



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTORADO EN FISICA

ESTUDIO TEÓRICO DE LA FORMACIÓN DE NANOESTRUCTURAS
DE CARBONO SOBRE SUPERFICIES DE CATALIZADORES

MATÍAS ABEL OSCAR QUIROGA

BAHIA BLANCA

ARGENTINA

2012

PREFACIO

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Física, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito del Departamento de Física durante el período comprendido entre el 18 de Septiembre de 2007 y el 8 de Febrero de 2012, bajo la dirección de la Doctora Gabriela Fernanda Cabeza y la dirección adjunta del Doctor Miguel Darío Sánchez.

RESUMEN

En la presente tesis se ha realizado un estudio teórico de la formación de nanoestructuras de carbono sobre superficies de catalizadores empleando un método *ab-initio* basado en la teoría DFT (VASP). Para caracterizar distintas formas de interacción entre los adsorbatos y los substratos, se han elaborado varios modelos de superficies y de nanopartículas.

Se logró discernir la fase inicial en la obtención de átomos de carbono, a partir del estudio de la reacción de reformado de metano en seco, que luego constituirían las estructuras de carbono tipo grafeno.

Una vez obtenido el carbono de la síntesis, se procedió a estudiar su adsorción sobre el substrato, considerando diferentes superficies con defectos y a distintos cubrimientos.

Para poder comprender las particularidades que gobiernan el proceso de crecimiento del grafeno sobre Pd, se procedió a repetir el estudio sobre Pt y Ni por ser representantes de interacciones grafeno-metal con propiedades completamente distintas. En este punto se procedió a completar el análisis con las monocapas de grafeno ya formadas sobre el metal. Los resultados mostraron que las fuerzas de Van der Waals juegan un papel dominante en la adsorción de grafeno en Pd.

Los resultados teóricos explican algunas de las particularidades encontradas con imágenes de Microscopía de Alta Resolución, como ser la deformación de las partículas de Pd, el crecimiento de grafeno paralelo a la superficie del metal y la disociación del grafeno de la partícula.

Para finalizar vale mencionar que los resultados de espectros vibracionales en la adsorción de especies intermedias de la reacción (CH_x , CO) muestran buen acuerdo con resultados experimentales de Espectroscopía Infrarroja.

ABSTRACT

In this theoretical thesis, *ab-initio* calculus have been performed in order to study the formation of carbon nanostructures on surfaces of catalysts by using a method based on DFT theory (VASP). To characterize different forms of interaction between adsorbates and substrates have been developed several models of surfaces and nanoparticles.

We succeeded in discern the initial phase in obtaining carbon atoms, from a study of the reaction of dry reforming of methane, which constitute the graphene-like carbon structures.

Once the carbon is obtained from the synthesis, we proceeded to study its adsorption on the substrate by considering different surfaces with defects and at various coverages.

To understand the characteristics that govern the process of growth of graphene on Pd, we proceeded to repeat the study on Pt and Ni, in order to be representatives of graphene-metal interactions, with completely different properties. At this point we proceeded to complete the analysis of the graphene monolayer already formed on the metal. The results showed that the Van der Waals forces play a dominant role in the adsorption of graphene on Pd.

The theoretical results explain some of the features found with images of High Resolution Microscopy, such as the deformation of the Pd particles, the growth of graphene parallel to the metal surface and the dissociation of graphene from the particle.

To end, it is worth mentioning that the results of vibrational spectra on the adsorption of intermediates of the reaction (CH_x , CO) show a good agreement with experimental Infrared Spectroscopy results.

Dedico esta tesis con todo mi amor a mi esposa Camila

Agradecimientos

Agradezco a mi directora Dra. Gabriela F. Cabeza por su dedicación. Agradezco al Dr. Miguel D. Sánchez, al Dr. Norberto J. Castellani por las discusiones enriquecedoras que ayudaron al desarrollo de la tesis y al Ing. Fernando A. Caba por su soporte técnico.

Agradezco la ayuda financiera del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) que ha solventado toda mi formación doctoral y que ha apoyado siempre este proyecto. También debo mencionar al Departamento de Física de la UNS y al Instituto de Física IFISUR, por haberme brindado su ayuda y un lugar de trabajo.

Siempre estaré agradecido a mi esposa Camila Petti por su apoyo incondicional y su dulce dedicación.

A mi amada familia, a mi padre Oscar, quien me enseñó las primeras leyes de la naturaleza; a mi madre Inés quien me enseñó el valor del estudio. A mis hermanos Gerardo y Verónica que siempre me acompañan y me incentivan.

Por sus desinteresadas amistades, por sus oportunos y sabios consejos, y por hacer de la oficina un lugar más agradable, quiero mencionar a: Patricia Benedetti, Guillermina Gómez, Sebastián Otranto, Dante Patrignani, Gustavo Gasaneo, Fernando Buezas, Adrián Colombo, Guillermo Capobianco y Daniel Cariatore.

Es mucha la gente buena que me ha ayudado de distintas maneras a lo largo de estos años y mencionarlos a todos llevaría escribir muchas páginas, por eso, a todo aquel que me ha brindado su ayuda también le estoy agradecido.

*El cosmos es todo lo que es, todo lo que fue y todo lo que será.
Nuestras más ligeras contemplaciones del cosmos nos hacen
estremecer: Sentimos como un cosquilleo nos llena los nervios,
una voz muda, una ligera sensación como de un recuerdo
lejano o como si cayéramos desde gran altura. Sabemos que
nos aproximamos al más grande de los misterios.*

Cosmos, Carl Sagan

“Estudio teórico de la formación de nanoestructuras de carbono sobre superficies de catalizadores”.

Índice General

1. Introducción	1
<i>Referencias.</i>	7
2. Fundamentos teóricos.	8
2.1 <i>Introducción.</i>	8
2.2 <i>Modelización de sistemas periódicos.</i>	8
2.2.1 Red de Bravais y red recíproca.	8
2.2.2 Ecuación de Schrödinger de un cristal. Método <i>ab-initio</i>	11
2.2.3 Teorema de Bloch y ondas planas.	14
2.3 <i>Antecedentes teóricos sobre la DFT.</i>	15
2.3.1 Ecuaciones de Kohn-Sham	16
2.3.2 Funcionales de Correlación e Intercambio	21
2.3.3 Estructuras de Bandas.	22
2.3.4 Pseudopotenciales.	24
2.3.5 Ciclo de autoconsistencia.	25
2.3.6 Método de la banda elástica.	26
2.4 <i>Detalles computacionales.</i>	28
2.4.1 Implementación en el VASP.	28
2.4.2 Cálculo de propiedades estructurales.	30
2.4.3 Cálculo de propiedades electrónicas.	33
2.4.4 Cálculo de frecuencias.	33
2.5 <i>Fuerzas de Van der Waals.</i>	35
<i>Referencias.</i>	37
3. Producción de Carbono.	39
3.1 <i>Introducción.</i>	39

3.2	<i>Descomposición catalítica de hidrocarburos sobre catalizadores sólidos.</i>	41
3.3	<i>Modelado de los intermediarios de la reacción de reformado en seco.</i>	42
3.3.1	Estudio de la adsorción de CO ₂ , CH ₄ y sus intermediarios sobre Pd(111).	43
3.3.2	Estudio de la adsorción de CO y CH _x (x = 1 – 3) sobre el nanocluster Pd ₇₉ .	49
3.4	<i>Conclusiones del capítulo.</i>	54
	<i>Referencias.</i>	56
4.	Adsorción de Carbono sobre Pd, Pt y Ni.	58
4.1	<i>Introducción.</i>	58
4.2	<i>Estudio de la adsorción monoatómica y posibles caminos de difusión.</i>	58
4.2.1	Adsorción de C a mayores cubrimientos: formación de anillos sobre el metal.	64
4.3	<i>Adsorción de C sobre Ni y Pt. Comparación con el caso del Pd.</i>	67
4.4	<i>Conclusiones del capítulo.</i>	68
	<i>Referencias.</i>	70
5.	Nucleación y crecimiento de estructuras tipo grafeno sobre Pd, Pt y Ni: estudio comparativo.	71
5.1	<i>Introducción.</i>	71
5.2	<i>Incorporación sucesiva de C: formación de anillos de C.</i>	71
5.3	<i>Análisis de las estructuras de anillos.</i>	78
5.4	<i>Densidad de estados.</i>	80
5.5	<i>Conclusiones del capítulo.</i>	81
	<i>Referencias.</i>	83
6.	El grafeno.	84
6.1	<i>Introducción.</i>	84
6.2	<i>Estudio de una monocapa de grafeno empleando diferentes funcionales de correlación e intercambio.</i>	86
6.3	<i>Propiedades electrónicas y estructura de bandas.</i>	87
6.4	<i>Adsorción de grafeno sobre Pd, Ni y Pt.</i>	90
6.5	<i>Conclusiones del capítulo.</i>	92
	<i>Referencias.</i>	94

7. Nexo con lo experimental.	95
7.1 <i>Introducción.</i>	95
7.2 <i>Comparación de frecuencias de vibración calculadas de los absorbatos CO y CH_x sobre Pd con datos de Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).</i>	96
7.3 <i>Comparación de estructuras gráficas modeladas sobre nanopartículas de Pd con imágenes de Microscopía de Efecto Túnel de Alta Resolución (HRTEM).</i>	101
7.4 <i>Conclusiones del capítulo.</i>	104
<i>Referencias.</i>	106
8. Conclusiones Generales.	108
Apéndice A.	112
Apéndice B.	117
Lista de Tablas.	119
Lista de Figuras.	121
Publicaciones.	125

1. Introducción

En la física molecular no se acostumbra a caracterizar las masas de los átomos y de las moléculas por sus valores absolutos (en kilogramos), sino por magnitudes adimensionales relativas que se denominan masa atómica relativa y masa molecular relativa. Como masa atómica unitaria se toma la 1/12 de la masa del isótopo del carbono ^{12}C .

Física Molecular, A.N Matvéev

Un recorrido por la tabla periódica tendría que dedicar un vasto capítulo al más versátil de sus elementos: el *carbono*. Su importancia es tal que ha dividido el estudio de la química en dos: química orgánica (o del carbono) e inorgánica. El carbono cuenta con una gran cantidad de propiedades que dependen de cómo los átomos de carbono son enlazados. Por más de 6000 años, el carbón (o el carbono) ha sido utilizado para la reducción de óxidos metálicos. El carbono en su forma de grafito fue descubierto o más bien nombrado, en 1789 por Abraham Gottlob Werner. En 1813, Humphry Davy usó una lente para concentrar los rayos del sol en un diamante en una atmósfera de oxígeno, y demostró que el único producto de la combustión era dióxido de carbono, demostrando que el diamante estaba compuesto por este material. Se determinó así que ambos materiales, grafito y diamante, estaban compuestos por el mismo elemento químico. Hubo que esperar 200 años para dar otro gran salto en la ciencia del carbono que se debió al nacimiento de la nanociencia.

En los últimos años, la miniaturización de los productos se ha convertido en un aspecto dominante de la economía y la técnica. Debido a las ventajas que representa esta miniaturización, la nanociencia se ha vuelto una de las áreas más importantes y de mayor proyección en la industria. La nanociencia estudia a aquellos elementos cuyas dimensiones se encuentran por debajo de los 100 nm, y se pueden mencionar a los

nanotubos de carbono, las nanofibras, los nanohilos, los nanoporos, las nanopartículas, los nanofilmes, etc.

En cuanto a las nanoestructuras de carbono se puede mencionar un hecho que dio comienzo a su estudio y producción. En 1985 los científicos descubrieron el fullereno al detectar resultados anómalos en los espectros de masa en la evaporación de arreglos de carbono [1]. Este descubrimiento desató una nueva perspectiva en cuanto a la arquitectura del crecimiento de estructuras del carbono sp^2 basada en sencillos principios geométricos que pueden devenir en sorprendentes propiedades y aplicaciones.

Más tarde, en 1991 Sumio Iijima [2], descubrió los nanotubos de carbono (*carbon nanotubes* CNT) unas estructuras con diámetro nanométrico y longitud micrométrica (suelen exceder los 1000 nm). La estructura de los CNT consiste en enrollamientos cilíndricos de hojas de grafito (llamadas grafeno) para obtener cilindros de diámetros nanométricos. Los CNT forman parte de la familia de los fullerenos, que incluye, a su vez, a los *buckyballs*. En tanto que los *buckyballs* son de forma esférica, los CNT son de forma cilíndrica; la terminación de algunos CNT es abierta y la de otros cerrada con un semifullereno en su punta (**Figura 1.1**).

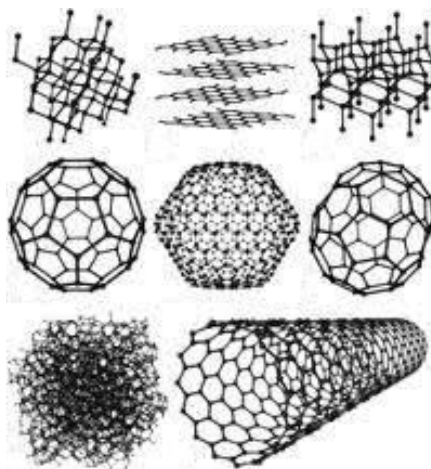


Figura 1.1. El carbono y sus diferentes estructuras microscópicas

La estructura hexagonal de una única lámina de grafito llamada grafeno, cuenta con notables propiedades mecánicas y de transporte eléctrico. La preparación del material grafeno en la superficie de distintos metales, ha sido fuente de una gran actividad científica en los últimos años. A partir de un artículo publicado en el año 2004 [3], donde se reportó la preparación de un filme 2D de este nuevo material con la misma estructura que las capas individuales del grafito, se ha desencadenado un gran número

de publicaciones [4-6] que de alguna forma condujeron al galardón del premio Nobel de Física 2010 para A. Geim y K. Novoselov. La agencia Thomsom [7] publicó en 2011, una gráfica que muestra la creciente importancia tecnológica y científica del material grafeno (**Figura 1.2**), donde se puede ver el número de patentes relacionadas con el grafeno publicadas por año.

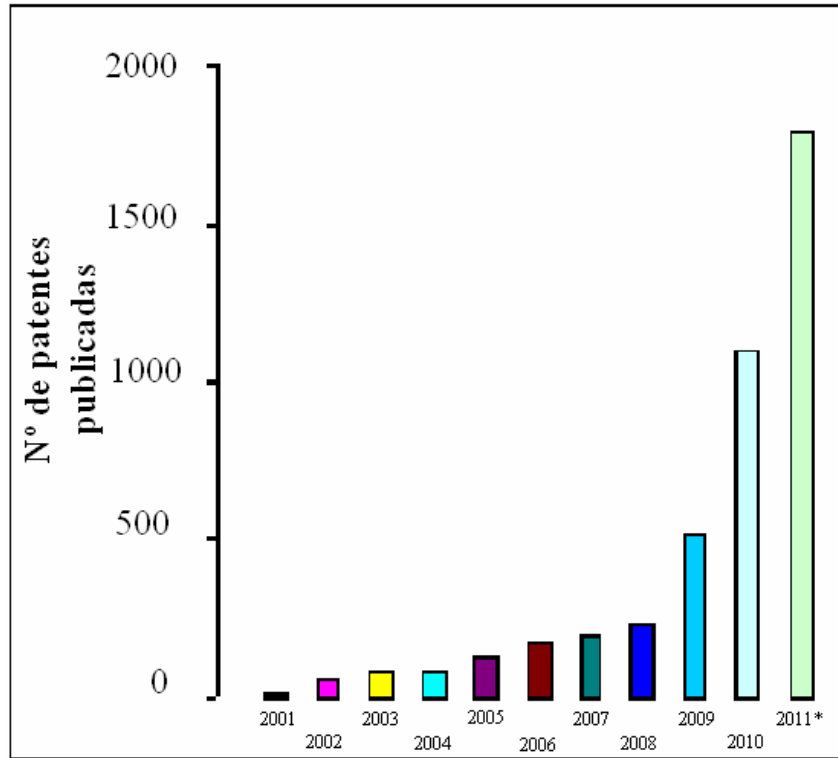


Figura 1.2. Número de patentes publicadas por año desde el 2001. * Proyección.

Las monocapas de grafeno se preparan sobre las superficies de distintos metales mediante la segregación superficial del carbono y la descomposición de distintos hidrocarburos. Usualmente estos filmes se alinean de manera no rotacional con la superficie del metal. En muchos casos, el ordenamiento entre las capas, despliega una estructura de Moiré con extensos patrones periódicos debidos al desajuste entre los parámetros de red del grafeno y del metal subyacente. Estos metales y el grafeno suelen estar separados por distancias que oscilan entre los 2.1 y los 3.8 Å dependiendo del tipo de interacción, química o física. Estas variaciones también se manifiestan en la estructura electrónica de los sistemas que muestran un comportamiento electrónico singular que promete un amplio espectro de aplicaciones.

Al momento de comenzar esta tesis, se contaba con información experimental respecto a la formación y crecimiento de fibras de carbono en catalizadores de Pd soportados sobre alúmina, en la reacción de reformado de metano con dióxido de

carbono para obtener hidrógeno como gas de síntesis [8]. Los resultados de la caracterización, por medio de técnicas espectroscópicas HRTEM (*High Resolution Transmisión Electrón Microscopy*), mostraron que las fibras crecen desprendiendo a la partícula metálica del sustrato; el tipo de fibra que se obtuvo está relacionado con la forma de la partícula que la generó y el crecimiento de la fibra comienza con la formación de láminas gráficas en la superficie de la partícula metálica. A su vez Lee *et al.* [9] publicaron en 2005, un trabajo sobre síntesis de nanotubos de carbono sobre catalizadores de Pd soportado, para la descomposición catalítica de acetileno en lugar de metano. Encontraron que a 973 K los materiales carbonosos están en su mayoría constituidos por nanofibras de diámetros que van de los 9 a los 26 nm, y que las estructuras resultan de un mayor ordenamiento cristalino para bajas concentraciones de metal (0.5 wt%) de carga. Mostraron, a su vez, que a 1073 K es favorecida la formación de nanotubos de paredes más ordenadas.

A la fecha, aún falta elucidar cómo son las interacciones del sistema grafeno-sustrato dependiendo cuál sea el metal sustrato en cuestión, en especial para aquellos metales pertenecientes al grupo diez de la Tabla periódica. En este sentido, en la presente tesis se realizaron cálculos empleando la teoría de la Funcional Densidad (DFT) intentando aportar elementos que permitan comprender los mecanismos de interacción grafeno-metal, en especial para los metales controversiales como son el Pd, el Pt y el Ni. Para comprender el origen de los procesos de la interface, se han realizado cálculos que permiten elucidar los mecanismos por los cuales el carbono puede ensamblarse, en las etapas iniciales del crecimiento, en estructuras tipo grafeno o nanofibras en la superficie del Pd.

Rodriguez [10] investigó la impregnación de metales sobre distintos sustratos característicos en la catálisis como grafito, Al_2O_3 , SiO_2 . y propuso que las especies activas en la formación de nanotubos, son los metales y no los sustratos. Este mecanismo propuesto supone la adsorción y descomposición de los hidrocarburos sobre las partículas metálicas que actúan como catalizador, originando la formación de carburos superficiales inestables, que en las condiciones de reacción se descomponen con facilidad. Más tarde Snoeck *et al.* [11] propusieron que estos mecanismos de disociación y segregación de especies de carbono permiten que el carbono atómico obtenido penetre y difunda a través de la partícula metálica en dirección al soporte, siendo el gradiente de temperaturas, existente en la partícula, o el gradiente de concentración de carbono, las fuerzas impulsoras necesarias para este proceso.

Finalmente, el carbono deja la partícula alcanzando la superficie del soporte, precipitando y dando lugar a la formación de fibras sólidas o huecas dependiendo del tamaño de la partícula metálica, la interacción metal-soporte que puede desarrollarse en el catalizador y la temperatura de reacción, aunque este aspecto está todavía sin aclarar. En otras palabras el modelo plantea que después de la descomposición, el carbono disuelve dentro del cuerpo de la nanopartícula metálica hacia la parte posterior, donde los átomos de carbono son incorporados a una nueva capa de grafeno de la nanofibra en crecimiento. En este caso, la difusión a través de la partícula es gobernada por el gradiente de concentración establecido entre las interfaces gas-metal y metal-grafeno. No obstante, el papel puntual de la superficie de la nanopartícula también ha sido considerado de importancia, por lo que también se han propuesto modelos de crecimiento basados en la mediación de la superficie en el transporte del carbono [11-16]. Un estudio más reciente de Esconjauregui *et al.* [17] sobre el fundamento de la nucleación y el crecimiento de nanomorfologías, propone que los metales con pocas vacancias-d (tales como Ni, Co o Fe) son los mejores catalizadores para la nucleación y el crecimiento de CNT dado que así como pueden formar carburos metaestables también pueden liberar átomos bajo condiciones características de síntesis de CNT. Los metales con un número alto de vacancias-d son catalizadores activos sólo si sus carburos estables se pueden descomponer liberando al carbono, mientras que metales con orbitales-d repletos son catalizadores activos sólo en la nanoescala (nanopartículas de ~1 nm o más pequeñas).

Una manera de explicar el posible mecanismo físico-químico involucrado en la formación de nanomateriales de carbono (CNM, *carbon nanomateriales*) es la aplicación *in situ* de HRTEM. El empleo de esta técnica permite visualizar la dinámica de interacción sólido-gas en el nivel atómico, dando sustento a uno de los más aceptados mecanismos de formación de CNF a partir de partículas metálicas soportadas. HRTEM fue usado para obtener a resolución de escala atómica, la formación de nanofibras de grafito de pared múltiple mediante descomposición de metano sobre nanoclusters de níquel [18]. Los resultados revelan que la nucleación y el crecimiento de las capas de grafeno están asociados con la dinámica de formación y reestructuración de los *step-edges* monoatómicos en la superficie de níquel. Cálculos realizados dentro de la teoría de la densidad funcional, mostraron que las observaciones experimentales son consistentes con los mecanismos de crecimiento relacionados al transporte en la superficie de átomos de carbono y de níquel.

La presente tesis cuenta con otros siete capítulos, además de la presente **Introducción**. En el **capítulo 2** se presentan los fundamentos teóricos en los cuales se sustentan los cálculos. Se dará detalle de la teoría que involucra la física del estado sólido y de las estrategias teóricas y computacionales que se llevaron a cabo.

En el **capítulo 3** se hablará de la producción de carbono a partir de la descomposición de especies carbonadas y su adsorción en Pd.

En el **capítulo 4** se realizará un estudio de la adsorción y difusión del carbono, sobre las superficies de Pd, Pt y Ni. Se estudiará la importancia de los defectos de la superficie y se brindará una primera hipótesis respecto al mecanismo de formación de las nanoestructuras de carbono. A su vez, se modelará la adsorción de un mayor número de átomos de carbono para estudiar la formación de estructuras de anillos tipo grafeno.

En el **capítulo 5** se ampliará el estudio realizado en el capítulo 4, para elucidar la formación de estructuras tipo grafeno. El estudio comparativo brindará nuevos sustentos para tratar de comprender las peculiaridades en la formación de estructuras tipo grafeno en Pd. En esta sección los estudios se harán con mayor detenimiento en cada una de las etapas de la formación de la fibra, con el objetivo de poder hacer una comparación rigurosa en todas las etapas del proceso de crecimiento.

En el **capítulo 6** se hablará de la estructura de grafeno ya formada sobre los tres sistemas Pd, Pt y Ni. Con ayuda de la teoría de bandas y de la densidad de estados, se estudiarán las propiedades electrónicas del grafeno adsorbido en cada sistema.

En el **capítulo 7** se establecerá un nexo con resultados experimentales del grupo de investigación y de la bibliografía. A través del modelado teórico se intentará dar explicación a los resultados experimentales de Espectroscopia Infrarroja (FTIR) e imágenes de Microscopia de Efecto Túnel de Alta Resolución (HRTEM).

La tesis cuenta a su vez con un **capítulo 8** donde se presentan las conclusiones generales a todos los capítulos.

A su vez, existen dos **Apéndices**; en el **A** se muestran algunos ejemplos de aplicación de códigos computacionales escritos en lenguaje *python*, desarrollados por el tesista para crear en forma sistematizada, los modelos de superficies y nanopartículas empleados en la tesis. En el **B** se presentan las curvas de densidades de estados y estructura de bandas de los sistemas grafeno puro, y grafeno adsorbido sobre Pd, Pt y Ni, realizadas con el P4VASP.

Se agregan también una **lista de Tablas y Figuras** y un resumen de las publicaciones realizadas durante el desarrollo de la tesis.

Referencias

- [1] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley; *Nature* 162 (1985) 318.
- [2] S. Iijima; *Nature* 56 (1991) 354.
- [3] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov; *Science* 306 (2004) 666.
- [4] K.S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T.J. Booth, V.V. Khotkevich, S.V. Morozov, A.K. Geim; *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 102 (2005) 10451.
- [5] M. Wilson; *Phys. Today* 59(1) (2006) 21.
- [6] A.K. Geim, K.S. Novoselov, *Nature Mat.* 6 (2007) 183.
- [7] Agencia Thomsom Innovation ®; www.Thomsominnovatio.com.
- [8] M.D. Sánchez, M.S. Moreno, I. Costilla and C.E. Gigola, *Cat. Today* 133–135 (2008) 842.
- [9] S-Y Lee, M. Yamada, M. Miyake; *Sci. Technol. Adv. Mater.* 6 (2005) 420.
- [10] N.M. Rodriguez; *J. Mat. Res.* 8 (1993) 3233.
- [11] J.W. Snoeck, G.F. Froment, M. Fowles; *J. of Cat.* 169 (1997) 240.
- [12] T. Baird, J. R. Fryer, B. Grant; *Carbon* 12 (1974) 591.
- [13] H. E. Grenga, K. R. Lawless; *J. Appl. Phys.* 43 (1972) 1508.
- [14] S. Hofmann, C. Ducati, J. Robertson, B. Kleinsorge; *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 135.
- [15] A. Oberlin, M. Endo, T. Koyama; *J. Cryst. Growth* 32 (1976) 335.
- [16] D. Chen, K. O. Christensen, E. Ochoa-Fernández, Z. Yu, B. Tøtdal, N. Latorre, A. Monzón, A. Holmen; *J. of Catal.* 229 (2005) 82.
- [17] S. Esconjauregui, C. M. Whelan, K. Maex; *Carbon* 47 (2009) 659.
- [18] S. Helveg, C. Lopez-Cartes, J. Sehested, P.L. Hansen, B.S. Clausen, J.R. Nostrup Nielsen, F. Abild-Pedersen, J.K. Nørskov; *Nature* 427 (2004) 426.

2. Fundamentos Teóricos

Nessuna humana investigatione si po dimandare vera scientia s'essa non passa per le mattematiche dimonstrationsi.

Libro di pittura, Leonardo Da Vinci

El hombre más la máquina es más poderoso que ambos.

Cómo la vida imita al ajedrez, Garry Kasparov

2.1 Introducción

En este capítulo se pretende mostrar una visión general de los distintos métodos teóricos desarrollados para resolver de forma aproximada la ecuación de Schrödinger. Se exponen las distintas aproximaciones realizadas y las ventajas e inconvenientes de cada método. La intención de este capítulo no es la de presentar una completa introducción sobre métodos teóricos sino exponer los aspectos más importantes que faciliten la discusión de los resultados de esta tesis. Se muestra también la información relevante que puede extraerse de los cálculos teóricos para la interpretación de las propiedades de un sistema. Éstas son: la configuración de nuestro sistema y las energías de adsorción para la interpretación del enlace adsorbato-substrato.

2.2 Modelización de sistemas periódicos.

2.2.1. Red de Bravais y red recíproca.

Un cristal ideal es un cuerpo compuesto de átomos distribuidos en una red definida por la existencia de tres vectores de translación \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 , (no coplanares) que tienen la propiedad de que el edificio atómico visto desde un punto \mathbf{r} es idéntico al que corresponde al punto

$$\mathbf{R}' = \mathbf{R} + n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (2.1.1)$$

en donde n_1, n_2, n_3 son números enteros arbitrarios. Los vectores de traslación se llaman *fundamentales* cuando dos puntos cualesquiera, \mathbf{R} y \mathbf{R}' , desde los cuales la red presenta el mismo aspecto, satisfacen siempre la **ecuación (2.1.1)** con una elección apropiada de los enteros n_1, n_2, n_3 . Con frecuencia se identifican a los ejes cristalinos con los vectores $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$, aunque en ocasiones se utilizan ejes definidos de un modo distinto (no fundamentales). Por lo tanto, los cristales pueden ser modelizados por una red de puntos, conocida como red de Bravais.

La operación de desplazar un cristal paralelamente a sí mismo, una distancia vectorial

$$\mathbf{T} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (2.1.2)$$

se denomina *traslación*. La totalidad de tales operaciones para todos los valores enteros de n_1, n_2, n_3 , constituye el *grupo de traslación* del cristal. Las características descriptivas esenciales de las estructuras cristalinas son sus simetrías.

En general, la mayor parte de las redes cristalinas no cumplen las restricciones de la red de Bravais; sin embargo, siempre se pueden reagrupar los átomos de manera que se obtenga una nueva distribución que sí se ajuste a la definición.

El volumen determinado por los vectores $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ se denomina *celda primitiva*. Esta celda representa el volumen mínimo de la red de Bravais, y si se traslada en todas las direcciones posibles de \mathbf{T} se puede reproducir la red completa sin huecos y sin acoples. Al estudiar algunas de las propiedades del cristal suele ser más eficaz definir la celda primitiva de otra forma, que se conoce como *celda de Weigner-Seitz*. Esta celda se construye a partir de un punto de la red y toda la región del espacio más próxima a él que a otro punto. Por lo tanto, el volumen de esta celda está determinado por los planos perpendiculares que parten por la mitad a los segmentos de unión entre el punto elegido y sus primeros vecinos. Existen siete sistemas cristalinos que cumplen la simetría de la red, cuatro tipos de celda, y en consecuencia catorce redes de Bravais tridimensionales [1,2].

La *red recíproca* es una red de Bravais, con vectores primitivos $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$, tales que todo vector \mathbf{G} que pertenezca a la red se puede expresar como una combinación lineal (con coeficientes enteros) de los vectores primitivos

$$\mathbf{G} = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3 \quad (2.1.3)$$

Estos vectores primitivos de la red recíproca se generan a partir de los vectores primitivos de la red directa, según las ecuaciones:

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \otimes \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \otimes \mathbf{a}_3)}; \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \otimes \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \otimes \mathbf{a}_3)}; \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \otimes \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \otimes \mathbf{a}_3)} \quad (2.1.4)$$

El espacio recíproco es un concepto que facilita el estudio de estructuras periódicas y la descripción de fenómenos que suceden en las mismas, como por ejemplo la difracción de la radiación electromagnética sobre los cristales, que permite conocer cómo están distribuidos los átomos, sus estados electrónicos (construcción de las bandas energéticas), oscilaciones de la red, etc. Por tanto, el estudio de la mayoría de las propiedades del sólido es más fácil realizarlo en la red recíproca. Además, el paso de una red a la otra es muy sencillo, ya que los vectores primitivos de ambas redes cumplen la siguiente propiedad:

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (2.1.5)$$

La primera zona de Brillouin es el nombre que recibe la celda de Weigner-Seitz de una red recíproca. Las propiedades más relevantes de la red recíproca son:

- Los vectores de la red \mathbf{G} constituyen un espacio discreto de vectores de onda \mathbf{k} , ya que según la **ecuación (2.1.5)** tienen dimensiones de inversa de longitud; mientras que en la red directa hay vectores de posición \mathbf{R} , en la red recíproca hay vectores de onda \mathbf{G} .
- Cualquier vector que pertenezca a la red recíproca es perpendicular a la red directa de acuerdo con la **ecuación (2.1.5)**.
- La red recíproca de una red recíproca es una red directa.
- La red recíproca es unívoca, es decir, no depende de la elección de los vectores primitivos de la red directa.

Los *índices de Miller* se utilizan para describir las direcciones cristalinas y los planos de un cristal. La orientación de un plano puede darse a partir de un vector perpendicular al mismo. Entonces, para describir un plano se elige el vector de la red recíproca más corto con coeficientes enteros, ya que todo vector de la red recíproca es perpendicular a una familia de planos de la red directa. Por tanto, cuando se dice que un plano tiene por índices (hkl) significa que este plano corta a los tres ejes x, y, z a las distancias del origen de coordenadas x_1 , y_1 , y z_1 respectivamente, tales que:

$$h = \frac{a_1}{x_1}; \quad k = \frac{a_2}{y_1}; \quad l = \frac{a_3}{z_1} \quad (2.1.6)$$

siendo a_1 , a_2 y a_3 los parámetros de la celda unidad.

2.2.2. Ecuación de Schrödinger de un cristal. Métodos *ab initio*.

En el ámbito de la simulación teórica computacional, una de las principales estrategias para obtener los parámetros, que son de suma importancia como son la energía, la densidad electrónica, consiste en resolver la ecuación de Schrödinger para el sistema incluyendo en la misma los núcleos y electrones considerados:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.2.1)$$

donde:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 \right) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.2.2)$$

Ψ es la función de onda, \mathbf{r} denota posiciones espaciales, Z es la carga de las partículas en nuestro sistema y E es la energía del estado fundamental o de un estado excitado. La función de onda proporciona un gran número de propiedades del sistema.

La solución analítica exacta de esta ecuación es desconocida incluso para átomos o moléculas muy sencillas con lo que es necesario recurrir a métodos aproximados. A pesar de ello, existen actualmente métodos capaces de obtener resultados satisfactorios. Los primeros métodos semi-empíricos desarrollados en los inicios de la simulación computacional, de alguna forma sólo completaban el análisis comenzado en los

experimentos. Hoy en día existen métodos más exactos basados en los primeros principios capaces de predecir comportamientos en sistemas químicos. A partir de estos métodos teóricos podemos obtener información que no es fácilmente accesible a partir de métodos experimentales. La primera aproximación realizada para la resolución de la ecuación de Schrödinger es la aproximación de Born-Oppenheimer. Esta aproximación supone que debido a que los núcleos son mucho más pesados que los electrones, el movimiento de los núcleos y los electrones puede considerarse de forma independiente. Esta aproximación simplifica los cálculos teóricos al permitir la separación de variables fijando la posición de los núcleos y resolver únicamente la ecuación electrónica. La ecuación electrónica describe el movimiento de los electrones dentro del campo de los núcleos fijos. Por tanto, la energía electrónica es función de la posición de los núcleos. La representación de la energía electrónica en función de la posición de los núcleos es una superficie de energía potencial. Se denomina de esta forma porque los núcleos, a partir de la aproximación de Born-Oppenheimer [2], se mueven según la superficie de energía potencial obtenida resolviendo la parte electrónica. Por lo tanto, según esta aproximación, el hamiltoniano se puede separar como un hamiltoniano electrónico:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-n} \quad (2.2.3)$$

Y se resuelve la ecuación de Schrödinger (**ecuación 2.2.1**) para cada configuración nuclear.

El método Hartee-Fock [3] es uno de los métodos aproximados más sencillos para resolver el problema del hamiltoniano con varios electrones y ha sido la base para el desarrollo de otros métodos *ab-initio* más eficaces. La función de onda, en este método, se describe como un determinante de Slater de N orbitales:

$$\Psi = \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \psi_1(x_2) & \dots & \psi_1(x_N) \\ \psi_2(x_1) & \psi_2(x_2) & \dots & \psi_2(x_N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_N(x_1) & \psi_N(x_2) & \dots & \psi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (2.2.4)$$

donde x incluye las coordenadas espaciales y de spin. De esta forma se consigue que la función de onda sea antisimétrica respecto al intercambio de electrones para cumplir el

principio de exclusión de Pauli. En el método Hartree-Fock, los orbitales describen el movimiento de cada electrón dentro del campo producido por los núcleos y los restantes $n-1$ electrones. Los orbitales son descritos como combinación lineal de funciones de base ϕ conocidas:

$$\Psi_i = \sum_k^M c_{ik} \phi_k \quad (2.2.5)$$

De esta forma el problema se reduce a un problema de álgebra lineal donde los coeficientes c_{ik} son obtenidos mediante métodos iterativos a partir de las ecuaciones de Hartree-Fock y teniendo en cuenta el principio variacional para el estado fundamental. El método Hartree-Fock es insuficiente debido a que utilizando un único determinante para la descripción de la función de onda no se describe correctamente la correlación electrónica. El único caso donde un único determinante es suficiente para describir de forma exacta la función de onda es para un sistema donde no existe interacción electrón-electrón. Existen dos estrategias diferentes para solucionar el problema de la correlación electrónica: utilizar la teoría perturbacional o añadir más determinantes de Slater a partir del método de interacción de configuraciones (CI). La limitación de los métodos *ab-initio* es que necesitan de un alto costo computacional y no ha sido hasta el mejoramiento de la capacidad de cálculo computacional que han podido ser aplicados a sistemas más complejos. El costo computacional en estos métodos crece exponencialmente con el número de electrones (N) en el sistema. Entre los distintos métodos aproximados puede observarse que a mayor exactitud, su costo crece más rápidamente con el número de electrones. En el método Hartree-Fock (HF) el costo escala con N^4 . Como fue comentado anteriormente, este método no reproduce correctamente la correlación electrónica. El problema puede ser resuelto introduciendo interacciones de configuraciones (HF-CI) [3] pero este método muestra una importante limitación debido a que el costo de cálculo aumenta con N^7 o N^8 . El desarrollo de la teoría del funcional de la densidad (DFT) creó una alternativa a estos métodos debido a que los métodos basados en DFT escalan con N^3 . Además, estos métodos introducen una parte importante de la correlación electrónica obteniendo de esta forma resultados satisfactorios, estos dos motivos han producido que, en los últimos años estén siendo tan utilizados en simulación computacional. Todos los resultados teóricos mostrados en esta tesis han sido obtenidos a partir de métodos DFT.

2.2.3 Teorema de Bloch y ondas planas.

El teorema de Bloch afirma que los auto-estados Ψ del hamiltoniano de un solo electrón $\hat{H} = -\hbar^2 \nabla^2 / 2m + U(\mathbf{r})$ con $U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ para \mathbf{R} pertenecientes a la red de Bravais, pueden ser elegidos con la forma funcional de una onda plana con la periodicidad de la red de Bravais:

$$\Psi_{nk}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{nk}(\mathbf{r}) \quad (2.2.3.1)$$

donde $u_{nk}(\mathbf{r}) = u_{nk}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$. El teorema de Bloch Ψ se puede escribir alternativamente, eligiendo los autoestados de H donde cada es un vector de onda \mathbf{k} , tal que:

$$\Psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \Psi(\mathbf{r}) \quad (2.2.3.2)$$

A partir del teorema de Bloch se concluye:

- Los autovalores de la **ecuación (2.2.1)** tendrán una dependencia $E = E(\mathbf{k})$ ya que, tanto H como Ψ están parametrizados por \mathbf{k} .
- En principio $E(\mathbf{k})$ es una función continua. La cuantización de los valores está supeditada a las condiciones de contorno.
- $E = E(\mathbf{k})$ es una función par y $\mathbf{k} = (0,0,0)$ conocido como punto Γ es uno de sus extremos
- Los vectores de onda \mathbf{k} siempre se pueden escoger dentro de la primera zona de Brillouin.

Uno de los modelos en la teoría del sólido, utiliza como aproximación el *modelo del electrón libre*, por lo tanto su función de onda se tiene que comportar como una onda plana. Esta onda tiene que estar modulada por una función que contenga información sobre la periodicidad de la red. Esta función de onda es la función de Bloch **(2.2.3.1)**. Aunque las ondas planas cumplen las condiciones periódicas de contorno **(2.2.3.2)** con \mathbf{R} , en la práctica no se trabaja con un número infinito de ondas planas, sino tan sólo aquellas que tenga una energía cinética más pequeña que la energía límite:

$$\frac{\hbar}{2m} |\mathbf{G} + \mathbf{k}|^2 < E_{\text{lim}} \quad (2.2.3.3)$$

La energía límite, llamada en inglés *energy cutoff* constituye uno de los parámetros importantes en los cálculos DFT y debe ser fijado siguiendo criterios de compromiso que ponderen la calidad de los resultados y el costo computacional que ellos demandan. En el presente trabajo de tesis se ha realizado un estudio de la respuesta en energía los distintos sistemas modelados con distintos valores de energía de corte para poder fijar este parámetro.

2.3 Antecedentes teóricos sobre la DFT

La teoría del funcional de la densidad es una teoría exacta basada en los dos teoremas de Hohenberg-Kohn [4]. El primer teorema establece que todas las propiedades del sistema en el estado fundamental pueden ser descritas a partir de la densidad electrónica. De esta forma la energía del estado fundamental puede escribirse como un funcional de la densidad electrónica del estado fundamental. El problema se simplifica debido a que reemplazamos el problema de buscar la función de onda que depende de $3N$ variables por el de buscar la densidad electrónica que depende únicamente de las tres coordenadas espaciales. El segundo teorema de Hohenberg-Kohn establece que existe un principio variacional para la energía en función de la densidad electrónica. Es decir, si n' no es la densidad del estado fundamental, n_0 , entonces: $E(n') > E(n_0)$. De esta forma, el estado fundamental puede encontrarse minimizando el funcional $E(n)$ respecto a la densidad electrónica teniendo en cuenta la restricción de que la integración de la densidad electrónica en todo el espacio debe ser igual al número total de electrones en el sistema. La energía electrónica puede escribirse en función de la densidad electrónica de esta forma:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.3.1)$$

donde el primer término $T_s[\rho(\mathbf{r})]$ es la energía cinética de un sistema de electrones sin interacción entre ellos con densidad $\rho(\mathbf{r})$. El segundo término describe la repulsión electrón-electrón y el cuarto término describe la energía potencial de la atracción núcleo-electrón y la repulsión entre pares de núcleos. El término $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ incluye el resto de las interacciones electrón-electrón y se denomina término de correlación e

intercambio. Desafortunadamente la forma exacta de este último término no es conocida y sólo ha podido ser determinada para unos pocos sistemas simples. Dado E_{xc} , se puede encontrar el potencial correspondiente V_{xc} usado en la ecuación de Kohn-Sham, tomando la derivación del funcional.

2.3.1 Ecuaciones de Kohn-Sham.

Dado un sistema polielectrónico $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$ donde N es el número de electrones y $\mathbf{x} = (\mathbf{r}, s)$ contiene las coordenadas espaciales y de espín (para cada electrón del sistema), la *probabilidad* de encontrar al electrón dentro de un elemento de volumen $d\mathbf{x}_1$ viene dada por la expresión:

$$d\mathbf{x}_1 = \int \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \quad (2.3.2)$$

por lo tanto, esta probabilidad no depende de dónde se encuentren el resto de los electrones. Además, como los electrones son partículas indistinguibles, la probabilidad de encontrar a cualquiera de ellos en el mismo elemento de volumen es igual a:

$$Nd\mathbf{x}_1 = \int \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N = \rho(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 \quad (2.3.3)$$

donde $\rho(\mathbf{x}_1)$ es la *función densidad*. Y si se integra esta función densidad respecto la coordenada de espín se obtiene la densidad electrónica del estado fundamental $\rho(\mathbf{r}_1) \equiv \rho(\mathbf{r})$:

$$\rho(\mathbf{r}_1)_1 = N \int \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) ds_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \quad (2.3.4)$$

Las propiedades más importantes de esta densidad electrónica son:

- Se anula a distancia infinita

$$\rho(\mathbf{r} \rightarrow \infty) = 0$$

- El número total de electrones se obtiene de su integración:

$$\int \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' = N \quad (2.3.5)$$

- Es un observable que se puede determinar experimentalmente.

Conocida la densidad electrónica ρ se conoce también la energía, ya que la energía es un *funcional de la densidad* ($E = E[\rho]$) y es un funcional exacto, sí y sólo sí ρ es exacta. Este funcional de la densidad se puede descomponer en otras funciones de la densidad:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ext}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.3.6)$$

donde se ha tenido en cuenta la aproximación de Born-Oppenheimer. $E[\rho]$ es la energía total, $T[\rho]$ es la energía cinética de los electrones, $V_{ext}[\rho]$ es el campo externo donde se mueven los electrones (la mayoría de las veces es el potencial electrón-núcleo), $J[\rho]$ es la repulsión coulombica y $E_{xc}[\rho]$ es la energía de correlación-intercambio.

Teoremas de Hohenberg y Kohn.

La teoría del funcional de la densidad se basa formalmente en los dos teoremas formulados por Hohenberg y Kohn:

- **PRIMER TEOREMA**

Cualquier observable de un estado estacionario fundamental no-degenerado puede ser calculado, en principio de forma exacta, a partir de la densidad electrónica de este estado fundamental.

Las consecuencias de este teorema son:

- a) cualquier observable puede escribirse como un funcional de la densidad electrónica del estado fundamental;
- b) de una densidad electrónica no pueden derivarse dos potenciales externos, ya que dada una densidad, el potencial externo ya queda determinado;
- c) la energía del estado fundamental es un funcional de la densidad electrónica:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ext}[\rho] + V_{e-e}[\rho] \quad (2.3.7)$$

donde $T[\rho]$ y $V_{e-e}[\rho]$ son funcionales universales porque no dependen del potencial externo.

- **SEGUNDO TEOREMA**

La densidad electrónica de un estado fundamental no-degenerado puede ser calculada, en principio de forma exacta, determinando aquella densidad que minimiza la energía del estado fundamental.

A partir de este teorema se deduce que:

Dada una densidad electrónica de prueba $\rho[\mathbf{r}']$, que sea N-representable, es decir, que cumpla las propiedades:

$$\rho'(\mathbf{r}') \geq 0 \quad \text{y} \quad \int \rho'(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' = N \quad (2.3.8)$$

Se cumple que:

$$E_0 \leq E[\rho'] = T[\rho'] + V_{ext}[\rho'] + V_{e-e}[\rho'] \quad (2.3.9)$$

donde E_0 es la energía del estado fundamental. La **ecuación (2.3.9)** nos asegura que dada una densidad de prueba se obtiene una energía mayor o igual que la energía exacta del estado fundamental. Por tanto, la densidad electrónica del estado fundamental no-degenerado se puede calcular de forma exacta, encontrando aquella densidad que minimice la energía del estado fundamental:

$$\left[\frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho} \right] = 0 \quad (2.3.10)$$

(de ahora en adelante escribiremos E_v , ya que la energía depende del potencial externo).

En conclusión, dada una densidad electrónica y aplicando los teoremas de Hohenberg y Kohn, se puede resolver la ecuación de Schrödinger electrónica en el estado fundamental mediante el método variacional, y calcular:

1. El número total de electrones según la **ecuación (2.3.8)**.
2. El potencial $U(\mathbf{r})$ (ver *sección 2.2.3*) queda fijo a partir del potencial externo:

$$\left[\frac{\delta V_{ext}[\rho]}{\delta \rho} \right] = V(\mathbf{r}) \quad (2.3.11)$$

3. La funcional de onda del estado fundamental, la energía cinética de los electrones y la energía de repulsión coulombica, ya que la densidad electrónica determina el hamiltoniano.

Ecuación fundamental del DFT.

La minimización del funcional de la energía respecto de la densidad electrónica ($\delta E_v[\rho] = 0$) se debe hacer asegurando la conservación de la N-representabilidad (**ecuación 2.3.10**) durante el proceso de optimización. Por eso se introduce la restricción:

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N = 0 \quad (2.3.12)$$

Esta restricción se introduce mediante el método de los multiplicadores de Lagrange, construyendo la función:

$$E_v[\rho] - \mu \left(\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right) \quad (2.3.13)$$

siendo μ el coeficiente indeterminado de Lagrange que contiene la información de un potencial químico. Así, minimiza la función **(2.3.13)**:

$$\delta \left(E_v[\rho] - \mu \left(\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right) \right) = 0 \quad (2.3.14)$$

Si se tiene en cuenta que el diferencial de un funcional F tiene la forma:

$$\delta F = F(\rho + \delta\rho) - F(\rho) = \int \frac{\delta F(\mathbf{r})}{\delta\rho(\mathbf{r})} \delta\rho d\mathbf{r} \quad (2.3.15)$$

se obtiene

$$\int \frac{\delta E_v(\rho)}{\delta\rho(\mathbf{r})} \delta\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \mu \int \delta\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0 \quad (2.3.16)$$

Reagrupando

$$\int \left\{ \frac{\delta E_v(\rho)}{\delta\rho(\mathbf{r})} - \mu \right\} \delta\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0 \quad (2.3.17)$$

Finalmente, se obtiene la condición de minimización restringida:

$$\mu = \frac{\delta E_v(\rho)}{\delta\rho(\mathbf{r})} \quad (2.3.18)$$

Además, como $T[\rho]$ y $V_{e-e}[\rho]$ no dependen del potencial externo, son funcionales universales y, en consecuencia, se pueden expresar como otro funcional (equivalente al Hartree-Fock que se llamará F_{FD}):

$$F_{FD}[\rho] = T[\rho] + V_{e-e}[\rho] \quad (2.3.19)$$

Finalmente, substituyendo las **ecuaciones (2.3.10), (2.3.14) y (2.3.19)** en la **ecuación (2.3.17)**, se expresa el potencial químico:

$$\mu = \frac{\delta E_v(\rho)}{\delta\rho(\mathbf{r})} = V(\mathbf{r}) + \frac{\delta F_{DF}(\rho)}{\delta\rho(\mathbf{r})} \quad (2.3.20)$$

esta es la ecuación llamada *ecuación fundamental de la teoría del funcional de la densidad*.

2.3.2 Funcionales de Correlación e Intercambio

Los efectos de correlación e intercambio se deben al principio de exclusión de Pauli. El solapamiento de las funciones de onda anti-simétricas de los electrones que interactúan resulta en efectos de atracción o repulsión, además de las fuerzas de Coulomb. La compleja naturaleza de la energía de correlación e intercambio E_{xc} limita las posibilidades de expresarla analíticamente en términos de la densidad. Esto implica, que debe utilizarse algún funcional aproximado. Hay una gran cantidad de aproximaciones funcionales disponibles, cada uno de los cuales puede trabajar mejor en diferentes sistemas.

La calidad del cálculo DFT está limitada a la aproximación del *funcional de correlación-intercambio* y ello ha producido un gran esfuerzo en desarrollar aproximaciones a este término. Una forma común de aproximar este término es la aproximación LDA (*Local Density Approximation*). La aproximación LDA parte de que si la densidad electrónica varía lentamente, el término de correlación e intercambio puede ser remplazado por el de un gas de electrones homogéneo. La densidad electrónica en un gas de electrones homogéneo es constante en todo el espacio. El término de correlación-intercambio puede ser determinado para este modelo mediante métodos Monte Carlo para diferentes densidades. Los valores obtenidos deben ser interpolados para poder ser utilizados en los cálculos DFT. Esto fue realizado por Vosko y colaboradores [5] y su interpolación es la comúnmente utilizada. La aproximación LDA predice satisfactoriamente algunas propiedades físicas como geometrías, frecuencias vibracionales y densidades de carga pero sobreestima propiedades como energías de enlace y barreras energéticas. A pesar de la simplicidad de sus asunciones, los métodos LDA producen resultados con una exactitud comparable a los métodos HF. Existen otras aproximaciones para mejorar los resultados LDA como la aproximación GGA (*Generalized Gradient Approximation*) [6,7]. En esta aproximación se considera un gas de electrones no uniforme. El término de correlación-intercambio en esta aproximación depende no solo de la densidad electrónica sino también del gradiente de la densidad. Existen diferentes funcionales basados en esta aproximación como el propuesto por Perdew y Wang (PW91) [8] o el propuesto por Lee, Yang y Parr (LYP) [9]. En la presente tesis, la mayoría de los cálculos fueron realizados bajo la aproximación GGA con los funcionales basados por Perdew y Wang, salvo en algunos pocos casos que son aclarados donde se utilizó la aproximación LDA.

Otra alternativa es utilizar métodos híbridos. Estos métodos se justifican a partir de la conexión adiabática [10] e introducen la parte del intercambio exacto. Existen diferentes funcionales híbridos como el método B3LYP o el método B3PW91 [11]. El código VASP (*Viena Ab-initio Simulation Package*) [12], en su versión VASP.5.2.11, que es la versión con la que se contaba al momento de terminar esta tesis, a los funcionales de correlación e intercambio, que ya se podían realizar como GGA, LDA o PBE, les incorpora la posibilidad de utilizar una combinación de potenciales híbridos.

2.3.3 Estructuras de bandas.

El índice n que aparece en el teorema de Bloch (ver **ecuación 2.2.3.1**) se debe a que para un dado valor de \mathbf{k} existen varias soluciones a la ecuación de Schrödinger. Así es que para la función $u(\mathbf{r})$ del teorema de Bloch queda determinada por un problema de autovalores:

$$H_k u_k(\mathbf{r}) = \varepsilon_k u_k(\mathbf{r}) \quad (2.3.3.1)$$

Con condiciones de borde:

$$u_k(\mathbf{r}) = u_k(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (2.3.3.2)$$

Debido a las condiciones periódicas de borde, se puede pensar a **(2.3.3.1)** como un problema de autovalores Hermítico restringido a una sola celda primitiva del cristal. Debido a que el problema de autovalores está restringido a un volumen fijo y finito, se puede esperar en términos generales a encontrar una familia infinita de soluciones con autovalores espaciados en forma discreta, y a cada nivel se lo puede caracterizar con su índice n .

Hay que destacar que en el problema de autovalores determinado por **(2.3.3.1 y 2.3.3.2)** el vector de onda \mathbf{k} aparece solamente como un parámetro del Hamiltoniano H_k sin restricciones especiales. En consecuencia, se espera que cada nivel de energía, para un dado \mathbf{k} , varíe en forma continua al variar \mathbf{k} . En este sentido se llega a una descripción de los niveles de un electrón en un potencial periódico en términos de una familia continua de funciones $\varepsilon_n(\mathbf{k})$.

Aunque todo el conjunto de niveles puede ser descrito con un \mathbf{k} restringido a una única celda primitiva, comúnmente es fructífero permitir a \mathbf{k} variar en el rango de todo el espacio k , aun teniendo una descripción altamente redundante. Debido a que el

conjunto de todas las funciones de onda y niveles de energía para dos valores de \mathbf{k} que difieren en el vector de la red recíproca deben ser necesariamente idénticos, se pueden asignar índices n a los niveles en un sentido tal que para un dado n , los autoestados y autovalores son funciones periódicas de \mathbf{k} en la red recíproca:

$$\begin{aligned}\Psi_{n,\mathbf{k}+\mathbf{K}}(\mathbf{r}) &= \Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ \varepsilon_{n,\mathbf{k}+\mathbf{K}} &= \varepsilon_{n\mathbf{k}}\end{aligned}\quad (2.3.3.3)$$

Esto lleva a una descripción general de los niveles de un electrón en un potencial periódico en términos de una familia continua de funciones $\varepsilon_{n\mathbf{k}}$ o $\varepsilon_n(\mathbf{k})$, cada una con la periodicidad de la red recíproca. La información contenida en estas funciones es la referida a la *estructura de bandas* del sólido. El nivel $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ se lo denomina *energía de banda*.

Para señalar brevemente la descripción de ciertas propiedades del sólido se puede especificar que un electrón en un nivel específico de una banda con índice n y un vector \mathbf{k} tiene una velocidad media no despreciable dada por:

$$\mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_n(\mathbf{k}) \quad (2.3.3.4)$$

Este es un hecho sumamente destacado. Afirma que existen estados estacionarios para un electrón en un potencial periódico en el cual, a pesar de la interacción del electrón con la red de iones fijos, el mismo se mueve indefinidamente sin ninguna pérdida en su velocidad media. Esto está estrictamente en contraste con la idea del modelo de Drude donde las colisiones son simples encuentros entre el electrón y los iones estáticos.

Otro concepto que surge del estudio de la topología de las estructuras de bandas es la idea de *masa efectiva* o *tensor masa efectiva*, que juega un papel importante al determinar la dinámica de los electrones cercanos a mínimos anisotrópicos (o *huecos* electrónicos cercanos a máximos anisotrópicos). El *tensor masa efectiva* está definido como:

$$[\mathbf{M}^{-1}(\mathbf{k})]_{ij} = \pm \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \varepsilon(\mathbf{k})}{\partial k_i \partial k_j} \quad (2.3.3.5)$$

donde el signo + o – depende de si \mathbf{k} se encuentra cercano a un máximo (*hueco*) o a un mínimo (electrón).

Aquí se puede señalar, hecho que será estudiado en el *capítulo 6*, que el material grafeno cuenta con una topología de conos en los máximos (*llamados conos de Dirac*) lo que implica una masa efectiva igual a cero lo que confiere a los electrones del grafeno propiedades de partículas relativistas.

2.3.4 Pseudopotenciales.

En la mayoría de los sistemas, los electrones internos o del *core* no contribuyen al enlace; solamente su energía es afectada por un potencial electrostático promedio. La aproximación en el uso de pseudopotenciales consiste en reemplazar los electrones del *core* por una carga nuclear efectiva y por una función de energía potencial. Al eliminar electrones en el cálculo *ab-initio* ahorramos costo computacional. Esta aproximación fue propuesta inicialmente por Phillips y Kleinman [13]. A partir de entonces se han desarrollado distintos tipos de pseudopotenciales mejorando su eficacia y adaptándose a los distintos métodos teóricos. Algunos de estos pseudopotenciales son los *Non-Conserving Pseudopotentials* [14-16], *Ultrasoft Pseudopotentials* [17,18] y *Projector Augmented Wave (PAW)* [19,20]. Los pseudopotenciales se generan resolviendo la ecuación de Schrödinger para un átomo o un ión mediante el método *ab-initio* en el que van a ser utilizados. Dentro de un cierto radio de *core*, los orbitales de valencia o funciones propias de valencia son reemplazadas por pseudo-orbitales o pseudo-funciones de onda sin nodos. Fuera del radio del *core* elegido, estas funciones son iguales a las obtenidas anteriormente. Los pseudopotenciales se obtienen por inversión de la ecuación esférica de Schrödinger para pseudofunciones de onda. Para cada número cuántico esférico obtenemos un pseudopotencial. Estos pueden ser combinados en un único potencial mediante operadores de proyección.

Los métodos US-PP y PAW permiten una considerable reducción de la cantidad de ondas planas por átomo para los metales de transición y los elementos de la primera fila. Las fuerzas y el tensor de tensiones pueden ser calculados con el VASP y utilizados en la relajación atómica de su estado base instantáneo.

2.3.5 Ciclo de autoconsistencia

En esta sección se muestra la idea básica del algoritmo de minimización que implementa VASP. En términos generales, un ciclo autoconsistente comienza con un ciclo externo (*loop* externo) donde la densidad de carga es optimizada, luego se ingresa en el ciclo interno (*loop* interno) donde las funciones de onda son optimizadas. La mayoría de los algoritmos del código utilizan un esquema de diagonalización de matrices iterativo. Estos algoritmos se basan en distintos esquemas como el de gradiente conjugado [21,22], bloque Davidson [23,24], o bien el de residuo minimizado por directa inversión del subespacio [25,26]. En la **Figura 2.3.5.1**, se puede ver un ejemplo de diagrama de flujo de un ciclo autoconsistente característico de VASP.

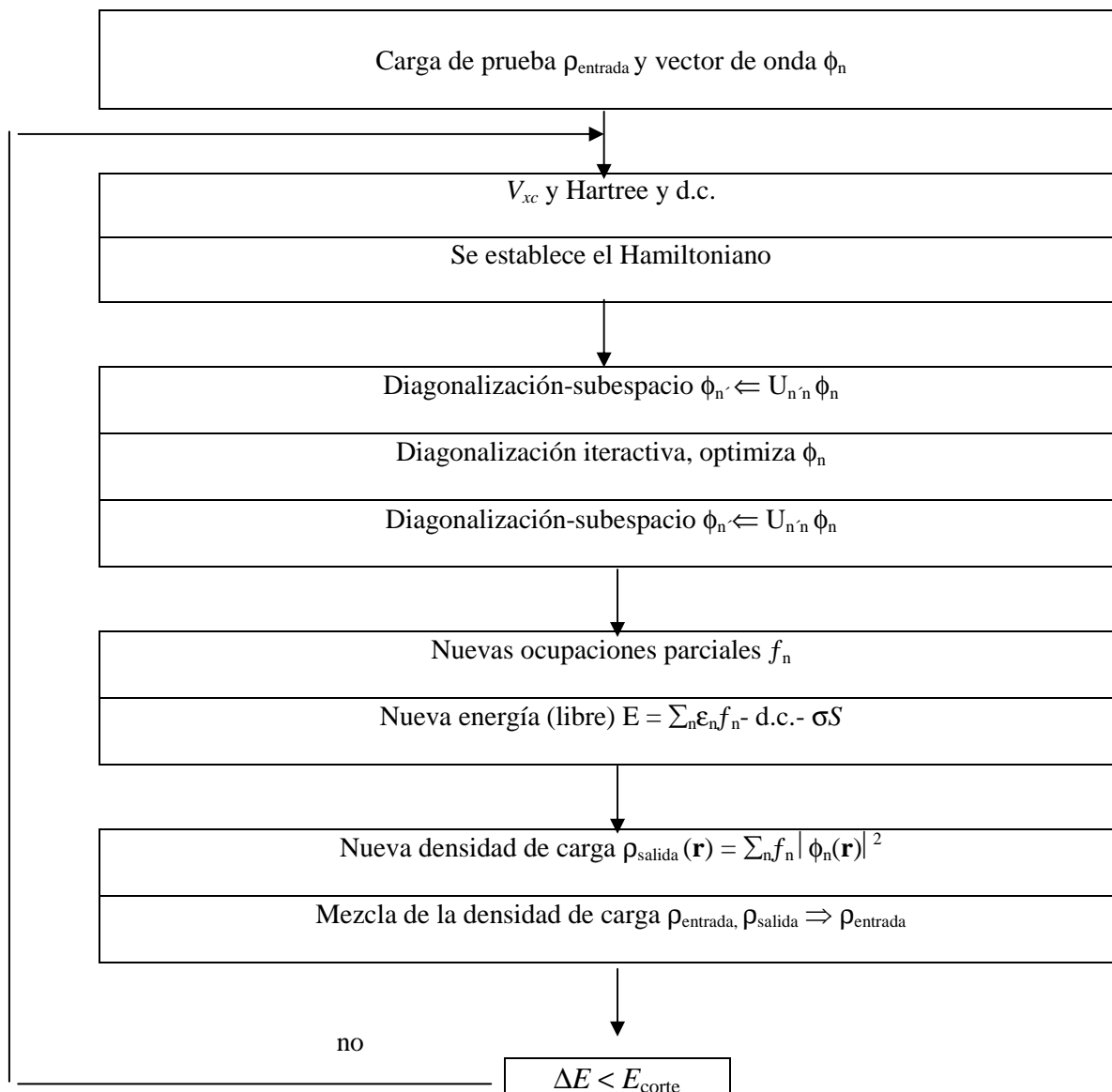


Figura 2.3.5.1. Ejemplo de diagrama de flujo de un ciclo autoconsistente VASP.

Se cuenta como datos de entrada independientes a la densidad de carga y a las funciones de onda. Con cada *loop* del ciclo autoconsistente la densidad de carga es ajustada por el Hamiltoniano, luego las funciones de onda son optimizadas en forma iterativa, de esa manera se aproximan a la función de onda exacta de ese Hamiltoniano. De las funciones de onda optimizadas una nueva densidad de carga es calculada, la cual es mezclada con la anterior densidad de onda de entrada.

2.3.6 Método de la Banda Elástica

Este método es más conocido por su siglas en inglés como NEB (*Nudged Elastic Band*) [27,28] permite localizar el camino de mínima energía (*Minimum Energy Path*, MEP) para los estados de transición de una reacción partiendo del reactivo (estado inicial) y llegando al producto (estado final). A partir de estos los estados inicial y final, el método genera por interpolación una serie de geometrías intermedias entre ambos mínimos, los estados intermedios son los del camino de mínima energía. El proceso se conoce como de minimización global.

La minimización global se realiza a partir de una función que equivale a una fuerza armónica agregada a las geometrías que conforman el camino. En cada secuencia del camino se descompone la fuerza total en dos términos que constituyen: por un lado la “fuerza real” perpendicular al camino y que es la que proviene del cálculo de los gradientes de energía potencial; y otra fuerza tangente al camino que es la fuerza armónica agregada que es la responsable de que exista continuidad a lo largo del camino de reacción.

Entre las ventajas del método NEB se puede destacar:

- Existe convergencia al camino de mínima energía.
- Sólo se necesita conocer la energía de interacción y los gradientes de potencial respecto de las coordenadas.
- El método garantiza la continuidad del camino.
- Si existen pocas imágenes iniciales, el estado de transición es sobreestimado. Se puede minimizar y verificar que los gradientes son nulos y finalmente completar con un cálculo de frecuencias de vibración.

Unos de los inconvenientes del cálculo NEB es que el método necesita realizar procesos computacionales en paralelo, debido a que cada geometría del camino de transición necesita de un procesador. Por ello, la calidad y cantidad de geometrías intermedias calculadas por el método, dependerá de la cantidad de procesadores en paralelo con los que se cuente.

2.3.7 Aproximación de la banda elástica adaptada

Una variante del método NEB, llamada *Adaptive Nudged Elastic Band Approach* (ANEBA) [29], ha sido diseñada para mejorar la eficiencia y exactitud del método original NEB. La estrategia ANEBA consiste en adaptar el método NEB aumentando la resolución en la vecindad del estado de transición; esta estrategia es más eficiente que la de optar por un gran número de imágenes entre el estado inicial y final de la reacción. Específicamente, se comienza con un número bajo de imágenes movibles que conectan los dos mínimos locales y se los utiliza como punto de partida en el método NEB. Después de que el método converge con una determinada precisión (por ejemplo, las fuerzas perpendiculares a la trayectoria son relativamente pequeñas, pero no necesariamente tan pequeñas como serían deseables en la región del punto de ensilladura), se evalúan las energías optimizadas de las tres imágenes movibles y de los dos mínimos locales. Luego, se seleccionan las dos imágenes adyacentes a la que presenta mayor energía y son empleadas como los nuevos puntos de partida para el próximo cálculo NEB. Este procedimiento se repite sucesivamente dándole a cada paso el nombre de nivel 1, nivel 2 y así hasta llegar a la región donde se encuentra el estado de transición.

En la práctica, el beneficio de utilizar este método se debe a que en los primeros pasos la exactitud de las iteraciones no tiene por qué ser tan alta, mientras que la convergencia de las iteraciones posteriores es más uniforme y eficiente debido a la naturaleza local del problema (búsqueda del estado de transición). Además, al emplear un número bajo de imágenes es posible ejecutar estos cálculos en *clusters* de menor número de procesadores en paralelo. Por ejemplo, el método NEB requiere de treinta y dos procesadores en paralelo para realizar una búsqueda del estado de transición con ocho imágenes movibles, asignando cuatro procesadores a cada imagen. Por su parte, el

método ANEBA utilizando tres imágenes móviles requiere de doce procesadores en paralelo, asignando cuatro procesadores por imagen. Este número puede incrementarse si se desea asignar mayor cantidad de procesadores por imagen.

2.4. Detalles computacionales.

2.4.1 Implementación en el VASP

El código VASP es un complejo paquete de algoritmos, ideado para realizar simulaciones de dinámica cuántica molecular (*Molecular Dynamics*, MD), mediante el uso de pseudopotenciales o el método PAW con un conjunto de ondas planas. El tipo de aproximación implementada por el VASP se basa en la aproximación de la densidad local (a temperatura finita) con la energía libre como una cantidad variacional y una evaluación exacta del estado base instantáneo para cada paso en el tiempo de la MD. El código utiliza algoritmos eficientes que diagonalizan las matrices y una eficiente mezcla (mixing) de densidad de carga Pulay/Broyden. Estas técnicas inhiben todos los posibles problemas que ocurren en el método original de Car-Parrilleno, el cual se basa en la integración simultánea de las ecuaciones de movimiento electrónica y iónica.

El modelo periódico simula la superficie a partir de una celda unidad de varios átomos aplicando la simetría traslacional y utiliza el teorema de Bloch. El valor de la energía y el de la función de onda depende del valor del punto k en el espacio recíproco donde es calculada. La energía del sistema periódico se calcula como promedio de la energía de todos los puntos k . La densidad electrónica es obtenida integrando en toda la zona de Brillouin y sumando para todas las bandas llenas. En la zona de Brillouin hay infinitos puntos k pero en la práctica, la función de onda se calcula en un número finito de puntos k . Para obtener un valor adecuado de la energía es necesario calcular la función de onda en una densidad suficiente de puntos k . Es necesario, por tanto, comprobar que el valor de la energía ha convergido con el número de puntos k . Los sistemas metálicos necesitan ser calculados con un número mayor de puntos k que los semiconductores o los aislantes debido a que la dependencia de la energía con el punto k es mayor. Existen diferentes métodos para elegir los puntos k más adecuados y aplicar la simetría de la celda sobre ellos. Los más comunes son el método de Chadi y Cohen [30] y el de Monkhorst y Pack [31].

La ventaja del modelo periódico sobre el modelo de cluster es el uso de la simetría de traslación. Esto facilita el estudio de fases ordenadas, bandas y densidad de estados. La limitación del modelo periódico ocurre cuando queremos estudiar sistemas con celdas unidades grandes, por ejemplo, en estudios de bajo recubrimiento. El modelo de cluster fue muy utilizado en las dos últimas décadas debido a que existían pocos códigos potentes que incorporasen el uso de la simetría traslacional y debido al poder computacional, permitía únicamente modelizar un número pequeño de átomos. Actualmente, el uso del modelo periódico se está imponiendo sobre el uso del modelo de cluster. No obstante, para el estudio de algunos adsorbatos y de propiedades particulares en zonas de adsorción propias del modelo de nanopartícula, se emplearon clusters en celdas periódicas con suficiente vacío entre ellas para evitar interacciones.

El programa VASP requiere de cuatro archivos distintos de entrada, los cuales son INCAR, POSCAR, POTCAR y KPOINTS.

El archivo INCAR, ajusta las variables de entradas tales como el número de bandas requerido, la cantidad de ciclos autoconsistentes, el número de optimizaciones necesarias, los criterios de convergencia de los cálculos, los criterios de extrapolación.

El archivo POSCAR es el que establece el tipo de celda y las coordenadas de los distintos elementos que conforman el sistema a estudiar. En el *apéndice A* se presentan dos ejemplos de programas realizados para la obtención de los respectivos archivos POSCAR.

El archivo POTCAR involucra a los potenciales de los distintos elementos que intervienen en la simulación, así como el tipo de aproximación que se utiliza para el funcional.

El archivo KPOINTS establece la conformación de grilla de puntos k que forman parte del espacio recíproco de la celda que se está simulando.

Para el desarrollo de esta tesis fueron seleccionadas las siguientes condiciones: las interacciones de los electrones de valencia con los carozos atómicos fueron descritas por el método PAW. Para la expansión del conjunto base de ondas planas se empleó una energía límite o *energy cutoff* de 500 eV. La carencia de un funcional de correlación e intercambio que provea una representación suficientemente exacta de varios observables de sistemas con elementos pesados, llevó a examinar distintas

aproximaciones con el objetivo de averiguar cuál representa mejor a los sistemas como PBE, LDA y PW91, optando por este último por ser el funcional que ajusta mejor con los parámetros de red experimentales. La integración de la primera zona de Brillouin se realizó empleando una grilla de Monkhorst-Pack de $5 \times 5 \times 1$ puntos k , para las superficies de dimensiones más pequeñas en tanto que para las superficies de dimensiones más grandes se utilizó una grilla de $3 \times 3 \times 1$; por su parte, cuando se modelaron las nanopartículas la grilla se fijó en $1 \times 1 \times 1$.

La optimización de la geometría se realizó empleando el algoritmo del gradiente conjugado hasta que las fuerzas sobre cada átomo fueron menores a $0.02 \text{ eV}/\text{Å}$. Para mejorar la convergencia del proceso autoconsistente, se aplicó un *smearing* Gaussiano de 0.1 eV pero los valores de energía final fueron extrapolados a 0 K (no-smearing).

Estudios previos [32] y diferentes test realizados no revelan un notable efecto de polarización de spin ni para los sustratos Pd y Pt ni para los adsorbatos. Por lo tanto, salvo en el caso de las moléculas libres, los cálculos para estos dos metales se realizaron a nivel no spin polarizado (nsp). En el caso del sustrato Ni, que es un material ferromagnético, los cálculos se realizaron a nivel spin polarizado (sp).

Principalmente se utilizaron dos modelos distintos, el de cluster y el de slab. El primero de ellos permite estudiar las adsorciones en diferentes tipos de zonas y en distintos tipos de planos, logrando así, una representación más realista en cuanto a la forma de las nanopartículas. El otro modelo, por su periodicidad permite modelar una extensión infinita de superficie que, en ocasiones, representa mejor la proporción adsorbato-sustrato.

El principal objeto de análisis fue el Pd como sustrato; no obstante, se llevaron a cabo cálculos empleando modelos para representar al Pt y al Ni que permitieron comparar la interacción de las estructuras de carbono con los distintos metales.

2.4.2 Cálculo de propiedades estructurales

Modelo de slabs.

Para los cálculos se asumió una estructura cúbica centrada en las caras (FCC), laminada y compacta para todos los sistemas metálicos (Pd, Pt, Ni). Por criterios de convergencia y compromiso, las superficies de referencia (111) fueron representadas

por arreglos periódicos de cuatro capas de átomos y un vacío de cinco veces el espacio entre capas para evitar interacciones. Las posiciones de los átomos de las dos capas internas se mantuvieron estáticas para simular el cuerpo del metal, en tanto que la capa superficial fue completamente relajada. La relajación entre las capas nunca fue mayor al $\sim 1\%$. El parámetro de celda fue calculado en 2.79 \AA para el Pd (experimental 2.75 \AA), 2.82 \AA para el Pt (experimental 2.79 \AA) y 2.50 \AA para el Ni (experimental 2.49 \AA).

Con el objetivo de investigar la relación que existe entre la nucleación y el crecimiento de las estructuras gráficas sobre el Pd, con la dinámica de formación y reestructuración de steps monoatómicos en la superficie, se estudiaron cuatro modelos diferentes de superficies de Pd: una superficie plana, modelada por la estructura compacta Pd(111) con una celda unidad p(2x2) (Pd_{111}); una superficie con un escalón monoatómico representada por una celda unidad (2x3) (Pd_{step}); una superficie con terraza modelada por una celda unidad (4x2) ($\text{Pd}_{\text{terrazza}}$) y un arreglo de cuatro átomos de Pd sobre la superficie Pd_{111} modelizada con una celda p(5x5) ($\text{Pd}_{\text{cluster}}$) (**Figura 2.4.2**).

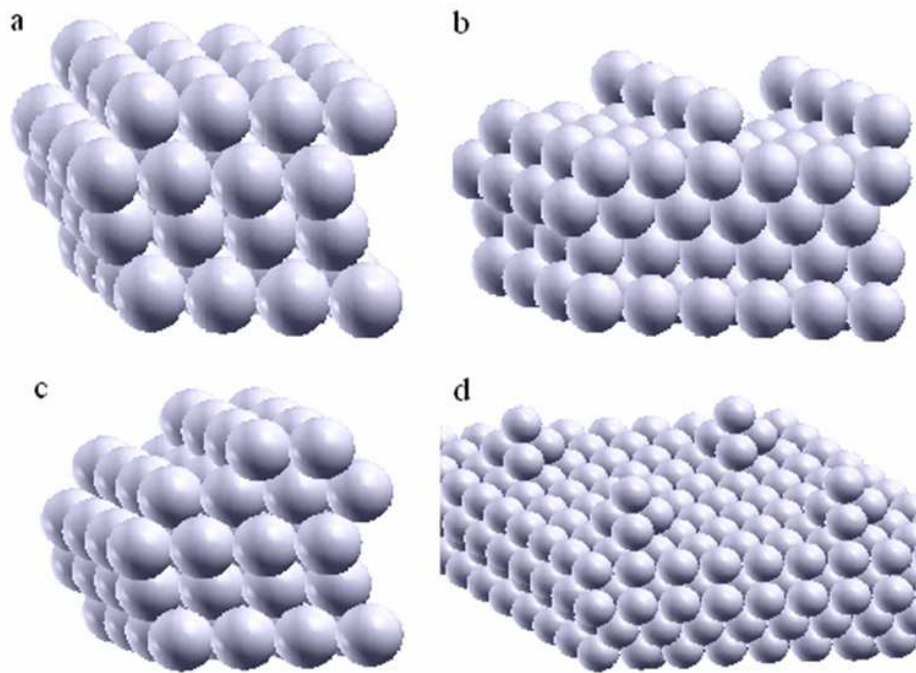


Figura 2.4.2. Superficies estudiadas sin y con defectos: **a)** Pd_{111} ; **b)** Pd_{step} ; **c)** $\text{Pd}_{\text{terrazza}}$; **d)** $\text{Pd}_{\text{cluster}}$.

Modelo de Cluster de Nanopartículas.

Para el modelado del sustrato se empleó, adicionalmente, un cluster cuboetaedral formado por 79 átomos de Pd (Pd_{79}) con ocho caras expuestas (111) y seis caras (100) (**Figura 2.4.3**). Las imágenes de las nanopartículas en celdas unitarias adyacentes

fueron separadas por 12 Å de vacío en cada dirección de la celda para evitar la interacción entre ellas. Las nanopartículas de metal en este rango de tamaño son escalables con las propiedades de Pd bulk, en este caso se utilizó una celda de 24 x 24 x 24 Å³. El escaleo se realizó modelando distintos tamaños de nanopartículas que fueron generadas mediante un código escrito en lenguaje *python* desarrollado durante la elaboración de la presente tesis (ver *apéndice A*). Para el modelo de nanopartícula se ha empleando un único punto k (Γ) en la primera zona de Brillouin.

En esta sección se usaron tres sistemas diferentes para estudiar, en particular, tanto la adsorción como las frecuencias de vibración de los intermediarios de la reacción de reformado (CH_x con x = 1-3). En el primer caso (**Sistema I**) se comenzó usando el cluster Pd₇₉ con la geometría de Pd bulk (2.75 Å). Esta estrategia refleja dos consideraciones. Primero que con esta distancia entre primeros vecinos, este cluster simula la reactividad de partículas grandes de entre 300 y 3000 átomos de Pd de modelos de catalizadores estudiados experimentalmente [33-35]. Hay longitudes de enlace Pd-Pd cercanas al valor del Pd bulk, mientras que en una partícula de Pd₇₉ las distancias son ~3 pm más cortas [36]. En consecuencia, la relajación del cluster podría resultar en distancias Pd-Pd demasiado cortas para representar los catalizadores de modelos experimentales; una vez más, esto conduciría a reducidas energías de adsorción. Segundo, las distancias Pd-Pd son considerablemente sobreestimadas en cálculos DF usando funcionales del tipo GGA.

A su vez, se exploraron otros dos sistemas: se mantuvieron fijos los átomos de la nanopartícula después de haber relajado las distancias entre Pd ($d_{\text{Pd-Pd}} = 2.723$ Å) y luego se permitió la relajación de los adsorbatos (**Sistema II**). En el último caso, se permitió relajar el sistema total, Pd₇₉ más el adsorbato (**Sistema III**), este sistema conlleva un alto costo computacional. Los adsorbatos CH_x (x = 1-3) y CO fueron depositados tanto sobre las caras (111) y (100) como sobre los bordes de sus intersecciones y en las esquinas. Los sitios de adsorción estudiados se indican en la **Figura 2.4.3**.

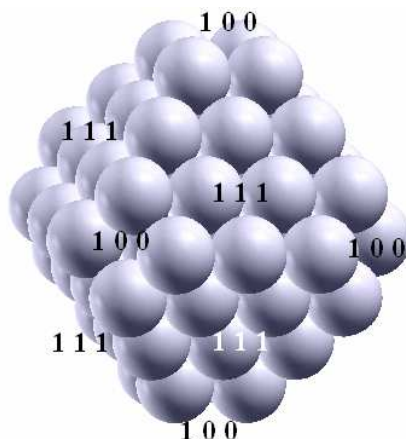


Figura 2.4.3. Nanocluster Pd₇₉ con ocho caras (111) y seis caras (100)

2.4.3 Cálculo de propiedades electrónicas

Densidad de estados (DOS)

La densidad de estados (DOS) se define como el número de niveles electrónicos existentes en un sistema químico dentro de un infinitesimal de la energía. Es la integral de las estructuras de bandas en el espacio de puntos k . Su representación en función de la energía aporta mucha información sobre la estructura electrónica del sistema. Habitualmente la DOS se proyecta sobre orbitales localizados con la finalidad de obtener mayor información de cómo ciertos orbitales atómicos o moleculares contribuyen en ella. En ciencia de superficies, la densidad de estados proyectada (PDOS) es muy útil para explicar la naturaleza del enlace adsorbato-superficie. En métodos teóricos que usan ondas planas, la densidad de estados puede proyectarse sobre esféricos armónicos. Estos esféricos armónicos dependen de un radio donde son proyectados y existe cierta ambigüedad en su adecuada elección. A pesar de ello, la PDOS aporta mucha información interesante desde un punto de vista cualitativo.

2.4.4 Frecuencias de vibración.

La espectroscopía infrarroja ha sido la técnica más utilizada en ciencia de superficies para la caracterización de los adsorbatos. Las frecuencias de vibración

proporcionan una buena conexión entre la investigación teórica y la experimental. La comparación de las frecuencias de vibración experimentales con las calculadas ayuda a poder interpretar los espectros de vibración y obtener conclusiones sobre la configuración en el experimento. El cálculo de las frecuencias de vibración normalmente se realiza dentro de la aproximación armónica. Esta aproximación supone que la energía en las proximidades del punto estacionario puede expresarse como un desarrollo en serie de Taylor donde se desprecian los términos de orden superior a dos:

$$E = E_{eq} + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial E}{\partial x_i} \right)_{eq} x_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{eq} x_i x_j \quad (2.4.4.1)$$

Para facilitar el cálculo de frecuencias, este desarrollo se realiza en función de las coordenadas cartesianas de desplazamiento, es decir, respecto a la posición de equilibrio, x_i , ($x_i = x'_i - x'_{i,eq}$), y ponderadas por la masa atómica. En el punto estacionario, el gradiente es nulo, con lo que la expresión anterior queda como:

$$E = E_{eq} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} h_{ij} x_i x_j \quad (2.4.4.2)$$

donde h_{ij} son los elementos de la matriz hessiana en coordenadas ponderadas por la masa. La matriz hessiana puede diagonalizarse a partir de una ecuación de autovalores. La matriz de vectores propios define el conjunto de coordenadas normales que corresponden a direcciones de movimientos vibracionales independientes. A partir de los autovalores, obtenemos las frecuencias de vibración ν_i , según la siguiente expresión:

$$\nu_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{w_i} \quad (2.4.4.3)$$

siendo w_i los autovalores obtenidos a partir de la diagonalización del hessiano obtenido con las coordenadas pesadas en masa. El hessiano puede ser calculado a partir de las segundas derivadas analíticas o numéricas. Las frecuencias de vibración menores se ven afectadas con un error mayor que las frecuencias de vibración mayores. El cálculo de frecuencias nos ayuda también a caracterizar los puntos estacionarios. Por ejemplo, un

mínimo de energía en la superficie de potencial debe mostrar todas las frecuencias de vibración reales, mientras que un punto de ensilladura debe mostrar todas las frecuencias de vibración reales menos una que debe ser imaginaria. Esto es debido a que en este punto hay una dirección normal en la que la energía disminuye. El valor propio obtenido para esta dirección es negativo y a partir de la **ecuación (2.4.4.2)** se obtiene una frecuencia imaginaria.

Para el cálculo de las frecuencias de vibración del adsorbato, con la finalidad de reducir el costo computacional cuando el hessiano se calcula numéricamente, se suele realizar la siguiente aproximación: debido a que las frecuencias de vibración del adsorbato y el substrato son muy diferentes, éstas se consideran desacopladas. De esta forma sólo se calcula el hessiano de las coordenadas del adsorbato manteniendo fijas las posiciones del substrato y reduciendo así, el costo computacional.

2.5 Fuerzas de Van der Waals.

Uno de los déficit de la teoría DFT es su incapacidad para describir correctamente las interacciones de Van der Waals resultantes de la dinámica de fluctuación en la distribución de cargas. Una forma práctica de resolver este problema, consiste en adoptar la aproximación DFT-D [37] que consiste en incorporar al cálculo convencional *ab-initio* potenciales semi-empíricos de dispersión. Con ello la corrección en energía estaría dada por:

$$E_{DFT-D} = E_{DFT} + E_{disp}. \quad (2.5.1)$$

En el método de Grimme [38], las interacciones de Van der Waals son descritas mediante una simple interacción entre pares de fuerzas, las cuales han sido optimizadas para los funcionales más comunes del DFT. Las energías de dispersión están definidas como:

$$E_{disp.} = -\frac{S_6}{2} \sum_{i=1}^{N_{at}} \sum_{j=1}^{N_{at}} \sum_{\mathbf{R}} \frac{C_6^{i,j}}{|\mathbf{r}_{i,0} - \mathbf{r}_{j,R}|^6} f(|\mathbf{r}_{i,0} - \mathbf{r}_{j,R}|) \quad (2.5.2)$$

donde las sumas se realizan sobre el número total de átomos (N_{at}) y todas las traslaciones en la celda $\mathbf{R} = (\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3)$; hay que indicar que el índice i es distinto de j para $\mathbf{R} = 0$; $\mathbf{r}_{j,R}$ es el vector posición de i -ésimo átomo luego de haber realizado la traslación \mathbf{R} de la celda unidad a lo largo del vector de red; S_6 es un factor global de escala; $C_6^{i,j}$ es un coeficiente de dispersiones entre pares i,j . En la práctica, para no tener en cuenta interacciones que no son apreciables, se puede establecer un radio de corte por encima del cual las E_{disp} son fijadas en cero; $f(\mathbf{r}_{i,j})$ es una función de escalado cuyo rol es minimizar la interacción entre distancias que implican enlaces típicamente covalentes.

$$f(\mathbf{r}_{ij}) = \frac{1}{1 + e^{-d(r_{ij}/R_{ij}^0 - 1)}} \quad (2.5.3)$$

donde R_{ij} es el radio de Van der Waals (R_{vdW}); d es un factor de escalado. Las reglas de combinación de los coeficientes son:

$$C_6^{i,j} = \sqrt{C_6^i C_6^j} \quad y \quad R_{i,j}^0 = R_i^0 + R_j^0 \quad (2.5.4)$$

Los parámetros involucrados han sido tomados en sus valores por defecto para el Pd ($R_{vdW} = 30 \text{ \AA}$, $d = 20 \text{ \AA}$, $C_6 = 24.67$, $R_{Pd} = 1.639 \text{ \AA}$) y para el Ni ($R_{vdW} = 30 \text{ \AA}$, $d = 20 \text{ \AA}$, $C_6 = 10.80$, $R_{Pd} = 1.562 \text{ \AA}$), salvo en los casos donde estuvo presente el metal Pt, que aún no ha sido establecido; para este elemento los parámetros fueron fijados en: $R_{vdW} = 12 \text{ \AA}$, $d = 20 \text{ \AA}$, $C_6 = 1.75$, $R_{Pt} = 1.452 \text{ \AA}$.

Referencias

- [1] C. Kittel; *Introducción a la Física del Estado Sólido* (Reverté, Barcelona, 1984).
- [2] N. Ashcroft, N. Mermin; *Solid State Physics* (Saunders College, Philadelphia, 1988).
- [3] A. Szabo, N.S. Ostlund; *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, (McGraw-Hill, Nueva York, 1989).
- [4] H. Hohenberg, W. Kohn; Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
- [5] S. J. Vosko, L. Wilk, M. Nusair; Can. J. Phys. 58 (1980) 1200.
- [6] J. P. Perdew; Phys. Rev. B 33 (1986) 8822.
- [7] A. D. Becke; Phys. Rev. A 38 (1988) 3098.
- [8] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais; Phys. Rev. B 46 (1992) 6671.
- [9] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr; Phys. Rev. B 37 (1988) 785.
- [10] J. Harris; Phys. Rev. A 29 (1984) 1648.
- [11] A. D. Becke; J. Chem. Phys. 98 (1993) 5648.
- [12] G. Kresse y J. Furthmüller; Phys. Rev. B 54 (1996) 11169.
- [13] J. C. Phillips, L. Kleinman; Phys. Rev. 116 (1959) 287.
- [14] D. R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang; Phys. Rev. Lett. 43 (1979) 1494.
- [15] G. Kerker; J. Phys. C 13 (1980) L189.
- [16] A. Zunger, M. L. Cohen; Phys. Rev. B 18 (1978) 5449; 20 (1979) 4082.
- [17] D. Vanderbilt; Phys. Rev. B 41 (1990) 7892.
- [18] K. Laasonen, A. Pasquarello, C. Lee, R. Car, D. Vanderbilt; Phys. Rev. B 47 (1993) 10142.
- [19] P. E. Blöchl; Phys. Rev. B 50 (1994) 17953.
- [20] G. Kresse, J. Joubert; Phys. Rev. B 59 (1999) 1758.
- [21] M.P. Teter, M.C. Payne, D.C. Allan; Phys. Rev. B. 40 (1989) 12255.
- [22] D.M Bylander, L. Kleinman, S. Lee; Phys. Rev. B 42 (1990) 1394.
- [23] E.R. Davidson; *Methods in Computational Molecular Physics* (G.H.S Diercksen y S. Wilson, Nueva York 1983).
- [24] B. Liu; *Numerical Algorithms in Chemistry: Algebraic Methods* (C. Moler y Shavitt, California 1978).
- [25] D.M. Wood, A. Zunger; J. Phys. A. (1985) 1343.
- [26] P. Pulay; Chem. Phys. Lett. 73 (1980) 393.
- [27] G. Henkelman, B.P Uberuga, H. Jonsson; J. Chem, Phys. 113 (2000) 9901.
- [28] G. Henkelman, B.P Uberuga, H. Jonsson; J. Chem, Phys. 113 (2000) 9978.

- [29] P. Maragakis, S. A. Andreev, Y. Brumer, D.R. Reichman, E. Kaxiras; *J. Chem. Phys.* 117, (10) (2002) 4651.
- [30] D. L. Chadi, M. L. Cohen; *Phys. Rev. B* 8 (1973) 5747.
- [31] H. J. Monkhorst, J. D. Pack; *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [32] F. Viñes, A. Desikusumastuti, T. Staudt, A. Görling, J. Libuda y K M. Neyman; *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 42.
- [33] H. Yanazawa, T. Fukuda, Y. Uchida, I. Katou; *Surf. Sci.* 566-568 (2004) 566.
- [34] M. Morkel, V. V. Kaichev, G. Rupprechter, H. J. Freund; *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 12955.
- [35] M. Borasio, O. Rodríguez de la Fuente, G. Rupprechter, H.J. Freund; *J. Phys. Chem. B* 109 (2008) 17791.
- [36] I. V. Yudanov, R. Sahnoun, K. M. Neyman, Notker Rösch; *J. Chem. Phys.* 117 (2002) 9887.
- [37] S. Grimme; *J. Comp. Chem.* 25 (2004) 146.
- [38] S. Grimme; *J. Comp. Chem.* 27 (2006) 1787.

3. Producción de Carbono.

Hay en toda la provincia de Catai una clase de piedras negras, que sacan de la montaña, como los minerales, y queman como si fueran zoquetes de madera. Es decir, que el fuego es más intenso y resistente que el de la madera, y si la encendéis por la noche y prenden bien, os durará la candela hasta la mañana siguiente.

La División del Mundo, Viajes, Marco Polo

3.1 Introducción.

La formación de nanoestructuras de grafeno como resultado de la interacción de algunos catalizadores con hidrocarburos en fase gaseosa ha renovado su importancia en los últimos años, debido a sus asombrosas propiedades físico químicas y a su gran amplitud de aplicaciones. En el presente capítulo se presentan, como ejemplo, resultados de disociación de metano (CH_4) y dióxido de carbono (CO_2) sobre la superficie de Pd. Una vez estudiadas las disociaciones, se procedió a evaluar la energía de adsorción de los productos de reacción como CH_3 , CH_2 , CH y CO . Hay que mencionar que para poder comparar con datos experimentales (como se hará en el capítulo 7), estas especies fueron adsorbidas tanto sobre el modelo de superficie como sobre el modelo de nanopartícula.

Antes de presentar los resultados hay que mencionar la información con la que se cuenta al respecto de esta reacción. La primera pregunta que nos podemos hacer es *cómo se producen los materiales carbonosos nanoestructurados*. Para la producción de estos MNC se utilizan diferentes y variadas técnicas entre las cuales se destacan, como las más estudiadas:

- la descarga de arco [1,2],
- la vaporización o ablación láser [3], y

- la descomposición catalítica de hidrocarburos sobre catalizadores sólidos [4].

Mediante las técnicas de descarga de arco y de ablación láser, se obtienen MNC donde se forman nanotubos de simple pared (*Single Walled Nano Tubes* SWNT) y múltiple pared (*Multi Walled Nano Tubes* MWNT) mezclados con nanofibras y otros materiales amorfos no deseados, siendo muy difícil controlar la selectividad hacia el material buscado.

En cuanto a la descomposición catalítica, básicamente existen dos procesos:

(a) el denominado VGCM (*Vapor Grown Carbon Nano Materials*). El catalizador se incorpora a la fase gas mediante vaporización de un precursor catalítico, el cual suele ser un compuesto organometálico volátil [5] o tipo carbonilo [6]. Este proceso opera a alta temperatura (~ 1100 °C) y presiones de hasta 50 bar. En estas condiciones es muy difícil controlar el crecimiento de las nanopartículas metálicas, ya que éste ocurre por agregación en la fase gas y, por lo tanto, la distribución de diámetros del material carbonoso nanoestructurado obtenidos es muy ancha dificultando el control de la selectividad y del proceso

(b) el CVD (*Chemical Vapor Decomposition*). Se utilizan por lo general reactores sólido-gas de lecho fluido y los catalizadores son de tipo metal/soporte, siendo los más utilizados los de Fe, Co, Ni y sus aleaciones como metal, y los óxidos SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , MgAl_2O_4 y TiO_2 como soporte, y pueden estar modificados con Mo, W, Cr, Cu, Mn, etc. [7-9]. Este proceso puede llevarse a cabo a temperaturas más bajas (< 900 °C) y presenta una alta actividad y selectividad. Sin embargo, a estas temperaturas ocurren formación de compuestos de carbono amorfo y desactivación del catalizador por sinterizado de las partículas de metal y por encapsulamiento con coque [8,9]. El proceso de sinterización, además de desactivar el catalizador, por disminución del área activa, puede provocar un cambio en la selectividad hacia materiales carbonosos nanoestructurados no deseados, ya que el diámetro de los nanotubos de carbono y/o nanofibras de carbono está determinado por el tamaño de los clusters o nanopartículas del metal. Por lo tanto, es muy importante diseñar un catalizador en el que las nanopartículas metálicas mantengan su tamaño durante el crecimiento de las CNF o CNT.

3.2 Descomposición catalítica de hidrocarburos sobre catalizadores sólidos

Como ya se ha mencionado, la formación de nanoestructuras de carbono sobre catalizadores de Pd soportados, es una consecuencia de los gases utilizados en la reacción de reformado en seco. En esta reacción participan el CH₄ con el CO₂, y apunta a obtener gas de síntesis y a partir de éste combustibles líquidos.

Bradford y Vannice [10] reportaron las entalpías de distintas reacciones de equilibrio de reformado en seco (CH₄ y CO₂) sin la interacción con algún catalizador; el signo *menos* indica que la reacción es favorable, exotérmica:



Este proceso incluye reacciones complementarias como la reacción de reducción CO/H₂, la reacción de metanación CO₂/H₂ y la reacción de metanación CO/H₂, así como la competencia debida a la reacción RWGS (*Reverse Water Gas Shift*):



Esto resulta en relaciones H₂/CO del orden de la unidad. La conversión de CO₂ es siempre mayor que la de CH₄, debido al equilibrio RWGS. Durante la última década varios grupos investigaron el concepto de reformado “mezclado”; esto es, la reacción simultánea de CH₄ con CO₂ (reacción 1, **ec. 3.2.1**), H₂O (reacción 3, **ec. 3.2.3**) y O₂ (reacción 4, **ec. 3.2.4**):



La aplicación de la reacción de reformado seco a escala industrial requiere de catalizadores activos, selectivos y estables. Las severas condiciones de reacción dan lugar a la formación de depósitos carbonosos y al sinterizado del metal. Estos procesos originan la caída de los niveles de conversión a medida que transcurre el tiempo de reacción y son provocados por craqueo de metano, por la desproporción de CO y por la elevada temperatura de trabajo (mayores a 600 °C). En la actualidad, la preparación y el

estudio de catalizadores esta orientado al uso de otros metales de menor costo, como el Ni [11] y el Pd. El empleo de Pd como metal activo resulta particularmente atractivo por su notable actividad para la descomposición de CH_4 [12] a alta temperatura.

Investigadores del PLAPIQUI (Planta Piloto Ingeniería Química – Bahía Blanca) han determinado experimentalmente el efecto del tamaño de partícula de Pd en el proceso de desactivación del catalizador soportado [13]. Para ello han utilizado una variante al método tradicional de impregnación húmeda y por recargas sucesivas [14], con el objeto de obtener catalizadores con mayor dispersión metálica y supuestamente más activos, como resultado de la misma.

Existe información experimental, sobre otros tipos de catalizadores (Ni, Pt) soportados sobre otros óxidos (MgO , La_2O_3 , $\text{MgO-MgAl}_2\text{O}_4$). En particular, cabe citar el artículo de Y. Cui *et al.* [11] donde proponen mecanismos de acuerdo a tres rangos diferentes de temperatura: 550-575 °C, 575-650 °C y 650-750 °C, y destacan que la disociación de CH_4 ocurre en sitios activos del Ni (sitio activo *1) para producir especies CH_x , las cuales pueden reaccionar con CO_2 para mejorar su velocidad de conversión. Otra parte del CO_2 se disocia sobre el soporte o en la interface metal/soporte (sitio activo *2) para producir especies de O en la superficie.

Tait *et al.* [15] investigaron experimentalmente la reacción de metano con CO tanto sobre una superficie de Pd como sobre nanopartículas (~ 3 nm) de Pd soportado en MgO_{100} , determinando que las propiedades de la reacción, como ser las barreras de difusión, varían considerablemente en la superficie respecto de las nanopartículas; hay que mencionar, que han asumido que la forma en la cual la nanopartícula de Pd se encuentra en equilibrio es un octaedro truncado por la mitad.

3.3 Modelado de los intermediarios de la reacción de reformado en seco.

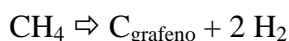
El objetivo de esta sección es obtener información tanto de la geometría como de las energías y sitios de adsorción de los productos de descomposición del metano y el dióxido de carbono sobre Pd. Estos datos permitirán calcular más adelante, las frecuencias de vibración de los intermediarios, proveer una mejor asignación de la región espectral y comparar este estudio teórico con resultados experimentales.

Para ello se modeló la disociación de ambas especies CO_2 y CH_4 obteniendo información de las barreras de disociación de cada una y tener así una comprensión a grandes rasgos de cómo se obtiene el C como producto de la reacción.

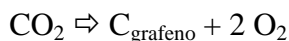
3.3.1. Estudio de la adsorción de CO_2 , CH_4 y sus intermediarios sobre Pd_{111} .

La bibliografía consultada muestra que el proceso de disociación es sumamente complejo, debido a que existe una gran cantidad de caminos que compiten en la reacción (**ecuaciones 3.2.1-3.2.4**) y un amplio número de intermediarios factibles. Existen indicios que sugieren que el carbono depositado proviene de la disociación del CH_4 antes que de la disociación de CO_2 .

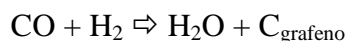
Como paso previo al estudio de la interacción de las moléculas con el sustrato, se modeló la siguiente reacción (sin la presencia del Pd):



resultando exotérmica en 33 kJmol^{-1} en tanto que la reacción:



resultó endotérmica en 388 kJmol^{-1} , en buen acuerdo con la literatura (394 kJmol^{-1}) [10]. Estos resultados se obtuvieron a partir de cálculos de energía de los respectivos átomos y moléculas como libres. Vale mencionar que también son exotérmicas otras reacciones en las cuales el carbono podría provenir del CO, como ejemplo:



En este caso la energía involucrada es de 140 kJmol^{-1} en comparación con el valor de 131 kJmol^{-1} presentado en [10].

Como primera aproximación para comprender la dinámica del proceso se calcularon las *energías de adsorción* E_{ads} de las distintas moléculas sonda, en el modelo de superficie, empleando una celda (2x2), mediante la siguiente expresión:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{adsorbato/Pd}} - E_{\text{Pd}} - E_{\text{adsorbato}} \quad (3.3.1.1)$$

donde $E_{\text{adsorbato/Pd}}$ es la energía total del sistema con el adsorbato, E_{Pd} es la energía total del sustrato (Pd) y $E_{\text{adsorbato}}$ es la energía total del adsorbato libre. Las energías resultantes y la mínima distancia adsorbato-sustrato (d) se resumen en la **Tabla 3.3.1.1**.

Tabla 3.3.1.1. Resultados de las energías de adsorción calculadas (kJmol^{-1}) y los parámetros estructurales optimizados para CH_x ($x = 1-4$), CO_x ($x = 1-2$), O, H y C sobre los diferentes sitios de adsorción del modelo de superficie. Las distancias Pd-C y C-X (con $X = \text{H}, \text{O}$) y los ángulos $\angle\text{X-C-X}$ tanto para las moléculas adsorbidas como libres, están dadas respectivamente, en Å y grados ($^\circ$).

Especie	E_{ads}	Sitio	$d(\text{Pd-C/X})_{\text{ads}}$	$d(\text{C-X})_{\text{ads}}$	$d(\text{C-X})_{\text{libre}}$	$\angle(\text{X-C-X})_{\text{ads}}$	$\angle(\text{X-C-X})_{\text{libre}}$
CH_4	-13	H	3.90	1.11	1.09	109.1	109.5
CH_3	-227	T	2.09	1.10	1.08	120.1	120
CH_2	-458	B	2.00	1.10	1.08	136.0	136
CH	-643	H	1.94	1.10	1.11	----	----
H	-270	H	1.81	----	----	----	----
CO_2	-5	B	3.94	1.23	1.16	180.1	180
CO	-188	H	2.10	1.19	1.43	----	----
O	-421	H	2.02	----	----	----	----
C	-740	H	1.90	----	----	----	----

Tal como se muestra en la **Tabla 3.3.1.1**, el C es el elemento con mayor afinidad por el Pd, en tanto que el CO_2 es el que menos afinidad tiene; esta débil adsorción está en buen acuerdo por lo reportado por Salo *et al.* [16] que estudiaron la oxidación de CO en Pd_{111} , y plantean que una vez formado el CO_2 en la superficie, es factible su evaporación debido a su bajo valor de energía de adsorción (7 kJmol^{-1}). A su vez el CH_4 , por ser un elemento con sus valencias completas, cuenta también con una baja energía de adsorción. Puede notarse que la especie CH_4 al ir perdiendo hidrógenos gana en cada paso de la disociación, alrededor de $\sim 200 \text{ kJmol}^{-1}$ en energías de adsorción sobre el Pd; en tanto que el CO_2 al perder el primer átomo de oxígeno gana 183 kJmol^{-1} en energía de adsorción. La baja interacción del CO_2 con el Pd y las altas energías que gana el CH_4 al disociar su hidrógeno, serían otros indicios de que el carbono depositado proviene del metano; no obstante, hay que mencionar la alta energía de adsorción del O, lo que sugiere que éste puede jugar un rol importante en la superficie del Pd. En este sentido, Blanco-Rey y Jenkins [17] estudiaron la disociación de metano en PdO_{100} encontrando que la presencia del O ayuda a la estabilidad de adsorción de la especie CH_3 .

Si se acepta la hipótesis de que el C depositado proviene del CH_4 , resta preguntarse *cuál es el rol de los intermediarios*. En este sentido, el abanico de

posibilidades es tan amplio que sólo se puede conformar con estudiar algunos posibles caminos. Sólo por mencionar algunas de las posibles reacciones que pueden resultar en C depositado (C_d):

- $CH_4 + CO_2 \Rightarrow C_d + 2 H_2 + CO_2$ (esta reacción tendría factibilidad en cuanto el CO_2 interactúa débilmente con el Pd).
- $CH_4 + CO_2 \Rightarrow C_d + CO_d + H_2O + H_2$ (para esta reacción compiten la velocidad de disociación del CH_4 vs. la disociación del CO_2).
- $CH_4 + CO_2 \Rightarrow C_d + CO_d + O_d + 2 H_2$ (esta reacción se puede ver favorecida por la alta afinidad del O con el Pd).

Con el objetivo de estudiar cómo compiten las disociaciones de ambas moléculas, se realizaron cálculos NEB, con la implementación de la mejora ANEBA (ver *sección 2.3.7*). Para completar este estudio, se presentan los resultados obtenidos del análisis de distribución de cargas de Bader [18] para las distintas situaciones presentadas en esta sección (**Tabla 3.3.1.3**).

En la **Figura 3.3.1.1** se muestra la energética de la reacción de disociación del metano en metilo. Como se mencionó anteriormente, en el estado más estable de fisiorción del metano, la molécula yace a una distancia de 3.9 Å (**Tabla 3.3.1.1**). Se han examinado múltiples caminos de disociación usando configuraciones iniciales correspondientes a distintas orientaciones de la molécula y un número de geometrías de coadsorciones H- CH_3 como configuración final. Se encontró que el metano disminuye considerablemente su barrera si antes de realizar la disociación rota ubicándose con un enlace C-H apuntando al átomo de Pd de la superficie a una distancia de 3.4 Å en posición top (ver recuadro izquierdo de la **Figura 3.3.1.1**) en buen acuerdo con la literatura [17].

En la configuración final, el metilo se enlaza al Pd a una distancia $d_{C-Pd} = 2.17$ Å, levemente más alejado que la distancia de 2.09 Å (**Tabla 3.3.1.1**) que se aloja el metilo sin la cercanía de un átomo de hidrógeno coadsorbido. La distancia del enlace con sus hidrógenos es de 1.08 Å. Por su parte el H coadsorbido (H^*) queda ubicado a 2.10 Å del Pd, en el sitio hollow adyacente que es su configuración de adsorción más estable (**Tabla 3.3.1.1**). Es posible que el H difunda luego hacia la superficie hasta acercarse a 1.81 Å que es la menor distancia que se obtuvo al adsorber un único H. Con respecto al análisis de cargas puede mencionarse que el Pd actúa como dador de

electrones con una carga neta de +0.13 y el C como aceptor con una carga neta de -0.24 (**Tabla 3.3.1.3**). En este caso, el metilo mantiene su carga (-0.03) a diferencia de lo publicado por Paul *et al.* [19] que obtuvieron para CH₃ sobre Pd una carga neta de +0.35. Cabe mencionar que en ese trabajo, el metilo queda más alejado de la superficie (2.38 Å) por lo que tendría otra interacción con el Pd.

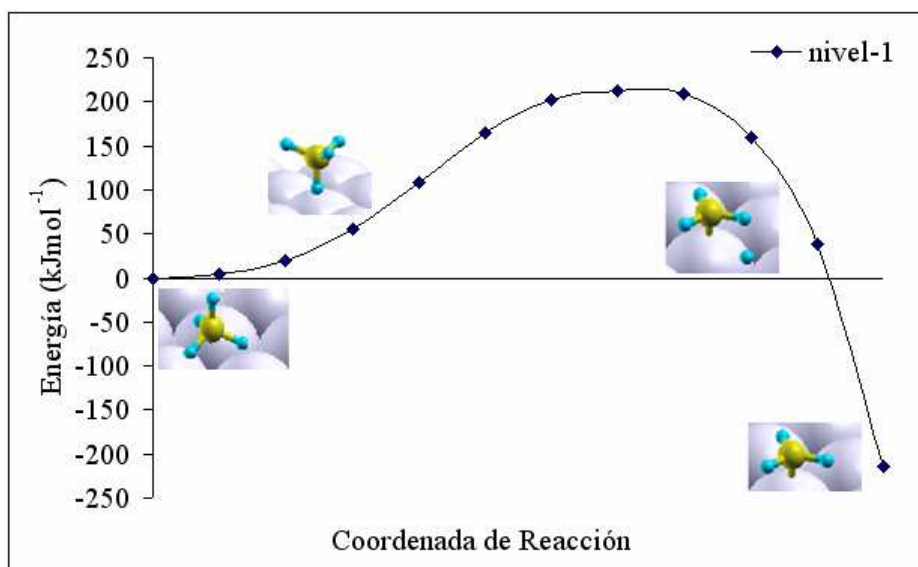


Figura 3.3.1.1. Camino de mínima barrera de disociación para la reacción $\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{H}$.

Tomando como cero de energía la configuración inicial, la barrera de disociación del metano en metilo es calculada en 208 kJmol^{-1} (**Figura 3.3.1.1**).

Para completar este estudio se analizó la disociación del enlace C-H. En este caso se tomó como estado inicial al CH ubicado en su posición más estable tricoordinado con el Pd superficial a una distancia $d_{\text{C-Pd}} = 1.94 \text{ \AA}$. El camino de reacción se ilustra en la **Figura 3.3.1.2**. En este caso la barrera de disociación es de 167 kJmol^{-1} . En el camino de reacción pueden distinguirse dos barreras de migración (I) y (II) de 34 y 19 kJmol^{-1} respectivamente. La primera corresponde a la difusión del H vía sitio bridge; la segunda involucra la barrera que debe superar para ubicarse definitivamente en el sitio hollow.

Con respecto al análisis de cargas puede mencionarse que luego de la disociación, el C queda a una distancia $d_{\text{C-Pd}} = 1.97 \text{ \AA}$, tricoordinado con los Pd de la superficie que le transfieren una significativa carga al adátomo de -0.42 (**Tabla 3.3.1.3**), similar al valor de -0.54 publicado en referencia [19], para una $d_{\text{C-Pd}} = 1.9 \text{ \AA}$. Esta

carga está balanceada por la carga positiva de los tres vecinos Pd: +0.52. El H coadsorbido (H^*) queda a una distancia $d_{H-Pd} = 1.85 \text{ \AA}$, mayor a la de su posición más estable manteniendo su carga.

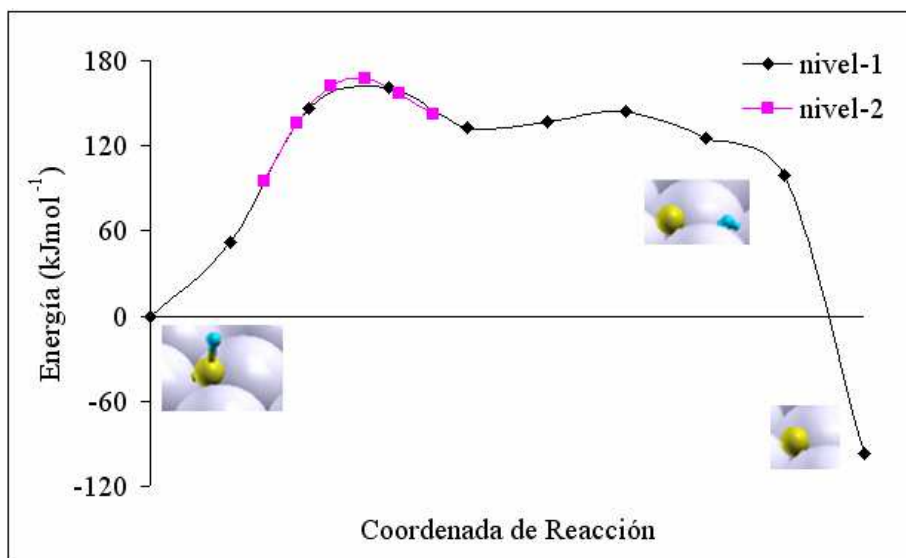


Figura 3.3.1.2. Camino de mínima barrera de disociación para la reacción $CH \Rightarrow C + H$.

Para finalizar, se presenta el camino de disociación del dióxido de carbono. La configuración inicial obtenida, muestra a un CO_2 que ha abandonado su posición perfectamente horizontal (propia del estado de molécula libre), adoptando una configuración quebrada en un ángulo $\angle O-C-O$ de 143° en buen acuerdo con lo reportado por Habas *et al.* [20] de 143.4° (ver recuadro izquierdo de la **Figura 3.3.1.3**). Las distancias obtenidas fueron: $d_{C-Pd} = 2.42 \text{ \AA}$, $d_{C-O} = 1.17 \text{ \AA}$.

La configuración final optimizada consistió en un CO adsorbido en sitio hollow a una distancia $d_{C-Pd} = 2.10 \text{ \AA}$ y $d_{C-O} = 1.18 \text{ \AA}$. Por su parte, el O quedó también enlazado en sitio hollow a una distancia con dos de los Pd superficiales de 2.17 \AA y a 2.07 \AA del tercer Pd del sitio, levemente desplazado de su posición más estable hacia la ubicación del CO ya adsorbido, lo que implicaría una posible difusión del O. Con respecto al análisis de cargas, el CO mantiene prácticamente su carga (-0.07) y el O coadsorbido (O^*) recibe electrones de sus Pd vecinos obteniendo una significativa carga neta de -0.71. Todos los Pd superficiales de la celda participan en la interacción tanto con el CO como con el O^* , equilibrando con una carga de +0.79.

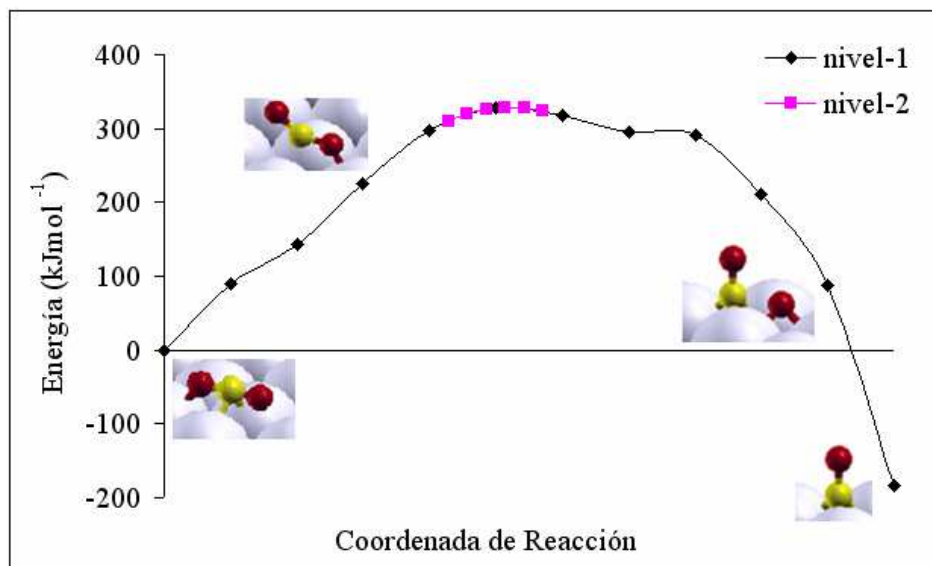


Figura 3.3.1.3. Camino de mínima barrera de disociación para la reacción $\text{CO}_2 \Rightarrow \text{CO} + \text{O}$.

La barrera de la reacción fue de 329 kJmol^{-1} . Se podría establecer como una posible primera hipótesis del mecanismo de obtención de C que: debido a que el metano tiene barreras de disociación para sus átomos hidrógeno, más bajas que las que tiene el CO_2 para la disociación del primer oxígeno (**Tabla 3.3.1.2**), es posible que el C obtenido del metano se deposite sobre el Pd antes de coordinarse con el O resultante de la disociación. Esta hipótesis estaría reforzada por el hecho de que el C tiene una gran energía de adsorción sobre el Pd.

Tabla 3.3.1.2. Valores de barreras de disociación y migración sobre la superficie de Pd_{111} .

Proceso	Barrera (kJmol^{-1})
$\text{CH}_4 \Rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$	213
$\text{CH} \Rightarrow \text{C} + \text{H}$	167
(I) Movilidad de C via sitio Top	34
(II) Movilidad de C via sitio Bridge	19
$\text{CO}_2 \Rightarrow \text{CO} + \text{O}$	329

Tabla 3.3.1.3. Cargas de Bader sobre los distintos átomos/moléculas involucrados en las reacciones de disociación del CH₄ y del CO₂.

Proceso	Átomo/molécula	Carga neta de Bader
CH ₄ ⇌ CH ₃ + H*	C	-0.24
	H	+0.09
	H	+0.04
	H	+0.08
	H*	+0.02
	Pd	+0.13
CH ⇌ C + H*	C	-0.42
	H*	0.00
	Pd [#]	+0.52
CO ₂ ⇌ CO + O*	C	+1.84
	O	-1.91
	O*	-0.71
	Pd [@]	+0.79

[#] Al adsorberse en sitio tricoordinado son tres los Pd que participan en el enlace.

[@] Los cuatro Pd de la superficie comparten electrones tanto con el CO como con el O coadsorbido (O*).

3.3.2 Estudio de la adsorción de CO y CH_x (x = 1 – 3) sobre el nanocluster Pd₇₉.

Para obtener información de una mayor cantidad de posibles sitios de adsorción de las especies CO, CH₃, CH₂ y CH, se procedió a modelar nanocristales de ~ 1 nm de diámetro, terminados en superficies de bajo índice, lo cual representa muy bien a los modelos de catalizadores que son investigados experimentalmente. Se justifica el empleo de la estrategia del modelo de nanopartículas de Pd representadas por clusters de 79 átomos de Pd ya que ésta permite describir, a diferencia de la estrategia de modelar una superficie, las propiedades de adsorción en más de una superficie y en defectos. Se emplearon tres sistemas diferentes detallados oportunamente en la *sección* 2.4.2.

Los adsorbatos CH_x, (x = 1-3) y CO fueron depositados tanto sobre las caras (111) y (100) como sobre los bordes de sus intersecciones y en las esquinas (ver **Figura**

3.3.2.1). En total se estudiaron 9 sitios de adsorción diferentes. En esta sección se enfatiza en establecer un rol a los sitios de baja coordinación de los componentes metálicos activos, los cuales son inherentes a los catalizadores “reales” nanoestructurados y esencialmente no están presentes en las simples e idealizadas superficies cristalinas del metal. A partir de las geometrías obtenidas se realizará en el capítulo 7, la simulación del espectro vibracional.

La elección de los sitios de adsorción se realizó de acuerdo a las distintas posibilidades de coordinación con los átomos de la superficie de la nanopartícula. Se incluyeron posiciones en los bordes, en vista de indicaciones experimentales que muestran que existen fragmentos de CH_x que tienden a ocupar, preferentemente, sitios en o cerca de los bordes de las partículas.

Adsorción de las Especies CH_3 , CH_2 y CH .

En esta sección consideramos la adsorción de las especies CH_x ($x = 1-3$) que podrían ser producto de la rotura del enlace del metano o de otras especies parcialmente deshidrogenadas CH_xO .

La elección de los sitios de adsorción se llevó a cabo de acuerdo a resultados que han sido reportados por Yudanov *et al.* [21] y fueron obtenidos en el estudio de la ruptura del enlace C-O durante la descomposición del metanol sobre nanocristales de catalizadores de Pd. En la **Tabla 3.3.2.1** se resumen los resultados de las energías de adsorción calculadas según la **ecuación (3.3.1.1)** y los parámetros estructurales optimizados sobre los diferentes sitios de adsorción en los sistemas I, II y III. Estos resultados fueron oportunamente publicados por nuestro grupo [22, 23].

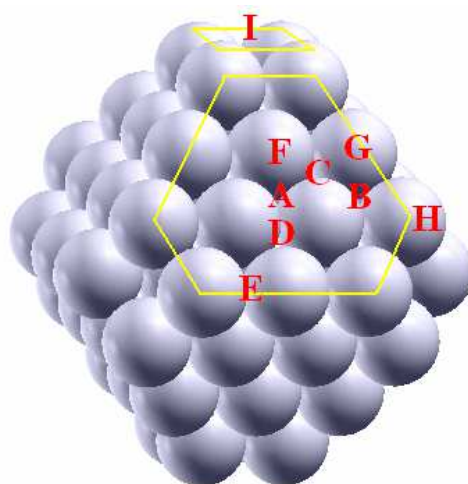


Figura 3.3.2.1. Distintos sitios de adsorción sobre la nanopartícula de Pd₇₉. A: sitio hollow octaédrico; B: sitio hollow octaédrico próximo al borde; C: sitio hollow tetraédrico; D: sitio bridge; E: sitio bridge del borde de zona; F: sitio top; G: sitio top en el borde de zona; H: sitio top en una esquina de zona; I: sitio hollow de la cara (100).

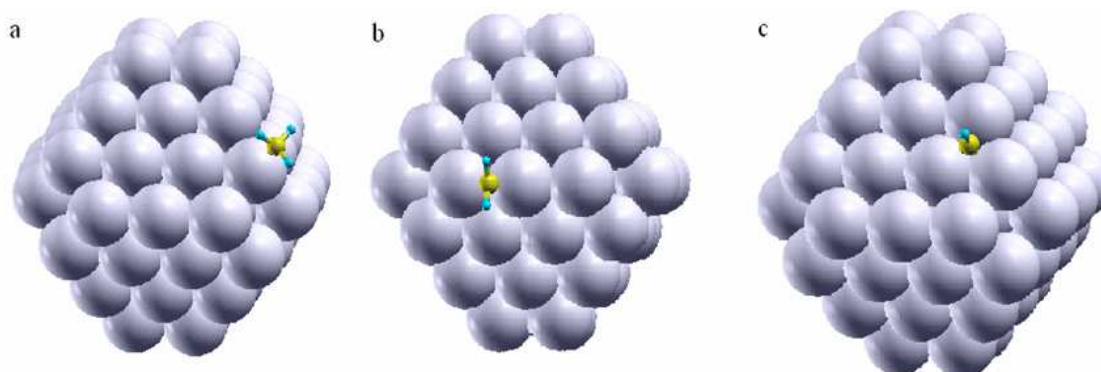


Figura 3.3.2.2. Moléculas CH_x adsorbidas en los sitios más favorables de la nanopartícula Pd₇₉. **a)** CH₃ adsorbido en sitio H; **b)** CH₂ adsorbido en sitio E; **c)** CH adsorbido en sitio B.

Para el estudio de la adsorción del metil se seleccionaron tres sitios on-top. Uno de ellos (F) está en el centro de la cara (111) y los otros dos están en los bordes (G, H). El sitio G está localizado en la mitad del borde del cluster y el sitio H está en la esquina donde intersectan las dos caras (001) y (111) (ver **Figura 3.3.2.1**). El eje C3 de la molécula CH₃ fue mantenido vertical en las optimizaciones.

Tabla 3.3.2.2. Resultados de las energías de adsorción calculadas (kJmol^{-1}) y los parámetros estructurales optimizados para CH_x ($x = 1-3$) sobre los diferentes sitios de adsorción en los tres sistemas I, II y III. Las distancias están expresadas en Å y los ángulos en grados ($^\circ$).

CH_3	Pd (I)			Pd (II)			Pd (III)		
	F	G	H	F	G	H	F	G	H
E_{ads}	-155	-182	-183	-167	-186	-184	-178	-190	-187
dPd-C	2.10	2.06	2.05	2.08	2.06	2.05	2.05	2.05	2.04
dC-H	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10
$\angle\text{H-C-H}$	111	111	111	111	111	111	111	111	110
CH_2	A	D	E	A	D	E	A	D	E
E_{ads}	-347	-347	-386	-356	-365	-385	-376	-377	-393
dPd-C	2.04	2.03	1.99	2.00	2.02	1.99	2.01	2.01	2.01
dC-H	2.03	2.03	2.01	2.15	2.02	1.99	2.01	2.01	1.98
dC-H	1.10	1.10	1.10	1.11	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10
$\angle\text{H-C-H}$	110	110	114	107	111	114	111	112	114
CH	A	B	C	A	B	C	A	B	C
E_{ads}	-557	-564	-561	-583	-570	-571	-599	-584	-585
dPd-C	1.96	1.96	1.96	1.95	1.95	1.96	1.95	1.95	1.95
dC-H	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10

La adsorción on-top sobre un átomo de Pd localizado en el sitio G es levemente mayor que sobre los sitios F y H en los sistemas donde la relajación está presente (II y III). Los respectivos valores de energía obtenidos para ambos sistemas son -186 kJmol^{-1} y -190 kJmol^{-1} respectivamente, en comparación con -184 kJmol^{-1} y -187 kJmol^{-1} calculados para el sitio H en los mismos sistemas. La falta de relajación en el sistema I explica los bajos valores obtenidos para la energía de adsorción: -182 kJmol^{-1} (sitio G) y -183 kJmol^{-1} (sitio H). Los enlaces CH presentan una leve elongación con respecto a los valores de la molécula libre y el ángulo $\angle\text{H-C-H}$ se contrae de 120° a 111° en todos los casos estudiados. Estos resultados están en acuerdo con resultados teóricos previos usando slabs de 2 capas [19] y 3 capas [24].

El CH_2 es especialmente estable cuando se enlaza entre dos átomos de metal en un complejo, indicando su preferencia en ocupar sitios bridge sobre una superficie (**Tabla 3.3.2.2**). Similarmente al CH_3 , el CH_2 se estabiliza cuando se adsorbe en el borde del cluster (sitio E) con energías de enlace de -393 kJmol^{-1} , -385 kJmol^{-1} y -386 kJmol^{-1}

para los sistemas (III, II y I respectivamente). El ángulo óptimo $\langle \text{H-C-H} \rangle$ para su configuración tetraédrica es 114° . En acuerdo con resultados obtenidos empleando slabs [24] y resultados previos empleando también nanoclusters [21], el CH_2 es altamente móvil sobre una superficie de Pd_{111} ; el sitio hollow (sitio A) es sólo 1 kJmol^{-1} mayor en energía que el bridge considerando el sistema totalmente optimizado (sistema III) y la geometría del adsorbato luego de adsorberse en sitio hollow ($\langle \text{H-C-H} \rangle = 111^\circ$) es similar a la del sitio bridge ($\langle \text{H-C-H} \rangle = 112^\circ$).

La adsorción del fragmento CH sobre los sitios top y bridge fue descartada porque luego de hacer una optimización total, el fragmento localizado inicialmente en los sitios mono y dicoordinados, terminó adsorbido sobre los sitios hollow. La tendencia de que la energía de enlace se incrementa con la eliminación de átomos de H continúa para CH.

Para todos los cálculos, el enlace C-H se mantuvo vertical. Las energías de enlace se resumen en la **Tabla 3.3.2.2** y son similares para ambos sitios hollow: octaédrico (sitios A y B) y tetraédrico (sitio C). El más estable es el sitio A con -599 kJmol^{-1} siendo el C sólo 14 kJmol^{-1} menos estable. Las longitudes de enlace Pd-C óptimas son también las mismas para estos sitios hollow (1.95 \AA).

Hay pocos ejemplos de separación de CH_2 y caracterización sobre superficies de metal, sin embargo el CH fue obtenido sobre Pd_{111} por la descomposición a 400 K de acetileno y caracterizado usando HREELS [25]. Este fragmento parece ser estable a temperaturas de hasta 500 K .

Adsorción de la especie CO

La molécula de CO se adsorbió vertical sobre las superficies (111) y (100), en los sitios hollow (sitios A e I), y sobre el sitio bridge del borde de zona (sitio E) los valores de energías obtenidos rondaron los -160 kJmol^{-1} (ver **Tabla 3.3.2.3**). En buen acuerdo con lo hallado por Abdel Hali *et al.* [26] que, empleando cálculos DFT, reportaron una energía de adsorción de -178 kJmol^{-1} .

En función de los resultados obtenidos para la adsorción de los intermediarios CH_x , se seleccionó el sistema II para estudiar la adsorción de CO.

Tabla 3.3.2.3. Resultados de las energías de adsorción calculadas (kJmol^{-1}) y los parámetros estructurales optimizados para CO sobre los diferentes sitios de adsorción en el sistema II. Las distancias están expresadas en Å.

CO	A	E	I
E_{ads}	-167	-158	-158
dPd-C	2.07	2.00	2.24
dC-O	1.19	1.18	1.20

Las geometrías de adsorción obtenidas estuvieron en buen acuerdo con la evidencia experimental presente en la literatura [27,28]. A su vez se realizaron cálculos de las frecuencias de vibración que serán discutidos en el *capítulo 7*.

3.4 Conclusiones del capítulo.

Sin alejarse del principal objetivo de este trabajo que es poder dilucidar el origen del carbono que interviene en la formación de materiales nanocarbonosos presentes en las partículas de Pd (observado experimentalmente), es que se estudiaron distintas etapas en la reacción entre el metano y el dióxido de carbono. En particular se modeló la disociación de ambas especies CO_2 y CH_4 obteniendo información de las barreras de disociación de las mismas. De acuerdo a los resultados obtenidos, el CH_4 tiene barreras de disociación para sus átomos de H más bajas que las que tiene el CO_2 para la disociación del primer oxígeno; se podría establecer como una posible primera hipótesis del mecanismo de obtención de carbono, que el C obtenido del CH_4 se deposita sobre el Pd antes de coordinarse con el O resultante de la disociación del CO_2 . Esta hipótesis estaría reforzada por el hecho de que el C tiene una gran energía de adsorción sobre el Pd.

Una vez estudiadas las disociaciones, se procedió a evaluar tanto la geometría como las cargas, las energías y sitios de adsorción de los productos de reacción como CH_3 , CH_2 , CH y CO. Estos datos permitirán calcular más adelante, las frecuencias de vibración de los intermediarios, proveer una mejor asignación de la región espectral y comparar este estudio teórico con resultados experimentales. Por este motivo, estas especies fueron adsorbidas tanto sobre el modelo de superficie como sobre el modelo de

nanopartícula. En ambos casos los cálculos muestran que la molécula CH_3 se adsorbe preferentemente en los sitios monocordinados, la molécula CH_2 es más estable adsorbida entre dos átomos de Pd y la molécula CH se enlaza en los sitios tricoordinados de manera de completar la tetravalencia. Por su parte la molécula de CO se adsorbió preferentemente en el sitio tricoordinado.

Comparando los resultados presentados en las **Tablas 3.3.1.1, 3.3.2.2 y 3.3.2.3** puede observarse que la diferencia de energía de adsorción de las mismas moléculas en ambos sistemas no es significativa (varía entre 20 y 60 kJmol^{-1} o sea entre 0.2 y 0.6 eV). En particular se mantiene el mismo orden de energías de adsorción: $E_{\text{adsCO}} < E_{\text{adsCH}_3} < E_{\text{adsCH}_2} < E_{\text{adsCH}}$. Considerando que el tiempo de cálculo y el costo computacional trabajando con nanopartículas es mayor que empleando slabs en la modelización de la superficie, es que en los próximos capítulos se empleará este último para representar al catalizador. En particular y teniendo información experimental de que imágenes con microscopía túnel mostraron que las nanopartículas de Pd suelen presentar forma de octaedros truncados, usamos los resultados de modelización del cluster Pd_{79} sólo para calcular las frecuencias de vibración de las distintas especies y poder compararlas con los valores obtenidos con espectroscopia infrarroja (*capítulo 7*).

Referencias

- [1] D.E. Resasco, J.E. Herrera; *Structural Characterization of Single-Walled Carbon Nanotubes*. Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology Vol. 10 (2003) 125.
- [2] S. Iijima; Nature 56 (1991) 345.
- [3] S. Iijima, T. Ichihashi; Nature 603 (1993) 363.
- [4] D.S. Bethune, C.H. Kiang, M.S. DeVries, G. Gorman, R. Savoy, R. Beyers; Nature 363 (1993) 605.
- [5] H.M. Cheng, F. Li, X. Sun, S.D.M. Brown, M.A. Pimenta, A. Marucci, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus; Chem. Phys. Lett. 289 (1998) 602.
- [6] M.J. Bronikowski, P.A. Willis, D.T. Colbert, K.A. Smith, R.E. Smalley; J. Vac. Sci. Technol. A, 19 (2001) 1801.
- [7] T. Zhang, M.D. Amiridis; Appl. Catal. A, 167 (1998) 1161.
- [8] N. Catón, J.I. Villacampa, C. Royo, E. Romeo, A. Monzón; Stud. Surf. Sci. Catal., 139 (2001) 391.
- [9] J.I. Villacampa, C. Royo, E. Romeo, J.A. Montoya, P. Del Angel, A. Monzón; Appl. Catal. A, 252 (2003) 363.
- [10] M.C.J. Bradford, M.A. Vannice; Cat. Rev. Sci. Eng. 41(1999) 1.
- [11] Y. Cui, H. Zhang, H. Xu, W. Li; Appl. Catal. A: General 318 (2007) 79
- [12] J.R. Rostrup-Nielsen, J. Bak-Hansen; J. Catal. 144 (1993) 38.
- [13] I. O. Costilla, M. A. Volpe, M.D. Sanchez, C. E. Gigola; “Efecto del tamaño de partícula en la actividad de catalizadores Pd/ α -Al₂O₃ utilizados en el reformado de CH₄ con CO₂”. Anais do 15 ° Congresso Brasileiro de Catálise - 5° Congresso de Catálise do Mercosul (2009).
- [14] P. G. Schulz, M.G. Gonzalez, C.E. Quincoces, C.E. Gigola; Ind. Eng. Chem. Res. 44 (2005) 9020.
- [15] S. Tait, Z. Dohnal'ek, C. Campbell, B. Ka; Surf.Sci.591 (2005) 90.
- [16] P. Salo, K. Honkala, M. Alatalo, K. Laasonen; Surf. Sci. 516 (2002) 247.
- [17] M. Blanco-Rey, S. Jenkins; J. of Chem. Phys. 130 (2009) 014705.
- [18] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory* (Oxford University, Press, Oxford, 1990).
- [19] J.F. Paul, P. Sautet; J. Phys. Chem. B 102 (1998) 1578.
- [20] M.P Habas, F. Mele, M. Sodupe, F. Illas; Surf. Sci. 431 (1999) 208.
- [21] I. V. Yudanov, A. V. Mateev, K. M. Neyman, N. Rösch; J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 9342.
- [22] M.A.O. Quiroga, G. F. Cabeza, N. J. Castellani; “Identificación de los Productos de Reacción de Reformado en Seco de CH₄ sobre Catalizadores de Pd. Estudio DFT de Enlace

- y Vibración sobre Nanopartículas Representativas”. VI Congreso Argentino de Ingeniería Química (2010) ISSN: 1850 3519.
- [23] S. M. Kozlov, G. F. Cabeza, K. M. Neyman, Chem. Phys. Lett. 506 (2011) 92.
- [24] Gui-Chang Wang, Jun Li, Xiu-Fang Xu, Rui-Fang Li, Junji Nakamura; J. Comp. Chem 26 (2005) 871.
- [25] J. A Gates, L. L. Kesmodel; Surf. Sci. 124 (1983) 68.
- [26] W.S. Abdel Halim, M.M. Assem, A.S. Shalabi, K.A. Soliman; Appl. Surf. Sci. 255 (2009) 7547.
- [27] G. Rupprechter, H. Unterhalt, M. Morkel, P. Galletto, L. Hu, H-J. Freund, Surf. Scie. 502-503 (2002) 109.
- [28] H. Freund, M. Bäumer, J. Libuda, T. Risse, G. Rupprechter, S. Shikhutdinov; J. of Catal. 216 (2003) 223.

4. Adsorción de Carbono sobre Pd, Pt y Ni.

Cuando la tabla periódica exigía la presencia de un elemento químico pero el elemento químico no existía, Mendeleiev dejaba la casilla en blanco, esperando que se llenara a su debido tiempo. Y en tres casos incluso describió el elemento correspondiente a las casillas vacías, basándose en las propiedades de los otros elementos de la columna.

De las tortugas a las estrellas, Leonardo Moledo

4.1 Introducción.

Una vez modelados y analizados los intermediarios en la síntesis del carbono, se procedió a estudiar en particular, la adsorción del carbono sobre la superficie metálica de Pd. Se analizó el rol de la superficie en la difusión y nucleación de C y, para comprender la interacción C-Pd, se elaboraron curvas de densidades de estados de los sistemas antes y después de la adsorción del C. Luego se varió el cubrimiento incorporando un mayor número de átomos de C en la celda de cada uno de los modelos considerados. Para elucidar las particularidades de la adsorción del C sobre el Pd, también se analizó la adsorción monoatómica del C sobre los metales de transición Pt y Ni. En términos generales, las energías de adsorción siempre fueron ampliamente favorables y significativas dentro del rango de los 800 kJmol^{-1} .

4.2 Estudio de la adsorción monoatómica y posibles caminos de difusión.

En esta sección, se examina la estabilidad del carbono en diferentes sitios con cubrimientos (θ) que oscilan entre 0.04 y 0.25 monocapas (MC). Las superficies estudiadas fueron introducidas en el *capítulo 2 (sección 2.4.2)*. Se comenzó con la

adsorción de C sobre Pd₁₁₁ con un cubrimiento de 0.25 MC (un átomo de C por cada cuatro átomos de Pd de superficie expuesta). Los sitios de adsorción considerados son: top (T), bridge (B) y dos hollow: tetraédrico (H_{tet}) y octaédrico (H_{oct}) tal como se indica en la **Figura 4.2.1a**. Para estudiar la adsorción de C sobre la superficie Pd_{step} correspondiente a un cubrimiento de 0.17 MC (un átomo de C por cada seis átomos de Pd de la superficie), se incluyeron tres sitios extras: un adátomo por encima de un átomo de Pd del step monoatómico de la última capa, (T_{SE}), un sitio bridge entre dos átomos de Pd del step monoatómico (B_{SE}) y un tercer sitio que corresponde a un átomo de C adsorbido en el borde del step (B_C) (**Figura 4.2.1b**). Sitios similares se tuvieron en cuenta para el estudio del C adsorbido en Pd_{terrazza} y Pd_{cluster} (**Figuras 4.2.1c y 4.2.1d**).

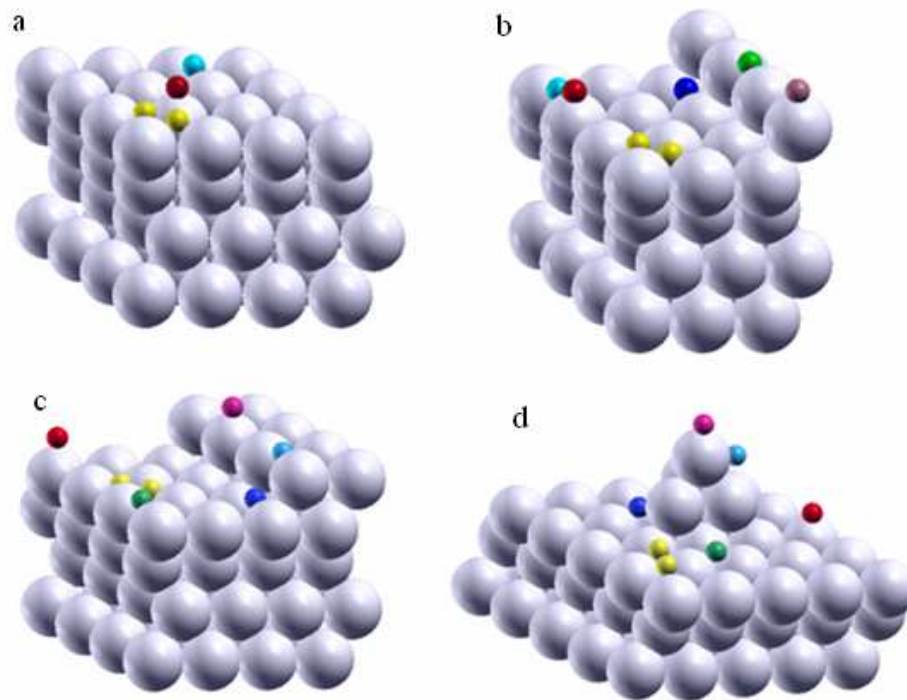


Figura 4.2.1. Cuatro modelos diferentes de superficies de Pd utilizados en el cálculo de adsorción de C: (a) superficie plana Pd₁₁₁, (b) Pd_{step}, (c) Pd_{terrazza}, (d) Pd_{cluster}. Los sitios corresponden a: T (rojo), B (turquesa), H_{tet} y H_{oct} (amarillo), para el resto de las superficies se incluyen los sitios: T_{SE} (violeta), B_{SE} (verde) y B_C (azul).

La *energía de adsorción*, por átomo, del C (E_{ads}) fue calculada según la siguiente expresión:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{C/Pd}} - E_{\text{Pd}} - E_{\text{C}} \quad (4.2.1)$$

donde $E_{C/Pd}$ es la energía total del sistema con el C adsorbido, E_{Pd} es la energía total del substrato y E_C es la energía total del C en el vacío.

Los resultados obtenidos y la información de la geometría se resumen en la **Tabla 4.2.1**. Se encontró que los sitios tricoordinados son energéticamente más favorables que los sitios bridge y top; en ambos casos el análisis está en buen acuerdo con lo reportado en la referencia [1]. Se realizaron cálculos con polarización de spin (sp) y no se encontraron diferencias mayores al 0.5 % respecto de las adsorciones realizadas sin considerar la polarización del spin (nsp). Por su parte, la E_{ads} del C sobre la superficie Pd_{step} es un 8% más favorable que la E_{ads} sobre Pd_{111} .

Con el fin de mejorar el conocimiento de los modelos utilizados, se calcularon las energías de formación correspondientes a las superficies con defectos Pd_{step} , $Pd_{terrace}$ y $Pd_{cluster}$. Los valores obtenidos fueron los siguientes: -197 kJmol^{-1} , -465 kJmol^{-1} y -436 kJmol^{-1} , respectivamente. Se encontró que el costo de energía de formación del step monoatómico (197 kJmol^{-1}) es menor que la energía ganada cuando el carbono se enlaza a los átomos próximos al step; esto da sustento a que la adsorción de carbono conlleva a la formación de defectos steps, que pueden estar asociados con las deformaciones de las partículas observadas por HRTEM [2]. A su vez, los resultados están en buena concordancia con los reportados por otros autores que emplearon otros modelos y aproximaciones [3 - 5]. Estos resultados fueron oportunamente presentados en el X Encuentro CNEA Superficies y Materiales Nanoestructurados [6]

Cálculos teóricos de descomposición de metanol sobre nanocristales de Pd [3], reportaron que el carbono adsorbido también opta por los sitios hollow tricoordinados con energías de adsorción de 646 kJmol^{-1} .

Implementando cálculos periódicos con arreglos bidimensionales para representar la superficie, Paul *et al.* [4] encontraron que la posición más estable para los átomos de C sobre la superficie Pd_{111} corresponde también al sitio hollow, pero con energías de adsorción mayores (617 kJmol^{-1}) respecto a los sitios T y B.

Tabla 4.2.1. Energías de adsorción (kJmol^{-1}) y las distancias interatómicas dC-Pd (\AA) correspondientes a la adsorción de C sobre Pd. Los sitios corresponden a: top (T), bridge (B) y dos sitios hollow (H_{tet} y H_{oct}); para las superficies Pd_{step} , $\text{Pd}_{\text{terrazza}}$ y $\text{Pd}_{\text{cluster}}$ se incluyen los sitios: T_{SE} , B_{SE} , y B_{C} (véase el texto y la **Figura 4.2.1**).

Sitio	Pd_{111} $\theta = 0.25 \text{ MC}$		Pd_{step} $\theta = 0.17 \text{ MC}$		$\text{Pd}_{\text{terrazza}}$ $\theta = 0.125 \text{ MC}$		$\text{Pd}_{\text{cluster}}$ $\theta = 0.04 \text{ MC}$	
	dC-Pd	E_{ads}	dC-Pd	E_{ads}	dC-Pd	E_{ads}	dC-Pd	E_{ads}
T	1.80	-479	1.80	-594	1.80	-603	1.80	-481
T_{SE}	-	-	1.80	-512	1.71	-568	1.71	-546
B	1.84	-671	1.84	-683	1.84	-669	1.84	-673
B_{C}	-	-	1.84	-112	1.83	-132	1.84	-211
B_{SE}	-	-	1.44	-693	1.68	-690	1.82	-609
H_{oct}	1.90	-732	1.90	-786	1.90	-770	1.90	-732
H_{tet}	1.90	-740	1.90	-804	1.90	-791	1.90	-738

La adsorción de C en Pd se puede analizar en términos de la estructura electrónica, para ello se evalúa la densidad local de estados (LDOS) obtenida de la proyección de las funciones de onda sobre una base atómica. Este análisis se realizó para la configuración más estable hollow. Para ello, se calcularon las densidades de estados locales (LDOS) y parciales (banda 3d) para el átomo de Pd de la superficie más cercano al C adsorbido y la LDOS (bandas s-p) del adátomo de C (**Figura 4.2.2**). Podemos observar el contraste entre la banda (d) de Pd limpio y las bandas (sp) del C libre, y las correspondientes bandas después de la interacción. La adsorción del C induce una pérdida de los estados en la región (-2.5, 0.5) eV, un aumento de los estados en la región (-6, -4) eV y la aparición de nuevos estados en el intervalo (-6; -5) eV, así como un pico centrado en torno a los -11 eV. Para un átomo de C libre (**Figura 4.2.3**) hay dos picos en torno a -8 y 0 eV; después de la adsorción, el primero se corre unos 3 eV hacia la izquierda y el segundo se caracteriza por presentar una deslocalización con dos estructuras principales en torno a -5 y 1 eV. Esto podría representar los estados enlazantes y los estados anti-enlazantes, respectivamente. Por lo tanto, el análisis de las curvas LDOS arroja una fuerte hibridización de los estados (sp) del adsorbato con los estados locales de la superficie de los átomos de Pd. Ello da indicios de fuertes enlaces covalentes C-Pd. Del mismo modo, esta división causada por la hibridización, reduce los estados alrededor

del nivel de Fermi para los átomos de Pd, que tienen enlaces covalentes directos con el adsorbato. Cálculos teóricos para C y S en Pd(533) y Pd(320) [7] mostraron, a su vez, una gran división de los estados p del C y el S con dos estructuras principales separadas por 7.8 eV. Las diferencias entre el entorno electrónico de los átomos de Pd_{step} obtenidos a partir de la densidad de las curvas de estado no eran significativas y, por lo tanto, no se presentan aquí.

El centro de gravedad de los estados d, ϵ_d , definido como el centroide DOS en una esfera atómica centrada en un átomo de la superficie, se evaluó con el fin de caracterizar la capacidad de los electrones-d de la superficie de participar en el enlace con el adsorbato. Hemos observado que la interacción C-sustrato desplaza el centroide de la banda d para el paladio puro hacia mayores energías de enlace de aproximadamente 1 eV. A su vez, cuando la banda d del Pd se coloca cerca de los orbitales atómicos aumenta la fuerza de la absorción química, verificando la correlación entre la posición de la banda y la fuerza de la absorción química [8].

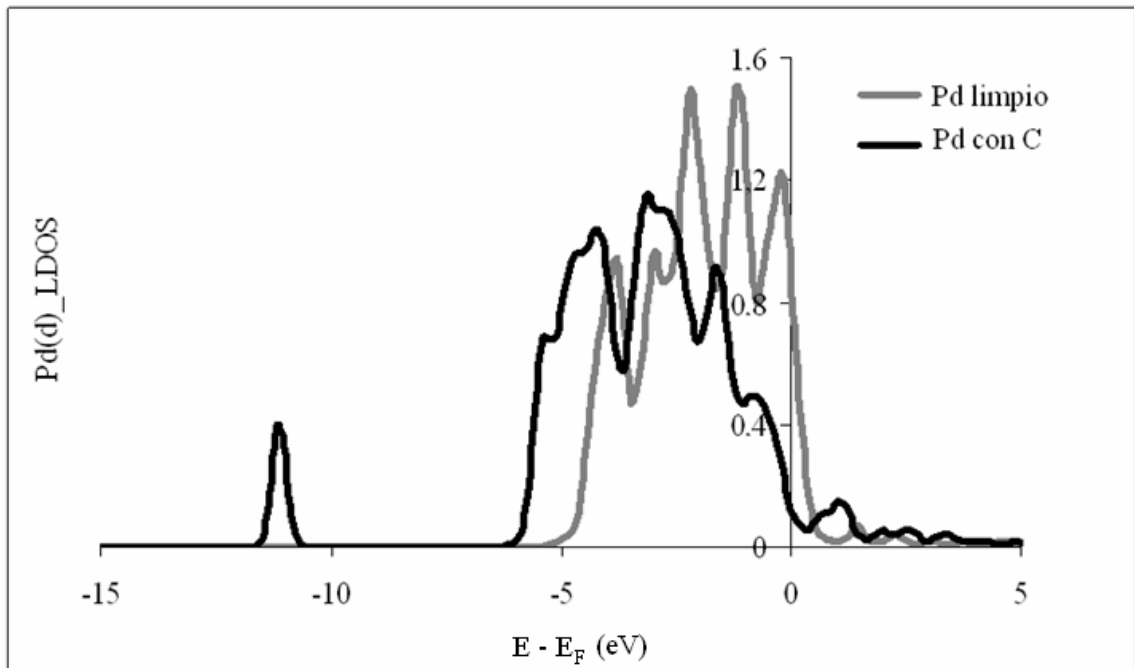


Figura 4.2.2. LDOS correspondientes al sistema C-Pd. Comparación de la banda d del Pd antes (línea gris) y después (línea oscura) de la adsorción de C en el sitio hollow.

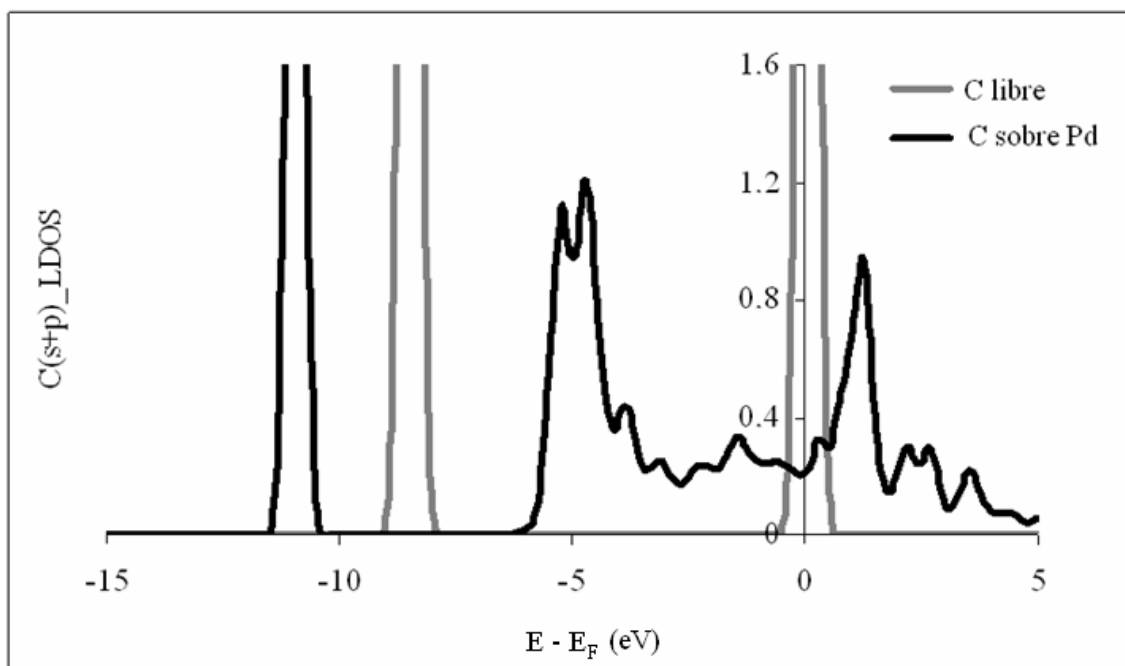


Figura 4.2.3. LDOS correspondientes al sistema C-Pd. Comparación de las bandas (s + p) del C en estado libre (línea gris) y después de la adsorción (línea sólida).

Como se describió anteriormente, los sitios hollow son energéticamente más favorables que los B y los T. Por lo tanto, las adsorciones de C en el sitio H_{oct} y el sitio H_{tet} fueron elegidas como el estado inicial y final, respectivamente, para investigar la *difusión horizontal* del C sobre la superficie. Los caminos con menores barreras energéticas para la difusión de C fueron evaluados a lo largo de dos recorridos diferentes para Pd_{111} y Pd_{step} . En el primer camino elegido, se mueve un átomo de C del sitio H_{oct} al H_{tet} más estable vía sitio T (I), mientras que el segundo camino (II) es vía sitio B. Se encontraron que las energías de activación para la difusión del C a lo largo de los dos caminos fueron de 259 kJmol^{-1} y 211 kJmol^{-1} para Pd_{111} y Pd_{step} , respectivamente. Sin embargo, las barreras energéticas calculadas para el segundo camino fueron de 69 kJmol^{-1} y 122 kJmol^{-1} , en buen acuerdo con resultados experimentales de 62 kJmol^{-1} y 86 kJmol^{-1} [9]. Esto demuestra que el adátomo de C preferentemente difunde entre los sitios hollow a través del sitio bridge. Las respectivas curvas se presentan en la **Figura 4.2.4**.

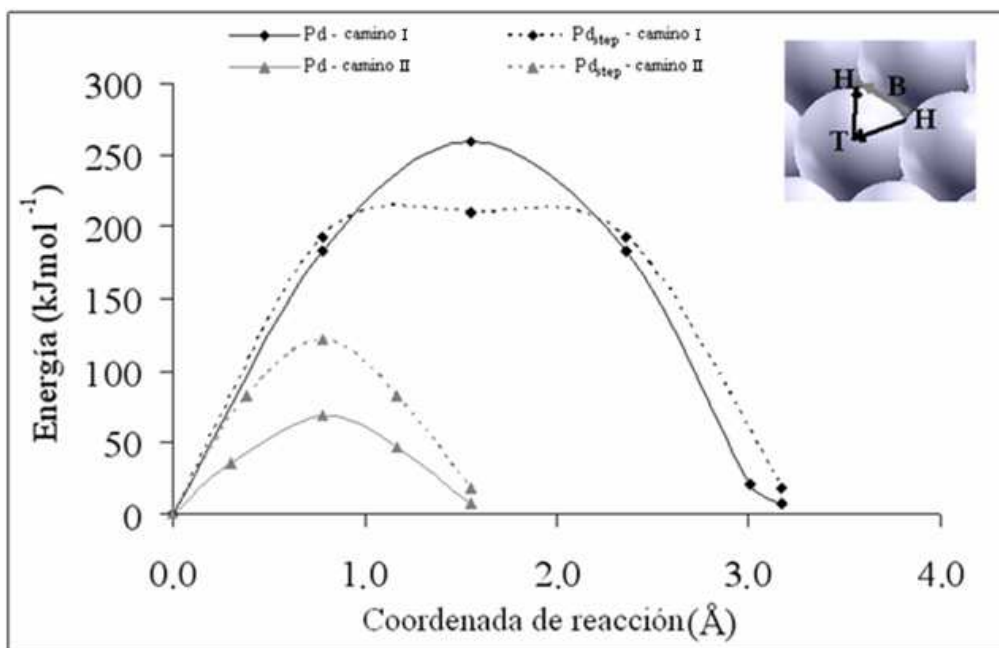


Figura 4.2.4. Caminos de mínima energía de activación para la difusión horizontal del C sobre las superficies Pd₁₁₁ y Pd_{step} a lo largo de los caminos I y II.

4.2.1 Adsorción de C a mayores cubrimientos: formación de anillos sobre el metal.

Hasta aquí, se ha presentado el caso de la adsorción monoatómica de C en superficies de Pd. *¿Qué sucede cuando se agrega más de un C a la superficie?* En esta sección se propone una formación tentativa de anillos de C adsorbidos sobre Pd; para ello se introduce el concepto de *energía de incorporación*. Hay que aclarar que en este punto la incorporación fue hecha de manera *no dinámica*, obligando al sistema a terminar en una geometría de grafeno adsorbido en Pd. En el *capítulo 5*, se presentan los resultados obtenidos al repetir este estudio pero sin el condicionamiento no-dinámico.

Para el modelado se utilizó una celda unidad ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$), para permitir la formación tipo grafeno, partiendo de la configuración geométrica optimizada de la superficie (111) del Pd. En primer lugar colocamos un átomo de C en un sitio H_{tet} (denotado como 1 en la **Figura 4.2.1.1**). Luego, un segundo C (2) se acercó hasta mantener una distancia interatómica de equilibrio de 1.39 Å (distancia entre átomos de C en su estructura grafeno). La celda unidad representativa de una capa de grafeno se obtiene agregando consecutivamente adátomos de C nombrados 3, 4, ..., 8. Para esta situación ideal, la energía resultante del proceso de *formación de un anillo* de C se estimó utilizando la fórmula:

$$E_{\text{inc_Cn}} = E_{\text{Cn_Pd}} - E_{\text{Cn-1_Pd}} - E_{\text{C}} \quad (4.2.1.1)$$

donde $E_{\text{Cn_Pd}}$ es la energía total de la superficie de Pd con n átomos de C adsorbidos (con $n = 1$ a 8); $E_{\text{Cn-1_Pd}}$ es la energía total de la superficie de Pd con $(n-1)$ átomos de C adsorbidos y la E_{C} es la energía total de un átomo de C aislado en una caja. El perfil de energías correspondientes también se muestra en la **Figura 4.2.1.1**. Nótese que la **ecuación (4.2.1)** se la puede ver como un caso particular de la **ecuación (4.2.1.1)** para $n = 1$.

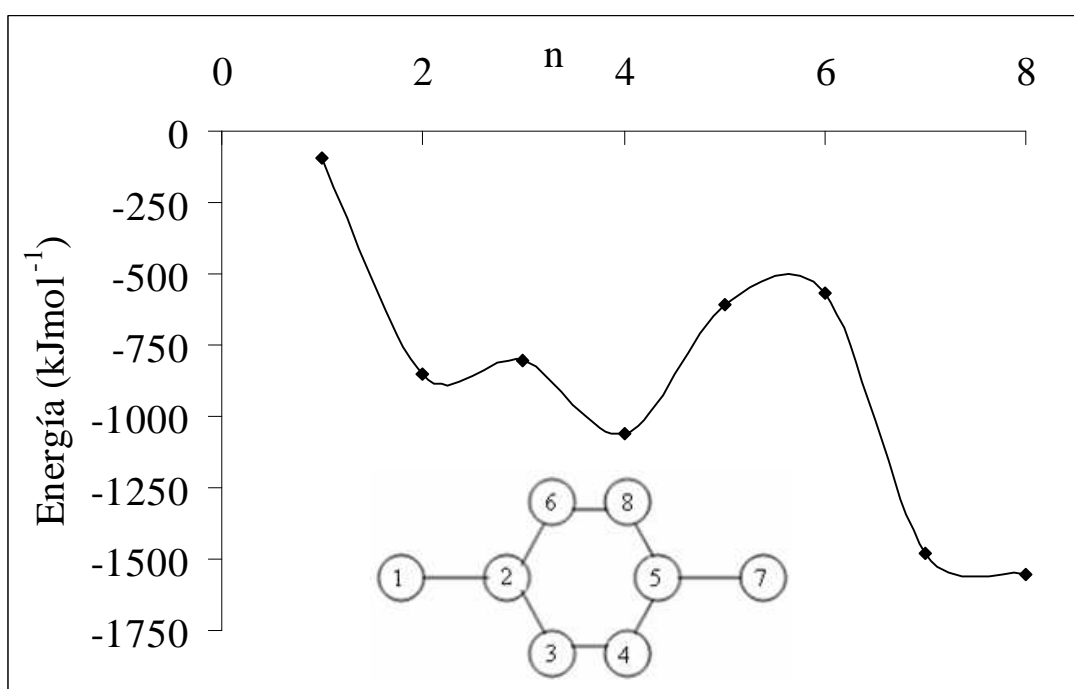


Figura 4.2.1.1. Perfil energético obtenido para la incorporación no dinámica sucesiva de carbono sobre Pd vs. el número de átomos n de C incorporados en el anillo. En la parte inferior se muestra un esquema de la configuración seguida para la incorporación de C.

Los valores negativos de energía significan que los adátomos de C son favorecidos en el enlace con otros átomos de C sobre superficie de Pd. El procedimiento no considera la optimización de las coordenadas del C, y la relajación de las dos últimas capas de la superficie. La E_{inc} del primer átomo (-90 kJmol^{-1}) es baja debido a que éste se encuentra a la distancia de separación de la superficie propia del grafeno-Pd y aún no está coordinado con otros átomos de C. La energía se torna importante en los pasos 7 y 8, debido a que se completa la estructura. Como todas las E_{inc} fueron negativas,

independientemente del camino arbitrario optado en la incorporación, se puede afirmar que se favorece la formación de estructuras tipo grafeno.

El estudio se continuó, en esta etapa inicial, con la adsorción *dinámica* de carbono a mayores cubrimientos. Se intenta dilucidar, en principio, si es factible la formación de anillos tipo grafeno; para ello es necesario incorporar más de un átomo de carbono por celda unidad del modelo periódico. La *energía de adsorción por átomo de C* fue calculada de la siguiente manera:

$$E_{\text{ads}} = (E_{\text{Cn_Pd}} - E_{\text{Pd}} - n \cdot E_{\text{C}}) / n \quad (4.2.1.2)$$

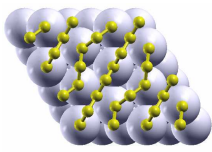
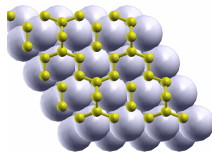
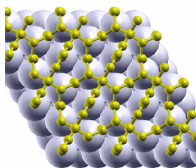
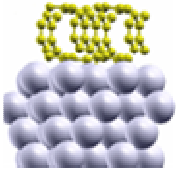
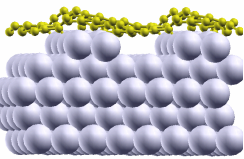
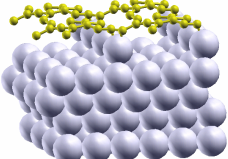
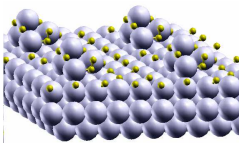
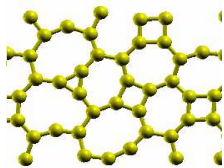
donde $E_{\text{Cn_Pd}}$ es la energía de adsorción total del sistema; E_{Pd} es la energía total de la superficie de Pd, E_{C} es la energía total de un átomo de C aislado y n es el número de átomos de C adsorbidos. Nótese que la **ecuación (4.2.1.1)** se la puede ver como un caso particular de la **ecuación (4.2.1.2)** para $n = 1$.

Con el fin de ampliar el conocimiento del crecimiento de las estructuras tipo grafeno, se calcularon las energías de adsorción para mayores cubrimientos que los modelos descritos en la sección anterior. En la **Tabla 4.2.1.1** se resumen los casos más representativos y se muestran los bocetos de los estados finales después de la relajación.

El respectivo cubrimiento de C (expresado en MC) y las energías de adsorción, se muestran en cursiva y negrita, respectivamente. Los valores de energía en esta tabla se obtuvieron utilizando la **ecuación (4.2.1.2)** con n entre 8 y 19 lo que da lugar a los diferentes cubrimientos. Los resultados indican que la energía aumenta ligeramente a medida que crece θ . A partir de $\theta = 4$ MC, la energía de adsorción desciende debido a la repulsión entre los átomos de C, en tanto que para $\theta = 5.33$ MC la energía vuelve a aumentar debido a que se completa la formación de anillos verticales. La preferencia de los C por los sitios cercanos al step y otros defectos persiste en comparación con la superficie de Pd lisa. Se debe tener en cuenta que los anillos de C completan su formación para $\theta > 2$ MC. Cuando la rugosidad está presente en la superficie, la capa de anillos de C se curva para adaptarse a los steps o a las terrazas. A mayores cubrimientos, los átomos de C se estabilizan en los sitios hollow de la terraza.

Para comprender mejor cómo interactúa el sustrato en la formación de los anillos de C, también se relajaron 19 átomos de C en una celda sin la presencia del metal. Después de la relajación, se formaron diferentes anillos con 4, 6 y 7 carbonos.

Tabla 4.2.1.1. Energías de adsorción calculadas (en negrita) a distintos cubrimientos (en cursiva). Las unidades respectivas son kJmol^{-1} y MC. La primera fila corresponde a la adsorción de C en la superficie lisa de Pd. Los cuadros quinto, sexto y séptimo, corresponden a Pd_{step} , $\text{Pd}_{\text{terrazza}}$ y $\text{Pd}_{\text{cluster}}$. En la última celda se presenta la formación de anillos C sin sustrato metálico.

2 -758 	2.25 -766 	4 -706 	5.33 -808 
2.37 -802 	2 -797 	0.68 -637 	---- -807 

4.3 Adsorción de C sobre Ni y Pt. Comparación con el caso del Pd.

El estudio de la adsorción monoatómica de C sobre Pd, se extendió a las superficies de Pt_{111} y Ni_{111} . En todos los casos se utilizaron celdas (2x2) asociadas a un cubrimiento $\theta = 0.25$ MC. El C fue adsorbido en los sitios mencionados en la *sección* 4.2. No se encontraron diferencias significativas en las energías de adsorción para los sitios H_{tet} y H_{oct} . Las energías de adsorción y la información de las geometrías resultantes se resumen en la **Tabla 4.3.1**. Hay que mencionar que cuando se ubicó el C en el sitio hollow octaédrico de la superficie Pt_{111} y se dejó relajar, éste segregó hacia el hueco octaédrico subsuperficial. Para comparar los valores, a los valores de energía se los dividió por el área de la celda unidad correspondiente, normalizando el área de la

celda unidad del Pd en ($A_{Pd} = 1$), lo cual tiene en cuenta la densidad de energía, intrínseca al cálculo DFT.

Tabla 4.3.1. Energías de adsorción (kJmol^{-1}) y las distancias interatómicas (\AA) para la adsorción de C sobre las superficies Pd_{111} , Pt_{111} y Ni_{111} . * Adsorción sub-superficial.

Sitio	Pd_{111}		Pt_{111}		Ni_{111}	
	dC-Pd	E_{ads}	dC-Pt	E_{ads}	dC-Ni	E_{ads}
T	1.80	-479	1.73	-560	1.53	-695
B	1.84	-671	1.87	-689	1.70	-903
H_{oct}	1.90	-732	1.66	-698*	1.76	-971
H_{tet}	1.90	-740	1.93	-763	1.76	-974

Mediante DFT, Ming-Lei Yanga *et al* [10] calcularon una energía de adsorción de -688 kJmol^{-1} para un solo átomo de C en el sitio H_{oct} sobre la superficie Pt_{111} . En el presente trabajo se encontró que un átomo de C en el mismo sitio de la superficie de Pt, opta por segregarse hacia la subsuperficie, disminuyendo su energía en 24 kJmol^{-1} , respecto a los -674 kJmol^{-1} que se computa en la superficie.

Cálculos teóricos de adsorción de C sobre Ni_{211} reportan una energía de -733 kJmol^{-1} para C en un sitio tricoordinado [11], en tanto que C sobre la superficie $\text{Ni}(100)$ en un sitio tetracoordinado resulta en una energía de -805 kJmol^{-1} [12].

4.4 Conclusiones del capítulo

En esta sección se utilizaron los cálculos DFT para investigar la adsorción química y la difusión de C en la superficie de Pd con el objetivo de comprender los mecanismos de migración de los átomos responsables de los primeros estadios en el crecimiento de la fibra. A tales efectos, cinco modelos de superficies diferentes fueron estudiadas.

Se encontró que los átomos de C que se fijan fuertemente a la superficie, preferentemente a los sitios H_{tet} , con energías de adsorción de -740 kJmol^{-1} para Pd_{111} y -804 kJmol^{-1} para Pd_{step} , correspondientes a 0.25 MC y 0.17 MC, respectivamente.

Las curvas de LDOS mostraron que la interacción C-Pd provoca una fuerte hibridación de los estados (s + p) del adsorbato con los estados locales de los átomos de Pd superficiales. Esto se evidenció por el corrimiento del centroide de la banda d de la superficie de Pd pura (~ 1 eV), y una reducción de la LDOS de los átomos de Pd alrededor del nivel de Fermi, que tienen enlaces covalentes directos con el adsorbato.

La evaluación de la mínima energía de difusión indica que el sitio bridge actúa como un sitio de transición para la difusión de C entre los sitios hollow, con barreras de activación de 69 y 122 kJmol^{-1} para 0.25 y 0.17 MC, respectivamente.

Con el fin de explorar la formación tentativa de anillos de C, se calcularon las energías de adsorción para cubrimientos más altos. Los resultados muestran que la energía aumenta ligeramente a medida que crece el cubrimiento. A partir de un cubrimiento de 4 MC la energía de adsorción inicia el descenso debido a una mayor interacción de repulsión entre los átomos de C. También se observó la preferencia de los átomos de carbono por adsorberse sobre los sitios cercanos al step (tal como se había observado para la adsorción de un único átomo). Se puede resumir, que los átomos de carbono optan por enlazarse con aquellos átomos de Pd que tienen menor coordinación con los demás átomos de la superficie. La formación de anillos de carbono se observa para cubrimientos de más de 2 MC.

Los cálculos muestran que las irregularidades de las superficiales promueven la nucleación de los átomos de carbono. Los defectos tipo step en Pd pueden ser inducidos por los átomos de carbono adsorbidos, ya que la energía ganada en el enlace del C con los sitios próximos al step es mayor que la de la energía de formar un step monoatómico (197 kJmol^{-1}). Los resultados sugieren que la nucleación y el crecimiento de grafeno como estructura, están asociados a la dinámica de formación y reestructuración de los step monoatómicos en la superficie del paladio.

El estudio de la adsorción de C se extendió al caso de las superficies Pt(111) y Ni(111). Se encontró que los átomos de C también se enlazan fuertemente con la superficie, preferentemente en los sitios hollow; sobre estos sitios, tanto en el caso del Pt como en el del Ni, las energías de adsorción fueron mayores que en el caso del Pd. La energía de adsorción de C sobre los sitios hollow del Pt fue de -763 kJmol^{-1} (38 kJmol^{-1} más favorable que sobre el Pd) en tanto que la energía de adsorción del C sobre el mismo sitio del Ni la energía fue de -974 kJmol^{-1} (234 kJmol^{-1} más favorable que sobre el Pd). Los resultados teóricos muestran, en principio, que los catalizadores de Pt y Ni tendrían mayor adherencia con las estructuras de carbono.

Referencias

- [1] S.M. Kozlov, I.V. Yudanov, H.A. Aleksandrova, N. Rösch; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11, (2009) 10855.
- [2] I. O. Costilla, M. A. Volpe, M.D. Sanchez, C. E. Gigola; “Efecto del tamaño de partícula en la actividad de catalizadores Pd/ α -Al₂O₃ utilizados en el reformado de CH₄ con CO₂”. Anais do 15 ° Congresso Brasileiro de Catálise - 5° Congresso de Catálise do Mercosul 2009.
- [3] I.V. Yudanov, A.V. Matveev, K.M. Neyman, N. Rösch; *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 9342
- [4] J-F Paul, P. J. Sautet; *Phys. Chem. B.* 102 (1998) 1578.
- [5] S. Stolbov, F. Mehmood, T.S. Rahman, M. Alatalo, I. Makkonen, P. Salo; *Phys. Rev. B.* 70 (2004) 155410.
- [6] M.A.O. Quiroga, G.F. Cabeza; “Estudio teórico del mecanismo y energética del crecimiento de nanofibras de carbono (CNF) sobre Pd.” X Encuentro CNEA Superficies y Materiales Nanoestructurados, San Carlos de Bariloche (2010) Trabajo (M-15.00).
- [7] F. Mehmood, S. Stolbov, T.S. Rahman; *J. Phys. Condens. Matter* 18 (2006) 8015.
- [8] B. Hammer, J.K. Nørskov; *Surf. Scie.* 211 (1995) 343.
- [9] M.K. Rose, A. Borg, T. Mitsui, D.F. Ogletree, M. Salmeron; *J. Chem. Phys.* 115 (2001) 10927.
- [10] Ming-Lei Yanga, Yi-An Zhua, Chen Fana, Zhi-Jun Suia, De Chenb, Xing-Gui Zhoua; *J. Mol. Cat A: Chem* (2010) 42.
- [11] E. Nikolla, J. Schwank, S. Linic; *J. Catal.* 250 (2007) 85.
- [12] H. Milberg, A. Juan, N. Amadeo, B. Irigoyen, *J. Mol. Cat. A Chem.* 315 (2010) 171.

5. Nucleación y crecimiento de estructuras tipo grafeno sobre Pd, Pt y Ni: estudio comparativo.

El universo (que otros llaman biblioteca) se compone de un número indefinido, y tal vez infinito, de galerías hexagonales, con vastos pozos de ventilación en el medio, cercados por barandas bajísimas. Desde cualquier hexágono, se ven los pisos inferiores y superiores: interminablemente.

La Biblioteca de Babel, Jorge Luís Borges

5.1 Introducción

En el presente capítulo se han realizado cálculos para elucidar la formación de estructuras tipo grafeno, así como, los mecanismos de nucleación, y la formación inicial de nanofibras de carbono sobre la superficie (111) de tres sustratos metálicos: Pd, Pt y Ni. Luego, se incorporaron nuevos átomos de carbono, los cuales fueron atraídos por los adátomos, simulando anillos hexagonales en acuerdo con evidencia experimental. Un estudio aislado de formación de anillos sin el sustrato, podría sugerir que el catalizador sólo actúa disociando las especies de hidrocarburos. En un estudio comparativo, se presentan las similitudes y diferencias entre los resultados obtenidos para los tres metales.

5.2 Incorporación sucesiva de C: formación de anillos de C.

Para poder modelar las estructuras tipo grafeno adsorbidas sobre el metal, fue necesario emplear una supercelda $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R.30^\circ$ tanto en el caso del Pd como del Pt y una supercelda (2x2) para el Ni, necesario por la diferencia de parámetros de celda. En

todos los casos la superficie (111) fue modelada con un sustrato de cuatro capas de átomos y un vacío de 11.4 Å. Estas superceldas permiten, en principio, el crecimiento de una capa de grafeno con 8 átomos de C en la celda unidad. Para simular la dinámica de formación de grafeno sobre la superficie del metal, se incorporaron átomos de C de manera sucesiva, siguiendo una secuencia o camino tentativo para estudiar la formación de anillos. En las **Figuras 5.2.1, 5.2.2, 5.2.3 y 5.2.4** se presentan los sucesivos pasos de incorporación del C en Pd, Pt, Ni y en el vacío; en tanto que en la **Figura 5.2.5** se muestran desde una perspectiva lateral, las geometrías obtenidas.

A diferencia del estudio realizado en la *sección 4.2.1*, aquí se presenta la incorporación sucesiva de átomos de C de forma *dinámica*. En todos los casos se dejaron relajar tanto las coordenadas de los átomos de C como la de los átomos de la superficie del metal. De esta manera, podemos redefinir la *energía de incorporación* de C considerando un factor de normalización para tener en cuenta que los metales están representados por diferentes tipos de celda (o algo parecido a esto) según la siguiente expresión:

$$E_{\text{inc_Cn}} = (E_{\text{Cn/metal}} - E_{\text{Cn-1/metal}} - E_{\text{C}}) / A_{\text{M}} \quad (5.2.1)$$

donde $E_{\text{Cn/metal}}$ es la energía total de la superficie (111) con n ($n = 1$ hasta 8) átomos de C adsorbidos y relajados; $E_{\text{Cn-1/metal}}$ es la energía total de la superficie (111) con $n-1$ átomos de C adsorbidos y relajados; E_{C} es la energía de un solo átomo de C aislado.; y A_{M} es el área de la celda utilizada, con la normalización $A_{\text{Pd}} = 1$. Se encontró que la $E_{\text{for_Cn}}$ de la estructura de anillos sobre Pd fue de -1988 kJmol^{-1} ; en tanto, que sobre Pt fue de -630 kJmol^{-1} . En el caso del Ni la $E_{\text{for_Cn}}$ fue de -1545 kJmol^{-1} ; por último para el caso del C formado en el vacío fue de -684 kJmol^{-1} .

En el caso del Pd, se observa que la capa de grafeno tiende a crecer paralela a la superficie (ver **Figura 5.2.1(8)** y **Figura 5.2.5a**), esta capa de grafeno está enlazada a la superficie gracias a débiles interacciones del tipo Van der Waals.

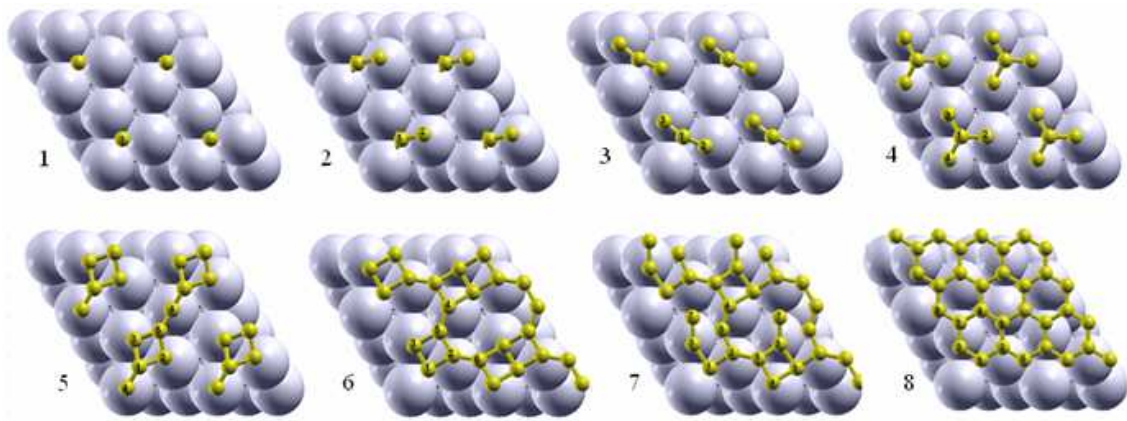


Figura 5.2.1 Estados sucesivos para la incorporación de n átomos de C con n de 1 a 8, sobre la superficie de Pd. En el estado 8 se puede ver la formación de una capa de grafeno.

Por otro lado, el Pt presenta una distribución irregular de anillos de C con algunos enlaces con átomos de la superficie (**Figura 5.2.2(8)** y **Figura 5.2.5b**). Un estudio sistemático revela que las geometrías resultantes dependen levemente del camino optado, no obstante, las energías sucesivas de formación nunca cambiaron en un porcentaje mayor al 4 %; debido a ello, sólo es reportado un caso significativo a modo de ejemplo. Las altas energías de adsorción del C en Pt (capítulo 4) comparadas con la adsorción del C en Pd, y la movilidad que mostraron los átomos de la superficie de Pt, pueden explicar porqué la interacción química siempre estuvo presente, y ésta pudo ser la responsable de inhibir el crecimiento de una posible capa de grafeno paralela a la superficie. La anterior hipótesis sobre la alta movilidad de los átomos superficiales de Pt está sustentado por parte de la literatura existente [1,2]. En los sucesivos pasos de incorporación de C, la primera capa de Pt sufrió relajaciones que variaron entre el 2 y el 9 %, en tanto, que para el Pd, las relajaciones estuvieron entre el 0 y el 1 %. Esto indica que los enlaces Pt-Pt son más débiles que los enlaces Pd-Pd; en consecuencia, los átomos de Pt de la capa más expuesta, tienen una mayor interacción con los átomos de C que los átomos de Pd con los de C. Para completar este análisis, en este sentido, se realizaron cálculos de DOS que son presentados en la siguiente sección.

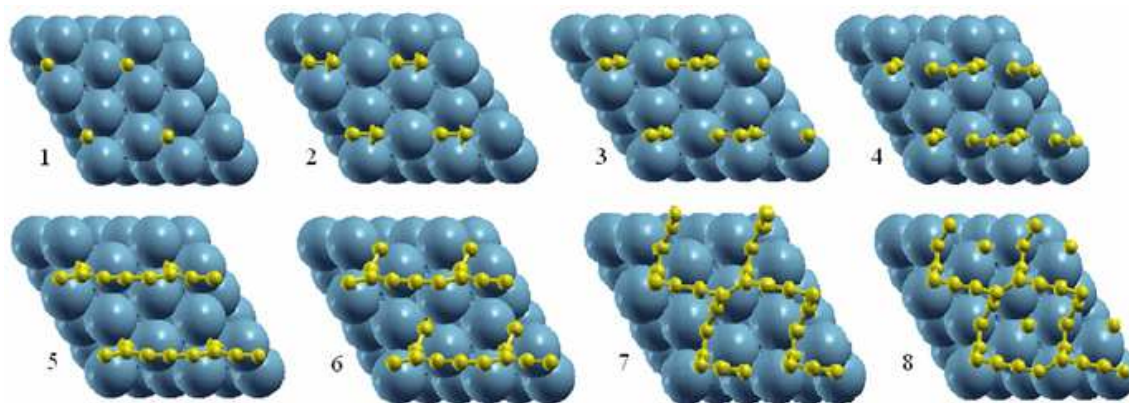


Figura 5.2.2. Estados sucesivos para la incorporación de n átomos de C con n de 1 a 8, sobre la superficie de Pt.

Para el Ni se utilizó una superficie (2x2) debido a que su patrón de Moiré tiene un buen ajuste con la incorporación de 8 átomos de C formando, de esta manera, una monocapa extendida de grafeno.

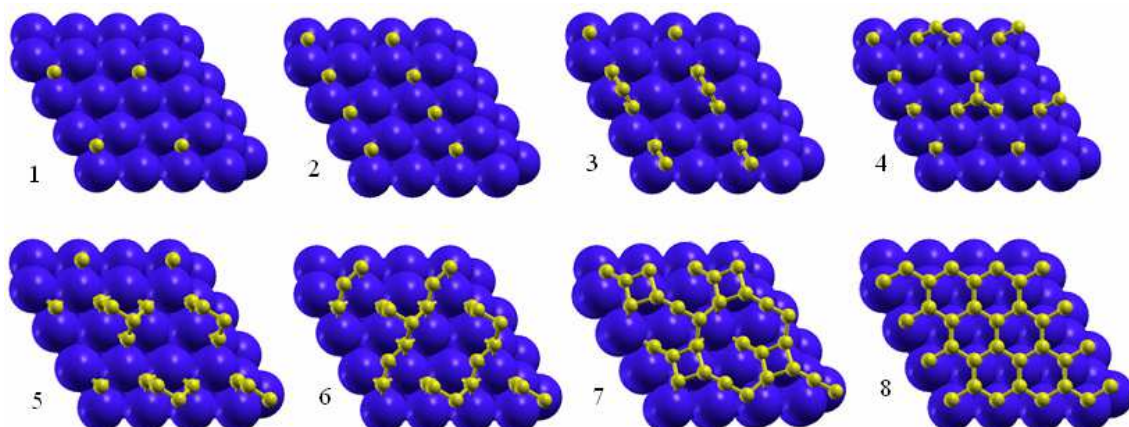


Figura 5.2.3. Estados sucesivos para la incorporación de n átomos de C con n de 1 a 8, sobre la superficie de Ni. En el estado 8 se puede ver la formación de una capa de grafeno.

Para contar con un parámetro de comparación, al estudiar cómo la presencia del metal afecta a la E_{for_Cn} en las sucesivas geometrías, se procedió a realizar la incorporación sucesiva de átomos de C en la misma celda pero sin la presencia del metal; aquí también se observa la formación de anillos con energías que oscilaron entre los -598 y los -1129 kJmol⁻¹ (Figura 5.2.6). La formación de anillos de C es estable sobre las superficies metálicas, indica que la presencia del sustrato ayuda a que el sistema gane energía y para los casos del Pd y Ni, la estructura ayuda a su vez a que los anillos se constituyan en forma de grafeno.

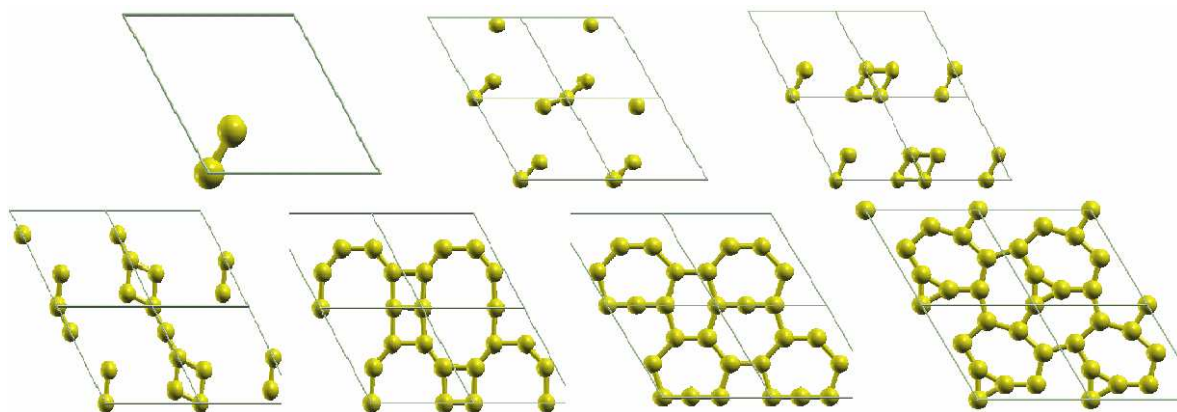


Figura 5.2.4. Estados sucesivos para la incorporación de n átomos de C con n de 1 a 8, en el vacío.

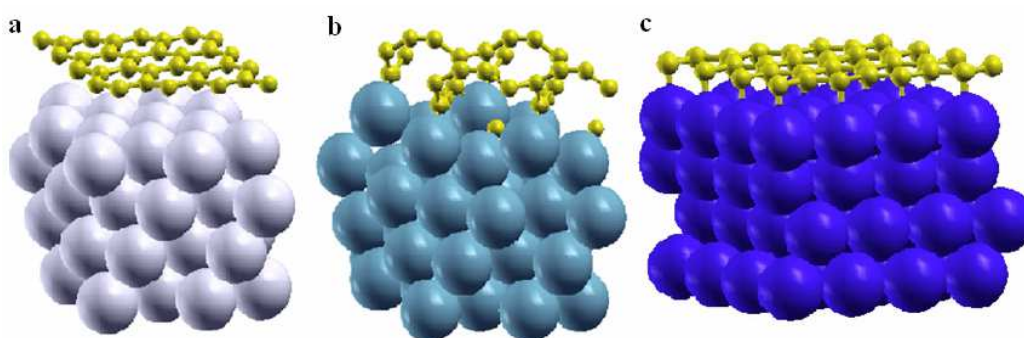


Figura 5.2.5. Perspectiva lateral de las distintas geometrías resultantes obtenidas mediante la incorporación de C: a) sobre Pd; b) sobre Pt; c) sobre Ni.

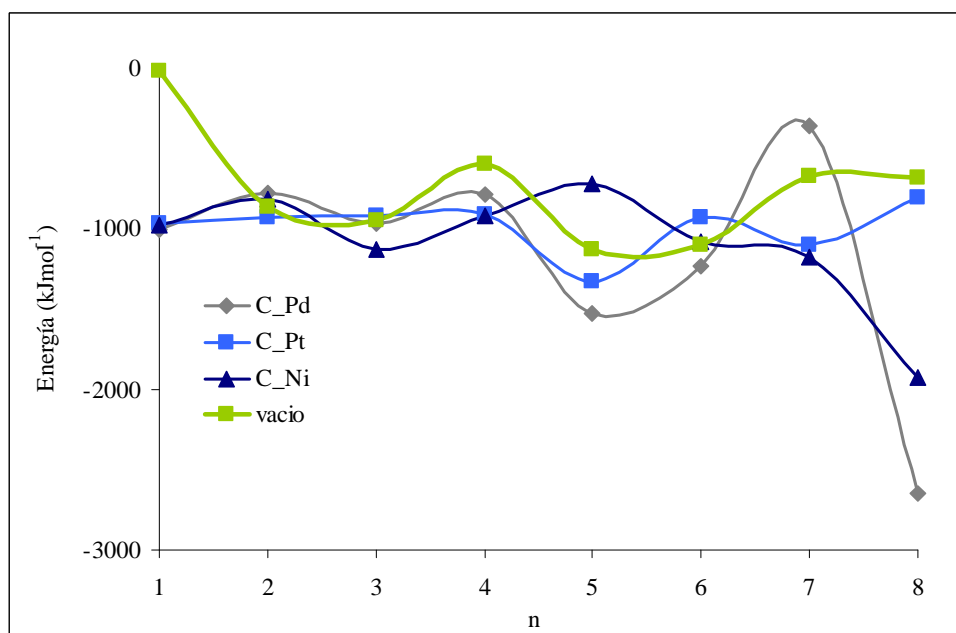


Figura 5.2.6. Energías de formación de anillos de C sobre Pd, Pt y Ni. Caminos de formación: con rombos C sobre Pd; con cuadrados, C sobre Pt; con triángulos, C sobre Ni; con círculos, C en el vacío.

En la **Figura 5.2.6** se ve el perfil de las *energías* calculadas a partir de la ecuación 5.2.1. Aquí se pueden apreciar las diferencias cuantitativas en los diferentes procesos de incorporación para todos los casos estudiados. Puede notarse cómo la presencia del metal ayuda en líneas generales a la formación de anillos, estabilizando aún más la misma. Para profundizar el análisis y poder darle un enfoque que permita discernir diferencias cualitativas en los distintos procesos, se calculó la *energía de* incorporación pero en lugar de tomarla relativa a un átomo de C libre, se calculó de acuerdo a la energía que tiene un átomo de C cuando se encuentra en una estructura de grafeno aislada (no adsorbida). De esta manera se puede analizar si el C prefiere enlazarse con otros átomos de C en una estructura de anillo libre o enlazado a un metal. Esta energía relativa queda definida por la siguiente expresión:

$$E_{\text{rel_Cn}} = (E_{\text{Cn/metal}} - E_{\text{metal}} - n E_{\text{C_graf}}) / n A_{\text{M}} \quad (5.2.2)$$

donde $E_{\text{Cn/metal}}$ es la energía total de la superficie del metal ($M = \text{Pd, Pt, Ni}$) con n ($n = 1$ hasta 8) átomos de C adsorbidos; E_{metal} es la energía total de la superficie limpia; $E_{\text{C_graf}}$ es la energía total de un solo átomo de C presente en una monocapa de grafeno; y A_{M} es el área de la celda correspondiente a cada metal, normalizando $A_{\text{Pd}} = 1$. Se encontró que la $E_{\text{rel_C8}}$ sobre Pd es de 46 kJmol^{-1} , en tanto que, sobre Pt es de 1223 kJmol^{-1} y sobre Ni la $E_{\text{rel_C8}}$ es de -12 kJmol^{-1} . La causa por la cual la $E_{\text{rel_C8}}$ del C en Pt crece desmedidamente, mostrando un comportamiento distinto del C en Pd o Ni, se debe a que las estructuras de C resultaron amorfas, lo que implica una menor energía involucrada respecto de la bien formada monocapa de grafeno.

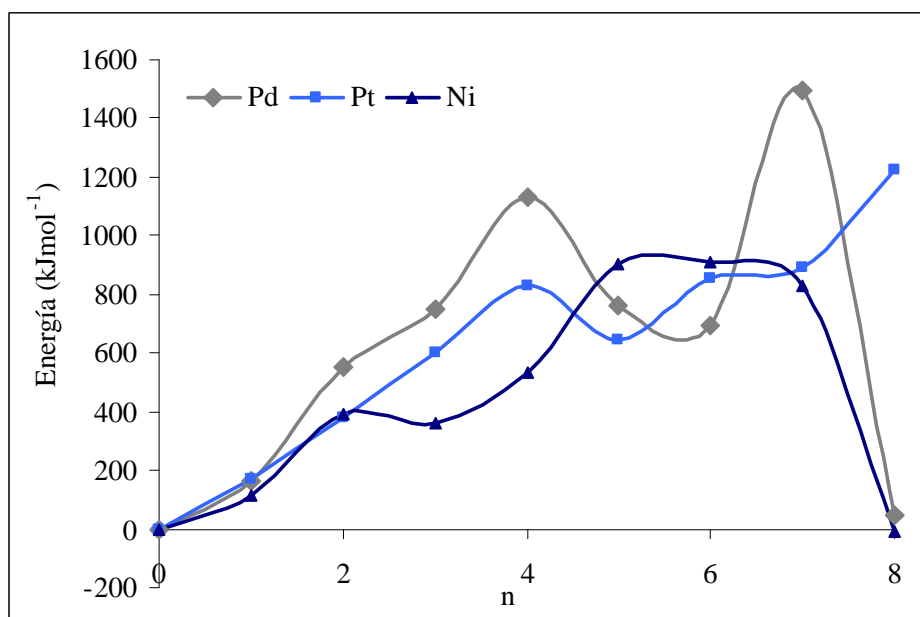


Figura 5.2.7. Perfil de *energías de formación* de estructuras de carbono sobre las superficies de Pd, Pt y Ni, relativas al grafeno.

Esta energía, de alguna manera compara el costo energético de formación de la estructura tipo grafeno adsorbida vs. la energía propia de un carbono en su estructura de grafeno. A diferencia de la **Figura 5.2.6**, la **Figura 5.2.7** sí nos permite encontrar diferencias de comportamiento en los tres sistemas metálicos. En el caso de la formación relativa sobre Pt, se observa que los valores de energía siempre fueron positivos y con valores que aproximan a un crecimiento lineal (esto se tiene que interpretar como que los átomos de carbono tendrían preferencia energética por estar en su estructura de grafeno puro); en otro extremo del análisis está el caso del Ni, donde los átomos de carbono prefieren energéticamente estar adsorbidos sobre Ni hasta $n = 5$, donde se invierte la situación. Recién cuando $n = 8$, una vez formado el anillo, el sistema C-Ni es el único sistema exotérmico. Este análisis podría funcionar como un criterio más para discernir la fisorción de la quimisorción. Si se toma este criterio, la adsorción de grafeno en Ni es claramente una quimisorción y la adsorción de grafeno en Pt sería una fisorción. Esto concuerda con lo reportado por la literatura [3-5]. El punto clave de la discusión ronda entorno a la adsorción de grafeno sobre Pd; mientras que una parte de la literatura habla de una fisorción [3] otra parte habla de quimisorción [4]. En este caso se observa que la energía de formación es positiva y con un comportamiento creciente hasta el átomo $n = 8$, donde finalmente cae a un valor que puede ser tomado como cero. En un principio los átomos de carbono preferirían estar en

su estructura perfecta de grafeno, antes de estar formando sobre Pd, hasta la incorporación del átomo $n = 8$, en cuyo caso la energía se iguala. Esto explicaría, en un principio, que con temperatura suficiente, la monocapa de grafeno puede crecer paralela a la superficie del Pd. Este análisis se va a tratar en el *capítulo 7*, donde se habla del nexo de este trabajo con resultados experimentales. Ya redondeando, se puede marcar que este análisis no puede resolver la discusión al tipo de adsorción del grafeno sobre Pd, pero sí muestra de alguna manera porqué existe la discusión en torno al tema.

5.3 Análisis de las estructuras de anillos de C.

Para profundizar el análisis de la adsorción de *estructuras de anillos* de carbono, ya no la incorporación paso a paso de C sino la estructura adsorbida en su geometría final, se procedió a utilizar nuevas definiciones de energías. La primera de estas energías se la nombra *energía de adsorción de anillos* ($E_{\text{ads_Cn}}$) y queda definida mediante la siguiente expresión:

$$E_{\text{ads_Cn}} = (E_{\text{Cn/metal}} - E_{\text{metal}} - E_{\text{Cn}})/nA_M \quad (5.3.1)$$

donde $E_{\text{Cn/metal}}$ es la energía total de la estructura de anillos adsorbido en el metal; E_{metal} es la energía total de la superficie (111) limpia y E_{Cn} es la energía total de la estructura de anillos aislada.

Para tratar de explicar porqué la energía de *adsorción de anillos* tipo grafeno sobre Pd es mucho más favorable que en el caso del Pt, a pesar de que individualmente los átomos de C encuentran la adsorción más favorable sobre Pt, se introducen los siguientes conceptos que son los de *energías de interacción* y *distorsión*, que pueden representar mejor la interacción entre el metal y el adsorbato; en este sentido el valor final de la *energía de adsorción* resulta de una compensación entre la energía estabilizante de *interacción* y la energía desestabilizante de *distorsión*. Este punto puede ser cuantificado descomponiendo la $E_{\text{ads_Cn}}$ en tres términos:

(i) la energía de *distorsión* de los anillos, como diferencia entre las energías del anillo aislado en su geometría relajada y aislado en su geometría adsorbida;

(ii) la energía de *distorsión* de la superficie, como la diferencia de energía entre la superficie relajada con y sin los anillos de C adsorbidos;

(iii) la energía de *interacción* entre los anillos y la superficie, como la energía del anillo en su geometría de adsorción y calculada en la práctica como la diferencia entre la energía de *adsorción* y la energía de *distorsión*.

Los resultados obtenidos se presentan en la **Tabla 5.3.1** y se grafican en la **Figura 5.3.1**.

Tabla 5.3.1. Energías de adsorción de Cn ($n = 8$) sobre las superficies metálicas (E_{ads_C8}); energías de distorsión de Cn (E_{dist_C8}) y de la superficie (E_{dist_M}) y energía de interacción Cn-metal ($E_{int_C8_M}$). Las unidades están expresadas en kJmol^{-1} .

Sistema	E_{ads_C8}	E_{dist_C8}	E_{dist_M}	$E_{int_C8_M}$
Pd	7	4	1	2
Pt	1222	2180	300	-1258
Ni	-8	-23	-10	20

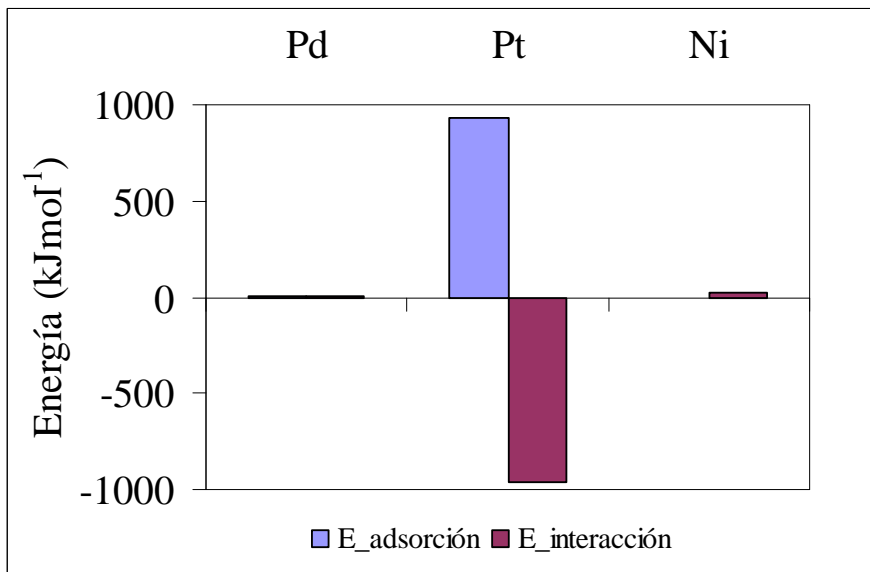


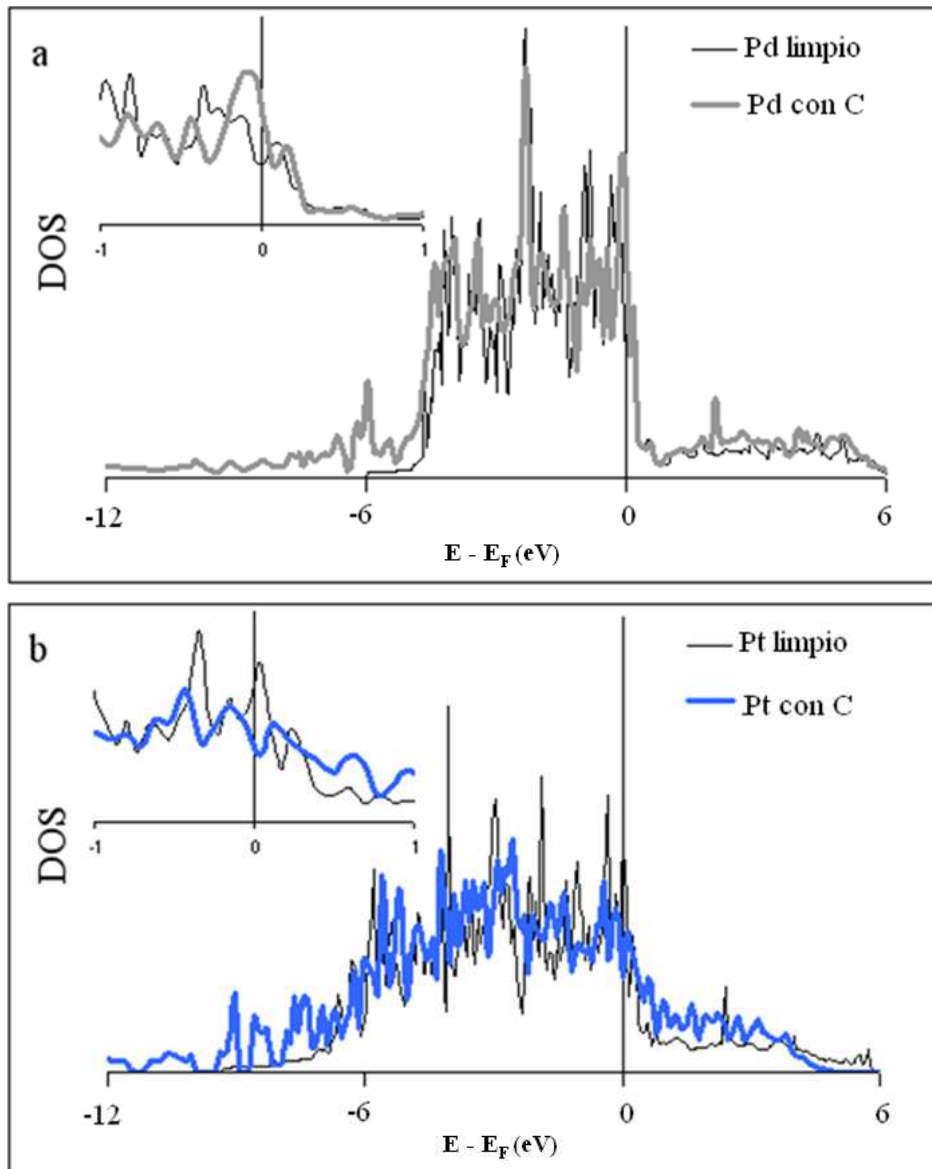
Figura 5.3.1. Gráfica comparativa de las energías de adsorción y de interacción para los tres sistemas.

Los valores muestran que la interacción de los anillos de carbono con la superficie de Pt es mayor que con las superficies de Pd y Ni (**Tabla 5.3.1**); no obstante también sobre el Pt se observa una energía mayor de distorsión tanto del anillo (300 kJmol^{-1}) como de la superficie (2180 kJmol^{-1}). El balance entre la deformación y la interacción desfavorece a la superficie de Pt y conlleva a la adsorción menos favorable comparada

con las otras superficies metálicas. Similares resultados se reportan para una molécula de benceno adsorbida sobre los sistemas Pd y Pt: cálculos DFT [6] mostraron que a pesar de que la interacción benceno Pt es más importante, la energía de adsorción es más favorable para el caso del Pd.

5.4 Densidad de estados.

Se obtuvieron las densidades de estados totales (DOS) para los tres sistemas. En la **Figura 5.4.1** se pueden ver las curvas de DOS tanto para las superficies limpias como con los 8 carbonos incorporados sobre Pd (**5.4.1a**), Pt (**5.4.1b**) y Ni (**5.4.1c**).



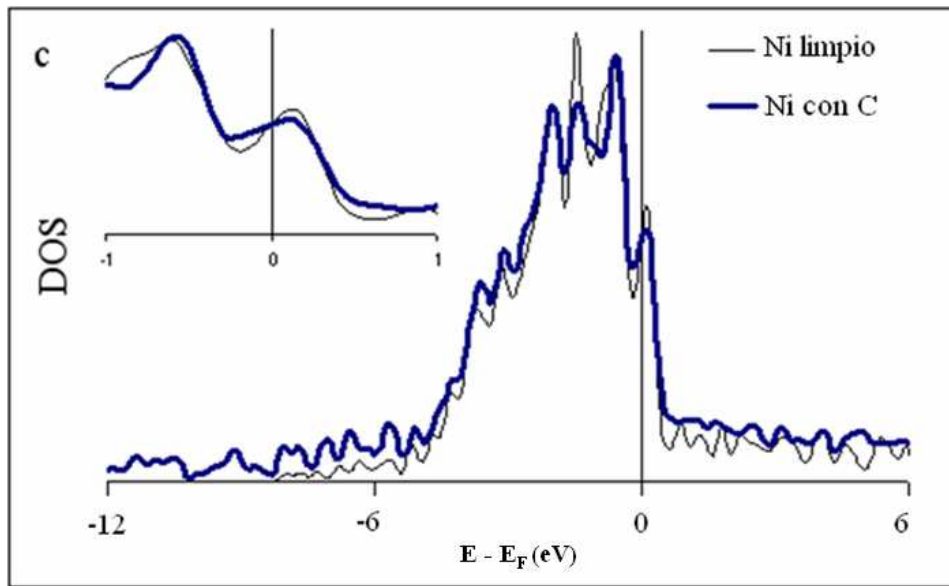


Figura 5.4.1. Curvas de las DOS totales para las superficies metálicas sin y con 8 átomos de C adsorbidos; a) Pd; b) Pt; c) Ni.

En la **Figura 5.4.1a** se puede ver la curva de DOS para el Pd limpio y con los C adsorbidos. El ancho de la banda permanece prácticamente sin cambios. De 0 a -5 eV no hay cambios significativos, aparecen estados ocupados por debajo de los -6 eV y por encima al nivel de Fermi. En tanto que, en la **Figura 5.4.1b** se puede ver que al ser la banda del Pt más ancha (~ 6.5 eV) se ve favorecida la hibridización con la banda s-p de los carbonos; aparecen más estados ocupados por debajo de los -7 eV y por encima del nivel de Fermi. Esto da sustento a las altas energías de adsorción reportadas (**Tabla 4.3.1**). Para el caso del Ni, los efectos de hibridización son notorios por debajo de los -5 eV y por encima de la energía de Fermi. Comparando las tres figuras, la diferencia más notoria surge en la densidad de estados ocupados al nivel de Fermi. Como puede observarse en los recuadros superiores que acompañan a las gráficas, cuando los átomos de carbono están adsorbidos en las superficies la $DOS(E_F)$ crece en el caso del Pd, disminuye en el caso del Pt y permanece inalterado en el caso del Ni.

5.5 Conclusiones del capítulo.

La sucesiva incorporación de átomos de C sobre las tres superficies, resultó en la formación de anillos con altas energías de formación. Las diferencias entre las energías de interacción reportadas, se pueden explicar en términos de la alta hibridación que

existe entre los átomos de C con la superficie de los metales Pt y Ni. Se verificó la formación de una monocapa de grafeno sobre las superficies de Pd y Ni, en tanto que sobre la superficie de Pt, siempre existieron enlaces con los átomos del substrato, los cuales inhibieron la formación de una posible capa de grafeno. Una diferencia existente en la formación de grafeno en Ni (respecto de la formación de grafeno en Pd) es que para este caso la monocapa muestra enlaces con la superficie metálica (**Figura 5.2.5**).

Referencias

- [1] S. Gallego, C. Ocal, F. Soria; Surf. Sci. 377-379 (1997) 18.
- [2] S.J Jenkins, M. A Petersen, D.A King; Surf. Sci. (2001) 159.
- [3] Leibo Hu, Xianru Hu, Xuebin Wu, Chenlei Du, Yunchuan Dai, Jianbo Deng; Phys. B 405 (2010) 3337.
- [4] J. Winterlin, M-L Bocquet; Surf. Sci 603 (2009) 1841.
- [5] P.A Khomyakov, G. Giovannetti, P.C Brocks, J. Van den Brink; P.J Kelly Phys. Rev. B 79 (2009) 195425.
- [6] C. Morin, D. Simon, P. Sautet; Surf. Sci. 600 (2006) 1339.

6. El grafeno.

Por lo que a mí respecta, yo también me encuentro sumido en las mismas angustias. Tocando con la mano la verdad de que el horror al vacío es, sin duda alguna, lo que no permite separar, a no ser que se use una gran violencia, las dos láminas o, lo que es más todavía, las dos partes grandes de la columna de mármol o de bronce, no veo por qué la misma causa no ha de tener por efecto la adhesión de las partes menores e, incluso, de las partes mínimas y últimas de estos mismos materiales. Y dado que de un efecto sólo hay una causa verdadera y principal, ¿por qué no he de intentar ver si no ha de ser suficiente el vacío, el cual se da sin duda, ya que de momento no encuentro otro aglutinante?

Dos Nuevas Ciencias, Galileo Galilei

6.1 Introducción

Uno de los descubrimientos más importantes que se han hecho en los últimos tiempos es el de la preparación de una monocapa aislada de grafito: *grafeno* [1]. El estudio teórico de esta monocapa ha podido dar explicación a las sorprendentes propiedades electrónicas de este material estrictamente de dos dimensiones. Se pueden nombrar alguna de las particularidades de su estructura electrónica como una alta movilidad de transporte de carga o la cuantización de su conductividad. Aunque la hoja aislada de grafeno es un semiconductor, con un *gap* igual a cero y una Densidad Electrónica tendiendo a cero en el nivel de Fermi, el material muestra un comportamiento conductor gracias a sus particularidades topológicas en el punto K de su zona de Brillouin [2,3], donde las bandas de valencia y de conducción se tocan en un punto llamado cono de Dirac, donde la dispersión es esencialmente lineal en un ancho de ± 1 eV. Esta dispersión implica una masa efectiva para el electrón igual a cero, lo

que lo convierte en una partícula relativista. El alto transporte de carga y las singularidades electrónicas han estimulado el estudio del grafeno para aplicaciones electrónicas y espintrónicas.

Otra ala del estudio del grafeno, es la que involucra su interacción con electrodos metálicos. Existen algunos sistemas metal-grafeno para los cuales la banda π tiene descenso significativo en energía comparada con la del grafeno libre, y las bandas de valencia y conducción se separan alrededor del punto K de la zona de Brillouin llevando al sistema a un estado semiconductor; en tanto que, para otros sistemas metal grafeno, sus bandas características permanecen casi intactas. En los últimos años Giovannetti *et al.* [4], Khomyakov *et al.* [5] y Leibo Hu *et al.* [6] han estudiado la adsorción del grafeno con distintos metales. En tanto que en el trabajo de Giovannetti se afirma que la adsorción de grafeno en Pd es una quimisorción debido a que la distancia de equilibrio es $Z < 2.3 \text{ \AA}$; y en la publicación de Khomyakov se habla de una quimisorción debida a la distorsión que sufren los conos de Dirac en el nivel de Fermi; por el contrario, en el trabajo de Leibo Hu se hace la salvedad de que el grafeno es fisisorbido sobre superficie de Pd y en tanto que es quimisorbido con el Pd monoatómico. En un artículo de Wintterlin y Bocquet [7] establecen como criterio que si el grafeno es fisisorbido sobre la superficie del metal, se esperaría que la distancia de equilibrio estuviera en el orden de los 3.35 \AA , que es la distancia de separación entre capas del grafito. Como ya se ha dicho, el grafito consta de un arreglo de capas de grafeno fisisorbidas gracias a las fuerzas de Van der Waals. En esta sección se estudia la incidencia de estas fuerzas en la adsorción del grafeno en los metales Pd, Pt y Ni. Hay que mencionar que la teoría DFT no tiene en cuenta este tipo de fuerzas y es necesario agregarlas como correcciones semi-empíricas. Antes de la implementación en los códigos de las fuerzas de Van der Waals, existieron discrepancias en la literatura en cuanto a qué funcionales de correlación e intercambio hay que elegir para representar, de la forma más realista posible, la interacción del grafeno con el substrato. También se estudian las propiedades electrónicas del grafeno adsorbido mediante el estudio de las estructuras electrónicas y de sus Densidades de Estados.

6.2 Estudio de una monocapa de grafeno empleando diferentes funcionales de correlación e intercambio.

En este punto se vuelve importante elucidar cómo son las interacciones C-metal y grafeno-metal, en especial para los metales de transición del grupo 10 (Ni, Pd, Pt). Si se observa la **Tabla 6.2.1**, se puede ver que los metales del grupo 10 están en la posible frontera que divide a los metales que interactúan con el grafeno mediante una quimi o fisorción.

Tabla 6.2.1 Metales de transición. Con (Q/F) se indican aquellos metales en los que se reporta quimi o fisorción, respectivamente.

Fe _Q ^b	Co _Q ^b	Ni _Q ^a	Cu _F ^a	Zn _F ^b
Ru _Q	Rh _Q	Pd _{Q/F}	Ag _F ^a	Cd
Os	Ir _F	Pt _F ^b	Au _F ^a	Hg

^a ver referencias [4,5]

^b ver referencia [6].

En un principio se modelaron los sistemas con el grafeno (G) adsorbido en los tres metales. Con un ligero desajuste en la celda nunca mayor al 2 %, se pudo modelar una monocapa de grafeno adsorbido: en el Pd y en el Pt empleando una celda ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$), correspondiente a un cubrimiento $\theta = 8/3$ y en el Ni con una celda (2×2) correspondiente a un cubrimiento $\theta = 2$. Los cálculos de relajación dinámica se realizaron usando distintos funcionales de correlación e intercambio. Los resultados se resumen en la **Tabla 6.2.2**

Tabla 6.2.2. Distancia de equilibrio Z (Å) y valores de E_{ads} (kJmol⁻¹) para los sistemas G-G, G-Pd, G-Pt y G-Ni. Los cálculos fueron hechos empleando distintos potenciales de correlación e intercambio: LDA, GGA y GGA+VdW.

Aproximación	G-G		G-Pd		G-Pt		G-Ni	
	Z	E_{ads}	Z	E_{ads}	Z	E_{ads}	Z	E_{ads}
LDA	3.30	-3	2.55	-6	3.30	-1	2.00	-23
GGA	3.45	0	3.43	0	3.80	-2	2.10	-2
GGA+VdW	3.05	-60	2.75	-11	3.65	-6	2.07	-15

Para tener más elementos de comparación, también se estudió el modelo de grafeno sobre grafeno por ser una fisisorción ampliamente estudiada. La distancia de equilibrio entre capas de grafeno presentes en el grafito-bulk es de 3.35 Å [7], en este sentido, la aproximación LDA da un buen resultado de geometría; no obstante en las geometrías de los sistemas metal grafeno LDA reporta distancias menores a las experimentales grafeno-Pt (3.30 Å vs. 3.70 Å experimental [8]) y grafeno-Ni, (2.00 Å vs. 2.10 Å experimental [9]). Por otro lado, GGA arroja distancias ligeramente más grandes que las experimentales para los sistemas grafeno-grafeno y grafeno-Pt. Por último, al agregar la corrección con fuerzas de Van der Waals, las geometrías resultantes se ajustaron bastante bien a la evidencia experimental.

En la **Tabla 6.2.2** se puede observar que el sistema grafeno-Pd se encuentra en una situación intermedia, tanto en energía como en geometría, entre los dos sistemas típicos: quimisorción para el Ni y fisisorción para el Pt.

Para poder ampliar la discusión entorno a la adsorción de grafeno sobre Pd, se procedieron a calcular los diagramas de bandas y las densidades de estados de cada uno de los sistemas.

6.3 Propiedades electrónicas.

Tal como se ha mencionado el grafeno tiene un comportamiento electrónico sorprendente. La interacción del grafeno con metales puede aportar un abanico de aplicaciones. Uno de los criterios que da la literatura [5] para discernir si la adsorción es física o es química, es la que establece que la interacción química perturba sobremanera la estructura electrónica del grafeno, en tanto que sería de esperar que la fisisorción no lo haga. No obstante, para la fisisorción existe también transferencia electrónica con el substrato metálico, provocando un corrimiento del nivel de Fermi respecto a los conos de Dirac. Esto puede ser interpretado como un dopado del grafeno con electrones o agujeros (*holes*).

En la **Figura 6.3.1** se pueden apreciar las direcciones de simetrías principales de la primera zona de Brillouin. En este estudio se optó por el recorrido K- Γ -M, por ser de alta simetría para el grafeno y por las posibilidades de comparación con la literatura.

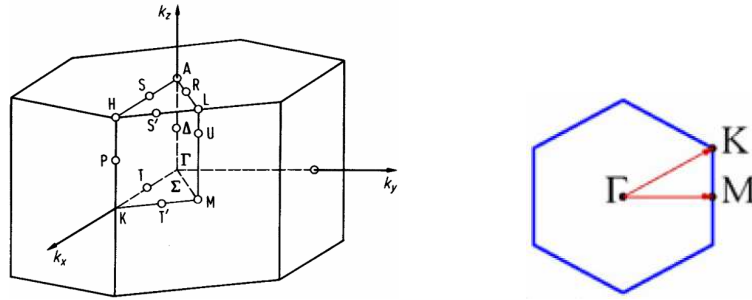


Figura 6.3.1. Recorrido de simetrías principales en la primera zona de Brillouin para una celda hexagonal.

Como un mecanismo de control de los cálculos en el espacio recíproco, se realizaron cálculos de la estructura de bandas del grafeno aislado y del sistema *grafano* (grafeno con hidrógenos alternados) (**Figura 6.3.2**). Hay que mencionar que para poder lograr estructuras de bandas satisfactorias, hubo que ampliar la grilla de puntos k en el espacio recíproco hasta $15 \times 15 \times 1$.

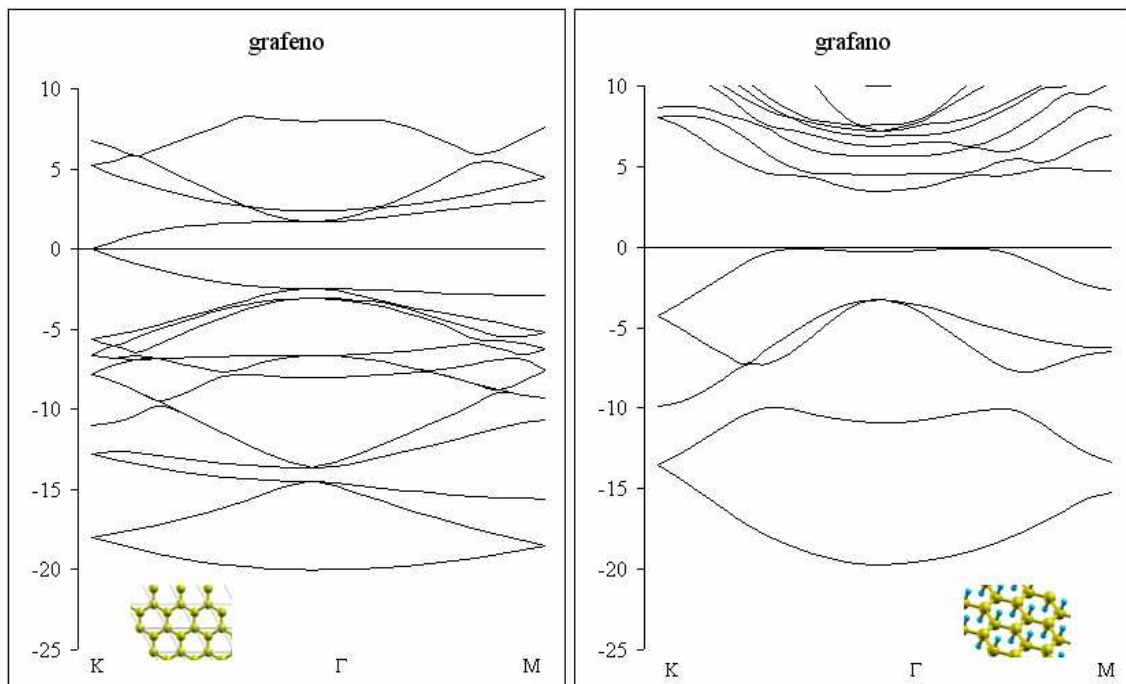


Figura 6.3.2. Estructuras de bandas del sistema grafeno (izquierda) y grafano (derecha).

Se puede apreciar en la **Figura 6.3.2** (izquierda) la unión de las bandas de valencia y conducción en el punto K de la primera zona de Brillouin para el grafeno (conocido como *cono de Dirac*), en tanto que para el grafano (derecha) la presencia del hidrógeno induce un *gap* (~ 4 eV) entre las bandas de conducción y valencia que generan un

estado típicamente aislante. Este resultado está en buen acuerdo con lo reportado en [10].

Debido a la no adsorción del grafeno sobre Pt, se realizaron cálculos de las estructuras de bandas y de las densidades de estados a partir de las geometrías optimizadas en la *sección 5.2* (**Figura 6.3.3**), que para los casos grafeno/Pd y grafeno/Ni son prácticamente iguales.

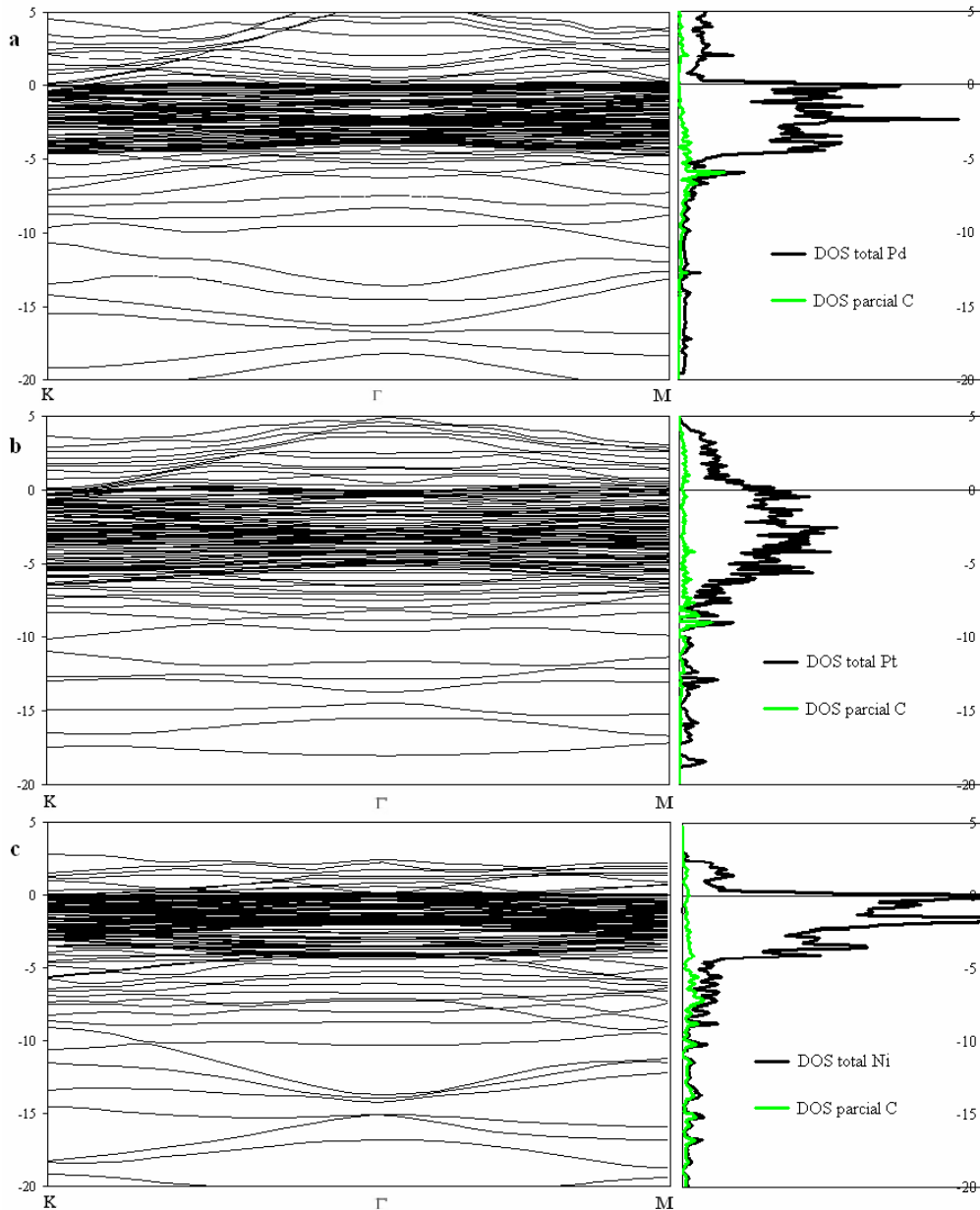


Figura 6.3.3. Estructuras de bandas y densidades de estados de los tres sistemas G-Pd, G-Pt y G-Ni. Para una mayor comprensión de estas curvas se recomienda al lector consultar el *Apéndice B*.

Se puede apreciar que en los tres sistemas existe un claro comportamiento metálico. El solapamiento de las bandas de los metales con las bandas del grafeno cercanas al nivel de Fermi, no permite dilucidar los efectos que producen la hibridización sobre los conos de Dirac. En las DOS se pueden apreciar efectos de hibridización entre los orbitales del C y de cada uno de los metales, especialmente por debajo de los -5 eV para el Pd y el Ni, mientras que para el Pt la hibridización se hace evidente por debajo de los -8 eV. Los resultados obtenidos respecto a las estructuras de bandas y DOS, sólo permiten sacar conclusiones generales para los tres sistemas sin poder particularizar el tipo de adsorción del grafeno para cada uno de los metales. Para clarificar la situación en el nivel de Fermi, se presentan las DOS del grafeno en los sistemas G-M (M = Pd, Pt, Ni) en comparación con grafeno puro (**Figura 6.3.4**).

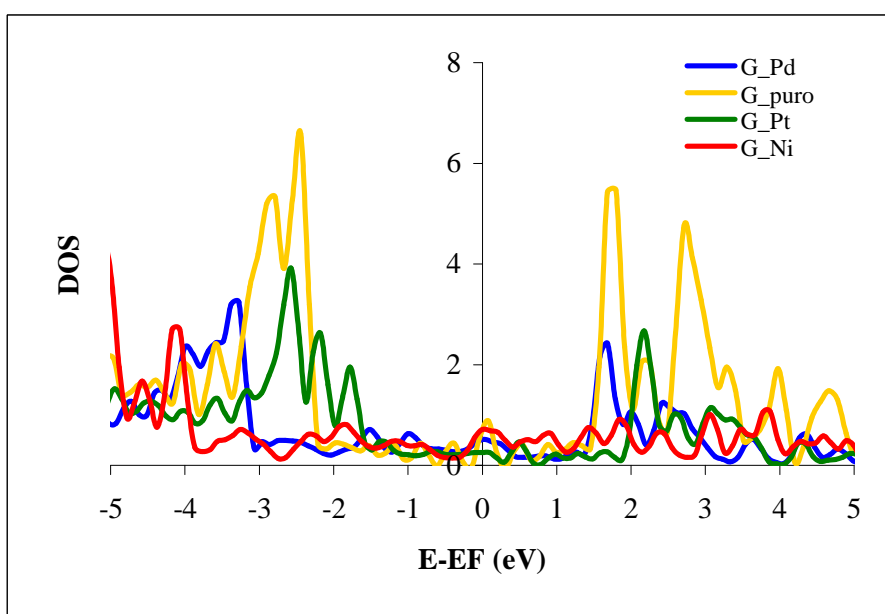


Figura 6.3.4. Densidades de estados del grafeno (G) en los sistemas G-M (M = Pd, Pt, Ni) en comparación con grafeno puro

6.4 Adsorción de grafeno sobre Pd, Ni y Pt.

Como ya se ha mencionado, las fuerzas de Van der Waals no pueden ser despreciadas para aquellos sistemas donde exista una monocapa 2D de grafeno paralela a una superficie, tal como ocurre en la estructura de grafito, donde estas fuerzas de dispersión son las responsable de mantener al grafeno adherido formando el grafito.

En esta sección se modeló la monocapa de grafeno adsorbida a distintas distancias de separación Z, sobre distintos sistemas. Para obtener la energía para cada distancia Z,

no se permitió al sistema relajar sus coordenadas x e y . Las energías de adsorción del grafeno fueron calculadas usando los funcionales de correlación e intercambio GGA y LDA; a su vez, se calculó la energía de adsorción GGA con la corrección semiempírica de Grimme (**Figura 6.4.1**) cuyos parámetros se mencionan en la *sección 2.5*. Nuevamente, para poder comparar se incluyó la curva de adsorción de grafeno en grafeno (**Figura 6.4.1a**).

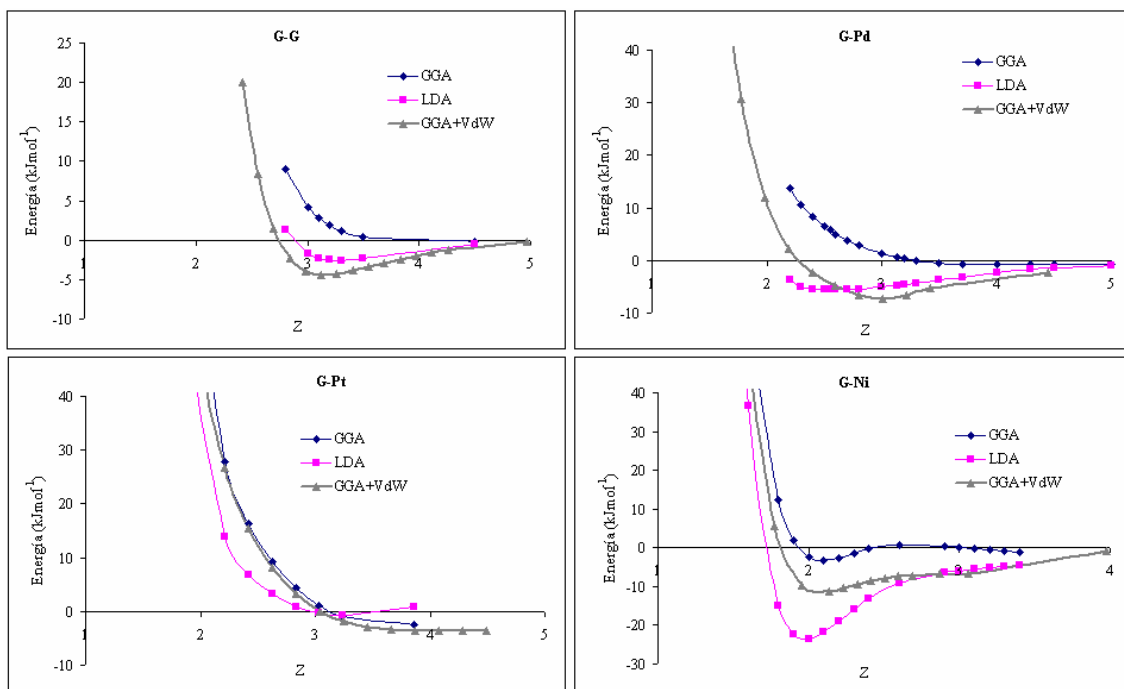


Figura 6.4.1. Curvas de energías de adsorción utilizando los funcionales GGA, LDA y GGA+VdW. **a)** adsorción de G en G; **b)** adsorción de G en Pd; **c)** adsorción de G en Pt; **d)** adsorción de G en Ni.

Las energías de adsorción óptimas y sus geometrías correspondientes ya fueron reportadas en la **Tabla 6.2.2**. En la **Figura 6.4.1** los cálculos fueron no dinámicos no permitiendo relajar ni las coordenadas de los átomos del grafeno ni las de los átomos de la superficie, tal vez por ello, los valores difieren levemente de los de la **Tabla 6.2.2**. A su vez las escalas están ajustadas a cada sistema para facilitar su visualización y poder obtener conclusiones cualitativas de cada uno de los sistemas.

En el caso ampliamente estudiado de grafeno sobre grafeno (grafito) (**Figura 6.4.1a**) se puede apreciar que el funcional GGA no aporta mínimos significativos en la curva, esto sugiere que el funcional no es apropiado para describir las interacciones del

grafeno; los funcionales LDA y GGA+VdW encuentran una geometría razonable para este sistema, con mínimos de concavidad suficientemente clara.

Para el sistema grafeno sobre Pd (**Figura 6.4.1b**), nuevamente el funcional GGA no reporta ningún mínimo apreciable; sí lo hacen, con geometrías completamente distintas, los funcionales LDA y GGA+VdW. Las fisonomías de las curvas son similares a la obtenida para el sistema grafeno/grafeno, en este sentido el análisis de las curvas aporta un punto a favor de una adsorción física del grafeno sobre el Pd.

El sistema grafeno sobre Pt (**Figura 6.4.1c**) no muestra ningún mínimo significativo para ninguno de los funcionales estudiados. Las bajas barreras de difusión sugieren que el grafeno no se adsorbe en Pt con esta estructura de modelado. Los crecimientos de estructuras tipo grafeno sobre Pt, como los reportados experimentalmente por Starr *et al.* [11] que muestran irregularidades con gran densidad de defectos, pueden estar asociados a otros tipos de interacción más similar a la hallada en la *sección 5.2*. Nótese que para el caso del grafeno en Pt las bajas barreras de disociación grafeno/Pt no pueden ser tenidas en cuenta en estudios dinámicos como los hechos en la *sección 6.2*.

El grafeno sobre Ni (**Figura 6.4.2d**) muestra mínimos para todos los funcionales y constituye un claro ejemplo de quimisorción de grafeno. Nótese que las energías y geometrías obtenidas con el funcional LDA no concuerdan con las reportadas en la literatura [12] para este funcional; no obstante el valor obtenido para la distancia de adsorción reportada sí está en perfecto acuerdo (-0.05 eV/at para una distancia de 3.2 Å).

6.5 Conclusiones del capítulo.

El estudio de la adsorción de una monocapa de grafeno sobre Pd ha mostrado particularidades que lo diferencian de la adsorción sobre otros metales de transición del grupo 10. Si bien la discusión está abierta en torno al tipo de adsorción del grafeno sobre el Pd, se debe señalar que se han encontrado resultados que muestran que las fuerzas de Van der Waals no pueden ser despreciadas en la interacción grafeno/Pd, tal como ocurre entre las capas del grafito.

El estudio de las estructuras de bandas ha mostrado que existen fuertes hibridaciones entre el grafeno y los sustratos metálicos, mostrando que las bandas de

los metales Pd y Ni se solapan con las bandas características del grafeno por debajo de los -5 eV; en tanto que las bandas del Pt lo hacen por debajo de los -10 eV.

En el examen de las curvas de energías de adsorción vs. la distancia de equilibrio, se muestra que el grafeno/Pd sólo cuenta con mínimos suficientemente claros para los funcionales LDA y GGA+VdW, reportando éstos comportamientos en sus curvas completamente diferentes entre sí. Esto ejemplifica, de alguna manera, lo sensible del estudio de la adsorción de grafeno en Pd.

Por su parte, para los sistemas grafeno/Pt y grafeno/Ni, las curvas de funcionales LDA y GGA+VdW mostraron comportamientos similares.

Parte de la literatura ha estudiado la adsorción sin contar con la implementación en sus códigos de las fuerzas de dispersión. En líneas generales, la discusión se salvaba, tratando de utilizar los funcionales LDA, a pesar, de que era sabido que este funcional sobreestima las energías. Tal estrategia pudo ser efectiva, en sistemas donde el tipo de adsorción era bien definido. No obstante, para el caso del sistema estudiado principalmente en esta tesis, los resultados sugieren que aquella estrategia pudiera no aportar resultados realistas.

Referencias

- [1] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y.Zhang, S.V., S.V. Dubonos, I.V Grigorieva, A.A. Firsov; *Science* 306 (2004) 666.
- [2] N. H Shon, T. Ando; *J. Phys. Soc. Jpn.* 67 (1998) 2421.
- [3] T. Ando, Y. Zheng, H. Susurra; *J. Phys. Soc. Jpn.* 71 (2002) 1318.
- [4] G. Giovannetti, P.A. Khomyakov, G. Brocks, V.M. Karpan, J. van den Brink; *Phys. Rev. Let.* 101 (2008) 026803.
- [5] P.A. Khomyakov, G. Giovannetti, P.C. Rusu, G. Brocks, J. Van den Brink, P.J. Kelly; *Phys. Rev. B.* 79 (2009) 195425.
- [6] Leibo Hu, Xianry Hu, Xuebin Wu, Chenlei Du, Yunchuan Dai, Jianbo Deng; *Physica B* 405 (2010) 3337.
- [7] J. Wintterlin, M.L. Bocquet; *Surf. Sci.* 603 (2009) 1841.
- [8] Y. Gamo, A. Nagashima, M. Wakabayashi, M. Terai, C. Oshima; *Surf. Sci.* 61 (1997) 374736.
- [9] Z.-P. Hu, D.F. Ogletree, M.A. Van Hove, G.A. Somorjai; *Surf. Sci.* 180 (1987) 433.
- [10] A.Z. AlZahrana, G.P. Srivastava; *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 5783.
- [11] D.E Starr, E.M Pazhtnov, A.I Stadnichenko, A.I. Boronin, S.K. Shaikhutdinov; *Surf. Sci.* 600 (2006) 2688.
- [12] S. Helveg, C. Lopez-Cartes, J. Sehested, P.L Hansen, B.S Clausen, J.R Nostrup Nielsen, F. Abild-Pedersen, J.K Norskov; *Nature* 427 (2004) 426.

7. Nexos con lo experimental.

El físico italiano se dio cuenta de que la mera inducción no podía constituir el método de la ciencia. Por el contrario, si bien parte de la experiencia, se pone en guardia contra el fetichismo empirista que lleva a menudo a conclusiones equivocadas. Al fin de cuentas, era justamente la observación la que había llevado a los aristotélicos a creer en la rotación del sol y en el principio de la fuerza permanente, dos grandes errores. Galileo indaga las leyes naturales superando las malas observaciones, los hechos empíricos en bruto, por medio del pensamiento. La razón, manejada con prudencia, le permite llegar mucho más allá de la apariencia sensible, que tienta al error. Esto es, verdaderamente, el método científico.

Uno y El Universo, Ernesto Sábato

7.1 Introducción.

Una de técnicas para elucidar los posibles mecanismos involucrados en la formación de los materiales nanocarbonosos es la aplicación in situ de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) temporalmente resuelto. La aplicación de esta técnica permite visualizar la dinámica de las interacciones gas-sólido a nivel atómico, dando sustento a uno de los mecanismos más aceptados para la formación de CNF a partir de partículas metálicas soportadas. Este mecanismo supone la adsorción y descomposición del hidrocarburo sobre la partícula metálica que actúa como catalizador, originando la formación de carburos superficiales inestables, en las condiciones de reacción, descomponiéndose rápidamente. Este proceso de segregación del carburo permite que el carbono penetre en la partícula o difunda a través de la superficie de la misma en dirección al soporte, siendo el gradiente de temperaturas, existente en la partícula, o el gradiente de concentración de carbono, las fuerzas impulsoras necesarias para este proceso. Finalmente, el carbono deja la partícula

alcanzando la superficie del soporte, precipitando y dando lugar a la formación de fibras sólidas o huecas dependiendo del tamaño de la partícula metálica, la interacción metal-soporte que puede desarrollarse en el catalizador y la temperatura de reacción, aunque este aspecto está todavía sin aclarar. Al presente contamos con información experimental obtenida por colegas de la UNS sobre la formación y crecimiento de fibras de carbono en catalizadores de Pd soportados sobre alúmina en la reacción de reformado de metano con dióxido de carbono para la obtención de hidrógeno como gas de síntesis [1].

En el año 2008 nuestro grupo de investigación presentó un trabajo en el congreso SAM-CONAMET [2], donde se resumían algunos resultados experimentales sobre un catalizador de Pd.

7.2 Comparación de frecuencias de vibración calculadas de los adsorbatos CO y CH_x sobre Pd con datos de Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).

Con el objetivo de obtener las frecuencias armónicas se realizaron cálculos numéricos de las matrices Hessianas seguidas por una diagonalización, teniendo en cuenta sólo los desplazamientos de los átomos de C e H. La asignación de un determinado modo de vibración a una frecuencia dada, no es trivial. Los principales modos se esquematizan en la **Figura 7.2.1**.

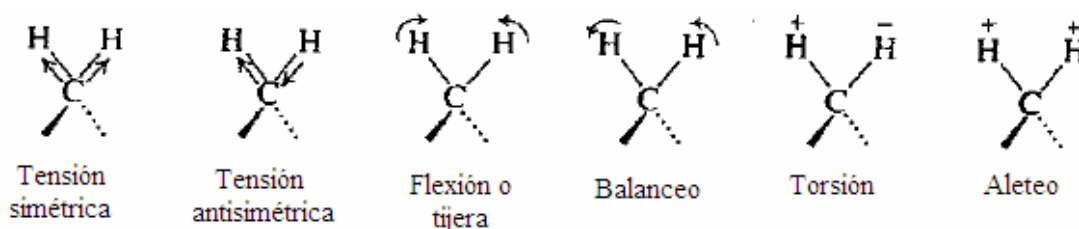


Figura 7.2.1. Posibles modos de vibración de las especies CH.

En este punto es importante preguntarse si por ejemplo, el tamaño del acoplamiento vibracional del modo de tensión (*stretching*) del CH_x es comparable con el de los fonones del sustrato y con los modos de vibración de los adsorbatos cercanos. Puesto que la menor frecuencia de vibración del C-H (3000 cm⁻¹) está muy por encima de la de los modos de los fonones de Pd (< 600 cm⁻¹), el anterior acoplamiento debe ser

muy pequeño. Esta suposición fue ya examinada por Viñes *et al.* [3] para moléculas de NO adsorbidas sobre Pd₇₉. En ese caso, las frecuencias de *stretching* del N-O fueron calculadas tanto para sitios top como hollow octaédrico sobre Pd₇₉, teniendo en cuenta desplazamientos de las primera y segunda capas de Pd. Esto resultó en un incremento de las frecuencias del N-O de sólo 7 cm⁻¹ (sitio hollow) y 1 cm⁻¹ (sitio top), en comparación con las vibraciones de los NO solos, validando así la aproximación del desacople con el sustrato.

En esta sección se investigaron las frecuencias de vibración de las especies CH_x (x = 1-3) tal como fueron publicadas [4,5] y CO sobre nanopartículas de Pd adsorbidas en distintos sitios (ver **Figuras 3.3.2.1** y **3.3.2.2**). La simulación del espectro vibracional a partir de cálculos de primeros principios es una herramienta clave para obtener información adicional y una comparación directa entre datos calculados y medidos. Las frecuencias de vibración armónicas se calcularon para todos los sitios de adsorción estudiados.

En los tres primeros casos presentados, los fragmentos de hidrocarburos mostraron una configuración que optimiza la hibridización y tiende a completar la tetravalencia del carbono: el CH₃ se adsorbe on-top, el CH₂ en sitio bridge y el CH en sitio hollow. Esto es, la descomposición gradual de CH₄ en fragmentos CH_x (x = 1-3) sobre una superficie metálica requiere la ocupación simultánea de los sitios de coordinación superior.

Como ya se mostró en el *capítulo 3* la energía más alta de enlace se encontró para el CH, que es el fragmento del hidrocarburo con menor cantidad de H, con un valor de -599 KJ mol⁻¹ para el sitio hollow octaédrico (sitio A).

Los distintos sistemas estudiados no revelaron diferencias significativas para las energías de enlace y frecuencias de vibración para las especies metil y metileno. No así, para la adsorción de CH, caso en el que la alta coordinación del C con el sustrato, implica una alta dependencia con los parámetros geométricos. La adsorción de las especies que ya tienen completa su valencia como CH₄ y CO₂ no reportó energías significativas, próximas a los valores de confianza del método DFT; el estudio para este tipo de moléculas podría ser completado incluyendo la corrección semiempírica de Grimme.

El CO se adsorbió vertical y preferentemente en los sitios hollow de las caras (111) y (100), con energías del orden de -160 kJ mol⁻¹. Los resultados muestran que la

cara (100) juega un papel importante en la adsorción del CO, en buen acuerdo con lo reportado por los experimentos [6, 7].

Las frecuencias de vibración armónicas se calcularon para todos los sitios de adsorción estudiados. Como referencia, se calcularon también las frecuencias en fase gas para metil (**Tabla 7.2a**), metileno (**Tabla 7.2b**) y CH (**Tabla 7.2c**).

Tabla 7.2a. Frecuencias de vibración para el metil (CH₃) libre y adsorbido sobre Pd₇₉ expresados en cm⁻¹. Los sitios se muestran en la **Figura 3.3.2.1**

MODO	EXP ^a	CALC	EXP ^b CALCULADAS									
			CH ₃ /Pd	Pd (I)			Pd (II)			Pd (II)		
				F	G	H	F	G	H	F	G	H
Tensión asimétrica	3162	3233	3008	3084	3090	3096	3085	3094	3094	3090	3095	3097
	3162	3223		3075	3069	3076	3080	3076	3076	3087	3079	3075
Tensión simétrica	3044	3071	2871	2974	2971	2974	2977	2977	2973	2981	2977	2972
Deformación en plano HCH	1396	1362	-	1385	1398	1392	1388	1397	1392	1390	1398	1390
	1396	1353		1383	1382	1390	1383	1384	1391	1384	1383	1390
Deformación simétrica				1091	1101	1101	1096	1101	1102	1100	1102	1104
Flexión HCPd				658	651	644	660	656	648	671	656	646
Flexión HCPd				649	633	630	657	639	631	664	646	632
Torsión CH ₃												
Tensión PdC				432	459	466	448	457	463	472	467	469

^a ver referencia [8]

^b ver referencia [9]

Para el caso del metil CH₃, se puede ver que en los tres sistemas estudiados (**Sistemas I, II, III** de la **Tabla 7.2a**) no se manifiestan diferencias significativas en las distintas frecuencias. Esto se puede deber, a que el carbono al intentar completar su tetracoordinación, sólo establece un enlace con el sustrato, siendo así, menos importantes las particularidades de geometría y estructura del mismo. Esto se puede sustentar en que tampoco se encuentran grandes diferencias en las frecuencias de vibración entre los sitios F, G y H.

La frecuencia más alta corresponde al modo vibracional de tensión asimétrica y fue de 3097 cm⁻¹ para el sitio H y de 3095 cm⁻¹ para el sitio G (el de mayor energía de adsorción), en buen acuerdo con el valor experimental de 3162 cm⁻¹ [8].

El metileno, que puede establecer dos enlaces con el sustrato, sí muestra diferencias marcadas según el sitio de coordinación. La frecuencia vibracional para la tensión asimétrica en el sitio E del sistema III, que es el de mayor energía de adsorción, fue de 3060 cm^{-1} y está en buen acuerdo con el valor experimental de 3123 cm^{-1} [8].

Tabla 7.2b. Frecuencias de vibración para CH_2 libre y sobre Pd_{79} expresados en cm^{-1} . Los sitios se muestran en la **Figura 3.3.2.1.**

MODO	EXP ^a	CALC	CALCULADAS								
			Pd(I)			Pd(II)			Pd(III)		
	CH ₂ GAS	A	D	E	A	D	E	A	D	E	
Tensión asimétrica	3123	3338	3003	3008	3061	2910	3012	3065	3002	3039	3060
Tensión simétrica	2954	3101	2931	2934	2964	2869	2937	2967	2900	2956	2963
Flexión CH ₂	1056	1024	1309	1307	1289	1291	1308	1286	1306	1309	1289
Aleteo			792	794	791	749	807	795	803	821	811
Balaceo			568	570	595	511	585	601	542	608	602
Tensión PdC			506	505	544	449	528	552	516	532	556
Torsión			483	489	520	355	500	527	461	530	533
Tensión PdC			371	377	425	316	392	413	396	405	417

^a ver referencia [9].

En el caso del CH, las diferencias para los distintos sistemas son más importantes. Por ejemplo para el sitio C, los valores de frecuencia para el modo de tensión, fueron de 2995 cm^{-1} , 2988 cm^{-1} y 2973 cm^{-1} para los sistemas I, II y III respectivamente. A su vez, los valores muestran una dependencia importante según el sitio de adsorción.

Un análisis comparativo, señala la importancia que tiene el tipo de sistema. En especial para este fragmento CH, en el que la interacción con el sustrato es más importante debido a la posibilidades de coordinación del C.

Tabla 7.2c. Frecuencias de vibración para CH libre y sobre Pd₇₉ expresados en cm⁻¹. Los sitios se muestran en la **Figura 3.3.2.1**

MODO	EXP ^a	CALC	CALCULADAS								
			Pd(I)			Pd(II)			Pd(III)		
	CH GAS	A	B	C	A	B	C	A	B	C	
Tensión	2861	2746	3008	2985	2995	3010	2984	2988	3042	2961	2973
Flexión PdCH			720	710	721	720	702	717	706	709	739
Flexión PdCH			718	691	719	716	688	713	704	693	734
Tensión PdC			576	573	573	603	577	576	587	555	546
Tensión PdC			461	465	467	471	460	459	473	483	491
Tensión PdC			458	444	457	467	443	453	471	451	469

^a ver referencia [9].

El estudio de las frecuencias de vibración del CO se realizó sobre los sistemas Pd(II), en vista de los resultados satisfactorios y el bajo costo computacional demandado, Pd₁₁₁ y Pd₁₀₀ que corresponden a la representación de las superficies (111) y (100) empleando el modelo de slab. Para completar el estudio y aproximar lo mejor posible a las posibilidades que ofrecía el modelo de cluster también se modeló la superficie (100). Las frecuencias obtenidas se resumen en la **Tabla 7.2.2**.

Tabla 7.2.2. Frecuencias de vibración para CO sobre Pd₇₉, Pd₁₁₁ y Pd₁₀₀ expresados en cm⁻¹. Para la nomenclatura de sitios de la nanopartícula ver **Figura 3.3.2.1**.

MODO	EXP ^a	CALC	EXP		CALCULADAS					
			CO/Pd		Pd (II)		Pd ₁₁₁		Pd ₁₀₀	
	CO GAS	^b	^c	A	E	I	T	H _{oct}	T	H _{oct}
Tensión	2143 (CO)		2090 (θ = 0.60)	2083				2030		2043
	1850 (CO ⁻)		1950 (θ = 0.60)	1976		1851				
	1743 (CO*)		1890 (θ = 0.75)	1871	1752		1691		1810	

^a ver referencia [10]. CO, CO⁻ y CO* corresponden a los estados neutro, ionizado y excitado.

^b ver referencia [6].

^c ver referencia [11].

Los sitios de adsorción cuya frecuencias son reportadas, resultaron favorables energéticamente con energías de -187 kJmol^{-1} para el CO adsorbido en H_{oct} y de -132 kJmol^{-1} para el sitio T ambos de la superficie (111) y de -142 kJmol^{-1} para el sitio T de la cara (100). Para ambos modelos de superficie, los resultados estuvieron en buen acuerdo por lo obtenido experimentalmente por [6] que reportan 1890 cm^{-1} para el sitio H y 2090 cm^{-1} para el sitio T.

El grupo experimental del PLAPIQUI [11] reportó para catalizadores de Pd enriquecidos con Cerio frecuencias de 2083 cm^{-1} que son asignadas a adsorciones lineales en los sitios top; frecuencias de 1976 cm^{-1} que son asignados a carbono adsorbido en sitios de coordinación múltiple tipo bridge y frecuencias de 1871 cm^{-1} encontrada para el sitio H. Una vista rápida por los resultados de frecuencias de vibración para el CO muestra que las frecuencias calculadas teóricamente aparecen corridas entre ~ 50 y 100 cm^{-1} hacia valores más bajos.

No se pudo realizar el estudio de las frecuencias de vibración para el CH_4 y CO_2 debido a las bajas energías de adsorción reportadas.

7.3 Comparación de estructuras gráficas modeladas sobre nanopartículas de Pd con imágenes de Microscopia de Efecto Túnel de Alta Resolución (HRTEM)

De acuerdo a la literatura, varios tipos de carbón pueden formarse [12]. McCarty *et al.* [13, 14] han distinguido hasta siete tipos diferentes. En particular, en los dos procesos básicos que existen de descomposición catalítica de hidrocarburos sobre catalizadores sólidos [15] conocidos como: VGCNM [16, 17] y CVD [18, 19] (ver *sección 3.1*), se producen materiales carbonosos nanoestructurados no deseados del tipo de CNT y CNF.

M. D. Sánchez *et al* [1] caracterizaron las CNF producidas en el reformado de metano con dióxido de carbono sobre Pd soportado, empleando CVD. Experimentalmente observaron que la partícula había aumentado su tamaño con respecto al diámetro promedio inicial y que había modificado su forma, presentando un lado alargado, posiblemente cónico. Además, se observa que la partícula de Pd se encuentra rodeada de algunas capas de carbono con estructura gráfica, siendo éstas las responsables de la formación de la fibra (**Figura 7.3.1**).

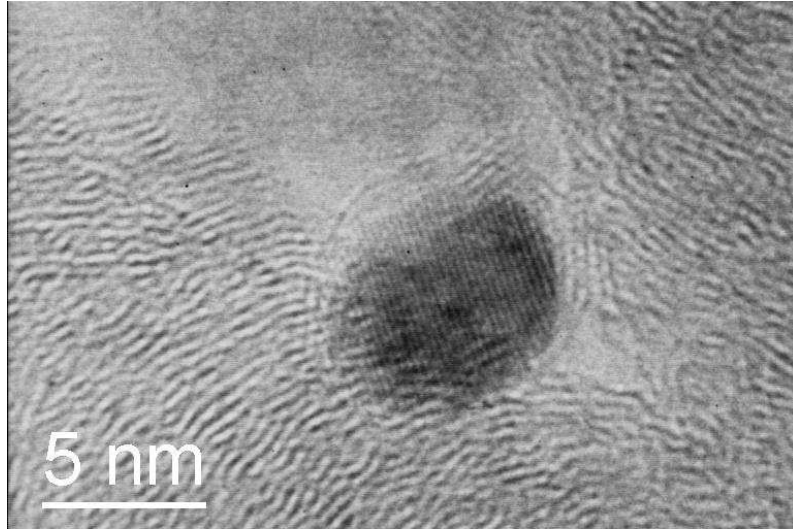


Figura 7.3.1: Imagen HRTEM. Se observa el crecimiento de una nanofibra de carbono a partir de una partícula de Pd. Nótese que el crecimiento se logra a partir de las capas gráficas que rodean la partícula.

En el *capítulo 4* se ha mostrado la factibilidad de adsorción de carbono sobre el Pd, así como su difusión a través de la superficie. Esto sugiere un modelo de incorporación sucesiva en la superficie del Pd, tal como se hizo en el *capítulo 5*. Este modelo predice la formación de estructuras similares al grafeno, que se ensamblan paralelas a la superficie (a diferencia de lo que ocurre con la superficie de Pt donde las estructuras crecen con otras orientaciones). Si se observa detenidamente la **Figura 7.3.1** en la región de frontera de la partícula se pueden observar planos de carbono que han crecido paralelos a la superficie. En este sentido, los resultados del modelo de superficie han estado en buen acuerdo.

Por otra parte, en la **Figura 7.3.2** se puede observar una ramificación de la fibra de carbono sin la presencia de una nanopartícula en el punto de bifurcación; esto no está en acuerdo con los modelos de crecimiento reportados por Takenaka *et al.* [20] que observaron la presencia de nanopartículas metálicas en las juntas de las ramas de fibras de carbono que crecieron en catalizadores de Ni enriquecidos con Pd soportados en TiO_2 .

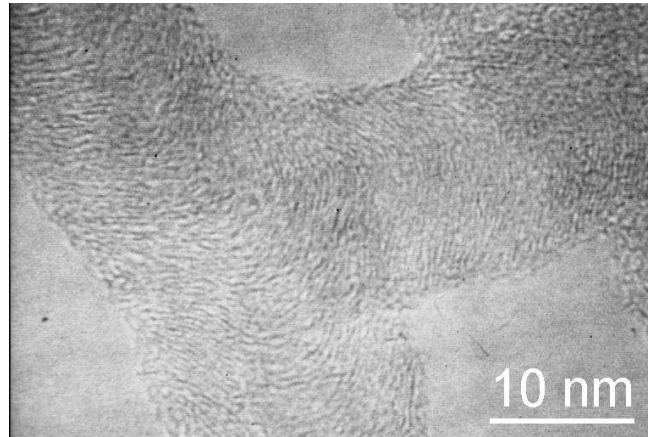


Figura 7.3.2. Imagen TEM de alta resolución del crecimiento ramificado de una CNF.

En las *secciones 5.2 y 5.3* se reportan las formaciones de estructuras de grafeno sin presencia de metal, tales resultados, pueden sugerir que la superficie de Pd sólo cataliza las especies de carbono y que una vez obtenida la partícula atómica, esta tiende a ensamblarse en estructuras de grafeno con energías que están en el orden de las estructuras que se ensamblan sobre la superficie.

En la **Figura 7.3.3** se reportaron terminaciones de fibras curvadas sin la presencia de alguna nanopartícula en su terminación (**izquierda**) y con la presencia de una nanopartícula en su terminación (**derecha**).

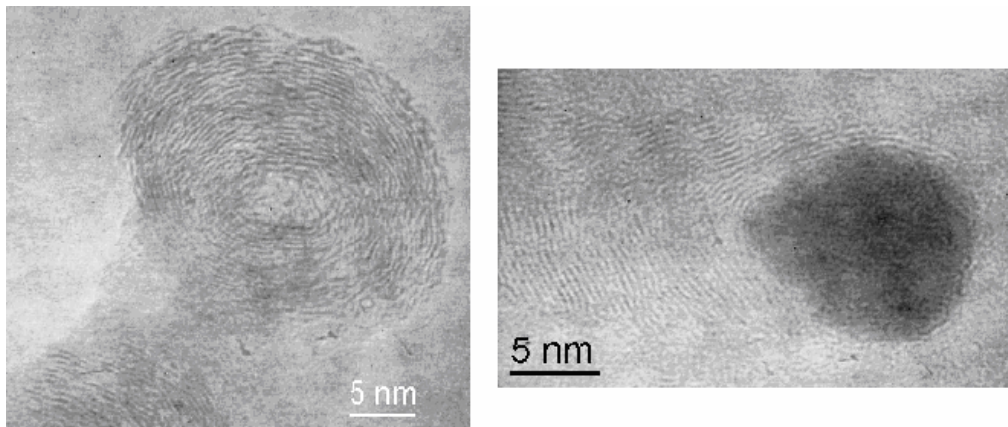


Figura 7.3.3. Izquierda: CNF sin partícula de Pd en su terminación. Derecha: CNF con una partícula de Pd ligeramente ovalada en su terminación.

El posible desprendimiento de las partículas de Pd podría estar asociado a la débil interacción que existe entre las estructuras de grafeno y la superficie de Pd. Tal como se muestra en el *capítulo 6*, para este tipo de sistemas, son las débiles fuerzas Van der Waals las que mantienen a las estructuras adheridas. A diferencia de la interacción

grafeno-Ni, donde siempre existe un enlace químico, o la interacción grafeno-Pt donde los mecanismos de crecimiento son totalmente distintos y los enlaces siempre están presentes durante el crecimiento de las estructuras.

Por último se muestran partículas de Pd después de 4 horas de tratamiento (**Figura 7.3.4**) donde se ve un aumento de tamaño en la partícula por sinterizado y, a su vez, se pueden apreciar cambios en la morfología, como ser: alargamientos de la partícula, que pueden ser adjudicados a su interacción con las estructuras de carbono.

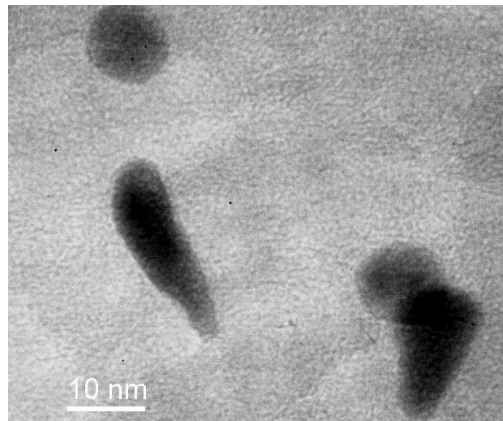


Figura 7.3.4. Morfologías de las partículas de Pd observadas después de 4 hs de reacción.

Este tipo de deformaciones pueden estar asociadas a la dinámica de formación de defectos en la superficie durante la adsorción, difusión y formación de estructuras de carbono (*capítulos 4 y 5*).

7.4 Conclusiones del capítulo.

Los resultados teóricos del estudio de frecuencias vibracionales para las especies CH_3 , CH_2 , CH y CO , revelan buenos acuerdos con resultados experimentales de la bibliografía; esto apunta a que los sistemas modelados tienen buena representatividad de los parámetros experimentales. Se mostró que la cara (100) tiene una incidencia importante en la adsorción del CO , en este sentido, los resultados invitan a investigar más la adsorción de C en este tipo de cara.

Las altas energías de adsorción para el carbono monoatómico, así como las bajas barreras de difusión halladas en la superficie de Pd, las señalan como un camino factible en la formación de estructuras de carbono en la superficie metálica. También se vio que

el carbono atómico muestra un importante incremento en su energía de adsorción en presencia de defectos en la superficie (111), y que las estructuras tipo de anillos utilizan a estos defectos como puntos de nucleación y crecimiento. Tales resultados podrían asociarse a las deformaciones reportadas experimentalmente para las partículas metálicas.

En general, las imágenes de microscopia muestran el crecimiento de estructuras tipo grafeno paralelas a las partículas de Pd; la formación de estas estructuras puede ser entendida en términos de los resultados de incorporación uno a uno de átomos de carbono sobre la superficie, tal como se presentó en la *sección 5.2*. En la misma sección se vio que las estructuras de carbono tienden a autoensamblarse, aún sin la presencia del metal, tal evidencia revela que existe la posibilidad que en tal sentido se expliquen las ramificaciones encontradas sin la presencia de una nanopartícula en su punto de ramificación.

La complejidad de las curvas de energías de adsorción halladas en el *capítulo 6*, habla de las sutiles fuerzas que mantienen unidas a las estructuras tipo grafeno paralela a la superficie, esto podría ser un indicio de disociaciones metal/grafeno que han provocado la presencia de estructuras de carbono sin partículas asociadas (**Figura 7.3.3 izquierda**).

- [1] M. D Sánchez, M.S Moreno, I. Costilla, C.E Gigola; *Catal. Today* 133-135 (2008) 842.
- [2] M.A. Quiroga, G.F. Cabeza, M.D. Sánchez, S. Moreno; “Quimiadsorción y difusión de C sobre Pd(111) durante el crecimiento de nanofibras de carbono”. SAM-CONAMET 2008 CD-Rom – 6 páginas.
- [3] F. Viñes, F. Illas, K. M. Neyman; *J. Phys. Chem. A.* 112 (2008) 8911.
- [4] G. F. Cabeza, M. A. O. Quiroga, N. J. Castellani; “Identificación de los Productos de Reacción de Reformado en Seco de CH₄ sobre Catalizadores de Pd. Estudio DFT de Enlace y Vibración sobre Nanopartículas Representativas”. VI Congreso Argentino de Ingeniería Química (2010) ISSN: 1850 3519.
- [5] S. M. Kozlov, G. F. Cabeza, K. M. Neyman; *Chem. Phys. Lett.* 506 (2011) 92.
- [6] G. Rupprechter, H. Unterhalt, M. Morkel, P. Galletto, L. Hu, H-J. Freund; *Surf. Scie.* 502-503 (2002) 109.
- [7] H. Freund, M. Bäumer, J. Libuda, T. Risse, G. Rupprechter, S. Shikhutdinov; *J. of Catal.* 216 (2003) 223.
- [8] K. S. Krasnov; *Molecular Constants of Inorganic Compounds. Reference Data* (in russ.), Ed. Leningrad: Khimia, 1979.
- [9] K. Wolter, Tesis Ph.D, Berlin, 2001.
- [10] S.I. Ishi, Y. Ohno, B. Viswanathan; *Surf. Scie.* 161 (1985) 349.
- [11] I. O. Costilla, M. A. Volpe, M.D. Sanchez, C. E. Gigola; “Efecto del tamaño de partícula en la actividad de catalizadores Pd/ α -Al₂O₃ utilizados en el reformado de CH₄ con CO₂”. Anais do 15 ° Congresso Brasileiro de Catálise - 5° Congresso de Catálise do Mercosul (2009).
- [12] J.W. Snoeck, F. Froment, M. Fowles; *J. of Cat.* 169 (1997) 240.
- [13] J. G. McCarty, H. Wise; *J. Catal.* 57 (1979) 406.
- [14] J. G. McCarty, P. Y. Hou, D. Sheridan, H. Wise; *Coke Formation on Metal Surfaces* L. F. Albright and R. T. K. Baker, Eds., ACS Symposium Series 202, p. 253. Am. Chem. Soc., Washington, DC (1982).
- [15] D.E. Resasco, J.E. Herrera, *Structural Characterization of Single-Walled Carbon Nanotubes*. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* Vol. 10, 125 – 148 (2003).
- [16] H.M. Cheng, F. Li, X. Sun, S.D.M. Brown, M.A. Pimenta, A. Marucci, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus; *Chem. Phys. Lett.* 289 (1998) 602.
- [17] M.J. Bronikowski, P.A. Willis, D.T. Colbert, K.A. Smith, R.E. Smalley; *J. Vac. Sci. Technol. A*, 19(4) (2001) 1801.

- [18] N. Catón, J.I. Villacampa, C. Royo, E. Romeo, A. Monzón; *Stud. Surf. Sci. Catal.* 139 (2001) 391.
- [19] J.I. Villacampa, C. Royo, E. Romeo, J.A. Montoya, P. Del Angel, A. Monzón; *Appl. Catal. A.* 252 (2) (2003) 363.
- [20] S. Takenaka, Y. Shigeta, E. Tanabe, K. Otsuka; *J. Catal.* 220 (2003) 46.

8. Conclusiones Generales.

El científico busca lo común en lo diverso, separa lo esencial de lo superfluo: y es lo que continuamente hace Sancho Panza, que busca respuestas sensatas a los disparates de Don Quijote.

Jorge Wagensberg

Conclusiones

En la presente tesis se ha realizado un estudio teórico de la formación de nanoestructuras de carbono sobre superficies de catalizadores empleando un método *ab-initio* basado en la teoría DFT. Para caracterizar distintas formas de interacción entre los adsorbatos y los substratos, se han elaborado varios modelos de superficies y de nanopartículas.

Se logró discernir la fase inicial en la obtención de átomos de carbono que luego constituirían las estructuras de carbono tipo grafeno. En el caso de la reacción de metano y dióxido de carbono, se pudo inferir que estos átomos de carbono surgen de un desequilibrio en la reacción dejando al átomo de carbono que se obtiene del CH_4 sin la posibilidad de enlazar con algún átomo de oxígeno proveniente del CO_2 . Se estudió la adsorción de otras especies intermediarias en la reacción como CH_3 , CH_2 , CH y CO . Se pudo inferir como regla de enlace que las moléculas tienden a completar sus valencias enlazando con un número suficiente de átomos del substrato; de esta manera, la molécula CH_3 se adsorbe preferentemente en los sitios monocordinados; la molécula CH_2 es más estable sobre el sitio *bridge* entre dos átomos de Pd y la molécula CH se enlaza en los sitios tricoordinados. En tanto que la molécula de CO se adsorbe preferentemente en sitios tricoordinados.

Una vez obtenido el carbono de la síntesis, se procedió a estudiar su adsorción sobre el sustrato. La adsorción monoatómica de C sobre Pd es energéticamente muy estable, especialmente en los sitios tricoordinados. Se mostró que la difusión superficial es viable y que se pueden plantear modelos de crecimiento de las estructuras que involucren a la superficie como vía de crecimiento. A mayores cubrimientos de carbono se encontró que son favorables los crecimientos de estructuras de anillos fuertemente enlazados con las superficies.

La literatura consultada señaló que la interacción de grafeno-Pd es sumamente compleja, conduciendo el estudio de esta tesis a un análisis más detallado que involucró la incorporación uno a uno de los átomos de carbono sobre la celda del modelo. Para poder comprender las particularidades que gobiernan el proceso de crecimiento del grafeno sobre Pd, se procedió a repetir el estudio sobre Pt y Ni por ser representantes de interacciones grafeno-metal con propiedades completamente distintas. El análisis mostró que a diferencia del Pt y en sintonía con el Ni, el grafeno crece paralelo sobre la superficie del Pd; no obstante las energías de adhesión del grafeno sobre Pd resulta ser de valores muy bajos con el funcional utilizado.

En este punto se procedió a completar el análisis con las monocapas de grafeno ya formadas sobre el metal. Los resultados mostraron que las fuerzas de Van der Waals juegan un papel dominante en la adsorción de grafeno en Pd. La adsorción de grafeno en Pd mostró un comportamiento singular no comparable con otras adsorciones sobre metales del mismo grupo. Gran parte de la literatura existente ha estudiado el problema utilizando los funcionales LDA, para describir este tipo de interacciones; hoy en día al contar con la posibilidad de introducir la corrección semiempírica de Grimme, la presente tesis sugiere que tales correcciones no pueden ser soslayadas. De esta manera, la interacción grafeno-Pd resulta difícil de ser catalogada como fisi o quimisorción; no obstante, la semejanza cualitativa con la adsorción grafeno/grafeno sugiere que la adsorción podría tratarse de una fisorción, o al menos, una quimisorción muy débil.

Los resultados teóricos explican algunas de las particularidades encontradas con imágenes de microscopía de alta resolución, como ser la deformación de las partículas de Pd, el crecimiento de grafeno paralelo a la superficie del metal y la disociación del grafeno de la partícula.

Los resultados de espectros vibracionales en la adsorción de las especies CH_x y CO, muestran buen acuerdo con resultados experimentales y señalan, a su vez, la importancia de las superficies (111) y (100) en la reacción de estas moléculas. Esto implicaría un compromiso en profundizar el estudio para la cara (100), así como un estudio más minucioso de la reacción y el crecimiento de estructuras de carbono sobre el modelo de nanopartícula.

Proyección

Durante el desarrollo de esta tesis ha crecido exponencialmente la capacidad de cálculo computacional. Ello condujo a que en un principio los sistemas estudiados fueran relativamente sencillos. Al avanzar en el tiempo, y en el afán de sacar provecho de las posibilidades que la computación iba brindando, los sistemas fueron ganando en complejidad, en tamaño y en realismo. Por eso, se vislumbra la posibilidad de profundizar el estudio sobre el modelo de cluster, así como estudiar distintas posibilidades de construcción en las nanopartículas. Para ello se cuenta con un código desarrollado durante la tesis (ver *apéndice A*) que permitirá modelar sistemas de diferentes morfologías de sustrato.

Otros elemento que puede conducir a la mejora del modelo, consiste en estudiar la participación de los óxidos (Al_2O_3 , TiO_2 , CeO_2) como soporte en la deposición del metal (por ejemplo, Pd) en la formación de las estructuras de carbono; esta información brindaría la posibilidad de comparar de manera más realista con los datos experimentales que utilizan como catalizador, metales soportados. En este sentido, he realizado estudios modelizando la incorporación de clusters metálicos soportados en CeO_2 gracias a una estadía en el *Laboratoire de Chimie Théorique* de la UPMC de París Francia, con la Dra. Mónica Calatayud. Como proyección a futuro se puede mencionar que este tema será desarrollado en mi Beca Posdoctoral.

En cuanto a las posibilidades de estudio técnico o experimental, queda sugerida la viabilidad para utilizar Pd cristalino como sustrato con el fin de producir el crecimiento grafeno laminar. Entre las ventajas que se han discernido en la presente tesis, se podrían mencionar:

-Dentro de su grupo de metales el Pd es uno de los más económicos en el mercado.

-Existe la posibilidad de hacer crecer, en forma controlada, estructuras de grafeno paralelas a las superficies del Pd.

-A diferencia con otros metales sobre la superficie del Pd puede existir una gran facilidad para extraer el grafeno una vez crecido.

Como punto en contra se podría mencionar lo complejo de la interacción de las estructuras de carbono con el Pd. No hay que perder de vista que sólo se ha estudiado la interacción del grafeno con una cara del cristal de Pd y en una sola estructura de Moiré. En este sentido, y dada la importancia como proyección tecnológica del grafeno, se puede afirmar que el estudio de este tipo de interacción merece continuar y ahondar más aún en su análisis.

Apéndice A

A continuación se mostraran algunos ejemplos de códigos, escritos en lenguaje *python*, que generan archivos POSCAR en los cuales figuran todas las coordenadas de los átomos de la celda unidad de una superficie. El programa fue desarrollado por el doctorando y con él se modelaron la mayoría de las geometrías desarrolladas durante esta tesis.

Ejemplo 1. Obtención de la superficie (111) de una estructura FCC a partir de los siguientes datos:

- parámetro de red requerido: a;
- dimensiones de la celda unidad: Lx,Ly;
- número de capas: layers;
- número de capas de vacío: gap.

```

""Generador de archivo POSCAR""

from math import sqrt
import Numeric as num

#Construye una Fcc en la direccion (111)
def Fcc111(b, Lx,Ly,layers,gap): #Lx dimension en x, Ly dimnsion en y
    dz = sqrt(2/3.0) # fraccion de la distancia entre capas
    z = dz * a # Distancia entre capas fcc
    h = layers * z + gap * z # altura de la celda unidad
    fx = float(Lx) #dimension en x como pto flotante para hacer divisiones
    fy = float(Ly) #dimension en y como pto flotante
    print 'titulo sistema'
    print ' ',b #imprime la celda unidad
    print ' ',Lx,',',0.000000, ' ',0.000000 #imprime la celda unidad
    print ' ',-Ly/2.0,',',Ly* sqrt(3/4.0), ' ',0.000000 # "
    print ' ',0.00000, ' ',0.00000, ' ',layers * dz + gap * dz #
    print ' ',Lx*Ly*layers
    print 'selective dynamics'
    print 'direct'

```

```

# define variables i j que corren hasta Lx Ly llenando el espacio Fcc111
for n in range(layers):
    for i in range(Lx):
        for j in range(Ly):
            if n == ((n)/3)*3:
                print ' ',i/fx,' ',j/fy,' ',n*z/h,' F F F' #imprime posicion i,j
            if n+1 == ((n+1)/3)*3: #discrimina mult (3)+ 1
                print ' ',i/fx+1/(3*fx),' ',j/fy+2/(3*fy),' ',n*z/h,' F F F' #(1/3,2/3)
            if n+2 == ((n+2)/3)*3: #discrimina mult (3)+2
                print ' ',i/fx+2/(3*fx),' ', j/fy+1/(3*fy),' ',n*z/h,' F F F' #i,j+(2/3,1/3)

```

El usuario debe ejecutar el siguiente programa, el cual llama al anterior y genera un documento de salida que hay que nombrarlo POSCAR.

```

from super_build import Fcc111

Lx = 3 #dimension x
Ly = 3 #dimension y
capas=6 #capas
gap=4 #vacio
a=2.79 #parametro a111 fcc
fcc111 = Fcc111(a, Lx,Ly,capas,gap)

```

El archivo POSCAR de salida del presente ejemplo genera una estructura de 54 átomos como se muestra en la **(Figura A1)**.

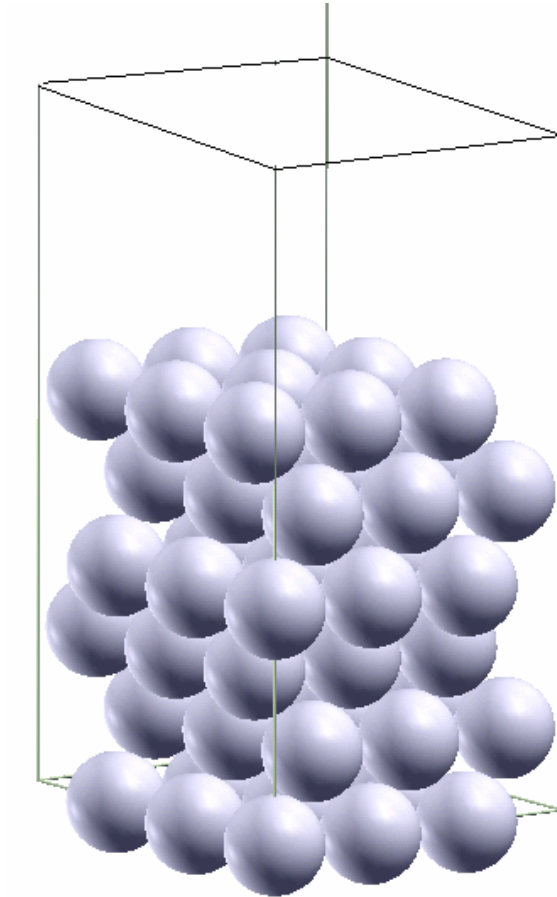


Figura A1. Ejemplo de superficie generada con el programa Fcc111.

Ejemplo 2. Obtención de una nanopartícula a partir de los siguientes datos:

- parámetro de red requerido: a ,
- cantidad de partículas que se desea tener en el borde lateral de la nanopartícula: $part$,
- cantidad de vacío que se requiere que rodee a la nanopartícula: gap .

El código construye la nanopartícula en la orientación 100 y luego realiza cortes que exponen las caras 111. Para obtener las nanopartículas Pd₇₉ hubo que realizar ajustes.

```

"""Nano partícula """

from math import sqrt
import Numeric as num

def nano_build(a, part,gap):
    cont=part #var auxiliar

```

```

s = cont*cont # cuenta particulas del cuadrado(valor inicial)
while cont > 0: # ciclo decreciente
    cont = cont-1 #baja en uno la dim del cuadrado
    s = 2*cont*cont + s #calcula el nuevo cuadrado lo suma al anterior
dz= sqrt(1/2.0) #proporcion de distancia entre capas fcc100
z = dz * a    # distancia entre capas fcc100
layers=part+ gap    # cantidad de capas
h = layers * z + gap * z # altura de la celda unidad
Lx=part + gap #dimension en x + gap de vacio
Ly=part + gap #dimnsion en y +gap de vacio
fx = float(Lx) #dimension en x como pto flotante para hacer divisiones
fy = float(Ly) #dimension en y como pto flotante

print 'Titulo Sistema'
print ' ',b
# La celda unidad es Lx*Ly veces mas grande:
print ' ',Lx,',',0,',',0 #imprime la celda unidad
print ' ',0,',',Ly,',',0 # "
print ' ',0,',',0,',',layers*dz+gap*dz # "
print ' ',s #imprime cantidad de particulas
print 'selective dynamics'
print 'direct'
# variables i j corren hasta Lx Ly, sin restricciones llenarian fcc100
for n in range(layers):
    for i in range(Lx):
        for j in range(Ly):
            if (abs(2*j-fx)+abs(2*n-layers)*0.5) <= part and (abs(2*i-fy)+abs(2*n-layers)*0.5) <=part :
                #restriccion que excluye particulas fuera de la region
                if n == ((n)/2)*2:          #discrimina pares
                    print ' ',i/fx,',',j/fy,',',-n*z/h,' F F F'
            if (abs(2*j-fx+1)+abs(2*n-layers)*0.5) <= part and (abs(2*i-fy+1)+abs(2*n-layers)*0.5)
<=part :
                #restriccion
                if n+1 == ((n+1)/2)*2:      #discrimina los impares
                    print ' ',i/fx+1/(2*fx),',',j/fy+1/(2*fy),',',-n*z/h,' F F F'

```

El usuario debe ejecutar el siguiente programa, el cual llama al anterior y genera un documento de salida que hay que nombrarlo POSCAR.

```
from super_build import nano_build
```

```
atomos = 6 #capas de sustrato (Paladio)
```

```
gap = 5
```

```
a = 2.79 # parametro a111
```

```
nano = nano_build(a, atomos,gap)
```

El archivo POSCAR de salida del presente ejemplo genera una estructura de 146 átomos como se muestra en la (**Figura A2**).

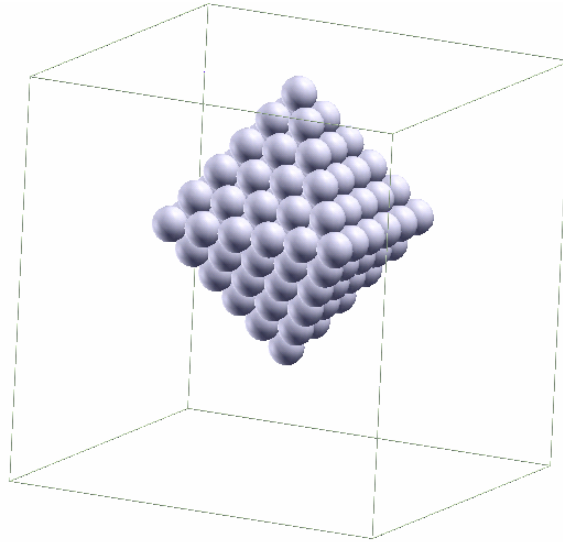
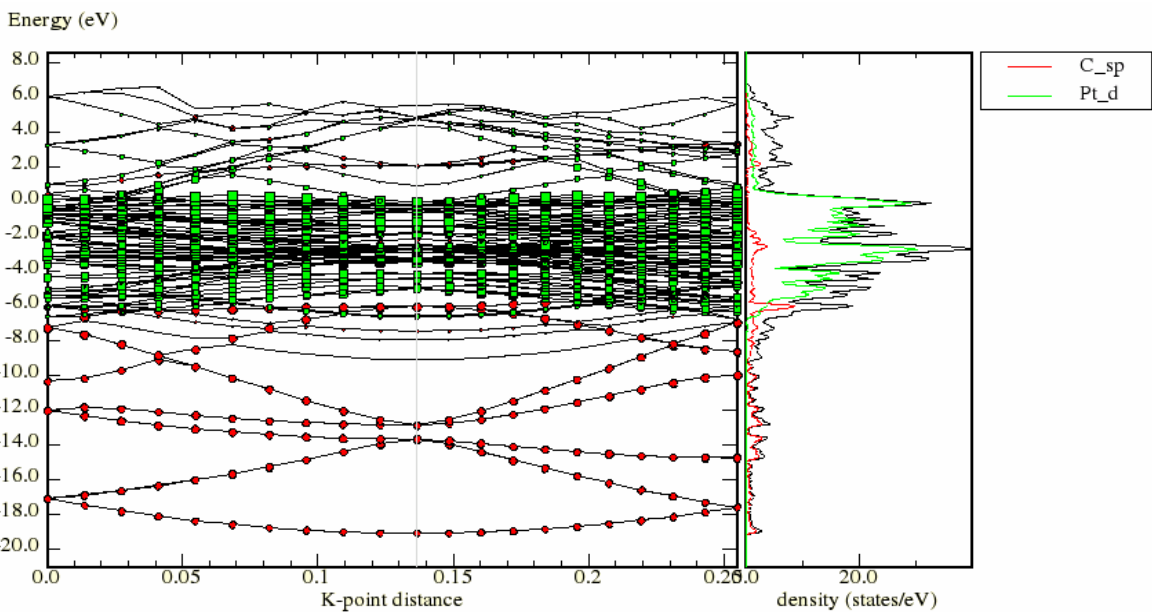
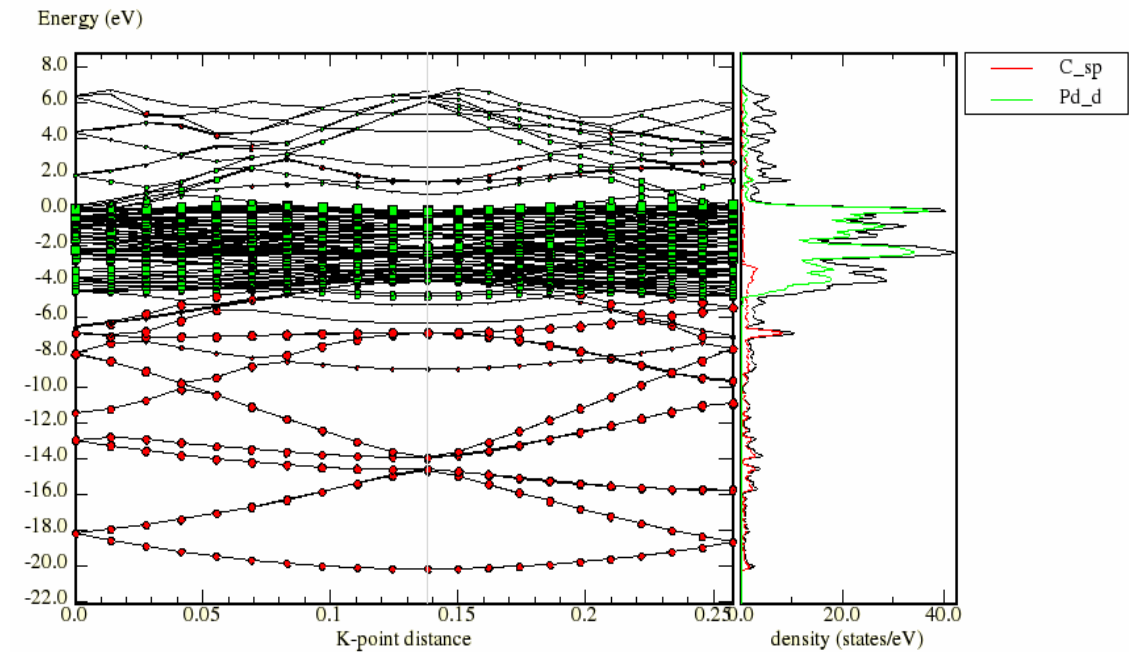


Figura A2. Ejemplo de nanopartícula generada con el programa nano_build.

Se han escritos programas similares para modelar las superficies: FCC(100), BCC(111), BCC(100), HCP(100), así como otros apilamientos de nanopartículas.

Apéndice B

Aquí se presentan las densidades de estados (DOS) y estructuras de bandas de los sistemas G-M ($M = \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Ni}$) obtenidas con el utilitario P4VASP. Para comparar se presenta el caso del G puro. Estas curvas completan lo presentado en el *capítulo 6*. En estas curvas se pueden diferenciar el carácter de las bandas.



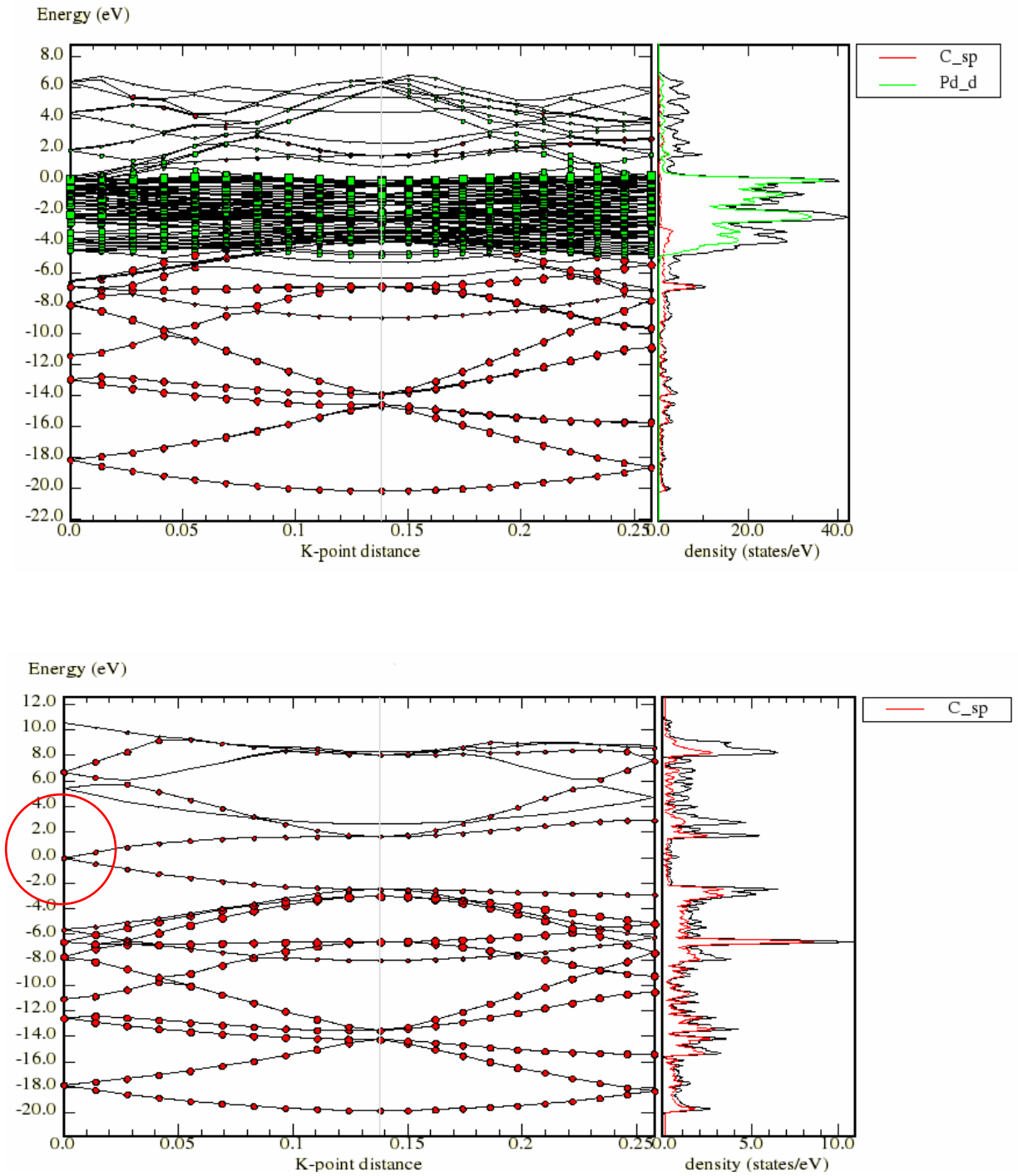


Figura B1. Estructuras de bandas y densidades de estados de los sistemas G-M (M = Pd, Pt, Ni) obtenidas con el utilitario P4VASP.

Lista de Tablas

- Tabla 3.3.1.1.** Resultados de las energías de adsorción calculadas y los parámetros estructurales optimizados para CH_x ($x = 1-4$), CO_x ($x = 1-2$), O, H y C sobre los diferentes sitios de adsorción del modelo de superficie. 44
- Tabla 3.3.1.2.** Valores de barreras de disociación y migración sobre la superficie de Pd_{111} 48
- Tabla 3.3.1.3.** Cargas de Bader sobre los distintos átomos/moléculas involucrados en las reacciones de disociación del CH_4 y del CO_2 49
- Tabla 3.3.2.2.** Resultados de las energías de adsorción calculadas y los parámetros estructurales optimizados para CH_x ($x = 1-3$) sobre los diferentes sitios de adsorción en los tres sistemas I, II y III. 52
- Tabla 3.3.2.3.** Resultados de las energías de adsorción calculadas y los parámetros estructurales optimizados para CO sobre los diferentes sitios de adsorción en el sistema II. 54
- Tabla 4.2.1.** Energías de adsorción y distancias interatómicas $d_{\text{C-Pd}}$ correspondientes a la adsorción de C sobre Pd_{111} 61
- Tabla 4.2.1.1.** Energías de adsorción calculadas a distintos cubrimientos. . . . 67
- Tabla 4.3.1.** Energías de adsorción y las distancias interatómicas para la adsorción de C sobre las superficies Pd_{111} , Pt_{111} y Ni_{111} 68
- Tabla 5.3.1.** Energías de adsorción de Cn sobre las superficies metálicas; energías de distorsión y de interacción. 79

Tabla 6.2.1 Metales de transición. Con (Q/F) se indican aquellos metales en los que se reporta quimi o fisisorción 86

Tabla 6.2.2. Distancia de equilibrio Z y valores de E_{ads} para los sistemas G-G, G-Pd, G-Pt y G-Ni. Cálculos hechos con distintas aproximaciones: LDA, GGA y GGA+VdW..... 86

Tabla 7.2a. Frecuencias de vibración para el metil (CH_3) libre y adsorbido sobre Pd_{79} 98

Tabla 7.2b. Frecuencias de vibración para CH_2 libre y sobre Pd_{79} 99

Tabla 7.2c. Frecuencias de vibración para CH libre y sobre Pd_{79} 100

Tabla 7.2.2. Frecuencias de vibración para CO sobre Pd_{79} , Pd_{111} y Pd_{100} expresados en cm^{-1} 100

Lista de Figuras

Figura 1.1. El carbono y sus diferentes estructuras microscópicas.	2
Figura 1.1. Número de patentes relacionadas con el grafeno publicadas.	3
Figura 2.3.5.1. Ejemplo de diagrama de flujo de un ciclo autoconsistente VASP.	25
Figura 2.4.2. Superficies (111) estudiadas sin y con defectos.	31
Figura 2.4.3. Nanocluster Pd ₇₉	33
Figura 3.3.1.1. Camino de mínima barrera de disociación para la reacción CH ₄ ⇒ CH ₃ + H.	46
Figura 3.3.1.2. Camino de mínima barrera de disociación para la reacción CH ⇒ C + H.	47
Figura 3.3.1.3. Camino de mínima barrera de disociación para la reacción CO ₂ ⇒ CO + O.	48
Figura 3.3.2.1. Distintos sitios de adsorción sobre la nanopartícula de Pd ₇₉	51
Figura 3.3.2.2. Moléculas CH _x adsorbidas en los sitios más favorables de la nanopartícula Pd ₇₉	51
Figura 4.2.1. Cuatro modelos diferentes de superficies de Pd utilizados en el cálculo de adsorción de C.	59
Figura 4.2.2. LDOS correspondientes al sistema C-Pd. Comparación de la banda d del Pd antes y después de la adsorción de C en el sitio hollow.	62

- Figura 4.2.3.** LDOS correspondientes al sistema C-Pd. Comparación de las bandas (s + p) del C en estado libre y después de la adsorción. 63
- Figura 4.2.4.** Caminos de mínima energía de activación para la difusión horizontal del C sobre las superficies Pd₁₁₁ y Pd_{step} a lo largo de los caminos I y II. 64
- Figura 4.2.1.1.** Perfil energético obtenido para la incorporación no dinámica sucesiva de carbono sobre Pd vs. el número de átomos n de C incorporados en el anillo. 65
- Figura 5.2.1.** Estados sucesivos para la incorporación de n átomos de C con n de 1 a 8, sobre la superficie de Pd. 73
- Figura 5.2.2.** Estados sucesivos para la incorporación de n átomos de C con n de 1 a 8, sobre la superficie de Pt. 74
- Figura 5.2.3.** Estados sucesivos para la incorporación de n átomos de C con n de 1 a 8, sobre la superficie de Ni. 74
- Figura 5.2.4.** Estados sucesivos para la incorporación de n átomos de C con n de 1 a 8 en el vacío. 75
- Figura 5.2.5.** Perspectiva lateral de las distintas geometrías resultantes obtenidas mediante la incorporación de C. 75
- Figura 5.2.6.** Energías de formación de anillos de C sobre Pd, Pt y Ni. 75
- Figura 5.2.7.** Perfil de energías de formación relativas al grafeno de estructuras de carbono sobre las superficies de Pd, Pt y Ni. 77
- Figura 5.3.1.** Gráfica comparativa de energías de adsorción y energías de interacción para los tres sistemas. 79

Figura 5.4.1a. Curvas de las DOS totales para la superficie metálica sin y con 8 átomos de C adsorbido sobre Pd.	80
Figura 5.4.1b. Curvas de las DOS totales para la superficie metálica sin y con 8 átomos de C adsorbido sobre Pt.	80
Figura 5.4.1c. Curvas de las DOS totales para la superficie metálica sin y con 8 átomos de C adsorbido sobre Ni.	81
Figura 6.3.1. Recorrido de simetrías principales en la primera zona de Brillouin para una celda hexagonal.	88
Figura 6.3.2. Estructuras de bandas del sistema grafeno y grafano.	88
Figura 6.3.3. Estructuras de bandas y densidades de estados de los tres sistemas G-Pd, G-Pt y G-Ni.	89
Figura 6.3.4. Densidades de estados del grafeno en los sistemas G-M (M = Pd, Pt, Ni) en comparación con grafeno puro.	90
Figura 6.4.1. Curvas de energías de adsorción utilizando los funcionales GGA, LDA y GGA+VdW.	91
Figura 7.2.1. Posibles modos de vibración de las especies CH _x	96
Figura 7.3.1. Imagen HRTEM. Se observa el crecimiento de una CNF a partir de una partícula de Pd.	102
Figura 7.3.2. Imagen HRTEM del crecimiento ramificado de una CNF.	103
Figura 7.3.3. CNF sin partícula de Pd en su terminación y CNF con una partícula de Pd ligeramente ovalada en su terminación.	103

Figura 7.3.4. Morfologías de las partículas de Pd observadas después de 4 hs de reacción.	104
Figura A1. Superficie generada con el programa Fcc111.	114
Figura A2. Nanopartícula generada con el programa nano_build.	116
Figura B1. Estructuras de bandas y densidades de estados de los sistemas G-M (M = Pd, Pt, Ni) obtenidas con el utilitario P4VASP.	117

Publicaciones

Trabajos publicados en Revistas, de carácter internacional, con referato:

“Structural and magnetic properties of Ni/Pt multilayers”

M.A.O. Quiroga, G.F.Cabeza, N.J. Castellani

Applied Surface Science 254 (2007) 355.

North Holland-Elsevier ISSN: 0169-4332

"A density functional theory study of the mechanisms and energetics of graphene-like structures growth on palladium”

M. A. Quiroga, G. F. Cabeza, M. D. Sánchez

Physical Chemistry : An Indian Journal (2011) Vol. 6 (4)(2011).

Trade Science Inc ISSN 0974-7524

Trabajos publicados en Proceedings, de carácter internacional, con referato:

“Formación de nanofibras de C en catalizadores de Pd. Estudio teórico empleando DFT”.

M.A. Quiroga, G.F. Cabeza, N.J. Castellani

Simposio Iberoamericano de Catálisis (SICAT), Benalmádena-Costa, Málaga (España) del 22 al 27/06/2008. CD-Rom – 8 páginas (II-198 a 205).

“Quimiadsorción y difusión de C sobre Pd(111) durante el crecimiento de nanofibras de carbono”.

M. A. Quiroga, G. F. Cabeza, M. D. Sánchez , Sergio Moreno

SAM-CONAMET 2008, Santiago (Chile) del 28 al 31/10/2008. CD-Rom – 6 páginas.

“El rol de las nanofibras de carbono en la desactivación de catalizadores de Pd”.

M. A. O. Quiroga, G. F. Cabeza, N. J. Castellani

XXII CICAT Congreso Iberoamericano de Catálisis, Viña del Mar (Chile) del 05 al 10/09/2010. CD-Rom 7 páginas.

Trabajos publicados en Proceedings, de carácter nacional, con referato:

“Formación de capas grafiticas sobre catalizadores de paladio como consecuencia del reformado de metano”.

M. A. O. Quiroga, G. F. Cabeza, M. D. Sánchez

XVI Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica, Salta 18 al 21/05/2009, trabajo F57 – CD Rom

“Estudio teórico de la formación de capas grafiticas sobre catalizadores de paladio”.

M. A. O. Quiroga, G. F. Cabeza, M. D. Sánchez

XVI Congreso Argentino de Catálisis, Buenos Aires del 03 al 07/08/2009. CD-Rom 7 páginas.

“Identificación de los Productos de Reacción de Reformado en Seco de CH₄ sobre Catalizadores de Pd. Estudio DFT de Enlace y Vibración sobre Nanopartículas Representativas”.

G. F. Cabeza, M. A. Quiroga y N. J. Castellani

VI Congreso Argentino de Ingeniería Química, Mar del Plata del 26 al 29 de Septiembre de 2010. ISSN: 1850 3519. CD-Rom 13 páginas.

Presentaciones a Reuniones Cientificas de carácter nacional:

“Adsorción de metano sobre Pd(111) en presencia de dióxido de carbono estudiada con métodos de primeros principios”.

G.F. Cabeza, M. A. Quiroga, M.D. Sánchez

91° Reunión Nacional de Física, AFA2006, Merlo, San Luis, 25 al 29/9/2006

“Estudio teórico de la adsorción y difusión de C sobre Pd(111)”

M. A Quiroga, G.F Cabeza, M. D. Sánchez

Sólidos07, Huerta Grande, Córdoba, 6 al 9/11/2007.

“Estudio teórico de la adsorción y difusión de C sobre Pd(111)”

M. A Quiroga, G.F Cabeza, M. D. Sánchez

3° Encuentro de Física y Química de Superficies, Bahía Blanca, 29/11/2007 al 01/12/2007.

“Formación de capas gráficas sobre catalizadores de Pd”

M. A. O. Quiroga, G. F. Cabeza

94° Reunión Nacional de Física, Rosario del 14 al 18 de Septiembre de 2009

“Simulación de estructuras tipo grafeno sobre la superficie (111) de catalizadores de Pd”

M. A. O. Quiroga, G. F. Cabeza

4° Encuentro de Física y Química de Superficies, La Plata, 22 al 24/10/2009.

“Estudio teórico del mecanismo y energética del crecimiento de nanofibras de carbono (CNF) sobre Pd”.

M. A.O.Quiroga, G. F. Cabeza

X Encuentro Cnea. Superficies y Materiales Nanoestructurados 2010, Bariloche, 11 al 14/05/2010.

“Estudio DFT de enlace y vibración de moléculas del tipo CH_x (x = 1–3) sobre nanopartículas representativas de Pd”

M. A.O.Quiroga, G. F. Cabeza, N. J. Castellani

X Encuentro CNEA. Superficies y Materiales Nanoestructurados 2010, Bariloche, 11 al 14/05/2010.

“Estudio teórico comparativo de la formación de capas gráficas sobre Pd y Pt”.

Quiroga M. A. O., Cabeza G. F.

95° Reunión Nacional de Física, Malargüe del 28/09 al 01/10/2010.

“Similitudes y diferencias en la formación de anillos de carbono sobre Pd, Ni y Pt. Estudio teórico comparativo”.

M. A. O. Quiroga, G. F. Cabeza, N. J. Castellani

XII Reunión de la SUF y 96° Reunión Nacional de Física, Montevideo (Uruguay) del 20 al 23/09/2011.

“Estudio teórico del mecanismo y energética del crecimiento de estructuras tipo grafeno sobre catalizadores metálicos”

G. F. Cabeza, Matías A. O. Quiroga y N. J. Castellani

5° Encuentro de Física y Química de Superficies, Rosario, 27 al 29/10/2011.

“Grafeno sobre Ni, Pd y Pt: crecimiento e interacción con el sustrato”.

G. F. Cabeza, Matías A. O. Quiroga y N. J. Castellani

5° Encuentro de Física y Química de Superficies, Rosario, 27 al 29/10/2011.

Presentaciones a Reuniones Científicas de carácter internacional:

“Estudio DFT de la adsorción de metano sobre Pd(111) en presencia de dióxido de carbono”.

G.F. Cabeza, M. A. Quiroga, M.D. Sánchez, N.J. Castellani

XXII Congreso Interamericano de Ingeniería Química – V Congreso Argentino de Ingeniería Química, Buenos Aires, 01 al 04/10/2006.

“Estudio de las propiedades estructurales y magnéticas de las multicapas Ni/Pt”.

G.F. Cabeza, M.A. Quiroga

6to. Congreso Binacional SAM-CONAMET, Santiago de Chile, 28/11 al 01/12/2006.

“Structural and magnetic properties of Ni/Pt multilayers”.

M. A. Quiroga, G.F. Cabeza, N.J. Castellani

13th International Conference on Solid Films and Surfaces, San Carlos de Bariloche, 6 al 10/11/2006.