

## **Universidad Tecnológica del Centro de Veracruz**

### **Programa Educativo de Nanotecnología**

Trabajo de Investigación

### **“PROPIEDADES CATALÍTICAS DE PARTÍCULAS SUBNANOMÉTRICAS DE Pt<sub>2</sub> DEPOSITADAS EN GRAFENO”**

Informe del trabajo de investigación realizado en el  
**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACION, CIENTIFICA Y TECNOLOGICA.  
(IPICyT)**

Por la estudiante

**ROMERO VAZQUEZ PRICILA BETBIRAI**

Nombre del Asesor Industrial: **DR. JOSE LUIS RICARDO CHAVEZ.**

Nombre del Asesor Académico: **DR. JUAN MANUEL PADILLA FLORES.**

Cuitláhuac, Ver., a 19 de Agosto de 2014

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco primero a Dios por siempre estar conmigo y permitirme llegar a este momento de mi vida, en el cual soy completamente feliz con lo que tengo, con lo que soy y con lo que hago.

Agradezco a mis padres: María Herlida Vázquez Michel y Juan Romero Hernández, por ser todo en mi vida, por hacerme una persona de bien con valores y principios, por enseñarme a luchar por lo que deseo y a defender mis ideales, porque sin ellos no hubiera logrado nada de lo que ahora tengo; y para ellos son todos mis logros y triunfos. También agradecer a mi hermano Obed por ser parte de mi vida y estar siempre conmigo apoyándome.

A los amores de mi vida mis abuelitos: la señora Petra Michel Pérez y al señor Felipe Vázquez Pérez. *"El amor es el regalo más grande que una generación le puede dejar a otra"* **Richard Garnett**.

Agradecer a todos mis amigos y personas que directa e indirectamente se unieron para la cristalización de este sueño.

También al doctor Juan Manuel Padilla Flores, mi asesor académico por su apoyo y paciencia, además por ser un gran amigo. Al doctor José Luis Ricardo Chávez por compartir su conocimiento, al Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica por brindarme la oportunidad de utilizar sus instalaciones y aprender en ellas.

*"El éxito no es ni mágico ni misterioso. El éxito es la consecuencia natural de aplicar con firmeza los principios básicos de la superación personal."*

## RESUMEN

El principal objetivo de este proyecto ha sido la caracterización computacional de partículas subnanométricas de Pt<sub>2</sub> depositadas en un sustrato de grafeno para analizar las propiedades catalíticas que este presenta en la reacción de reducción del oxígeno (ORR). Se utilizó un código llamado VASP (Vienna Ab-initio of Simulation Package) el cual se fundamenta en la Teoría del Funcional de la Densidad, método de ondas planas y pseudopotenciales. Para los cálculos se siguieron condiciones específicas (se consideró una celda periódica ortogonal con constantes de red  $a= 12.20$  angstroms,  $b= 12.78$  angstroms y  $c= 15$  angstroms, una energía de corte de 450 eV, para la integración de la primera zona de Brillouin se necesita un número finito de puntos K. en nuestro caso se utilizaron 3 puntos K Y utilizaron pseudopotenciales no conservativos). Se inició visualizando, construyendo y optimizando una lámina de grafeno encontrando la configuración más estable con un factor de escala de 1.01, se encontró el sitio de adsorción más estable (bridge) en donde se colocó el dímero de Pt así mismo como la posición (horizontal), se utilizaron parámetros para involucrar las fuerzas de Van der Waals (VdW). Se anclo una molécula de oxígeno a las configuraciones más estables (bridge-horizontal y top vertical), se realizaron cálculos en estado molecular y estado disociado para conocer la energía de los sistemas, se finalizó con el cálculo de estados de transición para O<sub>2</sub>-Pt<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>-Pt<sub>2</sub> / C<sub>60</sub> con dos métodos distintos, para el dímero no soportado se empleó el método del dímero mejorado y para el dímero soportado se usó el método de la banda elástica (Nudged Elastic Band) , se comparó la barrera de potencial O<sub>2</sub>-Pt<sub>2</sub> (0.28179215 eV), O<sub>2</sub>-Pt<sub>2</sub> / C<sub>60</sub> (0.4724625 eV) y como se observa aumento 0.19067035 eV.

## ABSTRACT

The main objective of this project has been the computational characterization of particles of Pt<sub>2</sub> sub-nanometre clusters deposited on a substrate of graphene to analyze the catalytic properties that this presents in the reduction reaction of oxygen (ORR). We used a code called VASP (Vienna Ab-initio calculations of Simulation package) which is based on density-functional theory, augmented plane wave method and pseudopotential. For the calculations are followed specific conditions (it was considered a periodic cell orthogonal with constant network to= 1220 angstroms, b= 12.78 angstrom and c= 15 angstroms, an energy of 450 eV court, for the integration of the first Brillouin zone there is a need for a finite number of points K. in our case was used 3 points K and pseudopotential used non-conservative). Started by viewing, constructing and optimizing a sheet of graphene finding the configuration more stable with a scale factor of 1.01, we found the site more stable adsorption (bridge) where it is placed in the dimer of Pt as well as the position (horizontal), parameters were used to engage the forces of Van der Waals (VDW). It anchored a molecule of oxygen to the more stable configurations (bridge-top vertical and horizontal), calculations were performed in state molecular decoupled and state to find the energy of the systems was completed with the calculation of transition states for O<sub>2</sub>-Pt<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>-Pt<sub>2</sub> / C<sub>60</sub> with two different methods, for the dimer not supported employment is the method of the dimer improved and supported for the dimer is used the method of elastic band (nudged and pushed each other elastic band) , we compared the potential barrier OR<sub>2</sub>-Pt<sub>2</sub> (0.28179215 eV), O<sub>2</sub>-Pt<sub>2</sub> / C<sub>60</sub> (0.4724625 eV) and as noted increased 0.19067035 ev.

---

## Contenido

AGRADECIMIENTOS .....	2
<b>RESUMEN</b> .....	4
<b>ABSTRACT</b> .....	5
<b>CAPÍTULO 1</b> .....	11
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	11
1.1 Planteamiento del Problema .....	11
1.2 Objetivos .....	12
1.3 Estrategias .....	13
1.4 Metas .....	14
1.5 Justificación del Trabajo .....	14
1.6 ¿Cómo y cuándo se realizó? .....	16
1.7 Limitaciones y Alcances .....	16
<b>CAPÍTULO 2</b> .....	17
<b>DATOS GENERALES DE LA EMPRESA</b> .....	17
2.1 Antecedentes de la empresa .....	18
<b>CAPÍTULO 3</b> .....	19
<b>MARCO TEÓRICO</b> .....	19
Mecánica cuántica computacional. ....	19
Resolución de ecuaciones. ....	21
Cálculos ab-initio. ....	22
Los electrones de core y los electrones de valencia. ....	24
Sistema electrónico. ....	25
Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) .....	27
Historia. ....	28
Teoremas de Hohenberg y Kohn. ....	29
Ecuaciones de Kohn- Sham. ....	30
Intercambio y correlación. ....	32
<b>CAPÍTULO 4</b> .....	33

<b>DESARROLLO DEL TRABAJO DE INVESTIGACIÓN</b> .....	33
<b>MARCO METODOLOGICO</b> .....	33
Tipo de investigación. ....	33
Vienna Ab-initio of Simulation Package. (VASP) .....	33
<b>FUNDAMENTOS TEORÍCOS DE VASP</b> .....	33
Método de ondas linealizadas aumentadas (LAPW).....	33
Método del pseudopotencial. ....	35
Construcción y optimización de lámina de grafeno.....	35
Construcción de vectores base.....	38
Optimización de lámina de grafeno para obtener el mínimo de energía. ....	40
Condiciones del cálculo. ....	42
Calculo de energía de un átomo de Pt.....	44
Cálculo de sitio de adsorción más estable para un monómero de Pt. ....	44
Calculo de lámina de grafeno con Van der Waals. ....	49
Cálculos de energía de configuraciones top y bridge con Van der Waals. ....	49
Cálculo de energía de dímero de Pt.....	51
Cálculo de sitio de adsorción más estable para un dímero de Pt. ....	51
Dímeros de Pt horizontales sobre una lámina de grafeno (60 átomos de carbono).52	
Dímeros de Pt verticales sobre una lámina de grafeno (60 átomos de carbono)...	54
Dímeros verticales de Pt/C60 con interacciones de Van der Waals. ....	57
Cálculo de energía de la molécula de Oxígeno.....	58
Cálculo de energía del sistema O <sub>2</sub> -Pt <sub>2</sub> /C <sub>60</sub> con Van der Waals. ....	58
Cálculos de estados de transición.....	60
Método del dímero. ....	61
Método de la banda elástica. ....	61
Estado de transición O <sub>2</sub> - Pt <sub>2</sub> .....	62
Estado de transición O <sub>2</sub> -Pt <sub>2</sub> /C <sub>60</sub> .....	64
<b>CAPÍTULO 5</b> .....	67

---

<b>CONCLUSIONES</b> .....	67
5.1 Resultados .....	67
5.2 Trabajos Futuros .....	68
5.3 Recomendaciones .....	68
<b>ANEXOS</b> .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
<b>Ingrese anexos de ser necesarios.</b> .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Bases de datos, normas, extractos de manuales de operación, gráficas y/o diagramas de referencia, etc. ....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	69
<b>ÍNDICE DE TABLAS.</b>	

Tabla 1. Factor de escala para optimización de lámina de grafeno. ....	41
Tabla 2. Factores de escala intermedios. ....	41
Tabla 3. Sitio de adsorción Top (monómero). ....	46
Tabla 4. Visualizaciones de configuración inicial y final del sitio Top. ....	46
Tabla 5. sitio de adsorción bridge (monómero) .....	47
Tabla 6. Visualización de configuraciones inicial y final de sitio bridge. ....	47
Tabla 7. Sitio de adsorción Hollow (monómero) .....	48
Tabla 8. visualización de configuraciones inicial y final de sitio de adsorción Hollow. ....	48
Tabla 9 energías de sitios de adsorción Top y Bridge con Van der Waals. ....	49
Tabla 10. sitios de adsorción de un monómero de Pt Top y Bridge configuraciones iniciales y finales. ....	50
Tabla 11. sitio de adsorción bridge posición horizontal (dímero) .....	52
Tabla 12. Visualización de un dímero en su configuración inicial y final de un sitio de adsorción bridge posición horizontal. ....	52
Tabla 13. Sitio de adsorción top posición horizontal (dímero). ....	53
Tabla 14. Visualización de un dímero en su configuración inicial y final de un sitio top posición horizontal. ....	53
Tabla 15. Sitio de adsorción Hollow posición horizontal (dímero). ....	53

---

Tabla 16. Visualización de la configuración inicial y final de un dímero de Pt en sitio de adsorción Hollow posición horizontal. ....	54
Tabla 17. Energía de adsorción de un dímero de Pt, en un sitio Top posición vertical. ....	54
Tabla 18. visualización de dímero configuración inicial y final en un sitio Top en posición vertical. ....	55
Tabla 19. Energía de adsorción de un dímero de Pt en un sitio top posición vertical. ....	55
Tabla 20. Visualización de dímero de Pt en un sitio top posición vertical. ....	56
Tabla 21. energía de adsorción de un dímero de Pt en un sitio Hollow posición vertical. ....	56
Tabla 22. visualización de dímero de Pt en un sitio Hollow en posición vertical. ....	57
Tabla 23. Energías de adsorción de dímeros de Pt en diferentes sitios (TOP, HOLLOW Y BRIDGE) con fuerzas de Van der Waals posición vertical. ....	57
Tabla 24. Cálculo de energía de sistemas O <sub>2</sub> -Pt <sub>2</sub> /C <sub>60</sub> en configuraciones mas estables bridge (horizontal) y top (vertical). ....	58
Tabla 25. visualizaciones de sistemas O <sub>2</sub> -Pt <sub>2</sub> /C <sub>60</sub> en configuraciones más estables bridge (horizontal) y top (vertical) ....	59
Tabla 26. Nueva configuración sitio Bridge-bridge sin molécula de oxígeno. ....	60
Tabla 27. Energías de estados: molecular, transición y disociado de O <sub>2</sub> -Pt <sub>2</sub> en fase gas. ....	63
Tabla 28. Calculo de estado de transición de O <sub>2</sub> -Pt <sub>2</sub> /C <sub>60</sub> utilizando el método de la banda elástica. ....	65

## **ÍNDICE DE FIGURAS.**

Ilustración 1. Organigrama de IPICyT. ....	18
Ilustración 2. ubicación de Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica. ....	19
Ilustración 3. Mecánica cuántica computacional ....	21
Ilustración 4. Sistema atómico. ....	22
Ilustración 5. trabajos realizados con DFT. ....	28

---

Ilustración 6. Aproximación pseudopotencial y pseudofunción de onda .....	35
Ilustración 7.lámina de grafeno. ....	36
Ilustración 8.celda ortogonal primitiva. ....	37
Ilustración 9.celda ortogonal periódica. ....	38
Ilustración 10.vectores base.....	38
Ilustración 11.proceso de construcción de lámina de grafeno.....	39
Ilustración 12. Periodicidad de grafeno. ....	40
Ilustración 13. Optimización de lámina de grafeno.....	42
Ilustración 14.condiciones de cálculo. ....	43
Ilustración 15.celda para realización de cálculo. ....	43
Ilustración 16. Átomo de Pt. ....	44
Ilustración 17.sitios de adsorción en lámina de grafeno.....	45
Ilustración 18. Lámina de grafeno optimizada con fuerzas de Van der Waals. ....	49
Ilustración 19. Energías de adsorción con VdW en sitios Top y Bridge (monómero). .....	51
Ilustración 20. Dímero de Pt.....	51
Ilustración 21. Molécula de O.....	58
Ilustración 22. estado de transición y energía de activación. ....	61
Ilustración 23. Estado de transición O <sub>2</sub> -Pt <sub>2</sub> . ....	64
Ilustración 24. Estado de transición de O <sub>2</sub> -Pt <sub>2</sub> -C <sub>60</sub> .....	67

---

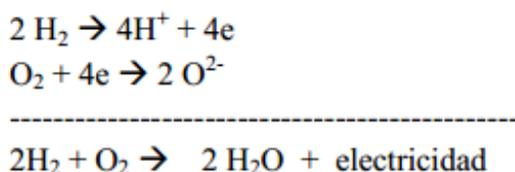
## CAPÍTULO 1

### INTRODUCCIÓN

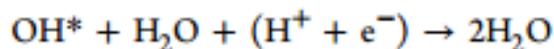
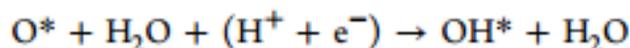
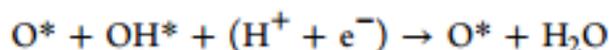
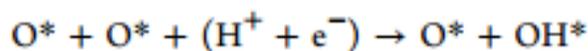
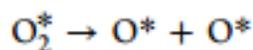
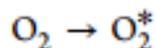
#### 1.1 Planteamiento del Problema

La electrocatálisis se define como la aceleración de una reacción en el electrodo por una sustancia que no se consume en la reacción global. La sustancia está generalmente en la superficie del electrodo haciéndolo catalíticamente activo. La electrocatálisis puede clasificarse como catálisis heterogénea debido a que por lo menos una etapa de la reacción electroquímica ocurre en la interface electrolito-electrodo.[1]

Los electro-catalizadores para las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEM) deben cumplir una serie de requerimientos. En primer lugar, deben poseer una elevada actividad específica necesaria tanto para la oxidación electroquímica del hidrogeno en el ánodo como para la reducción del oxígeno en el cátodo. La elevada actividad del material catódico debe favorecer y mejorar la cinética de reducción del oxígeno rebajando la barrera de potencial del paso lento de cuatro electrones [2]:



La reacción detallada se describe de la siguiente manera:



Las celdas de combustible de intercambio protónico (Fuel Cell PEM) son dispositivos electroquímicos donde se lleva a cabo la reacción de oxidación del hidrogeno en el ánodo y la reacción de reducción del oxígeno en el cátodo, el producto de esta reacción REDOX es electricidad, agua y calor. Por este motivo se piensa que son una alternativa a las energías limpias cuando la era del hidrocarburos llegue a su fin, aunque presentan un inconveniente al llevar a cabo la reacción de disociación del hidrogeno ( $\text{H}_2$ ) y oxígeno ( $\text{O}_2$ ) no es 1:1, es de 1:10 siendo la molécula de oxígeno más difícil de disociar, por este motivo la implementación de catalizadores de Pt para la aceleración de la reacción de disociación del oxígeno se postulan como fuertes agentes catalíticos.

## 1.2 Objetivos

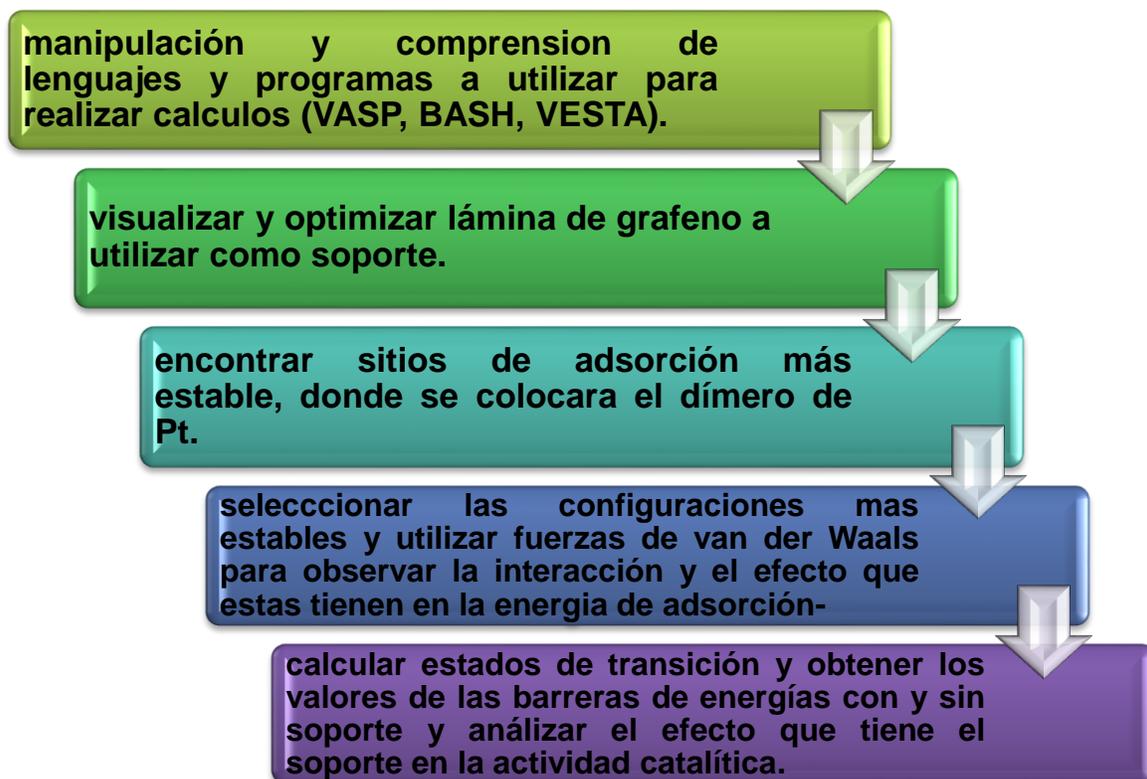
### Objetivo General

Caracterizar computacionalmente mediante la teoría de primeros principios de funcionales de la densidad electrónica (DFT) las propiedades catalíticas de partículas metálicas subnanométricas de platino (Pt) depositadas en un sustrato de grafeno determinando su potencial para catalizar la reacción química de reducción del oxígeno en celdas de combustible a base de membranas de protones.

### Objetivos Específicos

- Realizar estudios de primeros principios (ab-initio) basado en la teoría funcional de la densidad (DFT) para comprender las interacciones de sistemas subnanométricos basados en platino con un soporte constituido por grafeno.
- Comprender las energías de interacción de estos sistemas subnanométricos de platino soportados en grafeno así mismo los sitios de adsorción preferenciales.
- Estudiar la actividad catalítica de los sistemas subnanométricos para la reacción de reducción de oxígeno.
- Emplear diferentes metodologías para calcular las energías de adsorción del oxígeno, así como las barreras de activación para su disociación.

### 1.3 Estrategias



### 1.4 Metas

Analizar la actividad catalítica de un cluster de Pt<sub>2</sub> adicionando un soporte de grafeno, el cual debido a sus propiedades químicas y físicas podría ayudar a que la velocidad de reacción de reducción del oxígeno (ORR) varié.

Este resultado se obtendrá llevando a cabo las siguientes actividades.

- Construir en un visualizador 3D y optimizar una lámina de grafeno, es decir encontrando la configuración más estable con un mínimo de energía potencial.
- Encontrar el sitio de adsorción más estable, donde colocar el dímero de Pt y así generar un mínimo de energía.
- Utilizar fuerzas de van der Waals que existen en las interacciones que hay entre el soporte (grafeno) y el catalizador (Pt<sub>2</sub>).
- Obtener las energías de adsorción del dímero en el grafeno y las del soporte (grafeno), catalizador (Pt<sub>2</sub>) y la especie a disociar (O<sub>2</sub>)
- Considerar la configuración más estable y encontrar el estado de transición mediante el método del dímero mejorado (para O<sub>2</sub>-Pt<sub>2</sub> en fase gas) y de la banda elástica (para O<sub>2</sub>-Pt<sub>2</sub>/C<sub>60</sub>)
- Comparar las barreras de potencial con y sin soporte y determinar el efecto que este tiene en la actividad catalítica.

### 1.5 Justificación del Trabajo

El diseño y generación de nanoestructuras catalíticas que posean características físicas y químicas adecuadas tales como la distribución de sitios activos, actividad catalítica entre otras, han incitado a la investigación tanto de los modelos teóricos de nucleación como de las técnicas para la generación de dichas nanoestructuras. Por tal motivo las energías limpias se preocupan por sustituir a los hidrocarburos y sus derivados, preservando el medio ambiente de sus residuos, el propósito de este estudio está dirigido a la mejora de las celdas de combustible basadas en una

membrana polimérica electrolítica (fuel cell PEM) ya que son dispositivos muy atractivos por su alta eficiencia para generar energías a partir del hidrógeno. Sin embargo, para su buen funcionamiento se requieren catalizadores con importantes cantidades de platino y metales preciosos, lo que limita fuertemente su producción a nivel comercial. Una estrategia para mejorar las celdas de combustible es el empleo de sistemas subnanométricos de platino soportados en grafeno que reducen fuertemente la cantidad de material requerido, aumentando el área superficial del catalizador.

Recientes investigaciones han demostrado que el tamaño de las partículas de platino estaba fuertemente limitado por las técnicas de síntesis, alcanzando un tamaño de hasta 2 nanómetros de diámetro. Las recientes técnicas de síntesis han logrado llegar a tamaños aún más pequeños hasta obtener agregados (clusters) de hasta 12 y 13 átomos de tamaño (magic number Pt13 and misshapen Pt 12 clusters: which one ins the better catalyst? [Yamamoto]). Estas nanopartículas de platino son extremadamente activas para la reacción de reducción del oxígeno (ORR), pero los mecanismos por los cuales aumenta la actividad catalítica son desconocidos hasta el momento. Por lo tanto el estudio de sistemas nanométricos de platino es un relevante problema a resolver, en el sentido de comprender los mecanismos básicos por los cuales se llevan a cabo estas reacciones.

Por otra parte, un factor importante en catálisis es el soporte del catalizador ya que en ciertos casos es el principal responsable de la actividad catalítica. Los compuestos carbonosos se presentan como buenos candidatos, ya que presentan gran área superficial. Tal es el caso del grafeno un alótropo del carbono. El grafeno fue descubierto en el 2004, el cual consiste en aislar 1 o más capas de grafito, mediante técnicas de exfoliación. Se ha argumentado que el grafeno a pesar de contar con excelentes propiedades electrónicas, puede funcionar como un buen soporte con aplicaciones catalíticas.

## 1.6 ¿Cómo y cuándo se realizó?

Con la ayuda de los doctores José Luis Ricardo Chávez y Juan Manuel Padilla Flores se llevó a cabo el proyecto de investigación con el título: “caracterizar las propiedades catalíticas de partículas subnanométricas de Pt<sub>2</sub> depositadas en un sustrato de grafeno” en el Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica. Este centro de investigación fue creado el 24 de noviembre del año 2000 en el marco de la ley para el fomento de la ciencia y tecnología. El Centro Nacional de Supercómputo (CNS) es un proyecto que se inició en el 2003 con la firma de un convenio de colaboración con el Texas Advanced Computing Center de la Universidad de Texas en Austin que permite la adquisición de una supercomputadora cray T3E. En 2006 se inauguran las instalaciones del actual CNS dentro del campus del IPICYT y se logró la adquisición de un equipo cray XD1 y posteriormente un cluster IBM E1350. Los cálculos teóricos fueron realizados en un supercomputadora llamada: “thubat-kaal” a lo largo de la estancia en el IPICYT se cambió de cluster y se calcula de igual manera en una supercomputadora de Guadalajara llamada: “gdc”. El 27 de marzo del 2014 se inauguró el centro de diseño de Guadalajara (Guadalajara Design Center o GDC) las plataformas de computo son diseñadas, probadas y validadas por Intel y se realizan investigaciones en diversos campos. La estancia tuvo una duración de 3 meses comenzando el día 5 de mayo del 2014 y concluyendo el día 25 de julio del 2014.

## 1.7 Limitaciones y Alcances

Los estudios de primeros principios (ab-initio) basados en la teoría funcional de la densidad (DFT) se utilizan para comprender las interacciones de sistemas con unos cuantos átomos; en este caso se estudiaron las propiedades catalíticas de un dímero de platino no soportado y soportado en una lámina de grafeno y como este influye en la reacción de reducción del oxígeno. Observando el impacto que presenta el soporte en el catalizador lo ideal es que disminuya la barrera de energía en la reacción de reducción del oxígeno (ORR) comparando así con el catalizador

no soportado y analizando las diferencias entre las barreras de energía. El código VASP se basa en la Teoría del Funcional de la Densidad, los pseudopotenciales y el método de ondas planas aumentadas y este software no es apto para calcular más de 200 átomos, en nuestro caso solo llegaron a calcular hasta 64 átomos así que no hubo ningún inconveniente.

## **CAPÍTULO 2**

### **DATOS GENERALES DE LA EMPRESA**

Nombre de la Empresa: Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica.

Ubicación: camino a la presa san José número 2055 colonia lomas 4 sección cp.:  
78216, San Luis Potosí

Giro: centro de investigación.

Organigrama:

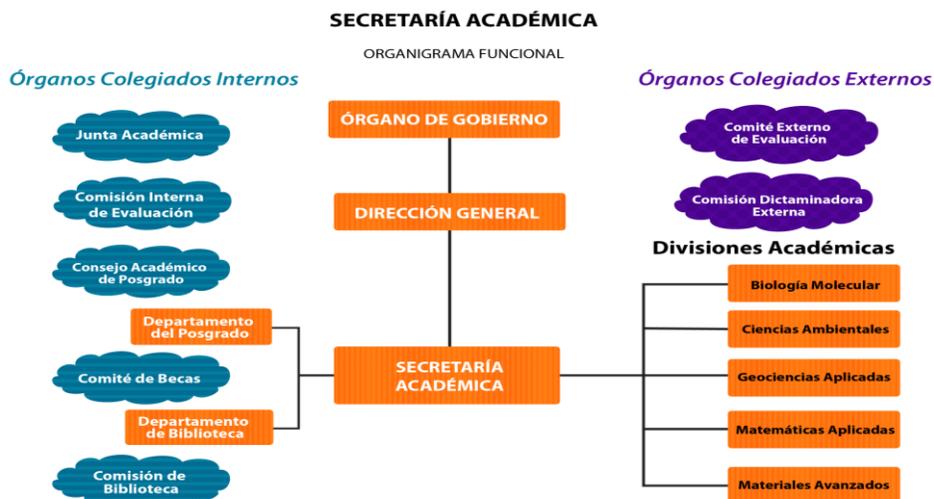


Ilustración 1. Organigrama de IPICyT.

## 2.1 Antecedentes de la empresa

Camino a la presa san José número 2055 colonia lomas 4<sup>ta</sup> sección cp.: 78216, San Luis Potosí

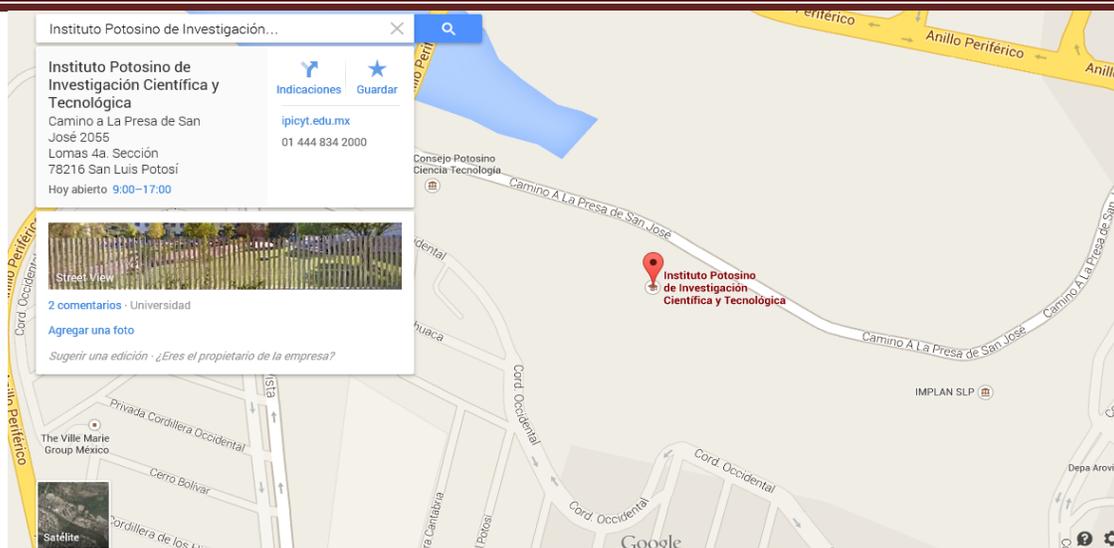


Ilustración 2.ubicación de Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica.

## CAPÍTULO 3

### MARCO TEÓRICO

Con el surgimiento de las supercomputadoras, la posibilidad de obtener funciones de onda precisas, para describir la estructura electrónica de sistemas que constan de unos cuantos átomos, es cada día mayor.[4] Para poder conocer las propiedades físicas y químicas de la materia se utilizan software que emplean códigos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad Electrónica (DFT), desde su aparición la DFT ha logrado grandes resultados a los teóricos que se dedican a visualizar y a entender sistemas que en el aspecto experimental no se pueden reproducir por su complejidad.

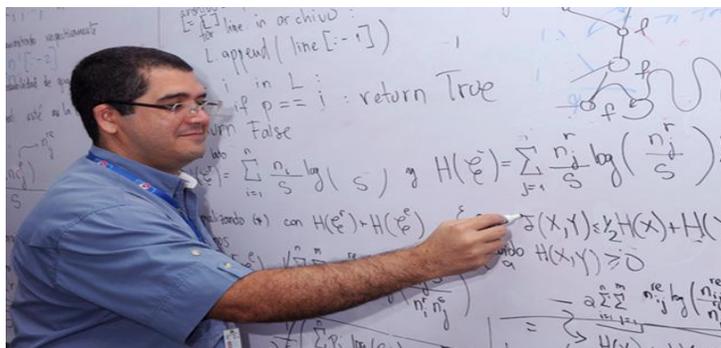
#### **Mecánica cuántica computacional.**

El campo de la mecánica cuántica computacional ocupa en la actualidad un lugar importante en la investigación experimental y teórica y en el desarrollo de nuevos materiales. Los cálculos de muchas propiedades de materiales muestran una concordancia notables con las mediciones experimentales. El disponer de resultados

teóricos de una determinada propiedad investigada añade un elemento adicional en las consideraciones que se realizan en muchas investigaciones. La importancia de la mecánica cuántica computacional es tal, que muchos investigadores experimentales están acompañados por cálculos teóricos correspondientes. Esta capacidad que actualmente tiene este campo de estudio se debe fundamentalmente a dos razones. Primero, se dispone en muchos casos, de algoritmos de resolución numérica notablemente eficientes de las complejas ecuaciones que realizan el modelado molecular y, segundo, las computadoras, aparte de su amplia disponibilidad actual, cuentan con capacidades de cómputo y de almacenamiento de información que no se consideraban posibles hace pocas décadas.[4]

La mecánica cuántica nos permite construir el modelo matemático apropiado que toma en consideración todas las fuerzas que operan entre los constituyentes de cualquier molécula sin importar el número de átomos de que conste. Sin embargo se observa inmediatamente que solamente es posible resolver este modelo matemático en forma analítica cerrada para el caso del átomo de hidrógeno o para átomos hidrogenoides. Para el resto de las sustancias, se requiere la aplicación de métodos numéricos para resolver la ecuación diferencial correspondiente y así aproximar la solución lo eficientemente posible al sistema real. Este enfoque de solución numérico, aunque en principio nos ofrece la factibilidad de obtener la solución requerida, tiene siempre la desventaja de que nos obliga a realizar un enorme número de operaciones de cálculo aritmético. Es por esto que debe realizarse una cuidadosa evaluación de la disyuntiva entre precisión y costo computacional. La precisión puede casi siempre ser mejorada incrementando el costo computacional. Cada avance computacional que se alcanza y las mejoras en los métodos de resolución de los modelos matemáticos acrecientan el tamaño y la complejidad de las moléculas y sistemas que pueden modelarse con éxito. El avance vertiginoso en las capacidades de las computadoras que tenemos en la actualidad propicia que sea cada vez más probable realizar el modelado y resolución de sistemas que antes parecían imposibles de estudiar en forma teórica. Con la participación de

especialistas de las áreas de la química, física, matemática y computación es cada vez más una realidad que podemos desarrollar algoritmos y software para predecir exitosamente propiedades atómicas y moleculares de compuestos más y más complejos.[4]



**Ilustración 3. Mecánica cuántica computacional**

### Resolución de ecuaciones.

La determinación de la estructura de las bandas de energía de los sólidos es un problema de muchos cuerpos de resolución muy complicada ya que se requiere resolver la ecuación de Schrödinger para un número enorme de núcleos y electrones. Aun cuando esto fuera posible resolverlo y determina la función de onda completa correspondiente, todavía se tendría que resolver el complicado problema de cómo podría ser aplicada esta función para calcular los valores de los observables físicos del sistema. Tenemos entonces que obtener una solución exacta es prácticamente imposible.[5]

Dado lo anterior, deben buscarse soluciones aproximadas mediante alguna técnica numérica. Sin embargo, un método numérico casi siempre obliga a realizar una gran cantidad de cálculos aritméticos por lo que aun con las capacidades de las computadoras actuales puede esto representar un verdadero obstáculo. Deben tenerse entonces gran cuidado en elegir algoritmos eficientes que permitan obtener tiempo de procesos aceptables. De cualquier forma, las velocidades y capacidades de almacenamiento de las computadoras, siempre incrementándose a

un ritmo impresionante, permiten ampliar continuamente el rango de aplicación de los métodos numéricos de solución.[5]

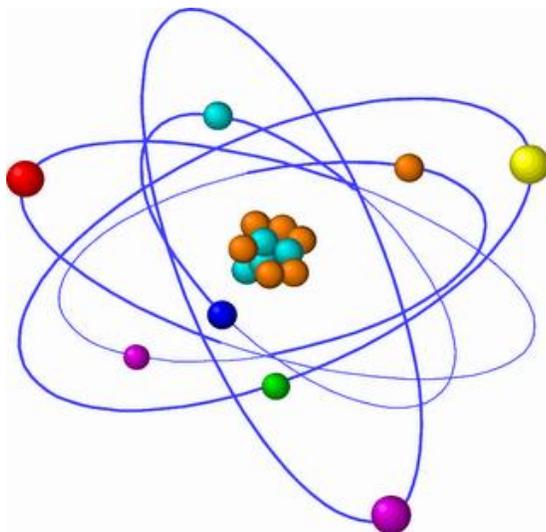


Ilustración 4. Sistema atómico

### **Cálculos ab-initio.**

El termino ab-initio proviene del latín y significa “desde el principio”. Se da este nombre a las computaciones derivadas directamente de principios teóricos (como la ecuación de Schrödinger), sin incluir información experimental. Las aproximaciones utilizadas con usualmente matemáticas, tales como usar una forma funcional más simple de una función  $\psi$  u obtener una solución aproximada a una ecuación diferencial [6].

El tipo más común de cálculo ab initio es llamado cálculo de Hartree Fock (HF), en el cual la aproximación principal es llamada aproximación de campo central. Este método no incluye las repulsiones coulombicas electrón-electrón en el cálculo. Sin embargo, su efecto neto está incluido en el cálculo. Este es un cálculo variacional, lo cual significa que las energías aproximadas de campo central, las energías de los

cálculos HF son siempre más grandes que la energía exacta y tienden a un valor límite llamado, límite de Hartree-Fock.[6]

La segunda aproximación en los cálculos HF es que la función de onda debe ser descrita por una forma funcional, la cual solo es conocida exactamente para unos cuantos sistemas electrónicos. La función de onda está constituida de combinaciones lineales de orbitales atómicos, o más a menudo de combinaciones lineales de funciones base. Debido a esta aproximación, la mayoría de los cálculos HF producen una energía mayor al límite Hartree Fock. [6]

La mayoría de los cálculos ab-initio comienzan con un cálculo HF, seguido por correcciones posteriores para la repulsión electrón - electrón explícita, denominadas correlaciones, es decir, la interacción entre electrones en un sistema cuántico. Algunos métodos son la teoría perturbacional Möller-Plesset (MPn donde n es el orden de la corrección), el método generalizado enlace valencia (GVB), Multiconfiguration self consistent field (MCSCF), interacción configuracional (CI) y Coupled Cluster Theory (CC). Como un conjunto, estos métodos se denominan cálculos correlacionados.[6]

Un método que evita los errores del HF es llamado Quantum Monte Carlo (QMC). Existen diferentes tipos de QMC, variacional, difusión y funciones de Green. Estos métodos trabajan con una función de onda explícitamente correlacionada y evalúan integrales numéricamente usando una integración de Monte Carlo. Estos cálculos pueden consumir mucho tiempo pero son probablemente los métodos más certeros conocidos. [6]

Un método ab-initio alternativo es la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT), en el cual la energía total se expresa en términos de la densidad electrónica total, en vez de usar la función de onda. En este tipo de cálculos, hay un hamiltoniano aproximado y una expresión aproximada de la densidad electrónica total.

El aspecto favorable de los métodos ab-initio es que eventualmente convergen en la solución exacta, una vez que todas las aproximaciones se han hecho suficientemente pequeñas en magnitud. [6]

### **Los electrones de core y los electrones de valencia.**

Los sistemas en cuyo estudio nos vamos a centrar son sólidos cristalinos. Estos están formados por multitud de átomos. Desde hace muchos años, los químicos y físicos se han dado cuenta de que muchas de las propiedades químicas y física de los átomos están determinadas solamente por unos pocos electrones, los más externos. De hecho, el concepto de tabla periódica deriva de esta idea. Así, al considerar la naturaleza de los enlaces químicos dentro del sólido, uno solo necesita enfocar su atención en unos pocos electrones de cada átomo. Desafortunadamente, en consideraciones mecano-cuánticas, los electrones son indistinguibles y por lo tanto, todos tienen que ser tenidos en cuenta [7].

Este potencial efectivo no puede ser simplemente el potencial electrostático debido a los electrones internos y al núcleo atómico, si no que tendrá que incorporar también los efectos del principio de exclusión de Pauli para los electrones, conduciendo a términos repulsivos adicionales. [7]

En consecuencia, en los átomos de un sólido distinguiremos dos partes:

- a) Los electrones correspondientes a las capas externas semillenas de los átomos a los que llamaremos electrones de valencia, y que son los responsables de casi todas las propiedades del material, entre ellas las propiedades químicas, ópticas y estructurales características de los sólidos.
- b) El core, formado por el núcleo y los electrones internos correspondientes a las primeras capas completamente llenas, es decir, los orbitales más profundos y cercanos al núcleo. Estos electrones están fuertemente ligados a los núcleos,

y se distribuyen en torno a ellos de forma similar a como lo hacen los átomos aislados.

El core se puede considerar insensible al entorno del átomo al que pertenece, en el sentido en que su densidad electrónica radial prácticamente no varía, independientemente de que se encuentre en el estado fundamental del átomo neutro o en cualquier estado excitado del átomo, incluso el correspondiente al que tendría dentro de la estructura del sólido. Por el contrario, los electrones de valencia son muy sensibles al entorno del átomo, y su densidad de carga varía considerablemente según éste esté aislado en su estado fundamental, pase a formar parte del sólido, o cuando varíe la configuración de átomos del sólido. [7]

### Sistema electrónico.

Los átomos que constituyen la materia se pueden entender como un sistema compuesto de núcleos y electrones interactuando, de tal manera que para ser descritos teóricamente se requiere aplicar los principios de la mecánica cuántica. En el caso de sistemas moleculares, esto resulta complicado ya que es un problema de muchas partículas interactuantes, cuyo hamiltoniano es:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{I=1}^M \frac{1}{m_I} \nabla_I^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_i^N \sum_I^M \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_I^M \sum_{J \neq I}^M \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}$$

Para este sistema con M núcleos y N electrones, los índices i; j representan los electrones en las posiciones  $\vec{r}_i$  y  $\vec{r}_j$ , mientras los núcleos con cargas  $Z_I, Z_J$  en las posiciones  $\vec{R}_I, \vec{R}_J$  se representan con los índices I, J.

El primer y segundo términos del hamiltoniano son las energías cinéticas de los núcleos y de los electrones; los siguientes términos se deben a la interacción de

coulomb entre partículas, así: el tercero es la interacción entre los electrones, el cuarto la interacción electrón núcleo y el último la interacción núcleo- núcleo.

Para encontrar el estado estacionario del sistema se necesita resolver la ecuación de Schrödinger no relativista independiente del tiempo.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Donde la función de onda depende de las coordenadas electrónicas y nucleares y representa el estado del sistema. Debido a la imposibilidad de resolver analíticamente la ecuación, se necesita recurrir a algunas aproximaciones.

Primero se emplea la aproximación de Born-Oppenheimer para separa la parte electrónica de la parte nuclear, que asume que los electrones al ser menos pasivos que los núcleos se van a mover mucho más rápido, de tal manera que se pueden considerar independientes los sistemas electrónico y nuclear permitiendo que las posiciones nucleares puedan tomarse como estáticas. Por ello también se denomina la aproximación adiabática. Las ecuaciones a resolver, para los electrones:

$$\hat{H}_e\Psi_e = E_e\Psi_e$$

Donde el hamiltoniano electrónico incluye la energía cinética de los electrones, las interacciones electrón-electrón y electrón-núcleo.

$$\hat{H}_e = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext}$$

Esto reduce la complejidad del problema, pero el inconveniente es que la función de onda que describe el estado de los electrones depende de las coordenadas de cada

uno de los electrones y del espín, además de las diferentes interacciones que existen entre los electrones.

### **Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)**

La teoría del funcional de la densidad (DFT), aplicada a sistemas electrónicos, es un procedimiento alternativo a la solución de la ecuación de Schrödinger, donde el funcional de la energía electrónica es minimizado con respecto a la densidad electrónica. Es uno de los métodos más utilizados en los cálculos cuánticos de la estructura electrónica de la materia, tanto en física de la materia condensada como en la química cuántica.

Los métodos tradicionales dentro de las teorías de la estructura electrónica de la materia, en partículas la teoría de Hartree-Fock y los derivados de este formalismo, se basa en una función de onda multielectrónica. Si bien esta resolución de la ecuación de Schrödinger permite describir de forma exacta el comportamiento de los sistemas muy pequeños, su capacidad de predicción de ve limitada por el hecho de que sus ecuaciones son demasiado complejas de resolver numéricamente o menos aun analíticamente. La teoría del funcional de la densidad (DFT) reformula el problema para ser capaz de obtener, por ejemplo, la energía y la distribución del estado fundamental, trabajando con el funcional de la densidad electrónica en vez de la función de ondas. Una ventaja es que la densidad es una magnitud mucho más simple que la función de onda y por lo tanto más fácil de calcular y en la práctica son accesibles sistemas mucho más complejos: la función de ondas de un sistema de  $N$  electrones depende de  $N$  variables, mientras que la densidad electrónica solo depende de 3 variables. Una desventaja es que salvo los casos más simples, no se conoce de manera exacta el funcional que relaciona esta densidad con la energía del sistema.

Originalmente, la DFT se desarrolló en el marco de la teoría cuántica no relativista (ecuación de Schrödinger independiente del tiempo) y la aproximación de Born

Oppenheimer. La teoría fue extendida posteriormente al dominio de la mecánica cuántica dependiente del tiempo, y se habla de la TD-DFT o Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del tiempo y del dominio relativista. Entre otras cosas, esto permite calcular estados excitados.

La importancia de esta teoría ha ido en incremento, ya que cada día se observa más su uso y es evidente en el número de publicaciones que se han generado año con año utilizando esta teoría, debido a las facilidades que brinda.

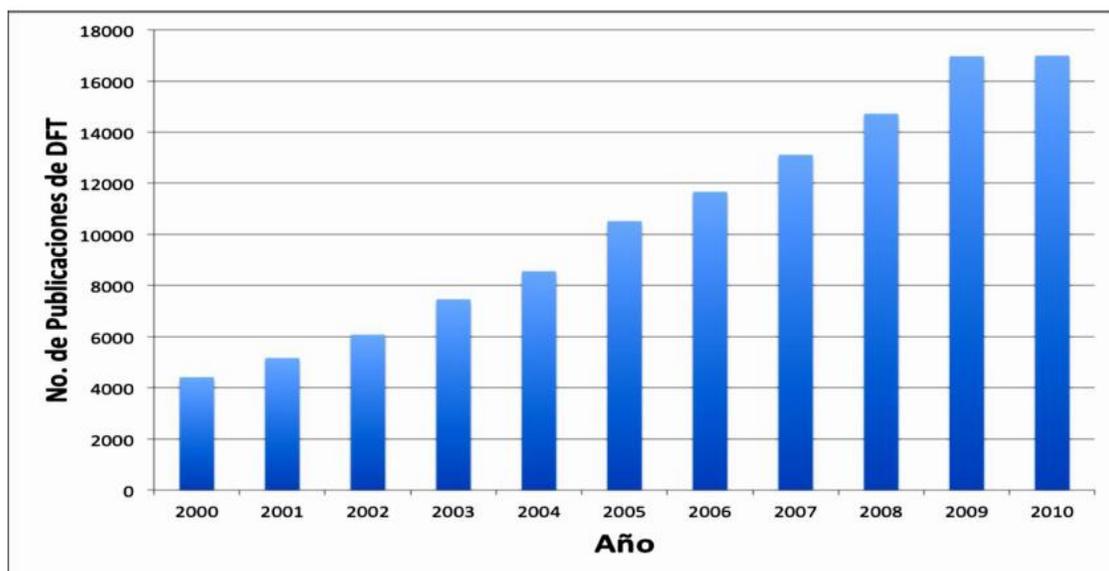


Ilustración 5. trabajos realizados con DFT.

### Historia.

Las primeras nociones de una teoría del funcional de la densidad fueron desarrolladas por Thomas y Fermi en los años de 1920. Calcularon la energía de un átomo, representando su energía cinética como función de su densidad electrónica y combinando esto con las expresiones clásicas de las interacciones núcleo-electrón y electrón-electrón. El modelo fue mejorado por Dirac, que añadió un funcional de

energía de intercambio en 1928. Sin embargo, la teoría de Thomas-Fermi-Dirac era imprecisa para la mayoría de las aplicaciones, por la mala representación de la energía cinética como función de la densidad.

La base teórica para la DFT fue dada en 1964 por Hohenberg y Kohn, quienes demostraron que la energía es un funcional de la densidad y que además la densidad del sistema minimiza este funcional. Sin embargo, el desarrollo más importante fue dado el año siguiente, cuando Kohn y Sham demostraron que a partir de la teoría del funcional de la densidad es posible escribir una ecuación para orbitales de una partícula, de los cuales se obtiene densidad.

La DFT era muy popular para cálculos de física del estado sólido desde los años 1970. Sin embargo, se consideraba que no era lo bastante precisa para la química cuántica hasta los años de 1990, cuando se refinaron en gran medida las aproximaciones usadas en la teoría. Ahora la DFT es un método fundamental para los cálculos de estructura electrónica en ambos campos.

Una de las soluciones frente a la complejidad de la función de onda multielectrónica es usar otra cantidad que tenga la misma información pero que sea más fácil de manejar. La Teoría del Funcional de la Densidad propone usar la densidad electrónica, que depende únicamente de 3 variables ( $x; y; z$ ), en vez de la función de onda para encontrar la energía del sistema. Esta teoría fue desarrollada en 1964 por Hohenberg- Kohn y en 1965 por Kohn-Sham. [9]

### **Teoremas de Hohenberg y Kohn.**

Los dos teoremas fundamentales de la DFT se enuncian a continuación.

#### **Teorema 1**

El potencial externo de un sistema multielectrónico está determinado unívocamente por la densidad electrónica del estado base.

Si  $\rho(\mathbf{r})$  determina unívocamente el  $V_{ext}(\mathbf{r})$ , entonces también determina la función de onda del estado base del sistema, que se obtiene resolviendo la ecuación de Schrödinger, y por consiguiente lo demás observables del estado fundamental.[10]

### Teorema 2.

Dada una densidad de prueba,  $\rho'(\mathbf{r})$  tal que representa el número correcto de electrones  $\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N$  entonces:

$$E[\rho'(\mathbf{r})] \geq E_0$$

De aquí se puede decir que cada observable para el estado base del sistema electrónico en estado estacionario se puede calcular de forma exacta a partir de la densidad electrónica, es decir que cada observable se puede describir como funcional de la densidad y la densidad del estado base puede ser calculada, usando argumentos variacionales. La energía entonces, se puede describir como la suma de la energía cinética, el potencial de la interacción electrón- electrón y el potencial externo. [10]

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + V_{ext}[\rho(\mathbf{r})]$$

Donde  $F[\rho(\mathbf{r})]$  es el funcional de energía para las contribuciones cinética y de interacción electrón – electrón. Para solucionar el sistema entonces solo faltaría conocer en términos de la densidad la forma explícita de  $T[\rho(\mathbf{r})]$  y  $V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$ .

### Ecuaciones de Kohn- Sham.

La idea principal desarrollada por Kohn –Sham en 1965 consiste en aproximar el sistema de electrones interactuantes a un sistema artificial de partículas no

interactuantes, cuyas densidades del estado base coinciden. En este nuevo sistema, cada partícula se encuentra bajo la acción de un potencial efectivo generado por las demás. El funcional de energía se puede escribir de la siguiente manera:

$$E_{KS}[\rho(\mathbf{r})] = T_0[\rho(\mathbf{r})] + E_H[\rho(\mathbf{r})] + E_{ext}[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$$

Donde el primer término es la energía cinética del sistema no interactuante, el segundo término es la repulsión coulombiana entre los electrones, el tercer término es la energía debida a la interacción electrón- ión y el último término, la energía de intercambio y correlación que incluye los efectos no clásicos de la interacción coulombiana y la diferencia de energías entre el sistema real interactuante y del sistema que se considera. Los efectos no clásicos que se consideran son debidos al intercambio electrónico que surge de la separación espacial entre dos electrones del mismo espín (principio de exclusión de Pauli) y a la correlación, asociada a la dependencia espacial del movimiento de los electrones que interactúan coulombianamente.[10] Los estados electrónicos se conocen como los orbitales de Kohn- Sham  $\psi_i(\mathbf{r})$  con energía  $E_i$  y se pueden encontrar con la solución del siguiente conjunto:

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) + v_{ext}(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E_i \psi_i(\mathbf{r})$$

Conocidas como ecuaciones de Kohn- Sham, que describen a un electrón moviéndose bajo el potencial generado por los iones y los demás electrones, y con la función de onda se puede obtener la densidad electrónica del estado base:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_i$$

En la ecuación de los orbitales de Kohn-Sham, los potenciales

$v_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}$  y  $v_H[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_H[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}$ , dependen de la densidad electrónica y por

lo tanto de las funciones de onda  $\psi_i(\mathbf{r})$  que se quieren encontrar, por eso se tiene un problema de autoconsistencia que se pueda resolver de la siguiente manera:

- Utilizar una densidad inicial para encontrar  $v_H$  y  $v_{xc}$
- Resolver la ecuación del orbital Kohn-Sham.
- Calcular la nueva densidad electrónica con los valores de las  $\psi_i(\mathbf{r})$  halladas anteriormente.

Obteniéndose una densidad  $\rho(\mathbf{r})$  que está de acuerdo con la densidad inicial y que minimiza el funcional de energía  $E_s = \sum_i E_i$  [10].

### Intercambio y correlación.

Hasta el momento el funcional de intercambio y correlación, es desconocido y por lo tanto son necesarias aproximaciones a este funcional.

La primera aproximación para este funcional se conoce como Aproximación de Densidad Local y consiste en suponer que en cada punto, la energía de intercambio y correlación depende sólo de la densidad en ese punto. Este calor se considera como el que tendría un gas de electrones libres de esa densidad. Si bien es una aproximación bastante fuerte, se obtiene resultados sorprendentemente precisos para algunas propiedades, y es en parte a eso que se debe éxito de esta teoría.

Existen aproximaciones más sofisticadas para el funcional de intercambio y correlación, estas se conocen como Aproximaciones de Gradiente Generalizado, estas son semilocales, ya que se consideran en cada punto el valor de la densidad y sus gradientes.

## **CAPÍTULO 4**

### **DESARROLLO DEL TRABAJO DE INVESTIGACIÓN**

#### **MARCO METODOLOGICO.**

##### **Tipo de investigación.**

Existen diferentes vertientes para realizar proyectos de investigación, últimamente una rama es la computacional; que se basa en la manipulación y comprensión de las propiedades físicas y químicas de la materia que en la investigación experimental no se pueden llevar a cabo. Esta nueva área de trabajo opta por el manejo de lenguajes de programación basados en teorías que son capaces de reproducir resultados experimentales.

##### **Vienna Ab-initio of Simulation Package. (VASP)**

Es un código que permite realizar cálculos macanocuánticos ab-initio (energía total, dinámica molecular) a través del método de ondas planas y pseudopotenciales.

En VASP las funciones de onda, la densidad de carga electrónica y el potencial local, se expresan en los conjuntos de ondas planas y las interacciones entre los iones y los electrones se describen utilizando PAW. Las estructuras atómicas estudiadas en VASP se especifican mediante una celda unidad, sujeta a condiciones de contorno periódicas [11].

#### **FUNDAMENTOS TEORÍCOS DE VASP.**

##### **Método de ondas linealizadas aumentadas (LAPW).**

En el método de ondas linealizadas aumentadas (LAPW), la celda unitaria del cristal se divide en dos tipos diferentes de regiones. La primera de ellas, llamada la región “miffin-tin” consiste de esferas centradas alrededor de los átomos. La segunda región llamadas: la región intersticial, (I) consiste de la parte remanente de la celda unitaria. En las esferas “miffin-tin” las bases que se utilizan son funciones de tipo atómicas para dar cuanta de los rápidos cambios que afectan a la función de onda en esta región, mientras que en la región intersticial las funciones base son ondas planas, ya que la función de onda cambia lentamente a partir de cierta distancia sobre los sitios atómicos.

El conjunto básico de ondas tipo utilizadas en LAPW está especialmente diseñado para describir a función de onda de todos los electrones en el potencial completo de un sólido periódico, por lo que este es un método altamente preciso y además permite realizar investigación en la región del central (electrones de core).

El número de ondas planas que se usan se puede escoger variando un parámetro conocido como la energía de corte, que indica la máxima energía que pueden tener estas ondas planas. Sin embargo, cuando se quieren representar las funciones de onda cercanas al núcleo, el número de ondas planas que se necesitan es mucho mayor ya que la función de onda electrónica varía rápidamente en esta región. Para solucionar esto, se puede modificar el potencial de tal manera que varíe suavemente en las vecindades del núcleo. Los electrones que están más fuertemente ligados están fijos respecto al núcleo (y por lo tanto contribuyen a las propiedades químicas) se agrupan con las contribuciones nucleares en un solo término iónico conocido como core.

La aproximación del pseudopotencial consiste en reemplazar el potencial iónico dentro de la región del core por un pseudopotencial más suave de tal manera que las funciones de onda de los electrones en esta región varían suavemente y se pueden describir con un número menor de ondas planas.

### Método del pseudopotencial.

Las funciones de onda de los electrones de conducción varían normalmente de forma suave en la región entre los núcleos iónicos, pero tienen una estructura nodal complicada en la región de los núcleos.

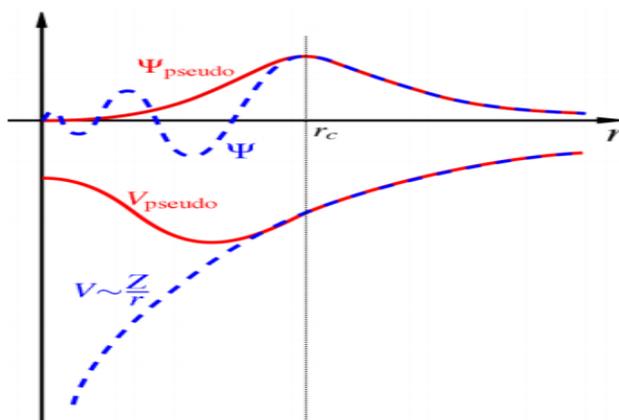


Ilustración 6. Aproximación pseudopotencial y pseudofunción de onda

El número de ondas planas que se usan se puede escoger variando un parámetro conocido como la energía de corte, que indica la máxima energía que pueden tener estas ondas planas. Sin embargo, cuando se quieren representar las funciones de onda cercanas al núcleo, el número de ondas que se necesitan es mucho mayor ya que la función de onda electrónica varía rápidamente en esta región. Para solucionar esto se puede modificar el potencial de tal manera que varíe suavemente en las vecindades del núcleo.

La aproximación del pseudopotencial consiste en reemplazar el potencial iónico dentro del core por un pseudopotencial más suave de tal manera que las funciones de onda de los electrones en esta región varían suavemente y se pueden describir con un número menor de ondas planas [10].

### Construcción y optimización de lámina de grafeno.

Los catalizadores heterogéneos suelen estar "soportados", significa que el catalizador se encuentra disperso en un segundo material que mejora la eficacia o minimiza su costo. A veces el soporte es más que una superficie sobre la que se transmite el catalizador para aumentar el área superficial. Más a menudo, el soporte y el catalizador interactúan, afectando a la reacción catalítica. Las ventajas que presenta un metal al ser inmovilizado en un soporte son: el fácil reciclamiento del catalizador, el incremento de la actividad de la reacción, fácil separación del catalizador de reactivos y los productos, menor obtención de productos no deseados es decir mayor selectividad en la reacción, menor contaminación del producto por el catalizador, adaptabilidad a un proceso continuo [11]. El primer paso para la obtención de un buen catalizador es la adecuada selección del soporte catalítico [12]. Los materiales carbonosos se presentan como buenos candidatos para ser soportes de catalizadores debido a que son livianos y poseen gran área superficial.

El grafeno es un alótropo del carbono, una hojuela bidimensional casi plana formada por una red hexagonal de átomos de carbono dando la apariencia de un panal de abejas, tiene el grosor de un átomo de carbono (0.1 nm) y presentan una distancia de enlace de 1.42 angstroms entre átomos de carbono [13].

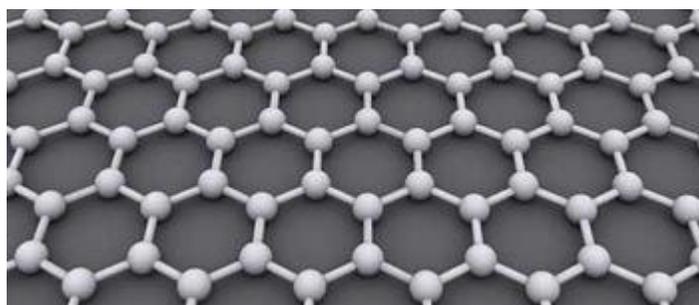


Ilustración 7. Lámina de grafeno.

Se construyó una lámina de grafeno en un programa llamado VESTA (Visualization for Electronic and Structural Analysis), este es un visualizador en 3D para los modelos estructurales, datos volumétricos tales como los electrones, densidades nucleares y morfologías cristalinas[14-15]; se determinaron las medidas de los vectores primitivos de una celda ortogonal en X 2.44 angstroms y en Y 4.26 angstroms, las medidas para la formación de la celda se definieron considerando la distancia de equilibrio que presenta el enlace carbono-carbono que es 1.42 angstroms.

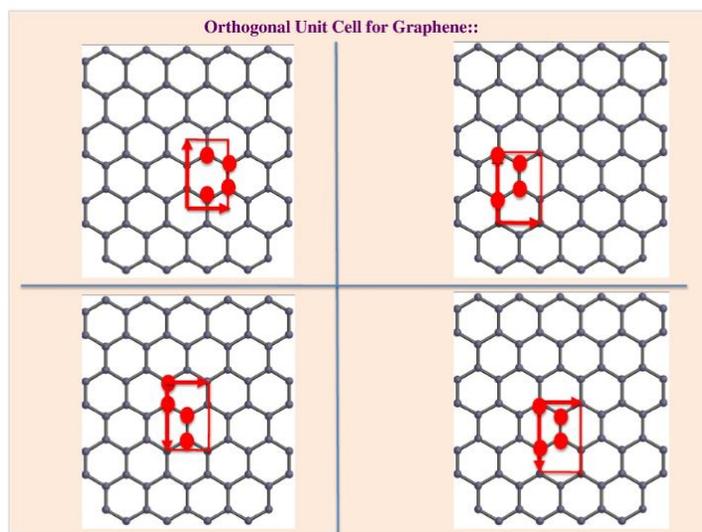
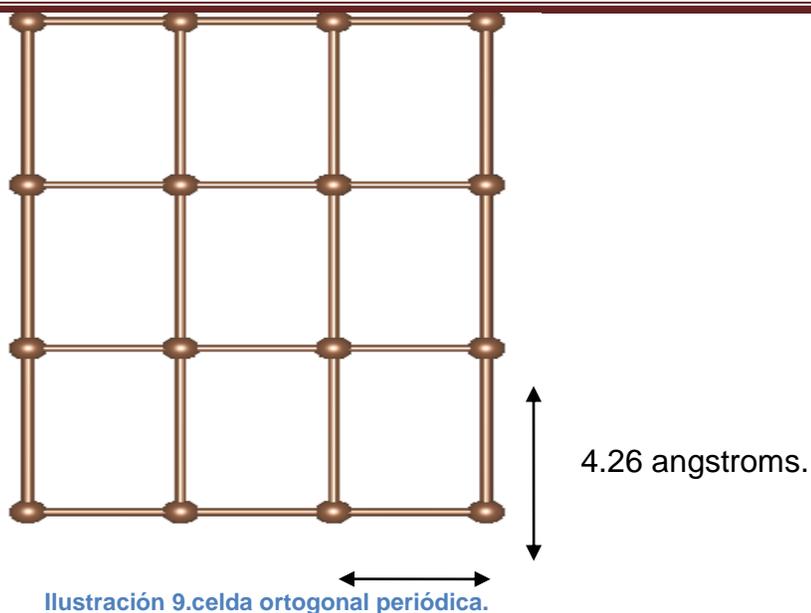


Ilustración 8.celda ortogonal primitiva.

La ilustración muestra una celda ortogonal, en la cual siempre deben de ordenarse dos átomos de carbono, en nuestro caso. Esto permitirá que al haber una periodicidad se valla construyendo la lámina de grafeno.

Y se obtuvo la siguiente celda primitiva, la cual se visualizó en VESTA:



2.44 angstroms.

**Construcción de vectores base.**

Se le conoce como vectores base a aquellos que se ordenan dentro de la celda primitiva para poder crear la lámina de grafeno.

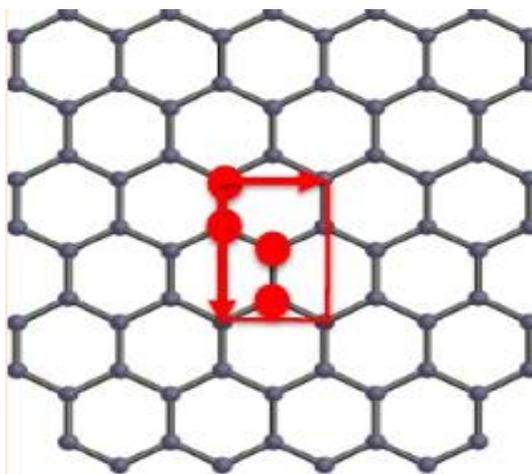


Ilustración 10. vectores base

La construcción de estos vectores bases se realizó en un lenguaje llamado BASH (Bourne Again Shell) es un lenguaje informático cuya función consiste en interpretar órdenes, está basado en la Shell de unix.[16] realizando lo siguiente:

- Comenzando con una coordenada (0,0) que pertenece al origen.
- La segunda coordenada es  $x' = 1.42 \cos 30^\circ$   $y' = 1.42 \sin 30^\circ$
- La tercer coordenada es  $x' (1.42 \cos 30^\circ)$  ,  $2y' (1.42 \sin 30^\circ) + 1.42$
- La cuarta es  $x(0)$ ,  $2y' (1.42 \sin 30^\circ) + 1.42$

Estos cálculos se realizaron de manera manual para poder interpretar las órdenes que se tenían que dar al programa.

El programa realizado constaba de una serie de órdenes cíclicas para poder repetir cada vector primitivo y base según el número de celdas en el eje X y en el eje Y que se requirieran; cada vector base se fue agregando de uno en uno:

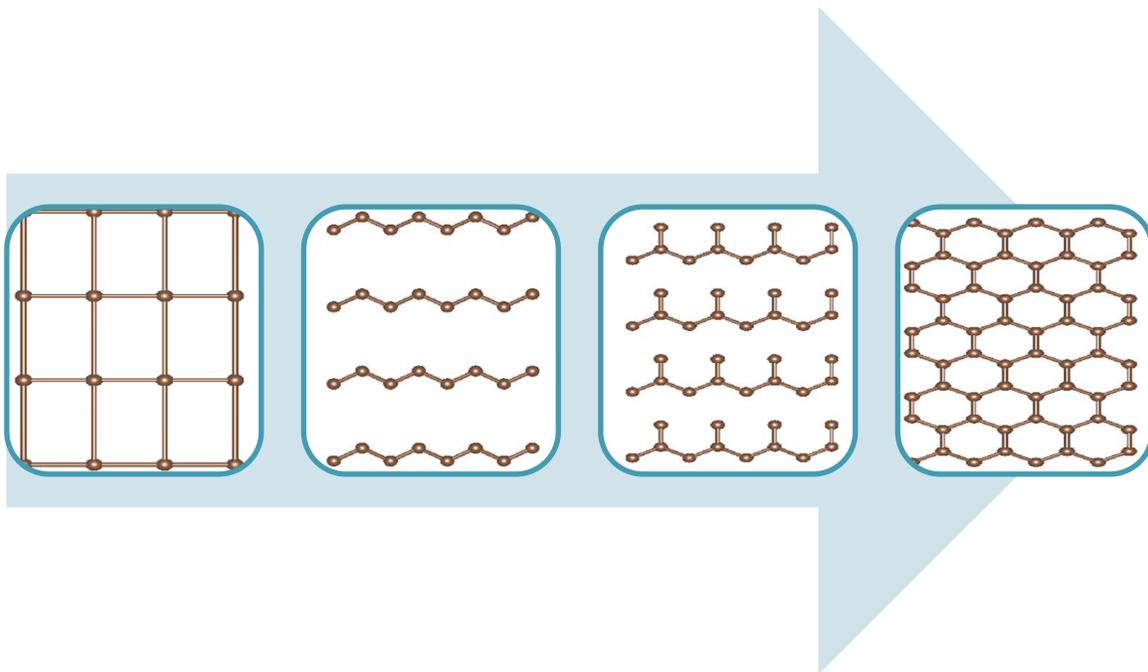
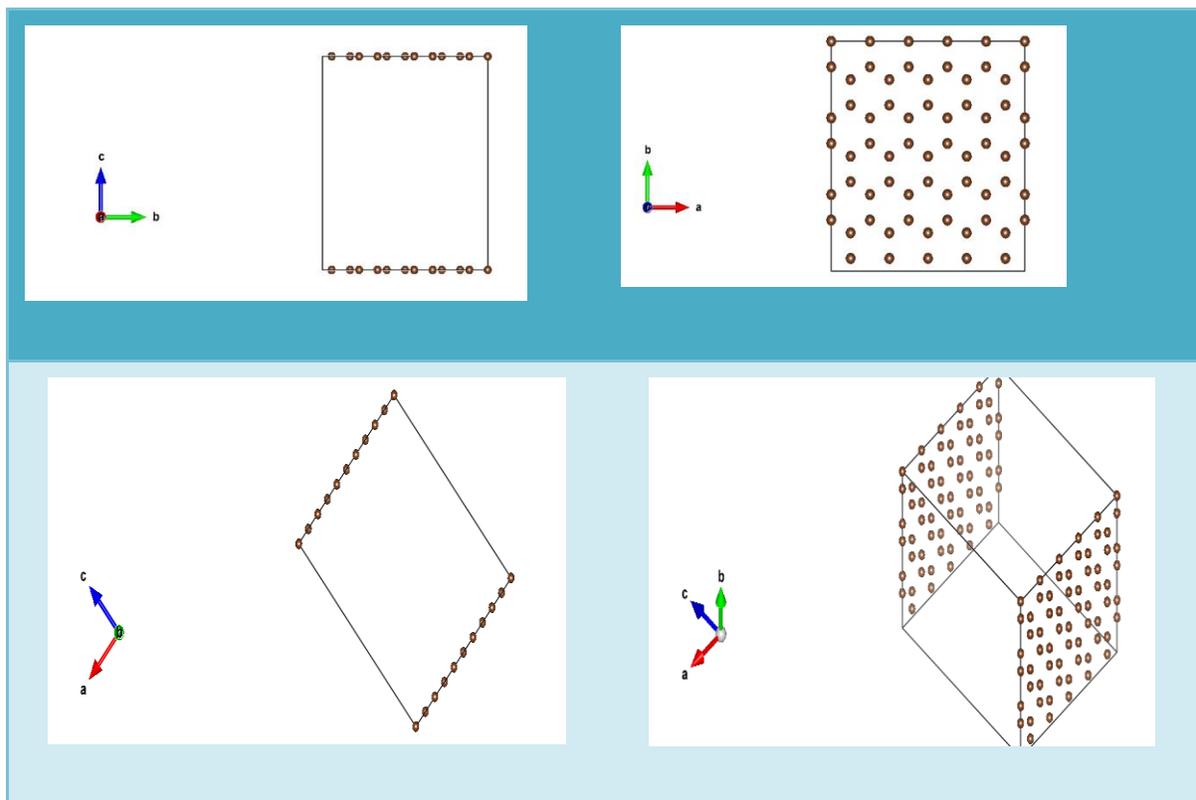


Ilustración 11.proceso de construcción de lámina de grafeno.

Después de la construcción de lámina de grafeno con el visualizador VESTA se formó el cristal, debido a que debe ser un sistema periódico las dimensiones del cristal son las siguientes:

Posteriormente se construyó el cristal con las siguientes constantes de red a: 12.22 angstroms, b: 12.78 angstroms y c: 15 angstroms.



**Ilustración 12. Periodicidad de grafeno.**

### **Optimización de lámina de grafeno para obtener el mínimo de energía.**

Se realizó un cálculo en VASP para poder saber la distancia de enlace a la cual la interacción entre átomos de carbono llega a su mínimo de energía, la lámina de grafeno que se utilizó tiene una dimensión de  $4 \times 4$ , contiene 60 átomos de carbono. (Las dimensiones fueron las siguientes en el vector primitivo a (x) tiene una longitud de 12.20 angstroms en el vector primitivo b (y) tiene una longitud de 12.786

angstroms) se fue variando el factor de escala de la siguiente manera 0.96, 0.98, 1.00, 1.02, 1.04.

**Tabla 1. Factor de escala para optimización de lámina de grafeno.**

Factor de escala	Energía total del sistema (eV)	Energía por átomo de C (eV)	Distancia de enlace (angstroms)
F0.96	-543.26238610	-9.054373102	1.41286
F0.98	-550.223894569	-9.170649093	1.41260
F1.00	-553.2515836	-9.220859727	1.41230
F1.02	-552.86062719	-9.21434378	1.41195
F1.04	-549.52826130	-9.158804355	1.41116
F1.06	-543.7103502	-9.06183917	1.41104

El factor de escala con un mínimo de energía es 1.00, se realizó otro cálculo, pero ahora los factores de escala fueron 0.99 y 1.01.

**Tabla 2. Factores de escala intermedios.**

Factor de escala	Energía total del sistema (eV)	Energía por átomo de C. (eV)	Distancia de enlace. (Angstroms)
F0.99	-552.20494617	-9.203415768	1.41245

F1.01	-553.45072629	-9.22417877	1.41213
-------	---------------	-------------	---------

Y se obtuvo que el factor de escala para una configuración de la lámina de grafeno más estable es: 1.01. Como se observa en la siguiente gráfica:



Ilustración 13. Optimización de lámina de grafeno.

#### Condiciones del cálculo.

Para todos los cálculos se consideró una celda periódica ortogonal con constantes de red  $a = 12.20$  angstroms,  $b = 12.78$  angstroms y  $c = 15$  angstroms (como se muestra a continuación) de tal manera que la celda es suficientemente grande para garantizar un vacío de 12.5 angstroms. Y así evitar la interacción entre las imágenes periódicas. La estructura inicial de la lámina de grafeno se construyó considerando

la distancia de equilibrio del enlace carbono-carbono. Y se optimizó optimizó con diferentes factores de escala (0.96, 0.98, 0.99, 1.00, 1.01, 1.02 y 1.04) quedando como más estable el factor de escala de 1.01, con una distancia de enlace entre carbono-carbono de 1.41213 angstroms.

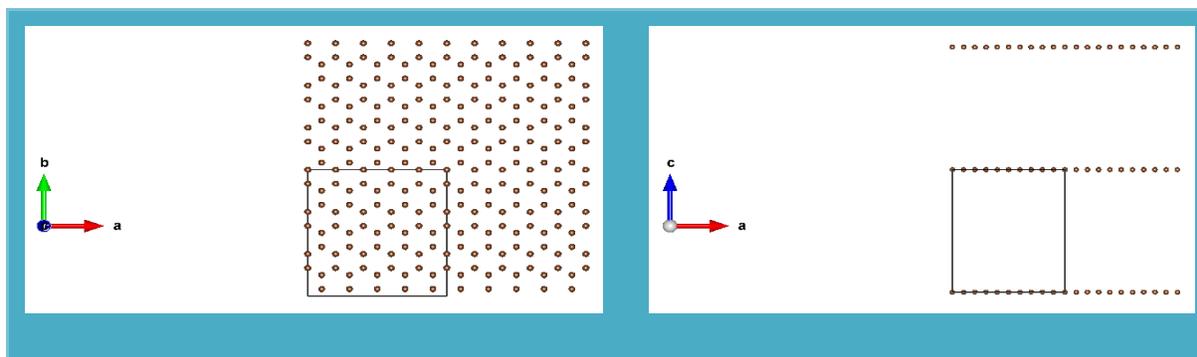


Ilustración 14. condiciones de cálculo.

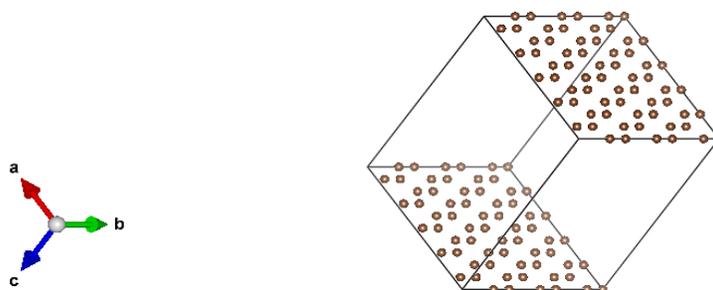


Ilustración 15. celda para realización de cálculo.

- Energía de corte: es la máxima energía de las ondas planas que se usan en la expansión de la función de onda, y se escoge de tal manera que para una energía de corte (ENCUT), la energía total presenta variaciones muy pequeñas. En nuestro caso se utilizó una energía de corte de 450.
- Malla de puntos K: para la integración de la primera zona de Brillouin se necesita un número finito de puntos K. en nuestro caso se utilizaron 3 puntos K.
- Pseudopotencial: se utilizaron pseudopotenciales no conservativos.

---

### Calculo de energía de un átomo de Pt.

Utilizando VASP se calculo la energía de un átomo de Pt. Visualizado en VESTA:



Ilustración 16. Átomo de Pt.

La energía del átomo es: -0.60229485 eV.

### Cálculo de sitio de adsorción más estable para un monómero de Pt.

Todos los sólidos tienen la propiedad de fijar (adsorber) en su superficie moléculas, átomos o iones que se encuentran a su alrededor. Cuando una molécula es adsorbida sobre una superficie metálica la interacción que se produce puede ser a través de fuerzas de Van der Waals, o se puede establecer un verdadero enlace químico dando lugar a los procesos de fisisorción o quimisorción, respectivamente.[13]

Independientemente del tipo de unión que establezca entre el adsorbato y la superficie metálica, el hecho que se produzca una interacción entre estas dos especies provoca una alteración de la estructura electrónica del adsorbato aislado y de átomos de la superficie más próximos al sitio de adsorción, pudiendo tener lugar a la aparición de nuevos estados electrónicos que son los estados superficiales del conjunto metal-adsorbato.

Los sitios de adsorción donde se colocó el átomo de platino son los siguiente: top (es decir justo encima de un átomo de carbono de la lámina de grafeno), bridge (encima de un enlace carbono-carbono) y Hollow (justo en el centro del hexágono que forman los átomos de carbono o también llamado “hueco”)

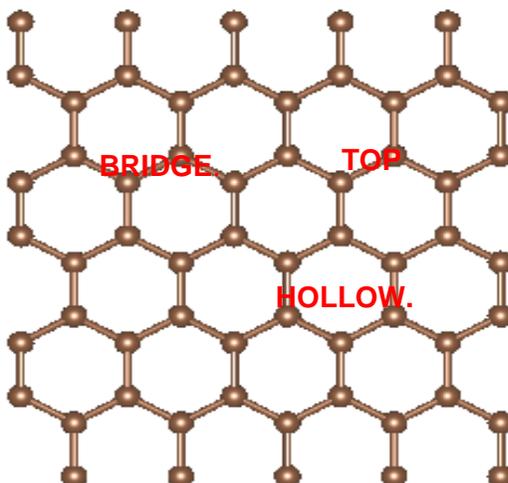


Ilustración 17. sitios de adsorción en lámina de grafeno.

Para todos los cálculos de energía de adsorción del monómero soportado en el grafeno se utilizó la siguiente fórmula:

$$E_{\text{Ads}} = E_{\text{G-Pt}} - E_{\text{G}} - E_{\text{Pt}}$$

Por eso es necesario conocer la energía del sistema de grafeno, la energía del átomo de Pt y la energía del átomo de Pt soportado en grafeno en los distintos sitios de adsorción (top, bridge y Hollow).

Top.

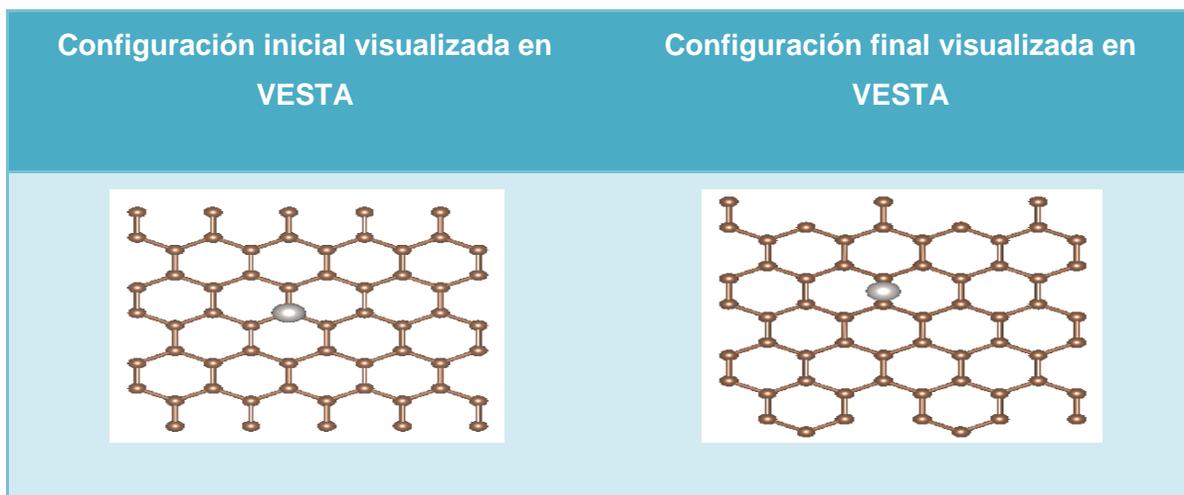
Para realizar el cálculo de un top (es decir posicionar un átomo de platino justo encima de un átomo de carbono a una distancia  $z$  de 2.6 angstroms.) solo se agregó un átomo de Pt y se colocaron las coordenadas de algún átomo de carbono central a una distancia de 2.6 angstroms. Las coordenadas iniciales del átomo de platino son:  $x= 4.92109$ ,  $y=7.14295$  y  $z =2.6$

Resultados de cálculo:

Tabla 3. Sitio de adsorción Top (monómero).

Configuración inicial	Configuración final	Energía del sistema (eV)	Energía de adsorción. (eV)	Distancia de Pt-G (angstroms)
<b>Top</b>	bridge	-555.10713950	-1.05411845	1.98535

Tabla 4. Visualizaciones de configuración inicial y final del sitio Top.



Bridge:

Se colocó un átomo en el centro del enlace de carbono-carbono, es decir donde se encuentra el “puente”, las coordenadas iniciales del átomo de platino son las siguientes:

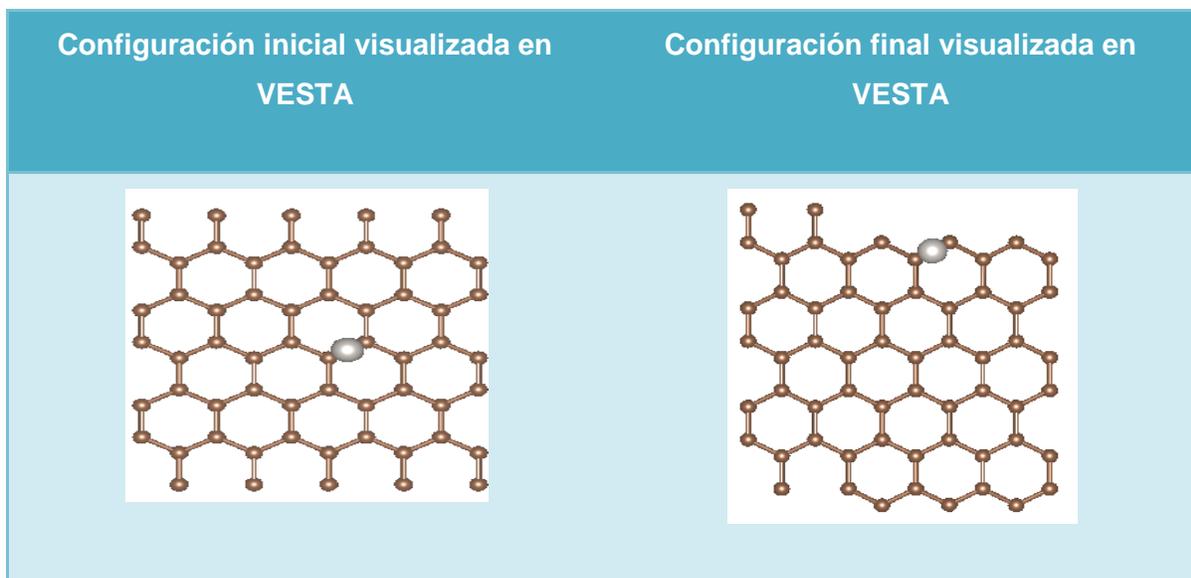
X= 6.71 y=11.005 z = 2.6 las unidades son angstroms.

Resultados del cálculo.

Tabla 5. sitio de adsorción bridge (monómero)

Configuración inicial	Configuración final	Energía del sistema (eV)	Energía de adsorción. (eV)	Distancia de Pt-G (angstroms)
Bridge	Bridge	-555.09782998	-1.04480885	1.98730

Tabla 6. Visualización de configuraciones inicial y final de sitio bridge.



Hollow.

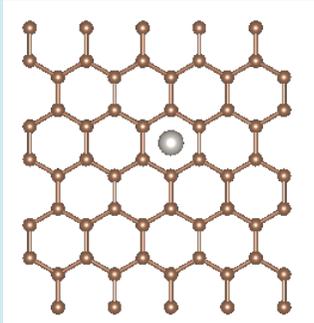
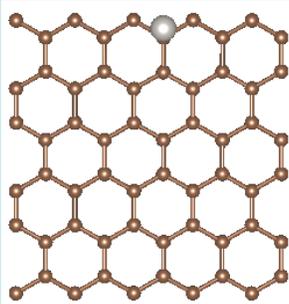
Es decir posicionar un átomo justo en el centro del “hueco” que forman los 6 átomos de carbono en el centro. Para calcular este sistema, se tuvo que agregar las coordenadas iniciales del átomo, las cuales son:  $x=6.10$   $y= 12.07$   $z= 2.6$ .

Resultados del cálculo:

Tabla 7. Sitio de adsorción Hollow (monómero)

Configuración inicial	Configuración final	Energía del sistema (eV)	Energía de adsorción. (eV)	Distancia de Pt-G (angstroms)
<b>Hollow</b>	H-T site	-554.9800460	-0.92702495	2.225146

Tabla 8. visualización de configuraciones inicial y final de sitio de adsorción Hollow.

Configuración inicial visualizada en VESTA	Configuración final visualizada en VESTA
	

### Calculo de lámina de grafeno con Van der Waals.

Para realizar los cálculos utilizando VdW se deben adicionar algunos parámetros al cálculo de la lámina de grafeno ya optimizada con un factor de escala 1.01.

Para

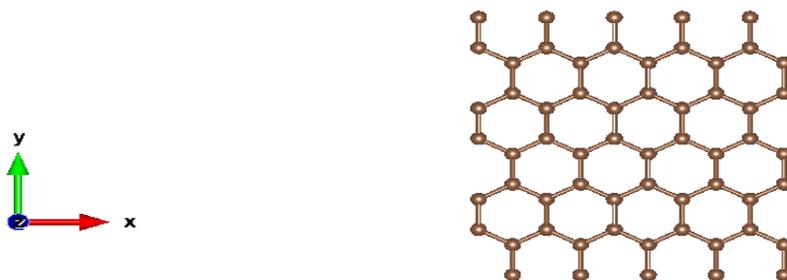


Ilustración 18. Lámina de grafeno optimizada con fuerzas de Van der Waals.

La energía de este sistema es: -558.69468188 eV.

### Cálculos de energía de configuraciones top y bridge con Van der Waals.

Se calcularon solo las energía con interacción de Van der Waals de dos sitios de adsorción debido a que tienen energías similares y son los más estables.

Para obtener las energías de absorción se utilizó la siguiente fórmula:

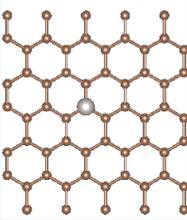
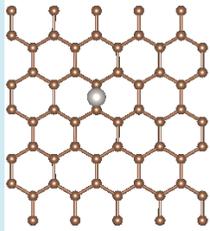
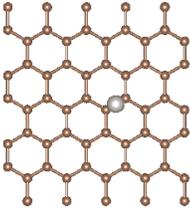
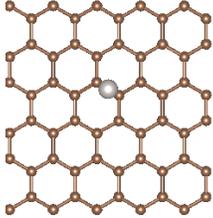
$$E_{\text{ads}} = E_{\text{Pt-G}} - E_{\text{G-VdW}} - E_{\text{Pt}}$$

Resultados de los cálculos.

Tabla 9 energías de sitios de adsorción Top y Bridge con Van der Waals.

Configuración inicial	Configuración final	Energía del sistema (eV)	Energía de adsorción (eV)	Distancia de Pt-G (angstroms)
Top	Bridge	-560.75288583	-1.4590915	1.986552
Bridge	bridge	-560.74380189	-1.44682515	1.68637

Tabla 10. sitios de adsorción de un monómero de Pt Top y Bridge configuraciones iniciales y finales.

Sitio de adsorción.	Configuración inicial visualizada en VESTA	Configuración final visualizada en VESTA
<b>Top</b>		
<b>Bridge</b>		

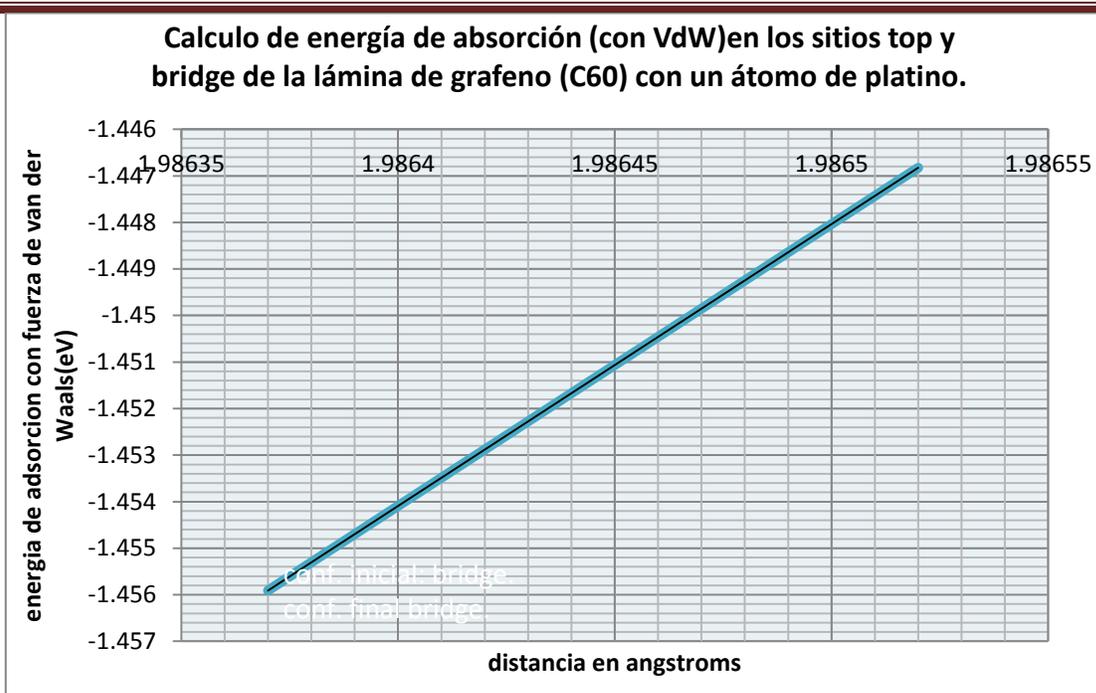


Ilustración 19. Energías de adsorción con VdW en sitios Top y Bridge (monómero).

### Cálculo de energía de dímero de Pt.

Para poder obtener la energía de adsorción del dímero de Pt se debe conocer la energía de todos los componentes del sistema (Grafeno-Pt<sub>2</sub>). Se calculo la energía del dímero de Pt considerando la distancia de equilibrio del enlace Pt-Pt (2.32 angstroms).

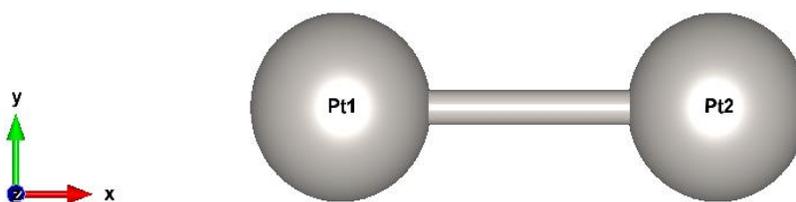


Ilustración 20. Dímero de Pt.

La energía para el dímero es: -4.86099251 eV.

### Cálculo de sitio de adsorción más estable para un dímero de Pt.

Para los poder obtener las energías de adsorción se utilizó la siguiente fórmula:

$$E_{ads} = E_{Pt_2-G} - E_G - E_{Pt_2}$$

**Dímeros de Pt horizontales sobre una lámina de grafeno (60 átomos de carbono).**

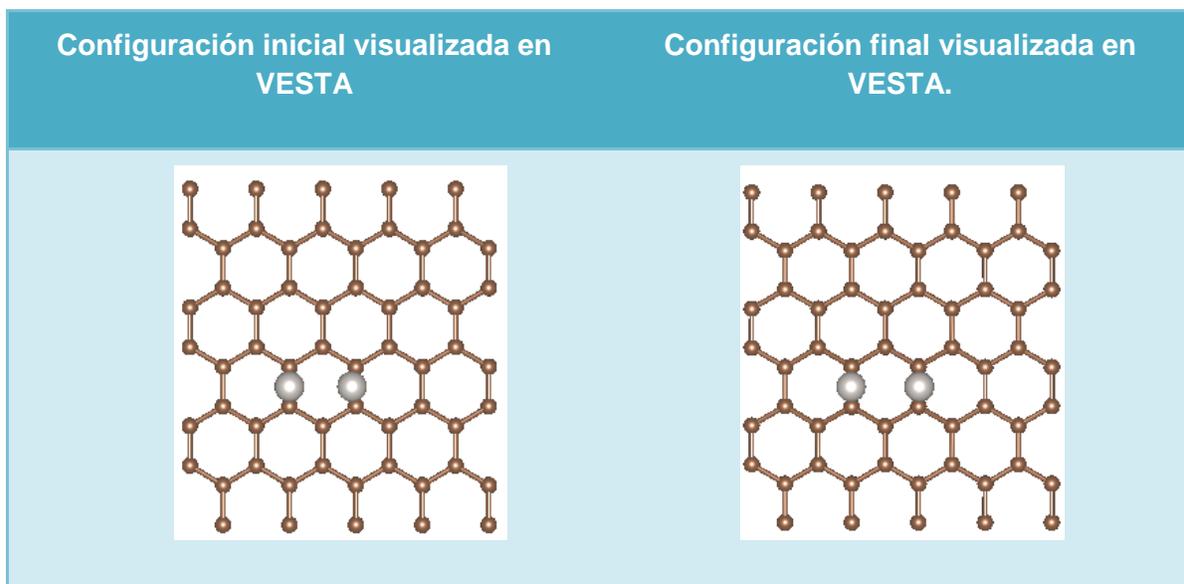
Se calcularon las energías de adsorción de un dímero de platino en diferentes sitios de adsorción (bridge, Hollow, top).

Sitio bridge.

Tabla 11. sitio de adsorción bridge posición horizontal (dímero).

Configuración inicial	muB	Energía del sistema (eV)	Energía de adsorción (eV)	Distancia de Pt-Pt(angstroms)	Distancia de Pt1-G (A)	Distancia de Pt2-G (A)
<b>Bridge</b>	2.0	-558.5734361	-0.45516499	2.52475	2.08556	2.08543

Tabla 12. Visualización de un dímero en su configuración inicial y final de un sitio de adsorción bridge posición horizontal.

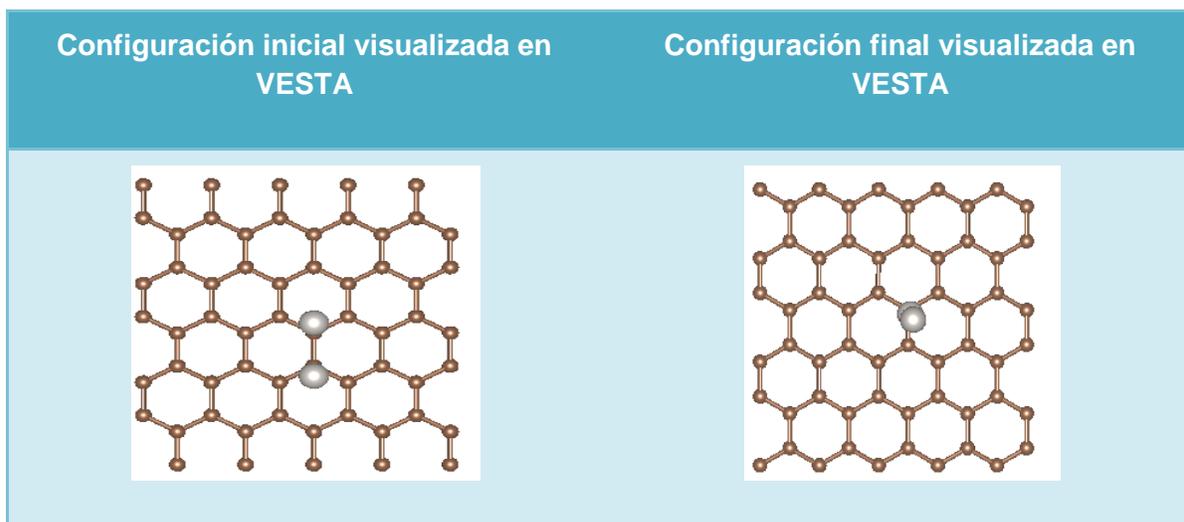


Sitio top

Tabla 13. Sitio de adsorción top posición horizontal (dímero).

Configuración inicial	muB	Energía del sistema (eV)	Energía de adsorción (eV)	Distancia de Pt-Pt(angstroms)	Distancia de Pt1-G (Å)	Distancia de Pt2-G (Å)
<b>Top</b>	2.0	-559.0206390	-0.89847199	2.36299	2.16652	4.52951

Tabla 14. Visualización de un dímero en su configuración inicial y final de un sitio top posición horizontal



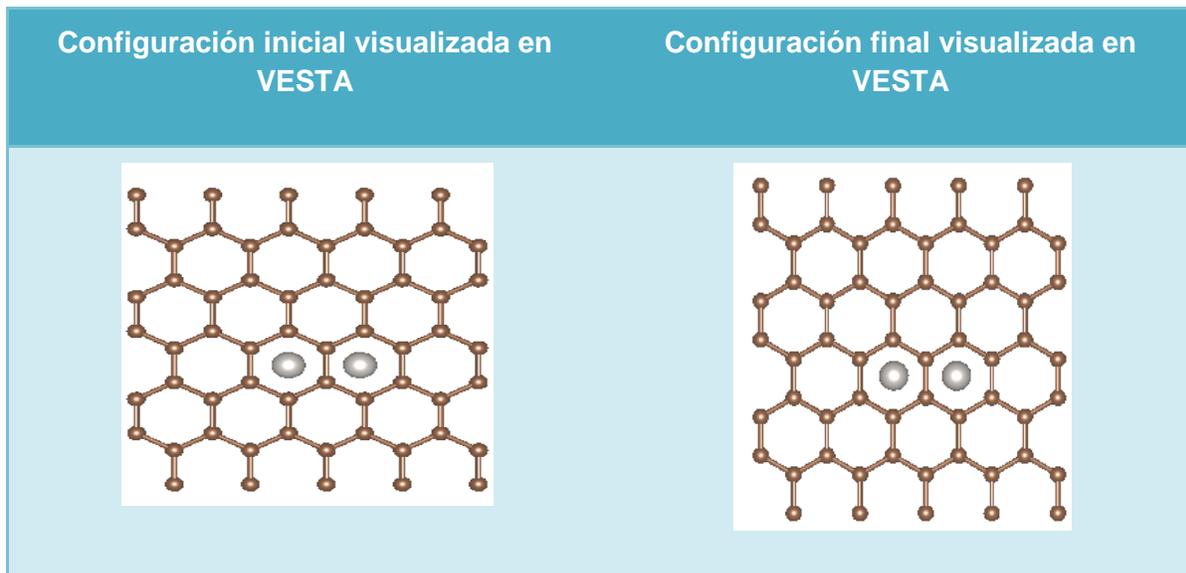
Como se observa la configuración final sigue teniendo un sitio top pero en dímero se colocó de manera vertical.

Sitio Hollow.

Tabla 15. Sitio de adsorción Hollow posición horizontal (dímero).

Configuración inicial	muB	Energía del sistema (eV)	Energía de adsorción (eV)	Distancia de Pt-Pt(angstroms)	Distancia de Pt1-G (Å)	Distancia de Pt2-G (Å)
<b>Hollow</b>	2.0	-558.2152156	-0.096449	2.34128	3.71674	3.77583

Tabla 16. Visualización de la configuración inicial y final de un dímero de Pt en sitio de adsorción Hollow posición horizontal.



Este sitio fue el menos estable, el dímero se alejó 1.1 angstroms más de la distancia inicial (2.6 Å) de la superficie.

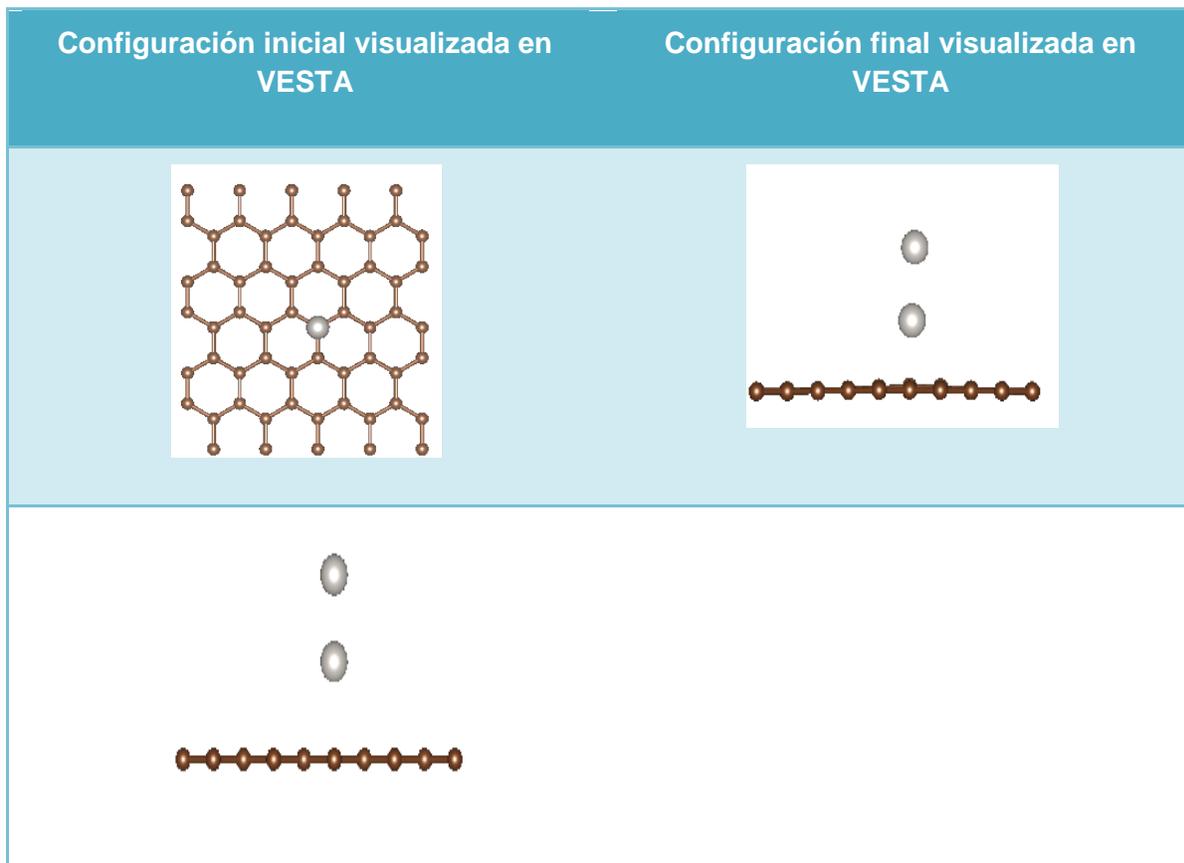
**Dímeros de Pt verticales sobre una lámina de grafeno (60 átomos de carbono).**

Sitio top.

Tabla 17. Energía de adsorción de un dímero de Pt, en un sitio Top posición vertical.

Configuración inicial	$\mu_B$	Energía del sistema (eV)	Energía de adsorción (eV)	Distancia de Pt-Pt(angstroms)	Distancia de Pt1-G (Å)	Distancia de Pt2-G (Å)
Top	2.0	-559.0160669	-0.902367	2.36243	2.16538	4.62922

Tabla 18. visualización de dímero configuración inicial y final en un sitio Top en posición vertical.

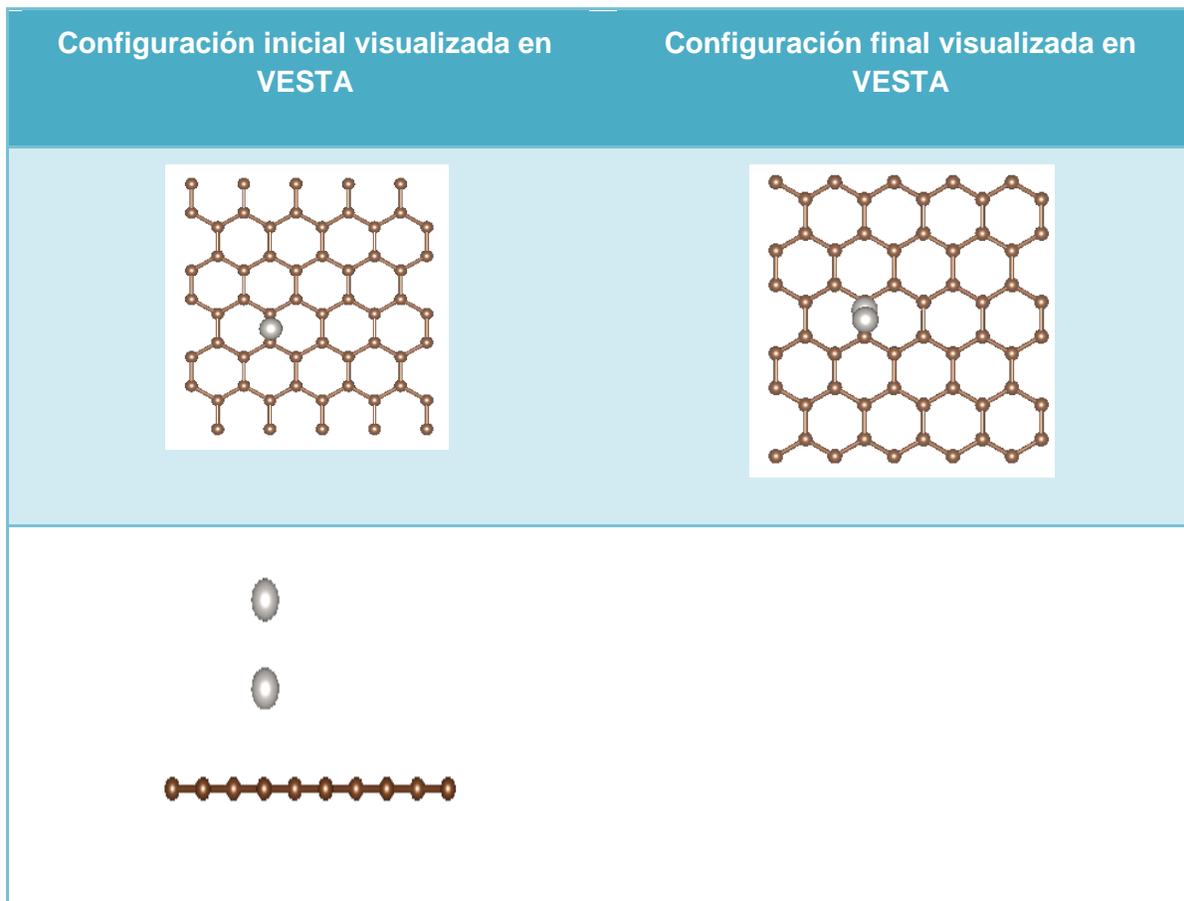


Sitio bridge:

Tabla 19. Energía de adsorción de un dímero de Pt en un sitio top posición vertical.

Configuración inicial	$\mu_B$	Energía del sistema (eV)	Energía de adsorción (eV)	Distancia de Pt-Pt(angstroms)	Distancia de Pt1-G (Å)	Distancia de Pt2-G (Å)
<b>Bridge</b>	2.0	-559.0160669	-0.89779579	2.3676	2.10866	4.47342

Tabla 20. Visualización de dímero de Pt en un sitio top posición vertical.

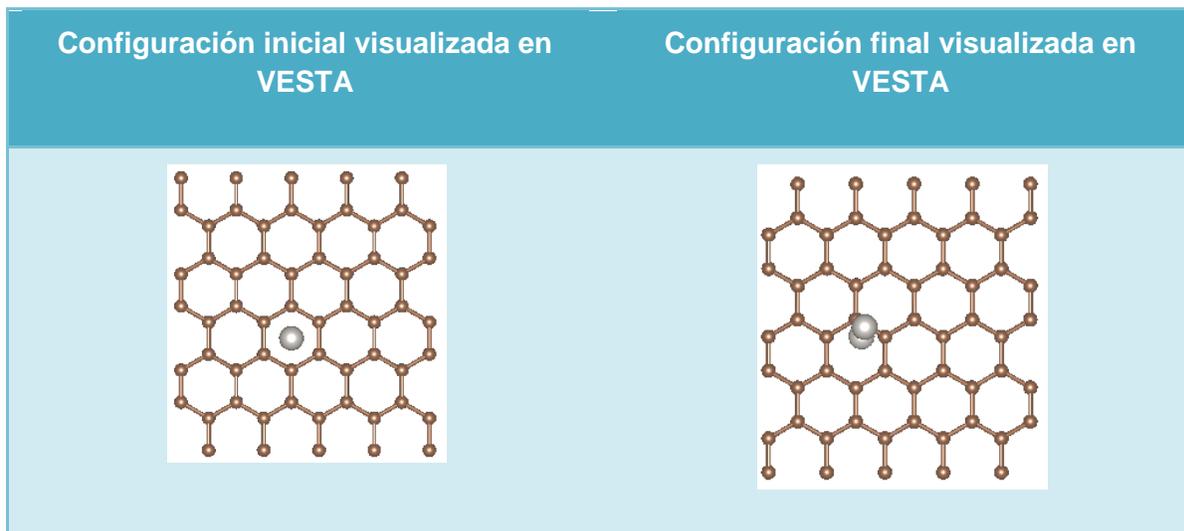


Sitio Hollow.

Tabla 21. energía de adsorción de un dímero de Pt en un sitio Hollow posición vertical.

Configuración inicial	$\mu_B$	Energía del sistema (eV)	Energía de adsorción (eV)	Distancia de Pt-Pt(angstroms)	Distancia de Pt1-G (Å)	Distancia de Pt2-G (Å)
<b>hollow</b>	2.0	-559.0400610	-0.9217899	2.36601	2.08965	4.4566

Tabla 22. visualización de dímerno de Pt en un sitio Hollow en posición vertical.



La configuración más estable de los dímeros en una posición vertical es el sitio H-T que presento una energía de  $-0.9217899$  eV. Se observa que en los dímeros verticales presentan energías más estables.

Las energías de absorción de los dímeros verticales y con 2  $\mu$ B son más estables que las energías de los dímeros horizontales; se optó por calcular los dos sitios verticales (top y Hollow) más estables y un sitio horizontal (top) con interacciones de Van der Waals.

#### Dímeros verticales de Pt/C60 con interacciones de Van der Waals.

Obteniendo los siguientes resultados:

Tabla 23. Energías de adsorción de dímeros de Pt en diferentes sitios (TOP, HOLLOW Y BRIDGE) con fuerzas de Van der Waals posición vertical.

Sitio	Energía de adsorción	de Pt	Distancia Pt- (angstroms)	Distancia Pt1-G (angstroms)	Distancia Pt2-G (angstroms)
Top	-1.3443489		2.36444	2.17993	4.50069

<b>Bridge</b>	-1.2550009	2.366392	2.14131	4.46916
<b>Hollow</b>	-1.15091129	2.36543	2.10355	4.41334

### Cálculo de energía de la molécula de Oxígeno.

Se realizó este cálculo en VASP utilizando la distancia de equilibrio del enlace oxígeno-oxígeno que es 1.23 angstroms.

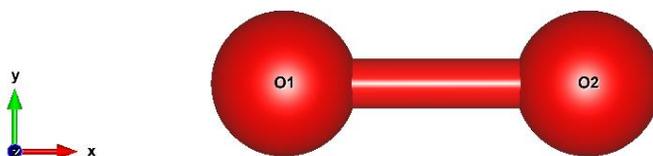


Ilustración 21. Molécula de O

La energía de este sistema es de: -9.85527861 eV.

### Cálculo de energía del sistema O<sub>2</sub>-Pt<sub>2</sub>/C<sub>60</sub> con Van der Waals.

Se determinó agregar la molécula de oxígeno en las configuraciones más estables, la molécula se anexo en dos configuraciones verticales y una configuración horizontal (siendo estas las más estables) en una posición vertical el sitio más estable es el top, y en la posición vertical el sitio más estable es la configuración top, que converge en una configuración bridge. Cabe mencionar que todos los cálculos se realizaron tomando en cuenta interacciones de van der Waals. La distancia de equilibrio del enlace O-O es 1.23 angstroms.

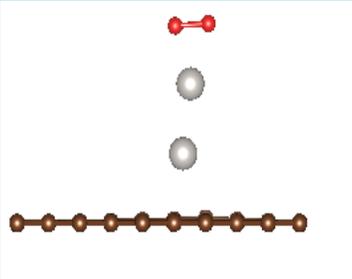
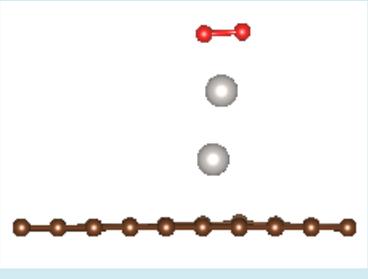
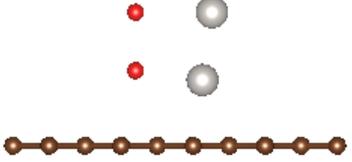
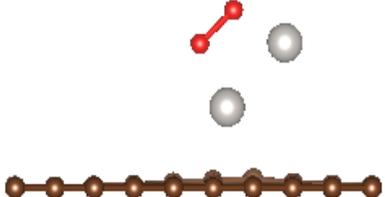
Resultados de los cálculos:

Tabla 24. Cálculo de energía de sistemas O<sub>2</sub>-Pt<sub>2</sub>/C<sub>60</sub> en configuraciones mas estables bridge (horizontal) y top (vertical)

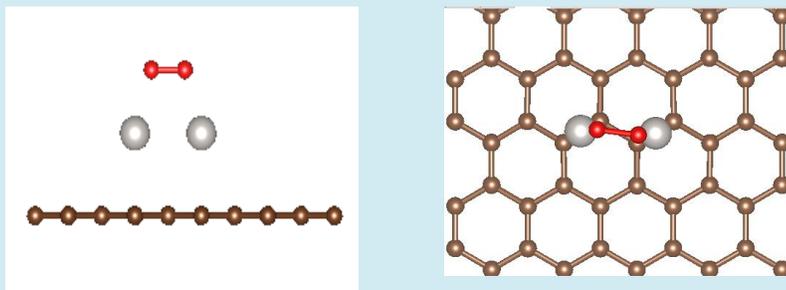
configuración	Posición del O.	Energía del sistema	E <sub>ads</sub> (eV)	d O-O (angstroms)	d Pt-Pt (angstroms)
---------------	-----------------	---------------------	-----------------------	-------------------	---------------------

(eV)					
<b>Top (vertical)</b>	Sobre el dímero de Pt.	-575.61	-1.065519099	1.30017	2.36919
<b>Top (vertical)</b>	a un lado del dímero Pt.	-576.14	-1.60235459	1.42162	2.57900
<b>Bridge (horizontal)</b>	Sobre el dímero de Pt	-576.96	-2.75559099	1.40	2.54552

Tabla 25. visualizaciones de sistemas O<sub>2</sub>-Pt<sub>2</sub>/C<sub>60</sub> en configuraciones más estables bridge (horizontal) y top (vertical)

Configuración	Visualización inicial	Visualización final
<b>Top (vertical)</b>		
<b>Top (vertical)</b>		

Bridge (horizontal)



La configuración horizontal fue la más estable; y cuando convergió el dímerno de platino se acomodó en un sitio bridge.

Para esta nueva configuración se calculo la energía de adsorción solo del  $Pt_2 / C_{60}$  en VASP obteniendo los siguientes resultados:

Energía del sistema: -564.35092771 eV.

Tabla 26. Nueva configuración sitio Bridge-bridge sin molécula de oxígeno.

Configuración inicial	Configuración final	$E_{ads}$ (eV)	d Pt-Pt (angstroms)
Top	Bridge	-0.79525339	2.52038

La configuración más estable fue el sitio bridge colocando el dímerno horizontal, con una energía de -2.75 eV.

**Cálculos de estados de transición.**

Se le conoce como estado de transición a la región próxima al máximo de energía y a la diferencia entre el complejo activado y los reactivos es la energía de activación o barrera de energía.

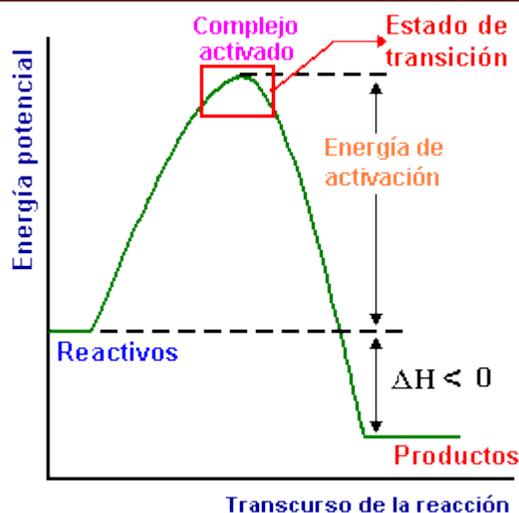


Ilustración 22. Estado de transición y energía de activación.

### Método del dímero.

El método del dímero mejorado es una técnica para la optimización de los estados de transición en VASP, el algoritmo se compone de los siguientes pasos repetidos cíclicamente: [17]

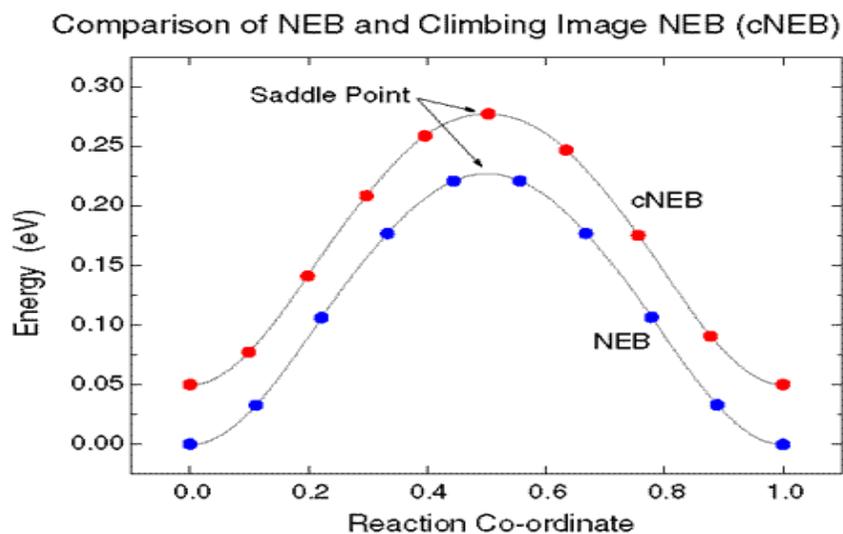
- La curvatura a lo largo del eje del dímero se calcula utilizando diferencias finitas. La dirección inicial debe ser proporcionada por el usuario.
- El dímero se hace girar tal como su eje es paralelo con la dirección de la curvatura negativa máxima.
- Se toma la etapa de optimización, la energía potencial se maximiza a lo largo de la dirección inestable, mientras que se reduce al mínimo en todas las demás direcciones. [15]

### Método de la banda elástica.

Método para encontrar puntos de silla y caminos mínimos de energía entre los reactivos y los productos conocidos. El método funciona mediante la optimización de un número de imágenes intermedias a lo largo del camino de reacción. Cada imagen se encuentra la menor energía posible, manteniendo una separación igual a las

imágenes vecinas. Esta optimización con restricciones se realiza mediante la adición de fuerzas de resorte a lo largo de la banda entre las imágenes y mediante la proyección del componente de la fuerza debido al potencial perpendicular a la banda.[16]

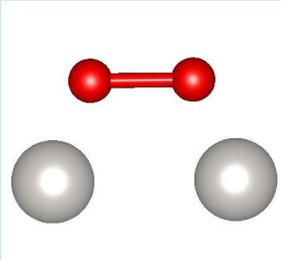
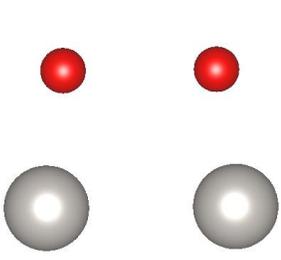
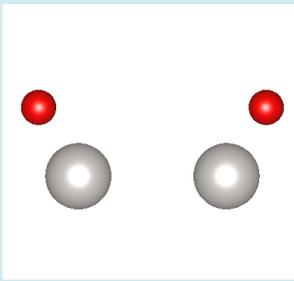
Por ejemplo:



#### Estado de transición O<sub>2</sub>- Pt<sub>2</sub>.

El método del dímero mejorado se utilizó para obtener el estado de transición del dímero de Pt en estado gas.

Tabla 27. Energías de estados: molecular, transición y disociado de O<sub>2</sub>-Pt<sub>2</sub> en fase gas.

estado	Energía del sistema (eV)	Distancia O-O (angstroms)	Distancia Pt-Pt (angstroms)	Visualización
<b>Molecular</b>	-15.88631331	1.37216	2.44277	
<b>Transición</b>	-15.60452116	1.99808	2.46286	
<b>disociado</b>	-16.24310323	3.82394	2.48958	

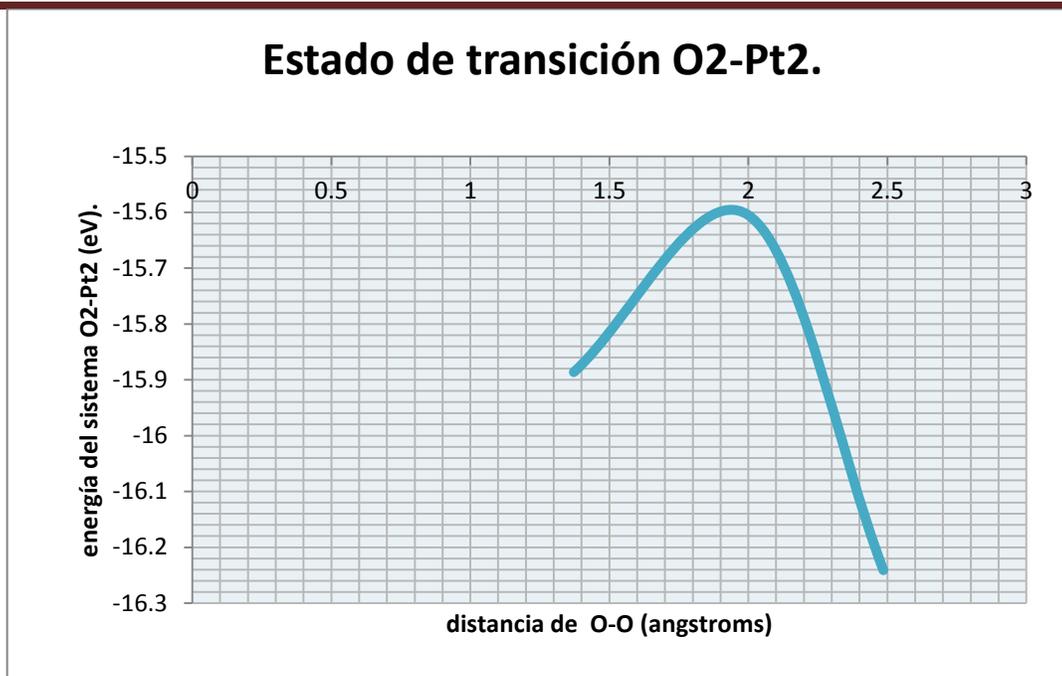


Ilustración 23. Estado de transición O<sub>2</sub>-Pt<sub>2</sub>.

### Estado de transición O<sub>2</sub>-Pt<sub>2</sub> /C<sub>60</sub>

$$E_a = E_{mol} - E_{TS}$$

Energía de estado de transición: -576.48903481 eV.

Energía de estado molecular: -576.96149732 eV.

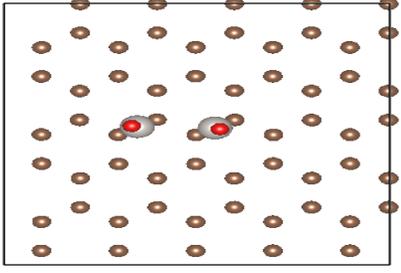
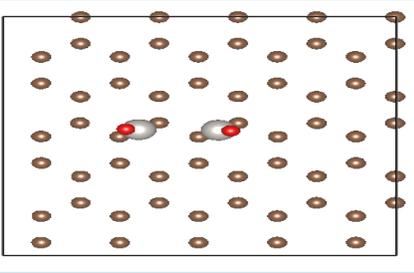
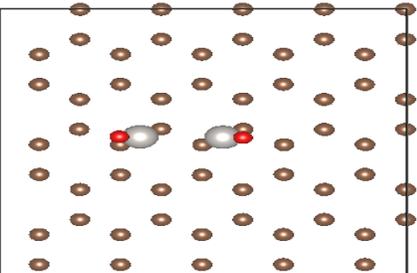
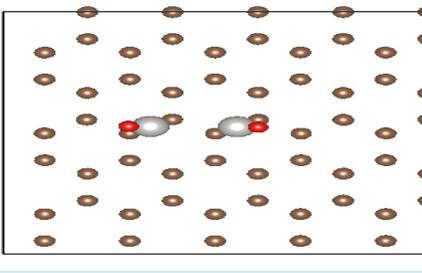
$$E_a = (-576.96149732 \text{ eV}) - (-576.48903481 \text{ eV.})$$

$$E_a = 0.4724625 \text{ eV.}$$

Para poder obtener el estado de transición del O<sub>2</sub>-Pt<sub>2</sub> /C<sub>60</sub> se utilizó el método de la banda elástica con 5 imágenes que son las siguientes:

Tabla 28. Calculo de estado de transición de O<sub>2</sub>-Pt<sub>2</sub>/C<sub>60</sub> utilizando el método de la banda elástica.

Numero de imagen o configuración.	Energía del sistema (eV)	Distancia de enlace de molécula de O	Visualización
<b>Molecular</b>	-576.96149732	1.40522	
<b>Estado de transición</b>	-576.48903481	1.84408	
<b>2</b>	-576.49365264	2.32484	

<p><b>3</b></p>	<p>-576.60288285</p>	<p>2.79301</p>	
<p><b>4</b></p>	<p>-576.68216968</p>	<p>3.25136</p>	
<p><b>5</b></p>	<p>-576.72593541</p>	<p>3.70342</p>	
<p><b>Disociado</b></p>	<p>-576.74420947</p>	<p>4.17948</p>	

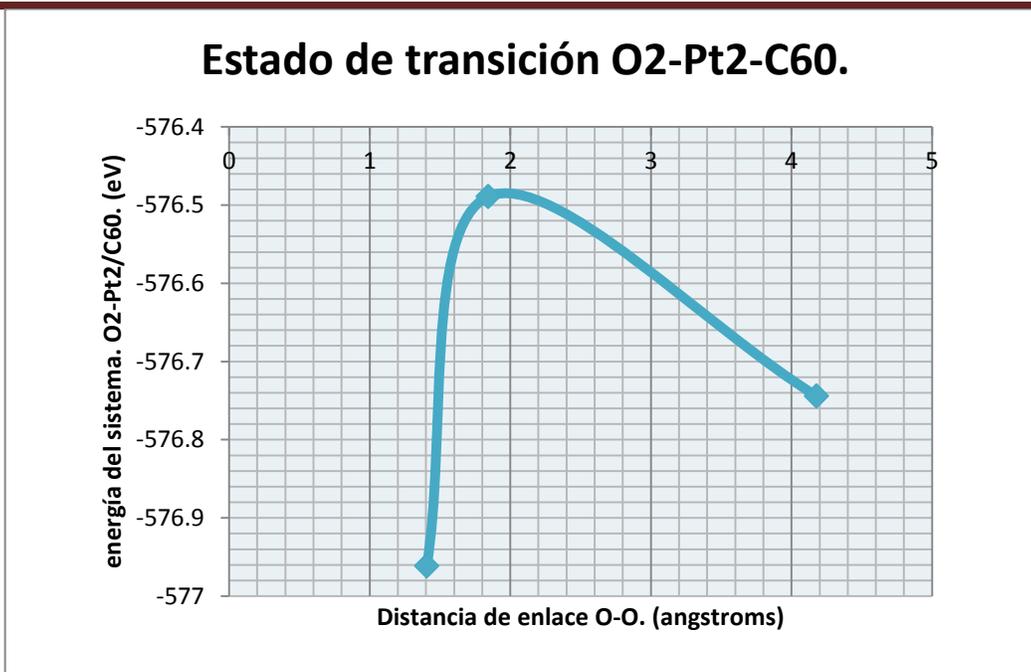


Ilustración 24. Estado de transición de O<sub>2</sub>-Pt<sub>2</sub>-C60.

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSIONES

#### 5.1 Resultados

Para todos los sistemas estudiados se observó que las configuraciones más estables del catalizador de Pt<sub>2</sub> soportado en grafeno son: en una posición vertical el sitio de adsorción TOP (sobre un átomo de carbono) con una E<sub>ads</sub> : - 1.3443489 eV y para una posición horizontal la configuración inicial fue un sitio TOP y convergió en un sitio BRIDGE (sobre los enlaces de carbono) con una E<sub>ads</sub> : -0.79525339 eV, al colocar la molécula de oxígeno para analizar la adsorción se obtuvo que la configuración que tenía mayor energía de adsorción del oxígeno era la configuración horizontal- bridge, con una energía de -2.75529159 eV en comparación con la energía del sitio top que su energía es de: -1.60235459 eV, se calcularon las

energías de los sistemas con la configuración que presento más estabilidad en la energía de adsorción del  $O_2$ ,  $O_2$ -Pt<sub>2</sub> (-16.24310323 eV) y  $O_2$ -Pt<sub>2</sub>/C<sub>60</sub> (-576.96149732 eV) en estado molecular ( es decir con distancia de equilibrio de  $O_2$  1.23 angstroms) y también los estados disociados:  $O_2$ -Pt<sub>2</sub> (-16.2431032 eV) y  $O_2$ -Pt<sub>2</sub> /C<sub>60</sub> (-576.96149732 eV), se calcularon los estados de transición con dos técnicas diferentes: para el catalizador no soportado se utilizó el método del dímero mejorado obteniendo una energía de -15.60452116 eV con una distancia de O-O de 2.48958 angstroms y una barrera de energía de 0.28179215 eV. Para el catalizador soportado con la molécula de oxígeno se utilizó el método de la banda elástica (se realizaron 5 imágenes) y en la segunda imagen se obtuvo el estado de transición con una energía de -576.48903481 eV, obteniendo una barrera de energía de: 0.4724625 eV. El aumento de la barrera de energía es de 0.19067035 eV esto se debe a que el soporte (grafeno) le resta carga al dímero de Pt haciendo que la molécula de oxígeno no se active.

## 5.2 Trabajos Futuros

Estudiar agregados con tamaños mayores soportados en grafeno para observar las interacciones y la actividad catalítica.

## 5.3 Recomendaciones

Dentro del tema de interés “la reacción de reducción del oxígeno” (ORR) en celdas de combustible de intercambio protónico, se recomienda el uso de una celda unidad con mayores dimensiones a la que se utilizó en esta investigación, para que el sistema tenga más vacío.

## BIBLIOGRAFÍA

[1] Miguel Ángel García Contreras; Electro-catalizadores de Platino, cobalto y níquel preparados por aleado mecánico y CVD para la reacción de reducción de oxígeno. [Tesis doctoral][Diciembre 2007]

[2] J.L.G. Fierro; celdas de combustible; instituto de catálisis y petroleoquímica, CSIC, Madrid.

[3]

[4] Emilio San Fabián Maroto, cálculos computacionales de estructuras moleculares; fundamentos de la química computacional.

[5] María José Herrera Cabrera; estudio desde primeros principios de propiedades electrónicas y estructurales de compuestos binarios y ternarios. [tesis doctoral] [06-2005] ciencia y tecnología.

[6] Quezada Miriel Magdalena, Métodos ab-initio; Principios de la estructura de la materia, Universidad Nacional Autónoma de México.

[7] María José Herrera Cabrera, estudio desde primeros principios de las propiedades electrónicas y estructurales de compuestos binarios y ternarios. Curso 2005/06 ciencias y tecnologías/7

[8] Abal Gonzalo; Electrones en un potencial periódico, instituto de Física- Facultad de Ingeniería, Montevideo, Uruguay. Noviembre 20, 2003.

[9] Pineda Loperena Jazmín; Principios de la estructura de la materia, teoría de funciones de la densidad.

[10] Adsorción de átomos de B y N sobre nanotubos de BN con DFT; Jazmine Eugenia Fadul Medina [Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ciencias, Departamento de Física, Bogotá, Colombia 2012.[Tesis de magister en Ciencias-Física].

[11] Martijn Marciano.El paquete VASP.Facultad de Física y el centro de ciencia de materiales computacional; universidad de Viena; Austria [página web] (<http://www.zid.tuwien.ac.at/zidline/zl22/vsc/vasp/>) [consulta 16-07-2014]

[12] Blanco, Jesús., Linarte, Ricardo. Catálisis Fundamentos y aplicaciones industriales. Editorial Trillas, México 1976. Páginas 29-46.Brown, Theodore L., Cols. Química, la ciencia central. Editorial PEARSON EDUCACION, México 2009. Páginas 605-606.

[13] René G. Rodríguez-Avendaño; Efecto del soporte en la hidrogenación selectiva de citral sobre catalizadores de platino soportados en sílice-circonia y sílice-Titania; Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, departamento de Ingeniería de Procesos, área Química.[15-06-2014]

[14] Saldivar Larré Jorge Carlos; El grafeno. Propiedades y Aplicaciones; Facultad de Ciencias y Tecnologías. Paraguay.

[15] VESTA;Visualization for Electronic and Structural Analysis [<http://jp-minerals.org/vesta/en/>] [11-07-2014]

[16] BASH Bourne Again Shell; [<http://es.wikipedia.org/wiki/Bash>] [ 11-07-2014].

---

[17] Improved dimer method. Manual VASP [página web]  
[http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/Improved\\_dimer\\_method.html#sec:IDM](http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/Improved_dimer_method.html#sec:IDM)  
consulta [ 22-07-2014].

[18] Nudged Elastic Band manual VASP.[página web].  
<http://theory.cm.utexas.edu/vtsttools/neb.html> [22-07-2014]