Computational Materials Science” sea una disciplina en la que los retos metodológicos y computacionales para un químico-cuántico son, sin duda alguna, enormes a la vez que fascinantes.

Hoy en día, la computación se aplica a todos los campos de la química y no solo porque permite comprender sino que por su carácter predictivo permite predecir, y su impacto va desde el diseño de un fármaco hasta el diseño de un material que pueda ser usado como escudo térmico en una nave espacial. Va ser precisamente el diseño de materiales el eje central de este discurso.

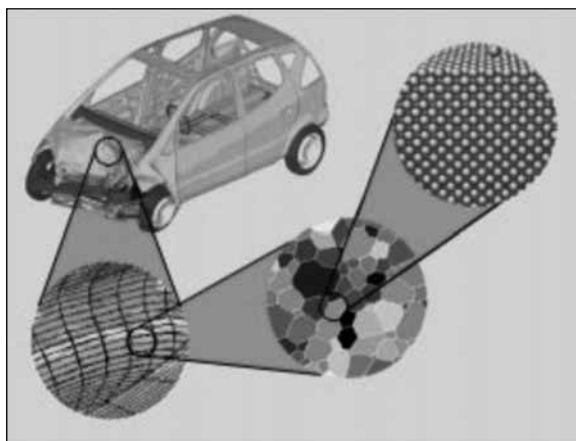
En el diseño de un material, como en el diseño de cualquier otro objeto o procedimiento, se requiere primero plantear qué funcionalidades debe tener dicho material y qué elementos están a nuestro alcance. Existe una gran variedad de materiales, que se pueden clasificar utilizando varios criterios, y que abarcan actividades humanas tan diversas como la construcción o la medicina, como la producción de energía solar o la fabricación de un motor para un automóvil. De un modo general, la experiencia acumulada a lo largo de siglos ha venido dictando la idoneidad de un material para un fin determinado y, como tal experiencia, ha ido emanando de una larguísima serie de pruebas de ensayo y error que se remonta al origen de la especie humana. Se trata de un procedimiento de optimización, más o menos trufado de azar que ha llevado a nuestra especie desde la edad de piedra hasta nuestros días, que los futuros historiadores probablemente enmarcarán en una nueva era o edad, asociada con alguno de los materiales que invaden profusamente la sociedad actual. Bien podría tratarse de la edad de los polímeros, o del silicio, habida cuenta del gigantesco impacto de tanto los materiales plásticos como los semiconductores.¹ O quizá se denomine la edad del grafeno, si este material es capaz de dar de sí todo aquello que promete.

En cualquier caso, si reflexionamos sobre las causas que subyacen a la revolución tecnológica experimentada en los últimos años podemos concluir que tal revolución ha estado marcada por el crecimiento casi exponencial del número y tipo de materiales, que cubren una amplísima gama de funcionalidades. Existe un hecho diferencial en el modo en que se prepara un material hoy en día y se debe al conocimiento que se tiene de la relación que existe entre la estructura de un material y su comportamiento. Las reglas que rigen dichas relaciones empezaron a intuirse en los albores del siglo XX, cuando se

comenzaron a sentar las bases y fundamentos de la estructura atómica y molecular. Además del desarrollo de los métodos analíticos, que permiten conocer su composición, se inició el desarrollo de técnicas de elucidación estructural que proporcionan información sobre el modo en que están dispuestos los elementos que lo componen, llegando hoy en día a proporcionar detalles a escala nanoscópica como las imágenes que se obtienen por microscopía de fuerzas atómicas o de efecto túnel, como las que mostraré más adelante.

Entre la gran variedad de propiedades que podemos estar buscando en un material, sabemos fehacientemente que existe una relación entre su comportamiento y su estructura (Figura 1). Conociendo dicha relación se puede modificar la estructura del material, alterando por ejemplo su composición o su procesado, lo cual es de esperar que redundará en una mejora de las propiedades deseadas.

FIGURA 1
DE LA ESTRUCTURA A LA FUNCIONALIDAD DEL MATERIAL



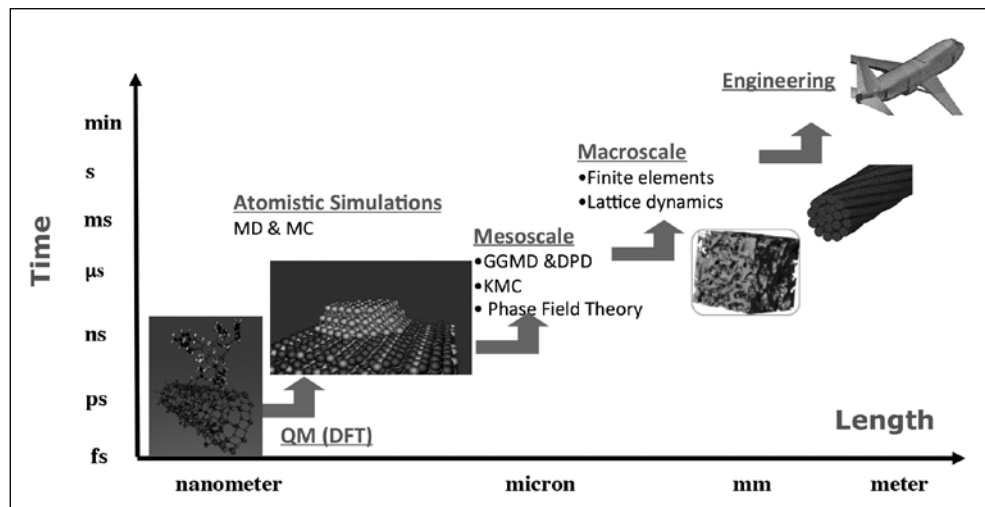
Ahora bien, volviendo a la idea central de la relación existente entre la estructura de un material y sus propiedades, cabe insistir en el fundamento último de dicha relación, es decir, ¿por qué tal material, que tiene tal composición y tal tipo de estructura, posee o es de esperar que posea unas determinadas propiedades? Pues bien, la razón última viene determinada por su estructura electrónica la cual dicta las características del enlace químico que se establece entre los átomos que lo constituyen. Y es precisamente este el punto de arranque del diseño computacional de un material en su escala más elemental. A este nivel, la descripción de las propiedades electrónicas de la materia se realiza necesariamente utilizando las leyes de la mecánica cuántica en las que se basan un amplio repertorio de métodos químico-cuánticos cuya precisión y coste se extiende en un amplio intervalo.

Evidentemente la simulación de un material abarca una enorme variedad de aspectos que cubren detalles de diferente dimensión y diferente escala temporal. En este contexto

se utiliza el término de simulación multiescala, que, dependiendo del orden en la dimensión y en el tiempo, delimita la metodología a aplicar. En la Figura 2 se esquematiza una forma típica de esta clasificación que se extiende desde el detalle nanoscópico hasta el macroscópico. En la parte inferior izquierda la descripción del sistema se focaliza en la estructura electrónica y el enlace químico; las unidades de representación son, por lo tanto, los núcleos y los electrones, y la metodología es necesariamente de tipo mecanocuántico. A medida que se avanza en la escala los elementos constituyentes aumentan de tamaño, y se habla de simulaciones atómicas, en las que normalmente se aplican técnicas de dinámica molecular o Monte Carlo. Se puede también usar grupos de átomos, como en los métodos de grano grueso y mesoescala, y de ahí progresar al tratamiento mediante elementos finitos, etc.²

En cuanto a la calidad de la respuesta que ofrecen, los métodos mecanocuánticos son, con diferencia, los más precisos y, mediante comparación con medidas experimentales, se ha podido confirmar su carácter predictivo en multitud de ocasiones. Debido a ello constituyen el núcleo central de la Química Teórica y Computacional, y forman el eslabón esencial para parametrizar y validar el resto de metodologías a escalas superiores.

FIGURA 2
REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE LAS DIFERENTES METODOLOGÍAS QUE SE USAN EN LA REPRESENTACIÓN MULTIESCALA DE UN MATERIAL



Antes de entrar en el meollo de este discurso me van a permitir que trace unas rápidas pinceladas sobre el devenir de la Química Teórica y Computacional a lo largo de las últimas décadas. Histórica y estrictamente hablando, la base de la computación en química está constituida por la mecánica cuántica no relativista y la mecánica estadística. Centrándonos en la química cuántica, cuyo papel es primordial, las ideas que sostienen

su entramado teórico son bastante concisas y relativamente claras. La noción de función de onda y su evolución temporal, predicha por la ecuación de Schrödinger, quedaron establecidas a principios del siglo pasado. Las aportaciones de Hartree y Fock, y la sistematización introducida por el tratamiento de Roothaan y Hal dejaron la vía libre al desarrollo de la teoría de orbitales moleculares, la cual, como es bien conocido, ha constituido la herramienta fundamental para la interpretación y predicción de la estructura y propiedades de los compuestos químicos. Conceptualmente, la función de onda molecular polieletrónica se representa mediante determinantes de Slater lo cual aporta una solución teórica consistente y cuasicuantitativa. La limitación a esta metodología se debe a dos razones de índole diferente: por un lado la capacidad de cálculo, y por otra parte, en esa pequeña porción de energía, como el 5-10%, que se pierde cuando se compara con los valores experimentales. Respecto a la primera limitación, su solución era obvia ya que todo lo que había que hacer era esperar el desarrollo de ordenadores más potentes. Ahora bien, recuperar esa pequeña porción de energía perdida, que de una manera amplia se puede identificar con la conocida energía de correlación electrónica, era tarea mucho más difícil.³

Mediada la década de los 70 y principios de los 80 se perfilaban dos grandes tendencias en el mundo de la química computacional. La basada en una aproximación relativamente rigurosa de cálculo de las integrales moleculares, también llamada *ab initio*, y la que utilizaba técnicas semiempíricas mediante el ajuste del cálculo integral a parámetros de algún tipo. Los métodos semiempíricos, entre los cuales los introducidos por M. S. Dewar, el MNDO y sus variantes, fueron muy populares, eran relativamente seguros para tratar el estado fundamental de las moléculas orgánicas, incluyendo halógenos y ciertos metales representativos. Puesto que se ajustaban a valores de entalpía experimentales, entre otras magnitudes, su parametrización introducía implícitamente correcciones provenientes del defecto de energía de correlación. Sin embargo, la extensión a compuestos organometálicos de metales de transición fallaba de modo generalizado y no era sistematizable. Aún más inadecuada resultaba su aplicación al estado sólido, en particular a metales y óxidos metálicos. A pesar de ello, marcaron una dirección a tener en cuenta.

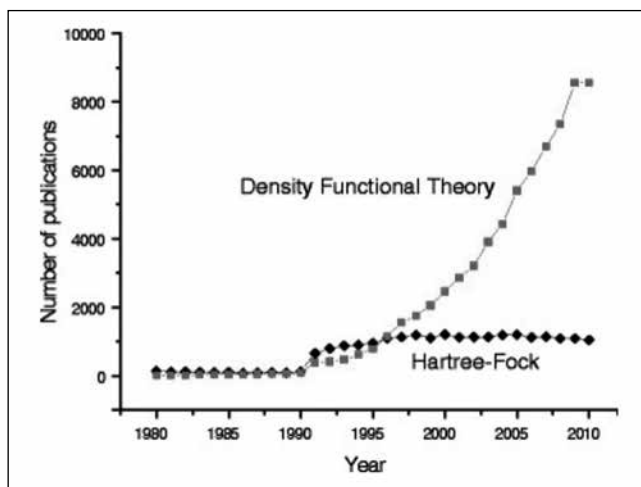
Por su parte, en la metodología *ab initio*, por orden de precisión, debemos empezar por los métodos *ab initio* post-Hartree-Fock (HF) y los métodos Monte Carlo cuántico (QMC). Ambos incorporan intercambio y correlación electrónicos exactamente sin más arbitrariedad que la base utilizada. Ambos convergen sistemáticamente a la solución exacta y permiten la determinación de las propiedades tanto del estado fundamental de un compuesto como de sus estados excitados. Centrando la atención en la determinación post-HF de la función de onda polieletrónica, la incorporación de los efectos de correlación electrónica requiere calcular, transformar y almacenar un elevadísimo número de integrales, que a su vez conlleva un esfuerzo computacional enorme. Estas restricciones llevaron a desarrollar estrategias de partición del operador hamiltoniano y del espacio configuracional muy elaboradas, y a programar técnicas y algoritmos computacionales no menos ingeniosos.

Desde un punto de vista del tipo de sistema a tratar, mientras los métodos de tipo Monte Carlo fueron inicialmente aplicados al estudio de la materia condensada, los de tipo post-HF se han utilizado más en el estudio de moléculas, abordándose el estudio del estado sólido mediante técnicas de incrustación. En este modelo, la representación del sistema objeto de estudio se hace a través de un conjunto finito de átomos que se rodea o incrusta en un potencial, explícito o implícito, que simula la interacción con el entorno. Una alternativa al modelo de agregado incrustado es la formulación periódica, en la cual se construye una celda de representación, o supercelda, que se replica tridimensionalmente en el espacio. La resolución de las ecuaciones de Hartree-Fock que incorporan un potencial periódico resulta ser una elegante y práctica solución que se adapta muy bien al estudio de materiales aislantes y semiconductores. En cualquier caso, como se ha mencionado, el inconveniente fundamental de estos métodos *ab initio* es el enorme coste computacional que este tipo de cálculo conlleva, lo cual, obviamente, limita su aplicación a sistemas de tamaño relativamente pequeño.

En el prólogo del libro de Dronskowski, “Computational Chemistry of Solid State Materials”,⁴ el premio Nobel de Química Roald Hoffmann reivindica que el estado sólido constituye el terreno común a la Física y a la Química. Aún compartiendo elementos básicos como los átomos, las fuerzas físicas y la termodinámica, por ejemplo, el análisis y la reactividad de la materia confiere a la Química una identidad específica que además culmina en ese maravilloso concepto de enlace químico. Ahora bien, en el estudio de las propiedades de la materia, Hoffmann escribe: “El éxito es más probable utilizando una aproximación mixta: una comprensión química del enlace (en muchos aspectos más profunda que la de la comunidad de los físicos), unida a una descripción física rigurosa de lo que es realmente diferente en la propiedad del material”.⁴

Cabe preguntarse entonces cómo se puede llevar a cabo esa mezcla en el estudio de la materia condensada. Pues bien, en el tratamiento del estado sólido, los físicos utilizaban una aproximación, la teoría del funcional de la densidad, DFT por su siglas en inglés, que fue muy popular desde la década de los 70, sobre todo en su aproximación de densidad local, LDA. Sin embargo, se consideraba que la DFT no era suficientemente precisa para los cálculos en química. De hecho hubo que esperar hasta principios de la década de los 90 para que los funcionales adquirieran el refinamiento necesario como para producir resultados químicamente aceptables al ser capaces de representar de forma más adecuada los efectos de intercambio y correlación. El primer trabajo que reunió los términos DFT y química fue publicado en 1991 con el título: “Density functional theory as a practical tool for the study of elementary reaction steps in organometallic chemistry”. Escrito por Tom Ziegler,⁵ tristemente fallecido en 2015, marcó el punto de partida de una actividad imparable como lo muestra el crecimiento sostenido en el número de artículos que incorporan cálculos teóricos basados en DFT representado en la Figura 1. De hecho, el mismo Ziegler solía referirse a la DFT como “Das Future Tool” (la herramienta del futuro).

FIGURA 3
EVOLUCIÓN TEMPORAL EN EL NÚMERO DE PUBLICACIONES QUE INCLUYEN ALGÚN CÁLCULO DFT



¿En qué consiste dicha herramienta y a qué se debe el auge que ha tenido? Pues bien, para responder a esta cuestión conviene tener presente primero que la mecánica cuántica indica que la energía se obtiene como valor esperado de la función de onda electrónica. Esto indefectiblemente lleva a que la precisión sobre la energía calculada está ligada a la calidad de la función de onda. La solución Hartree-Fock proporciona la energía corregida a primer orden y representa dicha función mediante determinantes de Slater, lo cual constituye la función de orden cero a la cual se puede ir añadiendo correcciones de forma sistemática hasta acercarse a la solución exacta. Claro está que para un compuesto químico que tiene n electrones, el problema de determinar la función de onda polieletrónica, que depende por lo tanto de $3n$ variables, es de una complejidad extraordinaria, de hecho, inabordable.

La DFT en cambio enfoca el problema desde otro punto de vista. Sus raíces conceptuales se hunden en el modelo de Thomas y Fermi, y se sustenta en los dos teoremas de Hohenberg y Kohn que establecen una relación entre la energía del estado fundamental del sistema en cuestión y su densidad electrónica, la cual solo depende de las tres coordenadas cartesianas.⁶ Dentro del esquema de Kohn y Sham, la DFT transforma un problema intratable de partículas en interacción, sometidas a un potencial estático, en un problema de electrones que no interaccionan y se mueven en un potencial efectivo. Dicho potencial incluye, además de la interacción de Coulomb, la de intercambio y correlación. La teoría es rigurosamente correcta, pero la dificultad reside en que la relación entre la energía del sistema y la densidad electrónica se hace a través de un funcional cuya expresión exacta es desconocida. La aproximación más simple para la forma de este funcional es la que emana del modelo de la distribución uniforme de un gas de electrones, que da lugar a la antes mencionada aproximación LDA. En cualquier caso, esta

limitación no ha impedido su expansión y se han desarrollado familias de funcionales que dependen no solo de la densidad electrónica sino de sus gradientes y segundas derivadas. El éxito de la DFT se debe fundamentalmente a dos razones: 1) es capaz de reproducir los datos experimentales de forma satisfactoria, y 2) su coste es mucho menor que el requerido en un cálculo de tipo post-HF que proporcione un grado de precisión equivalente. Desde un punto de vista práctico, un cálculo DFT requiere alrededor de 1.5 veces el tiempo necesario de un cálculo de tipo HF, es decir la mera determinación de la función de onda electrónica de orden cero que serviría luego para el cálculo post-HF.

Existe una tercera razón para el éxito de la DFT, que atañe sobre todo a su aplicación a la determinación de las propiedades del estado sólido, y es su excelente adecuación a la utilización de una base de ondas planas en lugar de bases localizadas. Este esquema DFT-ondas planas proporciona una de las herramientas más potentes actualmente disponibles para el estudio de los materiales sólidos, y no solo en lo concerniente a las propiedades electrónicas, sino también mecánicas, eléctricas y térmicas.⁷

Volviendo, de forma más concreta, a la actividad que he desarrollado en el área de la Química Computacional, podría describirse de un modo amplio como el desarrollo y aplicación de métodos y modelos para simular las propiedades de los materiales y reacciones que tienen lugar en su superficie, usando la química cuántica y la mecánica estadística. Me he interesado por la estructura y las propiedades electrónicas de una variedad de materiales como óxidos, nitruros y sulfuros metálicos, y la reactividad de sus superficies, tanto de carácter extendido como cuando forman nanoestructuras. Desde un punto de vista catalítico hemos abordado la interacción metal/soprote y estudiado en profundidad procesos como la reacción de desplazamiento de agua, la oxidación preferencial de CO y la reacción de Fenton, entre otras. Una línea de gran actividad en mi grupo ha sido el desarrollo de captore de energía luminosa para ser usados en celdas solares sensibilizadas por un colorante (dye sensitized solar cells, DSSC), o por un punto cuántico (quantum dots solar cells, QDSC), y los procesos de transferencia de energía y electrones que en ellas se dan.

Entre las líneas citadas, voy a centrar esta intervención en catálisis, concretamente en la reacción de desplazamiento de agua. Como se verá más tarde, los catalizadores usados metales nobles soportados, por ejemplo, en un óxido metálico, entre los cuales el óxido de cerio es ampliamente utilizado. Bajo la premisa ingenua de que este óxido actúa como simplemente soporte empezaré hablando de sus propiedades de transporte, sin embargo veremos que en absoluto es un espectador inocente, sino que juega un papel central en los catalizadores que hemos desarrollado.

ÓXIDO DE CERIO: EL SOPORTE

Al lo largo de los últimos años mi grupo de investigación ha centrado su atención en diversos materiales, que abarcan temas tan diversos como la catálisis heterogénea, las celdas solares o la recuperación mejorada de petróleo. El tema que he elegido para esta ocasión es el primero, y mi intención es guiarles a través de un itinerario teórico-

práctico que nos permita atisbar las diferentes etapas lógicas que llevan al desarrollo y optimización de un catalizador.

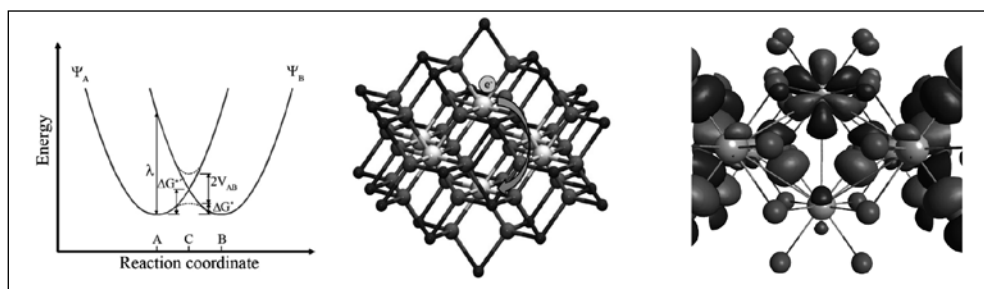
El cerio es uno de los metales pertenecientes a las denominadas tierras raras. Con una configuración electrónica $6s^2 5d^1 4f^1$ tiene el honor de inaugurar la serie de metales de transición interna ya que es el primer elemento en ocupar orbitales de tipo f. Exhibe dos estados de oxidación, +3 y +4, y es precisamente el primero, configuración $4f^1$, el que marca la diferencia respecto a otros cationes trivalentes. Desde este punto de vista, los óxidos de cerio constituyen el prototipo de óxidos que implican ocupación de orbitales de tipo f. Debido a la relativa facilidad con la cual el ion cerio (III) se oxida a cerio (IV), existe un elevado número de fases que van desde el sesquióxido, Ce_2O_3 , hasta el dióxido, CeO_2 . La química de estos óxidos es de una riqueza enorme y su aplicación abarca desde la catálisis (catalizadores de tres vías en los tubos de escape de los automóviles, por citar un ejemplo bien conocido), hasta su utilización como componente de electrolitos sólidos en pilas de combustible (SOFC).⁸

Curiosamente, este enorme desarrollo se ha visto confrontado a la relativa inoperancia de la metodología químico-cuántica para tratar electrones de tipo f, en particular en el estado sólido. Aunque sí se han publicado trabajos estructurales basados en potenciales semiempíricos,⁹ la dificultad en el cálculo de las integrales moleculares que implican orbitales de tipo f conllevó un cierto retraso en la utilización de metodologías *ab initio* en estos compuestos. A parte de este detalle técnico, existe una dificultad añadida que se debe al hecho de que los electrones 4f están intensamente correlacionados, efecto físico que no está correctamente descrito por los funcionales usualmente utilizados en DFT. Consideremos por ejemplo el sesquióxido Ce_2O_3 ; la estructura electrónica que predice un funcional LDA o un funcional de gradiente generalizado GGA, los más utilizados en estado sólido, corresponde a un comportamiento metálico, con una banda f parcialmente ocupada. Sin embargo, es sabido que este óxido se caracteriza por ser un aislante de Mott, con un acoplamiento antiferromagnético entre los electrones f de los iones Ce^{3+} adyacentes. Como mostraron Hay et al.,¹⁰ para describir correctamente este fenómeno de fuerte correlación es preciso incluir en el funcional DFT parte del intercambio electrónico exacto, lo cual se consigue mediante la utilización de lo que se conoce como funcionales híbridos. Dichos funcionales son muy comunes en el cálculo molecular si bien son de difícil aplicación bajo condiciones periódicas. Hoy en día se dispone de implementaciones para estado sólido usando bases tanto de tipo gaussiano como de ondas planas, aunque el coste computacional es muy elevado.¹¹ Una alternativa al uso de funcionales híbridos es utilizar una corrección de tipo Hubbard, DFT+U, que si bien es menos rigurosa proporciona resultados aceptables a menor coste.^{12,13,14,15}

Una de las características más valoradas del óxido de cerio es su capacidad para actuar como almacén de oxígeno. Bajo condiciones reductoras hay una migración de átomos de oxígeno que difunden desde el interior del sólido hacia la superficie donde se combina, por ejemplo, con CO. Esto va acompañado con una reducción de Ce^{4+} a Ce^{3+} , aprovechando precisamente la facilidad de interconversión entre estados de oxidación. Bajo condiciones oxidantes se produce una migración de oxígeno hacia el seno del material con formación de Ce^{4+} . Sea cual sea el sentido de la migración, dicho trans-

porte de carga lleva asociado una conductividad electrónica σ_e y otra iónica σ_i . Se ha propuesto que el movimiento electrónico en el seno del óxido de cerio responde al salto activado de un polarón. La base teórica para el movimiento de un polarón en el seno de un sólido fue introducida por Emin y Holstein,¹⁶ y por Austin y Mott.¹⁷ Su descripción pone en juego dos cantidades fundamentales: la integral de transferencia electrónica J y la energía de activación WH . Resulta que, a pesar de la diferencia en la terminología, el tratamiento de EHAM es equivalente a la teoría de Marcus para la transferencia electrónica,¹⁸ mucho más familiar para los químicos, en la que se utiliza los términos elemento de acoplamiento electrónico VAB y energía de activación ΔG^* para referirse a las mismas magnitudes (Figura 4).

FIGURA 4
PERFIL DE ENERGÍA DE LOS DOS ESTADOS DIABÁTICOS QUE SE UTILIZAN EN LA TEORÍA DE MARCUS. EN EL CENTRO ESTRUCTURA LOCAL DE UNA PAREJA DE IONES $Ce^{III}-Ce^{IV}$ ENTRE LOS CUALES TIENE LUGAR LA TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA. EN LA DERECHA REPRESENTACIÓN DE LA DENSIDAD DE SPIN ELECTRÓNICO EN DICHS CENTROS QUE MUESTRA EL ORBITAL 4f OCUPADO



La conductividad en el sólido está determinada por la movilidad electrónica, μ_e , la cual es proporcional a la velocidad de salto de un polarón entre sitios adyacentes, Γ_{pol} :

$$\mu_e \propto ea^2 \Gamma_{pol}/kT$$

A su vez, el valor de Γ_{pol} puede ser estimado utilizando la expresión:

$$\Gamma_{pol} = P\nu_0 \exp(-\Delta G^* / k_B T)$$

en la que ν_0 es la frecuencia de vibración asociada al modo normal relacionado con la coordenada de reacción, aquí la tensión Ce-O (respiración) antisimétrica, y P es la probabilidad de interconversión entre el estado inicial y final en el punto de intersección.

Los procesos de transferencia electrónica se suelen clasificar como diabáticos o no-adiabáticos (o diabáticos) según los valores relativos del tiempo de transferencia electrónica, t_e , y el tiempo de reorganización de los núcleos o tiempo de transferencia de

polarización atómica, t_a . Si $t_{el} \ll t_a$, $P \approx 1$ y se dice que el proceso es adiabático. Por el contrario, si $t_{el} \gg t_a$, $P \ll 1$ y el proceso es no-adiabático. Como $t_{el} \sim \hbar / V_{AB}$, resulta que el proceso no-adiabático corresponde a integrales de transferencia pequeñas. En cualquier caso, que el proceso sea adiabático o no-adiabático puede evaluarse mediante el valor del coeficiente de transmisión, κ , dado por:

$$\kappa = 2P/(1 + P)$$

y la probabilidad de interconversión puede estimarse utilizando:

$$P = 1 - \exp \left[-(V_{AB}^2 / \hbar v_0) (\pi^3 / \lambda k_B T)^{1/2} \right].$$

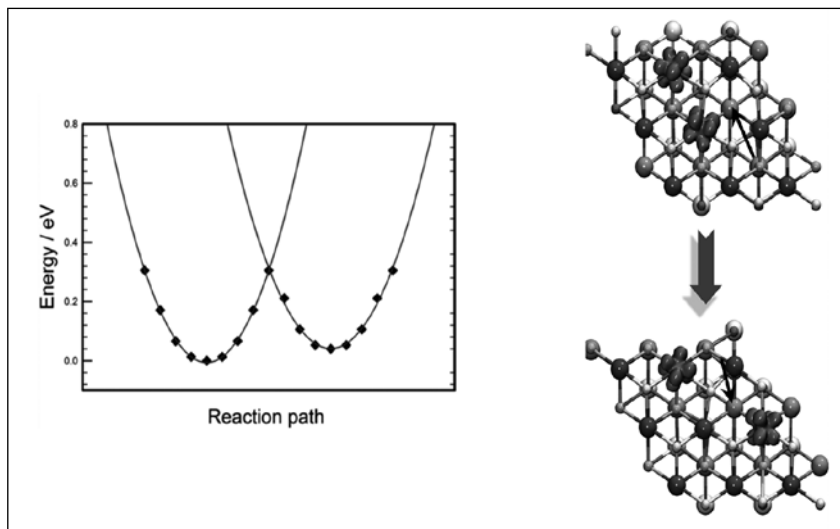
En esta ecuación el parámetro λ es la energía de reorganización, cuyo valor en el límite diabático es $4 \times \Delta G^*$.

La optimización estructural indica que la reducción de los iones Ce^{4+} conduce a una distancia interatómica $\text{Ce}^{\text{III}}\text{--O}$ de 2.429 Å, significativamente mayor que la determinada en el cristal de CeO_2 (2.338 Å). Esta relajación se acompaña por un acortamiento de las distancias interatómicas en la capa vecina O--Ce^{IV} a 2.309 Å. Las distancias estimadas para los siguientes vecinos son 2.342, 2.336 y 2.336 Å, que como se ve tienden rápidamente a la del cristal perfecto. Esta disposición estructural indica que la perturbación inducida por la reducción del ion Ce^{4+} afecta de forma casi exclusiva a su primera esfera de coordinación, lo cual es coherente con la formación de un polarón pequeño, para cuyo movimiento podemos utilizar la teoría EHAM. Utilizando una estrategia de cálculo que hace uso de las funciones diabáticas localizadas del sistema¹⁹ se puede estimar la magnitud del elemento matriz de acoplamiento electrónico, $V_{AB} = 80$ meV (645.2 cm^{-1}), y el factor de probabilidad P . El coeficiente de transmisión estimado es $\kappa = 0.81$, lo cual revela que el proceso de transferencia electrónica en el sólido se desvía sensiblemente del modelo adiabático.²⁰ En cuanto a las barreras de activación diabáticas en el seno del cristal, nuestros cálculos proporcionan un valor en torno a los 9.22 kcal/mol, próximo a la medida experimental de Tuller y Nowick.²¹

En una muestra ligeramente reducida se produce una compensación de carga por formación de vacantes, CeO_{2-x} , que se estabilizan cerca de la superficie. Los iones Ce^{3+} tienden a situarse cerca de la superficie, o de otra interfase,²² y se estabilizan también cuando están próximos a las vacantes de oxígeno. El proceso de transferencia electrónica resulta estar favorecido cuando los iones cerio entre los cuales se produce están próximos a las vacantes de oxígeno, Figura 5. El valor del elemento matriz de acoplamiento electrónico, V_{AB} , es del mismo orden, pero las barreras de activación disminuyen en un 30-50% según el caso y camino considerado.

Por lo general, las movilidades electrónicas, μ_e , en los sólidos suelen ser varios órdenes de magnitud mayores que las iónicas, μ_i , sin embargo este no es el caso en el óxido de cerio. Debido al carácter activado del movimiento del polarón, la movilidad electrónica está relativamente restringida, y las medidas experimentales arrojan valores del orden de 10^{-4} - 10^{-2} $\text{cm}^2/\text{V s}$, dependiendo de la concentración de vacantes. Debemos

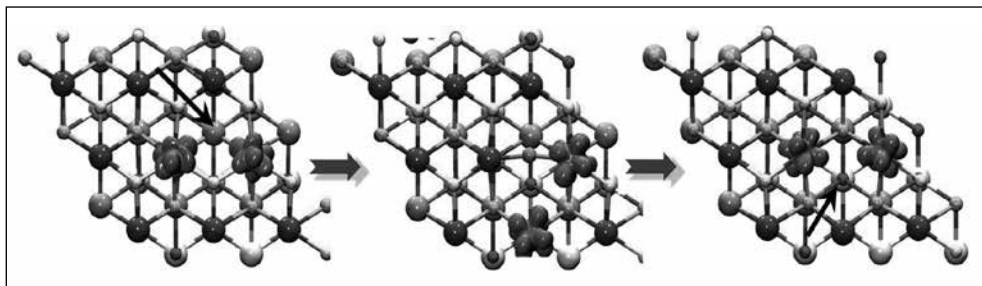
FIGURA 5
PERFIL DE REACCIÓN PARA EL MOVIMIENTO DE UN POLARÓN ASOCIADO A UNA
VACANTE DE OXÍGENO SOBRE LA SUPERFICIE (111) de CeO_2 . LA POSICIÓN RELATIVA
DE LOS IONES CERIO (III) VIENE INDICADA POR LA PRESENCIA DE LOS ORBITALES
4f OCUPADOS



recordar que el número de vacantes está relacionado con la concentración de electrones portadores, ya que por cada átomo de oxígeno que se pierde se producen dos iones Ce^{3+} . Por su parte, las movilidades iónicas caen en el intervalo 10^{-5} - 10^{-3} cm^2/Vs , dependiendo también de la concentración de vacantes y presencia de otros dopantes metálicos, pues el movimiento iónico se hace también a través de las vacantes de oxígeno. La barrera de activación calculada para la difusión iónica en el seno del cristal es 14.53 kcal/mol y los valores experimentales en torno a 47.28 kcal/mol. Por otra parte, como en el caso de la transferencia electrónica, cerca de la superficie las barreras para la migración de oxígeno son mucho menores, entre 2 y 8 kcal/mol.²³ En la Figura 6 se muestran las estructuras implicadas en la migración de un átomo de oxígeno a través de una vacante flanqueada por dos iones Ce^{3+} , en la que la migración de oxígeno está acoplada a una transferencia simultánea de un electrón 4f.

El análisis final del transporte de electrones y de iones oxígeno revela que no se trata de dos movimientos independientes, sino que están acoplados y de hecho se presenta como un proceso colaborativo. Esto quiere decir que la migración iónica se acompaña de procesos de transferencia electrónica que facilitan el paso de los átomos de oxígeno entre parejas de cationes metálicos.

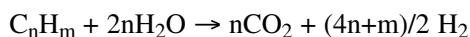
FIGURA 6
ESTRUCTURA INICIAL (IZDA.), ESTADO DE TRANSICIÓN (CENTRO) Y ESTRUCTURA FINAL (DCHA.) EN LA MIGRACIÓN DE UN ÁTOMO DE OXÍGENO ENTRE DOS IONES CERIO (III) EN LA SUPERFICIE (111) DE CeO₂



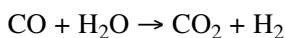
LA REACCIÓN DE DESPLAZAMIENTO DE AGUA

Tras haber examinado sucintamente los aspectos más relevantes del transporte de carga y materia a través del óxido de cerio, vamos ahora a considerar la reactividad de sus superficies en un contexto de catálisis heterogénea. Son muchos los procesos catalíticos en los que este óxido participa interpretando diferentes roles, aunque quizá el más conocido sea su papel como soporte en los catalizadores de tres vías, en los que se dispersa sobre su superficie un metal noble. Este papel es común a otros óxidos metálicos, como las alúminas y los óxidos de titanio, y aunque suele presuponerse que estos soportes son meros espectadores, queda claro que un material como el óxido de cerio, que es capaz de intercambiar carga y materia con relativa facilidad, está lejos de ser un espectador inocente.

La reacción catalítica que vamos a tratar es la denominada reacción de desplazamiento de agua, comúnmente conocida por sus siglas en inglés WGS (*water gas shift*). Esta reacción es una de las etapas clave en el proceso de obtención de hidrógeno de alta pureza. Efectivamente, más del 95% del hidrógeno que se produce en la actualidad proviene del reformado de hidrocarburos con vapor de agua:



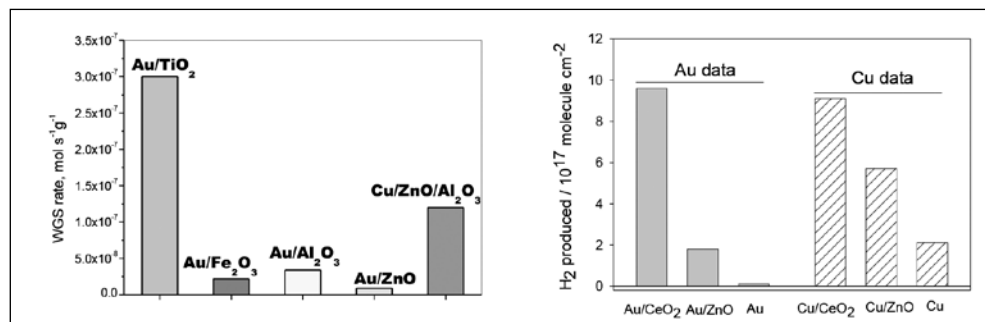
Sin embargo, el producto de reacción contiene pequeñas cantidades (1-5%) de CO que degrada la actividad de los electrodos de platino que se usan en las pilas de combustible. La reacción de WGS precisamente permite eliminar buena parte de este CO nocivo:



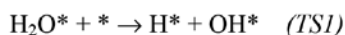
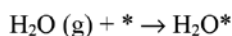
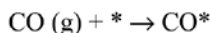
La reacción es ligeramente exotérmica ($\Delta H^\circ = 41.4 \text{ kJ mol}^{-1}$), pero debido a la elevada barrera de activación implicada en la rotura de los enlaces OH de la molécula de

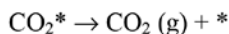
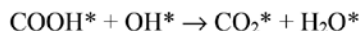
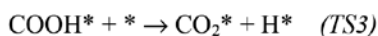
agua, requiere el uso de un catalizador y temperaturas elevadas. Los catalizadores actualmente utilizados en la industria están constituidos por mezclas de óxidos de Fe-Cr y Zn-Al-Cu, y trabajan a temperaturas entre 350-500°C y 180-250°C, respectivamente.²⁴ Estos materiales tienen varias limitaciones que van desde su carácter pirofórico hasta la necesidad de usar tiempos de acondicionamiento previo largos, lo cual los hace poco operativos para su uso en unidades de reformado a pequeña escala donde se precisa una respuesta rápida. Una segunda generación de catalizadores que supera estas limitaciones y que, sobre todo, permite trabajar a temperaturas inferiores, está formada por metales nobles depositados en un soporte. Aunque inicialmente se utilizó Au soportado en óxido de titanio,²⁵ posteriormente se ha comprobado que también son activos Cu, Ag y Pt.²⁴⁶ Como se puede observar en la Figura 7, la actividad del catalizador Au/TiO₂ es mucho mayor que la del catalizador industrial, lo cual es notable, ya que ni el oro metálico ni el óxido de titanio son activos por separado. Además, se ha demostrado que hay una relación entre el carácter reducible del óxido que actúa como soporte y la actividad catalítica (Figura 7, derecha), y se ha propuesto que la interfase metal-noble/óxidometálico desempeña un papel clave en el proceso.²⁷

FIGURA 7
ACTIVIDAD CATALÍTICA DE VARIOS CATALIZADORES FORMADOS POR Au
SOPORTADO, COMPARADA CON LA DEL CATALIZADOR INDUSTRIAL,²⁵ EN LA
DERECHA SE MUESTRA LA INFLUENCIA DEL SOPORTE EN LA ACTIVIDAD
CATALÍTICA²⁶



El mecanismo propuesto para la reacción se resume en el esquema siguiente, en el que el asterisco denota un sitio de anclaje de la superficie:





La inactividad de los metales aislados puede comprenderse fácilmente si se tiene en cuenta su ineficacia para disociar la molécula de agua, lo cual se justifica tanto por las elevadas barreras de activación como el carácter endotérmico calculadas para estas reacciones. Como puede observarse en la Tabla I, sólo en el caso de una nanopartícula (NP) de cobre la reacción es ligeramente exotérmica, con una barrera algo inferior a 23 kcal/mol. Estas estimaciones concuerdan perfectamente con las medidas experimentales que indican que solo la superficie Cu(100) y las NPs de cobre son ligeramente activas.

TABLA 1
ENERGÍAS DE ACTIVACIÓN Y DE REACCIÓN PARA LA DISOCIACIÓN DE AGUA EN VARIAS SUPERFICIES METÁLICAS

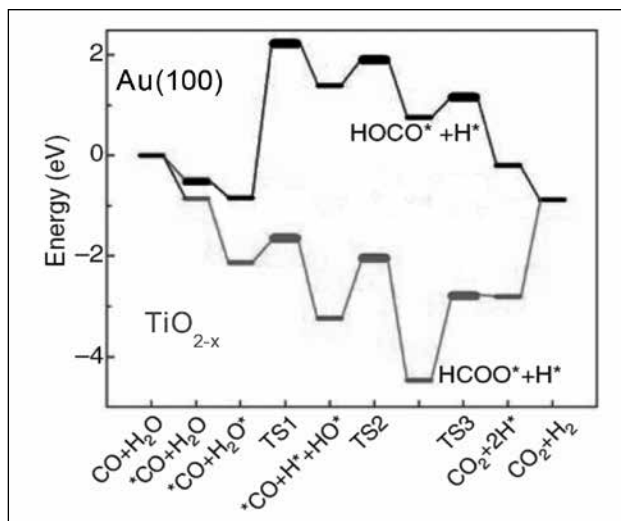
	Energía de activación /kcal mol ⁻¹	Energía de reacción /kcal mol ⁻¹
Au (111)	45.1	36.6
Au (100)	35.3	17.1
Au (NP)	29.7	14.1
Cu (111)	31.4	0.2
Cu (100)	26.1	9.0
Cu (NP)	21.4	-4.8

Mavrikakis et al.²⁸

Para poder comprender y racionalizar el comportamiento del catalizador podemos realizar un estudio completo del mecanismo de reacción propuesto. Hay que señalar que este tipo de análisis no es viable experimentalmente ya que, por lo general, es imposible aislar y caracterizar las diferentes especies que aparecen a lo largo de las etapas del mecanismo. Esta restricción desaparece cuando se aborda teóricamente ya que lo que se determina son secciones de las superficies de energía potencial en las que, la temperatura y el tiempo no son variables del sistema. En la Figura 8 se esboza el perfil de energía calculado para las etapas más significativas del mecanismo de reacción.²⁹

El perfil obtenido con Au(100) muestra una elevada barrera para la disociación de agua adsorbida, ahora bien, a partir de ese punto el resto de etapas implicadas requiere barreras de activación pequeñas de modo que la reacción se desliza hacia productos suavemente. Por el contrario, la disociación de agua sobre óxido de titanio es relativamente

FIGURA 8
PERFILES DE ENERGÍAS CALCULADOS PARA LA REACCIÓN WGS UTILIZANDO COMO SUPERFICIE Au(100) y TiO₂(110) CON VACANTES DE OXÍGENO. (1 eV= 23.06 kcal/mol)

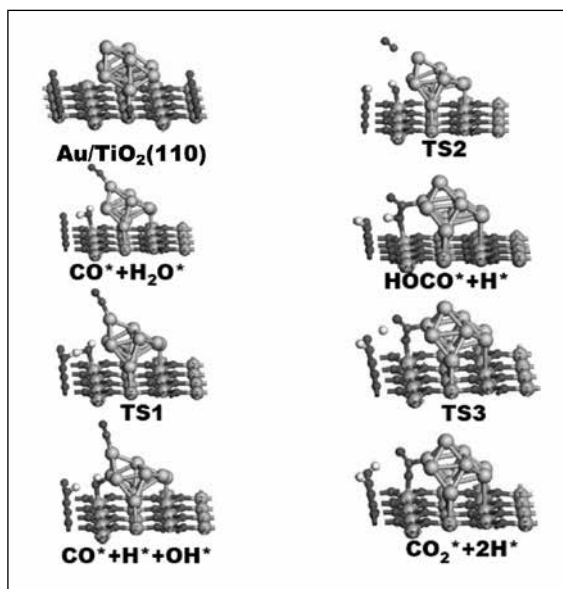


fácil. De hecho, la disociación de una molécula de agua adsorbida sobre una vacante lleva asociada una energía de activación de solo 8.1 kcal/mol.³⁰ Sin embargo, el sistema, en lugar de evolucionar hacia la especie HOCO, lo hace hacia la formación de formiato que se adsorbe fuertemente sobre la superficie y de hecho la desactiva.

Tras este análisis se entiende que ni el oro ni el óxido de titanio sean activos por separado, aunque se debe a razones diferentes. Resta ahora comprender por qué juntos funcionan como catalizador, altamente activo de hecho. Para ello se procedió al cálculo del perfil de reacción para una catalizador modelo formado por una NP de oro soportada sobre óxido de titanio, utilizando un modelo inicialmente propuesto por Norskov.³¹ En la Figura 9 se reproducen las estructuras más significativas del mecanismo de reacción. En primer lugar, y como era de esperar, los sitios idóneos para la adsorción de agua y monóxido de carbono son el óxido y la NP metálica, respectivamente. Las moléculas de Au(100) TiO_{2-x} agua disocian en el óxido dando lugar a grupos hidroxilo unidos a iones titanio de la superficie. Estos grupos hidroxilo son capaces de oxidar a moléculas de CO adsorbidas sobre átomos de oro vecinos a la interfase Au/TiO₂ dando lugar a grupos carboxilo que posteriormente disocian un átomo de hidrógeno para producir CO₂ que desorbe con facilidad.

Esta descripción del mecanismo muestra un catalizador de naturaleza bifuncional en el que el agua disocia sobre el óxido metálico mientras que la NP de oro fija la molécula de CO y estabiliza las especies intermedias que se forman. A su vez, la reacción clave tiene lugar en el perímetro de la interfase que forma la NP de oro y el soporte. Tras este análisis cabe preguntarse cuál de las dos funciones es la más importante, si la del óxido metálico o la de la NP metálica. Para intentar aclarar esta cuestión se va a hacer uso de una configuración del catalizador diferente a la tradicional, que recibe el nombre de

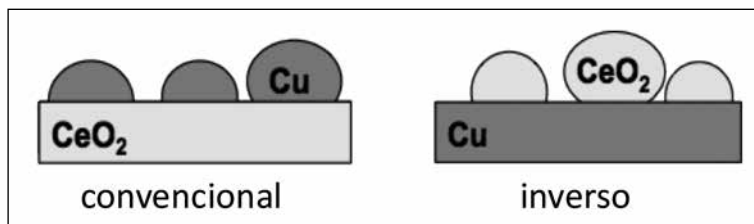
FIGURA 9
ESTRUCTURAS MÁS SIGNIFICATIVAS DEL MECANISMO DE LA REACCIÓN
WGS EN Au/TiO₂



catalizador inverso. En principio, para combinar un metal y un óxido hay dos configuraciones posibles: la convencional o directa en la que se deposita NPs de metal sobre un soporte, y la inversa, en la que se deposita NPs del óxido sobre una superficie metálica. En modo directo se potencia la actividad del metal, ya que las NPs exhiben bordes, vértices, con un número elevado de átomos infracoordinados y, por Au/TiO₂(110) lo tanto, son altamente reactivas. Por su parte, la superficie del soporte exhibe caras regulares y está en su forma menos reactiva. Por el contrario, en el catalizador inverso, el metal expone caras bien formadas, con pocos defectos y baja reactividad, mientras que las NPs del óxido están plagadas de defectos, siendo muy reactivas. En este caso, el papel del óxido metálico está potenciado. La forma de estas dos configuraciones se esboza en la Figura 10.

La idea del catalizador inverso ha sido aplicada utilizando diferentes metales, como Cu, Au, Pt y Pd, así como distintos óxidos metálicos como de cerio, titanio y aluminio.^{27,32,33} Aquí la discusión se va a centrar en la pareja Cu-CeO₂ debido a que, afortunadamente, su actividad catalítica es similar a la Au-CeO₂, la cual es, a su vez, superior a la de Au-TiO₂.³⁴ En general, en condiciones de bajo cubrimiento, el modo de crecimiento y la morfología de las NPs de óxido que se forman dependen fuertemente de las condiciones de preparación y del agente utilizado para oxidar el cerio presente en la superficie.³⁵ La deposición de óxido de cerio sobre una superficie de Cu(111) da lugar a islas cuya altura corresponde a una monocapa de óxido de cerio. La forma de dichas is-

FIGURA 10
SE FAVORECE LA ACTIVIDAD DEL METAL EN EL CATALIZADOR CONVENCIONAL. EN LA CONFIGURACIÓN INVERSA SE POTENCIA LA ACCIÓN DEL ÓXIDO METÁLICO

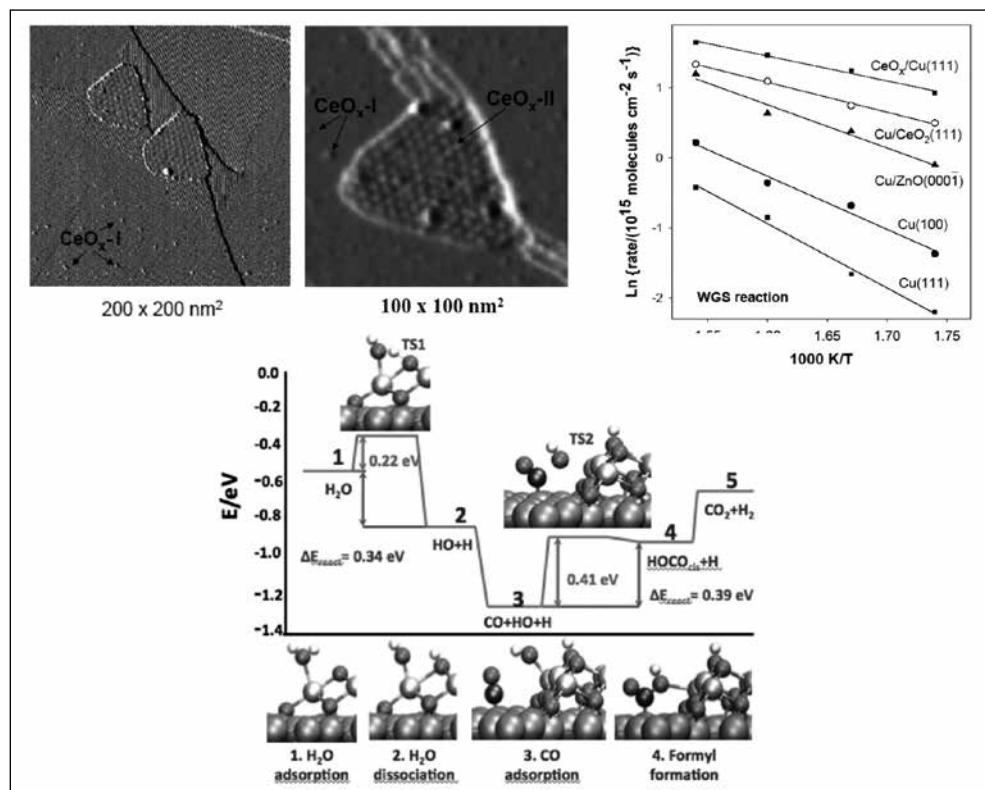


las puede observarse en la imágenes STM de la Figura 11. Además los espectros XPS de Ce 3d indica una presencia mayoritaria de iones Ce^{3+} .³⁶ La simulación teórica confirma la formación preferente de Ce_2O_3 tanto en el caso NPs adsorbidas como en el de una monocapa completa.³⁷ Por otra parte, los experimentos muestran que este catalizador, que podríamos denominar genéricamente como $\text{CeO}_x/\text{Cu}(111)$, es muy activo en la reacción WGS. A partir de las velocidades de reacción medidas a diferentes temperaturas se pueden trazar las líneas de Arrhenius representadas en la parte inferior izquierda de la Figura 11 y estimar las energías aparentes de activación, que en el caso de $\text{CeO}_x/\text{Cu}(111)$ es de 7.15 kcal/mol. Este valor es menor que los que se obtienen para el caso de NPs de Cu soportadas sobre $\text{CeO}_2(111)$, 8.99 kcal/mol, indicando que de hecho la actividad del catalizador inverso $\text{CeO}_x/\text{Cu}(111)$ es superior a la del catalizador directo Cu/CeO_2 . convencional inverso

El estudio teórico del mecanismo indica de nuevo el carácter colaborativo de los constituyentes del catalizador. El CO se adsorbe sobre el metal y el agua se une a la NP de CeO_x , donde disocia. El cálculo del perfil de energía de la reacción, representado en la parte superior derecha de la Figura 11, indica que la energía de activación para la disociación de agua es de sólo 5.07 kcal/mol, viéndose reducida la barrera para la formación de la especie formilo a 9.45 kcal/mol. Dentro de la precisión de los cálculos y la simplificación del modelo, ambos valores podrían ser indicativos de la medida experimental, por lo que no se puede asegurar a cuál de las etapas corresponde. En cualquier caso se puede apreciar que es precisamente la línea perimetral de la interfase $\text{CeO}_x/\text{Cu}(111)$ donde tiene lugar la reacción entre el CO y el grupo hidroxilo, y que el modelo teórico predice que la disociación de agua deja de ser la etapa limitante de la reacción.³⁸

El detalle de cómo la especie formilo (estructura 4 de la Figura 11) evoluciona hacia la formación de CO_2 resulta ser un aspecto de especial relevancia en este mecanismo. En efecto, el estudio de la superficie de potencial indica que una rotación del grupo OH deja vía libre a una migración de un átomo de hidrógeno hacia la NP de óxido, dando lugar a una molécula de CO_2 unida a la superficie de Cu y a la NP de óxido. El perfil de reacción de este proceso se representa en la Figura 12. Dicha molécula, que no es lineal, adquiere una cierta carga parcial negativa lo cual favorece precisamente su distorsión, por lo que resulta relativamente estable. La presencia de esta especie concuerda con

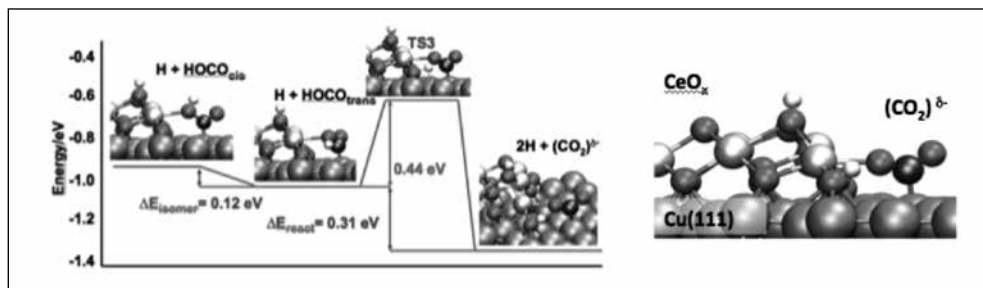
FIGURA 11
EN LA PARTE SUPERIOR IZQUIERDA, IMÁGENES STM OBTENIDAS TRAS DEPOSITAR
Ce SOBRE Cu(111) A 650K EN ATMÓSFERA DE O₂ (p≈5×10⁻⁷ Torr). PARTE SUPERIOR
DERECHA: GRÁFICOS DE ARRHENIUS DE LA REACCIÓN WGS PARA VARIAS MUESTRAS.
LOS DATOS DE CeO_x/Cu(111) CORRESPONDEN A UN CUBRIMIENTO DEL 20%.
EN LA PARTE INFERIOR SE MUESTRA EL PERFIL DE ENERGÍA POTENCIAL
CALCULADO DE LA REACCIÓN Y LAS ESTRUCTURAS MÁS SIGNIFICATIVAS



los datos experimentales obtenidos mediante espectroscopia XPS realizada a presión próxima a la ambiental (NAP XPS) en presencia de CO (p=90 mTorr) y de agua (p=30 mTorr). Así mismo, el análisis vibracional teórico permite interpretar los espectros infrarrojo de reflexión-absorción (IRRA) obtenidos experimentalmente.³⁸

La estabilización de CO₂ sobre la superficie de CeO_x/Cu(111) resulta ser un hallazgo de gran trascendencia ya que, visto desde otro ángulo, induce a pensar que este material podría servir también para su adsorción, activación y transformación. Como es bien conocido por todos, el CO₂ es uno de los principales contribuyentes al efecto invernadero, responsable del aumento de la temperatura y cambio climático, entre otros efectos perniciosos. Además de limitar las emisiones de gases, se ha desarrollado todo una estrategia para la captura y almacenamiento de carbono, y en particular hay un enorme interés en transformar el CO₂ en un compuesto químico útil como el me-

FIGURA 12
IZQUIERDA: PERFIL DE ENERGÍA PARA LA EVOLUCIÓN DESDE FORMILO HASTA CO₂.
DERECHA: DETALLE DE LA MOLÉCULA DE CO₂ ADSORBIDA



tanol, que puede ser usado posteriormente como combustible o suministro de carbono a bajo precio.^{39,40,41} La producción anual MeOH a partir de CO₂ es de 75 millones de toneladas, y esta claro que debido al carácter inerte del CO₂ que le confiere su gran estabilidad termodinámica, el proceso requiere un catalizador y presiones y temperaturas de trabajo elevadas. En el proceso CAMERE (carbon dioxide hydrogenation to form methanol via reverse-water gas shift) se empieza por una reacción retro WGS, (RWGS): CO₂+ H₂ → CO + H₂O, catalizada por ZnAl₂O₄, y tras eliminar el agua se produce una hidrogenación empleando Cu/ZnO/ZrO₂/Ga₂O₃. Presenta la desventaja de requerir dos catalizadores y dos reactores diferentes.⁴² Los catalizadores industriales actuales son mezclas de óxidos del tipo Cu/ZnO/Al₂O₃ que trabajan a presiones entre 50 y 100 atm y temperaturas entre 450 y 600 K.^{43,44,45} Obviamente, existe un enorme interés por mejorar y desarrollar un catalizador que pueda funcionar en condiciones más suaves.⁴⁶

Un primer aspecto objeto de controversia en el funcionamiento de este tipo de catalizador es la forma en que se fija y activa el CO₂ en la superficie. Se ha propuesto que el CO₂ se adsorbe sobre la superficie a través de átomos de hidrógeno provenientes de la disociación de H₂, sin que pierda su linealidad. Una vez adsorbido se puede hidrogenar progresivamente hasta MeOH. La presencia de moléculas de CO₂ plegadas, es decir activadas, adheridas en el perímetro formado por la NP de CeOx y la superficie de cobre que se ha comentado antes, sugiere que este material podría ser útil para catalizar su conversión. En la Figura 13 se muestra una imagen STM del catalizador y una comparativa de su actividad catalítica.⁴⁷

El sistema CeO_x/Cu(111) resulta ser 14 veces más activo que el modelo de catalizador comercial Cu/ZnO, y su energía de activación aparente es de 12 kcal/mol. Para analizar el modo en que el CO₂ y la mezcla de reacción CO₂+H₂ interacciona con el catalizador se estudiaron los espectros XPS a presión ambiental (AP XPS) e IRRAS en diferentes condiciones y varias temperaturas. Los datos obtenidos, Figura 14, son consistentes con una adsorción-activación con formación de una especie CO_{2δ}- unida a la superficie.⁴⁷

El estudio teórico del mecanismo se inició considerando estudios previos en los que se produce una hidrogenación directa del CO₂.^{45,48 49} Sin embargo, esta vía que conduce

FIGURA 13
IMAGEN STM DE UNA MUESTRA $\text{CeO}_x/\text{Cu}(111)$ Y GRÁFICOS DE ARRHENIUS PARA LA
CONVERSIÓN DE CO_x EN MeOH^{47}

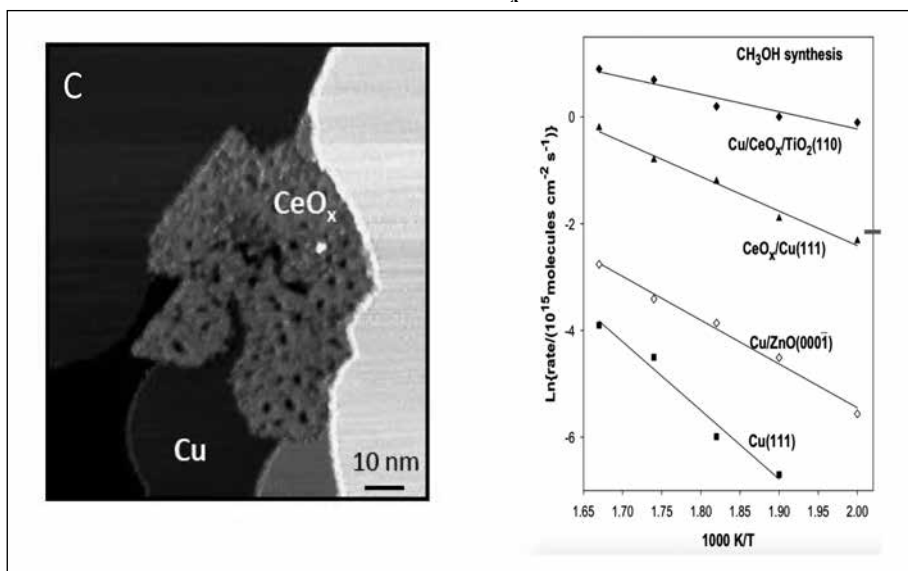
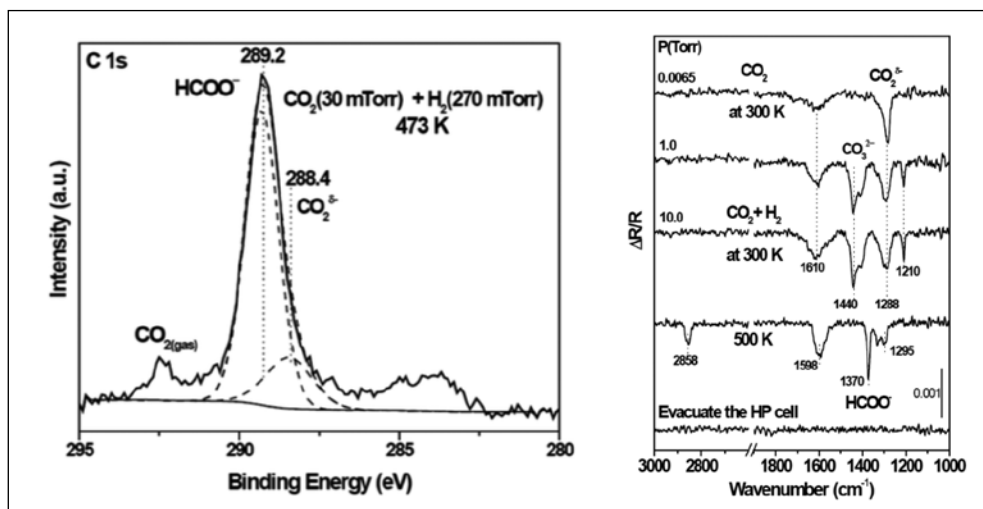


FIGURA 14
ESPECTRO C 1s AP-XPS OBTENIDO PARA $\text{CeO}_x/\text{Cu}(111)$ TRAS UNA EXPOSICIÓN A
 CO_2 (30 mtorr) Y H_2 (270 mtorr) at 473 K. EN LA PARTE DERECHA ESPECTROS IRRAS EN
DIFERENTES CONDICIONES DE COMPOSICIÓN, PRESIÓN Y TEMPERATURA



a la formación de formiato HCOO^- era descartable por razones energéticas. Puesto que las medidas experimentales indican que se forma simultáneamente CO y MeOH , se consideró la ruta a través de la reacción RWGS. El estudio mecanístico completo indica que tras la activación de CO_2 se produce la especie carboxilo OCOH en una etapa con una barrera de 11-12 kcal/mol. La transformación $\text{OCOH} \rightarrow \text{CO} + \text{OH}$ requiere superar una barrera incluso menor: 4.6 kcal/mol. A partir de este punto, y tras sucesivas etapas de hidrogenación se forma HCO , H_2CO , H_3CO y finalmente H_3COH . En el cómputo global, las barreras de activación más altas están entre 11 y 14 kcal/mol, próximas a la energía aparente de activación experimentalmente determinada. El detalle del mecanismo completo es un tanto prolijo y el lector interesado puede consultarlo en la publicación del año 2014 en Science citado en la referencia⁴⁷.

OPTIMIZACIÓN DEL CATALIZADOR WGS

Recapitulando la información obtenida hasta el momento sobre la reacción WGS utilizando el catalizador inverso $\text{CeO}_x/\text{Cu}(111)$ podemos concluir que:

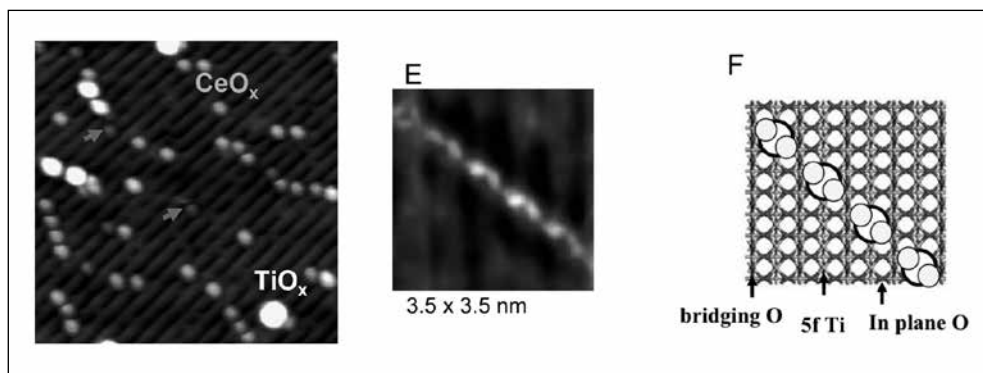
- El estado de oxidación dominante del cerio, tanto en NPs como en las películas que se forman (monocapas) es “+3” .
- Esta situación se debe no tanto a una formación de vacantes sino a una oxidación del soporte de modo que la interfase corresponde a una especie de óxido mixto en la que hay átomos de oxígeno compartidos por cerio y cobre.
- Esta presencia mayoritaria de Ce^{3+} hace que el material sea capaz de disociar agua fácilmente, con barreras de a activación de tan sólo 5.07 kcal/mol.

Como se ha comentado, el catalizador es bifuncional, y además del óxido, cuya función es favorecer la disociación de agua, se requiere un metal noble que fije CO e interaccione moderadamente con los intermedios de reacción de modo que la reacción pueda progresar. Ahora bien, en el catalizador inverso el metal está en su configuración menos reactiva ya que carece de elementos tales como vértices, bordes, etc., que exponen átomos metálicos insaturados más reactivos, defectos que sí están presentes en un catalizador en configuración convencional. Parece obvio que el catalizador ideal debe reunir lo mejor del directo y del inverso, lo cual se puede lograr si se deposita NPs de óxido de cerio y de metal sobre un soporte. Como soporte se ha elegido óxido de titanio, fase rutilo, de forma que el sistema considerado es $\text{M}/\text{CeO}_x/\text{TiO}_2(110)$, donde M representa la NP metálica y CeO_x la NP de óxido de cerio.

La deposición de cerio sobre $\text{TiO}_2(110)$ da lugar a NPs aisladas que en algunos casos tienden a formar cadenas transversalmente dispuestas. Los espectro XPS y UPS de la muestra indican que el cerio está en un estado de oxidación +3. El cálculo teórico prueba que estas NPs están constituidas por dímeros Ce_2O_3 que resultan ser especialmente estables cuando están soportadas. El estudio termodinámico demuestra que, debido a la interacción con el soporte, las NPs formadas por óxido de cerio (III) están

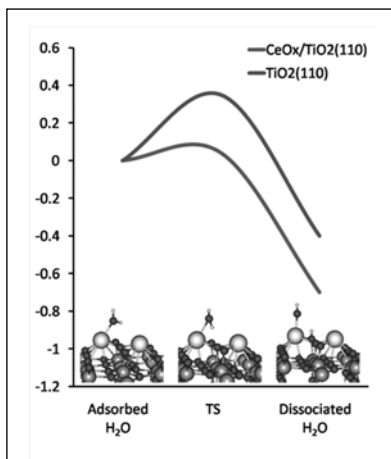
fuertemente estabilizadas. El aspecto de estos dímeros soportados puede apreciarse en la imágenes STM de la Figura 15.⁵⁰ Estamos en este caso ante una situación en la que de nuevo el estado de oxidación +3 en el cerio domina sobre el +4, aunque la razón última es diferente. En el caso de NPs de óxido de cerio soportadas sobre cobre, incluso cuando la estequiometría de la partícula supera la relación 1:2 de CeO_2 el estado de oxidación +3 es dominante. Incluso en una NP Ce_6O_{19} , completamente saturada de oxígeno, el estado de oxidación que se observa es +3, lo cual indica, obviamente, que lo que se está oxidando es el cobre del soporte, hecho que también puede verse como que el cobre (0) reduce a los iones de cerio (IV). En el caso de la deposición de cerio sobre titanía la estabilización de los dímeros Ce_2O_3 se debe a la interacción con el soporte. El cálculo indica que se puede seguir oxidando el dímero, pero entonces se obtiene dos grupos CeO_2 disgregados. Obviamente, si se aumenta la cantidad de cerio añadido se forman partículas multicapas de CeO_2 , pero aún en este caso, los iones cerio (III) tienden a localizarse bien en la superficie de la NP, bien en la interfase formada por la NP y el TiO_2 .⁵¹ En definitiva, es la naturaleza del soporte la que induce una estructura particular sobre la NP de óxido de cerio.^{52,53}

FIGURA 15
IMÁGENES STM (15NM×15NM) TOMADAS TRAS DEPOSITAR ÁTOMOS DE Ce A 600 K
Y POSTERIOR CALENTAMIENTO A 900K EN O₂ (PO₂ ~ 1 x 10⁻⁷ Torr).
EN EL CENTRO IMAGEN AMPLIFICADA Y A LA DERECHA MODELO ATÓMICO
DE LAS CADENAS DE DÍMEROS



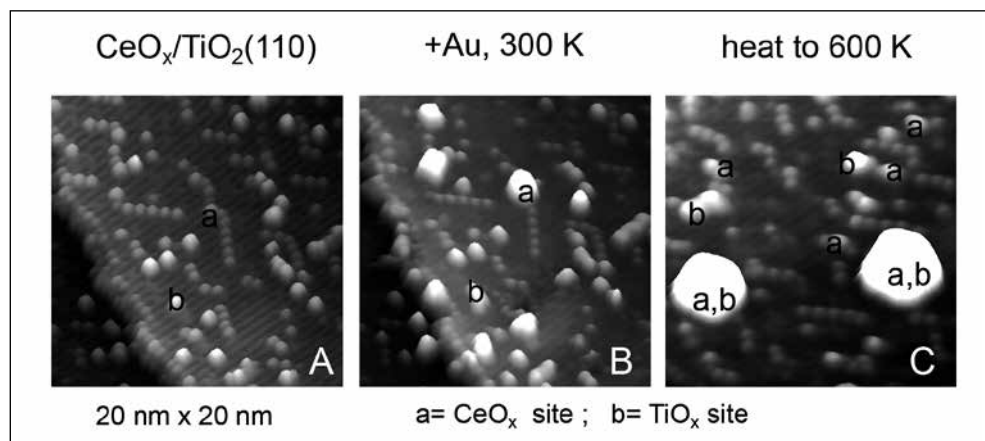
Podemos por fin preguntarnos si esta nanoestructuración del óxido de cerio inducida por la superficie de $\text{TiO}_2(110)$ produce algún efecto sobre el rol que se está intentando potenciar como catalizador en la disociación de agua. Pues bien, la respuesta es positiva, ya que el cálculo indica que la disociación de agua mediada por los dímeros Ce_2O_3 transcurre sin apenas barrera (0.9 kcal/mol) y es un proceso claramente exotérmico (-16.1 kcal/mol, Figura 16).

FIGURA 16
DISOCIACIÓN DE H₂O SOBRE CeO_x/TiO₂(110)



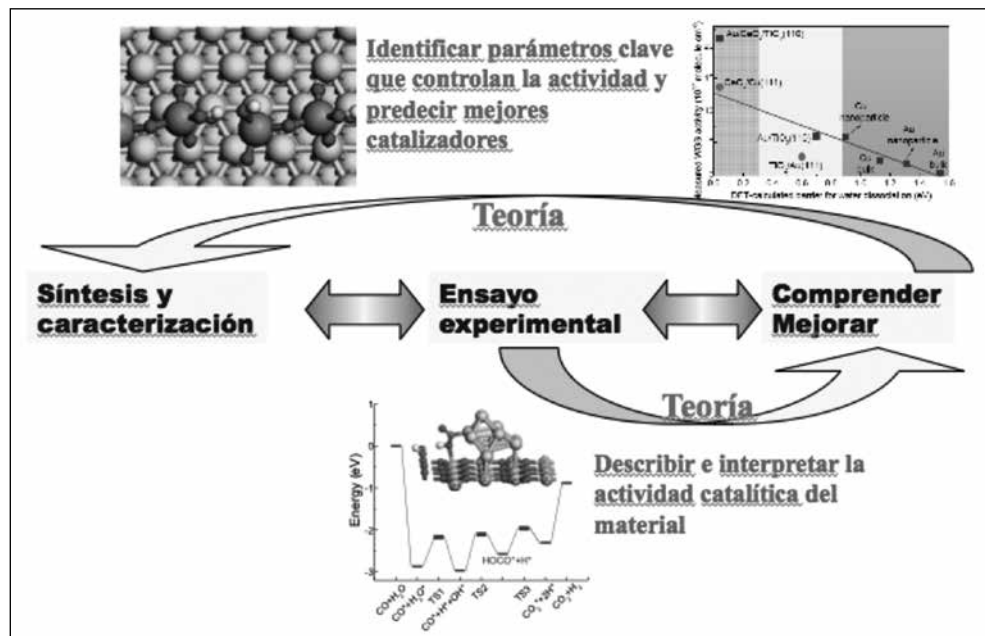
Una vez preparado el sistema CeO_x/TiO₂(110) resta por depositar el metal noble sobre la superficie. Las imágenes STM de la Figura 17 muestran que la adición del metal noble a temperatura ambiente forma pequeñas NPs que inicialmente nuclean en torno a los defectos de la superficie de TiO₂, sin cubrir las NPs de óxido de cerio. Al calentar la muestra a 600 K se produce una aglomeración de las NPs metálicas, pero aún así, no llegan a cubrir las NPs de CeO_x. Hay que señalar aquí que estos experimentos se han realizado usando como metal noble Cu, Au y Pt si bien, las imágenes que se muestran en la Figura 16 son las obtenidas para Au por ser de mayor calidad.

FIGURA 17
IMÁGENES STM (15NM×15NM) TOMADAS ANTES (IZQUIERDA) Y DESPUÉS DE DEPOSITAR ÁTOMOS DE AU SOBRE LA SUPERFICIE DE CeO_x/TiO₂(110). CENTRO A 300 K; DERECHA TRAS CALENTAR A 600 K



De acuerdo con el hilo argumental que estamos siguiendo, este sistema reúne las características deseadas ya que congrega los dos tipos de NPs que hemos identificado como agentes decisivos en el mecanismo asociativo de la reacción WGS. En la Figura 18 se muestra la actividad catalítica del sistema formado por Cu soportado en varias superficies. Se puede comprobar que la coexistencia de ambos tipos de NPs hace que el catalizador prácticamente triplique la actividad que tiene el Cu/TiO₂(110).³⁴ Como se ha mencionado anteriormente, experimentalmente se probaron otros metales nobles además de Cu, como Pt y Au. Los ensayos de actividad catalítica muestran que los tres son muy eficaces, y el orden de actividad sigue la secuencia Pt/CeO_x/TiO₂(110) ≥ Cu/CeO_x/TiO₂(110) > Au/CeO_x/TiO₂(110), lo cual no deja de ser un resultado afortunado ya que Pt y Cu poseen casi la misma actividad pero este último es mucho más barato, y a bajos cubrimiento de Cu y de CeO_x, Cu/CeO_x/TiO₂(110) es 8–12 veces más activo que los catalizadores industriales Cu(111) y Cu/ZnO. El estudio teórico del mecanismo indica que la disociación de agua tiene lugar preferentemente en la NP de CeO_x, con una barrera para la disociación prácticamente idéntica a la obtenida en el sistema CeO_x/TiO₂. Por su parte, el CO se une a una NP de Cu colindante. La formación del carboxilo y el resto de las etapas tienen lugar en la interfase formada por el Cu y el óxido mixto CeO_x/TiO₂.^{54,55} La elevada actividad catalítica de las superficies de M/CeO_x/TiO₂(110) es un reflejo de las singulares propiedades que la interfase metal/óxido-mixto adquiere a escala nanométrica, indicando que en dicho sistema se produce una sintonía de las propiedades químicas del metal noble y del óxido metálico mixto que se forma.

FIGURA 18
COMPARATIVA DE LA ACTIVIDAD DE LOS DIFERENTES CATALIZADORES DE Cu.

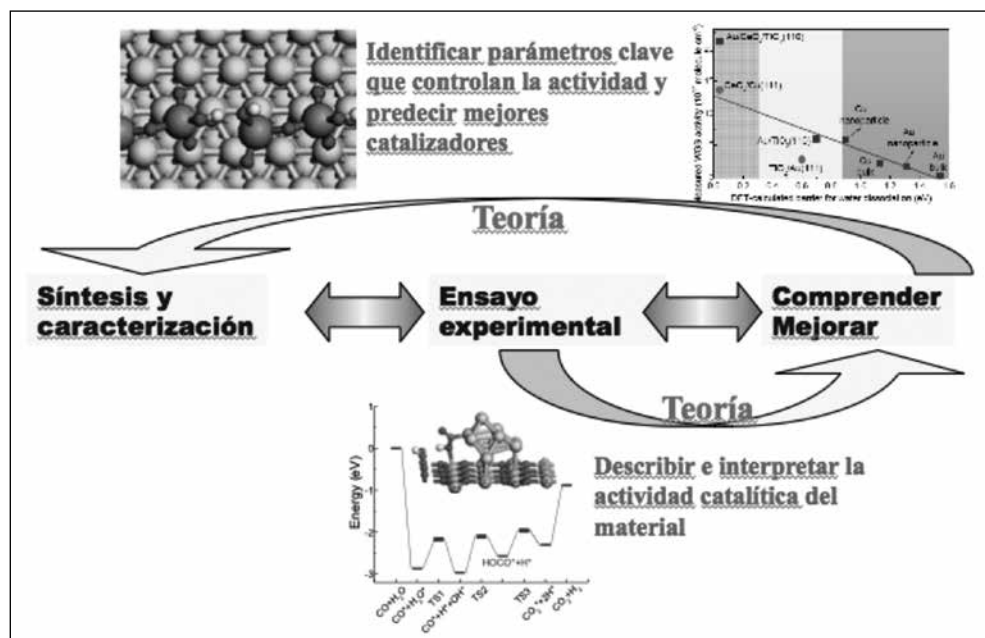


Epílogo

Para cerrar esta parte del discurso voy a resumir en este esquema los trazos gruesos del itinerario que hemos seguido, y que de algún modo ilustra la simbiosis necesaria entre el experimento computacional y el de laboratorio, que finalmente lleva a la optimización de un catalizador. El proceso empieza, por lo general, por la preparación y caracterización de un material catalítico enfocado a un proceso químico concreto. Su idoneidad se determina mediante los ensayos experimentales oportunos y, a partir de aquí, para su mejora se pueden seguir dos estrategias: i) realizar modificaciones estructurales, más o menos inspiradas, sobre el catalizador en una serie de pruebas de ensayo y error, o bien, como alternativa, ii) realizar un análisis computacional que mediante un modelo describa e interprete el mecanismo de la H_2 molecules produced / 1017 molecule cm^{-2} reacción en cuestión. El cálculo de las barreras de activación permite identificar los parámetros clave que controlan la reacción lo cual lleva a proponer mejoras que son susceptible de confirmación mediante experimentos tanto computacionales como de laboratorio.

FIGURA 19

FLUJO DE INFORMACIÓN TEORÍA-EXPERIMENTO QUE LLEVA A LA OPTIMIZACIÓN DE UN CATALIZADOR. EN EL CASO DE LA RECCIÓN WGS LA DETERMINACIÓN COMPUTACIONAL DEL MECANISMO IDENTIFICA LA BARRERA ACTIVACIÓN EN LA DISOCIACIÓN DE AGUA COMO ETAPA DETERMINANTE. EN EL CUADRO SUPERIOR DE LA DERECHA SE MUESTRA LA CORRELACIÓN ENTRE ESTAS BARRERAS Y LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS DISTINTOS MATERIALES ENSAYADOS



Para terminar, solo me queda ya lo más importante: reiterar de nuevo mi agradecimiento a todos aquellos que han contribuido al desarrollo del trabajo que he presentado hoy, especialmente a los miembros del grupo de Química Teórica por su apoyo, entusiasmo e inestimable colaboración, y por supuesto a los grupos de catálisis experimental, por la calidad de su trabajo y, sobre todo, por su fe. Agradecer igualmente a los compañeros y amigos que hoy nos acompañan, y de modo muy especial a mi familia por su apoyo constante. Por fin, una vez más, a los académicos que tuvieron a bien proponerme para formar parte de esta institución, a todos sus miembros que me han honrado al elegirme, y a todos ustedes, muchas gracias por su presencia y por su atención.

REFERENCIAS

1. CALLISTER, W. D. JR.; RETHWISCH, D. G. Materials science and engineering: an introduction, 8th ed.; John Wiley & Sons Inc.: New York, 2011.
2. CARTER, E.A. Challenges in modeling materials properties without experimental input. *Science* 2008, 321, 800-803.
3. Puede consultarse como obra de carácter general: Szabo A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*; Mac Graw Hill: New York, 1989.
4. DRONSKOWSKI R. *Computational Chemistry of Solid State Materials*; Wiley-VCH: Weinheim, 2005.
5. ZIEGLER, T. Density functional theory as a practical tool for the study of elementary reaction steps in organometallic chemistry. *Pure Appl. Chem.* 1991, 63, 873–878.
6. PARR RG YANG W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*; Clarendon Press: New York, 1989.
7. HAFNER J. Ab-Initio Simulations of Materials Using VASP: Density-Functional Theory and Beyond. *J. Comput. Chem.* 2008, 29, 2044–2078.
8. TROVARELLI, A. *Catalysis By Ceria And Related Materials*; Imperial College Press: London, 2002; Vol. 2.
9. CONESA, J. C. Computer modeling of surfaces and defects on cerium oxide. *Surf. Sci.* 1995, 339, 337-352.
10. HAY, P. J.; MARTIN, R. L.; UDDIN, J.; SCUSERIA, G. E. Theoretical study of CeO₂ and Ce₂O₃ using a screened hybrid density functional. *J. Chem. Phys.* 2006, 125, 034712.
11. GRACIANI, J.; MÁRQUEZ, A.; PLATA, J.J.; ORTEGA, Y.; HERNÁNDEZ, N. C.; MEYER, A.; ZICOVICH-WILSON, C.; SANZ, J. F. A comparative study on the performance of hybrid DFT functionals in highly correlated oxides: the case of CeO₂ and Ce₂O₃. *J. Chem. Theory Comput.* 2011, 7, 56.
12. PAIER, J.; PENSCHKE, C.; SAUER, J. Oxygen Defects and Surface Chemistry of Ceria: Quantum Chemical Studies Compared to Experiment. *Chem. Rev.* 2013, 113, 3949–3985.
13. LOSCHEN, C.; CARRASCO, J.; NEYMAN, K.; ILLAS, F. First-principles LDA+U and GGA+U study of cerium oxides: Dependence on the effective U parameter. *Phys. Rev. B* 2007, 75, 035115.
14. Density-Functional Calculations of the Structure of Near-Surface Oxygen Vacancies and Electron Localization on CeO₂(111). *Phys. Rev. Lett.* 2009, 102, 026101.
15. PLATA, J.J.; MÁRQUEZ, A.; SANZ, J.F. Improving the Density Functional Theory+U Description of CeO₂ by Including the Contribution of the O 2p Electrons. *J. Chem. Phys.* 2012, 136, 041101.
16. EMIN, D.; HOLSTEIN, T. Studies of Small-Polaron Motion IV. Adiabatic Theory of the Hall Effect. *Ann. Phys. (N.Y.)* 1969, 53, 439-520. Holstein, T. Studies of polaron motion Part II. The

- "small" polaron. *Ann. Phys. (N.Y.)* 2000, 281, 725-773.
17. AUSTIN I. G.; MOTT, N. F. Polarons in Crystalline and non-Crystalline Materials. *Adv. Phys.* 2001, 50, 757-812.
 18. MARCUS, R. A. Electron-Transfer Reactions in Chemistry - Theory and Experiment. *Rev. Mod. Phys.* 1993, 65, 599-610.
 19. SANZ, J.F.; MALRIEU, J.P. Direct determination of the effective electronic coupling in electron-transfer problems. *J. Phys. Chem.* 1993, 97, 99-106.
 20. PLATA, J.J.; MÁRQUEZ, A.; SANZ, J.F. Electron Mobility via Polaron Hopping in Bulk Ceria: A First-Principles Study. *J. Phys. Chem. C* 2013, 117, 14502-14509.
 21. TULLER, H. L.; NOWICK, A. S. Small Polaron Electron-Transport in Reduced CeO₂ Single-Crystals. *J. Phys. Chem. Solids* 1977, 38, 859-867.
 22. JOHNSTON-PECKANJAYA, A. C.; SENANAYAKE, S. D.; PLATA, J.J.; KUNDU, S.; XU, W. BARRIO, L.; GRACIANI, J.; SANZ, J.F.; NAVARRO, R.M.; FIERRO, J. L. G.; STACH, E. A.; RODRIGUEZ, J. A. Nature of the Mixed-Oxide Interface in Ceria-Titania Catalysts: Clusters, Chains, and Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* 2013, 117, 14463-14471.
 23. PLATA, J.J.; A. MÁRQUEZ, A.; SANZ, J.F. Transport Properties in the CeO_x(111) Surface: From Charge Distribution to Ion Electron Collaborative Migration. *J. Phys. Chem. C* 2013, 117, 25497-25503.
 24. SPENCER, M.S. The role of zinc oxide in Cu/ZnO catalysts for methanol synthesis and the water-gas shift reaction. *Topics in Catalysis* 1999, 8, 259-266.
 25. SAKURAI, H.; A. UEDA, A.; KOBAYASHI, T.; HARUTA, M. Low-temperature water-gas shift reaction over gold deposited on TiO₂. *Chem. Commun.* 1997, 271-272.
 26. RODRIGUEZ, J.A.; LIU, P.; HRBEK, J.; EVANS, J.; M. PEREZ, M. *ANGEW. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 1329.
 27. RODRIGUEZ, J.A.; MA, S.; LIU, P.; HRBEK, J.; EVANS, J.; M. PEREZ, M. Activity of CeO_x and TiO_x Nanoparticles Grown on Au(111) in the Water-Gas Shift Reaction. *Science* 2007, 138, 1757-1760.
 28. GOKHALE, A.; DUMESIC, J.; MAVRIKAKIS, M.: On the mechanism of low-temperature water gas shift reaction on copper. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 1402-1414.
 29. RODRIGUEZ, J. A.; EVANS, J.; GRACIANI, J.; PARK, J.-B.; LIU, P.; HRBEK, J.; SANZ, J. F. High Water-Gas Shift Activity in TiO₂(110) supported Cu and Au Nanoparticles: Role of the Oxide and Metal Particle Size *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 7364-7370.
 30. OVIEDO, J.; SÁNCHEZ-DE-ARMAS, R.; SAN MIGUEL, M. A.; SANZ, J. F. Methanol and water dissociation on TiO₂(110): the role of surface oxygen. *J. Phys. Chem. C.* 2008, 112, 17739-17740.
 31. REMEDIAKIS, I. N.; LOPEZ, N.; NØRSKOV, J. K. CO Oxidation on Rutile-Supported Au Nanoparticles. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44, 1824-1826.
 32. HAYEK, K.; FUCHS, M.; KLÖTZAR, B.; REICHL, W.; RUPPRECHTER, G. Studies of Metal-Support Interactions with "Real" and "Inverted" Model Systems: Reactions of CO and Small Hydrocarbons with Hydrogen on Noble Metals in Contact with Oxides. *Topics Catal.* 2000, 13, 53-66.
 33. RODRIGUEZ, J.A.; LIU, P.; GRACIANI, J.; SENANAYAKE, S. D.; GRINTER, D.C.; STACCHIOLA, D.; HRBEK, J.; SANZ, J.F. Inverse Oxide/Metal Catalysts in Fundamental Studies and Practical Applications: A Perspective of Recent Developments. *J. Phys. Chem. Lett.* 2016, enviado.
 34. PARK, J.B.; GRACIANI, J.; EVANS, J.; STACCHIOLA, D.; SENANAYAKE, S.D.; BARRIO, L.; LIU, P. ; SANZ, J.F.; HRBEK, J.; J. A. RODRIGUEZ, J.A. Gold, copper and platinum nanoparticles dispersed on CeO_x/TiO₂(110) surfaces: High water-gas shift activity and the nature of the mixed-metal oxide at the nanometer level. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 356-363.
 35. YANG, F.; GRACIANI, J.; EVANS, J.; LIU, P.; HRBEK, J.; SANZ, J.F.; RODRIGUEZ, J.: CO oxidation on inverse CeO_x/Cu(111) catalysts: High catalytic activity and ceria-promoted dissociation of O₂. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 3444-3451.

36. RODRIGUEZ, J.; GRACIANI, J.; EVANS, J.; PARK, J.; YANG, F.; STACCHIOLA, D.; SENANAYAKE, S.; MA, S.; PEREZ, M.; LIU, P.; SANZ, J.; HRBEK, J.: Water-Gas shift reaction on a highly active inverse CeOx/Cu(111) catalyst: Unique role of ceria nanoparticles. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 8047-8050.
37. GRACIANI, J.; PLATA, J. J.; SANZ, J. F.; LIU, P.; RODRIGUEZ, J. A. A Theoretical Insight into the Catalytic Effect of a Mixed-Metal Oxide at the Nanometer Level: The Case of the Highly Active Metal/CeOx/ TiO2(110) Catalysts. *J. Chem. Phys.* 2010, 132, 104703.
38. MUDIYANSELAGE, K.; SENANAYAKE, S.D.; FERIA, L.; KUNDU, S.; BABER, A.E.; GRACIANI, J.; VIDAL, A.B.; AGNOLI, S.; EVANS, J.; CHANG, R.; et al.; Importance of the Metal–Oxide Interface in Catalysis: In Situ Studies of the Water–Gas Shift Reaction by Ambient-Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, 52, 5101-5105.
39. ZANGENEH, F.T.; SAHEBDELFAR, S.; RAVANCHI, M.T. Conversion of carbon dioxide to valuable petrochemicals: An approach to clean development mechanism. *J. Nat. Gas Chem.* 2011, 20, 219-231.
40. OLAH, G. After oil and gas: Methanol economy. *Catal. Lett.* 2004, 93, 1–2.
41. M. ARESTA, Ed., Carbon Dioxide as Chemical Feedstock (Wiley-VCH, New York, 2010).
42. O.-S. JOO, K.-D. JUNG, I. MOON, A. Y. ROZOVSKII, G. I. LIN, S.-H. HAN AND S.-J. Uhm, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1999, 38, 1808-1812.
43. S. KULD, C. CONRADSEN, P. G. MOSES, I. Chorkendorff and J. Sehested, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, 53, 5941–5945.
44. POROSOFF, M. D.; YAN, B.; CHEN, J. G. Catalytic reduction of CO2 by H2 for synthesis of CO, methanol and hydrocarbons: challenges and opportunities. *Energy Environ. Sci.* 2016, 9, 62-73.
45. BEHRENS, M.; STUDDT, F.; KASATKIN, I.; KÜHL, S.; HÄVECKER, M.; ABILD-PEDERSEN, F.; ZANDER, S.; GIRGSDIES, F.; KURR, P.; KNIEP, B.-L.; TOVAR, M.; FISCHER, R. W.; NØRSKOV, J. K.; SCHLÖGL, R. The Active Site of Methanol Synthesis over Cu/ZnO/Al2O3 Industrial Catalysts. *Science* 2012, 336, 893–897.
46. BEHRENS, M. Heterogeneous catalysis of CO2 conversion to methanol on copper surfaces. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014, 53, 12022–12024.
47. GRACIANI, J.; MUDIYANSELAGE, K.; XU, F.; BABER, A. E.; EVANS, J.; SENANAYAKE, S. D.; STACCHIOLA, D. J.; LIU, P.; HRBEK, J.; SANZ, J. F.; RODRIGUEZ, J. A. Highly active copper-ceria and copper-ceria-titania catalysts for methanol synthesis from CO2. *Science* 2014, 345, 546–550.
48. YANG, Y.; EVANS, J.; RODRIGUEZ, J. A.; WHITE, M.G.; LIU, P. Fundamental studies of methanol synthesis from CO2 hydrogenation on Cu(111), Cu clusters, and Cu/ZnO(000-1). *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010, 12, 9909–9917.
49. RODRIGUEZ, J. A.; LIU, P.; STACCHIOLA, D. J.; SENANAYAKE, S. D.; WHITE, M.G.; CHEN, J.G. Hydrogenation of CO2 to Methanol: Importance of Metal–Oxide and Metal–Carbide Interfaces in the Activation of CO2. *ACS Catal.* 2015, 5, 6696–6706.
50. PARK, J. B.; GRACIANI, J.; EVANS, J.; STACCHIOLA, D.; MA, S.; LIU, P.; NAMBU, A.; SANZ, J. F.; HRBEK, J.; RODRIGUEZ, J. A. High Catalytic Activity of Au/CeOx/TiO2(110) Controlled by the Nature of the Mixed-Metal Oxide at the Nanometer Level. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 2009, 106, 4975.
51. JOHNSTON-PECKANJAYA, A.C.; SENANAYAKE, S.D.; PLATA, J.J.; KUNDU, S.; XU, W.; BARRIO, L.; GRACIANI, J.; SANZ, J. F.; NAVARRO, R. M.; FIERRO, J. L. G.; STACH, E. A.; RODRIGUEZ, J. A. Nature of the Mixed-Oxide Interface in Ceria–Titania Catalysts: Clusters, Chains, and Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* 2013, 117, 14463–14471.
52. STACCHIOLA, D.; SENANAYAKE, S. D.; LIU, P.; RODRIGUEZ, J. A. Fundamental Studies of Well- Defined Surfaces of Mixed-Metal Oxides: Special Properties of MOx/TiO2(110) {M = V, Ru, Ce, or W}. *Chem. Rev.* 2013, 113, 4373.

53. J. GRACIANI, J.; VIDAL, A. B.; RODRIGUEZ, J.A.; SANZ, J. F. Unraveling the Nature of the Oxide–Metal Interaction in Ceria-Based Noble Metal Inverse Catalysts. *J. Phys. Chem. C* 2014, 118, 26931–26938.
54. PLATA, J.J. Ceria for all seasons. Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla 2013.
55. PLATA, J.J.; GRACIANI, J.; EVANS, J.; RODRIGUEZ, J.A.; SANZ, J.F. Cu deposited on CeOx-modified TiO₂(110): nature of the metal-support interaction and mechanism of the WGS reaction. *ACS Catal.* 2016, submitted.

DISCURSO PRONUNCIADO POR EL EXCMO. SR. D. JOSÉ MARÍA TRILLO DE LEYVA

*Académico Numerario,
en contestación al leído por el
Ilmo. Sr. D. Javier Fernández Sanz,
en el Acto de su recepción como Académico Numerario
el día 20 de Abril de 2017.*

Excelentísimas y Magníficas Autoridades, Ilustres Académicos, Señoras y Señores:

En la actualidad, matemáticos, físicos y químicos contribuyen al desarrollo de algoritmos orientados a encontrar nuevos caminos en el diseño de materiales o de procesos químicos. La Química Teórica ha alcanzado un carácter transversal en la Ciencia.

Respecto de la Química Computacional, la Teórica, con aportaciones de la química cuántica y la mecánica estadística, no se limita a la aplicación de programas y metodologías basadas en modelos previamente establecidos, sino que aspira, además, a la elaboración de nuevas teorías.

En el ámbito geográfico de esta Academia, el desarrollo alcanzado por la Química Teórica, sin representación hasta ahora en la misma, es elevado. El profesor Fernández Sanz, elegido por sus méritos científicos para formar parte de esta Academia, es responsable del Grupo “Química Teórica (FQM0132)” de nuestra Comunidad, desde su creación en 1988. Transcurridos 30 años, ha creado una escuela en la Universidad de Sevilla, reconocida internacionalmente y donde participan como profesores de plantilla la mitad de sus numerosos doctorandos.

Habiendo cursado su licenciatura en la Universidad de Zaragoza, realizó la tesis doctoral entre el Departamento de Química Orgánica de esa universidad y el Laboratorio de Química Estructural de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Pau, Francia, en la cual fue profesor durante tres cursos. Sus estancias en otros centros no han cesado, entre ellos en diversas universidades del Reino Unido y EEUU. Ha llegado a residir durante dos años, en calidad de “*Visiting Professor*”, en la universidad privada de más prestigio, la de Standford (CA-EEUU).

La vinculación con el ámbito científico de la Academia no se reduce sólo a su condición actual de catedrático de la Universidad de Sevilla, ni siquiera al hecho adicional de haber obtenido el Premio a Jóvenes Investigadores en la edición de 1992; sino, además, a la naturaleza de su trabajo. Inicialmente, su investigación se centró en la espectroscopía electrónica de compuestos organometálicos; posteriormente, se interesó por el estudio de los materiales y la catálisis heterogénea, todos ellos temas tradicionales del desarrollo de la Química en dicha Universidad de Sevilla.

El discurso de entrada en la Academia del profesor Fernández Sanz ha versado sobre la generalidad e importancia del Estado Sólido, tanto en campos propios de la Física como de la Química. Ciertamente, los estudios del nuevo académico evocan a otros realizados por el grupo de investigación “Química del Estado Sólido”, del cual he sido fundador y responsable. Entre ellos, los dedicados a elementos con orbitales de valencia $(n-2)f$ y a la especie formiato en catálisis.

Tal vez no haya sido este el motivo de mi designación por la Academia para cumplir con el deber, protocolario, de contestar al discurso de entrada del profesor Fernández Sanz, pero si lo ha sido para mi aceptación.

Si se considera desde el inicio de los trabajos sobre catálisis heterogénea en la Universidad de Sevilla, con la ayuda del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), hasta los cálculos teóricos actuales del nuevo académico, puede contemplarse la evolución habida en ese campo a través de un período superior a medio siglo. Ello invita a un análisis crítico de los avances y retrocesos habidos, así como, sobre todo, de las tendencias actuales en relación con el desarrollo futuro.

Entre los sólidos de interés en catálisis heterogénea, el profesor Fernández Sanz viene estudiando las propiedades estructurales y actividad de óxidos metálicos, entre otros sólidos inorgánicos, en las escalas extensa y de nanopartícula, habiéndose interesado por la naturaleza de la interacción metal/suporte y la singular reacción de desplazamiento del agua.

El nuevo académico inicia la exposición de sus trabajos con uno de investigación fundamental, la interpretación del transporte de electrones e iones oxígenos en el óxido de cerio, base del comportamiento del mismo en sus relevantes aplicaciones; desde su papel en los catalizadores denominados de tres vías, imprescindibles en la automoción actual, hasta su inclusión en los electrolitos sólidos de las pilas de combustible.

La propiedad característica y singular del óxido de cerio consiste en captar o ceder oxígeno en atmósferas oxidantes o reductoras. Se trata de un fenómeno en la masa, lo que requiere, sorprendentemente, el desplazamiento de iones oxígenos en un medio de empaquetamiento compacto con una apreciable contribución iónica y muy elevada cohesión, como corresponde a una energía de ionización que llega a superar los 1000 kJ/mol. Si se comparan sus constantes físicas con las del dióxido de silicio, referencia de óxido estable, resultan más elevadas.

En el mismo no ocurre, como es usual en otros sólidos, la existencia de una diferencia de varios órdenes de magnitud entre las movilidades de electrones e iones. Se han venido sugiriendo explicaciones cualitativas, aproximadas; ahora bien, en la exposición del profesor Sanz, sus cálculos teóricos contribuyen a una descripción más precisa del proceso de paso del oxígeno entre parejas de cationes, facilitada por un mecanismo colaborativo de transferencia de electrones. Se llega a obtener el perfil energético para el movimiento de un polarón asociado a una vacante de oxígeno. Ello, no obstante la dificultad que implican los cálculos referidos a orbitales de transición interna $(n-2)f$; sobre todo en estado sólido, con el impedimento de la intensa correlación existente entre ellos.

La dificultad debida a la elevada dispersión natural de los elementos lantánidos, asociada a la complicada separación entre sí en un estado de suficiente pureza, han influido

posiblemente en retrasar el conocimiento de aspectos singulares de su comportamiento químico, derivados del carácter particular de los orbitales de valencia (n-2)f. En el grupo Química del Estado Sólido de la Universidad de Sevilla, se ha estudiado, a lo largo de dos décadas, la interacción de iones lantánidos con silicatos laminares expandibles, de interés básico y aplicado en el diseño de nuevos catalizadores. En dicho estudio, se ha observado, también, un caso extremo de violación aparente de la ecuación de Arrhenius.

La aplicación de tratamientos hidrotérmicos, por debajo de la temperatura crítica del agua, ha conducido a la obtención, no esperada, de fases de muy alta temperatura del sistema ternario: oxígeno/silicio/elemento lantánido. Ello representa transformaciones reconstructivas con una energía de activación muy elevada, descrita en la bibliografía como de unos 200 kJ/mol. Para dicho valor, con independencia del mecanismo de reacción, la constante de velocidad a la temperatura observada experimentalmente por el grupo de la Universidad de Sevilla, de 300° C, poseería un valor 10^{-9} veces más pequeño que a 1000 °C, la menor temperatura alcanzada previamente [J. Chem. Soc., Chem. Commun., 24, 1809-11 (1993); J. Phys. Chem., 98, 9850-60 (1994); J. Phys. Chem., 100, 19559-67 (1996); J. Am. Ceram. Soc., 86(9), 1592-94 (2003)].

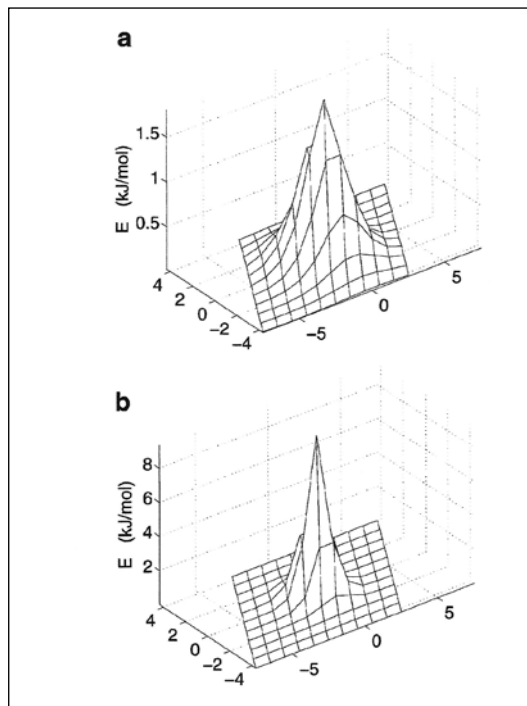
Ante tan sorprendente resultado, en una colaboración entre los grupos de Física No Lineal y Química del Estado Sólido, ambos de la Universidad de Sevilla, se ha explorado una interpretación de estos hechos experimentales no esperados, basada en la existencia de vibraciones discretas no lineales de los iones 4f en la capa interlamina de los silicatos [J. Phys. Chem. B, 110(47), 24112-20 (2006)]. Se ha encontrado que, a 300° C, el número total de estos modos, denominados *breathers*, es muy inferior al de fonones. Sin embargo, para una energía superior a la de activación del proceso, tales *breathers* superan en número a los fonones.

La representación siguiente [J. Phys. Chem. B, 110(47), 24112-20 (2006)] muestra el perfil de densidad de energía para un *breather* con frecuencias: a) $v_b = 0.97v_o$ y energía 25.6 kJ/mol; b) $v_b = 0.85v_o$ y energía 36.3 kJ/mol (ver figura página siguiente).

Este resultado del cálculo teórico realizado venía a invalidar el mecanismo de reacción de migración de los iones lantánidos postulado hasta entonces. Con el objetivo de obtener una comprobación experimental, se llevó a cabo, con éxito, un experimento a partir de un silicato laminar no expandible. Se trata de un caso evidente de la bondad del ciclo de actuación: experimento de laboratorio/cálculo teórico/ diseño y realización de nuevo experimento, recomendado por el nuevo académico en su discurso de entrada en la Academia.

La realización de estudios de carácter fundamental por el profesor Fernández Sanz, tal como el comentado sobre el óxido de cerio, es de valorar ante el hecho, generalizado en el inicio del siglo XXI, de disminución de la investigación básica. Este hecho había sido ya anticipado por dos científicos ejemplares del siglo XX, uno europeo y otro estadounidense, la autoridad de los cuales no es discutible. Se tratan de Bertrand Russell, fallecido en 1970 con 97 años, y Linus Carl Pauling, en 1994 con 93 años.

El primero, Premio Nobel de Literatura en 1950, defendió, durante su larga etapa de profesor de Matemática y Filosofía en Cambridge (Reino Unido), la ciencia básica. Sus argumentos los plasmó, entre otros documentos, en la obra “Ensayos sobre la Educa-



ción”. Durante el curso académico 1962-63, yo me encontraba estudiando en Inglaterra, habiendo tenido el honor de implicarme en las manifestaciones habidas a favor de Bertrand Russell, encarcelado a la edad de 90 años por su defensa de un planteamiento y uso éticos de los resultados de la investigación científica.

El segundo científico, el químico estadounidense Pauling, criticó la orientación exageradamente utilitaria de la investigación en su país, tras la Segunda Guerra Mundial. Sus críticas influyeron en la creación de la actualmente reconocida “*Fundación Nacional para la Ciencia*”; sobre todo cuando las llevó a cabo desde la Presidencia de la Sociedad Americana de Química, en 1950. El conjunto de sus contribuciones al conocimiento teórico de la naturaleza del enlace químico le hizo merecedor del Premio Nobel de Química en 1954. Más adelante, en 1962, se le concedería un segundo Premio Nobel, el de La Paz, por sus críticas hacia el uso indebido de los avances en la fisión nuclear. De esta forma, ha sido el único merecedor en dos ocasiones del Premio Nobel no compartido.

La escasa atención a la ciencia básica, anunciada ya en la primera mitad del siglo XX por los dos científicos citados, la dedicación mayoritaria a una investigación utilitaria, en exceso especializada, puede oponerse al avance de la Ciencia. En realidad, tal como esta se concibe hoy, se inició a través de un proceso de unificación; esa fue la labor de Newton y otros hombres notables de la Física en el siglo XVII. Inmediatamente, la magnitud del conocimiento acumulado exigió que los científicos se especializasen, a

pesar del carácter de unicidad de la Ciencia. Ello originó una dificultad creciente, cuya magnitud en el siglo XXI es preocupante.

En su ensayo titulado: La barbarie del “*especialismo*”, el filósofo español más influyente del siglo XX llega a afirmar que el cultivo de un angosto paisaje convierte al científico en diletante. A partir de ahí, comenta: *la ciencia deposita su desarrollo en hombres mediocres y aún menos que mediocres. Al especializarlos, la civilización les hace herméticos y auto-satisfechos, dentro de sus limitaciones*. Ortega y Gasset llega a la conclusión de la necesidad de una reconstitución orgánica de la Ciencia, una vez que “*el especialismo*” se aproxima a una etapa en la cual no podrá avanzar por sí mismo.

La interdisciplinariedad se nos ha venido ofreciendo como un elemento integrador del conocimiento científico, de restablecimiento de nexos. Se ha mostrado cada vez más necesaria en el transcurso del siglo XX. La institucionalidad del término se atribuye al sociólogo Louis Wirth, en el año 1937. La investigación interdisciplinar se ha mostrado fundamental para conseguir una tarea creativa, la cual ha venido a disminuir la tendencia reduccionista a la supervaloración excesiva del trabajo especializado.

Sin embargo, con el transcurso del tiempo, la barbarie del denominado “*especialismo*” progresa en la ruptura de nexos lógicos. La profundidad de los surcos crece en el paisaje global de la ciencia, dificultando la percepción del todo. Por ello, nuestro mencionado filósofo vaticinó una “*lentificación*” progresiva del avance en el conocimiento nuevo. De ser así, la actividad investigadora será prisionera de paradigmas congelados, reducida a una tarea simple de aportación de nuevos datos, cada vez menos revolucionarios, más vanos.

El término “*especialismo*”, acuñado por el filósofo, no es aplicable a la actividad investigadora del profesor Fernández Sanz. Su metodología de cálculo ha evolucionado esencialmente con los tiempos, desde la denominada tipo post-Hartree-Fock a la Teoría del Funcional de la Densidad, la cual no llegó a adquirir el refinamiento necesario hasta la década de los noventa. Ello, desde su dedicación a la espectroscopía electrónica experimental.

Sobre la base del enlace químico, su actividad se ha extendido desde la síntesis asimétrica de aminoácidos en fase homogénea, al estudio de las propiedades estructurales de fases continuas. Entre ellas, óxidos, nitruros e, incluso, sulfuros. En cuanto a las aplicaciones de tales sólidos, desde la catálisis heterogénea a las celdas solares y a la recuperación mejorada del petróleo.

En una línea de acercamiento a temas especializados, de utilidad próxima y en colaboración con investigaciones experimentales, se hallan muchos de los estudios del profesor Fernández Sanz. Por ejemplo, el publicado en la revista Science, en agosto de 2014, sobre la síntesis de metanol a partir de CO_2 , catalizada por el sistema cobre/ óxido de cerio/ óxido de titanio.

En particular y junto al estudio mencionado sobre el óxido de cerio, de carácter fundamental, el profesor Fernández Sanz presenta en su discurso una serie de cálculos teóricos acerca del mecanismo específico de la importante reacción denominada de desplazamiento de agua, catalizada por metales y óxidos metálicos, entre ellos el propio óxido de cerio mencionado anteriormente.

A lo largo de tales cálculos juega un papel esencial la adsorción disociativa del agua y la estabilidad de la especie formiato superficial. Como viene ocurriendo con muchos temas de carácter fundamental, bastante antes de conocerse su interés en relación con la producción de hidrógeno puro o el empleo de pilas de combustión, ambos habían sido objeto de especial atención. Desde el comienzo del siglo XX, puede recurrirse a tres revisiones fundamentales. La primera publicada por Mailhe y Sabatier, en 1911 [A. Mailhe and P. Sabatier, *C. R. Acad. Sci.*, 152,1212 (1911)].

La segunda, por Mars, Scholten y Zwietering [P. Mars, J. J. F. Scholten and P. Zwietering, *Advan. Catal.*, 14, 35 (1963)]. Entre ambas revisiones, hacia la mitad del siglo XX, se intensificaron las investigaciones sobre el control del mecanismo de reacción a través de la transferencia de electrones entre el catalizador y el sustrato, mereciendo mención los trabajos de Schwab, Rienäcker y otros, sobre catalizadores conductores y semiconductores.

La modificación de las propiedades semi-conductoras con el dopado no interesó sólo a los físicos. A finales de los años cincuenta, se inició, por primera vez en los propios laboratorios de la Facultad de Ciencias de Sevilla, la investigación sobre catálisis heterogénea, a través del estudio de la relación entre actividad catalítica del óxido de cromo, un semiconductor de tipo p, en la descomposición del ácido fórmico y su conductividad eléctrica, medida "*in situ*". Ello sólo fue posible entonces mediante la ayuda prestada por el Departamento de Catálisis del CSIC, más tarde Instituto de Catálisis y Petroleoquímica. En los talleres del edificio construido y pertrechado por la Fundación Rockefeller para albergar el Instituto Nacional de Física y Química, creado por la Junta para la Ampliación de Estudios, se construyó el reactor utilizado en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Sevilla.

Recién finalizada la primera tesis doctoral sobre catálisis heterogénea en dicha Universidad, la Sociedad Internacional de Catálisis inició la organización de su IV Congreso, a celebrar el año 1968. Se centró en principios de predicción de la acción catalítica y la única comunicación española aceptada procedió del grupo de catálisis de la Universidad de Sevilla. El CSIC, en un acto responsable, nombró delegado suyo al profesor de esta universidad que la presentó, resolviendo ello la financiación de la estancia y la obtención de los permisos para acceder a la URRSS. Heinz Heinemann, Director de Investigación de Mobil Research en Pinceton y editor principal de la revista *Catalysis Reviews*, asistente al Congreso, encargó al grupo de la Universidad de Sevilla una monografía sobre la selectividad catalítica de los óxidos metálicos. La misma, publicada en 1973, vino a representar la tercera revisión sobre la estabilidad de la especie formiato superficial, tras las mencionadas de Sabatier y Scholten, donde se contempló, paralelamente, la adsorción disociativa del agua [J.M. Trillo, G. Munuera and J.M. Criado, *Catalysis Reviews*, 7, 51-86 (1973)]. Bastantes años más tarde, las series de energías de activación publicadas en dicha monografía han continuado mereciendo atención; por ejemplo, a través de los cálculos teóricos de R. Larsson [*J. Molecular Catálisis A: Chemical* 129, 1998, 41-45] y otros.

Por primera vez, se prepararon partículas de óxidos rodeadas de una capa delgada de formiato, cuya descomposición ocurría a través del mecanismo de Polanyi-Wigner,

con un área de la interfase formiato-óxido prácticamente constante, evitándose la aplicación de las ecuaciones de forma de Hume-Colvin. En esas condiciones idóneas, pudo estimarse la estabilidad de la especie formiato enlazada a los diversos cationes metálicos 3d, incluido el de titanio, utilizado por el profesor Fernández Sanz. Para la descomposición de dicha especie formiato, se midieron energías de activación elevadas, las cuales preveían la argumentación actual del profesor Fernández Sanz. La favorable disociación de la molécula de agua sobre la superficie de los óxidos metálicos no es suficiente para facilitar, cinéticamente, la reacción de desplazamiento del gas de agua, debiéndose incorporar un segundo componente al catalizador, con la finalidad de obviar la dificultad de la elevada estabilidad de la especie formiato.

Era necesario el empleo de un catalizador compuesto, multifuncional. El profesor Fernández Sanz menciona el ejemplo posiblemente más complejo, el del catalizador de tres vías. Sobre el mismo, se eligió a una sede española para una conferencia internacional, cuando la legislación estadounidense obligaba a su uso en un futuro próximo, pero existían aún aspectos pendientes de solución, tal como el de su vida media.

Dicha reunión constituyó la primera Conferencia EUCHEM celebrada en España, el año 1973. La institución encargada de su organización por el Consejo de Europa fue el CSIC, cuyo Departamento de Catálisis la llevó a cabo con la colaboración del fundador del Grupo Química del Estado Sólido de la Universidad de Sevilla. Aún no era obligatorio el uso del catalizador de tres vías en EE UU, si bien lo sería en esa misma década. En la UE, Alemania no lo exigiría hasta 1984 y, en el conjunto de todos los países miembros se impondría sólo a partir del año 1992.

La elección de España representó un reconocimiento al esfuerzo realizado, en particular por el CSIC, para el desarrollo de la Química Experimental, tras el prolongado y crítico período post-bélico.

¡Los años cuarenta, cincuenta y, aún, parte de los sesenta fueron marcadamente precarios en la universidad española! Solamente avanzados los sesentas, un nuevo marco propició el desarrollo de temas esenciales de la Química, generalmente por personas formadas en el extranjero.

Respecto de la Química Teórica, hasta el año 1965 no se instaló el primer ordenador de cálculo en la universidad española. Ello fue llevado a cabo por el catedrático de Química Física José Ignacio Fernández Alonso, el cual había colaborado previamente con el científico mencionado Linus Pauling, en el Instituto de Tecnología de California, resultando pionero en el desarrollo de la Química Teórica en nuestro país, junto al Profesor Salvador Senent. Éste último había realizado una serie de estancias en el Instituto de Matemática de la universidad de Oxford, a lo largo de las décadas de los años cincuenta y sesenta, llegando a colaborar con C. A. Coulson, el autor del libro *Valencia*, uno de los más populares de la Química Cuántica.

El Académico Correspondiente de nuestra Academia Joan Bertran se incorporó al grupo del profesor Fernández Alonso en la década de los años setenta y, posteriormente, ha escrito una historia de la Química Teórica en nuestro país, desde su posición de protagonista [An. Quím., 107(1), 102-109 (2011)].

En la actualidad, una parte de la investigación que se lleva a cabo en el ámbito de esta Academia y, en general, en España, sobre química experimental y, también, teórica, es reconocida por la comunidad internacional. El profesor Fernández Sanz se halla entre los químicos teóricos que vienen desarrollando la “*Teoría del Funcional de la Densidad (TFD)*” en el estudio de propiedades de sólidos con interés en la ciencia moderna de los materiales. Entre los mismos, viene incluyendo cálculos comprensivos de la acción catalítica de materiales compuestos, “*multifuncionales*”. Como resultado de tales estudios teóricos, se encuentra su responsabilidad personal en un proyecto de desarrollo de software con IBM y dos proyectos de investigación con Repsol. Se tratan de aportaciones de utilidad inmediata, surgidas desde su formación básica.

Hoy, efectivamente, existen investigadores químicos reconocidos en muchos campos, entre ellos el nuevo académico, de forma que una reunión como la mencionada Conferencia EUCHEM no tendría carácter especial alguno. Si bien, debe precisarse que con la celebración de la misma en 1973, se reincidió en la misma situación acaecida unos cuarenta años antes. España había adquirido prestigio en el ámbito del desarrollo de la Química iniciado el siglo XX, tras serios esfuerzos, el mismo que perdió algo más tarde, en el período prebélico de nuestro enfrentamiento civil. Los congresos de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) se habían suspendido entre los años 1920 y 1934 con motivo de la I Guerra Mundial. Reanudados, se celebró el primero en España, en la Universidad de Verano, actualmente Universidad Internacional Menéndez Pelayo. A través de la misma, a la que acudieron varios premiados con el Nobel de Química, se reconoció el esfuerzo realizado en nuestro país por la Junta para la Ampliación de Estudios y de Investigaciones Científicas acerca del desarrollo de la ciencia química. A continuación se muestran sendas fotografías de los asistentes a las dos reuniones mencionadas en Santander, en los años 1934 y 1973, por ese orden.

La creación del Laboratorio de Química Biológica en la Residencia de Estudiantes, el año 1916, bajo los auspicios de Santiago Ramón y Cajal, había iniciado el cultivo de la Química como ciencia, no conociéndose prácticamente antecedentes. Contribuciones aisladas ocurridas desde el siglo XVIII, como los descubrimientos del platino, wolframio o vanadio, no pueden considerarse ubicadas en el campo de la Química, según han descrito historiadores prestigiosos de la Ciencia. Así, Antonio de Ulloa, incorporado a la Misión Geodésica Francesa, no investigó propiedad alguna del platino, pues no poseía conocimientos químicos, limitándose a informar en Europa de la existencia de una impureza del oro, conocida, por otra parte, en la región de Choco (Colombia) desde 1690.

Así, cuando a principio de la década de los años setenta se reconoció, en el marco europeo, el nivel alcanzado por la investigación química en nuestro país, se reincidió en un hecho ocurrido hacía cuarenta años. Entre ambos acontecimientos, la investigación se había rezagado.

¿Hoy, cuando justamente han transcurrido otros cuarenta años, existe el riesgo de quedar rezagado de nuevo? ¿En ese caso, cuanto tiempo y esfuerzo requeriría superarlo? ¿Y cual sería el precio en bienestar social?

Algunos miembros seniors de la comunidad científica y, en particular, de esta Academia, venimos argumentando que puede haberse iniciado un serio declive. Ello, a pesar,



o tal vez en contra, de la mitología sobre la valoración del aumento de la producción científica y, sobre todo, del número de artículos citados.

Siendo un factor importante la marcada caída del gasto en Investigación y desarrollo desde 2010 en España, según ha advertido a nuestro país el propio Fondo Monetario Internacional, dirigiré mi crítica a otras razones de igual trascendencia, las cuales son responsabilidad de los propios científicos.

En un número reciente de la revista *Nature* [*Nature*, Vol. 533, 147, (2016)], donde se constata que ya en 2012 se había alcanzado los dos millones de publicaciones cien-

tíficas, se argumenta, a nivel internacional, que la calidad no puede mantenerse con tal crecimiento. Si se hubiese aplicado a protagonistas de grandes avances de la ciencia, la condición de obtener elevados indicadores bibliométricos de valoración de sus tareas investigadoras, estos hubiesen sido seriamente inhibidos respecto de su acción creativa. Con ello, algunas aportaciones fundamentales a la adquisición de conocimiento científico realmente nuevo no se habrían producido. Un ejemplo singular lo constituye el descubrimiento de los superconductores de alta temperatura, materiales imprescindibles para la construcción de potentes electroimanes, esenciales en la resonancia magnética, los grandes aceleradores de partículas y la automoción sin rozamientos. Pues bien, en España, la presión por publicar y elevar los indicadores de calidad, en lugar de la propia calidad, es decir la creatividad, según se critica en el artículo de Nature y en otros, es particularmente notable.

Asimismo, lo es la política de financiación preferente de la investigación utilitaria, empleándose este término como actitud que valora la utilidad de forma exagerada, más allá de su acepción en la corriente filosófica del *utilitarismo*. Un ejemplo ligado al descubrimiento de los superconductores de alta temperatura, ocurrido en 1986, lo ha constituido el programa nacional MIDAS (Programa de Movilización de la Investigación, el Desarrollo y las Aplicaciones de los Superconductores), cuyo objetivo fundamental fracasó, como era de esperar, no obstante los recursos económicos y humanos empleados en el mismo.

Estos días, algunos miembros de la comunidad científica española vienen filtrando a las instituciones de educación superior e investigación, de forma interesada, conclusiones de foros económicos internacionales, como la del documento “*JOBS Report*”, presentado en una de las reuniones habida en Davos (Suiza), referida a dejar de lado el abuso del conocimiento teórico y acercarse a una educación mucho más práctica.

En la contemplación de los logros científicos en el siglo XX, estudiosos de Historia de la Ciencia opinan que el tránsito desde las décadas centrales del siglo pasado a las posteriores significa la evolución de la “*big science*” a la “*hobby research*”. Es decir, el cambio desde la preocupación por ampliar el conjunto de conocimientos obtenidos en una acción creativa, a la recreación en el acerbo heredado. De forma casi exclusiva y, tal vez, exagerada, se aduce como causa de ello el desmantelamiento parcial de las investigaciones no rentables, hostigadas por tópicos como el inicio de *un milenio de nuevas tecnologías*.

Posiblemente, es la hora de que las críticas y recomendaciones que venimos vertiendo miembros de esta Academia, acerca del estado actual de desarrollo de la ciencia, se plasmen, a través de una sesión científica de alcance, en un documento público dirigido a los órganos responsables. A ese respecto, la personalidad y los méritos científicos del Profesor Fernández Sanz auguran, con su incorporación, un aumento del potencial de esta Academia en su objetivo esencial de promoción de la Ciencia. La relevancia y diversidad de su currículo le capacitan para contribuir desde esta institución, independiente de los poderes que orientan y gestionan la investigación científica en nuestro país, a la promoción real de la Ciencia.

Gracias por su atención.