



**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

POSGRADO EN CIENCIAS APLICADAS

**Reactividad y propiedades catalíticas de partículas
subnanométricas de Pt y FePt: Un estudio basado
en la teoría de la funcional de la densidad**

Tesis que presenta

Peter Ludwig Rodríguez y Domínguez Kessler

Para obtener el grado de

Doctor en Ciencias Aplicadas

En la opción de

Nanociencias y Materiales

Director de la Tesis:

Dr. José Luis Ricardo Chávez

San Luis Potosí, S.L.P., Noviembre de 2015



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis "**Reactividad y propiedades catalíticas de partículas subnanométricas de Pt y FePt: Un estudio basado en la teoría de la funcional de la densidad**" presentada para obtener el Grado de Doctor en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Peter Ludwig Rodríguez y Domínguez Kessler** y aprobada el trece de noviembre del dos mil quince por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Dr. José Luis Ricardo Chávez
Director de la tesis

Dr. José Luis Sánchez Llamazares
Miembro del Comité Tutorial

Dr. Román López Sandoval
Miembro del Comité Tutorial

Dr. Jesús Gerardo Dorantes Dávila
Miembro del Comité Tutorial



Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 003 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Doctorado en Nanociencias y Materiales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 13 días del mes de noviembre del año 2015, se reunió a las 11:30 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. José Luis Morán López	Presidente	IPICYT
Dr. José Luis Sánchez Llamazares	Secretario	IPICYT
Dr. Jesús Gerardo Dorantes Dávila	Sinodal externo	UASLP
Dr. José Luis Ricardo Chávez	Sinodal	IPICYT
Dr. Román López Sandoval	Sinodal	IPICYT

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

DOCTOR EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

sustentó el C.

Peter Ludwig Rodríguez y Domínguez Kessler

sobre la Tesis intitulada:

Reactividad y propiedades catalíticas de partículas subnanométricas de Pt y FePt: Un estudio basado en la teoría de la funcional de la densidad

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. José Luis Ricardo Chávez

El Jurado, después de deliberar, determinó

APROBARLO

Dándose por terminado el acto a las 12:30 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición del interesado y para los fines que al mismo convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 13 días del mes de noviembre de 2015.

Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado

Dr. Marcial Bonilla Marín
Secretario Académico





Créditos Institucionales

Esta tesis fué elaborada en la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del Dr. José Luis Ricardo Chávez.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología No. 221811 y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.

Agradecimientos

A mi Esposa, Samantha Ortega, por apoyarme en todo momento para desarrollar y concluir la presente investigación.

A mis Padres, Prof. Dr. Adán Rubén Rodríguez Domínguez e Ida María Kessler por impulsarme a realizar mis estudios de maestría y doctorado.

A mi Asesor, el Dr. José Luis Ricardo Chávez por guiarme en la dirección correcta para descubrir los fascinantes horizontes de la ciencia computacional de materiales.

A los miembros de mi comité tutorial, Dr. José Luis Sánchez Llamazares, Dr. Román López Sandoval, Dr. Jesús Dorantes Dávila por el número de aportes y sugerencias durante los avances.

Al Centro Nacional de Supercómputo (CNS-IPICYT) por brindar la infraestructura y los recursos computacionales para elaborar la presente investigación.

Finalmente, al CONACYT, por otorgarme la beca de doctorado en el registro 221811.

Índice general

Resumen	16
Abstract	17
1. Ciencia computacional y teoría de la funcional de la densidad	18
1.1. Materia condensada y CCM	18
1.1.1. Introducción	18
1.1.2. Métodos computacionales de primeros principios (<i>ab-initio</i>)	19
1.2. Formulación de la DFT	20
1.2.1. Las ecuaciones de Kohn-Sham de 1-partícula	23
1.2 Referencias	24
2. Problema cuántico de muchos cuerpos	27
2.1. Aproximación de Born-Oppenheimer	27
2.1.1. Superficies de potencial	28
2.2. Teoría de Thomas-Fermi	29
2.3. Teoría de Hartree-Fock	30
2.4. Teoría de la funcional de la densidad DFT	33
2.4.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn	35
2.4.2. Método de Kohn-Sham	36
2.4.3. Ecuaciones de Kohn-Sham	37
2.5. Funcionales de intercambio y correlación	38
2.5.1. Funcionales de intercambio LDA y GGA	39
2.5.2. Funcionales de correlación LDA y GGA	41
2.5 Referencias	48
3. Geometría y estabilidad de agregados de Pt_N	50
3.1. Detalles computacionales	51

3.2. Estructuras de los agregados de Pt ₂₋₇	53
3.3. Estructuras de los agregados de Pt ₈₋₁₁	55
3.4. Estructuras de los agregados de Pt ₁₂₋₁₃	55
3.5. Energías de enlace y estabilidad	56
3.6. Conclusiones del capítulo	60
3.6 Referencias	60
4. Reactividad de los agregados de Pt_N	65
4.1. Introducción	65
4.2. Resultados y discusión	68
4.2.1. Disociación homolítica del O ₂	68
4.2.2. Energía de activación	71
4.2.3. Reactividad de la superficie Pt(111)	72
4.2.4. Curvas BEP	73
4.2.5. Reactividad en la superficie de los agregados.	74
4.2.6. Adsorción de O y OH en los agregados.	76
4.3. Conclusiones	83
4.3 Referencias	83
5. Estudio de agregados y nanopartículas de FePt	86
5.1. Introducción	86
5.2. Resultados y discusión	87
5.2.1. Estructuras de los agregados de platino Pt _N	87
5.2.2. Estructuras de los agregados de Fe _N	88
5.2.3. Estructuras de los agregados de FePt	89
5.2.4. Adsorciones moleculares	91
5.2.5. Adsorciones disociativas	93
5.2.6. Energía de activación	94
5.2.7. Transferencia de carga	95
5.2.8. Adsorción en nanopartículas de FePt	97
5.3. Conclusiones	99
5.3 Referencias	100
6. Conclusiones generales	102
7. Perspectivas	103

8. Apéndices	104
Apéndice A	105
Apéndice B	109
Apéndice C	112

Índice de figuras

2.1. Gráfica de K_G	41
2.2. Forma de la función de correlación de Colle-Salvetti, donde Ψ_{uncorr} es una función de onda de correlación.	45
2.3. El desarrollo de las funcionales de intercambio y correlación se asemeja a la escalera de Jacob.	48
3.1. Energía de enlace promedio (BE) de los agregados más estables en función del tamaño (a). Las segundas diferencias de la energía total $\Delta_2 E$ son mostradas para identificar la estabilidad relativa de los agregados (b).	58
3.2. Energía de disociación para los agregados más estables de Pt_n en función del tamaño.	59
4.1. R_{shell} denota el número de átomos en la superficie de la nanopartícula, donde $R_{\text{shell}} = R_{(111)} + R_e + R_v$. Las esferas en amarillo, azul y naranja denotan los átomos en los vértices R_v , en las aristas R_e , y en las caras $R_{(111)}$, respectivamente. La estructura de Pt_{561} donde $R_{(111)} = R_e = 0,21$, es mostrada.	66
4.2. Energía de adsorción molecular del O_2 en función del tamaño, para Pt_N con $N = 8 - 13$. Por comparación, la línea recta corresponde al valor de la superficie de $\text{Pt}(111)$	69
4.3. Energía de adsorción disociativa del O_2 en función del tamaño de agregado. Conforme aumenta el tamaño se puede observar que la energía se aproxima al valor de la superficie de platino $\text{Pt}(111)$	70
4.4. Pasos de reacción para la disociación del O_2 en los sitios puente y top del agregado de Pt_{13}^A	71
4.5. Curvas de BEP para los agregados de Pt_{2-13} en comparación con la superficie de $\text{Pt}(111)$, para los estados moleculares (izquierda) y para los estados disociados (derecha).	73

4.6. Perfiles de adsorción para el agregado de Pt_{12}^B	75
4.7. Perfiles de adsorción del O (a) y OH (b) sobre los agregados de Pt_N con $N = 12-13$ átomos.	77
4.8. Adsorción del O (izquierda) y OH (derecha) en la superficie de la nanopartícula icosaédrica Pt_{55}	78
4.9. Número de coordinación para los primeros 50 isómeros de baja energía de los agregados de Pt_{12} y Pt_{13}	79
4.10. Densidad de estados (DOS) de agregados de platino representativos. Un alisamiento gaussiano de $\sigma = 0,2$ eV fué utilizado.	80
4.11. Potencial electrostático superimpuesto en la densidad electrónica para los agregados de (a) Pt_{12}^B y (b) Pt_{13}^B	81
4.12. El MEP para una nanopartícula de Pt_n de 201 átomos. Los valores denotados en la superficie corresponden a la adsorción del O_2 molecular.	82
5.1. Energía de enlace por átomo E_B para los agregados de Fe_nPt_m en función del número de átomos de Fe. Las líneas que conectan los puntos corresponden a los agregados del mismo tamaño.	89
5.2. Energías de adsorción E_{ads} de los complejos $2O-Fe_nPt_m$ en función del tamaño y del número de átomos de Fe que los conforman. Las líneas que conectan los puntos corresponden a tamaños equivalentes de agregado ($N = n + m$).	93
5.3. Energía del estado de transición E_{ads} con respecto del estado disociado. Nótese que la línea negra punteada es solamente una guía.	95
5.4. Transferencia de carga promedio Δq ($Fe_nPt_m \rightarrow O_2$) en función del número de átomos de Fe. Las líneas que conectan los puntos corresponden a los agregados con $N = n + m$	96
5.5. Modelos para representar las nanopartículas de FePt en diferentes tamaños. $N = 55$ Icosaedro (izquierda), cubooctaedro de 1.0 nm (centro) y $N = 79$ octaedro truncado de 1.2 nm (derecha). Diferentes sitios simétricos atómicos tales como bordes, vértices, sitios en las facetas (100) y (111) están etiquetados como A, B, C y D, respectivamente.	97
5.6. Propiedades de las nanopartículas libres (arriba). Propiedades de adsorción para el Pt_{55} , $Fe_{13}Pt_{42}$, $Fe_{24}Pt_{31}$ y $Fe_{39}Pt_{40}$ (abajo).	99

Índice de cuadros

3.1. Distancia de equilibrio y energía de enlace del dímero de Pt_2 en el estado base.	54
3.2. Propiedades de los agregados del estado base de Pt_n con $n = 2-7$. Las distancias de enlace están dadas en angstroms (Å).	55
3.3. Propiedades de los agregados del estado base de Pt_n con $n = 8-11$. Las distancias de enlace están dadas en angstroms (Å).	56
3.4. Estructuras del estado base y los isómeros más estables de los agregados de Pt_n con $n = 12-13$. Las distancias de enlace promedio de cada agregado están dadas en Å. Los valores de E_B en paréntesis corresponden a los cálculos sin espín órbita.	57
3.5. Estructuras del estado base de los agregados de Pt_n con $n = 14, 55$ y 201 . Las distancias de enlace promedio de cada agregado están dadas en Å.	59
4.1. Propiedades de la adsorción del O_2 en los agregados más estables de Pt_N , con $N = 2-7$	69
4.2. Ruta de disociación del O_2 en la superficie de $\text{Pt}(111)$. Los estados inicial, de transición y final son denotados como IS, TS, y FS, respectivamente	72
4.3. Perfiles de adsorción del oxígeno, para el estado molecular, el estado de transición y el estado disociado.	74
4.4. Adsorción del O y OH en agregados de Pt_N . Los sitios de adsorción considerados son el top (T), puente (B), y hueco (H), respectivamente.	78
5.1. Estructuras de mínima energía, energías de enlace E_B y momento magnético total μ_T de los agregados de Fe_nPt_m . Las distancias están dadas en Å.	88
5.2. Estructuras de adsorción molecular, distancias de enlace (en Å), energía de adsorción E_{ads} , y momentos magnéticos μ_T de los complejos $\text{O}_2\text{-Fe}_n\text{Pt}_m$ en fase gas. Las esferas naranjas, grises, y rojas representan los átomos de Fe, Pt, y O, respectivamente. Algunos isómeros de baja energía están denotados por superíndices.	90

5.3. Estructuras de adsorción disociativa, distancias de enlace (en Å), energía de adsorción E_{ads} , y momentos magnéticos μ_T de los complejos $2\text{O-Fe}_n\text{Pt}_m$ en fase gas. Las esferas naranjas, grises, y rojas representan los átomos de Fe, Pt, y O, respectivamente. Algunos isómeros de baja energía están denotados por superíndices.	92
5.4. Perfiles de carga y momentos magnéticos de $\text{Fe}_n\text{Pt}_{4-n}$ y $\text{O}_2\text{Fe}_n\text{Pt}_{4-n}$ con $n = 0 - 2$. Las cargas atómicas transferidas Δq_i están dadas en electrones (e) y los momentos magnéticos locales μ_i en magnetones de Bohr (μ_B). Por simplicidad, el signo negativo en Δq_i denota una ganancia de carga.	96

Resumen

Los agregados o cúmulos atómicos conforman una nueva fase de la materia, siendo el puente entre los átomos y el bulto. Estos sistemas han generado un considerable interés, desencadenando una extensa investigación debido a que sus propiedades físicas y químicas dependen fuertemente del tamaño, geometría, y especies atómicas que los conforman. En estos sistemas finitos es posible apreciar efectos catalíticos importantes que difieren fuertemente de los sistemas en bulto. El interés fundamental en los estudios de reactividad de las nanopartículas creció fuertemente a partir del descubrimiento realizado por Haruta y colaboradores, demostrando que las nanopartículas de oro soportadas en superficies de óxidos son catalíticamente activas, a pesar de que el oro en el bulto es prácticamente inerte. Los cálculos de primeros principios (*ab initio*) basados en la teoría de la funcional de la densidad (DFT) son una herramienta importante para investigar la reactividad de los agregados, nanopartículas y superficies, demostrando confiabilidad en la reproducción de resultados experimentales, dependiendo de la funcional para describir la energía de intercambio y correlación. En la presente tesis se llevó a cabo un estudio de las propiedades electrónicas, estructurales y de reactividad de agregados de platino y sus aleaciones. Los agregados subnanométricos de platino muestran a nivel experimental una alta actividad catalítica para la reacción de reducción del oxígeno (ORR), sin embargo, el origen de la actividad catalítica en estos sistemas no es completamente comprendido hasta el momento, ya que los estudios de nanopartículas de platino indican que el efecto de borde se incrementa dramáticamente con la disminución del tamaño, siendo adverso para la ORR debido a los fuertes enlaces del oxígeno e intermediarios. Sin embargo, hemos encontrado que los sitios activos en los agregados subnanométricos no se encuentran en los bordes, sino en las caras y en las aristas, presentando interacciones con los reactantes cercanas al valor óptimo. Hemos determinado que la naturaleza de las estructuras adoptadas por el platino en forma de capas y piramidales son el factor clave para originar una alta actividad catalítica en la región subnanométrica, mientras que los metales de transición generalmente adoptan estructuras más compactas que no son ideales para las reacciones. En la segunda parte de esta tesis realizamos un estudio de las propiedades catalíticas de nanopartículas de FePt. Debido a la complejidad en el estudio de aleaciones, hemos investigado la reactividad de agregados subnanométricos de FePt y encontramos que las concentraciones cercanas al 40% de Fe en estas aleaciones generan enlaces un poco más débiles que el platino puro, mejorando la separación de los productos del catalizador. Estos efectos pudieron ser explicados en base a un análisis de la transferencia de carga en las especies atómicas. Las mismas tendencias de reactividad encontradas en los agregados subnanométricos fueron encontradas en la región de las nanopartículas.

Abstract

Atomic clusters constitute a new phase of matter, being the bridge between atoms and bulk. These systems have generated considerable interest, triggering one extensive research due to the fact that their physical and chemical properties depend strongly on size, geometry, and chemical species present in the cluster. In these finite systems it is possible to appreciate catalytic effects that strongly differ from their bulk counterparts. The fundamental interest of the reactivity of nanoparticles grew strongly since the discovery done by Haruta et al., demonstrating that gold nanoparticles supported on oxide surfaces are catalytically active, even though gold in bulk is practically inert. First-principles calculations (*ab initio*) based on density functional theory (DFT) are an important tool for investigating the reactivity of clusters, nanoparticles and surfaces, demonstrating reliability in reproducing experimental results depending on the functional to describe the exchange-correlation energy. In this thesis it was carried out a study of the electronic, structural and reactivity properties of platinum clusters and alloys. Recent experiments have shown that platinum clusters are catalytically active for the oxygen reduction reaction (ORR) in the subnanometer region, however, the origin of the catalytic activity in these systems is not fully understood until now, since studies of platinum nanoparticles indicated that the border effect increases dramatically when the diameter decreases, being adverse for ORR due to strong ORR intermediates binding. However, we have found that the active sites in subnanometric clusters are located at different sites, that is to say, in the face and edge sites, with Pt-reactant interactions close to the optimal target. We have determined that the type of the structures adopted by the platinum such as layered and pyramidal, is the key factor for the catalytic activity in the subnanometer region, while transition metals generally adopt more compact structures, which are not ideal for the reactions. In the second part of this thesis we carried out a study of the catalytic properties of FePt nanoparticles. Due to the complexity in the study of alloys, we investigated the reactivity of subnanometer clusters and found that FePt concentrations close to 40% of Fe in these alloys generate slightly weaker ORR-reactant bindings than pure platinum, improving the separation of products from the catalyst. These effects could be explained based on a charge transfer analysis. Similar reactivity trends for the subnanometric clusters were found in the nanoparticle region.

Capítulo 1

Ciencia computacional y teoría de la funcional de la densidad

1.1. Materia condensada y CCM

1.1.1. Introducción

La ciencia computacional de materiales (CCM) es una joven disciplina de la física de la materia condensada, y es considerada como un vínculo entre la teoría y el experimento. A menudo también es referida como una teoría aplicada o experimento computacional [1]. Los experimentos computacionales en ciencia de materiales permiten a la teoría examinar y predecir experimentos y a veces substituirlos, cuando no se pueden llevar a cabo [2]. La CCM es un tema interdisciplinario que se relaciona con la mecánica cuántica, clásica y estadística, así como la física del estado sólido y la química cuántica. El premio novel Prof. Roald Hoffman en su libro *computational chemistry of solid-state materials* sugiere que uno no puede entender las propiedades de nuevos materiales si solamente se enfoca en la química o en la física [3], haciendo énfasis en el enfoque interdisciplinario. La CCM investiga muchas propiedades de materiales existentes y novedosos, así como sus aplicaciones, con el uso y análisis de modelos numéricos en computadoras de alto rendimiento. Provee información cualitativa y cuantitativa de fenómenos nanoscópicos que serían muy complejos tratarlos con métodos analíticos. Actualmente es importante reconocer que el desempeño computacional ha crecido dramáticamente en las últimas décadas [4], haciendo posible la investigación de sistemas más grandes. Sin embargo, los casos para los cuales las soluciones analíticas son posibles están muy limitados. Los primeros métodos modernos de cálculos *ab initio* fueron realizados por Hartree [5]. El problema que él propone es

que para cualquier átomo (o molécula) con más de *un solo* electrón, una solución analítica exacta no es posible, debido a los términos de repulsión electrónicos. Por lo tanto, la mayor parte de los cálculos hechos en física computacional que corresponden al problema de muchos cuerpos consideran un cierto grado de aproximación. El reto de la CMS es encontrar un método con las aproximaciones más apropiadas para resolver el sistema en cuestión. Un modelo computacional es una aproximación que implica la simulación de un procedimiento matemático bien definido. Generalmente, hay cinco diferentes fases en el desarrollo y uso de tal modelo; una **precisión** debe ser seleccionada cualitativamente, un modelo debe ser capaz de proveer una clara distinción entre las posibles diferencias del comportamiento del sistema bajo investigación. El objetivo cualitativo es la reproducción de los datos o predicción de las cantidades calculadas dentro de la precisión experimental. Para las energías, una precisión de al menos 10 meV/partícula (1kJ/mol) sería apropiado. **Formulación:** el procedimiento matemático debe ser precisamente formulado y debe ser general y lo más continuo como sea posible. **Implementación:** el método tiene que ser implementado en una forma que permita su aplicación en costo y tiempo razonable. Esta etapa implica el desarrollo de programas computacionales eficientes y fáciles de utilizar. **Verificación:** uno debe de comparar los resultados del modelo con datos experimentales, para determinar si la precisión esperada es alcanzada. **Predicción:** este es el paso final; una aplicación del modelo debe ser posible para problemas que tienen una respuesta desconocida o en discusión, para un programa confiable.

Los modelos que utilizan solo las constantes fundamentales de la física son generalmente llamados *ab initio*; si algunos parámetros son introducidos, aquellos que están determinados por ajustes de datos experimentales, los métodos son clasificados como *semi-empíricos* [6], tales como Monte Carlo, Brownian Motion, Lattice Dynamics, y Classical Molecular Dynamics. Existe también una tercer categoría, los métodos híbridos, que usan ambas aproximaciones empíricas y *ab-initio*, tales como simulaciones *ab-initio molecular dynamics* (AIMD) [7].

1.1.2. Métodos computacionales de primeros principios (*ab-initio*)

Los métodos *ab-initio*, o de primeros principios, basados en la mecánica cuántica, no requieren alguna otra cantidad de entrada mas que las especies atómicas y las coordenadas, así como algunas constantes básicas como la constante de Planck en términos de $2\pi \cdot \hbar$, la masa y carga del electrón m_e , e , etc. Estos métodos son particularmente útiles para predecir propiedades de materiales novedosos y tendencias para un alto rango de materiales que no pueden ser descritos con los métodos empíricos o semi-empíricos. Por comparación, en los métodos empíricos, uno

puede notar que el nivel de aproximación es mayor, pero uno puede estudiar solamente sistemas pequeños, que computacionalmente son muy costosos. En la mayor parte de los métodos *ab-initio* las aproximaciones que se tienen que llevar a cabo son las siguientes:

- La aproximación de Born-Oppenheimer: el movimiento de los núcleos y de los electrones están desacoplados y son tratados de manera separada.
- La ecuación de Schrödinger no puede ser resuelta de manera exacta, excepto para sistemas muy simples como el átomo de hidrógeno. Por lo tanto, para sistemas de mayor tamaño las funciones de onda de un electrón son aproximadas por una combinación lineal de orbitales atómicos LCAO (normalmente se usan funciones gaussianas GTO y ondas planas PW). Además, la función de onda completa de los N-electrones del sistema puede ser descrita como una combinación lineal de productos antisimétricos o determinante de Slater, que satisface el principio de exclusión de Pauli. Sin embargo, el número de determinantes de Slater se incrementa muy rápido con respecto del número de electrones y orbitales. Entonces, debemos de hacer aproximaciones en este punto, tales como la expansión de las funciones de onda en subconjuntos de todos los posibles determinantes de Slater.

Un método bastante exitoso para problemas de muchos cuerpos es la teoría de la funcional de la densidad (DFT) [8]. La DFT considera el problema de muchos cuerpos como un problema de un solo electrón, usando un potencial de intercambio y correlación, que reúne todo el fenómeno cuántico de muchos cuerpos, como el principio de exclusión de Pauli y la correlación electrónica. La energía de intercambio y correlación es una funcional de la densidad de carga y es una cantidad pequeña desconocida, que se calcula utilizando diferentes aproximaciones.

1.2. Formulación de la DFT

La teoría de la funcional de la densidad tiene sus raíces conceptuales en el modelo de Thomas-Fermi de un gas uniforme de electrones [9] y la aproximación local de intercambio de Slater [10]. Un formalismo que corrige el modelo de Thomas-Fermi fué previsto por los teoremas de Hohenberg-Kohn [11A]. En diferentes casos, la DFT con la aproximación de la densidad local y con una base de ondas planas genera resultados satisfactorios para cálculos del estado sólido en comparación con datos experimentales, y su costo computacional es bajo comparado con otras formas de resolver el problema cuántico de muchos cuerpos. La DFT no se consideró como

lo suficientemente exacta para los cálculos en química cuántica computacional hasta los 1990s, cuando las aproximaciones usadas en la teoría fueron refinadas para mejores modelos de las interacciones de intercambio y correlación.

La química cuántica tradicional comienza con la ecuación de Schrödinger (SE) y trata de resolverla con aproximaciones más exactas (métodos Hartree-Fock y post-Hartree-Fock). Estas aproximaciones están basadas en la complejidad de la función de onda y pueden resumirse de la siguiente manera: $V(r) \xrightarrow{SE} \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \xrightarrow{\langle \Psi | \dots | \Psi \rangle}$ observables, esto es, uno especifica el sistema con un potencial $V(r)$, que se inserta en la ecuación de Schrödinger, resuelve la ecuación para la función de onda $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$, y entonces calcula los observables con los valores de expectación de los operadores con la función de onda. Uno de los observables calculados de esta forma es la densidad electrónica:

$$\rho(r) = N \int d^3 r_2 \int d^3 r_3 \dots \int d^3 r_N \Psi^*(r, r_2, \dots, r_N) \Psi(r, r_2, \dots, r_N). \quad (1.1)$$

En la DFT, la densidad (1.1) es una variable clave: La DFT se puede resumir por la siguiente secuencia:

$$\rho(r) \rightarrow \Psi(r, r_2, \dots, r_N) \rightarrow V(r), \quad (1.2)$$

esto es, conocer $\rho(r)$ implica conocer la función de onda y el potencial, y en entonces todos los observables. Por lo tanto la densidad no es una función de onda sino un observable. Mientras la función de onda de muchos-electrones es dependiente de $3N$ variables para cada uno de los electrones N , la densidad es solo función de tres variables y es una cantidad más simple de tratar tanto conceptual como en la práctica. La literatura de la DFT y sus aplicaciones es muy larga, algunos ejemplos representativos son los siguientes: libros [12, 13, 14, 15, 16], y artículos de revisión [17, 18, 19].

Los dos elementos del núcleo de la DFT son los teoremas de Hohenberg-Kohn (HK) y las ecuaciones de Kohn-Sham (KS). El primer teorema de HK demuestra la existencia de un mapeo entre la densidad del estado base y la función de onda de un sistema de n -electrones. Consideremos la siguiente ecuación

$$H\Psi = [T + V + U]\Psi = \left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Delta_i + \sum_{i=1}^N V(r_i) + \sum_{i<j} U(r_i, r_j) \right] \Psi = E\Psi, \quad (1.3)$$

donde H es el Hamiltoniano, N es el número de electrones, y U es la interacción electrón-

electrón. Los operadores T y U son llamados operadores universales del sistema, mientras que el potencial V es independiente del sistema (no universal), también llamado potencial externo. Este potencial pertenece al núcleo pero también puede ser alterado por un potencial externo electrostático o un campo magnético. Lo podemos escribir como una suma de potenciales de un solo electrón $\sum_{i=1}^N V(r_i)$, sin embargo, no conocemos este potencial de antemano. La diferencia actual entre el problema de un solo electrón y el problema de N-electrones surge del término U de interacción electrón-electrón. Hohenberg y Kohn probaron que la relación (1.1) puede ser invertida, esto es, dada una densidad del estado base $\rho(r)$, es posible en principio calcular su correspondiente función de onda $\Psi_0(r, r_2, \dots, r_N)$. Esto significa que para una densidad dada del estado base de un sistema, no podemos tener dos diferentes potenciales externos V . Además, la densidad electrónica $\rho(r)$, define todos los términos en el Hamiltoniano (1.3) y por lo tanto, se puede en principio, determinar la función de onda completa de N-electrones para el estado base a partir de la densidad. En otras palabras, Ψ_0 es una única funcional de ρ , esto es, $\Psi_0[\rho]$, y en consecuencia, todos los observables O son funcionales de ρ :

$$\langle O[\rho] \rangle = \langle \Psi_0[\rho] | \hat{O} | \Psi_0[\rho] \rangle. \quad (1.4)$$

De aquí, en consecuencia, también la energía del estado base es una funcional de ρ :

$$E_0 = E[\rho] = \langle \Psi_0[\rho] | T + V + U | \Psi_0[\rho] \rangle. \quad (1.5)$$

donde la contribución del potencial externo puede ser escrita explícitamente en términos de la densidad

$$V[\rho] = \int V(r) \rho(r) d^3r. \quad (1.6)$$

Las funcionales $T[\rho]$ y $U[\rho]$ son llamadas universales, mientras $V[\rho]$ no es universal, y depende del sistema en cuestión. Habiendo especificado el sistema, como V no es conocido, uno tiene que minimizar la funcional

$$E[\rho] = T[\rho] + U[\rho] + \int V(r) \rho(r) d^3r \quad (1.7)$$

con respecto de $\rho(r)$. El segundo teorema de HK demuestra que la densidad del estado base es la que minimiza la energía total del sistema. De la misma forma que en el método de variaciones para la función de onda, se lleva a cabo la minimización de $E[\rho']$, insertando densidades aproximadas ρ' . Un esquema práctico de minimización fué propuesto por Kohn y Sham, que será discutido en la siguiente sección.

1.2.1. Las ecuaciones de Kohn-Sham de 1-partícula

Dentro del marco teórico de Kohn-Sham (KS) DFT, el intratable problema de N-electrones interactuantes en un potencial externo estático se reduce a un problema de electrones no-interactuantes moviéndose en un potencial efectivo. La funcional (1.7) es escrita como una funcional de la densidad ficticia del sistema no-interactuante:

$$E_{\text{eff}}[\rho] = \langle \Psi_{\text{eff}}[\rho] | T_{\text{eff}} + V_{\text{eff}} | \Psi_{\text{eff}}[\rho] \rangle, \quad (1.8)$$

donde T_{eff} denota la energía cinética no-interactuante y V_{eff} el potencial externo efectivo en donde los electrones se están moviendo. Se asume que el modelo ficticio del sistema tiene la misma energía que el sistema real. Osea, $\rho_{\text{eff}}(r) = \rho(r)$ si V_{eff} es denotado como:

$$V_{\text{eff}} = V + U + (T - T_{\text{eff}}). \quad (1.9)$$

Entonces, uno puede resolver las ecuaciones de KS del sistema no-interactuante auxiliar con el Hamiltoniano efectivo

$$H_{\text{eff}} = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} \Delta_i + V_{\text{eff}}(r_i) \right] = \sum_{i=1}^N h_{\text{eff}}(r_i), \quad (1.10)$$

que conduce a obtener los orbitales $\phi_i(r)$, que reproducen la densidad $\rho(r)$, del problema original de los N-electrones $\rho(r) = \rho_{\text{eff}}(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(r)|^2$. Además, el potencial efectivo de 1-electrón $V_{\text{eff}}(r)$ puede ser expresado como

$$V_{\text{eff}} = V + \int \frac{\rho_{\text{eff}}(r')}{|r - r'|} d^3 r' + V_{XC}[\rho_{\text{eff}}(r)], \quad (1.11)$$

donde el segundo término denota el así llamado término de Hartree que describe la repulsión electrón-electrón, mientras que el último término V_{XC} es el potencial de intercambio y correlación que incluye todas las interacciones electrónicas. Como el término de Hartree y V_{XC} dependen de $\rho(r)$ que depende de ϕ_i , que depende de V_{eff} , el problema de resolver las ecuaciones de KS debe de ser de forma auto-consistente (de forma iterativa). Usualmente, uno comienza con una conjetura inicial para $\rho(r)$, entonces calcula el correspondiente V_{eff} y resuelve las ecuaciones de KS para ϕ_i . De aquí, uno calcula una nueva densidad y comienza de nuevo. Este procedimiento se repite hasta que la convergencia es alcanzada. Como únicamente existen operadores de 1-partícula en (1.10), la solución de la ecuación de Schrödinger para el modelo de electrones no interactuantes puede ser escrita de manera exacta como un determinante de Slater $\Psi = |\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N|$, donde los orbitales de una sola partícula ϕ_i son determinados como soluciones

de la ecuación:

$$h_{\text{eff}}\phi_i = \epsilon_i\phi_i. \quad (1.12)$$

Además, $\rho(r) = \rho_{\text{eff}}(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(r)|^2$, donde la suma corre sobre los N orbitales con los menores eigenvalores ϵ_i .

Los teoremas de HK y las ecuaciones de KS se pueden extender a sistemas con polarización de espín, donde las componentes de la densidad electrónica $\rho_\alpha(r)$, $\rho_\beta(r)$ para los orbitales de espín-arriba y espín-abajo difieren, esto es, cuando la densidad de espín $\rho^s(r) = \rho_\alpha(r) - \rho_\beta(r)$ no es cero. La DFT con polarización de espín (SP-DFT) es ampliamente utilizada en los formalismos aplicados de la DFT. Los métodos más comunes para resolver las ecuaciones de KS proceden de expandir los orbitales de Kohn-Sham en un conjunto base. La DFT tiene una clara ventaja sobre los métodos de HF y tiene la capacidad de utilizar funciones base que no son necesariamente Gaussianas. Una interesante posibilidad es usar ondas planas como un conjunto base en un sistema periódico infinito representado por condiciones periódicas de frontera. Mientras cuesta un enorme número de ondas planas representar las densidades de los sistemas químicos, las integrales son particularmente simples de resolver, por lo tanto, esta aproximación ha sido usada ampliamente en la física del estado sólido [20].

Bibliografía

- [1] A. Ovrutsky, A. Prokhoda, and M. Rasshchupkyna, “6 - Simulation techniques for atomic systems,” in *Computational Materials Science* (A. Ovrutsky and A. P. Rasshchupkyna, eds.), pp. 151 – 186, Oxford: Elsevier, 2014.
- [2] J. Hafner, “Atomic-scale computational materials science,” *Acta Materialia*, vol. 48, no. 1, pp. 71 – 92, 2000.
- [3] in *Quantum Chemistry of Solids* (R. Evarestov, ed.), vol. 153 of *Springer Series in Solid-State Sciences*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1999.
- [4] J. M. Thijssen, *Computational Physics*. New York, NY, USA: Cambridge University Press, 1999.
- [5] V. Fock, “Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems,” *Zeitschrift für Physik*, vol. 61, no. 1-2, pp. 126–148, 1930.
- [6] J. A. Pople, “Nobel lecture: Quantum chemical models,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 71, pp. 1267–1274, Oct 1999.
- [7] “Series editors,” in *Molecular Dynamics From Classical to Quantum Methods* (P. B. Balbuena and J. M. Seminario, eds.), vol. 7 of *Theoretical and Computational Chemistry*, pp. ii –, Elsevier, 1999.
- [8] A. Foster and A. Krasheninnikov, *Introduction to electronic structure calculations*. Helsinki University of Technology, 2006.
- [9] E. Fermi *Z. Phys*, vol. 48, p. 73, 1928.
- [10] J. Slater *Phys. Rev.*, vol. 91, p. 528, 1953.

-
- [11A] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas," *Phys. Rev.*, vol. 136, pp. B864–B871, Nov 1964.
- [11B] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects," *Phys. Rev.*, vol. 140, pp. A1133–A1138, Nov 1965.
- [12] R. M. Dreizler, E.K.U. Gross, *Density Functional Theory* Springer, Berlin, 1990.
- [13] N. H. March, *Electron Density Theory of Atoms and Molecules* Academic, London, 1992.
- [14] H. Eschrig, *The Fundamentals of Density Functional Theory* Teubner, Leipzig, 1996.
- [15] J. F. Dobson, G. Vignale, M.P. Das, *Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions* Plenum, New York, 1998.
- [16] W. Koch, M.C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory, 2nd edn.* Wiley, New York, 2002.
- [17] R. O. Jones, O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.*, 61, 689 (1989).
- [18] R. Neumann, *Molec. Phys.*, 87, 1 (1996).
- [19] J. P. Perdew, S. Kurth, *Lect. Note Phys.*, 620, 1 (2003).
- [20] R. A. Evarestov, *Quantum Chemistry of Solids.* Springer, 2 ed., 2012.

Capítulo 2

Problema cuántico de muchos cuerpos

2.1. Aproximación de Born-Oppenheimer

Consideremos un sistema de núcleos y electrones interactuantes. En general, el Hamiltoniano del sistema depende de todas las posiciones nucleares, \mathbf{R}_μ , y las coordenadas electrónicas, \mathbf{r}_i . Para un sistema de n electrones bajo el campo producido por N núcleos con carga Z_μ , en principio, uno tiene que resolver la siguiente ecuación de Schrödinger:

$$(T_I + V_{II} + V_{eI} + T_e + V_{ee})\Psi(\mathbf{R}_\mu, \mathbf{r}_i) = E\Psi(\mathbf{R}_\mu, \mathbf{r}_i), \quad (2.1)$$

donde T_I es la energía cinética de los núcleos, V_{II} es la repulsión de Coulomb entre los núcleos, V_{eI} es la atracción de Coulomb entre el núcleo y los electrones, T_e es la energía cinética de los electrones, y V_{ee} es la repulsión de Coulomb entre los electrones:

$$\begin{aligned} T_I &= - \sum_{\mu=1,N} \frac{\hbar^2}{2M_\mu} \nabla_\mu^2, & T_e &= - \sum_{i=1,n} \frac{\hbar^2}{2m_\mu} \nabla_i^2, & V_{II} &= \frac{q_e^2}{2} \sum_{\mu=\nu} \frac{Z_\mu Z_\nu}{|\mathbf{R}_\mu - \mathbf{R}_\nu|}, \\ V_{ee} &= \frac{q_e^2}{2} \sum_{\mu=\nu} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, & V_{eI} &= -q_e^2 \sum_{\mu=1,N} \sum_{i=1,n} \frac{Z_\mu}{|\mathbf{R}_\mu - \mathbf{R}_\nu|}. \end{aligned} \quad (2.2)$$

Como podemos observar, este es un problema muy complejo de resolver, sin embargo, es posible explotar la diferencia entre las masas de los electrones y los núcleos, y separar el problema global en un problema electrónico con los núcleos fijos, y en un problema de núcleos bajo un potencial efectivo, generado por los electrones. Tal separación se conoce como aproximación de Born-Oppenheimer (BO) adiabática. El punto crucial es que el movimiento electrónico es mucho más

rápido que el de los núcleos, un electrón es ~ 2000 veces más ligero que el núcleo, mientras que el núcleo se encuentra en un potencial efectivo generado por los electrones. Formalmente, asumimos que una función de onda tiene la forma

$$\Psi(\mathbf{R}_\mu, \mathbf{r}_i) = \Phi(\mathbf{R}_\mu) \psi_R^{(l)}(\mathbf{r}_i), \quad (2.3)$$

donde la función de onda electrónica $\psi_R^{(l)}(\mathbf{r}_i)$ resuelve la siguiente ecuación de Schrödinger

$$(T_e + V_{ee} + V_{eI}) \psi_R^{(l)}(\mathbf{r}_i) = E_{\mathbf{R}}^{(l)} \psi_R^{(l)}(\mathbf{r}_i). \quad (2.4)$$

El índice \mathbf{R} es para recordar que ambas, la función de onda y la energía dependen de las coordenadas nucleares por V_{eI} , y el índice l clasifica los estados electrónicos. Ahora si insertamos la función de onda de la Ec 2.3 en la Ec 2.4, notamos que T_e no actúa en las variables nucleares. Entonces obtenemos la siguiente ecuación:

$$(T_I + V_{II} + E_R^{(l)}) \Psi(\mathbf{R}_\mu) \psi_R^{(l)}(\mathbf{r}_i) = E_{\mathbf{R}}^{(l)} \Psi(\mathbf{R}_\mu) \psi_R^{(l)}(\mathbf{r}_i). \quad (2.5)$$

Si ahora descartamos la dependencia de \mathbf{R} de las funciones de onda electrónicas en el término cinético:

$$T_I(\Phi(\mathbf{R}_\mu) \psi_R^{(l)}(\mathbf{r}_i)) \simeq \psi_R^{(l)}(\mathbf{r}_i) (T_I \Phi(\mathbf{R}_\mu)), \quad (2.6)$$

obtenemos una ecuación para las coordenadas nucleares solamente:

$$(T_I + V_{II} + E_R^{(l)}) \Psi(\mathbf{R}_\mu) = E_{\mathbf{R}}^{(l)} \Psi(\mathbf{R}_\mu), \quad (2.7)$$

donde los electrones *desaparecen* en los eigenvalores de $E_R^{(l)}$. El término $V_{II} + E_R^{(l)}$ juega un papel de interacción efectiva entre los núcleos. Por supuesto, tal potencial así como las eigenfunciones del problema nuclear dependen del estado electrónico.

2.1.1. Superficies de potencial

La aproximación de BO nos permite resolver separadamente la ecuación de Schrödinger para los electrones (Ec 2.5) en función de las posiciones atómicas, y en un problema para los núcleos solamente, Ec 2.7. En la última ecuación el núcleo interactúa con un *potencial efectivo iteratómico*, $V(\mathbf{R}_\mu) = V_{II} + E_R^{(l)}$, conocido también como superficie de potencial o PES. Es claro que

el movimiento de los núcleos es determinado completamente por la PES (asumiendo que los estados electrónicos no cambian con el tiempo) debido a que las fuerzas que actúan sobre los núcleos son el gradiente de la PES:

$$\mathbf{F}_\mu = -\nabla_\mu V(\mathbf{R}_\mu), \quad (2.8)$$

mientras que las posiciones de equilibrio de los núcleos etiquetadas con $\mathbf{R}_\mu^{(0)}$, son caracterizadas por los gradientes cero de la PES (cuando la fuerza es cero sobre los núcleos):

$$\mathbf{F}_\mu = -\nabla_\mu V(\mathbf{R}_\mu^{(0)}) = 0, \quad (2.9)$$

En general, pueden haber varios puntos de equilibrio (mínimos: cualquier desplazamiento del punto de equilibrio produce una fuerza opuesta al desplazamiento, es decir, la segunda derivada es positiva en todas partes), o puntos inestables (un máximo o un punto silla: existen segundas derivadas negativas). Entre varios mínimos, existe un mínimo global, que tiene la energía menor que corresponde al estado base para un estado electrónico dado. Otro mínimo es un *mínimo local* en el cual el sistema nuclear puede salir cruzando una barrera de potencial.

2.2. Teoría de Thomas-Fermi

Thomas-Fermi (TF) propusieron un modelo para resolver el problema de muchos-electrones, introduciendo la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$ como la variable fundamental, mientras la energía total del sistema es una funcional de la densidad: $E_{TF}[n(\mathbf{r})]$ ¹. La energía tiene tres términos [24]:

$$E_{TF}[n(\mathbf{r})] = C_F \int n(\mathbf{r})^{5/3} d^3\mathbf{r} + \int n(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}', \quad (2.10)$$

la energía cinética de los electrones no-interactuantes en un gas homogéneo de electrones con densidad n , es el primer término (constante C_F). El segundo término es la energía electrostática entre el núcleo y los electrones, donde $v_{ext}(\mathbf{r})$ es potencial de Coulomb estático de los núcleos:

¹los paréntesis cuadrados son utilizados para expresar funcionales, que para este caso, la energía es una funcional de la densidad.

$$v_{ext}(\mathbf{r}) = - \sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|}, \quad (2.11)$$

mientras el tercer término (Ec. 2.10) es la repulsión clásica de Coulomb entre los electrones, conocida como energía de Hartree.

El método de TF ha sido utilizado con frecuencia en el pasado y se ha encontrado que proporciona una aproximación poco exacta de la densidad de carga y del potencial electrostático. El esquema de TF es exacto en el límite de una carga nuclear infinita. Sin embargo, hay deficiencias severas en el modelo. La densidad de carga es infinita en el núcleo, y no decae de manera exponencial al alejarse del núcleo, sino como r^{-6} . Además, en la teoría de TF los átomos no se enlazan para formar moléculas y sólidos [22]. Un átomo de TF es caracterizado por tener una escasa estructura electrónica, y las variaciones periódicas de varias propiedades observadas cambiando el número atómico no pueden ser reproducidas. El principal error en este modelo viene de la aproximación de la energía cinética. Otro problema se debe a la descripción simplificada de las interacciones entre electrón-electrón, que son tratadas clásicamente y por lo tanto, no se toma en cuenta el fenómeno cuántico de la interacción de intercambio [25].

2.3. Teoría de Hartree-Fock

Hartree simplificó el problema de las interacciones electrón-electrón, expandiendo las funciones de onda de muchos-electrones en un producto de funciones de onda de un electrón. Con el *ansatz* para la función de onda y el uso del principio variacional², N ecuaciones tienen que ser resueltas para N electrones del sistema, con funciones de onda $\psi_i(\mathbf{r}_i s_i)$:

$$\psi_i(\mathbf{r}_1 s_1, \mathbf{r}_2 s_2, \dots, \mathbf{r}_N s_N) = \frac{1}{\sqrt{N}} \psi_1(\mathbf{r}_1 s_1), \psi_2(\mathbf{r}_2 s_2) \dots \psi_N(\mathbf{r}_N s_N), \quad (2.12)$$

donde $\psi_i(\mathbf{r}_i s_i)$ esta compuesta por funciones espaciales $\phi_i(\mathbf{r}_i)$, y funciones de espín de los electrones $\sigma(\mathbf{r}_i)$ tal como:

$$\psi_i(\mathbf{r}_i s_i) = \phi_i(\mathbf{r}_i) \sigma(\mathbf{s}_i) \quad (2.13)$$

donde $\sigma = \alpha, \beta$ representan los electrones con espín-arriba y espín-abajo, respectivamente. Sin

²para un sistema con un conjunto de parámetros desconocidos, el conjunto de parámetros que describe correctamente el estado base del sistema es el conjunto de valores que minimizan la energía total.

embargo, como se mencionó anteriormente, la aproximación de Hartree no toma en cuenta las interacciones de intercambio debido a que la Ec. 2.12 no satisface que:

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r}_1 s_1, \dots, \mathbf{r}_i s_i, \dots, \mathbf{r}_j s_j, \dots, \mathbf{r}_N s_N) = \\ -\psi(\mathbf{r}_1 s_1, \dots, \mathbf{r}_i s_i, \dots, \mathbf{r}_j s_j, \dots, \mathbf{r}_N s_N), \end{aligned} \quad (2.14)$$

bajo el intercambio de las coordenadas de una partícula requerido por el principio de exclusión de Pauli. La aproximación de Hartree falla debido a que el producto de Hartree de la función de onda es simétrico y no antisimétrico, impuesto por el principio de exclusión de Pauli³. Cualquier función de onda caracterizada por el principio de exclusión de Pauli en principio desaparece si un par de fermiones con los mismos números cuánticos se aproxima entre sí.

El problema del principio de exclusion fué resuelto por Hatree-Fock (HF) [5], escribiendo la función de onda como un producto de orbitales antisimetrizados:

$$\begin{aligned} \psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} [\psi_1(\mathbf{r}_1 s_1), \psi_2(\mathbf{r}_2 s_2) \dots \psi_N(\mathbf{r}_N s_N) \\ - \psi_1(\mathbf{r}_2 s_2), \psi_2(\mathbf{r}_1 s_1) \dots \psi_N(\mathbf{r}_N s_N) + \dots]. \end{aligned} \quad (2.15)$$

Este *ansatz* satisface la Ec. 2.10. Slater [21] comprendió que la función de onda de Hartree-Fock puede ser representada por un determinante de $N \times N$, (determinante de Slater):

$$\psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1 s_1) & \psi_2(\mathbf{r}_1 s_1) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_1 s_1) \\ \psi_1(\mathbf{r}_2 s_2) & \psi_2(\mathbf{r}_1 s_1) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_2 s_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{r}_N s_N) & \psi_2(\mathbf{r}_N s_N) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_N s_N) \end{vmatrix}, \quad (2.16)$$

o de una manera más compacta como:

$$\psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\psi_1(\mathbf{r}_1 s_1), \psi_2(\mathbf{r}_2 s_2) \dots \psi_N(\mathbf{r}_N s_N)], \quad (2.17)$$

donde los orbitales están sujetos a la restricción ortonormal:

³Dos fermiones no pueden tener los mismos números cuánticos y estar contenidos en el mismo espacio. El principio de exclusión de Pauli puede ser expresado matemáticamente por una función de onda antisimétrica para un conjunto de fermiones bajo un intercambio (ver Ec. 2.14).

$$\int \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_j(\mathbf{r})d(\mathbf{r}) = \langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (2.18)$$

La energía de HF puede ser calculada evaluando el valor de expectación del Hamiltoniano, con el determinante de Slater [21]. Esto conduce a:

$$\begin{aligned} E_{HF} &= \langle \Psi_{HF} | \hat{H} | \Psi_{HF} \rangle \\ &= \sum_i^N \int \left(\frac{1}{2} |\nabla \Psi_i(\mathbf{r})|^2 - \frac{Z}{\mathbf{r}} |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \right) d^3\mathbf{r} \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j}^N \int \int |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} |\Psi_j(\mathbf{r}')|^2 d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j}^N \delta_{s_i s_j} \int \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j^*(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \psi_j(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \end{aligned} \quad (2.19)$$

El primer término es la energía cinética de los electrones, el segundo la interacción ión-electrón, y el tercero la interacción entre los electrones. El último término surge de la naturaleza antisimétrica de la función de onda de HF que se desvanece cuando $s_i \neq s_j$, y la así llamada **energía de intercambio** E_x .

Si tenemos un electrón con espín-arriba, el principio de exclusión de Pauli hace que otro electrón con el mismo espín sea repelido, en cambio un electrón con espín-abajo no será afectado ya que tiene un número cuántico distinto. El electrón de espín-arriba es rodeado por una región empobrecida de electrones de espín-arriba. A esta región se le llama **hueco de intercambio**.

El movimiento de los electrones en un sistema real está más correlacionado en la descripción de HF. La energía de interacción faltante en HF se llama **energía de correlación** E_c :

$$E_c = E_0 - E_{HF} \quad (2.20)$$

donde E_0 es la energía exacta del estado base. Una forma de introducir los efectos de correlación es mediante una combinación lineal de determinantes de Slater correspondientes a configuraciones de estados excitados. Estos métodos se conocen como métodos post Hartree-Fock, tales como la configuración de interacción (CI)⁴, y el cluster-acoplado de Moller-Plesset⁵. Desafortunadamente estos métodos son muy costosos computacionalmente y pueden ser aplicados

⁴CI es una buena aproximación, pero es muy lenta por que toma en cuenta los determinantes de Slater como una base.

⁵La aproximación más común es la MP2, que toma en cuenta una correlación de bajo orden.

sólamente en pequeños sistemas.

Hay un segundo tipo de huecos en la región que rodea a cualquier electrón, debido a la escasez de electrones como consecuencia de la repulsión electrostática. Esto conduce a una región ligeramente positiva que rodea a cada electrón, conocida como **hueco de Coulomb** o **hueco de correlación**. Este efecto tiene un doble significado: una fuerza de enlace existe entre los electrones cargados negativamente y el hueco cargado positivamente (electrostática), y una tercera partícula interacciona con ambos, el electrón y el hueco de correlación. Consecuentemente, el efecto de intercambio debe ser apantallado por el hueco de correlación.

La aproximación de HF es una mejora de la teoría de Hartree. La función de onda de muchos electrones es ahora construida por funciones de onda antisimétricas de un-electrón. Como en los métodos de HF las correlaciones entre electrones son descartadas, se producen grandes gaps entre las bandas, pequeños anchos de banda y altas energías. La aproximación de HF es muy útil para óxidos y cristales de moléculas orgánicas, que tienen un número pequeño de electrones localizados. Para materiales con alta densidad de electrones, tenemos un pequeño número de electrones localizados. Para estos materiales tales como metales de transición es menos apropiada. La teoría falla para el "metal perfecto", que ignora el apantallamiento colectivo de Coulomb en sistemas de electrones completamente deslocalizados.

2.4. Teoría de la funcional de la densidad DFT

Los métodos ab-initio basados en la DFT han sido ampliamente propagados por su alta eficiencia computacional y buena aproximación para estructuras moleculares, cristales, superficies y sus interacciones. La DFT está basada en la densidad electrónica de carga $n(\mathbf{r})$, en vez de la función de onda de muchos electrones $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots)$. Ambos métodos Thomas-Fermi y Hartree-Fock-Slater (para clarificar los efectos de intercambio y correlación), son reconocidos como los sucesores de la moderna DFT, pero aunque estas teorías son aproximadas, la DFT moderna es en principio también aproximada para el estado base, ya que el término de correlación exacto no es conocido. La DFT trata con el sistema inhomogéneo de electrones para partículas idénticas [23], y provee un método simple para describir los efectos de intercambio y correlación en el gas de electrones. El mínimo de la energía total como una funcional de $n(\mathbf{r})$ es **el estado base** del sistema, y la densidad que nos lleva a este mínimo es la **densidad exacta del estado base de una sola-partícula**. Kohn y Sham mostraron como remplazar el problema de muchos-cuerpos con

una exacta equivalencia de un conjunto de ecuaciones de un-electrón. Además, mostraron que todas las propiedades del estado base de un sistema (por ejemplo, constante de red, energía de cohesión, etc.) son funcionales de la densidad electrónica del estado base [11B]. Kohn y Sham mostraron que el Hamiltoniano derivado del principio variacional tiene una forma muy simple. Las ecuaciones de Kohn-Sham tienen la forma de las ecuaciones de Schrödinger independientes del tiempo. Además de la contribución de la interacción electrón-ión, y el potencial de interacción electrón-electrón es separado por conveniencia en dos partes: el potencial de Hartree y el potencial de intercambio y correlación, teniendo este último término una forma general desconocida.

El tiempo de cómputo en la DFT, para un sistema de muchos electrones sin simetría estructural, crece como N_{at}^2 o como N_{at}^3 [32]. La precisión en la DFT con respecto de los cálculos de distancias de enlace, para un gran número de sólidos, moléculas y superficies, se encuentra dentro de un rango de 0.02 Å con respecto del experimento.

Existen publicaciones del estado-del-arte con la DFT en muchas áreas, tales como catálisis y ciencia de superficies, nanomateriales, biomateriales y geofísica. La DFT ha sido aplicada para generar el estado base, estados base de espín-polarizado, paramagnetismo, magnetismo, susceptibilidades magnéticas y eléctricas, magnetismo orbital, diamagnetismo, efectos Hall cuánticos, correcciones relativistas, energía libre para ensamblajes a temperatura finita, plasmas, estados excitados, superconductores, fenómenos dependientes del tiempo, materia condensada, donde las interacciones colectivas y correlaciones juegan un papel muy importante. Superconductividad, átomos que interaccionan con pulsos de láseres, efectos relativistas de elementos pesados, propiedades magnéticas de aleaciones, entre otras propiedades, han sido estudiadas con la DFT.

La DFT no puede proveer información acerca de algunos estados excitados de algunos sistemas en particular, en semiconductores los gaps son 50-100% más pequeños que el valor experimental. Una lista de errores de la DFT con funcionales usadas actualmente son: enlaces fuertes con la LDA, las fuerzas de *van der Waals* no están consideradas, el potencial de Kohn-Sham decae exponencialmente para distancias grandes en vez de ser proporcional a $1/r$, los gaps son sobreestimados en ambas la LDA y la GGA, y los sólidos fuertemente correlacionados como el NiO y FeO son descritos como metales y no como aislantes antiferromagnéticos.

2.4.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn

Para N -electrones en un sistema, el potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$ fija completamente el Hamiltoniano; entonces N y $V_{ext}(\mathbf{r})$ determinan todas las propiedades del estado base. En lugar de usar la metodología tradicional, el primer teorema de Hohenberg-Kohn legitima el uso de la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$ como una variable básica [11A].

Primer teorema I: Para un conjunto de electrones en un potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$, este potencial es determinado únicamente, dentro de una constante aditiva trivial, por la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$.

Nótese que la constante aditiva no cambia en lo absoluto, ya que la ecuación de Schrödinger con Hamiltonianos H y $H + const$, tienen exactamente las mismas eigenfunciones y todos los eigenvalores serán trasladados por el valor de esta constante. Una formulación alternativa de este teorema es: cada observable de un sistema mecánico cuántico estacionario puede ser calculado de manera exacta sólo con la densidad del estado-base, por ejemplo, cada observable puede ser escrito como una funcional del estado-base.

Entonces, $n(\mathbf{r})$ determina N y $V_{ext}(\mathbf{r})$ y entonces todas las propiedades del estado base, por ejemplo, la energía cinética de los electrones $T[n(\mathbf{r})]$, y la energía potencial $V[n(\mathbf{r})] = U_{ee}[n(\mathbf{r})] + V_{ext}[n(\mathbf{r})]$, donde U_{ee} considera las interacciones electrón-electrón, y la energía total $E[n(\mathbf{r})]$, donde

$$E[n(\mathbf{r})] = V_{ext}[n] + T[n] + U_{ee}[n]. \quad (2.21)$$

Podemos agrupar todas las funcionales que son secundarias a $V_{ext}(\mathbf{r})$, de modo que

$$E[n(\mathbf{r})] = V_{ext}[n] + F_{HK}[n] = \int n(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F_{HK}[n]. \quad (2.22)$$

La funcional de Hohenberg-Kohn F_{HK} opera solo en la densidad y es universal.

Segundo Teorema: Es posible definir una funcional universal para la energía $E[n]$ que depende de la densidad $n(\mathbf{r})$. La energía verdadera del estado base es el mínimo global de la funcional de la energía, y la densidad $n(\mathbf{r})$ que minimiza esta funcional, es la densidad exacta del estado base.

En otras palabras, si alguna densidad representa el número correcto de electrones N , la energía

total calculada de esa densidad no puede ser menor que la verdadera energía del estado base y la densidad del estado base puede ser calculada, en principio, de manera exacta, usando el principio variacional que depende de la densidad.

2.4.2. Método de Kohn-Sham

Los teoremas de HK por si solos no ayudan a encontrar una solución al problema de muchos cuerpos debido a la dificultad de obtener las propiedades generales del sistema directamente de la densidad. En 1965, Kohn y Sham (KS) mostraron una manera de mapear el problema de resolver un sistema de partículas interactuantes en un problema de partículas no-interactuantes (Kohn and Sham, 1965) [11B]. Como aproximación, propusieron un *ansatz*, en el que existe un sistema ficticio de partículas no-interactuantes, llamado el sistema de Kohn-Sham, con la misma densidad del estado base que el sistema interactuante. A este sistema auxiliar se le aplica el teorema de HK. El sistema de KS se resuelve más fácilmente y entrega la energía del estado base y la densidad del problema original. El Hamiltoniano del sistema de electrones interactuantes con la aproximación de Born Oppenheimer puede ser escrito como:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{ee}, \quad (2.23)$$

donde \hat{V}_{ext} representa el potencial externo y \hat{V}_{ee} la interacción electrón-electrón de Coulomb. La correspondiente funcional de energía

$$E[n] = T[n] + V_{ext}[n] + V_{ee}[n], \quad (2.24)$$

incluye el término trivial

$$V_{ext}[n] = \int v_{ext}(r)n(r)d^3r, \quad (2.25)$$

con el potencial externo v_{ext} de los núcleos, donde los términos $T[n]$ y $V_{ext}[n]$ son desconocidos. $T[n]$ puede descomponerse en la parte no interactuante $T_s[n]$, y la parte restante de correlación $T_c[n]$. Esta energía cinética no interactuante

$$T_s[n] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle, \quad (2.26)$$

no puede ser explícitamente escrita en términos de n . Pero implícitamente, porque ϕ_i , es una funcional de n . Por lo tanto, n es construida por los orbitales ϕ_i ,

$$n(r) = \sum_i^N |\phi_i(r)|^2. \quad (2.27)$$

El término V_{ee} también se puede separar en la energía de Hartree como

$$V_H[n] = \frac{1}{2} \int \frac{n(r_1)n(r_2)}{|r_1 - r_2|} d^3r_1 d^3r_2, \quad (2.28)$$

que es la interacción de Coulomb de un sistema no-interactuante, y una parte restante de correlación. Kohn y Sham introdujeron la funcional de intercambio y correlación E_{xc} , que es la suma de los errores hechos por usar la energía cinética no interactuante y por no tomar en cuenta las energías de correlación.

$$E_{xc}[n] = (T[n] - T_s[n]) + (V_{ee}[n] - V_H[n]). \quad (2.29)$$

Un gran parte de la energía verdadera del sistema se incluye en T_s y V_H , por lo tanto E_{xc} es comparativamente pequeña.

2.4.3. Ecuaciones de Kohn-Sham

La funcional de energía, Ec. 2.23, después de introducir E_{xc} , queda como

$$E[n] = T_s[n] + V_{ext}[n] + V_H[n] + E_{xc}[n]. \quad (2.30)$$

En el mínimo de energía, se cumple la condición:

$$0 = \frac{\partial E[n]}{\partial n(r)} = \frac{\partial T_s[n]}{\partial n(r)} + \frac{\partial V_{ext}[n]}{\partial n(r)} + \frac{\partial V_H[n]}{\partial n(r)} + \frac{\partial E_{xc}[n]}{\partial n(r)}. \quad (2.31)$$

Introduciendo el potencial de Hartree con respecto de $n(r)$,

$$v_H[n] = \int d^3r' \frac{n(r')}{|r - r'|}, \quad (2.32)$$

derivando la Ec. 2.25 y también introduciendo el potencial de intercambio y correlación

$$v_{xc} = \frac{\partial E_{xc}}{\partial n}, \quad (2.33)$$

la Ec. 2.34 se puede escribir como

$$0 = \frac{\partial E[n]}{\partial n(r)} = \frac{\partial T_s[n]}{\partial n(r)} + v_{ext}(r) + v_H(r) + v_{xc}(r). \quad (2.34)$$

Para un sistema no-interactuante, el sistema de Kohn-Sham, $v_H(r)$ y $v_{xc}(r)$ son cero, entonces:

$$0 = \frac{\partial E[n]}{\partial n(r)} = \frac{\partial T_s[n]}{\partial n(r)} + v_s(r). \quad (2.35)$$

En este sistema, los electrones se mueven en un potencial v_s y la densidad obtenida de la Ec. 2.35 es de una forma no-interactuante, con n_s . El sistema de KS esta conectado con el sistema verdadero (Ec. 2.34) en la forma que si v_s es tomado en cuenta como

$$v_s(r) = v_{ext}(r) + v_H(r) + v_{xc}(r), \quad (2.36)$$

la densidades del sistema verdadero son iguales a las del sistema de KS con los orbitales ϕ_i que no interactúan

$$n(r) = n_s(r) = \sum_i^N |\phi_i|^2. \quad (2.37)$$

La ecuación de Schrödinger del sistema de KS queda como

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_s(r)\right]\phi_i = \epsilon_i\phi_i. \quad (2.38)$$

Las ecuaciones (2.36, 2.37, 2.38) son las ecuaciones de KS. Son usadas para determinar la energía del estado base $E[n]$ y la densidad del estado base $n(r)$ del sistema interactuante, utilizando un sistema ficticio no-interactuante conocido como el sistema de Kohn-Sham. En principio, la exactitud de E_{xc} no es conocida. Sin embargo, el sistema de KS es mucho más sencillo de tratar que el sistema interactuante.

2.5. Funcionales de intercambio y correlación

Los fundamentos del método de Kohn-Sham y sus derivados se han explicado sin referencia de las formas específicas de las funcionales de intercambio y correlación (XC) utilizadas. Esta funcional es la única parte aproximada en las ecuaciones de KS por lo tanto su confiabilidad depende de la validez de la funcional. Una variedad de funcionales de XC se han desarrollado considerando diferentes modelos:

- *Aproximación de la densidad local (LDA)*: Funcionales que solo dependen de ρ .
- *Aproximación del gradiente generalizado*: Estas funcionales corrigen la LDA con el gradiente de la densidad $\nabla\rho$.

- *Meta-GGA* : Estas funcionales corrigen la GGA con la densidad de la energía cinética τ .
- *Funcionales híbridas*: Estas funcionales mezclan el intercambio de Hartree-Fock (E_x^{HF}) en un radio constante.
- *Funcionales semiempíricas*: Estas funcionales están diseñadas para reproducir propiedades exactas con parámetros semiempíricos.
- *Funcionales progresivas*: Funcionales combinadas.

En el pasado, para el desarrollo de las funcionales de XC se establecieron los siguientes criterios:

1. *Satisfacer las condiciones físicas.*
2. *Reproducir las propiedades de un amplio rango de moléculas.*

Sin embargo, a través de los años las funcionales se han sobre-parametrizado. Para resolver este problema, nuevos criterios han sido adoptados:

3. *Simplicidad, con un número mínimo de parámetros.*
4. *No contener términos artificiales para satisfacer condiciones físicas.*
5. *No contener parámetros para corregir las cantidades físicas.*

Debido al gran número de funcionales que se han desarrollado hasta el momento, solo nos enfocaremos en las más utilizadas.

2.5.1. Funcionales de intercambio LDA y GGA

La funcional LDA tiene la forma

$$E_x^{LDA} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int d^3\vec{r} \rho^{4/3}(\vec{r}), \quad (2.39)$$

que es la funcional exacta de Dirac de intercambio. Aunque esta funcional fué desarrollada para ser utilizada en el método de Thomas-Fermi, ha sido olvidada desde hace muchos años. En 1951, Slater usó esta funcional como una aproximación de la integral de intercambio en el método de Hartree-Fock [21]. Las funcionales GGA tradicionalmente tienen la forma general

$$E_x = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma}^{4/3} K_{\sigma} d^3\vec{r}. \quad (2.40)$$

Donde K_σ es usualmente expresada como x_σ ,

$$x_\sigma = \frac{\nabla \rho_\sigma}{\rho_\sigma^{4/3}}. \quad (2.41)$$

Aunque varias formas de las funcionales GGA se han desarrollado, las diferencias en las mejores funcionales solamente dependen de K_σ en función de x_σ , tal y como se muestra en la Fig 2.1. Esta remarcable diferencia es atribuida a los escasos fundamentos de las condiciones físicas en la región de baja y alta densidad. La funcional B88 es la funcional de intercambio más popular en los cálculos de química cuántica en el presente. Esta funcional se deriva de la forma del gradiente de la densidad en la región de la alta/baja densidad, para satisfacer la condición asintótica de interacción en un amplio rango, tal como:

$$K_\sigma^{B88} = K_\sigma^{LDA} + \frac{2\zeta x_\sigma^2}{1 + 6\zeta x_\sigma \sinh^{-1} x_\sigma}, \quad (2.42)$$

donde

$$K_\sigma^{LDA} = 3\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3}, \quad (2.43)$$

donde el único parámetro es $\zeta = 0,0042$.

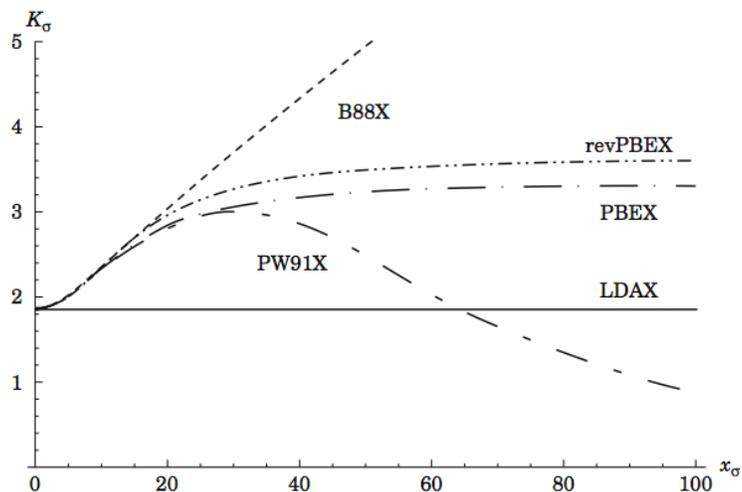
La característica de esta funcional es la alta reproducibilidad de las energías de intercambio. En particular, esta funcional produce energías mucho más precisas para átomos y moléculas que otras funcionales desarrolladas previamente. Sin embargo, como la funcional no cumple con los fundamentos físicos del comportamiento asintótico de interacción, su validez física es escasa. La funcional PW91 es una reformulación de la funcional B88 diseñada para satisfacer todas las condiciones físicas posibles:

$$K_\sigma^{PW91} = K_\sigma^{LDA} \left[\frac{1 + 6\zeta x_\sigma \sinh^{-1} x_\sigma}{1 + 6\zeta x_\sigma \sinh^{-1} x_\sigma + 0.004 x_\sigma^4 / (48\pi^2)^{4/3}} + \frac{(0.2743 - 0.1508 \exp[-100 x_\sigma^2 / (48\pi^2)^{2/3}]) x_\sigma^2 / (48\pi^2)^{2/3}}{1 + 6\zeta x_\sigma \sinh^{-1} x_\sigma + 0.004 x_\sigma^4 / (48\pi^2)^{4/3}} \right]. \quad (2.44)$$

Esta funcional contiene un término adicional y cuatro parámetros para satisfacer las condiciones físicas, además de un parámetro ζ originario de la funcional B88. La característica de esta funcional es satisfacer las condiciones físicas fundamentales tal y como lo hace la funcional B88, sin embargo, en el intercambio, tiene una forma muy complicada. Como se muestra en la Figura 2.1,

esta funcional también produce una energía de intercambio cercana a cero para un valor grande de x_σ en la Ec. 2.41.

Figura 2.1:
Gráfica de K_σ .



La funcional PBE [26] simplifica la parte de intercambio en la funcional PW91 restringiendo las condiciones físicas fundamentales de una manera significativa, utilizando solo dos constantes fundamentales. La constante K_σ definida como:

$$K_\sigma^{PBE} = K_\sigma^{LDA} \left[1 + k - \frac{k}{1 + \mu x_\sigma^2 / (48\pi^2)^{2/3} k} \right], \quad (2.45)$$

donde las constantes fundamentales son $\mu = 0,21951$ y $k = 0,804$, respectivamente. Como se muestra en la Figura 2.1, debido a que K_σ se aproxima a una constante, esta funcional difícilmente contribuye a la energía de intercambio para un valor grande de x_σ (es decir, en la región del gradiente de la alta/baja densidad). Aunque este comportamiento podría no ser correcto desde un punto de vista físico, parece ser eficiente para sistemas débilmente enlazados y de alto-espín. La funcional *revPBE* de intercambio [27] sólo modifica los parámetros de la PBE ($\mu = 0,967$ y $k = 0,235$), y por lo tanto, tiene las mismas características. Como se ha descrito hasta este punto, las principales funcionales GGA de intercambio son la B88 y sus modificaciones, para satisfacer las condiciones físicas fundamentales en el presente.

2.5.2. Funcionales de correlación LDA y GGA

En contraste a las funcionales de intercambio, *no existe una funcional LDA de correlación exacta*. La derivación analítica de la exacta correlación LDA ha sido examinada por muchos años. Con-

secuente, en los límites de la alta/baja densidad, la aproximación de la fase aleatoria (RPA) ha sido sugerida para la funcional de correlación LDA. Alternativamente, varias aproximaciones LDA de correlación han sido sugeridas: La más usada, es la de Vosko-Wilk-Nusair (VWN) [28], principalmente usada en cálculos de química cuántica y la de Perdew-Wang [29], principalmente usada en cálculos de estado sólido.

La funcional de correlación VWN-LDA fué desarrollada para hacer que la expresión RPA converja en los límites de la alta/baja densidad. Esta funcional fué derivada inductivamente en la base de la interpolación de Padè, fijando parámetros para obtener la energía exacta de intercambio para la densidad del gas uniforme de electrones mediante el método de Monte Carlo, tal como:

$$\begin{aligned}
E_c^{VWN} &= \int d^3\mathbf{r} \{ \epsilon_0^{VWN}(x_{01}, a_1, b_1, c_1) \\
&+ \epsilon_0^{VWN}(x_{02}, a_2, b_2, c_2) \left(\frac{9(f_1[\zeta] - 2)}{2} \right) (1 - \zeta^4) \\
&+ [\epsilon_0^{VWN}(x_{03}, a_3, b_3, c_3) - \epsilon_0^{VWN}(x_{01}, a_1, b_1, c_1)] \left\{ \frac{f_1(\zeta) - 2}{2^{1/3} - 1} \zeta^4 \right\},
\end{aligned} \tag{2.46}$$

donde ϵ_0^{VWN} es expresado como

$$\begin{aligned}
E_c^{VWN}(x_0, a, b, c) &= \frac{a}{2} \left\{ \ln\left(\frac{\mathbf{r}_s}{\mathbf{r}_s + b\sqrt{\mathbf{r}_s + c}}\right) + \frac{2b}{\sqrt{4c - b^2}} \tan^{-1}\left(\frac{\sqrt{4c - b^2}}{2\sqrt{\mathbf{r}_s + b}}\right) \right. \\
&- \frac{bx_0}{x_0^2 + bx_0 + c} \left[\ln\left(\frac{(\sqrt{\mathbf{r}_s} + x_0)^2}{\mathbf{r}_s + b\sqrt{\mathbf{r}_s + c}}\right) \right. \\
&\left. \left. \frac{2(b + 2x_0)}{\sqrt{4c - b^2}} \tan^{-1}\left(\frac{\sqrt{4c - b^2}}{2\sqrt{\mathbf{r}_s + b}}\right) \right] \right\}.
\end{aligned} \tag{2.47}$$

Además, $f_1[\zeta]$ y ζ están dadas por

$$f_1[\zeta] = \frac{(1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3}}{2} \tag{2.48}$$

y

$$\zeta = \frac{\rho_\alpha - \rho_\beta}{\rho_\alpha + \rho_\beta}. \quad (2.49)$$

En la Ec. 2.47, r_s es el radio de Wigner-Seitz definido como

$$\frac{4}{3}\pi r_s^3 = \frac{1}{\rho}. \quad (2.50)$$

La funcional de correlación VWN-LDA tiene 12 parámetros en total: x_{0i} , a_i , b_i , c_i , para $i = 1 - 3$. Nótese que son 5 combinaciones para estos parámetros (ver Vosko et al. 1980).

La funcional de correlación PW-LDA simplifica la VWN-LDA, reduciendo el número de parámetros y satisfaciendo las condiciones físicas fundamentales. La forma de la funcional es

$$E_c^{PW-LDA}[\rho] - 2a \int d^3\mathbf{r} \rho(1 - \alpha\mathbf{r}_s) \ln \left[1 + \frac{1}{2a(\beta_1\mathbf{r}_s^{1/2} + \beta_2\mathbf{r}_s + \beta_3\mathbf{r}_s^{3/2} + \beta_4\mathbf{r}_s^2)} \right], \quad (2.51)$$

donde los parámetros son 6 en total: $a = 0,031097$, $\alpha = 0,21370$, $\beta = 7,5957$, $\beta_2 = 3,5876$, $\beta_3 = 1,6382$, y $\beta_4 = 0,49294$. Estas funcionales LDA han sido usadas en varios cálculos de propiedades, especialmente en cálculos del estado sólido. Sin embargo, debemos remarcar que estas funcionales no son exactas ya que son derivadas por inducción de funcionales aproximadas. Actualmente, aunque la energía exacta de correlación del gas uniforme de electrones calculada con el método de Monte Carlo tiene las dependencias de $O(\rho)$ y $O(\rho^{3/4})$ en los límites de la alta y la baja densidad (Ceperly and Alder 1980) [30], se ha probado que estas funcionales de correlación LDA fallan en al menos uno de estos límites (Tsuneda et al. 2001) [31]. Las correlaciones GGA son principalmente clasificadas dentro de la aproximación del gradiente generalizado y funcionales de *Colle-Salvetti* (CS). Las funcionales GGA de correlación se han desarrollado de la misma manera que las funcionales de intercambio. Este tipo de correlaciones generalmente se derivan determinando una forma básica que satisfaga alguna condición física fundamental de la energía de correlación y fijando parámetros para reproducir las condiciones. En este tipo de funcionales, la PW91 y PBE son las más frecuentemente usadas. Estas funcionales tienen la característica de satisfacer muchas condiciones físicas, pero con el problema de ser expresiones complicadas con muchos parámetros fijos (constantes fundamentales). La funcional PW91 (Perdew and Wang 1992) aumenta la funcional PW-LDA con un término GGA usando parámetros fijos para satisfacer la mayor cantidad de condiciones físicas fundamentales para la energía de correlación, como

sea posible. Sin embargo, la funcional resultante tiene una forma muy complicada,

$$E_c^{PW91}[\rho, s, t] = E_c^{PW-LDA}[\rho] + \int d^3\mathbf{r} \rho H[\rho, s, t], \quad (2.52)$$

donde

$$\begin{aligned} H[\rho, s, t] = & \frac{\beta^2}{2\alpha} \ln \left[1 + \frac{2\alpha}{\beta} \frac{t^2 + At^4}{1 + At^2 + A^2t^4} \right] \\ & + C_{c0} \left[C_1 + \frac{C_2 + C_3r_s + C_4r_s^2}{1 + C_5r_s + C_6r_s^2 + C_7r_s^3} - C_{c1} \right] \\ & \times t^2 \exp(-100s^2), \end{aligned} \quad (2.53)$$

donde el coeficiente A es

$$A = \frac{2\alpha}{\beta} \left[\exp\left(\frac{-2\alpha\bar{E}_c^{PW-LDA}[\rho]}{\beta^2\rho}\right) - 1 \right]^{-1}, \quad (2.54)$$

y los parámetros adimensionales s y t son

$$s = \frac{|\nabla\rho|}{2k_F\rho} \quad y \quad t = \frac{|\nabla\rho|}{2k_s\rho}, \quad (2.55)$$

en donde $k_F = (3\pi^2\rho)^{1/3}$ y $k_s = (4k_F/\pi)^{1/2}$, respectivamente. El término E_c^{PW-LDA} , es el núcleo integral de la funcional PW-LDA. En este término existen 11 constantes fundamentales en total, α , β , C_{c0} , C_{c1} , C_i , para $i = 1 - 7$, que fueron ajustadas para satisfacer las condiciones físicas fundamentales (para conocer los valores, ver Perdew et al. 1996). Aunque esta funcional satisface un cierto número de condiciones, muchos problemas han sido indentificados. Uno de ellos viene del largo número de parámetros (constantes fundamentales), Perdew, el desarrollador de esta funcional, sugiere que esto puede causar problemas en el cálculo de propiedades. Y un problema esencial más severo existe en la condición de la energía de correlación empleada en los límites de la alta/baja densidad (Ma and Brueckner 1968), que es usada para derivar esta funcional, debido a que tiene una dependencia en la energía de intercambio comprobada mediante un análisis dimensional. Esto se debe a que esta condición se derivó de la funcional de intercambio LDA y por lo tanto suplementa la deficiente energía de intercambio en esta funcional. Como resultado, *la funcional de correlación PW91, contiene el efecto de interacción de intercambio*. Un contra-argumento es que este efecto puede ser interpretado como una correlación electrónica no-dinámica. Sin embargo, como esta correlación es incluida en las funcionales de intercambio, podría estar siendo tomada en cuenta dos veces.

La funcional PBE (Perdew et al. 1996) fué desarrollada para resolver varios problemas de la PW91 reduciendo drásticamente el número de parámetros, de 11 a 2, y enfocándose en 3 significativas condiciones físicas fundamentales. La funcional tiene la forma:

$$E_c^{PBE}[\rho, \zeta, t] = E_c^{PW-LDA}[\rho] + \int d^3\mathbf{r} \rho H[\rho, \zeta, t] \quad (2.56)$$

$$H[\rho, \zeta, t] = \gamma \phi^3 \ln \left[1 + \frac{\beta}{\gamma} t'^2 \left(\frac{1 + At^2}{1 + At'^2 + A^2 t'^4} \right) \right], \quad (2.57)$$

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left[\exp \left(\frac{\bar{E}_c^{PW-LDA}[\rho]}{\gamma \phi^2 \rho} \right) - 1 \right]^{-1}, \quad (2.58)$$

$$\phi = \frac{1}{2} \left[(1 + \zeta)^{2/3} + (1 - \zeta)^{2/3} \right], \quad (2.59)$$

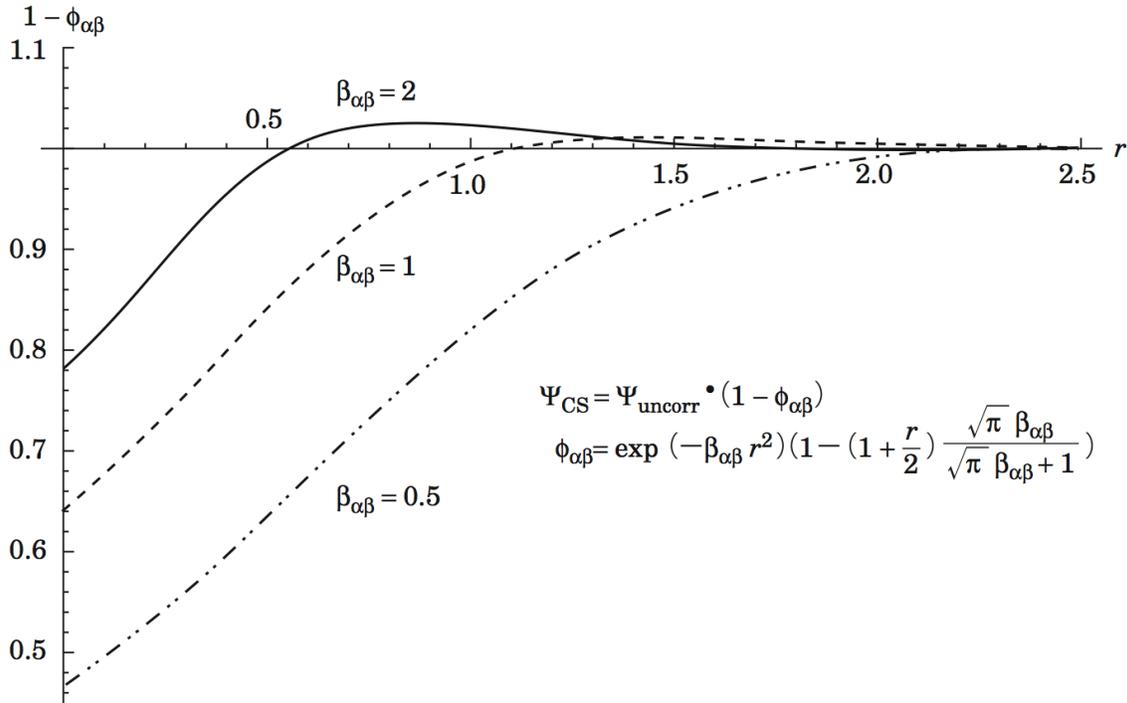


Figura 2.2: Forma de la función de correlación de Colle-Salvetti, donde Ψ_{uncorr} es una función de onda de correlación.

donde ζ está dada por la Ec. 2.49. Esta funcional es claramente superior a la PW91, debido a que es mucho más simple con solo 2 constantes fundamentales ($\gamma = (1 - \ln 2) / \pi^2 = 0,031091$ y $\beta = 0,066725$). Sin embargo, esta funcional también contiene efectos de intercambio debido al

uso del gradiente en el límite de la alta-baja/densidad (Ma and Brueckner 1968). Debido a esta condición de límite, es también inconsistente con la condición uniforme de escalamiento, *esta funcional tiene una forma no-natural para superar su inconsistencia*.

En la funcional de CS (Colle and Salvetti 1975), la funcional de Lee-Yang-Parr (LYP) (Lee et al. 1988) y la funcional de un parámetro progresivo (OP) (Tsuneda et al. 1999) están incluidas. Estas funcionales tienen como características sus simples modelos físicos, multiplicando solamente las funciones de correlación y sus exactas energías resultantes para sistemas moléculares. Sin embargo, las funcionales CS (excepto la funcional OP) difícilmente satisfacen condiciones físicas fundamentales, en contraste a las aproximaciones del gradiente. La función original CS fué propuesta en la corrección del método de Hartree-Fock en 1975. Asumiendo que el volumen de la región donde los electrones están incluidos es proporcional al volumen de Wigner (Wigner 1934, Wigner and Seitz 1933), como resultado, la siguiente ecuación fué derivada:

$$E_c^{CS}[\rho, \nabla_{\mathbf{r}}^2 P_{2HF}] = - \int d^3\mathbf{r} \frac{a}{1+d\beta} \rho [1 + bW \exp(-c/\beta)], \quad (2.60)$$

donde

$$W = \rho^{-8/3} \left[\nabla_{\mathbf{r}}^2 P_{2HF} \left(\mathbf{r} - \frac{\mathbf{s}}{2}, \mathbf{r} + \frac{\mathbf{s}}{2} \right) \right]_{\mathbf{s}=0}, \quad (2.61)$$

y

$$\beta = q\rho^{1/3}. \quad (2.62)$$

En esta funcional, 5 parámetros semiempíricos, $a = 0,04918$, $b = 0,06598$, $c = 0,58$, $d = 0,8$, y $q = 2,29$, son usados sin constantes fundamentales. Esta funcional reproduce las energías de correlación de átomos y moléculas pequeñas con una alta precisión. Sin embargo, los parámetros que son ajustados en la función de onda de Hartree-Fock deben ser modificados para combinarse con la funcional de intercambio en el método de Kohn-Shan, y el tiempo de consumo para resolver la segunda derivada del término diagonal en la matriz de segundo orden en la Ec. 2.61, es un problema desde el punto de vista práctico.

La función de correlación LYP (Lee et al. 1988) hace que la funcional CS sea factible para el uso práctico. En esta funcional, el término de la segunda derivada en la Ec. 2.61 es aproximado usando solo el gradiente de la densidad para obtener una funcional GGA que contiene solamente la densidad y el gradiente de la densidad. Esta aproximación hace factible implementar esta

funcional en programas computacionales y reducir el tiempo de cómputo. Esta funcional tiene la siguiente forma:

$$\begin{aligned}
 E_c^{LYP}[\rho, \nabla\rho, \nabla^2\rho] \\
 &= - \int d^3\mathbf{r} \frac{a}{1 + d\rho^{-1/3}} \\
 &\left\{ \rho + b\rho^{-2/3} \left[C_F \rho^{5/3} - 2t_w + \frac{1}{9} \left(t_w + \frac{1}{2} \nabla^2\rho \right) \right] \exp(-c\rho^{-1/3}) \right\},
 \end{aligned} \tag{2.63}$$

además

$$t_w = \frac{1}{8} \left(\frac{|\nabla\rho|^2}{\rho} - \nabla^2\rho \right), \tag{2.64}$$

donde β y C_F están dados por las Ecs. 2.62 y Ec. 2.10, respectivamente. En esta funcional 5 parámetros semiempíricos, $a = 0,04918$, $b = 0,7628$, $c = 0,58$, $d = 0,8$, y $q = 2,29$ están contenidos, sin constantes físicas fundamentales. Debido a que la correlación LYP da una energía precisa en el cálculo de las propiedades moleculares, es la más usada en los cálculos de química cuántica. Nótese que esta funcional contiene un término incluyendo un laplaciano $\nabla^2\rho$ y por lo tanto no se asemeja a las funcionales GGA. Esta funcional tiene otro problema severo que ha sido removido: *el signo de la segunda derivada es opuesto a la de la funcional CS* (Tsuneda et al. 1999). Aunque este signo opuesto debe ser incorporado para obtener energías precisas de correlación, claramente desvalida el sentido físico de la funcional. Actualmente, esta funcional difícilmente satisface las condiciones físicas fundamentales. Esta debe ser una de las principales razones por lo que la funcional LYP difícilmente se usa en cálculos de estado sólido.

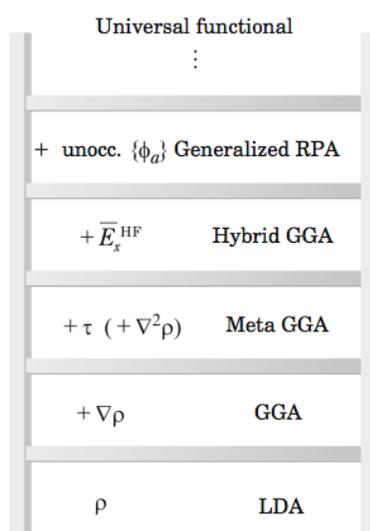
En la función de correlación OP (Tsuneda et al. 1999), solo los electrones con pares opuestos son tomados en cuenta, mientras las correlaciones de los espines paralelos son efectos secundarios de la funcional de intercambio. Sólo tiene un parámetro empírico, que es el mínimo requerido para adaptar la funcional. Como resultado, una simple funcional de correlación fué derivada:

$$E_c^{OP} = - \int d^3\mathbf{r} \rho_\alpha \rho_\beta \frac{1,5214\beta_{\alpha\beta} + 0,5764}{\beta_{\alpha\beta}^4 + 1,1284\beta_{\alpha\beta}^3 + 0,3183\beta_{\alpha\beta}^2}, \tag{2.65}$$

donde

$$\beta_{\alpha\beta} = q_{\alpha\beta} (\rho_\alpha^{-1/3} K_\alpha^{-1} + \rho_\beta^{-1/3} K_\beta^{-1})^{-1}, \tag{2.66}$$

Figura 2.3: El desarrollo de las funcionales de intercambio y correlación se asemeja a la escalera de Jacob.



y K_σ es la funcional de intercambio definida en la Ec. 2.40. El parámetro semiempírico es solamente $q_{\alpha\beta}$, sin incluir una constante fundamental. El parámetro $q_{\alpha\beta}$, es determinado para cada funcional de intercambio combinada: por ejemplo, $q_{\alpha\beta} = 2,367$, cuando esta funcional es combinada con la B88 y PBE de intercambio. Debido a que la funcional OP no contiene el término del gradiente, excepto en el término K_σ , corresponde a una funcional LDA para utilizarla en combinaciones de intercambio. A pesar de que la funcional OP es simple, con un sólo parámetro, ofrece energías muy cercanas a la funcional LYP. Además, la funcional OP satisface las condiciones físicas fundamentales de correlación.

Finalmente, es importante enfatizar que las funcionales convencionales tienen sus propias ventajas y desventajas y han sido utilizadas dependiendo del sistema en consideración. Por lo tanto, es muy optimista considerar que las funcionales se aproximan a una funcional universal, como si escalaran la escalera de Jacob (Figura 2.3) año por año, y eventualmente las funcionales del estado-del-arte serán superiores a las convencionales [33].

Bibliografía

- [21] J. C. Slater, "A Simplification of the Hartree-Fock Method," *Phys. Rev.*, vol. 81, pp. 385–390, Feb 1951.
- [22] Nandor L. Balázs. Formation of stable molecules within the statistical theory of atoms. *Phys. Rev.*, 156: 42–47, Apr 1967.
- [23] H. Eschrig. *Lectures notes in Physics*, volume 642, page 7. 2004.
- [24] J. Hafner. *Lecture Notes in Theoretical Solid State Physics*. University of Vienna, 2005.
- [25] R. O. Jones and O. Gunnarsson. The density functional formalism, its applications and prospects. *Rev. Mod. Phys.*, 61: 689–746, Jul 1989.
- [26] Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M. Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77, 3865-3868, (1996).
- [27] Zhang, Y., Yang, W. *Phys. Rev. Lett.*, 80, 890-890 (1998).
- [28] Vosko, S.H., Wilk, L., Nusair, M. *Can. J. Phys.*, 58, 1200-1211 (1980).
- [29] Perdew, J.P., Wang, Y. *Phys. Rev. B*, 45, 13244-13249 (1992).
- [30] Ceperley, D.M., Alder, B.J. *Phys. Rev. Lett.*, 45, 566-569 (1980).
- [31] Tsuneda, T., Kamiya, M., Morinaga, N., Hirao, K. *J. Chem. Phys.*, 114, 6505-6513 (2001).
- [32] W. Kohn , A. D. Becke , and R. G. Parr Density Functional Theory of Electronic Structure *J. Phys. Chem.*, 1996, 100 (31), 12974-12980.
- [33] Tsuneda, Takao. Book: Density Functional Theory in Quantum Chemistry. *Springer Japan*, 101-124, 2014.

Capítulo 3

Geometría y estabilidad de agregados de

Pt_N

En este capítulo presentamos las propiedades geométricas y de estabilidad de los agregados de Pt_n en fase gas. La principal dificultad en el estudio de agregados es la identificación de la estructura más estable, que corresponde al mínimo global en la superficie de potencial. Sin embargo, esta es una tarea muy difícil, ya que el número de estructuras espaciales se incrementa exponencialmente conforme aumenta el número de átomos, siendo muy desafiante determinar la estructura más estable para los tamaños mayores. Además, el estudio de las geometrías más estables de los agregados nos pueden proporcionar mejores observables de los fenómenos catalíticos.

Varios niveles de teoría han sido usados para predecir la estructura de los agregados. Los potenciales empíricos no siempre son factibles para la predicción de las estructuras debido que no toman en cuenta las interacciones *d – d* y los efectos cuánticos tales como los que surgen del magnetismo, la simetría orbital y los efectos electrónicos de capa cerrada. Incluso para los métodos *ab initio* la determinación de la estructura es muy difícil por las capas *d* parcialmente llenas así como las fuertes correlaciones electrónicas [34].

El principal interés de estudiar los agregados de platino es comprender los mecanismos básicos que originan una alta actividad catalítica en acuerdo con las observaciones experimentales, siendo un paso preliminar para desarrollar nuevos materiales nanoestructurados menos costosos. Las nanoestructuras formadas de la combinación de dos o más metales “nanoaleaciones” pueden tener ventajas económicas y tecnológicas sobre los correspondientes metales puros. Sin

embargo, es importante comprender detalladamente las propiedades del platino desde el punto de vista fundamental, para posteriormente modificar sus propiedades catalíticas con otras impurezas.

3.1. Detalles computacionales

Para determinar las estructuras del estado base de los agregados de Pt, el espacio de configuraciones fué muestreado comenzando de muchas configuraciones espaciales y de espín. Hemos re-optimizado la mayor parte de las estructuras sugeridas en la literatura y hemos complementado nuestros cálculos con la adición de estructuras iniciales obtenidas a partir de la teoría de grafos, utilizando la implementación de Wang et al. [35]. Las coordenadas espaciales son obtenidas a partir de las matrices de adyacencia mediante la optimización del *problema de geometría de distancia*, usando la metodología de J. Moré y Z. Wu [36]. Debido a que el número de estructuras espaciales se incrementa exponencialmente con el tamaño, para los tamaños grandes, la consideración de todas las posibles estructuras espaciales esta muy limitada. Para agregados de $n = 8$ en adelante, las geometrías iniciales son generadas por decoración de las estructuras relajadas con un tamaño $n-1$. La decoración consiste en agregar un solo átomo en todos los posibles sitios no-equivalentes en la superficie del agregado. Este procedimiento, sin embargo, genera muchas estructuras para cada tamaño. Adicionalmente, para reducir el alto costo computacional y el número de estructuras, nosotros solamente decoramos las estructuras optimizadas que se encuentran en un rango de energía relativa de $\{ 0 < \Delta E < 1 \text{ eV} \}$ con respecto del mínimo global. Finalmente, cada estructura es optimizada a nivel DFT para determinar la configuración de mínima energía mas cercana. Para cada tamaño, el mínimo global de la energía potencial es probado de modo que no existan valores negativos en las frecuencias armonicas vibracionales.

Los cálculos realizados en esta tesis estan basados en la teoría de la funcional de la densidad (DFT) de Kohn-Sham [11A, 11B], implementada en el código Vienna ab initio simulation package (VASP) [37, 38]. La funcional de energía de intercambio y correlación (XC) es tratada usando la aproximación de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [26]. El código VASP resuelve las ecuaciones de spín-polarizado de KS usando el método PAW (projector-augmented wave method) [39]. Las funciones de onda son expandidas en una base de ondas planas con un radio de corte de 450 eV. Las posiciones atómicas son relajadas autoconsistentemente sin restricciones en la simetría por el algoritmo del gradiente conjugado, hasta que las fuerzas sean menores a $0.01 \text{ eV}/\text{Å}$ para todos los átomos. Las estructuras de los agregados se centran en una celda cúbica lo suficien-

temente grande con una distancia de 10 Å de vacío entre las imágenes periódicas, para evitar las interacciones de los agregados. Debido al tamaño de la celda, solo el punto Γ es tomado en cuenta para representar la zona de Brillouin.

En orden de analizar las estructuras de mínima energía y para describir que tan compacto es un agregado, nosotros usamos la aproximación del número efectivo de coordinación (ECN) y distancia de enlace promediada [40, 41]. La distancia promediada para el i -ésimo átomo es definida como

$$d_{av}^i = \frac{\sum_{j=1}^n |R_i - R_j| \exp \left[1 - \left(\frac{|R_i - R_j|}{d_{av}^i} \right) \right]}{\sum_{j=1}^n \exp \left[1 - \left(\frac{|R_i - R_j|}{d_{av}^i} \right) \right]} \quad (3.1)$$

donde R_i son las posiciones de los n átomos en el agregado. El valor inicial de d_{av}^i es tomado como la distancia más corta para el i -ésimo átomo en la posición R_i sobre todos sus vecinos en las posiciones j (con $j \neq i$). El valor final es obtenido auto-consistentemente con un criterio de convergencia de 10^{-4} Å, es decir, el valor obtenido de d_{av}^i es utilizado como valor inicial para la siguiente iteración. El valor final de d_{av}^i es obtenido típicamente a partir de la 5ta iteración, y es necesario para calcular ECN_i , definido como:

$$ECN_i = \sum_{j=1}^n \exp \left[1 - \left(\frac{|R_i - R_j|}{d_{av}^i} \right) \right]. \quad (3.2)$$

El promedio de ECN y d_{av} para una estructura en particular son obtenidos por

$$ECN = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n ECN_i \quad (3.3)$$

y

$$d_{av} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n d_{av}^i. \quad (3.4)$$

La potencia de 6 y la forma exponencial para d_{av} son utilizadas para obtener valores similares al número de coordinación CN standard para sistemas altamente simétricos tales como agregados icosaedrales (CN=6.46) y sólidos cristalinos fcc (CN=12) [42]. Un programa de la implementación de esta aproximación se encuentra en el Apendice A de esta tesis.

3.2. Estructuras de los agregados de Pt₂₋₇

Existen un número considerable estudios teóricos que documentan las estructuras de mínima-energía de los agregados de Pt_{*n*} (*n* = 2 – 10) en pequeños tamaños [43, 44, 45, 46]. K. Balasubramanian en base a estudios teóricos del dímero de platino Pt₂ muestra que las distancias de enlace de los estados electrónicos más estables se encuentran en un rango de 2,4 – 2,5 Å, que es una distancia más corta que la distancia de enlace Pt-Pt del bulto, con 2,77 Å [43]. Estudios por Kumar y Kawazoe [44] utilizando la aproximación PW91 implementada con el método PAW, muestran que el Pt₂ adopta un estado triplete en el estado base con una distancia de enlace de 2.33 Å y energía de disociación de 1.83 eV/átomo. Li Xiao y Lichang Wang [45] estudiaron agregados de platino con la aproximación PW91 y encontraron una distancia de 2.34 Å con una energía de enlace de 1.76 eV/átomo. Para el Pt₂, en base a nuestros cálculos obtenemos una distancia de enlace de 2.32 Å y un momento magnético de 2 μ_B que se encuentra en buen acuerdo con lo que se ha documentado en la literatura. Nosotros utilizamos la funcional PBE que es una aproximación superior para el cálculo de propiedades, ya que utiliza una menor cantidad de parámetros y es mucho más simple que la PW91 (Tsuneda 2014) [33]. Un parámetro importante para comprobar el nivel de aproximación de los cálculos es la energía de disociación (*DE*) definida como $DE = E(A) + E(B) - E(AB)$, donde *E*(*A*), *E*(*B*) y *E*(*AB*) son las energías totales de *A*, *B* y *AB*, respectivamente. De forma más práctica, para determinar la estabilidad de los agregados, utilizamos la energía de enlace por átomo que divide la energía de disociación por el número de átomos. En la Tabla. 4.3 hacemos una revisión de las distancias y energías de enlace para el dímero de platino, con el fin de comparar nuestro nivel de aproximación en acuerdo con resultados teóricos y experimentales. A pesar de que la funcional PW91 ofrece distancias de Pt-Pt más cercanas al experimento [47], esta funcional obtiene una energía de enlace un poco mayor (1.83 eV/átomo). En los cálculos computacionales realizados por Huda et al., [48] se sugiere que la inclusión de efecto de espín orbita (SOC) disminuye la energía de enlace, llevandola a un valor más cercano al experimental [49]. Sin embargo, los cálculos realizados por Błoński et al., [46] determinaron que el SOC juega un papel decisivo para determinar la estructura geométrica de los agregados más estables de platino. Debido a que los elementos 5*d* poseen un momento magnético de espín intrínseco y un fuerte acomplamiento de espín órbita, son candidatos potenciales para diseñar materiales magnéticos nanoestructurados.

En la Tabla. 3.2 presentamos las estructuras más estables de los agregados de Pt_{*n*} con *n* = 2 – 7, junto con las distancias de enlace y momentos magnéticos. Pt₃ forma la estructura de un triángulo equilátero con distancias iteratómicas de 2.48 Å y un momento magnético total de 2 μ_B.

Dímero	Estado	Método	Funcional	Distancia (Å)	Energía de enlace (DE/2) (eV/atom)
Pt ₂	FM	PAW ^f	PW91	2.33	1.83
	FM	US-PP ^a	PW91 (Rel.)	2.34	1.76
	FM	LCAO ^b	B3PW91	2.41	1.15
		Exp. 1 ^c		2.34	1.83 ± 0.08
	FM	This work	PBE	2.32	1.82
		Exp. 2 ^g		2.33	1.57
		PAW ^d	PW91 (SOC)	2.38	1.69
	PAW ^e	PBE (SOC)	2.35-2.38		

^a Xie and Wang.

^b Balbuena et al.

^c Gupta (1980).

^d Huda et al.

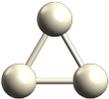
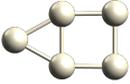
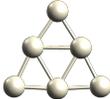
^e Błoński, Dennler and Hafner.

^f Kumar and Kawazoe.

^g Grushow (1997).

Cuadro 3.1: Distancia de equilibrio y energía de enlace del dímero de Pt₂ en el estado base.

La estructura de equilibrio de Pt₄ es un rombo curvo con un momento magnético total de $4 \mu_B$, en acuerdo con V. Kumar y Y. Kawazoe [44]. La distancia de enlace promedio es 2.51 Å. El agregado de Pt₅ forma una estructura plana compuesta por un cuadrado que tiene un átomo enlazado en una arista [46]. Su momento magnético es $4 \mu_B$ y las distancias de enlace van desde 2.41 a 2.50 Å. Para el agregado de Pt₆, una estructura plana triangular fué encontrada en el estado base con $2 \mu_B$, seguida en estabilidad de una estructura tridimensional, con $\Delta E = 0,87$ eV, formada por 2 triángulos en capas [50]. De manera similar a su vecino en tamaño, el agregado de Pt₇ se forma con la adición de un átomo sobre la superficie plana del Pt₆. Estos resultados se encuentran en buen acuerdo con los resultados reportados en la Ref. [44], para tamaños de $n = 2 - 7$. Por otra parte, la inclusión de los efectos relativistas y de espín órbita han mostrado una influencia en la estabilidad de las geometrías de platino [45, 51, 52]. Błoński et al., [53] determinaron que las estructuras para $n = 2 - 5$, son planas, mientras que para el tamaño de $n = 6$, las estructuras 3D son energéticamente más estables. En particular para Pt₆ una estructura octahedral, se encontró para representar del estado base. De manera interesante, sin considerar el acoplamiento de espín órbita, la estructura más estable es plana.

Notación	Pt ₂	Pt ₃	Pt ₄	Pt ₅	Pt ₆	Pt ₇
Estructura						
E_B (eV/átomo)	1.82	2.38	2.67	2.92	3.17	3.28
Distancia de enlace (Å)	2.32	2.48	2.50 - 2.53	2.41 - 2.50	2.44 - 2.71	2.44 - 2.74
d_{av} (Å)	2.32	2.49	2.51	2.47	2.49	2.53
ECN (enlaces/átomo)	1.00	2.00	2.50	2.40	2.85	3.31
μ (μ_B)	2.00	2.00	4.00	2.00	4.00	4.00

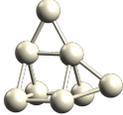
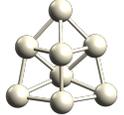
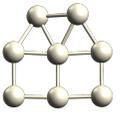
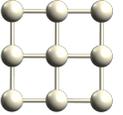
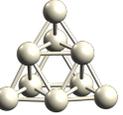
Cuadro 3.2: Propiedades de los agregados del estado base de Pt_n con $n = 2 - 7$. Las distancias de enlace están dadas en angstroms (Å).

3.3. Estructuras de los agregados de Pt₈₋₁₁

Nuestros cálculos de espín polarizado sin restricciones en la geometría, muestran las estructuras de Pt_n ($n = 8 - 13$) con algunos isómeros de baja energía, denotados por letras (A,B,C, etc.) en orden decreciente de estabilidad en la Tabla 3.3. Para el Pt₈ encontramos una estructura tridimensional compuesta por 2 triángulos en capas que tienen 2 átomos depositados; uno de ellos en una cara y el otro en un sitio puente. Sin embargo, al incluir los efectos relativistas, la estructura Pt₈^B con simetría C_{2v} se vuelve la más estable. Esta estructura es más compacta de acuerdo a su número de coordinación (ECN = 3,85). La estructura más estable de Pt₉^B es una estructura cuadrada planar. Pt₁₀ es un tetrahedro. Tres estructuras isoenergéticas fueron encontradas para Pt₁₁. Una de ellas se forma con la adición de un átomo en el agregado de Pt₁₀. La otra se puede formar por la adición de 2 átomos en la estructura de Pt₉^C.

3.4. Estructuras de los agregados de Pt₁₂₋₁₃

Con el incremento del tamaño, la localización de la estructura del estado base de los agregados se vuelve más desafiante debido a que la exploración completa del espacio de configuraciones es muy difícil [34, 54]. Nuestros resultados muestran que la estructura más estable de Pt₁₂ tiene una simetría C_{2v} con ECN = 4,03. Al incluir los efectos relativistas, sucede que la estructura Pt₁₂^D se vuelve la tercera más estable, seguida de una estructura con la forma de un prisma triangular (Pt₁₂^B). Siendo Pt₁₂^D una estructura relativamente compacta, con ECN = 4,69; esta estructura tiene un número de coordinación similar a la estructura Pt₁₂^{exp.}, con ECN = 4,71. Nótese que la estructura Pt₁₂^{exp.} fue asignada por Yamamoto et al., como la estructura que representa al agregado de platino de 12 átomos en acuerdo a los datos experimentales [55, 56].

Notación	Pt ₈ ^A	Pt ₈ ^B	Pt ₈ ^C	Pt ₉ ^A	Pt ₉ ^B	Pt ₉ ^C
Estructura						
E _B (eV/átomo)	3.39	3.38	3.36	3.52	3.52	3.50
μ(μ _B)	0.00	2.00	2.00	6.00	4.00	8.00
Distancia de enlace (Å)	2.47 - 2.61	2.51 - 2.99	2.41 - 2.58	2.51 - 2.77	2.45	2.55 - 2.76
d _{av} (Å)	2.54	2.58	2.49	2.59	2.45	2.62
ECN (enlaces/átomo)	3.48	3.85	2.99	4.05	2.67	4.53
Notación	Pt ₁₀ ^A	Pt ₁₀ ^B	Pt ₁₀ ^C	Pt ₁₁ ^A	Pt ₁₁ ^B	Pt ₁₁ ^C
Estructura						
E _B (eV/átomo)	3.67	3.65	3.55	3.68	3.67	3.66
μ(μ _B)	8.00	2.00	4.00	2.00	4.00	2.00
Distancia de enlace (Å)	2.54 - 2.76	2.52 - 2.74	2.53 - 2.97	2.50 - 3.07	2.51 - 2.99	2.50 - 2.61
d _{av} (Å)	2.61	2.58	2.62	2.58	2.60	2.58
ECN (enlaces/átomo)	4.61	4.12	4.53	4.14	4.52	4.20

Cuadro 3.3: Propiedades de los agregados del estado base de Pt_n con $n = 8 - 11$. Las distancias de enlace están dadas en angstroms (Å).

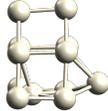
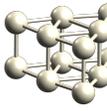
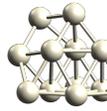
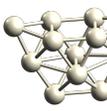
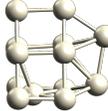
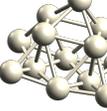
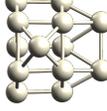
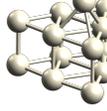
El estado base del Pt₁₃ es una pirámide con una base cuadrada (Pt₁₃^B) con simetría C_{4v} , que se intercambia con la más estable al incluir el SOC, en buen acuerdo con Min Zhang y René Fournier [34]. La segunda estructura más estable (Pt₁₃^A) se puede obtener con la adición de un átomo encima de nuestro mínimo global de Pt₁₃. Es importante notar, que la estructura más compacta es la icosaedro, con ECN = 6,38, y se encuentra lejos del mínimo global, aunque en la mayoría de los reportes previos es asignada como una estructura estable [57]. Las coordenadas de las estructuras más estables optimizadas en base a nuestra aproximación se encuentran en el Apéndice B de la presente tesis.

3.5. Energías de enlace y estabilidad

La estabilidad de los agregados es estudiada en base a las propiedades electrónicas. Por ejemplo, la energía de enlace promedio o energía de enlace denotada como E_B , para los agregados de platino Pt_n es definida como

$$E_B = (nE_T[Pt] - E_T[Pt_n])/n. \quad (3.5)$$

Para describir las variaciones de la energía de enlace o estabilidad relativa de los agregados de Pt_n en función del tamaño, hemos definido dos diferentes energías. Estas energías son la energía de disociación de un átomo del agregado, definida como:

Notación	Pt ₁₂ ^A	Pt ₁₂ ^B	Pt ₁₂ ^C	Pt ₁₂ ^D	Pt ₁₂ ^{exp.}
Estructuras					
E_B (eV/átomo)	3.58 (3.74)	3.58 (3.73)	3.56 (3.72)	3.57 (3.72)	3.50 (3.65)
μ (μ_B)	2.00	2.00	0.00	2.00	4.00
Distancias de enlace (Å)	2.50 - 2.84	2.52 - 2.80	2.51 - 2.96	2.52 - 2.80	2.53 - 2.92
d_{av} (Å)	2.57	2.55	2.59	2.61	2.62
ECN (enlaces/átomo)	4.04	3.81	4.32	4.70	4.78
Notation	Pt ₁₃ ^A	Pt ₁₃ ^B	Pt ₁₃ ^C	Pt ₁₃ ^D	Pt ₁₃ ^{exp.}
Estructuras					
E_B (eV/átomo)	3.64 (3.80)	3.64 (3.79)	3.64 (3.78)	3.62 (3.78)	3.41 (3.54)
μ (μ_B)	2.00	2.00	0.00	2.00	4.00
Distancias de enlace (Å)	2.51 - 2.99	2.53 - 2.86	2.49 - 2.86	2.50 - 2.83	2.60 - 2.79
d_{av} (Å)	2.59	2.61	2.59	2.56	2.72
ECN (enlaces/átomo)	4.29	4.83	4.39	3.95	6.38

Cuadro 3.4: Estructuras del estado base y los isómeros más estables de los agregados de Pt_n con $n = 12 - 13$. Las distancias de enlace promedio de cada agregado están dadas en Å . Los valores de E_B en paréntesis corresponden a los cálculos sin espín órbita.

$$E_d = E_T[Pt_{n-1}] + E_T[Pt] - E_T[Pt_n], \quad (3.6)$$

y las diferencias de segundo orden en la energía total

$$\Delta_2 E = E_T[Pt_{n+1}] + E_T[Pt_{n-1}] - 2E_T[Pt_n]. \quad (3.7)$$

Nuestros resultados muestran que E_B se incrementa gradualmente con el tamaño del agregado n rápidamente hasta $n \leq 6$ y luego la dependencia con el tamaño se vuelve más gradual con $n > 6$. En tamaños más grandes se espera alcanzar el valor del bulto de 5.45 eV/átomo en acuerdo con Xiao y Wang [45]. En la Figura 3.1 se muestra la gráfica de nuestros resultados. Para nuestro conocimiento, existen algunos trabajos de agregados de platino utilizando diferentes aproximaciones. En particular, la estructura más estable de Pt₁₃ determinada en este trabajo tiene una energía de $E_B = 3,80$ eV/átomo, corroborado con el resultado de Chou et al., [40]. Las comparaciones previas nos ayudan a validar nuestras aproximaciones. Sin esta comparación, el cálculo de la energía de enlace para tamaños más grandes sería cuestionable.

Para describir la reactividad de los agregados de Pt_n en función del tamaño, así como las propiedades catalíticas, nos basamos en la energía de adsorción, definida como:

$$E_{ads} = E_T[O_2 - Pt_n] + E_T[Pt_n] - E_T[O_2], \quad (3.8)$$

donde $E_T[O_2]$, $E_T[Pt_n]$ y $E_T[O_2 - Pt_n]$ son las energías totales de la molécula libre del oxígeno O_2 , el agregado Pt_n en fase gas, y la energía total del complejo $O_2 - Pt_n$, respectivamente.

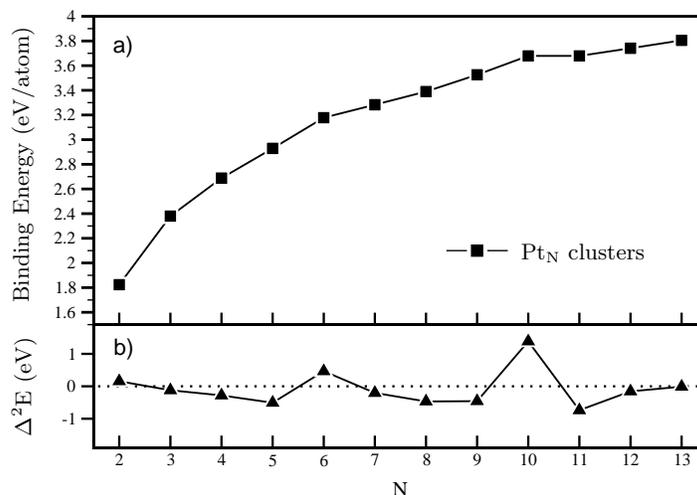


Figura 3.1: Energía de enlace promedio (BE) de los agregados más estables en función del tamaño (a). Las segundas diferencias de la energía total $\Delta_2 E$ son mostradas para identificar la estabilidad relativa de los agregados (b).

La variación de la energía de disociación E_d de los agregados ha sido calculada para tener una mejor percepción en el crecimiento de los agregados de Pt_n y proveer una mejor información de la estabilidad relativa de los agregados de Pt_n con respecto de sus vecinos de tamaño. La Figura 3.2 muestra la energía de disociación E_d como función del tamaño de agregado. Debido a que la energía total es negativa, un mínimo local en la curva E_d se puede ver para $n = 6$ y 10 , estos agregados corresponden a los números mágicos con capas atómicas cerradas y estructuras simétricas, tales como una pirámide plana triangular, y una pirámide tetrahedral, respectivamente, sugiriendo que estos agregados son relativamente más estables que sus vecinos de tamaño. De manera inesperada, a pesar de que se ha sugerido en muchos trabajos que el Pt_{13} es un número mágico, en nuestro trabajo no se encontró una alta estabilidad para este tamaño. Esto fué corroborado calculando las segundas diferencias de la energía que se encuentran adicionalmente

en la Figura 3.1. Para hacer esta comprobación, calculamos también el agregado de Pt_n con $n = 14$, mostrado en la Tabla 5.3. Debido a que el efecto de tamaño en la región subnanométrica varía de forma distinta en comparación con la región de las nanopartículas, las propiedades de dos partículas de mayor tamaño de Pt_n , con $n = 55$ y $n = 201$ átomos, se encuentran incluidas en la Tabla 5.3. Esto nos permitirá hacer una comparación de las propiedades de reactividad en estas dos regiones de tamaño. En la siguiente sección, discutiremos los resultados de las propiedades de adsorción del oxígeno en los agregados de Pt_n , así como el efecto de la estabilidad en la reactividad de los agregados.

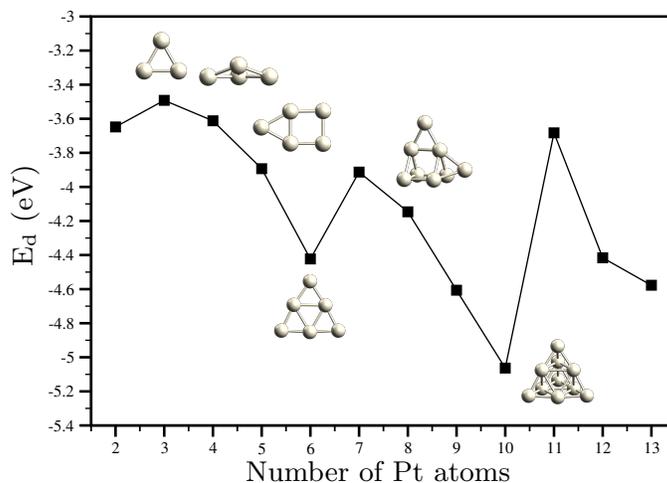


Figura 3.2: Energía de disociación para los agregados más estables de Pt_n en función del tamaño.

Notación	Pt_{14}	Pt_{55}	Pt_{201}
Estructura			
E_B (eV/átomo)	3.86	4.44	4.86
Distancia de enlace (\AA)	2.52 - 2.79	2.54 - 3.01	2.63 - 2.96
d_{av} (\AA)	2.60	2.74	2.75
ECN (enlaces/átomo)	4.62	8.21	9.19
μ (μ_B)	12.0	40.0	10.0

Cuadro 3.5: Estructuras del estado base de los agregados de Pt_n con $n = 14$, 55 y 201. Las distancias de enlace promedio de cada agregado están dadas en \AA .

3.6. Conclusiones del capítulo

En esta sección hemos estudiado la estabilidad de los agregados en tamaños de $n = 2 - 14$, $n = 55$ y $n = 201$ átomos, dentro del marco de la teoría de la funcional de la densidad. Hemos hecho una revisión de las geometrías que adoptan los agregados de platino con el fin de corroborar nuestros resultados con diversos autores y determinar la mejor aproximación para llevar a cabo nuestro estudio de reactividad. Nuestros cálculos de espín polarizado muestran que las estructuras del estado base de los agregados de Pt_n son planas para tamaños menores a 7 átomos, mientras que para tamaños más grandes, los agregados adoptan geometrías más compactas. Sin embargo, los cálculos relativistas reportados en la literatura muestran que el platino adopta estructuras $3D$ a partir de 6 átomos. Hemos encontrado que el efecto SOC produce cambios en la estabilidad en las estructuras de los agregados. Estos efectos pueden ser determinantes para predecir las estructuras correctas de los agregados, así como para determinar el origen de la actividad catalítica en estos sistemas. Una vez identificadas las estructuras del estado base de los agregados de platino, en la siguiente sección discutiremos las propiedades de adsorción de las moléculas que participan en la ORR en estos sistemas. Esto nos ayudará a determinar el paso limitante de la reacción así como los sitios activos en la superficie del catalizador.

Bibliografía

- [34] M. Zhang and R. Fournier, "Density-functional-theory study of 13-atom metal clusters M_{13} , $M = \text{Ta-Pt}$," *Phys. Rev. A*, vol. 79, p. 043203, Apr 2009.
- [35] Y. Wang, T. F. George, D. M. Lindsay, and A. C. Beri, "The Hückel Model for Small Metal Clusters. I. Geometry, Stability, and Relationship to Graph Theory," *J. Chem. Phys.*, vol. 86, no. 6, pp. 3493–3499, 1987.
- [36] J. Moré and Z. Wu, "Global continuation for distance geometry problems," *SIAM J. Optim.*, vol. 7, no. 3, pp. 814–836, 1997.
- [37] G. Kresse and J. Hafner, "*Ab initio* Molecular Dynamics for Liquid Metals," *Phys. Rev. B*, vol. 47, pp. 558–561, Jan 1993.
- [38] G. Kresse and J. Furthmüller, "Efficient Iterative Schemes for *ab initio* Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set," *Phys. Rev. B*, vol. 54, pp. 11169–11186, Oct 1996.
- [39] P. E. Blöchl, "Projector Augmented-Wave Method," *Phys. Rev. B*, vol. 50, pp. 17953–17979, Dec 1994.
- [40] J. P. Chou and C. R. Hsing and C. M. Wei and C. Cheng and C. M. Chang, "Ab initio random structure search for 13-atom clusters of fcc elements," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 25, no. 12, p. 125305, 2013.
- [41] R. Hoppe, "The Coordination Number - an "Inorganic Chameleon"," *Angew. Chem.*, vol. 9, no. 1, pp. 25–34, 1970.
- [42] M. J. Piotrowski, P. Piquini, and J. L. F. Da Silva, "Density functional theory investigation of $3d$, $4d$, and $5d$ 13-atom metal clusters," *Phys. Rev. B*, vol. 81, p. 155446, (2010).
- [43] K. Balasubramanian, "Electronic states of Pt_2 ," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 87, no. 11, pp. 6573–6578, 1987.

-
- [44] V. Kumar and Y. Kawazoe, "Evolution of atomic and electronic structure of pt clusters: Planar, layered, pyramidal, cage, cubic, and octahedral growth," *Phys. Rev. B*, vol. 77, p. 205418, May 2008.
- [45] L. Xiao and L. Wang, "Structures of platinum clusters: Planar or spherical?," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 108, no. 41, pp. 8605–8614, 2004.
- [46] P. Blónski and J. Hafner, "Geometric and magnetic properties of Pt clusters supported on graphene: Relativistic density-functional calculations," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 134, no. 15, pp.–, 2011.
- [47] S. K. Gupta, B. M. Nappi, and K. A. Gingerich, "Mass spectrometric study of the stabilities of the gaseous molecules diatomic platinum and platinum-yttrium," *Inorganic Chemistry*, vol. 20, no. 4, pp. 966–969, 1981.
- [48] M. N. Huda, M. K. Niranjana, B. R. Sahu, and L. Kleinman, "Effect of spin-orbit coupling on small platinum nanoclusters," *Phys. Rev. A*, vol. 73, p. 053201, May 2006.
- [49] A. Grushow and K. M. Ervin, "Ligand and metal binding energies in platinum carbonyl cluster anions: Collision-induced dissociation of Pt_m^- and $Pt_m(Co)_n^-$," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 106, no. 23, 1997.
- [50] P. Rodríguez-Kessler and J. Ricardo-Chávez, "Structures of FePt clusters and their interactions with the O₂ molecule," *Chemical Physics Letters*, vol. 622, no. 0, pp. 34 – 41, 2015.
- [51] K. Bhattacharyya and C. Majumder, "Growth pattern and bonding trends in Pt_n ($n = 2 - 13$) clusters: Theoretical investigation based on first principle calculations," *Chemical Physics Letters*, vol. 446, no. 4-6, pp. 374 – 379, 2007.
- [52] A. Nie, J. Wu, C. Zhou, S. Yao, C. Luo, R. C. Forrey, and H. Cheng, "Structural evolution of subnano platinum clusters," *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 107, no. 1, pp. 219–224, 2007.
- [53] P. Blónski, S. Dennler, and J. Hafner, "Strong spin-orbit effects in small pt clusters: Geometric structure, magnetic isomers and anisotropy," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 134, no. 3, pp.–, 2011.
- [54] A. M. Köster, P. Calaminici, E. Orgaz, D. R. Roy, J. U. Reveles, and S. N. Khanna, "On the Ground State of Pd₁₃," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 31, pp. 12192–12196, 2011.

-
- [55] K. Yamamoto, T. Imaoka, W.-J. Chun, O. Enoki, H. Katoh, M. Takenaga, and A. Sonoi, "Size-specific catalytic activity of platinum clusters enhances oxygen reduction reactions," *Nature Chemistry*, vol. 2, no. 9, pp. 789–789, 0.
- [56] T. Imaoka, H. Kitazawa, W.-J. Chun, S. Omura, K. Albrecht, and K. Yamamoto, "Magic number pt13 and misshapen pt12 clusters: Which one is the better catalyst?," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135, no. 35, pp. 13089–13095, 2013.
- [57] D.-H. Lim and J. Wilcox, "DFT-based study on oxygen adsorption on defective graphene-supported pt nanoparticles," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 46, pp. 22742–22747, 2011.
- [58] M. K. Debe, "Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells," *Nature*, vol. 486, no. 7401, pp. 43–51, 2012.
- [59] M. Shao, A. Peles, and K. Shoemaker, "Electrocatalysis on platinum nanoparticles: Particle size effect on oxygen reduction reaction activity," *Nano Lett.*, vol. 11, no. 9, pp. 3714–3719, 2011.
- [60] X.-F. Yang, A. Wang, B. Qiao, J. Li, J. Liu, and T. Zhang, "Single-atom catalysts: A new frontier in heterogeneous catalysis," *Accounts of Chemical Research*, vol. 46, no. 8, pp. 1740–1748, 2013.
- [61] H. Yano, J. Inukai, H. Uchida, M. Watanabe, P. K. Babu, T. Kobayashi, J. H. Chung, E. Oldfield, and A. Wieckowski, "Particle-size effect of nanoscale platinum catalysts in oxygen reduction reaction: an electrochemical and ¹⁹⁵Pt EC-NMR study," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 8, pp. 4932-4939, 2006.
- [62] S. Sun, G. Zhang, N. Gauquelin, N. Chen, J. Zhou, S. Yang, W. Chen, X. Meng, D. Geng, M. N. Banis, R. Li, S. Ye, S. Knights, G. A. Botton, T.-K. Sham, and X. Sun, "Single-atom catalysis using Pt/graphene achieved through atomic layer deposition," *Scientific Reports*, vol. 3, p. 1775, 2013.
- [63] S. Vajda, M. J. Pellin, J. P. Greeley, C. L. Marshall, L. A. Curtiss, G. A. Ballentine, J. W. Elam, S. Catillon-Mucherie, P. C. Redfern, F. Mehmood, and P. Zapol, "Subnanometre platinum clusters as highly active and selective catalysts for the oxidative dehydrogenation of propane," *Nat Mater*, vol. 8, pp. 213–216, 03 2009.

-
- [64] R. M. Crooks, M. Zhao, L. Sun, V. Chechik, and L. K. Yeung, "Dendrimer-encapsulated metal nanoparticles: synthesis, characterization, and applications to catalysis," *Accounts of Chemical Research*, vol. 34, no. 3, pp. 181–190, 2001. PMID: 11263876.
- [65] W. Tang and G. Henkelman, "Charge redistribution in core-shell nanoparticles to promote oxygen reduction," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 130, no. 19, pp. –, 2009.
- [66] W. Tang, L. Zhang, and G. Henkelman, "Catalytic activity of pd/cu random alloy nanoparticles for oxygen reduction," *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 2, no. 11, pp. 1328–1331, 2011.
- [67] R. Weast. CRC, Boca Raton, 1985.

Capítulo 4

Reactividad de los agregados de Pt_N

4.1. Introducción

Los materiales basados en platino son el componente principal de los catalizadores para las celdas de combustible, ya que presentan una alta resistencia a la corrosión y un sobresaliente desempeño del catalizador. Las nanopartículas y agregados de platino han mostrado incrementos en la actividad catalítica debido a efectos de baja dimensionalidad, reduciendo la cantidad de material precioso requerido [58]. Los recientes avances han mostrado que el tamaño de las nanopartículas es un factor clave en el desempeño de las reacciones catalíticas [59, 55, 60], donde las nanopartículas de Pt con diámetros (D) de 2-5 nm son consideradas como las mejores. Esto se debe a que el porcentaje de átomos en las facetas activas de la superficie del catalizador dividido entre el total de átomos (n), denotado como $R_{(111)}$, alcanza el máximo. Si la partícula es considerada como un icosaedro, en orden de maximizar $R_{(111)}$, el diámetro D (D_c) correspondiente es 2.6 nm con $n = 561$ átomos, que se lleva a cabo cuando $R_{(111)}=20\%$ (Ver Figura 4.1)¹.

Adicionalmente reduciendo D se puede incrementar la proporción superficie/volumen del catalizador, siendo una importante ventaja económica, desafortunadamente, el porcentaje de bordes y vértices (R_e y R_v) se incrementa en la superficie de las partículas, donde R_e predomina para los diámetros por debajo de D_c . Los átomos más reactivos de Pt situados en los sitios de baja coordinación son adversos para la ORR debido los fuertes enlaces que generan con oxígeno e intermediarios. Entonces, activar los sitios en los bordes y vértices es el principal reto para

¹La Figura 4.1 fué extraída del trabajo de Q. Jiang y colaboradores, en esta figura se puede explicar de manera clara la reducción de la actividad catalítica de las nanopartículas en función del diámetro. *Nature, Scientific Reports*, **4**, 5205, (2014).

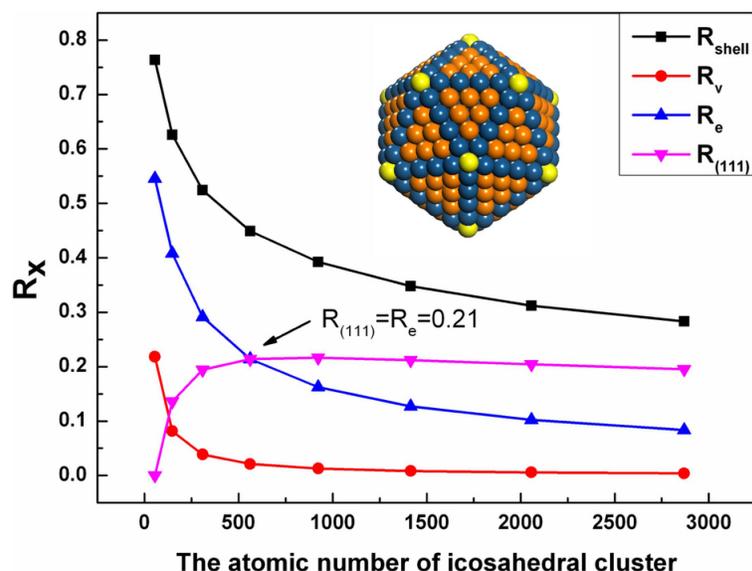


Figura 4.1: R_{shell} denota el número de átomos en la superficie de la nanopartícula, donde $R_{shell} = R_{(111)} + R_e + R_v$. Las esferas en amarillo, azul y naranja denotan los átomos en los vértices R_v , en las aristas R_e , y en las caras $R_{(111)}$, respectivamente. La estructura de Pt_{561} donde $R_{(111)} = R_e = 0,21$, es mostrada.

reducir el diámetro de partícula D . Recientemente, con los avances de síntesis de nanopartículas se ha encontrado que las partículas en tamaños subnanométricos presentan incrementos en la actividad catalítica en diferentes reacciones tales como la reacción de reducción del oxígeno (ORR por sus siglas en inglés) [61, 56], la reacción de electro-oxidación de metanol (MOR) [62], dehidrogenación del propano [63], entre otras. Estos experimentos sugieren que la baja coordinación atómica es la responsable del excelente desempeño de las partículas catalíticas. En la práctica, la síntesis de nanopartículas y agregados con precisión atómica se ha logrado utilizando plantillas basadas en dendritas para controlar el tamaño y la estructura [64]. Los agregados son estabilizados por encapsulación dentro de las dendritas evitando la aglomeración de los agregados y una fracción parcial de la superficie de los agregados participa en la reacción catalítica. Mediante estudios experimentales y en combinación con cálculos basados en la DFT realizados por Yamamoto et al., [55] se estudiaron agregados de platino Pt_n con un tamaño controlado. Además, encontraron que el agregado de Pt_{12} es 2.5 veces más activo que el de Pt_{13} , para la reducción oxígeno. De acuerdo a un análisis teórico de los datos experimentales, una estructura simétrica C_{2v} fué propuesta para representar el Pt_{12} en términos de la estabilidad y número de coordinación, mientras que el Pt_{13} fué representado por una estructura icosaédrica I_h . Además, demostraron mediante cálculos DFT que el agregado de Pt_{13} genera fuertes enlaces con el oxí-

geno mientras que el Pt₁₂ genera enlaces ideales cercanos a la superficie de platino Pt(111), lo que explica la remarcable diferencia en la actividad catalítica de estos sistemas.

Sin embargo, recientemente un conjunto de estructuras novedosas para los agregados de Pt_n fueron determinadas por Kumar et al., sugiriendo estructuras planas, en capas, piramidales, en cajas y cúbicas, a diferencia de las estructuras icosaedrales [44]. Las estructuras de baja coordinación en los agregados a diferencia de las estructuras compactas puede ser uno de los principales factores que proporcionan excelentes propiedades catalíticas en los metales nobles como el Pt, Rh, Ir, Pd, entre otros, mientras que los metales de transición, generalmente adoptan estructuras más compactas como las icosaedrales. Por esta razón, la determinación de la correcta morfología de los agregados en el estado base, es un importante parámetro para obtener mejores observables en el estudio de las propiedades catalíticas. En este trabajo investigamos estructuras estables de Pt_N, así como las estructuras que se adaptan a los datos experimentales para comprender y clarificar los mecanismos estructurales que mejoran la actividad catalítica en estos sistemas. En acuerdo con recientes estudios de nanopartículas y aleaciones, la adsorción disociativa del oxígeno es un paso clave en el estudio de la ORR que ocurre en el cátodo de las celdas de combustible basadas en hidrógeno [65, 66]. Para un buen desempeño del catalizador, se requiere optimizar el valor de los parámetros fundamentales que dependen del catalizador, como por ejemplo, la **energía de barrera o de activación** que es la energía necesaria para el rompimiento de los enlaces en el reactante, así como la **energía de adsorción** que es la energía de interacción de los reactantes con la superficie del catalizador. En acuerdo con el principio de Sabatier, los catalizadores ideales deben de tener una buen balance de interacciones con los reactantes, por ejemplo, si la energía de adsorción E_{ads} es muy fuerte, el paso de la reacción es delimitado por la remoción de los intermediarios o productos y si E_{ads} es muy débil el catalizador no logra disociar los enlaces de los reactantes. El principio de Sabatier, describe la interacción ideal entre estos dos extremos. Este principio es mejor ilustrado por una curva de volcán, mostrando un claro pico de actividad para el enlace óptimo. Las recientes investigaciones han demostrado que el valor óptimo de interacción del O₂ para favorecer esta reacción es 0.0-0.2 eV más débil que la adsorción en la superficie de Pt(111). En acuerdo con esto último, el mejor catalizador debe tener sitios activos con una interacción cercana al valor ideal.

En orden de determinar la evolución del comportamiento catalítico en función del tamaño de los agregados, calculamos inicialmente la adsorción disociativa en los agregados de Pt_n con tamaños de $n = 2 - 13$, $n = 26$, $n = 55$ y $n = 201$ átomos, y encontramos que efectivamente el efecto

de borde se incrementa al disminuir el tamaño de agregado, lo cual no es favorable para la ORR. Sin embargo, de manera controversial los estudios experimentales de agregados de platino estabilizados con plantillas basadas en dendritas sugieren una alta actividad catalítica en estos sistemas. Una posible explicación de este fenómeno consiste en suponer que los bordes de baja coordinación de los agregados no participan en la reacción por el efecto de las cavidades en las dendritas. Por lo tanto, debemos explorar la reactividad en los sitios de alta simetría en la superficie de los agregados, como los que se localizan en las aristas y en las caras, ya que se han sugerido como los sitios activos en las nanopartículas.

Utilizando una búsqueda en diferentes sitios de adsorción y con mapas de reactividad, hemos explorado la superficie de los agregados y determinamos que la diferencia en la reactividad entre Pt₁₂ y Pt₁₃ se debe a la diferencia en el número de coordinación. Por ejemplo, en base a la adsorción de un átomo de oxígeno en la superficie de los agregados, se encuentra que el oxígeno se adsorbe más fuerte en el Pt₁₃ debido a un mayor número de coordinación, mientras que en ciertas regiones de la superficie de los agregados de Pt₁₂, que son en general menos compactos, las interacciones con el oxígeno tienen valores cercanos al valor ideal. Sin embargo, el detalle experimental para la síntesis de agregados mediante plantillas basadas en dendritas favorece la obtención de estructuras más compactas que las más estables obtenidas mediante nuestras predicciones teóricas, siendo el efecto más dramático para los agregados de 13 átomos, afectando mayormente la actividad catalítica. Por otra parte, en base a nuestras predicciones teóricas, las estructuras más estables de platino (en capas y piramidales) son más ideales para la ORR, por lo tanto, se requiere más progreso para sintetizar las estructuras más estables en el experimento. Por otro lado, también es necesario más progreso para reducir los efectos de borde e incrementar la utilidad del catalizador, por lo que el estudio de las aleaciones de platino en el tamaño subnanométrico es requerido.

4.2. Resultados y discusión

4.2.1. Disociación homolítica del O₂

En la Tabla 4.1 se muestran las configuraciones más estables de adsorción para los agregados de platino con ($n \leq 7$).² Después de considerar un número de posibles adsorciones y configuraciones de espín encontramos que las adsorciones moleculares más estables ocurren en los sitios

²Las estructuras más estables obtenidas mediante nuestra metodología fueron presentadas en la Tabla 3.2, y fueron consideradas como los radicales iniciales para adsorber la molécula del oxígeno O₂.

Notation	O ₂ -Pt ₂	O ₂ -Pt ₃	O ₂ -Pt ₄	O ₂ -Pt ₅	O ₂ -Pt ₆	O ₂ -Pt ₆ ^b	O ₂ -Pt ₇
Structure							
E _{MA} (eV)	-1.50	-1.75	-1.82	-1.57	-1.18	-2.83	-1.08
r _{O-O} (Å)	1.37	1.38	1.43	1.39	1.43	1.47	1.49
Δq (e ⁻ /At)	-0.20	-0.29	-0.35	-0.32	-0.32	-0.38	-0.37
μ (μ _B)	2.00	0.00	2.00	4.00	2.00	2.00	2.00

Cuadro 4.1: Propiedades de la adsorción del O₂ en los agregados más estables de Pt_N, con N = 2 – 7.

de tipo puente, siguiendo el modelo de Yeager. Las energías de adsorción del O₂ se encuentran en un rango de -1.15 a -2.15 eV, para los agregados menores a 26 átomos, mientras que las distancias de enlace O-O se encuentran en un rango de 1.36 to 1.43 Å, más grandes que la molécula de O₂ en fase gas (1.23 Å). La adsorción molecular más profunda corresponde al Pt₆^B, sin embargo no es la estructura del estado base. De manera interesante, la E_{ads} para los agregados de Pt con N = 8 – 13 tiene valores más próximos a la superficie de Pt(111) en comparación con los agregados de menor tamaño, esto lo mostramos en la curva de adsorción presentada en la Figura 4.2. Estudios teóricos basados en la DFT para la interacción del O₂ con la superficie de

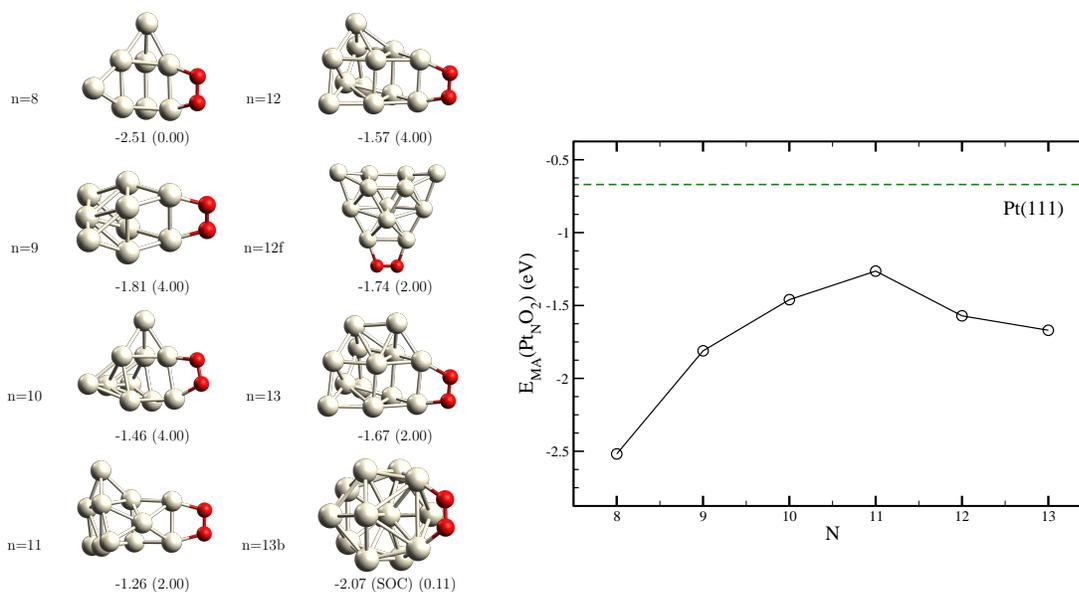


Figura 4.2: Energía de adsorción molecular del O₂ en función del tamaño, para Pt_N con N = 8 – 13. Por comparación, la línea recta corresponde al valor de la superficie de Pt(111).

platino han sido reportados previamente. Eichler y Hafner, determinaron que el sitio t-b-t o sitio puente presenta la adsorción del O_2 más profunda con una energía de $E_{MA} = -0,72$ eV seguida del sitio b-h-t con una energía de $E_{MA} = -0,27$ eV. Sin embargo, se ha demostrado que la adsorción de un catalizador con la mejor actividad para la ORR debe ser $0,0 - 0,2$ eV más débil que la superficie de Pt(111).

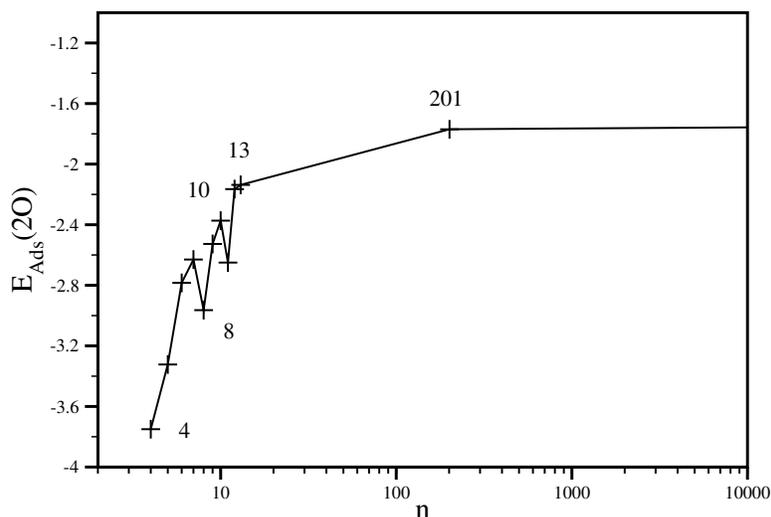


Figura 4.3: Energía de adsorción disociativa del O_2 en función del tamaño de agregado. Conforme aumenta el tamaño se puede observar que la energía se aproxima al valor de la superficie de platino Pt(111).

Las energías de adsorción disociativa E_{DA} son determinadas con respecto de la molécula de O_2 en fase gas. En general, son más negativas que las moleculares (E_{MA}) sugiriendo enlaces más fuertes entre el oxígeno y el platino (Pt-O), por lo tanto representan un paso limitante en la reacción. Hemos encontrado que los agregados de $N = 4 - 8$ presentan fuertes interacciones con el oxígeno por lo que puede ocurrir envenenamiento del catalizador durante la reacción. En los tamaños más grandes, como por ejemplo $N \geq 10$, la energía de adsorción disociativa E_{DA} varía gradualmente conforme aumenta el tamaño, aproximándose al valor de la superficie como se muestra en la Figura 4.3. De manera interesante, esta curva tiene la misma forma que la curva reportada por Q. Jiang et al., que corresponde al número de átomos en las facetas activas sobre el número total de átomos en la partícula, sin embargo, en nuestro caso se refiere al incremento del efecto de borde en la adsorción del oxígeno. Para Pt_{10} a pesar de ser un número mágico con una alta estabilidad en comparación con sus vecinos en tamaño, observamos que su geometría produce enlaces de tipo puente con el oxígeno (Pt-O-Pt), lo que incrementa la energía

de adsorción. Para los agregados de Pt₁₂ y Pt₁₃, se encuentra que la energía de adsorción en los bordes es muy similar, esto lo atribuimos a la similitud de la geometría, lo que nos indica que la diferencia en el efecto catalítico experimental no dependa de los sitios localizados en los bordes de los agregados. Este resultado contrasta con muchos estudios en los cuales la reactividad de los agregados siempre es estudiada en los sitios más estables de adsorción.

4.2.2. Energía de activación

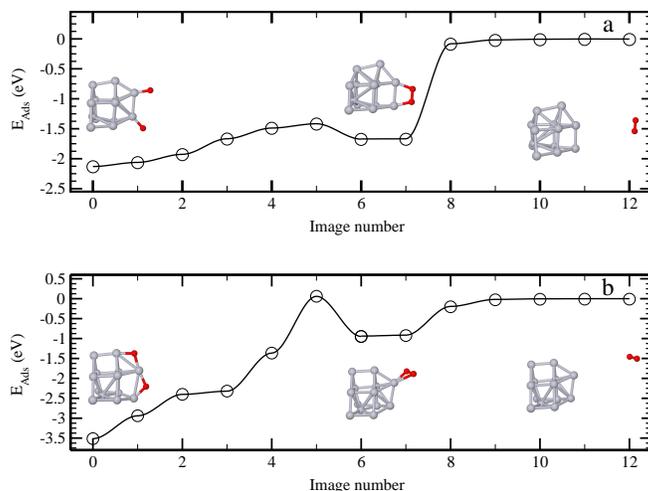
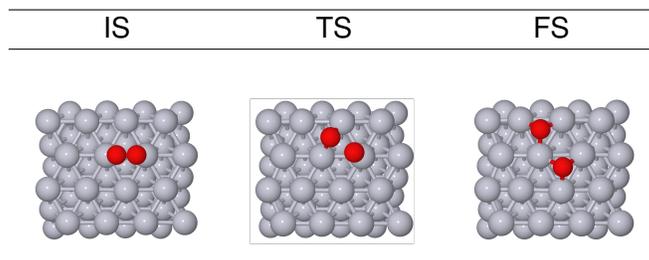


Figura 4.4: Pasos de reacción para la disociación del O_2 en los sitios puente y top del agregado de Pt_{13}^A

En esta sección realizamos una investigación de la energía de activación o energía de barrera para la disociación del oxígeno. La energía de activación E_a es la diferencia entre el estado E_{MA} y E_{TS} . Donde E_{TS} es la energía de adsorción en el estado de transición. En particular la energía del punto cero ZPE la tomamos en cuenta como la energía total de los sistemas no interatuentes. De manera interesante, las energías de barrera son relativamente pequeñas para los agregados estudiados de Pt_N con $N = 8 - 13$, con valores que oscilan entre 0.03 y 0.25 eV, lo que indica que la barrera de disociación del oxígeno es prácticamente despreciable en estos sistemas, tal y como se ha sugerido por diversos autores. Los resultados de E_a para Pt_N se encuentran resumidos en la Tabla. 4.3. Por otra parte, para las adsorciones tipo top (sobre un átomo), que también son probables en los bordes, encontramos barreras de disociación muy desfavorables. En la Figura 4.4 la reacción de disociación del O_2 comenzando de una posición aislada para el O_2 es ilustrada para los sitios top y puente. Claramente ambas adsorciones moleculares tienen

una barrera cero. Observamos que los sitios top tienen barreras de activación y energías del producto grandes, debido a que los productos generan enlaces de tipo Pt-O-Pt. Por otra parte, los sitios activos en donde el O_2 se adsorbe molecularmente siguiendo el modelo de Yeager, son más aptos para disociar el O_2 ya que presentan barreras de energía muy pequeñas. Este resultado es consistente con la energía de adsorción; a medida que E_{ads} aumenta, la energía de barrera E_a disminuye. Una estructura con un número máximo de sitios puente, puede ser muy activa para disociar el oxígeno. Sin embargo, esto no quiere decir que sea la ideal para la ORR, ya que en esta reacción se requiere una energía del producto relativamente baja.

4.2.3. Reactividad de la superficie Pt(111)



Cuadro 4.2: Ruta de disociación del O_2 en la superficie de Pt(111). Los estados inicial, de transición y final son denotados como IS, TS, y FS, respectivamente

Basándonos en la curva de volcán del oxígeno, el catalizador ideal corresponde al pico teórico de actividad en esta curva, teniendo la interacción ideal para llevar a cabo la ORR. Antes de determinar el mejor catalizador hacemos una revisión de las interacciones del O_2 con la superficie de Pt(111). Los reportes teóricos basados en la DFT de la reacción del O_2 con la superficie de platino han sido reportados recientemente para las adsorciones moleculares y las disociativas. Eichler and Hafner, determinaron que el sitio puente t-b-t presenta la adsorción del O_2 más profunda, con un valor de $E_{MA} = -0.72$ eV seguido por la adsorción b-h-t con $E_{MA} = -0.27$ eV. Además, los modelados teóricos del sistema $O_2/Pt(111)$ han sido reportados por diferentes grupos sugiriendo barreras de energía en un amplio rango. Por ejemplo, usando una supercelda de $(\sqrt{3} \times 2)$ con una cobertura de $\theta = 0.50$ ML, Eichler et al., encontró una barrera de $E_a = 1.04$ eV y una adsorción molecular de $E_{ads} = -0.86$ eV. Nørskov y colaboradores obtuvieron una larga energía de disociación (0,80 eV) con la misma cobertura. Recientes estudios utilizando superceldas de $2\sqrt{3} \times 2$ [$\theta(O_2(ads)) = 0.25$ ML] en contraste, han indicado que E_a puede ser tan pequeño

como 0,24 eV, que se encuentra en mejor estimación experimental. La energía de barrera de la disociación del O_2 calculada por Shan et al., también se encuentra en acuerdo experimental, con $E_a \sim 0,3$ eV. Nosotros decidimos hacer el cálculo de la ruta de disociación del O_2 en una superficie de Pt(111) de 4 capas. Debido a que la disociación depende fuertemente de la cobertura, usamos $ML=0.125$, lo que corresponde a 2 átomos de oxígeno sobre 16 átomos de platino por capa. Encontramos una energía de adsorción de $E_{MA} = -0.72$ eV, con un momento magnético de $m_{O_2} = 0,4\mu_B$, para el estado precursor molecular en el sitio t-b-t. Los estados de disociación del O_2 se ilustran en la Figura 4.2. Se observa que para el estado final, los átomos de oxígeno se encuentran enlazados a los sitios de 3ra-coordinación, en acuerdo con la literatura. La energía de adsorción del estado final es -1.75 eV.

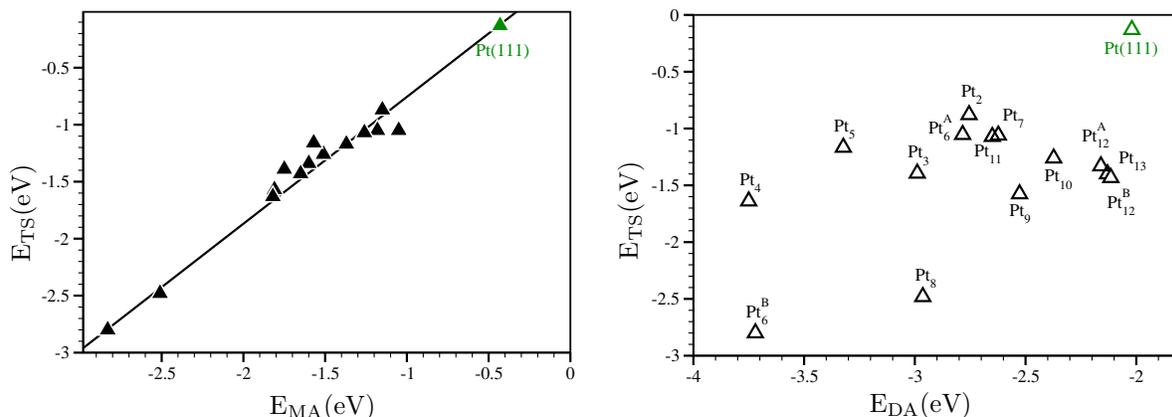


Figura 4.5: Curvas de BEP para los agregados de Pt_{2-13} en comparación con la superficie de Pt(111), para los estados moleculares (izquierda) y para los estados disociados (derecha).

4.2.4. Curvas BEP

En la Tabla 4.3 se muestran los perfiles de la reacción de disociación del O_2 en los agregados de Pt_N , y en comparación con la superficie de Pt(111) discutida anteriormente. En estudios previos de reacciones catalíticas, se han reportado correlaciones entre los valores de la energía de los estados TS y DA para la superficie de platino. Basándonos en este análisis, para identificar el agregado ideal para la ORR, la curva de Brønsted-Evans-Polanyi (BEP) es mostrada en la Figura 4.5 para los agregados de Pt_{2-13} . Los valores calculados en el presente trabajo para la superficie Pt(111) son mostrados como sistemas de referencia. A pesar de que las curvas BEP son obtenidas para superficies y sistemas extendidos [101], encontramos cierta dispersión para los agregados debido al efecto de tamaño finito. Este efecto nos indica que la adsorción

disociativa DA, es mas sensible al efecto de tamaño. Sin embargo, si uno considera la adsorción molecular MA, se encuentra que hay una relación lineal entre la energía de adsorción y la energía de barrera. Por otra parte, los mejores candidatos son los que más se aproximan a la superficie de platino Pt(111). Sin embargo, hemos observado que el efecto de borde aleja a los agregados del catalizador ideal.

Catalizador	E_{MA} (eV/molécula)	O-O*(Å)	E_{TS} (eV/molécula)	E_a^a (eV)	O*-O* ^b (Å)	E_{DA} (eV/molécula)
Pt ₈	-2.51	1.45	-2.48	0.03	1.64	-2.96
Pt ₉	-1.81	1.42	-1.57	0.23	1.82	-2.52
Pt ₁₀	-1.51	1.40	-1.26	0.25	1.99	-2.37
Pt ₁₁	-1.26	1.41	-1.07	0.19	1.79	-2.65
Pt ₁₂	-1.57	1.42	-1.33	0.23	1.95	-2.16
Pt ₁₂ ^B	-1.65	1.42	-1.43	0.21	1.94	-2.11
Pt ₁₃	-1.60	1.44	-1.34	0.25	2.02	-2.13
Pt(111)	-0.67	1.39	+0.04	0.71	2.00	-1.75

^a Barrera de activación.

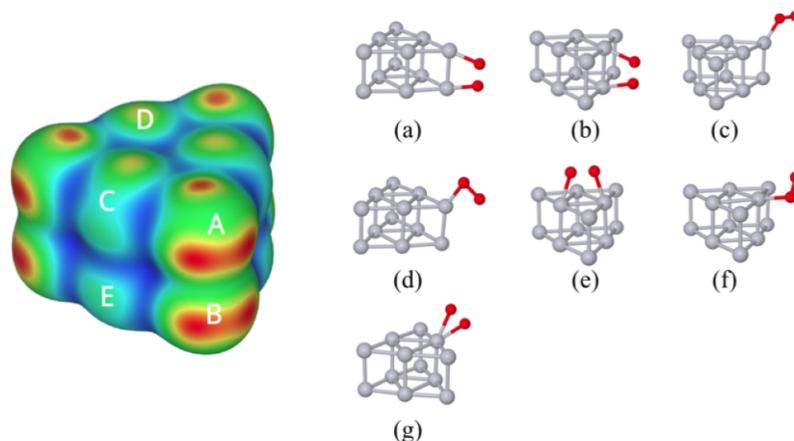
^b Distancia de rompimiento del enlace O-O, en Å.

Cuadro 4.3: Perfiles de adsorción del oxígeno, para el estado molecular, el estado de transición y el estado disociado.

4.2.5. Reactividad en la superficie de los agregados.

Para explorar la reactividad en la superficie de los agregados, en la Figura 4.6 mostramos el potencial electrostático de un agregado representativo (Pt₁₂^B). En esta estructura los diferentes sitios son etiquetados con letras A,B,C, etc. Aquí se puede apreciar que efectivamente los bordes son sitios muy reactivos que son desfavorables para la reacción, ya que en estos sitios podría ocurrir envenenamiento del catalizador en condiciones reales. Sin embargo, estos sitios pueden ser útiles para otras reacciones que involucran la descomposición de moléculas muy estables como hidrocarburos o alcoholes. Por otra parte, en la cara del agregado de Pt₁₂^B, el sitio de adsorción C-D con el modelo de Yeager es más favorable, ya que tiene un valor mas próximo a la superficie, con $E_{ads}=-0.86$ eV. Este tipo de sitios en los agregados pueden ser los responsables del origen de la actividad catalítica en la región subnanométrica. Otra importante observación es que en general las morfologías de los agregados de Pt₁₂ tienen más sitios de 4ta-coordinación (sitios hueco) debido a la geometría, mientras que los agregados de Pt₁₃ presentan una mayor cantidad de sitios de 3ra-coordinación. En acuerdo con cálculos teóricos, los sitios de 3ra-coordinación

son más reactivos y pueden dificultar la separación de los productos.



Label	Site	Adsorption Model	E_{ads} (eV)	$d_{\text{O-O}}$ (Å)	$d_{\text{Pt-O}}$ (Å)	O ₂ charge
(a)	bridge A-B	Yeager	1.65	1.43	1.98, 1.98	-0.74
(b)	bridge C-E	Yeager	1.06	1.41	2.0, 2.0	-0.64
(c)	atop A	Pauling	0.96	1.3	1.93, 2.77	-0.46
(d)	atop A	Griffiths	0.95	1.35	1.99, 2.24	-0.53
(e)	bridge C-D	Yeager	0.86	1.39	2.05, 2.05	-0.64
(f)	atop C	Pauling	0.61	1.29	2.02, 2.78	-0.37
(g)	atop C	Griffiths	0.31	1.37	2.03, 2.12	-0.57

Figura 4.6: Perfiles de adsorción para el agregado de Pt₁₂^B.

De la misma manera que se ha sugerido en las nanopartículas de platino, las facetas son los sitios activos reales para llevar a cabo la ORR. En el presente trabajo encontramos que las caras de los agregados tienen adsorciones que también son energéticamente favorables para estas reacciones. Estos resultados sugieren que el origen de la actividad catalítica en estos sistemas se debe a la presencia de las superficies planas en las geometrías que adoptan los agregados de platino. Esta es una propiedad muy particular del platino, ya que los metales de transición adoptan geometrías más compactas como las icosaedrales.

Entre los diversos estudios experimentales y teóricos que han estudiado los mecanismos de la cinética en la ORR, se han propuesto tres diferentes mecanismos: la disociación del O₂, OOH y H₂O₂. En los reportes de Q. Jiang et al., se sugiere que el paso limitante en la reacción es la formación de OH, a partir del O y H con un valor de 0.91 eV, mientras que la disociación del oxígeno tiene una barrera pequeña cercana a cero ($E_a = 0.00$ eV) en acuerdo con Yao Sha et al.,

[80]. Por lo tanto, determinar el paso limitante en los agregados de platino es todavía un tema abierto para la comunidad, y se requiere mucho trabajo en esta dirección.

En esta sección hemos estudiado los mecanismos básicos de la ORR en agregados de Pt_N con tamaños de $N = 2 - 13$ átomos en el marco de la teoría de la funcional de la densidad. Basándonos en estructuras estables de Pt calculamos los sitios de adsorción del oxígeno utilizando diferentes modelos de adsorción. Los sitios de puente, que corresponden al modelo de Yeager fueron los más estables. Encontramos que la adsorción disociativa es más profunda que la adsorción molecular, indicando que podría representar un paso limitante en la reacción, sin embargo, la curva de la energía de adsorción en función del tamaño sugiere un fuerte efecto de borde que se incrementa conforme disminuye el tamaño. En base a estas observaciones, decidimos explorar la superficie de los agregados y encontramos que las caras de los agregados presentan sitios favorables para llevar a cabo la ORR, por lo tanto, la actividad catalítica depende de la presencia de las superficies planas en las estructuras de los agregados. Por otro lado, hemos encontrado que el efecto de borde en los agregados afecta la utilidad del catalizador, por lo tanto se podrían emplear estrategias para activar los bordes en los agregados, es decir, mediante aleaciones de platino con otros metales. En este contexto, dos tipos de ordenamientos se han encontrado en las aleaciones de platino; las aleaciones que forman islas con el dopante, en particular con los metales nobles como el Au y el Pd, y las aleaciones que forman estructuras de tipo core-shell, en particular con los metales de transición del tipo $3d$. Por lo tanto, el estudio de las aleaciones de platino con otras especies atómicas es un tema urgente de investigación.

4.2.6. Adsorción de O y OH en los agregados.

La adsorción del oxígeno en la superficie de platino es un buen descriptor para la actividad en la ORR en metales puros y aleaciones [68]. Si el enlace Pt-O es muy débil, el cuello de botella es la disociación del O_2 . Por otra parte, si el enlace Pt-O es muy fuerte, el cuello de botella es la remoción de las especies adsorbidas del oxígeno e intermediarios. El principio de Sabatier, describe la interacción ideal entre estos dos extremos. Este principio es mejor ilustrado por una curva de volcán, mostrando un claro pico de actividad para el enlace óptimo. Se ha encontrado que el valor óptimo para la reacción con el oxígeno debe ser $\Delta E_{ads}(O) = 0.0 - 0.2$ eV más débil que el de la superficie Pt(111) [69]. Para identificar el mejor catalizador, la diferencia de la energía de adsorción entre el catalizador y la superficie $\Delta E_{ads}(O) = E_{ads}(O)[catalizador] - E_{ads}(O)[superficie]$, ha sido utilizada previamente para agregados de Pt y superficies. En el artículo de O. T. Holton y colaboradores, se ha sugerido que el mecanismo de la ORR es un proceso de 2-pasos requiriendo

que el catalizador forme enlaces con el O y luego con el OH. En ambas reacciones, la superficie metálica de Pt es la más cercana al pico teórico de actividad. En acuerdo con esto, un segundo pico en la curva de volcán en la energía de adsorción del OH se presenta cuando $E_{\text{ads}}(\text{OH})$ es 0,0 – 0,2 eV más débil que la superficie, debido a la relación de escalamiento entre $E_{\text{ads}}(\text{O})$ y $E_{\text{ads}}(\text{OH})$ [70, 71]. Esto significa que tanto el O como el OH pueden producir pasos limitantes en la reacción. Para determinar la reactividad de los agregados utilizamos como principal descriptor la energía de adsorción, definida como:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{T}}[\text{sistema}] - E_{\text{T}}[\text{catalizador}] - E_{\text{T}}[\text{especies}], \quad (4.1)$$

donde $E_{\text{T}}[\text{especies}]$, $E_{\text{T}}[\text{catalizador}]$ y $E_{\text{T}}[\text{sistema}]$ son las energías totales de las especies aisladas (O, OH), el catalizador (Pt_{12} , Pt_{13} , y Pt_{55}) y el sistema adsorbido, respectivamente. Para cada adsorción, las estructuras de los agregados y de los reactantes son relajadas sin restricciones en la geometría. En orden de determinar el agregado ideal para la ORR, en acuerdo con estudios previos de superficies basadas en Pt y nanopartículas [72, 73], examinamos la adsorción del O en los sitios hueco y OH en los sitios top como se muestra en la Figura 4.7. Los valores correspondientes de $E_{\text{ads}}(\text{O})$ y $E_{\text{ads}}(\text{OH})$ están enlistados en la Tabla 4.4. Las distancias de enlace así como las transferencias de carga de Bader fueron incluidas para verificar la consistencia de los resultados.

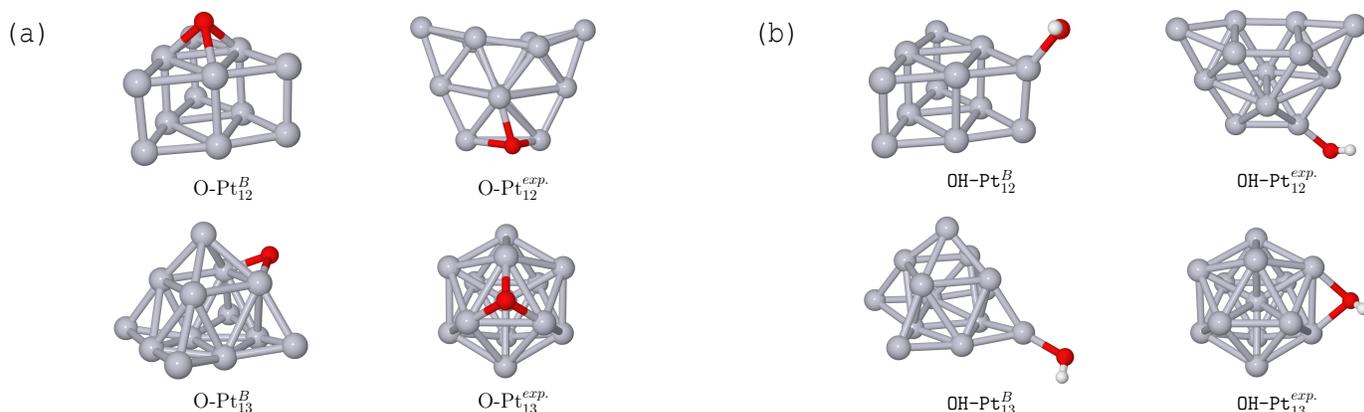


Figura 4.7: Perfiles de adsorción del O (a) y OH (b) sobre los agregados de Pt_N con $N = 12 - 13$ átomos.

Nosotros usamos los isómeros de Pt_{12}^B y Pt_{13}^B , como modelos para representar los agregados de 12 y 13 átomos, debido a que presentan números de coordinación distintos en acuerdo con las observaciones experimentales. Estos agregados poseen formas particulares como estructu-

Catalizador	(H)			(T)		
	$E_{\text{ads}}(\text{O})$ (eV)	Pt-O (Å)	$\Delta Q(\text{O})(e)$	$E_{\text{ads}}(\text{OH})(\text{eV})$	Pt-O (Å)	$\Delta Q(\text{OH})(e)$
Pt_{12}^B	-3.21	2.01	-0.70	-3.38	1.93	-0.42
Pt_{13}^B	-3.81	1.96	-0.71	-3.46	1.93	-0.43
$\text{Pt}_{12}^{\text{exp.}}$	-3.71	1.95-2.18	-0.76	-3.53	1.93	-0.42
$\text{Pt}_{13}^{\text{exp.}}$	-4.82	2.07	-0.78	-3.39 (B)	2.14	-0.43
Pt_{55}	-4.29	2.07-2.08	-0.78	-3.01	1.95	-0.39
Pt_{55}	-4.56 ^a			-3.13 ^a		
$\text{Pt}(111)$	-4.51 (fcc) ^a			-2.45 ^a		
$\text{Pt}(111)$	-4.21 (fcc) ^b			-2.31 ^b		

^a Ref.73

^b Ref.72

Cuadro 4.4: Adsorción del O y OH en agregados de Pt_N . Los sitios de adsorción considerados son el top (T), puente (B), y hueco (H), respectivamente.

ras en capas y piramidales, satisfaciendo esta condición, que no ocurre para los agregados de Pt_{12}^A y Pt_{13}^A , ya que son prácticamente equivalentes. Entre Pt_{12}^B y Pt_{13}^B , hemos encontrado que $E_{\text{ads}}(\text{O})$ es cerca de 0.6 eV más profunda que en el agregado de Pt_{13}^B . Aunque para estos agregados $\Delta E_{\text{ads}}(\text{O})$ es parecida, es importante notar que tienen números de coordinación menores en comparación con los datos experimentales.

En la Fig. 4.9 se muestra la distribución del número de coordinación en función de la energía relativa de los isómeros de 12 y 13 átomos. Resulta que el detalle experimental causa un fuerte efecto en la estructura de los agregados de Pt sugiriendo estructuras más compactas que las estructuras más estables obtenidas mediante nuestras predicciones teóricas. Para los agrega-

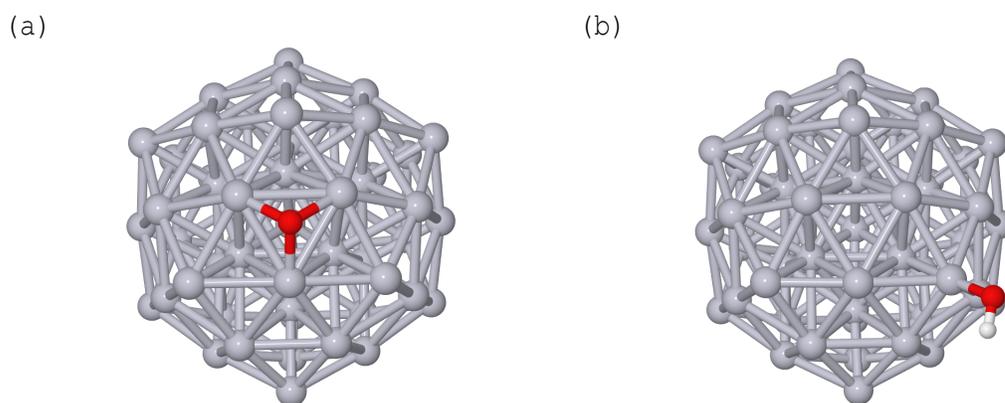


Figura 4.8: Adsorción del O (izquierda) y OH (derecha) en la superficie de la nanopartícula icosaedro Pt₅₅.

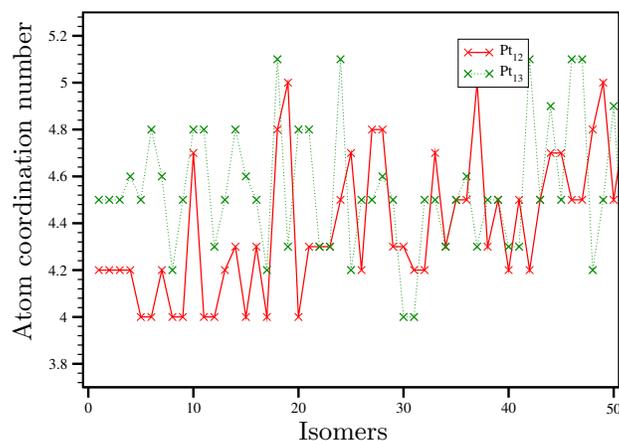


Figura 4.9: Número de coordinación para los primeros 50 isómeros de baja energía de los agregados de Pt₁₂ y Pt₁₃.

dos de Pt₁₂^{exp.} y Pt₁₃^{exp.} (incluidos por comparación), la diferencia en la adsorción del oxígeno es más dramática (cerca de 1.0 eV). Podemos observar que el agregado icosaédrico adsorbe el átomo de oxígeno más fuerte que la superficie (con $\Delta E_{\text{ads}}(\text{O}) = -0.3$ eV), consistente con previos estudios teóricos 56. Por lo tanto, se pronostica que haya un envenenamiento con el oxígeno en el agregado de Pt₁₃ (I_h). Recordemos que el detalle experimental también cuantifica los enlaces Pt-N y Pt-C, incrementando el número de coordinación de los agregados reportados en la Ref. 56. Por ejemplo, para el Pt₁₃, se sugiere un número de coordinación de $7,8 \pm 1,2$, que corresponde a la estructura icosaédrica I_h (Pt₁₃^{exp.}), con ECN= 6,38. Sin embargo, esta estructura tiene una energía relativa de $\Delta E = 3,40$ eV sobre el mínimo global [34]. Además, a pesar de su baja estabilidad, se sugiere que la estructura icosaédrica genere fuertes enlaces con el oxígeno [74]. Por otro lado, para los agregados de 12 átomos de platino, el valor experimental (CN= $5,4 \pm 0,9$) no tiene mayor problema debido a que Pt₁₂^D es solamente 0.01 eV/átomo ($\Delta E = 0,24$ eV) menos estable que el estado base (GS). El agregado de Pt₁₂^D es ligeramente más reactivo que el de Pt₁₃^B, lo que es consistente con la diferencia en estabilidad. Mientras que el agregado de Pt₁₂^{exp.}, es 0.08 eV/átomo ($\Delta E = 0,96$ eV) más alto en energía que el GS, por lo tanto, es menos probable que ocurra en el experimento.

Para la adsorción del OH en los agregados de Pt_N con $N = 12 - 13$, encontramos que $E_{\text{ads}}(\text{OH})$ es energéticamente desfavorable debido a los fuertes enlaces en los sitios localizados en los vértices, con cerca de -1.0 eV de energía más profunda que la superficie, por lo tanto estos sitios no participan en la reacción. La adsorción más profunda ocurre en el Pt₁₃ (I_h), el cual se distor-

siona como resultado de la fuerte adsorción del OH en los sitios top. Debido a esto, reportamos la adsorción en el sitio puente (sitio B). Para los agregados de Pt_{12}^B y Pt_{13}^B , la $E_{\text{ads}}(\text{OH})$ es cerca de 0.2 eV más profunda que la nanopartícula de Pt_{55} , como se muestra en la Figura 4.2.6, pero los agregados exhiben una adsorción reducida con el oxígeno, por lo tanto, podrían ser más resistentes a la corrosión. De estas observaciones, podemos concluir que las estructuras más estables son las más convenientes para las reacciones de reducción del oxígeno.

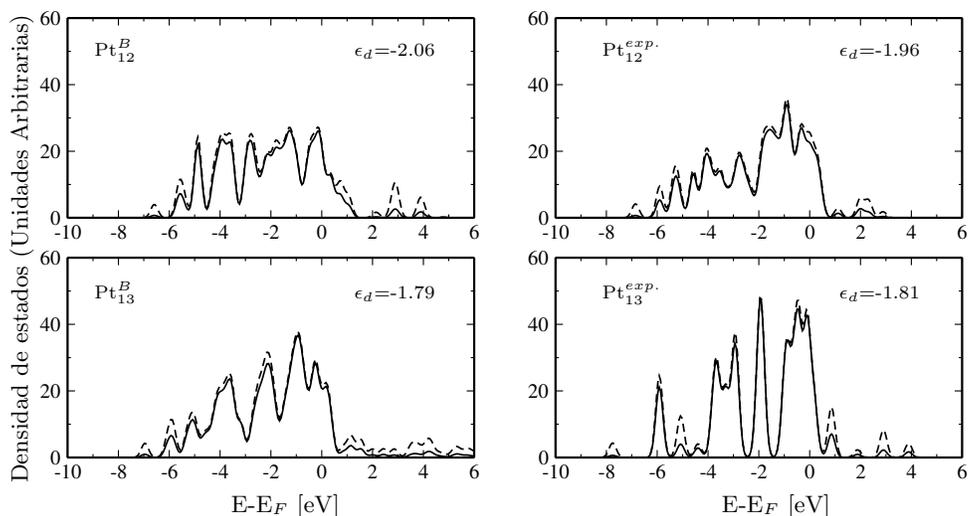


Figura 4.10: Densidad de estados (DOS) de agregados de platino representativos. Un alisamiento gaussiano de $\sigma = 0,2$ eV fué utilizado.

Para determinar si la estructura de los agregados puede ser un factor determinante en la reactividad, en la Figura 4.10 presentamos la densidad de estados (DOS) sin polarización de espín para cuatro agregados representativos (Pt_{12}^B , Pt_{13}^B , $\text{Pt}_{12}^{\text{exp.}}$ y $\text{Pt}_{13}^{\text{exp.}}$). La posición del centro de la banda-d ϵ_d es un buen factor para determinar la reactividad de superficies metálicas [75]. Posteriormente, se encontró que también es un parámetro apropiado para describir la reactividad de los agregados metálicos [65, 76], definido como:

$$\epsilon_d = \frac{\sum_i \epsilon_i * d(\epsilon_i)}{\sum_i d(\epsilon_i)}, \quad (4.2)$$

donde ϵ_i es la energía con respecto del nivel de Fermi (E_F), y $d(\epsilon_i)$ es la densidad de estados de los electrones d . En particular para $\text{Pt}_{13}^{\text{exp.}}$, encontramos que $\epsilon_d = -1,81$ eV, consistente con cálculos previos basados en la DFT, mostrando un valor de -1.89 eV para un cuboctaedro distorsionado de 13 átomos [74] y -1.71 eV para la estructura icosaedral [77]. Para los agregados

de Pt_{13} , encontramos que el centro de la banda- d ϵ_d es más cercana al nivel de Fermi, para las estructuras icosaedral y piramidal, lo que produce enlaces más fuertes con los reactantes. Para los agregados de Pt_{12} , el centro de la banda- d es más profunda (con -2.06 y -1.96 eV, para el Pt_{12}^B y el $\text{Pt}_{12}^{\text{exp}}$, respectivamente), que lo atribuimos a una menor coordinación. Un valor más bajo en el centro de la banda- d , más alejado del nivel de Fermi E_F causa una interacción más débil con los intermediarios de la ORR, lo que ha sido observado también en agregados de platino soportados en grafeno [74], en este contexto, el efecto del soporte conduce a interacciones más débiles en los agregados. Basándonos en este análisis de la estructura electrónica, confirmamos que existe un efecto estructural en la reactividad de los agregados de platino.

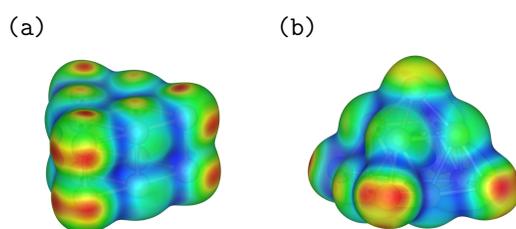


Figura 4.11: Potencial electrostático superimpuesto en la densidad electrónica para los agregados de (a) Pt_{12}^B y (b) Pt_{13}^B .

Otro descriptor útil que nos ha ayudado a determinar la reactividad de los agregados de Pt es el potencial electrostático molecular (MEP) super-impuesto en la densidad electrónica, mostrado en la Fig 4.11 (a) para los agregados de Pt_{12}^B y Pt_{13}^B . Este descriptor nos provee información de la distribución de carga nuclear y electrónica, definido como:

$$V(r) = \sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}|} - \int \frac{\rho(\mathbf{r}') \mathbf{d}\mathbf{r}'}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|}, \quad (4.3)$$

donde Z_A es la carga de los núcleos A , localizados en R_A . Para estos agregados, la densidad electrónica es más alta entre los enlaces de Pt-Pt (mostrados en azul) y más baja en los vértices (mostrados en rojo), que resultan más reactivos y desfavorables para la ORR, y eventualmente desactivan una importante fracción de la superficie del catalizador³. De acuerdo al análisis de Bader, la adsorción del O y OH implica una donación de carga del platino hacia los reactantes. Fué sugerido por N. Balakrishnan y colaboradores [78], que en el caso de la adsorción del oxígeno en los agregados de platino, ocurre una transferencia de carga del Pt hacia el oxígeno

³La barra de color utilizada para los mapas de potencial ilustrados en esta tesis, fué considerada opuesta a la notación estandar, ya que queremos enfatizar los sitios más reactivos para las especies del oxígeno e intermediarios.

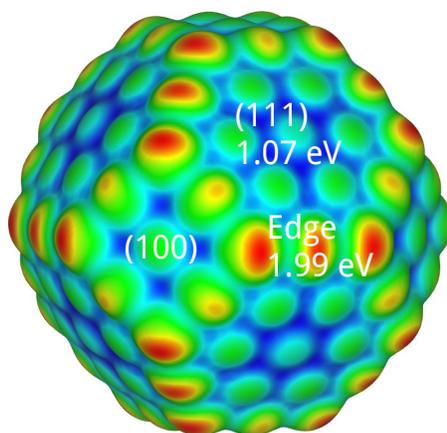


Figura 4.12: El MEP para una nanopartícula de Pt_n de 201 átomos. Los valores denotados en la superficie corresponden a la adsorción del O_2 molecular.

generando una carga neta en el átomo de platino, por lo tanto, los agregados se polarizan durante la adsorción de las moléculas, lo que es consistente con nuestras observaciones. Después de observar la distribución de la carga en los agregados, hemos decidido calcular la adsorción del OH en las aristas de los agregados como se muestra en Fig. 4.11 (b), y encontramos que la adsorción es solamente 0.3-0.4 eV más fuerte que en la superficie de Pt(111) pero cerca de 0.15 eV más débil que en la nanopartícula icosaédrica de 55 átomos⁴. Entonces, los sitios en las aristas corresponden a los sitios activos responsables de la actividad catalítica observada en los agregados de Pt_N . Tomando esto en cuenta, con la intención de activar más superficie del catalizador, es necesario un mayor progreso para mejorar la adsorción del OH en los vértices. Este resultado confirma que las estructuras relativamente abiertas tales como planares y piramidales hacen que los agregados de Pt sean más activos que los metales de transición 3d que usualmente adoptan estructuras compactas favoreciendo el crecimiento icosaédrico. Recientemente, el grafeno ha sido investigado extensivamente en materiales para las celdas de combustible. Se ha demostrado que las estructuras de equilibrio del platino Pt en fase gas son preservadas si son depositadas en grafeno. Nuestras predicciones teóricas sugieren que los agregados de platino son catalizadores prometedores siempre y cuando las condiciones del experimento permitan sintetizar las estructuras más estables, del tamaño descrito en el presente trabajo.

⁴En la Figura. 4.12, hemos incluido la ilustración del MEP de una nanopartícula de 201 átomos. Podemos observar, que los efectos de borde también están presentes en las nanopartículas. Este es un modelo de nanopartícula basado en cubooctaedro truncado, que debido a una mayor superficie activa en el catalizador, es más eficiente que el modelo icosaédrico.

4.3. Conclusiones

En este capítulo hemos estudiado los mecanismos de la ORR en agregados de Pt_N con tamaños de $N = 2 - 13$, $N = 26$, $N = 55$, $N = 201$ átomos en el marco de la teoría funcional de la densidad utilizando la aproximación del gradiente generalizado PBE. En la primera parte de este capítulo, hemos calculado los sitios de adsorción del oxígeno molecular en los agregados más estables de Pt_N , utilizando diferentes modelos de adsorción. Los sitios puente, que corresponden al modelo de Yeager resultaron los más estables. Hemos encontrado que en estos agregados ocurre un efecto de borde que es adverso para llevar a cabo la reacción catalítica en estos sistemas. Por lo tanto decidimos explorar otros sitios que se encuentran en las caras de los agregados y encontramos adsorciones más cercanas al valor óptimo.

En la segunda parte de este capítulo, hemos estudiado la adsorción del O y OH, como principales descriptores de la ORR en los agregados de Pt_N , con $N = 12$, 13 y 55 átomos en el marco de la DFT. Los modelos propuestos de estructuras de agregados de Pt_{12-13} fueron obtenidos por búsquedas extensivas con la adición de las estructuras reportadas en estudios previos. La remarkable diferencia en la actividad del Pt_{12} y Pt_{13} ha sido explicada en base a los factores geométricos en la superficie de los agregados, confirmada por el centro de la banda- d y la energía de adsorción como principales descriptores. Se encontró que el efecto estructural es más remarkable cuando se considera el agregado icosaédrico $\text{Pt}_{13} (I_h)$, que tiene una actividad catalítica menor debido a las fuertes adsorciones con los intermediarios de la ORR comparadas con las demás partículas estudiadas en el presente trabajo. Por otra parte, encontramos que las estructuras en capas y piramidales del platino juegan un papel decisivo en la región subnanométrica. El potencial electrostático molecular nos ayudó a identificar los sitios activos en la superficie de los agregados. Debido al tamaño reducido, estos sitios corresponden a las aristas, mientras que los átomos en los vértices enlazan fuertemente a los intermediarios de la ORR reduciendo la utilidad del catalizador, lo que es consistente con los recientes estudios en las nanopartículas. Estos resultados indican que cuando el tamaño de partícula se reduce, los sitios activos en la superficie se reducen, por lo tanto, se deben adoptar nuevas estrategias para incrementar los sitios activos en la superficie del catalizador. En este contexto, la exploración de la actividad catalítica de los agregados depositados en diferentes soportes así como con la incorporación de impurezas atómicas es un urgente problema tecnológico para la mejora de los catalizadores de platino.

Bibliografía

- [68] X. Zhang and G. Lu, "Computational design of core/shell nanoparticles for oxygen reduction reactions," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5, no. 2, p. 292, 2014.
- [69] V. Stamenkovic, B. S. Mun, K. J. Mayrhofer, P. N. Ross, N. M. Markovic, J. Rossmeisl, J. Greeley, and J. K. Nørskov, "Changing the activity of electrocatalysts for oxygen reduction by tuning the surface electronic structure," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 45, no. 18, pp. 2897–2901, 2006.
- [70] J. K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J. R. Kitchin, T. Bligaard, and H. Jónsson, "Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 46, pp. 17886–17892, 2004.
- [71] V. Viswanathan, H. A. Hansen, J. Rossmeisl, and J. K. Nørskov, "Universality in oxygen reduction electrocatalysis on metal surfaces," *ACS Catal.*, vol. 2, no. 8, pp. 1654–1660, 2012.
- [72] J. Greeley, I. E. L. Stephens, A. S. Bondarenko, T. P. Johansson, H. A. Hansen, T. F. Jaramillo, J. Rossmeisl, I. Chorkendorff, and J. K. Nørskov, "Alloys of platinum and early transition metals as oxygen reduction electrocatalysts," *Nat. Chem.*, vol. 1, p. 552, 10 2009.
- [73] B. B. Xiao, Y. F. Zhu, X. Y. Lang, Z. Wen, and Q. Jiang, "Al₁₃@Pt₄₂ core-shell cluster for oxygen reduction reaction," *Sci. Rep.*, vol. 4, 06 2014.
- [74] D.-H. Lim and J. Wilcox, "Mechanisms of the oxygen reduction reaction on defective graphene-supported Pt nanoparticles from first-principles," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 5, pp. 3653–3660, 2012.
- [75] B. Hammer and J. K. Nørskov, "Electronic factors determining the reactivity of metal surfaces," *Surf. Sci.*, vol. 343, p. 211, 12 1995.
- [76] H.-W. Lee and C.-M. Chang, "Size effect of Pd clusters on hydrogen adsorption," *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 23, no. 4, p. 045503, 2011.

-
- [77] E. Toyoda, R. Jinnouchi, T. Hatanaka, Y. Morimoto, K. Mitsuhashi, A. Visikovskiy, and Y. Kido, "The d-band structure of Pt nanoclusters correlated with the catalytic activity for an oxygen reduction reaction," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 43, pp. 21236–21240, 2011.
- [78] T. J. D. Kumar, C. Zhou, H. Cheng, R. C. Forrey, and N. Balakrishnan, "Effect of Co doping on catalytic activity of small Pt clusters," *J. Chem. Phys.*, vol. 128, no. 12, p. 124704, 2008.
- [79] L. Wang, J. I. Williams, T. Lin, and C.-J. Zhong, "Spontaneous reduction of {O₂} on Pt/Vf₆ nanocatalysts," *Catal. Today*, vol. 165, no. 1, p. 150, 2011. *Theoretical Catalysis for Energy Production and Utilization: from First Principles Theory to Microkinetics*.
- [80] Sha, Y., Yu, T. H., Merinov, B. V., Shirvanyan, P. Goddard, W. A. "Oxygen hydration mechanism for the oxygen reduction reaction at Pt and Pd fuel cell catalysts," *J. Phys. Chem. Lett.*, 2, 572-576 (2011).

Capítulo 5

Estudio de agregados y nanopartículas de FePt

5.1. Introducción

Las celdas de combustible basadas en una membrana polimérica electrolítica (PEM) son candidatos prometedores para obtener energías limpias a partir del hidrógeno molecular H_2 . Sus principales ventajas son la alta eficiencia de conversión de energía y la reducida contaminación ambiental, ya que el producto final es solamente agua. Las nanopartículas (NPs) de platino soportadas en carbono son actualmente los catalizadores mayormente utilizados para llevar a cabo las reacciones en las celdas de combustible. Sin embargo, la producción comercial de las celdas de combustible esta muy limitada por el alto costo y los escasos recursos naturales de los metales preciosos [81]. Por esta razón, la búsqueda exhaustiva de catalizadores alternativos al platino ha sido el objeto de numerosas investigaciones [82]. Además, también es necesario mejorar los catalizadores basados en platino, ya que la reacción de reducción del oxígeno (ORR) llevada a cabo por el catalizador comercial Pt/C produce un sobre-potencial debido a la lenta cinética de la reacción que se lleva a cabo en el cátodo de la celda de combustible [83, 70]. Recientes estudios han demostrado que las aleaciones binarias de platino MPt, (con $M = Cr, Fe, Co, Ni$), especialmente en tamaños de nanómetros, producen incrementos en la cinética de la ORR [84, 85]. Estos reportes han mostrado que la actividad intrínseca de las aleaciones basadas en platino depende principalmente del tamaño de la partícula, forma y composición. Sin embargo, todavía no se conoce la razón exacta por la cual aumenta la actividad catalítica en estos sistemas. Las NP's bimetalicas de hierro-platino FePt han recibido una atención especial debido a su alto desempeño en condiciones ácidas para la ORR. Chen *et al.* [86, 87] reportaron la dependencia de la

composición de las NP's de FePt. Ellos encontraron que las partículas de $\text{Fe}_{42}\text{Pt}_{58}$ corresponden a la composición óptima para la reducción del O_2 en las celdas de combustible. Sin embargo, la síntesis de partículas más pequeñas como los agregados esta muy limitada por los métodos convencionales de preparación [88]. Por lo tanto, las propiedades catalíticas de los agregados bimetalicos son temas abiertos que requieren una urgente investigación. Con la finalidad de encontrar materiales con propiedades similares al platino, es importante entender las propiedades electrónicas de estas partículas desde el punto de vista fundamental. Los estudios teóricos de agregados de metales de transición nos pueden proveer información importante sobre la adsorción y los mecanismos de reacción dependiendo de la estructura y el tamaño de partícula. Los sistemas bimetalicos, pueden ofrecer más oportunidades para fabricar buenos catalizadores con una composición apropiada. Por ejemplo, Song y Wang [89] llevaron a cabo cálculos DFT para los agregados de PtAu y sus interacciones con el CO. Ellos encontraron una fuerte adsorción en el $\sim 25\%$ de composición de Pt. Por otra parte, Wang et al., estudiaron la adsorción del CO en agregados de CoMn en diferentes composiciones [90], y encontraron una mayor selectividad para los agregados de Co_3Mn , Co_2Mn_4 , y Co_3Mn_3 , además, encontraron que esta propiedad se encuentra asociada con la estabilidad relativa de los agregados. En este trabajo, hemos realizado cálculos DFT para investigar las estructuras del estado base de los agregados bimetalicos de FePt con tamaños de $N = 2-6$ átomos en diferentes composiciones. Para entender los pasos iniciales de la ORR, la reacción del O_2 con los agregados de FePt es investigada usando la energía de adsorción y disociación como principales descriptores de reactividad [65]. Hemos localizado los sitios óptimos de adsorción del O_2 en los agregados de FePt, así como la energía de barrera para disociar el O_2 y la energía de enlace de los productos finales 2O-FePt . En base a estos resultados, determinamos los factores que mejoran la actividad catalítica de estos sistemas.

5.2. Resultados y discusión

En esta sección presentamos las propiedades estructurales y de estabilidad para los agregados de Pt_N , y Fe_nPt_m en fase gas. Eventualmente discutiremos las estructuras más favorables y las propiedades de adsorción de los agregados interaccionando con el O_2 .

5.2.1. Estructuras de los agregados de platino Pt_N

Las estructuras del estado base, propiedades electrónicas y momentos magnéticos de los agregados de Pt_N y Fe_nPt_m están resumidas en la Tabla 5.1. Algunos isómeros estructurales de

Notation	FePt	FePt ₂	FePt ₃	FePt ₄	^a FePt ₅	^b FePt ₅	FePt ₂
Structure							
E_B (eV/atom)	1.97	2.51	2.88	3.13	3.30	2.25	2.28
μ_T (μ_B)	4.00	6.00	4.00	8.00	8.00	8.00	8.00
Notation	Fe ₂ Pt ₂	Fe ₂ Pt ₃	Fe ₂ Pt ₄	Fe ₃ Pt	Fe ₃ Pt ₂	Fe ₃ Pt ₃	Fe ₁ Pt
Structure							
E_B (eV/atom)	3.03	3.23	3.37	2.54	3.06	3.37	2.53
μ_T (μ_B)	8.00	10.00	10.00	12.00	10.00	12.00	16.00
Notation	Fe ₄ Pt ₂	Fe ₃ Pt	Fe ₂	Fe ₃	Fe ₄	Fe ₅	Fe ₆
Structure							
E_B (eV/atom)	3.21	2.95	1.28	1.72	2.13	2.43	2.70
μ_T (μ_B)	16.00	18.00	6.00	10.00	14.00	16.00	20.00

Cuadro 5.1: Estructuras de mínima energía, energías de enlace E_B y momento magnético total μ_T de los agregados de Fe_nPt_m . Las distancias están dadas en Å.

baja energía están denotados por superíndices (a,b,c, etc.). Como discutimos en la Capítulo 3, un serie de estructuras planas fueron encontradas para representar los agregados de Pt_N con $N = 2 - 6$. El dímero de Pt_2 en fase gas tiene una energía de enlace de 1.82 eV, distancia de enlace de 2.34 Å, y momento magnético de $2\mu_B$. El Pt_3 tiene una estructura que forma un triángulo equilátero con distancias iteratómicas de 2.48 Å; su energía de enlace y momento magnético son 2.38 eV/átomo y $2\mu_B$ respectivamente. La distancia de equilibrio del tetrámero de platino Pt_4 es un rombo plano con una estructura tetrahedral. La distancia de enlace de Pt_4 es de 2.51 Å. El Pt_5 forma una estructura plana construida por un cuadrado y un triángulo, con un momento magnético de $4\mu_B$ y distancias de enlace en un rango de 2.41 a 2.50 Å. Una estructura planar piramidal es encontrada para representar el estado base del Pt_6 mientras que geometrías 3D fueron encontradas para los primeros isómeros de bPt_5 y bPt_6 . Nuestros resultados para los agregados de Pt_N con $N = (2 - 6)$ se encuentran en buen acuerdo con estudios teóricos previos cuando el efecto de espín órbita no es tomado en cuenta [94, 48, 44].

5.2.2. Estructuras de los agregados de Fe_N

Por comparación, nosotros también incluimos los cálculos de los agregados de Fe_N . Encontramos que el dímero de Fe_2 tiene una distancia de relajación de 1.97 Å y un momento magnético

de $6 \mu_B$. Para $N = 3$ hasta $N = 6$, los agregados de Fe_N incrementan sus momentos magnéticos con acoplamientos ferromagnéticos y las distancias de enlace Fe-Fe varían entre los valores de 2.06 a 2.33 Å. Las estructuras 3D son más estables para los agregados de Fe_N que tienen $N = (4 - 6)$. Un tetrahedro distorsionado es la estructura de más baja energía para el Fe_4 . Para el Fe_6 , encontramos una estructura octahedral en acuerdo con cálculos recientes de primeros principios [95, 96]. En el caso de agregados bimetalicos, las estructuras de FePt están correlacionadas con las estructuras de Fe_N y Pt_N dependiendo de la proporción entre el Fe y Pt en el agregado.

5.2.3. Estructuras de los agregados de FePt

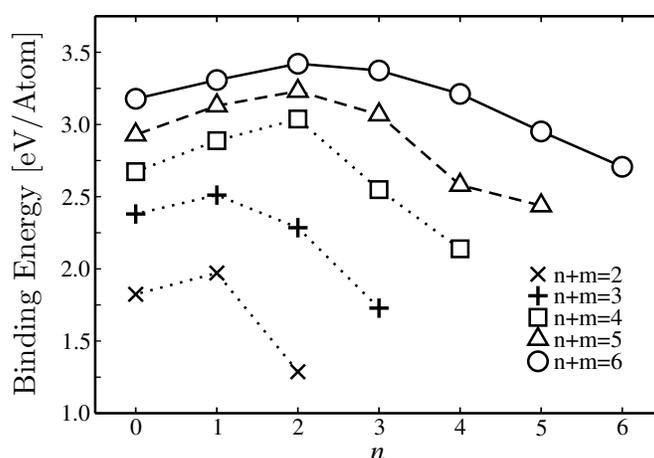
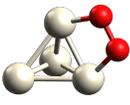
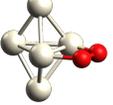
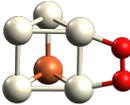
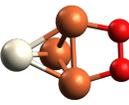
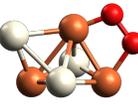
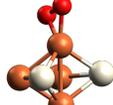


Figura 5.1: Energía de enlace por átomo E_B para los agregados de Fe_nPt_m en función del número de átomos de Fe. Las líneas que conectan los puntos corresponden a los agregados del mismo tamaño.

El dímero de FePt tiene una distancia de enlace de 2.18 Å y momento magnético de $4 \mu_B$. Para los agregados de FePt que tienen $N = 3$, las estructuras más estables son un triángulo con un ángulo obtuso, seguido de un triángulo isósceles para los isómeros de FePt_2 y Fe_2Pt . Una estructura planar fué encontrada como la más estable para los agregados de $N = 4$ en las tres diferentes composiciones de Fe. Para los agregados de FePt con $N = 5$, la estructura más estable es una pirámide rectangular entre los isómeros de FePt_4 . Por otra parte, estructuras 3D con cantidades importantes de enlaces de Fe-Pt fueron encontradas para representar las estructuras de mínima energía de los agregados de Fe_2Pt_3 , Fe_3Pt_2 , y Fe_4Pt . Para $N = 6$, estructuras 3D fueron encontradas para las diferentes composiciones excepto para el FePt_5 .

Notation	^a O ₂ -Pt ₄	O ₂ -Pt ₅	^a O ₂ -Pt ₆	^b O ₂ -Pt ₆	^a O ₂ -FePt ₃
Structure					
E _{Ads} (eV)	-1.82	-1.57	-2.83	-1.18	-2.46
E _{Act} (eV)	0.18	0.41	0.03	0.12	0.64
μ _T (μ _B)	2.00	4.00	2.00	2.00	4.00
Notation	^b O ₂ -FePt ₃	^a O ₂ -FePt ₄	^a O ₂ -FePt ₅	^c O ₂ -FePt ₅	^a O ₂ -Fe ₂ Pt ₂
Structure					
E _{Ads} (eV)	-1.92	-2.40	-2.42	-0.67	-1.96
E _{Act} (eV)	0.85	0.42	0.07	0.13	0.34
μ _T (μ _B)	6.00	6.00	6.00	6.00	8.000
Notation	^b O ₂ -Fe ₂ Pt ₂	^a O ₂ -Fe ₂ Pt ₃	^b O ₂ -Fe ₂ Pt ₃	O ₂ -Fe ₂ Pt ₄	^a O ₂ -Fe ₃ Pt
Structure					
E _{Ads} (eV)	-1.82	-1.89	-1.66	-1.63	-3.11
E _{Act} (eV)	0.76	0.69	0.69	0.81	0.35
μ _T (μ _B)	8.00	8.00	8.00	10.00	12.00
Notation	^b O ₂ -Fe ₃ Pt	O ₂ -Fe ₃ Pt ₂	O ₂ -Fe ₃ Pt ₃	O ₂ -Fe ₄ Pt	^a O ₂ -Fe ₄ Pt ₂
Structure					
E _{Ads} (eV)	-2.70	-2.79	-2.23	-2.63	-1.71
E _{Act} (eV)	0.10	0.88	0.24	0.29	0.32
μ _T (μ _B)	10.00	10.00	12.00	14.00	16.00

Cuadro 5.2: Estructuras de adsorción molecular, distancias de enlace (en Å), energía de adsorción E_{ads} , y momentos magnéticos μ_T de los complejos $\text{O}_2\text{-Fe}_n\text{Pt}_m$ en fase gas. Las esferas naranjas, grises, y rojas representan los átomos de Fe, Pt, y O, respectivamente. Algunos isómeros de baja energía están denotados por superíndices.

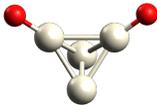
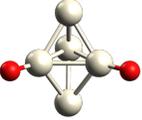
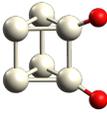
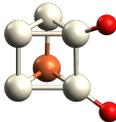
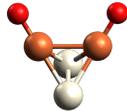
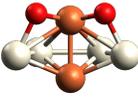
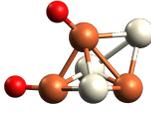
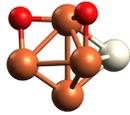
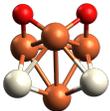
La estabilidad de los agregados de Fe_nPt_m es calculada en términos de la energía de enlace E_B . Recordemos que E_B es la energía necesaria para separar el agregado en sus átomos constituyentes. Para determinar la variación de la estabilidad con respecto de la composición, comparamos las energías de enlace de los agregados del mismo tamaño pero con diferente composición. En la Fig. 5.1, la energía de enlace promedio de los agregados de Fe_nPt_m en función del número de átomos de Fe, es ilustrada. Las líneas que conectan los puntos corresponden

a los agregados de Fe_nPt_m con el mismo tamaño. Los resultados muestran que E_B se incrementa en función del tamaño. Para $N \leq 6$, E_B es máxima para $n = 1 - 2$, a pesar de que E_B es mayor para los agregados puros de platino Pt_N en comparación con los agregados de hierro Fe_N . Por lo tanto, el máximo valor de E_B corresponde para un contenido de Fe de $\sim 50\%$. De estas observaciones, las estructuras con un número máximo de enlaces de Fe-Pt son las más estables. El momento magnético total $\mu_T = 2S_z$ (en μ_B) en los agregados de FePt es presentado en la Tabla 5.1 mostrando un incremento dependiendo del número de átomos presentes de Fe, con acoplamientos ferromagnéticos entre el hierro y el platino ($\mu_{\text{Fe}} \approx 4\mu_B$ and $\mu_{\text{Pt}} \lesssim 1\mu_B$) [97]. En la siguiente sección, discutimos las propiedades de adsorción del O_2 en los agregados de FePt para comprender sus propiedades catalíticas para la ORR.

5.2.4. Adsorciones moleculares

El estado base de la molécula de oxígeno en fase gas corresponde a un estado triplete con una distancia de enlace de 1.23 Å, en buen acuerdo con resultados teóricos y experimentales [98, 99, 67]. Los isómeros bimetálicos de más baja energía, con las energías de activación y adsorción, transferencias de carga y momentos magnéticos para los complejos de $\text{O}_2\text{-Pt}_N$, y $\text{O}_2\text{-Fe}_n\text{Pt}_m$ son ilustrados en la Tabla 5.2. Para el Pt_2 , la molécula de O_2 se adsorbe en el sitio puente con una distancia de 1.37 Å. Para agregados de Pt_N con $N = 3 - 6$, las adsorciones de O_2 ocurren en los sitios puente localizados en los bordes con distancias que varían desde 1.37 a 1.41 Å. El momento magnético del complejo $\text{O}_2\text{-Pt}_2$ se mantiene sin cambio después de la adsorción. En contraste, para el $\text{O}_2\text{-Pt}_3$ y $\text{O}_2\text{-Pt}_4$, el momento magnético baja a 0 μ_B . Para los agregados de Pt_4 y Pt_5 , ocurren relajaciones estructurales durante la adsorción del O_2 . Hemos encontrado que en general los agregados con estructuras 3D generan enlaces más fuertes que los 2D, por ejemplo, para el Pt_6 , la energía de adsorción en los complejos $^a\text{O}_2\text{Pt}_6$ y $^b\text{O}_2\text{Pt}_6$ muestra valores distintos, en particular con $E_{\text{ads}} = -1.18$ y -2.83 eV, lo que atribuimos al incremento en la coordinación de los agregados.

Para las aleaciones de FePt, la molécula de O_2 se adsorbe en los sitios puente y en ciertos sitios sobre el Fe. La estructura de más baja energía para el dímero $\text{O}_2\text{-FePt}$ y el trímero $\text{O}_2\text{-FePt}_2$ son estructuras planas con adsorciones tipo Griffiths en el Fe. Para el $\text{O}_2\text{-Fe}_2\text{Pt}$, una adsorción tipo puente es encontrada para la configuración más estable. Para tamaños de $N = 4$, las estructuras planas son las más estables con adsorciones tipo Griffiths para el FePt_3 y Fe_2Pt_2 , mientras que para el Fe_3Pt , tenemos una adsorción de puente, lo que es consistente con el contenido de Fe. Para $N = 5$ y 6, encontramos estructuras compactas con adsorciones tipo Griffiths y Yeager para

Notation	^a 2O-Pt ₄	2O-Pt ₅	^a 2O-Pt ₆	^b 2O-Pt ₆	2O-FePt ₃
Structure					
$E_{\text{Ads}}(\text{eV})$	-3.75	-3.32	-3.72	-2.78	-3.51
$\Delta q (e^-/\text{At})$	-0.65	-0.66	-0.66	-0.69	-0.72
$\mu_T (\mu_B)$	2.00	2.00	2.00	2.00	4.00
Notation	2O-FePt ₄	^c 2O-FePt ₅	^a 2O-FePt ₅	^b 2O-Fe ₂ Pt ₂	2O-Fe ₂ Pt ₃
Structure					
$E_{\text{Ads}}(\text{eV})$	-2.95	-2.36	-3.32	-3.09	-2.80
$\Delta q (e^-/\text{At})$	-0.87	-0.70	-0.86	-0.78	-0.79
$\mu_T (\mu_B)$	6.00	6.00	6.00	6.00	8.00
Notation	2O-Fe ₂ Pt ₄	2O-Fe ₃ Pt	2O-Fe ₃ Pt ₂	2O-Fe ₃ Pt ₃	2O-Fe ₄ Pt
Structure					
$E_{\text{Ads}}(\text{eV})$	-2.06	-5.57	-3.40	-3.12	-5.30
$\Delta q (e^-/\text{At})$	-0.81	-0.98	-0.84	-0.76	1.00
$\mu_T (\mu_B)$	8.00	8.00	8.00	12.00	14.00
Notation	2O-Fe ₄ Pt ₂	2O-Fe ₅ Pt	2O-Fe ₄	2O-Fe ₅	2O-Fe ₆
Structure					
$E_{\text{Ads}}(\text{eV})$	-4.59	-5.85	-6.62	-6.71	-6.38
$\Delta q (e^-/\text{At})$	-0.96	-1.13	-1.08	-1.07	-1.19
$\mu_T (\mu_B)$	16.00	18.00	14.00	16.00	20.00

Cuadro 5.3: Estructuras de adsorción disociativa, distancias de enlace (en Å), energía de adsorción E_{Ads} , y momentos magnéticos μ_T de los complejos 2O-Fe_nPt_m en fase gas. Las esferas naranjas, grises, y rojas representan los átomos de Fe, Pt, y O, respectivamente. Algunos isómeros de baja energía están denotados por superíndices.

el O₂. Algunas disociaciones espontáneas fueron encontradas cuando el O₂ se adsorbe en las caras de los agregados ricos en hierro, por ejemplo, para el Fe₃Pt, Fe₄Pt, Fe₄Pt₂, Fe₅Pt y el Fe_N. En otras palabras, el O₂ se disocia directamente sin ningún evidente precursor molecular [79].

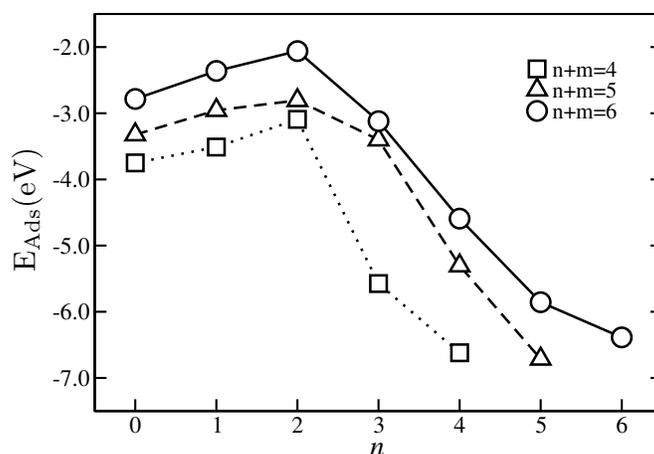


Figura 5.2: Energías de adsorción E_{ads} de los complejos $2\text{O-Fe}_n\text{Pt}_m$ en función del tamaño y del número de átomos de Fe que los conforman. Las líneas que conectan los puntos corresponden a tamaños equivalentes de agregado ($N = n + m$).

5.2.5. Adsorciones disociativas

Por inspección de la Tabla 5.3, dos observaciones pueden ser hechas acerca de las estructuras de los complejos disociados de 2O-FePt . Las estructuras planas con adsorciones tipo Griffiths en el Pt representan el estado base de los complejos de platino 2O-Pt_N para $N = 2 - 3$, mientras que para $N = 4$ en adelante, las estructuras son $3D$. Para aleaciones de FePt, el enlace Fe-O-Pt es muy común en todas las composiciones. Nosotros encontramos la misma conformación de los complejos disociados de $2\text{O-Fe}_n\text{Pt}_m$ al igual que en los moleculares $\text{O}_2\text{-Fe}_n\text{Pt}_m$, lo que es consistente con la alta estabilidad de los agregados de FePt. Para los complejos de 2O-Fe_N , el oxígeno disociado forma enlaces Fe-O-Fe. Un caso particular corresponde al 2O-Fe_6 que presenta adsorciones de 3ra-coordinación. En acuerdo con cálculos DFT de óxidos de Fe, encontramos estructuras similares que representan el estado base de los complejos de 2O-Fe_N [96]. Para comparar la capacidad de adsorción en el Pt, FePt, y Fe, discutimos las propiedades de adsorción de los estados disociados. Las energías de adsorción de los complejos de $2\text{O-Fe}_n\text{Pt}_m$ se muestran en la Fig. 5.2. Las curvas de adsorción en los complejos de $2\text{O-Fe}_n\text{Pt}_m$ con tamaños de $N = 2 - 3$ se incrementa linealmente con el incremento de átomos de Fe; por esta razón no están incluidos en la gráfica. Para los complejos (2O-Pt_N), la energía de adsorción decrece lentamente conforme se incrementa el tamaño. Para $2\text{O-Fe}_n\text{Pt}_m$, de $N = 4 - 6$, la energía de adsorción decrece con el tamaño, debido al incremento en la energía de enlace E_B . Por lo tanto, la adsorción más débil ocurre en los agregados más estables de FePt, es decir, los que están próximos al 50% de composición de Fe. Este comportamiento ha sido observado en

nanoaleaciones bimetálicas de Cu/Pd donde la reducción de los enlaces con el oxígeno ocurre en una composición 50:50% de la aleación bimetálica. Esta tendencia afecta positivamente la separación del O_2 durante una reacción catalítica [66]. Para agregados bimetálicos de FePt que tienen más del 50% de composición de Fe, encontramos fuertes enlaces Fe-O. Sin embargo, debido a estos fuertes enlaces, esperamos que ocurra un envenenamiento del catalizador a bajas temperaturas. Eventualmente, el enlazado más fuerte del oxígeno (Fe-O) ocurre para los agregados de hierro Fe_N ($E_{ads} \sim -7eV$). Los metales como el hierro (Fe) enlazan al oxígeno muy fuerte. En estos casos, la reacción catalítica está limitada por la remoción de las especies de O adsorbidas; es decir, la superficie del catalizador se oxida rápidamente y se vuelve inerte, perdiendo su reactividad [100].

5.2.6. Energía de activación

La energía de activación E_a es determinada como la diferencia de energía entre el estado de transición (TS) y los estados precursores moleculares. Para determinar si las aleaciones de FePt pueden catalizar la disociación del O_2 , comparamos las energías de activación de los estados precursores moleculares presentados en la Tabla 5.2. Para el platino, nosotros encontramos que el aO_2Pt_4 y el bO_2Pt_6 tienen energías de activación relativamente bajas, en particular, de 0.18 eV y 0.03 eV, sin embargo, la adsorción del producto no es favorable, con energías de -3.75 eV y -3.72 eV. Para agregados de FePt con tamaño de $N = 4 - 6$ y $n = 1 - 2$ contenido de Fe, la adsorción del producto se reduce, sin embargo, la energía de activación E_a se incrementa. De esta observación, se espera que exista un compromiso entre las energías de adsorción y de activación.

A continuación, analizamos si las curvas de Brønsted-Evans-Polanyi (BEP) [101] se cumplen para agregados de FePt con $N = 4 - 6$. En la Fig. 5.3, mostramos las curvas BEP considerando la energía del estado de transición E_{TS} contra la energía de adsorción del producto E_{ads} . Esta figura evidencia las tendencias generales discutidas en las secciones previas, por ejemplo, podemos observar que las estructuras compactas realizan enlaces más fuertes que las estructuras abiertas. En el lado derecho de la curva, identificamos las estructuras $2D$ para el $FePt_5$ y Pt_6 , las cuales deben de ser más adecuadas para promover la disociación del oxígeno debido a la baja energía de barrera y enlace del oxígeno. Basándonos en la curva de volcán (volcano-shape-relationship) para la reducción del oxígeno, existe una clara evidencia de que el Pt es el metal más cercano al pico teórico de actividad, debido a su enlace óptimo con el oxígeno Pt-O [70, 100]. Por esto, el agregado de Fe_3Pt_3 podría ser un buen catalizador para la ORR debido

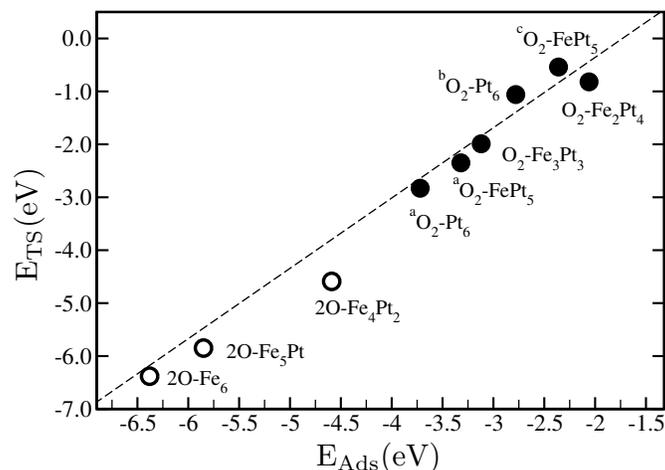


Figura 5.3: Energía del estado de transición E_{ads} con respecto del estado disociado. Nótese que la línea negra punteada es sólo una guía.

a las interacciones similares comparado con el Pt_6 (Fig. 5.2). En el lado izquierdo de la curva (Fig. 5.3), las disociaciones espontáneas en los agregados ricos en hierro son representadas en círculos abiertos. En estos casos establecimos la siguiente condición: $E_{\text{TS}} = E_{\text{ads}}$.

5.2.7. Transferencia de carga

Para investigar la tendencia de transferencia de electrones entre el O_2 y los agregados de FePt después de formar complejos, la distribución de la carga fué calculada usando el análisis de Bader. Aquí enfocamos nuestra discusión en base a las adsorciones disociativas. Los electrones donados de los agregados a los átomos de O es mostrada en la Fig. 5.4. La curva Δq muestra un incremento dependiendo del número de átomos de Fe. Encontramos la misma tendencia para las adsorciones moleculares que causan la activación del enlace O-O de la molécula del oxígeno, generando un estiramiento en el enlace. Bajas transferencias de carga son observadas para los complejos de 2O-Pt_N con valores menores a $-0.75 e/\text{átomo}$. Para los complejos disociados 2O-FePt , la cantidad de carga transferida tiene valores intermedios (entre -0.8 y $-1.0 e$ por átomo). La transferencia de carga máxima corresponde indudablemente a los agregados de hierro, siendo la responsable de los fuertes enlaces.

Para clarificar los efectos de transferencia de carga en las aleaciones, usamos el método de Bader, hemos calculado las cargas atómicas q_i y momentos magnéticos locales μ_i para los agregados de $N = 4$ que presentan la misma estructura, es decir, para los tetrámeros de Pt_4 ,

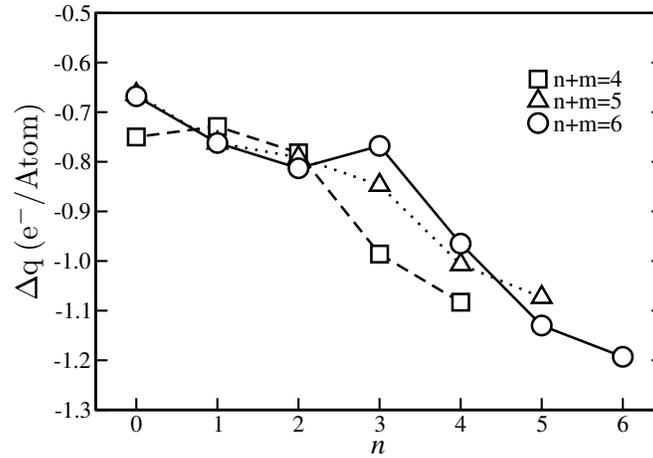
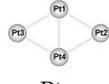
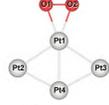
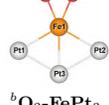
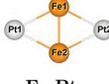
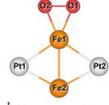


Figura 5.4: Transferencia de carga promedio Δq ($\text{Fe}_n\text{Pt}_m \rightarrow \text{O}_2$) en función del número de átomos de Fe. Las líneas que conectan los puntos corresponden a los agregados con $N = n + m$.

Structure		Pt ₁	Pt ₂	Pt ₃	Pt ₄	Fe ₁	Fe ₂	Fe ₃	Fe ₄	O ₁	O ₂
 Pt ₄	Δq_i	0.05	-0.11	-0.11	0.16						
	μ_i	0.94	1.05	1.05	0.95						
 cO ₂ -Pt ₄	Δq_i	0.56	-0.07	-0.07	0.08					-0.35	-0.14
	μ_i	0.48	0.93	0.93	1.05					0.29	0.29
 FePt ₃	Δq_i	-0.47	-0.47	-0.13		1.08					
	μ_i	0.04	0.04	-0.20		4.11					
 bO ₂ -FePt ₃	Δq_i	-0.27	-0.27	-0.06		1.40				-0.30	-0.49
	μ_i	0.75	0.75	0.96		3.33				0.09	0.09
 Fe ₂ Pt ₂	Δq_i	-0.81	-0.81			0.75	0.86				
	μ_i	0.26	0.26			3.72	3.72				
 bO ₂ -Fe ₂ Pt ₂	Δq_i	-0.71	-0.71			1.30	0.93			-0.50	-0.31
	μ_i	0.36	0.36			3.20	3.87			0.08	0.09

Cuadro 5.4: Perfiles de carga y momentos magnéticos de $\text{Fe}_n\text{Pt}_{4-n}$ y $\text{O}_2\text{Fe}_n\text{Pt}_{4-n}$ con $n = 0 - 2$. Las cargas atómicas transferidas Δq_i están dadas en electrones (e) y los momentos magnéticos locales μ_i en magnetones de Bohr (μ_B). Por simplicidad, el signo negativo en Δq_i denota una ganancia de carga.

FePt₃ y Fe₂Pt₂ como se muestran en la Tabla 5.4. Para el Pt₄, cada átomo de platino desarrolla un momento magnético local de 0.94 a 1.05 μ_B . Cuando la molécula de O₂ se adsorbe en el Pt₄, una pequeña cantidad de carga es transferida al oxígeno (0.24 e). Para el FePt₃, el átomo de Fe transfiere 1.08 e de carga a los átomos de Pt. Aquí, el Fe desarrolla momentos magnéticos de 4.11 μ_B mientras que los átomos de Pt, en contraste, presentan momentos magnéticos muy pequeños (from 0.04 to 0.20 μ_B). Cuando el O₂ se adsorbe en el átomo de Fe, el momento magnético del Fe se reduce a 3.33 μ_B . El Fe transfiere 0.61 e a los átomos de Pt y 0.79 e a la molécula de O₂. Una transferencia de carga similar ocurre para Fe₂Pt₂ y O₂Fe₂Pt₂. De estas observaciones, concluimos que el papel del platino dentro de la aleación consiste en remover el exceso de carga del Fe para evitar la formación de fuertes enlaces de Fe-O.

5.2.8. Adsorción en nanopartículas de FePt

En esta sección verificamos si los resultados de los agregados pequeños nos pueden ayudar a entender la reactividad de sistemas de FePt en la región de las nanopartículas. Nuestros modelos consisten en tres diferentes partículas como se muestran en la Fig. 5.5. Las superficies de estas partículas están constituidas de sitios simétricos tales como vértices, bordes, y sitios en las facetas (111) y (100). Nosotros muestreamos un icosaedro, cubooctahedro y un octahedro truncado para identificar las configuraciones más estables de las aleaciones de FePt en diferentes composiciones. Las estructuras regulares cubooctahedrales se asemejan a la forma de los cristales de platino revelados por microscopía electrónica de transmisión (TEM) como han sido ilustradas por Wang [102].

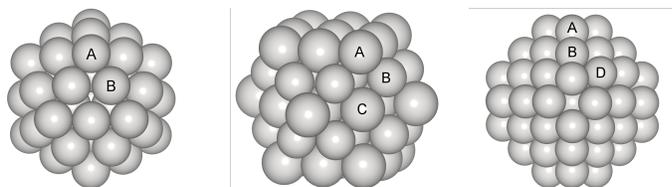


Figura 5.5: Modelos para representar las nanopartículas de FePt en diferentes tamaños. $N = 55$ Icosahedro (izquierda), cubooctahedro de 1.0 nm (centro) y $N = 79$ octahedro truncado de 1.2 nm (derecha). Diferentes sitios simétricos atómicos tales como bordes, vértices, sitios en las facetas (100) y (111) están etiquetados como A, B, C y D, respectivamente.

En la Fig. 5.6, las propiedades de las partículas de Pt₅₅, Fe₁₃Pt₄₂, Fe₂₄Pt₃₁ y Fe₃₉Pt₄₀ basadas en nuestros modelos son ilustradas. En términos de E_B , la estructura icosaedral es favorecida para el Pt₅₅ así como para la estructura core-shell de Fe₁₃Pt₄₂. Este resultado se encuentra

en buen acuerdo con recientes investigaciones de la estabilidad electroquímica de nanocatalizadores de CoPt reportados por Han et al. [103]. Fué encontrado en recientes experimentos de nanopartículas de FePt que estas pueden ser transformadas partiendo de una fase desordenada a una fase cristalina usando tratamientos térmicos [104, 105], en este contexto, las fases bien ordenadas no corresponden necesariamente al estado base. La partícula de $\text{Fe}_{24}\text{Pt}_{31}$ en la fase $L1_0$ adopta la estructura cubo-octahedral con un momento magnético de $1.67 \mu_B/\text{At}$ en buen acuerdo con Cuadrado et al. [106].

Resulta que E_B es ligeramente más favorable para la estructura tipo core-shell de $\text{Fe}_{13}\text{Pt}_{42}$, seguida de la estructura de $\text{Fe}_{24}\text{Pt}_{31}$, y finalmente para el Pt_{55} . Por comparación, las adsorciones del O_2 en los bordes (sitios A-B) y facetas (sitios B-C o B-D) fueron llevadas a cabo. De manera interesante, la energía de adsorción depende de diferentes factores y no solo del contenido de Fe. E_{ads} es menor para la estructura core-shell, pero la activación del O-O es similar al Pt_{55} , mientras que para el $\text{Fe}_{24}\text{Pt}_{31}$, la activación es mayor debido a los átomos de Fe expuestos en la superficie. Las nanopartículas de $N = 55$ presentan adsorciones en los bordes que son más profundas que en las facetas (100) en Pt_{55} , $\text{Fe}_{13}\text{Pt}_{42}$ y $\text{Fe}_{24}\text{Pt}_{31}$. Sin embargo, para la partícula de $\text{Fe}_{24}\text{Pt}_{31}$ que tiene una composición cerca del 43%:57% de Fe/Pt, la molécula de O_2 tiene una distancia de activación de 1.43 \AA en la faceta (100). Por lo tanto, las facetas (100) se vuelven muy activas incrementando el contenido de Fe, esto se puede observar por el incremento en la transferencia de carga hacia el O_2 .

Para verificar el efecto del contenido de Fe en E_{ads} , hemos estudiado cuatro nanopartículas de FePt. Para esto usamos la estructura de Pt_{79} reportada en cálculos extensivos *ab-initio* por Kumar et al. [44]. Para esta partícula resulta una composición cercana al 1:1 Fe/Pt de proporción en la fase $L1_0$. En este caso, encontramos adsorciones moleculares arriba de -1.58 eV en los bordes, mientras que en las facetas FePt(111) se generan disociaciones espontáneas debido a una mayor reactividad, con una energía de enlace del producto muy profunda ($E_{\text{ads}} = -4,56 \text{ eV}$). De este último ejemplo, probamos que el efecto de composición es muy importante para modular las interacciones de las nanopartículas con el O_2 , lo que fué observado inicialmente en los agregados pequeños.

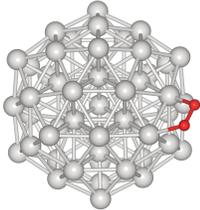
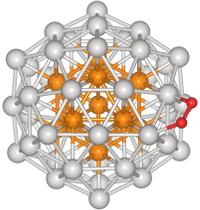
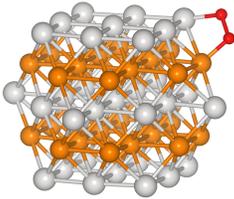
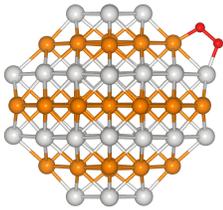
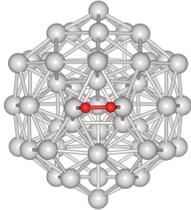
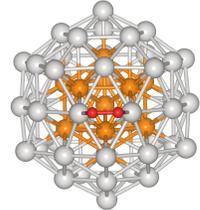
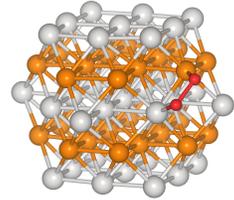
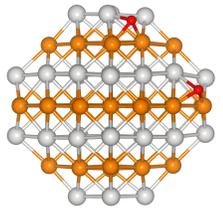
Notation	Pt ₅₅	Fe ₁₃ Pt ₄₂	Fe ₂₄ Pt ₃₁	Fe ₃₉ Pt ₄₀
Phase	Pure	Core-shell	L1 ₀	L1 ₀
E_B (eV/At)	4.43	4.66	4.47	4.57
μ_i (μ_B /At)	0.21	0.87	1.67	1.72
Bridge A-B adsorption				
d_{O-O} (Å)	1.37	1.37	1.40	1.40
E_{Ads} (eV)	-1.33	-0.64	-1.84	-1.58
Δq (e^- /At)	-0.29	-0.31	-0.42	-0.41
Face B-C,D adsorption				
d_{O-O} (Å)	1.37	1.35	1.43	5.86
E_{Ads} (eV)	-1.01	-0.20	-1.67	-4.56
Δq (e^- /At)	-0.28	-0.27	-0.44	-1.04

Figura 5.6: Propiedades de las nanopartículas libres (arriba). Propiedades de adsorción para el Pt₅₅, Fe₁₃Pt₄₂, Fe₂₄Pt₃₁ y Fe₃₉Pt₄₀ (abajo).

5.3. Conclusiones

Las metas y objetivos de esta investigación han sido comprender de los mecanismos básicos de reactividad en los agregados bimetalicos de FePt en tamaños de $N = 2-6$ en el marco de la teoría de la funcional de la densidad de espín polarizado. Las energías de enlace calculadas para los agregados de FePt se incrementan con el incremento de los enlaces de Fe-Pt, y son más fuertes que los homogéneos, a pesar de que los enlaces de Pt-Pt son más fuertes que los de Fe-Fe. Las estructuras de mínima energía de los agregados de FePt son planas para tamaños mayores a 4 átomos, mientras que para tamaños más grandes adoptan estructuras 3D. Basándonos en las estructuras estables de FePt calculamos los sitios de adsorción, transferencias de carga y las energías de adsorción de una molécula de O₂. Esto se debe a que la molécula del oxígeno participa en la reacción de reducción del oxígeno. El sitio de adsorción óptimo fué determinado. Para agregados puros, la molécula de O₂ se adsorbe en los sitios puente siguiendo el modelo de Yeager, mientras que para las aleaciones de FePt ocurren ambas adsorciones, las de tipo Yeager y las de tipo Griffiths sobre el Fe. Esta tendencia indica que la molécula de O₂ preferencialmente se enlaza en el metal de transición en vez del platino. Encontramos que la adsorción del O₂ tiene un efecto en los momentos magnéticos de los agregados atenuando el momento magnético

total, por lo que la consideración de los efectos magnéticos es un factor clave en la descripción de estos sistemas. Después de calcular los perfiles de adsorción en los complejos de O_2 -FePt y $2O$ -FePt, nuestros resultados muestran que los enlaces O-O se activan mayormente debido a un incremento en la transferencia de carga efectiva que proviene del hierro. Para $N = 4-6$, la energía de adsorción decrece con el incremento de la energía de enlace E_B , esto es, menor al $\lesssim 50\%$ de composición de Fe. Para las nanopartículas de FePt investigadas en este trabajo con tamaños de $N = 55$ y $N = 79$, el efecto de la composición en la reactividad mostró tendencias similares a las de los agregados de FePt, este resultado nos ayudó a corroborar el efecto de la composición en la actividad catalítica de las nanopartículas de FePt observado experimentalmente. Además identificamos que en las nanopartículas de FePt los sitios más activos corresponden a las facetas, que son altamente reactivas en estas aleaciones, produciendo una disociación espontánea de la molécula de oxígeno. Estas nanopartículas pueden tener propiedades potenciales para otro tipo de reacciones que aún no han sido estudiadas.

Bibliografía

- [81] M. K. Debe, *Nature* 486 (2012) 43.
- [82] *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 9349 – 9384.
- [83] T. R. Ralph, M. P. Hogarth, *Platinum Metals Review* 46 (2002) 3–14.
- [84] C. Wang, N. M. Markovic, V. R. Stamenkovic, *ACS Catalysis* 2 (2012) 891–898.
- [85] *Carbon* 49 (2011) 931 – 936.
- [86] W. Chen, J. Kim, S. Sun, S. Chen, *Langmuir* 23 (2007) 11303–11310.
- [87] W. Chen, J. Kim, S. Sun, S. Chen, *The Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008) 3891–3898.
- [88] K. Yamamoto, T. Imaoka, W.-J. Chun, O. Enoki, H. Katoh, M. Takenaga, A. Sonoi, *Nature Chemistry* 2 (0) 789–789.
- [89] C. Song, Q. Ge, L. Wang, *The Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 22341–22350.
- [90] J. Du, G. Wu, J. Wang, *The Journal of Physical Chemistry A* 114 (2010) 10508–10514.
- [91] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules*, John Wiley and Sons, Ltd, 2002.
- [92] *Computational Materials Science* 36 (2006) 354 – 360.
- [93] G. Henkelman, H. Jónsson, *The Journal of Chemical Physics* 111 (1999) 7010–7022.
- [94] P. Blónski, J. Hafner, *The Journal of Chemical Physics* 134 (2011) 154705.
- [95] *Computational Materials Science* 35 (2006) 275 – 278.
- [96] D. R. Roy, R. Robles, S. N. Khanna, *The Journal of Chemical Physics* 132 (2010) 194305.

-
- [97] K. Boufala, L. Fernández-Seivane, J. Ferrer, M. Samah, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 322 (2010) 3428 – 3437.
- [98] S. F. Li, X. G. Gong, *The Journal of Chemical Physics* 122 (2005) 174311.
- [99] S. F. Li, X. Xue, G. Chen, D. W. Yuan, Y. Jia, X. G. Gong, *The Journal of Chemical Physics* 124 (2006) 224711.
- [100] O. T. Holton, J. W. Stevenson, *Platinum Metals Review* 57 (2013) 259–271.
- [101] J. L. C. Fajín, A. Bruix, M. N. D. S. Cordeiro, J. R. B. Gomes, F. Illas, *The Journal of Chemical Physics* 137 (2012) –.
- [102] Z. L. Wang, *The Journal of Physical Chemistry B* 104 (2000) 1153–1175.
- [103] S. H. Noh, M. H. Seo, J. K. Seo, P. Fischer, B. Han, *Nanoscale* 5 (2013) 8625–8633.
- [104] K. E. Elkins, T. S. Vedantam, J. P. Liu, H. Zeng, S. Sun, Y. Ding, Z. L. Wang, *Nano Letters* 3 (2003) 1647–1649.
- [105] J. Kim, Y. Lee, S. Sun, *Journal of the American Chemical Society* 132 (2010) 4996–4997.
- [106] R. Cuadrado, R. Chantrell, *Phys. Rev. B* 86 (2012) 224415.

Conclusiones generales

En la presente tesis se llevó a cabo un estudio de las propiedades electrónicas estructurales y de reactividad de agregados de platino y sus aleaciones. Hemos determinado que la naturaleza de las estructuras adoptadas por el platino en forma de capas y piramidales son el factor clave para originar una alta actividad catalítica en la región subnanométrica, mientras que los metales de transición generalmente adoptan estructuras más compactas que no son ideales para las reacciones. Por lo tanto la diferencia en la actividad catalítica en estos agregados se puede explicar por la presencia de facetas en las estructuras que adoptan los agregados. Hemos determinado que la reactividad de las aleaciones de FePt también está gobernada por los diferentes sitios en la superficie de las nanopartículas. Con la concentración de Fe, encontramos que es posible modular las interacciones con los reactantes. Sin embargo, la tarea de disminuir la cantidad de platino en los catalizadores es un problema muy difícil y se requiere mucho progreso en esta dirección para disminuir la cantidad de material precioso requerido en los catalizadores para las celdas de combustible.

Perspectivas

Los resultados obtenidos en la presente tesis nos han generado una serie de perspectivas para seguir progresando en la mejora de los catalizadores basados en platino en futuras investigaciones. Como principales perspectivas, se encuentran las siguientes:

- El estudio del efecto de un soporte en la estructura y propiedades catalíticas de los agregados de Pt.
- El estudio de aleaciones de platino con diversos materiales para reducir el efecto de borde en el catalizador, para la reacción de reducción del oxígeno.
- El desarrollo de nuevas nanoestructuras basadas en aleaciones, utilizando el principio de polarización de la carga, observado en las aleaciones de FePt.
- Determinar las estructuras de los agregados de FePt para tamaños mayores, así como la exploración de sus propiedades catalíticas.
- Desarrollar nuevos materiales nanoestructurados de bajo costo para remplazar al platino.
- Desde el punto de vista fundamental en el platino, investigar el efecto del acoplamiento de espín órbita en las estructuras más estables.

Apéndices

- Apéndice A: Programas en FORTRAN
- Apéndice B: Coordenadas de los agregados de Pt_N
- Apéndice C: Artículos publicados

Program_ECN.f90

Page 1

```

PROGRAM ECN
!-----
! Program to calculate effective coordination
! number (ECN) of clusters and nanoparticles.
! Author: P.L. Rodriguez-Kessler
!
! References:
! Hoppe, R. The Coordination Number - an ``Inorganic Chameleon". Angewandte Chemie,
! 1970, 9, 25-34.
! Chou, J. P.; Hsing, C. R.; Wei, C. M.; Cheng, C.; Chang, C. M. Journal of Physics:
! Condensed Matter 2013, 25, 125305.
! Piotrowski, M. J.; Piquini, P.; Da Silva, J. L. F. Phys. Rev. B 2010, 81, 155446.
!-----

IMPLICIT NONE
INTEGER, PARAMETER :: NATOMS = 1000, INF = 10, OUTF = 12
INTEGER :: i, j, n, IARGC, flag=0, z
REAL (KIND=8) :: d, aux
REAL (KIND=8) :: ECN_sum=0, auxiliary=0, auxiliary2=0
REAL (KIND=8), DIMENSION (3, NATOMS) :: crd
CHARACTER (LEN = 80), DIMENSION (NATOMS) :: species
REAL (KIND=8), DIMENSION (NATOMS) :: d_av, d_min, scf_d
CHARACTER (LEN = 80) :: infile, outfile, buf
CHARACTER :: tmp

! Process command-line arguments

IF ( IARGC() < 1 ) THEN ! No arguments
  WRITE (*,'(A)') 'Usage: ./ECN <input file>.xyz'
  STOP
END IF

i = 1
CALL GETARG(i,buf)
READ (buf,*) infile

! Input section

OPEN (UNIT=INF,FILE=TRIM(ADJUSTL(infile)),ACCESS='SEQUENTIAL',STATUS='OLD',ACTION='R
EAD')

READ (INF,*) n
READ (INF,*) tmp

DO i = 1, n

READ (INF,*) species(i), crd(1,i), crd(2,i), crd(3,i)

END DO

d_min(:)=0
flag=1

! Bond length calculation
DO j = 1, n

aux=10 ! Initial guess

DO i = 1, n

IF ( i /= j ) THEN

d=sqrt((crd(1,i)-crd(1,j))**2+(crd(2,i)-crd(2,j))**2+(crd(3,i)-crd(3,j))**2)

if ( d < aux ) then

aux=d

end if

END IF

END DO

```

Program_ECN.f90

Page 2

```

print *, '-----', 'minimun bond distance', aux
d_min(j)=aux
END DO

d_av(:)=0
! ECN approximation--self-consistent--SC--
DO j = 1, n
scf_d(j)=d_min(j)
print *, '-----'
do z=1, 8 ! Iterations for d_av
print *, '-----d_min scf-----', scf_d(j), '---loop---', z
ECN_sum=0
auxiliary=0
do i = 1, n
IF ( i /= j ) THEN
d=sqrt((crd(1,i)-crd(1,j))**2+(crd(2,i)-crd(2,j))**2+(crd(3,i)-crd(3
,j))**2)
ECN_sum=ECN_sum+(d*(exp(1-(d/scf_d(j))**6)))
auxiliary=auxiliary+(exp(1-(d/scf_d(j))**6))
! Print *, '-----', ECN_sum, auxiliar
y
END IF
end do
d_av(j)=ECN_sum/auxiliary
scf_d(j) = d_av(j)
end do
END DO
print *, '-----d_av_j-----'
do j=1, n
print *, d_av(j)
end do
print *, '-----d_av-----'
print *, sum(d_av(:))/n
print *, '-----ECN-----'
DO j = 1, n
ECN_sum=0
do i = 1, n
IF ( i /= j ) THEN
d=sqrt((crd(1,i)-crd(1,j))**2+(crd(2,i)-crd(2,j))**2+(crd(3,i)-crd(3,j))**2)
ECN_sum=ECN_sum+(exp(1-((d/d_av(j))**6)))
WRITE (*,'(A3, A2, I2, A3, A21072, A3, F8.3)'), 'd( ', species(j), j, ' , '
, species(i), i, ' )=', d
END IF

```

Program_ECN.f90**Page 3**

```

END DO
print *, 'atom ', j, '          ECN_j', ECN_sum
auxiliary2=auxiliary2+ECN_sum
END DO

! Output section
print *, '-----d_av-----'
print *, sum(d_av(:))/n
print *, '-----'
print *, 'ECN', auxiliary2/n

CLOSE(UNIT=INF)

END PROGRAM ECN
```

Información Suplementaria

A. Coordenadas Cartesianas de los Agregados de Pt_N Optimizados

Pt_3 ($2\mu_B$)

Pt	1.437133	0.000000	0.000000
Pt	-0.718567	1.244690	0.000000
Pt	-0.718567	-1.244690	0.000000

Pt_4 ($4\mu_B$)

Pt	0.000000	1.266980	-0.215180
Pt	-2.120090	0.000000	0.215180
Pt	2.120090	0.000000	0.215180
Pt	0.000000	-1.266980	-0.215180

Pt_5 ($2\mu_B$)

Pt	0.000000	-1.208230	0.549304
Pt	0.000000	1.234080	-1.919416
Pt	0.000000	1.206750	0.548234
Pt	0.000000	-1.232660	-1.918286
Pt	0.000000	0.000060	2.740164

Pt_6 ($4\mu_B$)

Pt	0.000000	-1.578846	-0.177908
Pt	0.000000	0.621563	1.406381
Pt	0.000000	-1.113596	-2.591928
Pt	0.000000	2.814703	0.316751
Pt	0.000000	0.918473	-1.232568
Pt	0.000000	-1.662297	2.279272

Pt_7 ($4\mu_B$)

Pt	0.406934	1.375131	0.193007
Pt	2.403794	0.911431	1.561937
Pt	-0.430596	1.167361	-2.233183
Pt	-2.101746	1.411141	-0.357113
Pt	1.054754	-1.073979	1.078787
Pt	-0.923286	-0.849489	-0.720843
Pt	-0.409856	-2.941599	0.477407

Pt_8 ($0\mu_B$)

Pt	1.691815	0.859486	0.175004
Pt	0.116005	-1.716374	-1.771106
Pt	-0.793805	0.825476	0.687194
Pt	-0.735175	-1.645934	0.666014
Pt	0.289615	2.995186	-0.289396
Pt	1.790915	-1.694674	0.132574
Pt	0.033775	0.838136	-1.712296
Pt	-2.393145	-0.461304	2.112014

 Pt_9 ($6\mu_B$)

Pt	-2.839980	-0.820121	0.825471
Pt	1.603840	-1.773241	-1.174659
Pt	0.704380	1.656919	-0.504109
Pt	1.646280	-0.244051	0.850931
Pt	1.155440	2.007939	2.012741
Pt	0.625920	0.199989	-2.581159
Pt	-0.900400	0.635419	1.515861
Pt	-0.526540	-1.781911	0.205061
Pt	-1.468940	0.119059	-1.150139

 Pt_{10} ($8\mu_B$)

Pt	-1.188662	-2.769019	-0.764510
Pt	2.803288	0.320301	-1.305320
Pt	-1.882282	2.253421	-1.021690
Pt	-0.878332	1.332081	1.125800
Pt	1.670568	0.280481	0.971460
Pt	0.501008	1.399961	-1.265470
Pt	-1.670472	-0.280459	-0.971230
Pt	-0.501032	-1.400079	1.265670
Pt	0.878258	-1.331919	-1.125570
Pt	0.267658	0.195231	3.090860

 Pt_{11} ($2\mu_B$)

Pt	2.502715	-0.986654	-1.402414
Pt	-1.955475	-1.004374	-2.266444
Pt	0.667525	2.760226	1.377786
Pt	0.395395	0.410336	2.362096
Pt	-1.475935	-1.457134	0.158706
Pt	-1.004044	1.040336	0.369906
Pt	1.107405	-1.543534	0.609276
Pt	1.959616	1.047486	0.031836
Pt	0.296725	0.209776	-1.788264
Pt	-0.553045	-1.957144	2.490886
Pt	-1.940885	1.480676	-1.943374

A COORDENADAS CARTESIANAS DE LOS AGREGADOS DE Pt_N OPTIMIZADOS Pt_{12} ($2\mu_B$)

Pt	-2.773282	-0.861403	0.542467
Pt	1.938518	-0.229633	0.854548
Pt	0.212268	0.251827	-3.248053
Pt	-0.709553	-2.401153	0.826477
Pt	-1.239392	1.397467	-0.040183
Pt	0.327198	-1.274023	-1.175082
Pt	-1.887473	-0.250493	-1.814433
Pt	-0.410583	-0.123983	1.830967
Pt	1.015267	1.499847	-1.210763
Pt	-0.273242	2.407067	2.090348
Pt	1.823057	-2.703773	0.363408
Pt	1.977218	2.288257	0.980298

 Pt_{13} ($2\mu_B$)

Pt	0.322251	1.603981	0.679062
Pt	0.421831	-0.589279	2.718661
Pt	-1.183599	-0.738679	-1.864658
Pt	-0.320899	-3.088079	-1.438959
Pt	-0.258269	-2.449179	1.062552
Pt	0.809521	1.157881	-1.760918
Pt	1.329441	-1.316649	-0.546518
Pt	2.339261	0.191411	1.197052
Pt	-1.496829	-0.315999	0.591052
Pt	3.166331	0.362921	-1.245558
Pt	-1.623449	1.742361	-2.267018
Pt	-1.398069	1.339481	2.659282
Pt	-2.107519	2.099831	0.215972

 Pt_{14} ($2\mu_B$)

Pt	-0.798051	-1.374619	1.663813
Pt	2.039889	2.515591	-1.649467
Pt	2.039918	-2.515649	-1.649516
Pt	1.104059	-0.000010	2.665994
Pt	-0.445061	0.000061	-1.074476
Pt	1.740638	-1.374369	0.612344
Pt	-0.351911	-2.518279	-0.849776
Pt	-0.798102	1.374660	1.663753
Pt	1.975089	0.000050	-1.812276
Pt	-0.351901	2.518190	-0.849727
Pt	-2.608692	-2.515959	0.275743
Pt	-2.608612	2.515871	0.275754
Pt	1.740638	1.374401	0.612274
Pt	-2.677902	0.000061	0.115563



Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Physics Letters

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cplettStructures of FePt clusters and their interactions with the O₂ molecule

P.L. Rodríguez-Kessler*, J.L. Ricardo-Chávez

Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, Camino a la presa San José 2055, San Luis Potosí 78216, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 19 November 2014

In final form 8 January 2015

Available online 14 January 2015

ABSTRACT

We have investigated structures of Fe_nPt_m (FePt) bimetallic systems, starting with small clusters with $N = n + m \leq 6$, based on density functional theory (DFT), using the PBE functional. The stability of all clusters increases with the increase of Fe–Pt bonds. It was found that the O₂ molecule adsorbs on the bridge site for the bare Pt_N clusters and on certain Fe top sites for FePt clusters. The O-binding strength is reduced for clusters which have <50% Fe composition. For comparison with experimental results reported, we also calculated four larger FePt nanoparticle systems, which showed similar trends.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Proton-exchange-membrane (PEM) fuel cells are promising candidates for obtaining clean energy from hydrogen. They have potential advantages such as high energy conversion efficiency and low environmental pollution. Platinum nanoparticles (NPs) supported on carbon are currently the most widely used materials to electrocatalyze reactions in PEM fuel cells. However, the commercial production of fuel cells is limited by the high costs and scarce natural resources of the precious metal [1]. For this reason, the search for catalyst alternatives to Pt has been the subject of numerous investigations [2]. On the other hand, the oxygen reduction reaction (ORR) performed by commercial Pt/C catalysts requires major improvements to reduce high overpotential from slow oxygen reduction kinetics [3,4]. Recent studies have shown that MPT binary alloys (with M = Cr, Fe, Co, Ni), especially nanosized ones, lead to enhanced kinetics of the ORR [5,6]. These reports have shown that the intrinsic activity of Pt-based metal alloys depends mainly on particle size, shape and composition. However, it still remains unclear why these alloy catalysts have superior catalytic activity. Iron-platinum bimetallic NPs have received increasing attention due to their high performance in acidic ORR conditions. Chen et al. [7,8] reported the composition dependence of FePt NPs; they found that Fe₄₂Pt₅₈ are the optimal NPs for O₂ reduction in terms of the current density. However, the synthesis of smaller particles such as bare Pt and Pt-based subnanometer clusters were very limited by the conventional preparation methods [9]. Therefore the catalytic properties of bimetallic cluster alloys remain very limited. In order to find less expensive materials with similar properties to

platinum, it is important to understand the electronic properties of platinum alloy particles at the fundamental level. Theoretical studies of transition metal (TM) clusters can provide information on the adsorption and reaction mechanisms depending on the structure and size. Bimetallic clusters, may offer more opportunities for fabricating good catalysts by choosing chemical components with the appropriate percentage. For example Song and Wang [10] have carried out DFT calculations on PtAu clusters and their interaction with CO. They found that the strongest adsorption occurs at ~25% Pt composition. Wang and his collaborators studied CO adsorption on CoMn bimetallic clusters in different compositions [11]. They found large adsorption energies for Co₃Mn, Co₂Mn₄, and Co₃Mn₃ clusters associated with the relative stability as well as adsorption patterns.

In this work, we performed DFT calculations to investigate the ground-state structures of FePt alloy clusters consisting of $N = 2–6$ atoms at different compositions. In order to understand the initial steps of the ORR, the adsorption and dissociation of O₂ is investigated using adsorption energy and activation energy descriptors [12]. We located the optimal O₂ binding site on FePt bimetallic clusters, the energy barrier for O₂ dissociation and the Pt–O and Fe–O binding of the final product. This article is organized as follows. In Section 2 we briefly describe the details of the computational methodology. In Section 3 we present the main results of our calculations for FePt clusters which have $N = n + m \leq 6$ atoms. For comparison, O₂ adsorption on larger FePt nanoparticles in four different compositions were also included. First we focused our discussion on the ground state structures and magnetic configuration of FePt clusters. Second, we studied the O₂ adsorptions on FePt clusters for a given size and composition. Finally, in Section 4 the summary of our main findings and conclusions are given.

* Corresponding author.