



**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR**

TESIS DE DOCTOR EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE LOS  
MATERIALES

**“Efectos de tamaño en las propiedades físicas y químicas de nanoclústeres metálicos. El rol de las interacciones con óxidos como material de soporte”**

Abel Sebastián Maldonado

BAHIA BLANCA

ARGENTINA

2019

## **PREFACIO**

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Ciencia y Tecnología de los Materiales, 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 13/06/2013 y el 30/09/2019, bajo la dirección de la Dra. Susana B. Ramos y la Dra. Gabriela F. Cabeza.

Abel Sebastián Maldonado



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR  
Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el ..../..../..... , mereciendo la calificación de ....(.....)

## Agradecimientos...

---

Cuando se resume en un escrito un trabajo de tantos años, el momento de agradecer es un tanto ingrato. Sería muy fácil olvidarme de alguien! Pero bueno....ahí vamos...

- ❖ Quiero agradecerle a la ciencia más ambiciosa de todas...a la física....por tantas alegrías...(Una religión diría el Soma!)
- ❖ A Susana (primera y única vez que la llamo así) por haberme dirigido con tanta paciencia y sabiduría, habiendo compartido conmigo incontables horas de discusiones de física con mucho amor por la disciplina....Además, por haber considerado todas mis ideas y opiniones generalmente no acertadas, con tal de que siga creciendo en esta profesión.....
- ❖ A Gabriela Cabeza (Simplemente Gaby)....por enseñarme tanto, haberme cobijado y preocupado de todos los detalles para que me sienta a gusto en cada estadía en Bahía....por hacerme sentir parte de su familia y acompañarme en todo momento desde que comencé con la ciencia de materiales!
- ❖ A Fernando Caba....por ser tan genial....dispuesto....amable...y solidario ante cada derrumbe informático y de logística que tuve....(Gracias por la laguna de la cancha!)
- ❖ Al flaco Crespo por su espíritu, acompañamiento y humor!
- ❖ A mi querido amigo Miguel Torres, esos personajes que te cruzas una vez y viven eternamente en vos....gracias amigo por haberme elegido....eso nunca se olvida....
- ❖ Al pelado Erick y Mike...los entusiastas más grandes que conozco!
- ❖ A Eduardo Reyes, Carlos Somaruga, Mirtha Orozco, Fabián Braschi, Salvador Canzonieri y en especial Armando Fernández Guillermet por sus consejos entrópicos!
- ❖ A mis padres por su cobijo eterno...A mis hermanos....Abito, Guachín y Sil...Al tío Toco...
- ❖ Al amor de mi vida, Silvina...por estar ahí para mí...siempre incondicional...sin importar el clima soleado o adverso.....no importa...siempre ahí.....gracias por ese amor que lo trasciende todo y se quedó en nuestra hermosa nano...
- ❖ A la MIRUCHA....que me regala día a día un poco de realidad con su sonrisa tan cálida y que me hace esas preguntas tan incómodas que me hacen replantear lo poquito que sé de física!!!!
- ❖ Y a vos....que hacés nuevas todas las cosas...

*A mi viejo...al menos alcancé a decirte todo lo que me inspiraste antes*

*que te fueras...*

*A Ernesto Miranda...*

*"Pasamos mucho tiempo ganándonos la vida, pero no el suficiente  
tiempo viviéndola"*

*Madre Teresa de Calcuta*

## Resumen

---

Los nanoclústeres (NCs) exhiben propiedades físicas y químicas muy novedosas sensibles a su tamaño y geometría. Además, resultan muy interesantes pues tienden un puente entre el comportamiento de los átomos y el del sólido. Por otro lado, reciben gran atención por sus aplicaciones tecnológicas, como por ejemplo, los NCs de metales de transición en el campo de la catálisis heterogénea.

En particular, los clústeres de Pt depositados sobre óxidos tales como rutilo  $\text{TiO}_2$ , han mostrado ser eficientes como catalizadores en reacciones tales como la oxidación de CO a  $\text{CO}_2$ , paso intermedio importante de la reacción de WGS (*water gas shift*). Es por ello que en esta tesis se realizó una caracterización exhaustiva de clústeres de Pt aislados ( $\text{Pt}_n$ ) y clústeres de Pt soportados ( $\text{Pt}_n/\text{TiO}_2(110)$ ), evaluando sus propiedades estructurales, cohesivas y electrónicas a través de un estudio teórico utilizando métodos de modelado *ab initio* basados en la Teoría de la Funcional Densidad (DFT).

Primeramente, se consideraron los clústeres de  $\text{Pt}_n$  ( $n = 2, 4, 13, 19, 55, 79, 85$  y  $147$ ) aislados. Para cada clúster se optimizó su estructura, y a partir de ella se determinaron las demás propiedades. Las densidades de estados vibracionales obtenidas en el marco de la aproximación armónica muestran un comportamiento muy diferente al del sólido, con presencia de estados discretos, que dan lugar a desviaciones del modelo de Debye para el calor específico a volumen constante a bajas temperaturas.

Entre los clústeres estudiados, el  $\text{Pt}_{13}$  fue abordado en detalle, en particular porque las típicas configuraciones de capa cerrada resultaron inestables. Este es un resultado inesperado, puesto que muchos trabajos proponen a las estructuras (Oh) e (Ih) como las más plausibles para este tamaño de clúster. Ante este resultado, se utilizó la técnica de dinámica molecular *ab initio*, que incorpora efectos térmicos, con el fin de analizar la evolución de los clústeres en el tiempo y en búsqueda de nuevas configuraciones estables de menor energía. Como resultado, un nuevo isómero de baja simetría con estructura de capas apiladas es predicho para el clúster  $\text{Pt}_{13}$ .

Otro tamaño de clúster estudiado en distintas configuraciones fue el  $\text{Pt}_4$ . Se consideraron las geometrías bidimensionales planar (P), romboédrica (R) y la tridimensional tetraédrica (T). De manera aislada, el clúster (T) resultó más estable, aunque esta misma tendencia no se mantuvo al momento de depositar los NCs en el sustrato de rutilo estequiométrico ( $\text{TiO}_2$ ).

Para analizar la potencialidad del sistema  $Pt_n/TiO_2$  como catalizador, fueron depositados NCs de  $Pt_4$  (P y T) y  $Pt_{13}(Oh)$  sobre la superficie  $TiO_2(110)$  tanto estequiométrica como reducida ( $TiO_2(110)+Vo$ ). Para ambos sustratos se estudió la estabilidad relativa de las estructuras de los clústeres, determinando las geometrías de equilibrio, las energías de adsorción, los efectos de transferencia de carga y la densidad electrónica de estados para caracterizar los diferentes aspectos de la interacción metal-óxido. En particular se evaluó la factibilidad del uso de estos sistemas en las reacciones de oxidación de CO por un átomo de oxígeno de la superficie, como paso intermedio en la reacción de WGS.

## Abstract

---

Nanoclusters exhibit novel physical and chemical properties sensitive to their size and geometry. Besides, they are of interest since they tend to establish a bridge between the behaviour of the atoms and the solid. On the other side, they are receiving great attention due to their technological applications, such as for example, the transition metal nanoclusters in the field of heterogeneous catalyst.

In particular, Pt clusters deposited on oxides such as rutile  $\text{TiO}_2$ , have shown to be efficient as catalysts in reactions such as the oxidation of CO to  $\text{CO}_2$ , an important intermediate step in the WGS (water gas shift) reaction. Due to this fact in this thesis an exhaustive characterization of isolated Pt clusters ( $\text{Pt}_n$ ) and supported Pt clusters is performed, evaluating their structural, cohesive and electronic properties through a theoretical study using *ab initio* modelling methods based on Density Functional Theory.

Firstly, the isolated  $\text{Pt}_n$  ( $n = 2, 4, 13, 19, 55, 79, 85$  y  $147$ ) clusters were considered. For each cluster its structure was optimized, and with it the other properties were determined. The vibrational densities of states, calculated in the harmonic approximation, show a behaviour very different from the bulk one, with the presence of discrete states that give rise to deviations from the Debye model for the specific heat at constant volume and low temperatures.

Among the clusters studied, the  $\text{Pt}_{13}$  was treated in detail, in particular because the typical close shell configurations happen to be unstable. This is an unexpected result, since various works report (Oh) e (lh) structures as the most plausible ones for this cluster size. Considering this, we applied the *ab initio* molecular dynamic technique, that incorporates explicitly thermal effects, with the aim to analyse the time evolution of the cluster, and to search new stable configurations of lower energy. As a result, a new layered low symmetry stable isomer of lower energy is predicted for the  $\text{Pt}_{13}$  cluster.

Another cluster size studied in different configurations was  $\text{Pt}_4$ . The two-dimensional planar geometry (P), rhombohedral (R) and the tridimensional tetrahedral (T) one, were considered. For the isolated clusters, the (T) one was more stable, although this trend is changed for the supported NCs on stoichiometric rutile ( $\text{TiO}_2$ ).

To analyze the potential activity of the  $\text{Pt}_n/\text{TiO}_2$  as a catalyst, NCs of  $\text{Pt}_4$  (P y T) and  $\text{Pt}_{13}(\text{Oh})$  were deposited on the  $\text{TiO}_2(110)$  stoichiometric and reduced ( $\text{TiO}_2(110)+\text{Vo}$ )

surfaces. For both substrates the relative stability of the structures was studied, determining the equilibrium geometries, the adsorption energies, the effects of charge transfer and the electronic density of states to characterize different aspects of the metal-oxide interaction. In particular the feasibility of the use of these systems for the oxidation of CO by one oxygen atom of the surface, as intermediate step in the WGS reaction, was evaluated.

INDICE DE CONTENIDOS	Pág.
<b>Capítulo 1: Introducción general</b>	<b>1</b>
1.1 Introducción.....	2
1.2 Objetivo de tesis.....	5
1.3 Propiedades de clústeres aislados.....	5
1.4 Clústeres depositados en óxidos y proceso de catálisis.....	9
1.5 La superficie TiO <sub>2</sub> .....	11
1.6 Organización de tesis – Comentarios.....	13
1.7 Referencias.....	14
<b>Capítulo 2: Metodología de cálculo: aspectos teóricos</b>	<b>15</b>
2.1 Introducción.....	16
2.2 Aproximación adiabática de Born - Oppenheimer.....	17
2.3 Teoría del Funcional de la Densidad.....	18
2.3.1 Teorema de Hohenberg - Kohn.....	18
2.3.2 Teorema variacional de Hohenberg - Kohn.....	21
2.3.3 El método de Kohn y Sham.....	21
2.4 Interacción espín - órbita.....	25
2.5 Funcionales DFT.....	27
2.5.1 Aproximación densidad local (LDA).....	27
2.5.2 Aproximación de espín local (LSDA).....	28
2.5.3 Aproximación de gradientes generalizados.....	29
2.6 Bases de ondas planas.....	30
2.7 Pseudopotenciales.....	32
2.8 Aproximación DFT + U. Parámetro de Hubbard.....	33
2.9 Cargas de Bader.....	35
2.10 Densidad de estados electrónica.....	35
2.11 Propiedades vibracionales y termodinámicas.....	35
2.11.1 Frecuencias vibracionales.....	36
2.12 Dinámica molecular <i>ab initio</i> .....	38
2.13 Síntesis del capítulo.....	41
2.14 Referencias.....	42
<b>Capítulo 3: Estabilidad dinámica y propiedades vibracionales de nanoclústeres de Pt</b>	<b>43</b>
3.1 Introducción .....	44
3.2 Metodología de cálculo y geometrías estudiadas.....	48
3.3 Resultados y discusión .....	51

3.3.1 Propiedades estructurales, cohesivas y magnéticas.....	51
3.3.2 Propiedades vibracionales y calor específico a volumen constante ( $c_v$ ).....	59
3.4 Conclusiones del capítulo.....	64
3.5 Referencias.....	65
<b>Capítulo 4: Nanoclústeres de Pt depositados en la superficie TiO<sub>2</sub>(110)</b>	<b>67</b>
4.1 Introducción.....	68
4.2 Metodología de cálculo y modelado de superficie.....	73
4.3 Resultados y discusión.....	75
4.3.1 Pt <sub>4</sub> depositado sobre la superficie estequiométrica TiO <sub>2</sub> (110).....	76
4.3.2 Pt <sub>4</sub> depositado sobre la superficie reducida TiO <sub>2</sub> (110)+Vo.....	81
4.3.3 Pt <sub>13</sub> depositado sobre la superficie estequiométrica TiO <sub>2</sub> (110).....	85
4.3.4 Pt <sub>13</sub> depositado sobre la superficie reducida TiO <sub>2</sub> (110)+Vo.....	90
4.4 Conclusiones del capítulo.....	95
4.5 Referencias .....	96
<b>Capítulo 5: Adsorción de CO en nanoclústeres de Pt<sub>4</sub> depositados en la superficie TiO<sub>2</sub>(110)</b>	<b>97</b>
5.1 Introducción.....	98
5.2 Metodología de cálculo.....	100
5.3 Resultados y discusión.....	100
5.4 Conclusiones del capítulo.....	107
5.5 Referencias.....	108
<b>Capítulo 6: Conclusiones generales y perspectivas futuras</b>	<b>109</b>
6.1 Conclusiones generales.....	110
6.2 Trabajos a futuro.....	114
6.3 Publicaciones surgidas de este trabajo de tesis.....	114
6.4 Presentación a congresos realizados en el marco de este trabajo de tesis.....	114

# ***Capítulo 1***

## ***Introducción general***

## **1.1 Introducción**

---

El universo tal cual lo conocemos nos invita a pensar en lo sorprendente que pueden resultar las leyes que lo gobiernan. De una manera armoniosa, el mundo macro y el micro se unen a través de modelos que han involucrado el esfuerzo conceptual del hombre. Desde la relatividad y la mecánica cuántica, desde lo grande y lo pequeño la ciencia va buscando dar respuestas a una diversidad de interrogantes que surgen a diario. En este sentido, la ciencia y tecnología de materiales nos muestran un gran abanico de preguntas, dado que resulta desafiante generar nuevos diseños, estructuras y avances en aras de poder mejorar la calidad de vida tanto del hombre como del cuidado del medio ambiente.

Al estudiar las propiedades físico-químicas de los materiales nos daremos cuenta que su tamaño o más bien, dimensión relevante (por ejemplo, tamaño de grano, tamaño de partícula, espesor de membrana), es una variable del resultado que obtendremos. Ya Richard Feynman, quien fuera premio Nobel de física en 1965 exponiendo en el encuentro anual de la American Physical Society, el 29 de diciembre de 1959; mencionó el hecho de la importancia y necesidad del estudio de la materia a nivel “nanoscópico”.

Desde ese momento, el estudio de propiedades y aplicaciones de materiales nanoestructurados ha crecido enormemente. En efecto, existe especial interés en estos materiales por parte de los investigadores pues amplían el abanico de posibilidades en cuanto a comportamientos novedosos que presentan con respecto a los materiales sólidos convencionales (sólidos volumétricos o bulk).<sup>1</sup>

Cuando hablamos de nanomateriales nos referimos a sistemas cuyas dimensiones características no superan la décima del micrón y pueden presentarse en diversas formas: nanopartículas (NPs) o aglomerados (clústeres) de átomos, nanofilms y nanoestructuras multicapas, materiales nanofásicos, etc.<sup>2</sup>

Aunque a veces se suele referir de manera indistinta a agregados atómicos como clústeres ó NPs, resulta útil identificar como NPs a aglomerados de más de 100 átomos y clústeres atómicos a grupos de menos de 100 átomos. De esta forma, un clúster consiste en un grupo de átomos con una composición bien definida y una o muy pocas estructuras geométricas estables. Es así que representan los componentes más elementales de la materia en la naturaleza, después de los átomos, y se caracterizan por sus dimensiones. Debido a este reducido tamaño, presentan efectos cuánticos lo que los convierte en un

punto entre los átomos, las NPs y el bulk. Dichos efectos cuánticos, son los responsables de la aparición de propiedades químicas, ópticas y electrónicas relativamente nuevas, tales como el magnetismo, la fotoluminiscencia o la actividad catalítica. Ahora bien; ¿qué ocurre a nivel molecular para que las NPs se comporten en forma distinta al sólido convencional? En este sentido podemos pensar que estas diferencias físico-químicas en comparación con el sólido, se deben a que las NPs poseen una mayor porción de átomos subcoordinados en la superficie y al confinamiento de los electrones en volúmenes menores.

Teniendo presente la escala nanométrica y "su física" es que una de las motivaciones de este trabajo, radica en estudiar el comportamiento de determinadas propiedades de clústeres o NPs muy pequeñas. Para lograr cumplir con este objetivo, es necesario realizar un esfuerzo interdisciplinario dado que en este campo confluyen saberes desde la física y la química; presentando en general propiedades estructurales<sup>3,4</sup>, electrónicas<sup>5</sup>, magnéticas<sup>6</sup> y termodinámicas<sup>7</sup> que como se mencionó, se comportan de una manera distinta de lo que se espera a nivel bulk. A modo de ejemplo, y en conexión con las propiedades termodinámicas, se han encontrado evidencias experimentales que mostraron cómo la temperatura de Debye en NPs de Pt experimenta un incremento apreciable con respecto al valor correspondiente del bulk.<sup>8</sup> En este sentido, en la literatura podemos encontrar muchos trabajos teóricos y experimentales sobre NPs de Pt, dado que poseen una amplia variedad de aplicaciones, por ejemplo, como catalizadores en celdas de combustible.<sup>1</sup>

Sabemos que las celdas de combustible constituyen una forma muy efectiva para convertir el combustible de hidrógeno en electricidad, pero esto requiere de catalizadores para transformar el hidrógeno gaseoso en iones y corriente eléctrica, donde entran en juego las NPs de Pt.

Con la motivación de estudiar qué ocurre con la materia en el mundo nano, es que el objetivo central de esta tesis es investigar a nivel atómico propiedades estructurales, electrónicas y termodinámicas de NPs de Pt, analizando tanto NPs aisladas como soportadas sobre óxidos, a los efectos de evaluar efectos de tamaño y el rol de las interacciones con este soporte en cuanto al comportamiento de dichas propiedades.

Para poder llevar a cabo el objetivo de esta propuesta, se considerará la aplicación de modelos teóricos y métodos numéricos, que permiten resolver la ecuación de Schrödinger, ya que resolverla en forma analítica es imposible por la complejidad que genera un sistema de muchas partículas. Claramente, existen diferentes modelos y aproximaciones que

permiten tratar este tipo de problemas. De hecho, las descripciones cuánticas *ab initio* han evolucionado significativamente en los últimos tiempos siendo actualmente posible describir los materiales de interés en un tamaño que permite extraer casi todos los parámetros relevantes de manera muy precisa. Además, se tienen los modelos cuánticos semi-empíricos que son descripciones intermedias en nivel de precisión y predicción, y que consisten en simplificar la resolución de la ecuación de Schrödinger mediante la introducción de parámetros ajustables obtenidos de resultados experimentales o bien de resultados *ab initio*. Aún así, el tratamiento de sistemas de mayor escala ya sea por el tamaño de los mismos y/o tiempos del proceso a estudiar, requiere del empleo de modelos empíricos más sencillos para representar las interacciones. Entre ambos límites de exactitud existe una gran cantidad de modelos adecuados cada uno para diferentes fenómenos.<sup>9</sup> En este sentido, la Teoría de la Funcional Densidad es un método de modelado mecano-cuántico que se utiliza en física y química para investigar la estructura electrónica (principalmente el estado fundamental) de átomos, moléculas y fases condensadas. Este método ha sido muy popular para los cálculos en física del estado sólido desde la década de 1970. Sin embargo, no se consideró lo suficientemente preciso para los cálculos de química cuántica hasta la década de 1990, cuando las aproximaciones usadas en la teoría se perfeccionaron. De hecho existen diversas implementaciones de la teoría DFT que varían según el tipo de funciones de base utilizadas, las funciones de correlación e intercambio, el tratamiento o no de electrones de las capas más internas (electrones del “core”), etc.

Es así que durante el desarrollo de esta tesis doctoral, se aplicarán métodos de cálculo apropiados que han sido probados y verificados por la comunidad científica para poder llevar a cabo estudios sobre clústeres metálicos, en particular de clústeres de Pt tanto aislados<sup>10,11</sup> como depositados sobre la superficie del dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>).<sup>12,13</sup> Esto será realizado teniendo en cuenta antecedentes de trabajos experimentales previos referenciados en la literatura. Es que a nivel experimental y por cuestiones de interés más básico, ha interesado explorar la transición, generalmente gradual, que experimentan las propiedades de los materiales desde un comportamiento típico de los sistemas atómicos o moleculares hacia el del bulk.

## 1.2 Objetivo de tesis

---

El objetivo general de esta tesis es realizar un estudio detallado de las propiedades fisicoquímicas y termodinámicas de nanopartículas de metales tales como el Pt, y en particular analizar efectos de tamaño sobre las respectivas propiedades físicas (estructurales, vibracionales, electrónicas, magnéticas), así como la influencia del soporte óxido ( $\text{TiO}_2$ ) en dichas propiedades. Se prevé el empleo de una metodología teórico/computacional *ab initio*.

Los objetivos específicos son:

- Estudiar el comportamiento de propiedades estructurales, electrónicas, magnéticas y vibracionales de clústeres de Pt aislados, en función de su tamaño.
- Analizar la estabilidad estructural de los clústeres de Pt desde el punto de vista energético y vibracional.
- Evaluar la aparición de nuevos isómeros de Pt estables.
- Analizar el rol de las interacciones con el soporte cuando los clústeres de Pt aislados se depositan sobre el óxido  $\text{TiO}_2$ .
- Caracterizar aspectos relevantes del sistema Pt/ $\text{TiO}_2$  utilizado como catalizador de la reacción de WGS.
- Comparar los resultados obtenidos con experimentales y teóricos existentes referenciados en la literatura.

## 1.3 Propiedades de clústeres aislados

---

Los clústeres o NPs ofrecen sistemas únicos para la comprensión de ciertos fenómenos complejos de la fase condensada, como la nucleación, hidratación, absorción, y transiciones de fase. Resulta tan interesante la física de los clústeres que surge el interrogante de...¿cómo se producen los clústeres de manera experimental? En el laboratorio, el primer paso para la producción de un clúster es calentar el material para obtener vapor caliente. Esto se puede hacer a través de un crisol o bien por medio de un láser pulsado o un haz de iones. Luego del proceso de calentamiento, el vapor caliente debe ser enfriado para obtener un vapor sobresaturado. Una forma de lograrlo es a través de una expansión supersónica, que causa un enfriamiento adiabático donde los clústeres son producidos a temperaturas cercanas al límite de evaporación. Otra forma de obtener un vapor sobresaturado es

mezclar el vapor caliente con un flujo de gas inerte frío, que actúa como termostato. Luego, se produce el clúster mediante la adición de átomos aislados. Al terminar el crecimiento, el clúster puede ser recalentado o enfriado mediante el contacto con un gas a diferente temperatura. Luego pueden ser detectados mientras se encuentran aún en el haz. La detección de clústeres neutros no es fácil, pero pueden ser ionizados para una eficiente detección del selector de masa y finalmente depositados y observados mediante técnicas submicroscópicas tales como microscopía electrónica de transmisión o de efecto túnel.<sup>1</sup>

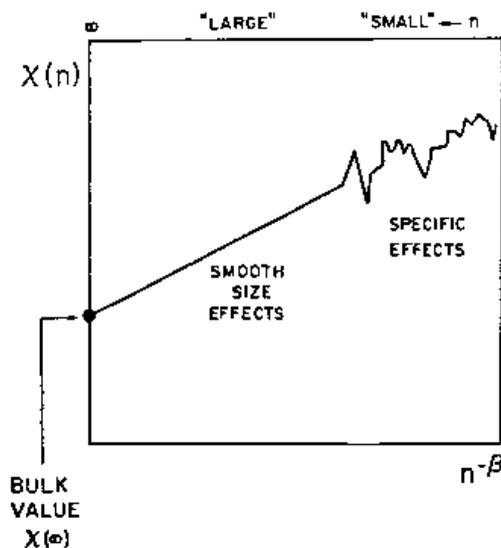
Como ya se ha mencionado, una de las características más importantes de los clústeres es su relación superficie/volumen. Usando el modelo de gota líquida<sup>14,15</sup> el volumen  $V$  y la superficie  $S$  de un clúster que contiene "n" átomos o moléculas puede ser expresado como:

$$V = \frac{4}{3}\pi R_0^3 \quad \text{y} \quad S = 4\pi R_0^2 n^{2/3} \quad (1.1)$$

donde  $R_0$  es el radio de un solo átomo. La fracción de los átomos que son átomos de la superficie está dada por:

$$F = \frac{n_s}{n} = \frac{4}{n^{1/3}} \quad (1.2)$$

Evidentemente en clústeres pequeños una gran fracción de átomos ocupa la superficie, adquiriendo una relación superficie/volumen muy alta. Esta característica es la responsable en los clústeres de una variedad de excitaciones superficiales electrónicas y vibracionales.



**Figura 1.1.** Dependencia de una propiedad física respecto del número de átomos "n".<sup>15</sup>

Jortner<sup>15</sup> ha discutido las consecuencias físicas y químicas de la alta relación superficie/volumen de los clústeres y propuso una expresión que describe la transición gradual desde el clúster formado por un número finito de átomos hasta el bulk (infinitos átomos). Una dependencia hipotética del valor de una propiedad física o química  $\chi(n)$  con "n" el número de átomos que forman el clúster se muestra en la figura 1.1.

La propiedad  $\chi(n)$  como función del incremento del número de átomos que constituyen el clúster, cambia desde  $\chi(1)$  (en el caso de un solo átomo), pasa a través de una región discreta y, a continuación se aproxima al límite termodinámico  $\chi(\infty)$ . En el dominio de los clústeres pequeños, se exhibe una dependencia irregular de las propiedades estructurales, energéticas, electrónicas y electromagnéticas. En el dominio de los clústeres grandes, la propiedad  $\chi(n)$  se acerca más suavemente al valor mayor  $\chi(\infty)$  en el bulk. La expresión propuesta por Jortner tiene la forma:

$$\chi(n) = \chi(\infty) + An^{-\beta} \quad (1.3)$$

donde  $A$  y  $\beta$  son constantes y  $\beta$  varía entre 0 y 1. La ecuación (1.3) expresa la propiedad del clúster  $\chi(n)$  en términos del correspondiente valor en el bulk, corregido con el término  $An^{-\beta}$ .

A causa de la alta relación superficie/volumen de los clústeres pequeños, la energía superficial juega un rol importante en la determinación de sus propiedades e incluso en su estructura. Por ejemplo, clústeres pequeños formados por menos de 20 átomos pueden tener estructuras que son únicas para estos clústeres.

Algunas partículas más grandes tienen estructuras que son las características del bulk pero en general tiende a reducirse el parámetro de red, y por otro lado la temperatura de fusión, con respecto a los valores del sólido.

La constante de red se reduce como resultado del cambio relativo de la energía superficial con el tamaño del clúster y las condiciones elásticas de energía para reducir al mínimo la energía libre.

A modo de ejemplo podemos observar como la constante de red decrece para NPs pequeñas de Al cómo se muestra en la Figura 1.2.<sup>16</sup>

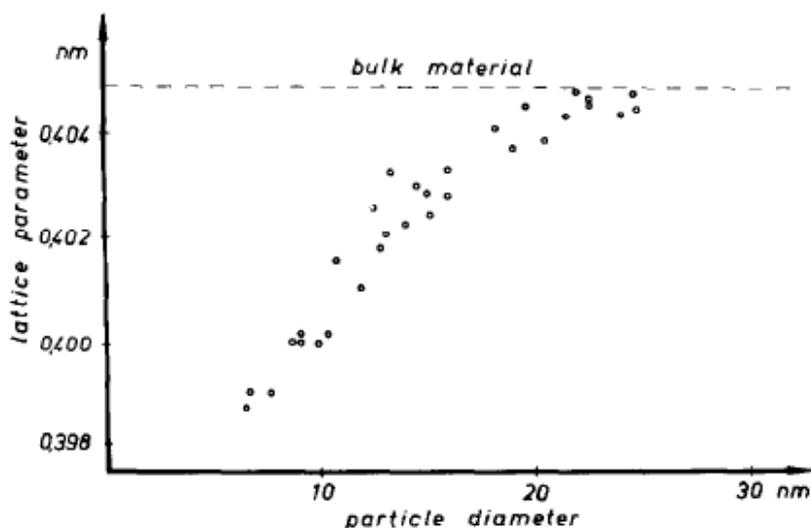


Figura 1.2. Parámetro de red en función del diámetro de una partícula para NPs de Al.<sup>16</sup>

Una vez que el tamaño del clúster supera aproximadamente el nanómetro, las partículas adoptan generalmente la estructura del bulk o bien estructuras metaestables con valores para las constantes de red y temperaturas de fusión similares a las del sólido. En la mayoría de los casos, las partículas producidas directamente a partir de un vapor sobresaturado son más grandes que 1nm, y, en consecuencia, la mayoría de sus propiedades se asemejan a las del sólido convencional.

Respecto de las propiedades electrónicas, es más complejo estudiarlas, especialmente cuando los clústeres son más grandes que sólo unos pocos átomos, y porque generalmente están estabilizados por algún ligando protector. Desde el punto de vista teórico, se pueden mitigar dichas dificultades con el uso de modelos simples, como el modelo de Jellium.<sup>17</sup>

Este modelo fue desarrollado en un principio para clústeres en la fase gaseosa. En él se sustituye el clúster por una esfera cargada positivamente rodeada de electrones de valencia. Se considera que los electrones se mueven en un campo medio de potencial y que ocupan niveles de energía de acuerdo al principio de Aufbau<sup>18</sup>. De acuerdo al modelo de Jellium, los electrones de valencia de cada átomo que forman el clúster, se encuentran deslocalizados, ocupando orbitales deslocalizados en el espacio. Estos orbitales deslocalizados, se clasifican de acuerdo a su momento angular como orbitales  $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$ ; igual que en el átomo aislado. En forma similar a la estabilidad de los átomos de capas atómicas llenas, los clústeres que presentan capas llenas con electrones de valencia, son

especialmente estables, minimizando la energía del clúster. Este modelo permite hacer buenas aproximaciones y reproducir muchas de las características físicas de los clústeres.

En cuanto a las propiedades magnéticas de clústeres, de la misma manera que las propiedades antes descritas, éstas pueden comportarse en forma diferente del correspondiente sólido convencional. Por ejemplo, un estudio teórico realizado por Reedy *et al.*<sup>19</sup> en clústeres de 13 átomos de Rh, Pd y Ru, muestra resultados fascinantes. Si bien a nivel bulk estos materiales no son magnéticos, en los clústeres se obtuvieron momentos magnéticos distintos de cero. El caso más sorprendente fue el Rh, donde el valor calculado para el momento magnético fue de  $21 \mu_B$ .

En cuanto a evidencias experimentales, Billas *et al.*<sup>20</sup> estudiaron el momento magnético de clústeres de Fe, entre 25 y 700 átomos en un rango de temperaturas entre 100 y 1000 K. Estos autores obtuvieron que el momento magnético disminuía conforme aumentaba el tamaño del clúster. Para clústeres de aproximadamente 500 átomos, se llega al valor del bulk de  $2.2 \mu_B$  por átomo a 120 K. La figura 1.3 muestra los resultados obtenidos por estos autores.

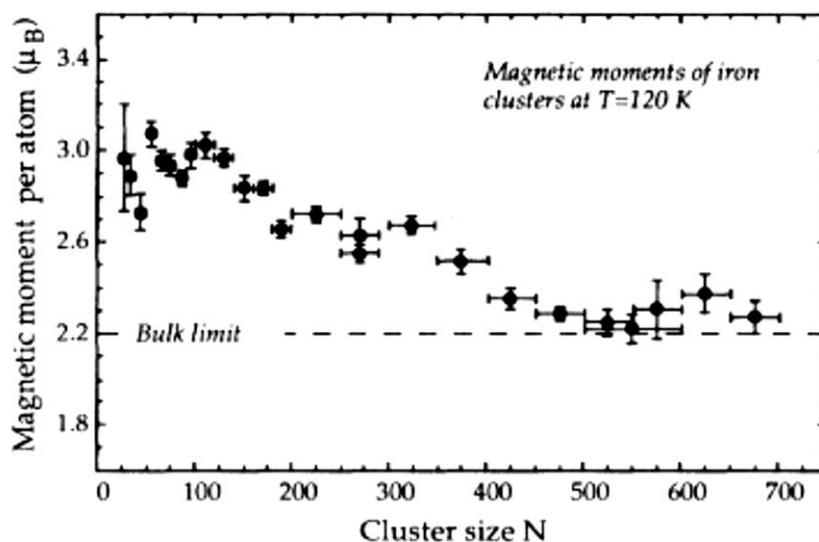


Figura 1.3. Momento magnético por átomo de Fe en función del tamaño del clúster.<sup>15</sup>

#### 1.4 Clústeres depositados en óxidos y proceso de catálisis

Luego de mencionar el comportamiento de algunas propiedades generales de los clústeres aislados, nos centraremos en sus propiedades químicas, en particular las vinculadas al proceso de catálisis, dado que es uno de los ejes que atraviesan esta tesis. En

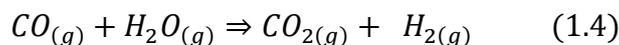
este sentido, muchas veces se requiere aumentar la velocidad de las reacciones químicas. Esto se logra a través de un proceso llamado catálisis y las sustancias que se encargan de este proceso se llaman catalizadores.

El proceso de catálisis dependiendo de cómo el catalizador actúe, lo podemos clasificar en catálisis heterogénea y homogénea. En la primera, el catalizador actúa en una fase distinta a la de los reactivos. Generalmente los catalizadores heterogéneos son sólidos que actúan sobre sustratos en una mezcla de reacción líquida o gaseosa. En cambio, en la catálisis homogénea, los catalizadores se encuentran disueltos en un disolvente con los sustratos.

Hay materiales, que si bien en forma bulk presentan poca actividad catalítica o son muy caros, a nivel clúster resultan ser más eficientes, como es el caso del Pt. En la catálisis heterogénea, los clústeres se utilizan como catalizadores porque aumentan el área de contacto entre el material activo del catalizador y el gas o líquido que los rodea, debido al bajo número de coordinación de los átomos del clúster. Vajda *et al.*<sup>21</sup> estudiaron clústeres de Pt<sub>8-10</sub> que pueden ser utilizados como catalizadores para la deshidrogenación oxidativa del propano, mientras que Lee *et al.*<sup>22</sup>, estudiaron clústeres de Au<sub>6-10</sub> mostrando que estos son extremadamente activos para la epoxidación de propileno. Harding *et al.*<sup>23</sup> estudiaron la reacción de oxidación de CO sobre películas de MgO, en las cuales fueron depositadas NPs de Au<sub>20</sub>. Ya en 1987 se conocía que NPs de Au menores a los 5nm actuaban de forma efectiva como catalizadores. Estos autores utilizaron Au<sub>20</sub> dado que en fase gaseosa presentan una estructura muy estable. Los clústeres de Au, provocan que el oxígeno sea reactivo y que active el proceso de oxidación del CO.

Como vemos, los clústeres metálicos depositados sobre un soporte de óxido juegan un rol importante para el diseño de catalizadores modelo con aplicaciones por ejemplo en catálisis heterogénea. De hecho, el óxido contribuye a estabilizar las NPs evitando su sinterización. Metales nobles soportados, han mostrado ser eficientes para la reacción de WGS. Los clústeres de Pt presentan una actividad potencial importante en la oxidación del CO adsorbido sobre los mismos, siendo éste un paso intermedio importante en la mencionada reacción de WGS. Esta reacción es ambientalmente estratégica ya que se busca generar energías limpias como la derivada a partir de la generación de H<sub>2</sub>, y reducir la emisión de compuestos dañinos. La reacción WGS representa una de las maneras de atacar

este doble objetivo, proporcionando una limpieza primaria de CO<sup>24</sup> así como una producción secundaria de H<sub>2</sub>:



Esta reacción es moderadamente exotérmica con un calor de reacción de  $\Delta H_{298 \text{ K}} \sim 40$  kJ/mol. Una conversión de CO de 90 a 95% se traduce en un nivel de CO de 30000 a 100000 ppm que se reduce a 1000 - 10000 ppm. Ahora bien, la termodinámica exige para lograr dichos niveles de conversión, que la temperatura del gas de salida de la reacción de WGS sea superior a 220 - 250 °C. Este dato representa un problema relacionado con esta reacción, porque la mayoría de los catalizadores industriales se han desarrollado para operar a temperaturas más altas. De esta manera, se requieren catalizadores activos para que la conversión de CO sea elevada pero a baja temperatura.

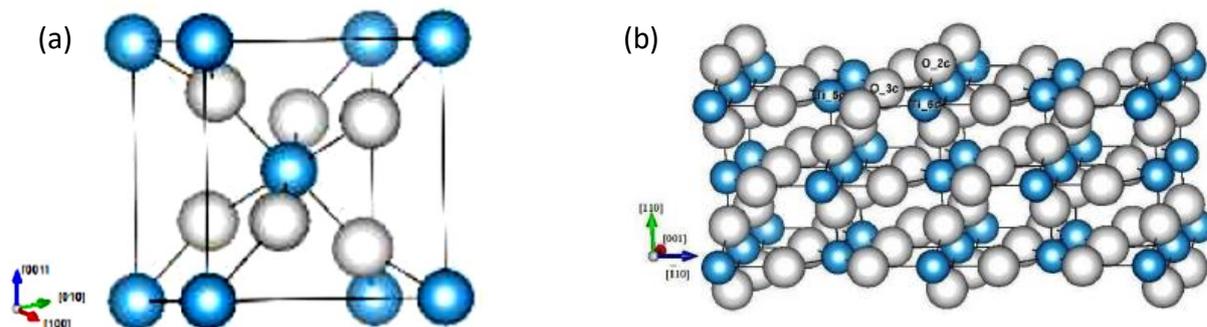
La reacción WGS, se emplea en forma industrial para generar H<sub>2</sub> utilizando catalizadores de Cu, pero han mostrado no cumplir con los requisitos de actividad y estabilidad de las celdas de combustible<sup>25</sup>. En este sentido y en aras de dar alternativas, numerosas investigaciones han demostrado que los catalizadores de Pt depositados sobre TiO<sub>2</sub><sup>26,27</sup>, son sistemas muy activos para esta reacción. Aquí surge la pregunta que motiva la segunda parte de esta tesis: ¿Cómo es el mecanismo de la reacción en el catalizador Pt/TiO<sub>2</sub> para la conversión de CO?. De esta manera, y ya entrando en el corazón de este trabajo, vemos que el Pt, el TiO<sub>2</sub> y el CO, son los principales actores de esta tesis.

### 1.5 La superficie TiO<sub>2</sub>

---

El TiO<sub>2</sub> se produce en la naturaleza en distintas formas, aunque las más abundantes ordenadas según su riqueza son tres: rutilo, anatasa y brookita. La forma de rutilo es ampliamente utilizada como pigmento blanco y opacificante, mientras que la fase anatasa encuentra aplicaciones en fotocatalizadores y células solares nanoestructuradas, entre otras. En este trabajo, usaremos la fase rutilo que termodinámicamente es la más estable en condiciones normales de presión y temperatura. El grupo espacial que la representa es el  $P4_2/mnm$  y cristaliza en una estructura tetragonal, de parámetros de celda experimentales:  $a = b = 4.587 \text{ \AA}$ ,  $c = 2.954 \text{ \AA}$ .<sup>28</sup> La fórmula del compuesto se repite dos veces en la celda unidad. En ésta, cada átomo de Ti está coordinado a seis átomos de O mediante dos enlaces axiales (1.98 Å) y cuatro enlaces ecuatoriales (1.95 Å) formando aproximadamente un

octaedro. De la misma manera, cada O está enlazado a tres Ti mediante un enlace axial y dos ecuatoriales. La superficie termodinámicamente más estable para el rutilo es la (110) que está formada por Ti penta- (Ti\_5c) y hexa-coordinados (Ti\_6c) así como por O bi- (O\_2c) y tri-coordinados (O\_3c). En la superficie (110) cada capa se encuentra formada por tres planos atómicos. Las primera y tercera capas están compuestas por oxígenos puentes y la segunda por dos filas de titanios y dos de oxígenos. La Figura 1.4 muestra la celda unidad de la fase rutilo (a) y la superficie  $\text{TiO}_2(110)$  (b).



**Figura 1.4.** Celda unidad de la fase rutilo (a) y superficie  $\text{TiO}_2(110)$  (b).<sup>29</sup>

La idea general de esta tesis es estudiar la interacción que existe entre los clústeres de Pt depositados en  $\text{TiO}_2(110)$  en pos de dar claridad al mecanismo de adsorción de CO en Pt, dado que la reacción WGS sobre Pt/ $\text{TiO}_2$  es promovida por un mecanismo bifuncional redox en el que el CO se adsorbe en Pt, difunde hacia la interfase metal-soporte y reacciona con los oxígenos de la superficie para formar  $\text{CO}_2$ . Ahora bien, teniendo en cuenta información experimental, se sugiere que la presencia de vacancias de oxígeno en la superficie es determinante para aumentar el rendimiento catalítico.<sup>24</sup> Esto nos lleva a poner otro actor en juego que es la superficie reducida. De la misma manera que se abordará con detalle el proceso de absorción en la superficie estequiométrica, también se analizará la superficie reducida para poder no sólo comparar sino poder formular una predicción sobre qué sistema resulta más eficaz para favorecer el rendimiento del catalizador Pt/ $\text{TiO}_2$  en la generación de  $\text{H}_2$  a partir de la reacción de WGS.

En líneas generales, esta tesis tiene por objetivo presentar un estudio que pueda ser útil como base para poder entender la absorción de clústeres seleccionados en las superficies estequiométricas y reducidas de  $\text{TiO}_2$ , para luego caracterizar la adsorción de CO.

## 1.6 Organización de la tesis - Comentarios

---

Luego de la presente introducción sobre los temas involucrados en esta tesis, y las motivaciones por el estudio de los mismos, se presentan sucesivos capítulos para el desarrollo de los objetivos planteados, organizados de la siguiente manera. En el próximo capítulo se resumirán las bases teóricas sobre la que se sustenta la metodología de cálculo a través de una sinopsis de los teoremas que rigen la DFT y todas las herramientas *ab initio* necesarias para realizar el modelado computacional de los distintos sistemas a estudiar.

En el capítulo 3, se realizará un estudio sistemático de las propiedades estructurales, magnéticas, vibracionales y termodinámicas de clústeres de  $Pt_n$  ( $n = 2, 4, 13, 19, 55, 79, 85$  y  $147$ ) aislados, y se evaluará cómo el tamaño de estos clústeres y su geometría influyen en estas propiedades. En particular, se hará énfasis en las propiedades vibracionales y termodinámicas de nanoclústeres pues son temas para los cuales aún existen preguntas fundamentales no resueltas. Los resultados extraídos de este capítulo fueron publicados por nuestro grupo de investigación recientemente<sup>30</sup>, presentando como resultado importante la identificación de un nuevo isómero estable de 13 átomos de capa abierta denominado  $Pt_{13}(DT-2)$ , no reportado previamente en la bibliografía.

Luego de la caracterización realizada de los clústeres aislados, fueron seleccionados clústeres de 4 y 13 átomos para ser depositados sobre la superficie rutilo. En el capítulo 4, se detallan los resultados obtenidos. En primer lugar, mediante el modelado *ab initio* DFT + U se estudiaron las propiedades estructurales y energéticas del  $Pt_4$  depositado sobre la superficie rutilo estequiométrica y reducida examinando la estabilidad relativa entre la estructura plana 2D depositada versus la 3D, a los efectos de comparar con la información experimental disponible, y caracterizar la interacción clúster-substrato. Estos resultados fueron discutidos y publicados.<sup>31</sup> En la segunda parte de este capítulo, usando la misma metodología que para el caso del  $Pt_4$ , se depositó un clúster de  $Pt_{13}$ . En ambos casos  $Pt_4/TiO_2(110)$  y  $Pt_{13}/TiO_2(110)$  fueron determinadas sus geometrías de equilibrio, energías de adsorción, efectos de transferencia de carga y densidad electrónica de estados para caracterizar diferentes aspectos de la interacción metal-óxido. En el último caso ( $Pt_{13}/TiO_2$ ) los resultados de este estudio fueron recientemente publicados.<sup>32</sup>

En el capítulo 5, y como continuación de lo desarrollado en el capítulo 4, se detallan los resultados obtenidos al estudiar la adsorción de una molécula de CO sobre  $Pt_4/TiO_2(110)$

para ambos sistemas (estequiométrico y reducido); comparando la estabilidad entre las estructuras 2D vs la 3D depositadas.

De esta forma, se presenta un trabajo teórico unificado donde se abordará el estudio de NCs de Pt aislados y soportados en TiO<sub>2</sub>(110), en el cual se tendrá en cuenta para su análisis la información experimental disponible así como la de otros trabajos teóricos previos. En el capítulo 6 se resumen las conclusiones más importantes obtenidas y aquellos logros que se han considerado de impacto en la línea de investigación abordada.

Esta tesis guarda el anhelo de sentar bases en lo que a la temática se refiere, buscando contribuir al conocimiento científico general y al desarrollo en el futuro de avances importantes en el campo de los sistemas catalíticos.

## 1.7 Referencias

---

- <sup>1</sup>A. S. Edelstein and R. C. Cammarata. 1998, "Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications", IOP Publishing.
- <sup>2</sup>R. Siegel. 1993, "Synthesis and Processing of Nanostructured Materials", NATO ASI Series, Vol. 233. Springer, Dordrecht.
- <sup>3</sup>J. L. Elechiguerra, J. Reyes-Gasga, M. J. Yacaman. 2006, J. Mater. Chem., Vol. 16, pág. 3906.
- <sup>4</sup>A. I. Frenkel, C. W. Hills, R. G. Nuzzo. 2001, J. Phys. Chem., Vol. B 105, pág. 12689.
- <sup>5</sup>P. Zhang, T. K. Sham. 2003, Phys. Rev. Lett., Vol. 90, pág. 245502.
- <sup>6</sup>P. Crespo, R. Litran, T. C. Rojas, M. Multigner, J. M. de la Fuente, J. C. Sanchez-Lopez, M. A. Garcia, A. Hernando, S. Penades, A. Fernandez. 2004, Phys. Rev. Lett., Vol. 93, pág. 87204.
- <sup>7</sup>M. Schmidt, R. Kusche, T. Hippler, J. Donges, W. Kronmüller, B. Issendorff, H. Haberland. 2001, Phys. Rev. Lett., Vol. 86, pág. 1191.
- <sup>8</sup>L. J. Giovanetti, J. M. Ramallo-López, F. G. Requejo, D. I. Garcia-Gutierrez, M. Jose-Yacaman, A. F. Craievich. 2007, J. Phys. Chem., Vol. C 111, pág. 7599.
- <sup>9</sup>I. Levine. 2001, "Quantum Chemistry", Pearson Education S.A.
- <sup>10</sup>K. Bhattacharyya, Ch. Majumder. 2007, Chem. Phys. Lett., Vol. 446, págs. 374-379.
- <sup>11</sup>L. Xiao, L. Wang. 2004, J. Phys. Chem A, Vol. 108, págs. 8605-8614.
- <sup>12</sup>S. Ammal, A. Heyden. 2011, J. Phys. Chem. C, Vol. 115, pág. 19246.
- <sup>13</sup>C. I. N. Morgade, Ch. I. Vignatti, M. S. Avila, G. F. Cabeza. 2015, J. Mol. Catal. A: Chem., Vol. 102, pág. 407.
- <sup>14</sup>F. F. Abraham. 1974, Homogeneous Nucleation Theory, New York: Academic.
- <sup>15</sup>J. Jortner. 1992, Phys. D., Vol. 24, pág. 247.
- <sup>16</sup>J. Woltersdorf, A. S. Nepijko, E. Pippel. 1981, Surf. Sci., Vol. 64, pág. 106.
- <sup>17</sup>M. Y. Chou, A. Cleland, M. L. Cohen. 1984, Solid State Commun., Vol. 52, pág. 645.
- <sup>18</sup>W. A. Heer. 1993, Phys. Rev., Vol. 65, pág. 611.
- <sup>19</sup>B. V. Reedy, S. N. Khanna, B. I. Dunlap. 1993, Phys. Rev. Lett., Vol. 70, pág. 3323.
- <sup>20</sup>I. M. L. Billas, J. A. Becker, A. Chatelain, W. A. de Heer. 1993, Phys. Rev. Lett., Vol. 71, pág. 4067.
- <sup>21</sup>S. Vajda, M. J. Pellin, J. P. Greeley, C. L. Marshall, L. A. Curtiss, G. A. Ballentine, J. W. Elam, S. Catillon-Mucherie, P. C. Redfern, F. Mehmood, P. Zapol P. 2008, Nat. Mater., Vol. 8, pág. 213.
- <sup>22</sup>S. Lee S, L. M. Molina, M. Lopez, J. A. Alonso, B. Hammer, B. Lee, S. Seifert, R. E. Winans, J. W. Elam, M. J. Pellin, S. Vajda. 2009, Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 48, pág. 1467.
- <sup>23</sup>C. Harding, V. Habibpour, S. Kunz, A. N. Farnbacher, U. Heiz, B. Yoon, U. J. Landman. 2009, Am. Chem. Soc., Vol. 131, pág. 538.
- <sup>24</sup>C. Kalamaras, P. Panagiotopoulou, D. Kondarides, A. Efstathiou. 2009, J. Catal., Vol. 264, pág. 117.
- <sup>25</sup>J. M. Zalc, D. G. Löffler. 2002, J. Power Sources, Vol. 111, pág. 58.
- <sup>26</sup>S. Ammal, A. Heyden. 2013, J. Catal., Vol. 306, pág. 78.
- <sup>27</sup>C. I. Vignatti, M. S. Avila, C. R. Apesteguía, T. F. Garetto. 2010, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 35, pág. 7302.
- <sup>28</sup>J. Muscat, V. Swamy, N. Harrison. 2002, Phys. Rev. B, Vol. 65, pág. 224112.
- <sup>29</sup>C. I. N. Morgade. 2015, Ph.D. Thesis, Universidad Nacional del Sur, Physics Department.
- <sup>30</sup>A. S. Maldonado, G. F. Cabeza, S. B. Ramos. 2019, J. Phys. Chem. of Sólids, Vol. 131, pág. 131-138.
- <sup>31</sup>A. S. Maldonado, C.I.N. Morgade, S.B. Ramos, G.F. Cabeza. 2017, J. of Mol. Cat. A, Vol. 433C, pág. 403.
- <sup>32</sup>A. S Maldonado, S. B. Ramos, G. F. Cabeza. 2019, Top Catal. <https://doi.org/10.1007/s11244-019-01182-1>

## **Capítulo 2**

### ***Metodología de cálculo: aspectos teóricos***

## 2.1 Introducción

---

La caracterización de los sistemas nanométricos involucrados en esta tesis es abordada mediante un estudio teórico basado en métodos cuánticos de modelado computacional *ab initio*. En este tipo de abordaje el eje principal de la metodología de estudio radica en resolver de primeros principios, la ecuación de Schrödinger para un sistema de muchas partículas, dado que a partir del conocimiento de la función de onda se puede extraer toda la información física necesaria del sistema. Se sabe que esto resulta prácticamente imposible en sistemas constituidos por más de un átomo. Por ende, existen varias teorías que buscan obtener información del sistema cuántico sin necesidad de hallar la función de onda.

En este capítulo se desarrollarán los fundamentos teóricos sobre los cuales se sustenta la metodología de cálculo a utilizar en el desarrollo de la tesis, la cual está basada en la Teoría de la Funcional Densidad que desde hace años brinda un método eficaz para realizar cálculos de estructura electrónica permitiendo evaluar propiedades físico-químicas de interés. Para ello se describirá primeramente el concepto de funcional, para luego plantear el esquema de resolución de las ecuaciones de Kohn y Sham (KS). Esto permitirá determinar la configuración de equilibrio del sistema, y su correspondiente energía, para luego realizar su caracterización electrónica incorporando conceptos y fundamentos que permitirán además abordar el cálculo de la densidad de estados electrónica y la distribución de las cargas iónicas.

Luego se extenderá la metodología anterior para poder evaluar propiedades a temperaturas finitas de los sistemas estudiados. Se considerará la aproximación armónica como método para determinar las propiedades vibracionales de los clústeres aislados. Por otro lado, se describirán los aspectos más importantes de la técnica "*dinámica molecular ab initio*", como técnica de simulación que permite incluir en forma explícita los efectos de la temperatura, y que en este trabajo se implementará para predecir nuevas configuraciones y geometrías de posibles isómeros estables.

De esta forma, en este capítulo se describirán los conceptos y teoremas de la DFT, que ayudarán a construir la base sobre la que se sustenta la metodología de investigación de esta tesis.

## 2.2 Aproximación adiabática de Born - Oppenheimer

Conceptualmente un clúster atómico se puede pensar como una molécula que posee núcleos masivos con electrones a su alrededor. Al considerar que los núcleos y los electrones poseen masas puntuales, y despreciando la interacción espín-órbita (SO) e interacciones relativistas, se puede escribir el hamiltoniano molecular de la siguiente forma:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_\alpha} \sum_\alpha \nabla_\alpha^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_\alpha \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta e'^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_\alpha \sum_i \frac{Z_\alpha e'^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i>j} \frac{e'^2}{r_{ij}} \quad (2.1)$$

donde  $\alpha$  y  $\beta$  denotan los núcleos,  $i$  y  $j$  denotan los electrones y  $m_e$  representa la masa del electrón. El primer término de la ecuación (2.1), representa el operador energía cinética de los núcleos. El segundo término es el operador energía cinética de los electrones. El tercer término es la energía potencial de las repulsiones entre los núcleos, siendo  $r_{\alpha\beta}$  la distancia entre los núcleos  $\alpha$  y  $\beta$  cuyos números atómicos son  $Z_\alpha$  y  $Z_\beta$ , respectivamente. El cuarto término es la energía potencial de atracción entre los electrones y los núcleos, siendo  $r_{i\alpha}$  la distancia entre el electrón  $i$  y el núcleo  $\alpha$ . El último término es la energía potencial de las repulsiones entre los electrones, siendo  $r_{ij}$  la distancia entre los electrones  $i$  y  $j$ . El nivel cero de energía potencial en la ecuación (2.1) corresponde a situar electrones y núcleos infinitamente separados unos de otros.

Las funciones de onda y las energías se obtienen a partir de la ecuación de Schrödinger  $\hat{H}\psi(r_i, r_\alpha) = E\psi(r_i, r_\alpha)$ , donde  $r_i$  y  $r_\alpha$  simbolizan las coordenadas electrónicas y nucleares, respectivamente.

Claramente, con el hamiltoniano molecular de la ecuación (2.1) la ecuación de Schrödinger resulta prácticamente irresoluble. Felizmente, existen aproximaciones muy precisas que la simplifican. Una primera aproximación es la adiabática de Born - Oppenheimer (ABO), que supone sencillamente que los núcleos son mucho más masivos que los electrones. De esta forma, y con esta aproximación, los núcleos prácticamente se pueden considerar fijos respecto de los electrones, dado que éstos se mueven mucho más rápido llevando a cabo todo el movimiento. Si se consideran fijos los núcleos, se pueden omitir los términos de energía cinética nuclear en la ecuación (2.1), y se resuelven las variables electrónicas considerando instante a instante las posiciones nucleares fijas.

Conceptualmente se podría decir, que la ABO, consiste en desacoplar los movimientos electrónico y nuclear.

### 2.3 Teoría de la Funcional Densidad

La función de onda electrónica de una molécula de "n-electrones", depende de "3n" coordenadas espaciales y "n" coordenadas de espín. Si se tiene en cuenta el hamiltoniano puramente electrónico no relativista:

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} e'^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i>j} \frac{e'^2}{r_{ij}} \quad (2.2)$$

se observa la suma de los términos de energía cinética electrónica, atracciones electrón-núcleo y repulsiones electrón-electrón.

La función de onda de una molécula de muchos electrones contiene más información de la que en principio es necesaria. Es por eso que se buscaron funciones que impliquen menos variables que la función de onda y que se puedan utilizar para calcular la energía del sistema y otras propiedades. Conceptualmente se puede tomar como ejemplo una molécula de H<sub>2</sub>O, que tiene 10 electrones y 3 núcleos. Sería resolver un problema de 39 variables! radicando un costo enorme hallar la función de onda para obtener la energía!

#### 2.3.1 Teorema de Hohenberg - Kohn

En 1964, Pierre Hohenberg y Walter Kohn probaron que al tener moléculas en un estado fundamental no degenerado, la energía molecular del estado fundamental, la función de onda y todas las demás propiedades electrónicas, están determinadas unívocamente por la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental  $\rho_0(x, y, z)^1$ . Este resultado se conoce como teorema de Hohenberg y Kohn (HK).

El teorema refleja que la energía electrónica del estado fundamental  $E_0$  es un funcional de  $\rho_0$  y se escribe  $E_0 = E_0[\rho_0]$  donde los corchetes denotan la relación funcional. De esta forma, la DFT intenta calcular la energía  $E_0$  y otras propiedades moleculares del estado fundamental a partir de la densidad electrónica del estado fundamental  $\rho_0$ .

La función de onda electrónica del estado fundamental  $\psi_0$  de una molécula de "n-electrones" se determina desde el hamiltoniano puramente electrónico (2.2):

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n v(\mathbf{r}_i) + \sum_i \sum_{i>j} \frac{e'^2}{r_{ij}}$$

$$v(\mathbf{r}_i) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} e'^2}{r_{i\alpha}} \quad (2.3)$$

donde (2.3) representa la energía potencial de la interacción entre el electrón  $i$  y los núcleos, y depende tanto de las coordenadas  $(x_i, y_i, z_i)$  del electrón  $i$  como de las coordenadas nucleares.

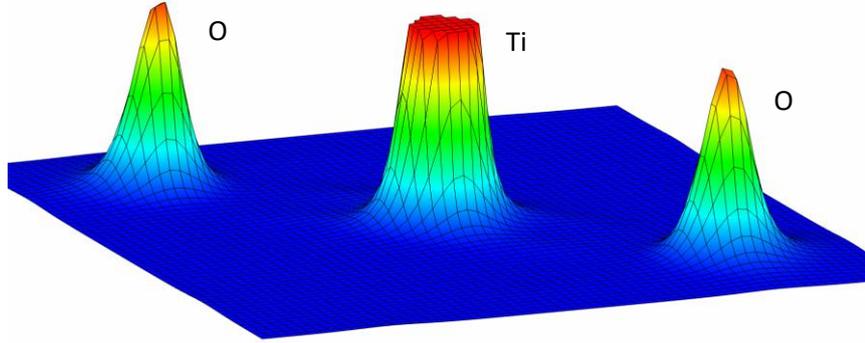
Sabiendo que la ecuación de Schrödinger electrónica se resuelve para posiciones fijas de los núcleos, entonces las coordenadas nucleares no son variables. Luego (2.3) en la ecuación de Schrödinger es una función solo de  $x_i, y_i, z_i$ . En DFT (2.3) se denomina *potencial externo* que actúa sobre el electrón  $i$ , ya que está producido por las cargas externas al sistema de electrones.

Ahora bien, una vez que se han especificado el potencial externo (2.3) y el número de electrones, se determinan las funciones de onda electrónicas y las energías permitidas de la molécula como soluciones de la ecuación de Schrödinger electrónica. Hohenberg y Kohn demostraron que para sistemas con un estado fundamental no degenerado, la densidad electrónica del estado fundamental  $\rho_0(\mathbf{r})$  determina el potencial externo, fijado el número de electrones, así la función de onda del estado fundamental y la energía están determinadas por la densidad electrónica del estado fundamental. Se puede comprobar que  $\rho_0(\mathbf{r})$  determina el número de electrones normalizando la función de onda para obtener  $\int \rho_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = n$  y resolviendo:

$$\rho_0(\mathbf{r}) = n \sum_{\text{todo } m_s} \int \dots \int |\psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n, m_{s1}, \dots, m_{sn})|^2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_n \quad (2.4)$$

donde  $m_{s1} \dots m_{sn}$  especifica la variable de espín. Luego la densidad electrónica del estado fundamental  $\rho_0$  determina el hamiltoniano electrónico molecular y por ende la función de onda del estado fundamental, la energía y otras propiedades. Como ejemplo de aplicación de esta metodología se muestra el caso del  $\text{TiO}_2$  en su fase rutilo. En la Figura 2.1, se observa un mapeo de densidad electrónica obtenida; los puntos más altos indican posiciones cercanas a los núcleos, el gradiente de la densidad de un núcleo muestra de qué

núcleo se trata y obviamente la integral en el volumen de la celda está relacionada con la cantidad de electrones por celda.



**Figura 2.1.** Mapeo de densidad electrónica de  $\text{TiO}_2$  en fase rutilo.

Así, como se ha dicho la energía electrónica del estado fundamental  $E_0$  representa un funcional de la función  $\rho_0(\mathbf{r})$  que se escribe como  $E_0 = E_v[\rho_0]$  donde el subíndice  $v$  enfatiza la dependencia de  $E_0$  con el potencial externo  $v(\mathbf{r})$  y que difiere para distintos sistemas a modelar.

Ahora bien, desde las expresiones (2.2) y (2.3) se pueden evaluar valores medios para el estado fundamental, donde tenemos:

$$E = \bar{T} + \bar{v}_{Ne} + \bar{v}_{ee} \quad (2.5)$$

en esta expresión  $\bar{T}$  representa la energía cinética media,  $\bar{v}_{Ne}$  representa el potencial medio entre electrón-núcleo y  $\bar{v}_{ee}$  el potencial electrón-electrón medio.

Cada uno de estos valores medios es una propiedad molecular determinada por la función de onda electrónica del estado fundamental que a su vez está determinada por  $\rho_0(\mathbf{r})$ . Por lo tanto, cada uno de estos promedios es un funcional de  $\rho_0$ :

$$E_0 = E_v[\rho_0] = \bar{T}[\rho_0] + \bar{v}_{Ne}[\rho_0] + \bar{v}_{ee}[\rho_0] \quad (2.6)$$

de esta forma usando (2.4) podemos escribir:

$$E_0 = E_v[\rho_0] = \int \rho_0(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) dr + \bar{T}[\rho_0] + \bar{v}_{ee}[\rho_0] = \int \rho_0(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) dr + \bar{F}[\rho_0] \quad (2.7)$$

donde el funcional  $\bar{F}[\rho_0]$  definido como  $\bar{F}[\rho_0] \equiv \bar{T}[\rho_0] + \bar{v}_{ee}[\rho_0]$  es independiente del potencial externo. Teniendo en cuenta que  $v(\mathbf{r})$  es la función de energía potencial de

atracción nuclear,  $\bar{v}_{Ne}[\rho_0]$  es conocido. Pero se desconoce la forma del funcional  $\bar{F}[\rho_0]$ , con lo cual la expresión (2.7) no resulta cómoda para calcular  $E_0$ .

### 2.3.2 Teorema variacional de Hohenberg - Kohn

Este teorema fue desarrollado por Kohn y Sham y posibilita utilizar en forma práctica la expresión (2.7). Hohenberg y Kohn demostraron que para toda densidad de prueba  $\rho_{pr}(\mathbf{r})$  que satisface  $\int \rho_{pr}(\mathbf{r}) = n$  y  $\rho_{pr}(\mathbf{r}) \geq 0$  para todo  $\mathbf{r}$ , es válida la siguiente desigualdad:  $E_v[\rho_{pr}] \geq E_0 = E_v[\rho_0]$ , donde  $\rho_0$  es la verdadera densidad electrónica del estado fundamental, es decir: *la verdadera densidad electrónica del estado fundamental minimiza el funcional energía  $E_v[\rho_{pr}]$*  (igual que la verdadera función de onda normalizada del estado fundamental minimiza la integral variacional).

### 2.3.3 El método de Kohn y Sham

Si se conoce la densidad electrónica del estado fundamental  $\rho_0(\mathbf{r})$  el teorema de HK dice que es posible, en principio, calcular todas las propiedades moleculares del estado fundamental a partir de  $\rho_0$  sin haber tenido que obtener la función de onda molecular.

Ahora bien, el teorema de HK no dice como calcular  $E_0$  a partir de  $\rho_0$ , ya que el funcional  $F$  en (2.7) es desconocido. Además no dice como obtener  $\rho_0$  sin obtener en primer lugar la función de onda. Pero en 1965, Kohn y Sham desarrollaron un método práctico para obtener  $\rho_0$  y para obtener  $E_0$  a partir de  $\rho_0$ .<sup>2</sup>

Su método en principio, es capaz de obtener resultados exactos, pero debido a que las ecuaciones del método de KS contienen un funcional desconocido que debe aproximarse, la formulación KS del DFT da lugar a resultados aproximados.

Kohn y Sham consideraron un sistema de referencia ficticio de "n-electrones" no interactuantes (denotado mediante el subíndice "s" y llamado a menudo *sistema no interactuante*) que experimentan todos ellos la misma función de energía potencial,  $v_s(\mathbf{r}_i)$  donde  $v_s(\mathbf{r}_i)$  hace que la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental  $\rho_s(\mathbf{r})$  del sistema de referencia sea igual a la densidad electrónica del estado fundamental exacta  $\rho_0(\mathbf{r})$  de la molécula que se desea estudiar, de manera que:  $\rho_s(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r})$ . Debido a que la función densidad de probabilidad del estado fundamental determina el potencial externo, una vez que  $\rho_s(\mathbf{r}_i)$  está definido por el sistema de referencia, el potencial externo

$v_s(\mathbf{r}_i)$  en el sistema de referencia está unívocamente determinado. Como los electrones no interactúan entre sí en el sistema de referencia ficticio, su hamiltoniano adopta la forma:

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^n \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + v_s(\mathbf{r}_i) \right] \equiv \sum_{i=1}^n \hat{h}_i^{KS} \quad (2.8)$$

donde  $\hat{h}_i^{KS}$  representa el hamiltoniano de un electrón de KS. Se puede relacionar el sistema de referencia ficticio de KS con la molécula real escribiendo el hamiltoniano:

$$\hat{H}_\lambda \equiv \hat{T} + \sum_{i=1}^n [v_\lambda(\mathbf{r}_i) + \lambda \hat{v}_{ee}] \quad (2.9)$$

donde el parámetro  $\lambda$  está en el intervalo entre 0 y 1; el valor  $\lambda = 0$  corresponde a la ausencia de repulsiones interelectrónicas, lo cual sucede en el sistema de referencia ficticio, el valor  $\lambda = 1$  corresponde al caso de la molécula real.

Como el sistema de referencia "s" consta de partículas no interactuantes, el principio de exclusión de Pauli requiere que la función de onda del estado fundamental  $\psi_{s0}$  del sistema de referencia sea un producto antisimétrico de los espín-orbitales de KS de energía más baja,  $u_i^{KS}$  del sistema de referencia, es decir:

$$\psi_{s0} = |u_1 u_2 u_3 \dots \dots u_n| u_i = \theta_i^{KS}(\mathbf{r}_i) \sigma_i \quad (2.10)$$

$$\hat{h}_i^{KS} \theta_i^{KS} = \epsilon_i^{KS} \theta_i^{KS} \quad (2.11)$$

donde  $\sigma_i$  es la función de espín ( $\alpha$  ó  $\beta$ ), que representan las orientaciones de espín 1/2 y -1/2 respectivamente, y donde la parte espacial  $\theta_i^{KS}(\mathbf{r}_i)$  de cada espín-orbital es una función propia del operador unielectrónico  $\hat{h}_i^{KS}$ .

Para un estado fundamental de capa cerrada, los electrones están apareados en los orbitales de KS, con dos electrones de espines opuestos que tienen el mismo orbital espacial de KS. Esto les permitió describir la ecuación (2.7) de Hohenberg y Kohn como sigue:

$$\Delta \bar{T}[\rho] \equiv \bar{T}[\rho] - \bar{T}_s[\rho] \quad (2.12)$$

$\Delta \bar{T}$  es la diferencia en la energía cinética electrónica media del estado fundamental entre la molécula y el sistema de referencia de electrones no interactuantes con densidad electrónica igual a la de la molécula. Sea:

$$\Delta\bar{v}_{ee}[\rho] \equiv \bar{v}_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.13)$$

donde  $r_{12}$  es la distancia entre los puntos de coordenadas  $(x_1, y_1, z_1)$  y  $(x_2, y_2, z_2)$ . El término de la integral en la expresión (2.13) es la expresión clásica de la energía de repulsión electrostática interelectrónica si los electrones están dispersos en una distribución continua de carga con densidad electrónica  $\rho$ .  $\Delta\bar{v}_{ee}[\rho]$  representa la diferencia entre la repulsión electrostática real en la molécula y la repulsión clásica promedio para la distribución continua con densidad electrónica  $\rho$ .

Ahora, con las definiciones (2.12) y (2.13) la expresión (2.7) se convierte en:

$$E_v[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \bar{T}_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \Delta\bar{v}_{ee}[\rho] + \Delta\bar{T}[\rho]$$

donde los funcionales  $\Delta\bar{v}_{ee} + \Delta\bar{T}$  son desconocidos. Se define el *funcional de la energía de correlación e intercambio*  $E_{ci}[\rho]$  de la siguiente forma:

$$E_{ci}[\rho] \equiv \Delta\bar{v}_{ee} + \Delta\bar{T} \quad (2.14)$$

se tiene entonces la siguiente expresión:

$$E_0 = E_v[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \bar{T}_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{ci}[\rho] \quad (2.15)$$

Se puede observar que los tres primeros términos del segundo miembro de la expresión (2.15) son fáciles de evaluar a partir de la densidad electrónica  $\rho$ , y que incluyen las principales contribuciones a la energía del estado fundamental. El término de la energía de correlación e intercambio pese a que no es un término fácil de evaluar con precisión, representa un término relativamente pequeño. Ahora bien, es de esperar que la clave para efectuar un cálculo con precisión KS DFT de propiedades moleculares radique en tener una muy buena aproximación de  $E_{ci}[\rho]$ .

Para poder evaluar los términos de la expresión (2.15) se necesita conocer entonces la densidad electrónica del estado fundamental. Se había comenzado el análisis del método de KS describiendo un sistema ficticio de electrones no interactuantes definido por tener la misma densidad electrónica que el estado fundamental de la molécula  $\rho_s(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r})$ . La

densidad de probabilidad electrónica de un sistema de "n" partículas puede calcularse como:

$$\rho = \rho_s = \sum_{i=1}^n |\theta_i^{KS}|^2 \quad (2.16)$$

usando la expresión (2.3) tenemos:

$$\int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = - \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \int \frac{\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}}{r} \quad (2.17)$$

que obviamente podemos evaluar fácilmente si  $\rho(\mathbf{r})$  es conocido.

Ahora bien, el término  $\bar{T}_s$  de (2.15) representa la energía cinética del sistema de electrones no interactuantes con función de onda  $\psi_s$  en (2.13), y es igual a un determinante de Slater de espín-orbitales ortonormales de KS. Luego se tiene que:

$$\bar{T}_s[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \langle \psi_s | \sum_{i=1}^n \nabla_1^2 | \psi_s \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \langle \theta_i^{KS}(1) | \nabla_1^2 | \theta_i^{KS}(1) \rangle \quad (2.18)$$

Así (2.15) queda:

$$E_0 = - \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)d\mathbf{r}_1}{r_{1\alpha}} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \langle \theta_i^{KS}(1) | \nabla_1^2 | \theta_i^{KS}(1) \rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{ci}[\rho] \quad (2.19)$$

De esta forma se puede obtener  $E_0$  a partir de  $\rho$  si se pueden obtener los orbitales KS  $\theta_i^{KS}$  y si se conoce cual es el funcional  $E_{ci}$ .

Para obtener los orbitales de KS se debe tener en cuenta los teoremas vistos anteriormente. El teorema variacional de HK dice que se puede obtener la energía del estado fundamental variando  $\rho$  de forma de minimizar el funcional  $E_v[\rho]$ . De forma equivalente, en lugar de variar  $\rho$  se pueden variar los orbitales KS  $\theta_i^{KS}$  que determinan  $\rho$  mediante (2.16). Se puede demostrar que los orbitales de KS que minimizan la expresión (2.19) para la energía del estado fundamental, satisfacen:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + v_{ci}(1) \right] \theta_i^{KS}(1) = \epsilon_i^{KS} \theta_i^{KS}(1) \quad (2.20)$$

donde la función  $v_{ci}(1)$  se define como *potencial de correlación e intercambio* y se evalúa a través de la derivada del funcional de la energía de correlación de intercambio  $E_{ci}[\rho]$ :

$$v_{ci}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{ci}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.21)$$

Esta expresión permite obtener la derivada del funcional de la mayor parte de los funcionales que intervienen en DFT. Si se conoce  $E_{ci}[\rho]$ , podemos obtener  $v_{ci}$ .

Hay solamente un problema a la hora de usar el método de Kohn y Sham para obtener  $\rho(\mathbf{r})$  y  $E_0$ , y es que se desconoce cuál es el funcional correcto  $E_{ci}[\rho]$ , es por eso que se han desarrollado varias aproximaciones según el problema a resolver.<sup>3</sup>

Para generar funcionales aproximados en DFT KS, el funcional  $E_{ci}$  se escribe como la suma de un funcional de energía de intercambio  $E_i$  y un funcional de energía de correlación  $E_c$ .

$$E_{ci} = E_i + E_c \quad (2.22)$$

El funcional  $E_i$  se puede definir a través de los orbitales de KS:

$$E_i \equiv -\frac{1}{4} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left\langle \theta_i^{KS}(1) \theta_j^{KS}(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \theta_i^{KS}(1) \theta_j^{KS}(2) \right\rangle \quad (2.23)$$

donde el factor  $\frac{1}{4}$  proviene del hecho de que la suma se realiza sobre los electrones, lo que da cuatro veces el número de términos de la doble suma. Habiendo definido  $E_i$ , el funcional de la energía de correlación  $E_c$ , se define como la diferencia entre  $E_{ci}$  y  $E_i$ , esto es:  $E_c = E_{ci} - E_i$ .

Es importante tener en cuenta que los orbitales de KS  $\theta_i^{KS}$  son orbitales para el sistema de referencia ficticio de electrones no interactuantes, de forma que estrictamente estos orbitales no tienen otro significado físico que el permitir que se calcule  $\rho$  del estado fundamental molecular exacto a partir de la expresión (2.16).

## 2.4 Interacción espín - órbita

Analizando el hamiltoniano molecular (2.1), se puede observar que no contiene el espín electrónico. Considerarlo implica la inclusión de un término generalmente pequeño en el hamiltoniano, llamado interacción espín-órbita (SO) que desdobra los términos atómicos de

los niveles. La interacción espín-órbita es un efecto relativista y se deduce en forma correcta empleando la ecuación relativista de Dirac. Para el caso de un átomo multielectrónico, el hamiltoniano SO adopta la forma:

$$\hat{H}_{SO} = \frac{1}{2m_e c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (2.24)$$

donde V, es el potencial que experimenta el electrón en el átomo.

En el caso de átomos polielectrónicos, usualmente se desprecia en primer lugar el término SO, y se realiza un cálculo autoconsistente para obtener el potencial efectivo para cada electrón en el campo de los núcleos y de los demás electrones vistos como nubes de carga. Si realizamos la suma para todos los electrones:

$$\hat{H}_{SO} = \frac{1}{2m_e c^2} \sum_i \frac{1}{r_i} \frac{dV_i}{dr_i} \hat{L}_i \cdot \hat{S}_i \quad (2.25)$$

donde  $L_i$  y  $S_i$  son los operadores de los momentos orbital y de espín del electrón respectivamente.<sup>4</sup>

Obviamente, a medida que los átomos son más pesados la velocidad media de los electrones, y por ende los efectos relativistas así como la SO, son mayores. En esta tesis, al considerar átomos de Pt, se tendrá en cuenta el efecto SO en algunos casos justificadamente seleccionados a fin de evaluar la contribución de este término y estudiar si es significativo su aporte a la energía total del sistema.

La inclusión del SO en los cálculos DFT, requiere conceptualmente que se tenga en cuenta la colinealidad. En este sentido se plantea el hamiltoniano para el caso colineal, donde la dirección del espín del electrón se encuentra por ejemplo a lo largo del eje "z":

$$\begin{pmatrix} h^{\alpha\alpha} & 0 \\ 0 & h^{\beta\beta} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\theta_i^{KS} \alpha\rangle \\ |\theta_i^{KS} \beta\rangle \end{pmatrix} = \epsilon_i^{KS} \begin{pmatrix} |\theta_i^{KS} \alpha\rangle \\ |\theta_i^{KS} \beta\rangle \end{pmatrix} \quad (2.26)$$

donde  $\alpha$  y  $\beta$ , representan las orientaciones de espín 1/2 y -1/2 respectivamente, como se desarrolló en la expresión (2.10). Ahora bien, para el caso no colineal, tenemos que:

$$\begin{pmatrix} h^{\alpha\alpha} & v_{ci}^{\alpha\beta} \\ v_{ci}^{\beta\alpha} & h^{\beta\beta} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\theta_i^{KS} \alpha\rangle \\ |\theta_i^{KS} \beta\rangle \end{pmatrix} = \epsilon_i^{KS} \begin{pmatrix} |\theta_i^{KS} \alpha\rangle \\ |\theta_i^{KS} \beta\rangle \end{pmatrix} \quad (2.27)$$

representando que, en ausencia de interacción espín-órbita, las direcciones de espín no están vinculadas a la estructura cristalina, o sea, el sistema es invariante bajo una rotación general común de todos los espines.

Ahora bien, para hacer un cálculo SO, se requiere en primer lugar realizar un cálculo colineal no magnético (NSP) para hallar las funciones de onda y tener la densidad electrónica de partida para el cálculo DFT no colineal posterior. Luego se necesita establecer la dirección del campo magnético que se quiere evaluar analizando la interacción SO, a través de un cálculo con magnetismo (SP) introduciendo un momento magnético inicial de prueba para cada ión.

## 2.5 Funcionales DFT

---

### 2.5.1 Aproximación densidad local (LDA)

Hohenberg y Kohn mostraron que si  $\rho$  varía de forma extremadamente lenta con la posición, entonces  $E_{ci}[\rho]$  podría evaluarse con precisión mediante:

$$E_{ci}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{ci}[\rho] d\mathbf{r} \quad (2.28)$$

donde la integral se extiende a todo el espacio, y  $\epsilon_{ci}[\rho]$  es la energía de intercambio más la correlación por electrón en un gas de electrones homogéneo con densidad electrónica  $\rho$ .

Ahora bien, utilizando la expresión (2.21) y (2.28) se obtiene:

$$v_{ci}^{LDA} = \frac{\delta E_{ci}^{LDA}}{\delta \rho} = \epsilon_{ci}(\rho(\mathbf{r})) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \epsilon_{ci}(\rho)}{\partial \rho} \quad (2.29)$$

Kohn y Sham sugirieron el uso de (2.21) y (2.28) como aproximaciones a  $E_{ci}$  y  $v_{ci}$ ; a este procedimiento se lo denomina *aproximación densidad local (LDA)*. Se puede demostrar que  $\epsilon_{ci}$  al igual que sus funcionales, se puede escribir como la suma de dos contribuciones, la de intercambio y de correlación:

$$\epsilon_{ci}(\rho) = \epsilon_i(\rho) + \epsilon_c(\rho) \quad (2.30)$$

donde para la contribución de intercambio se adopta la expresión correspondiente a un gas electrónico homogéneo:

$$\epsilon_i(\rho) = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} (\rho(\mathbf{r}))^{1/3} \quad (2.31)$$

el resultado obtenido fue:

$$E_i^{LDA} \equiv \int \rho \epsilon_i d\mathbf{r} = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int [\rho(\mathbf{r})]^{4/3} d\mathbf{r} \quad (2.32)$$

Para la contribución  $\epsilon_c(\rho)$  existen diversas aproximaciones desarrolladas, entre ellas la de Vosko, Wilk y Nusair (VWN)<sup>5</sup>, designada como:

$$\epsilon_c(\rho) = \epsilon_c^{VWN}(\rho) \quad (2.33)$$

### 2.5.2 Aproximación de espín local (LSDA)

Para moléculas de capa abierta y geometrías moleculares próximas a la disociación, LSDA da mejores resultados que la LDA. Mientras en la LDA, los electrones con espines opuestos, apareados entre sí, tienen el mismo orbital espacial KS, la LSDA permite que tales electrones tengan diferentes orbitales espaciales KS. Los teoremas de Hohenberg, Kohn y Sham no requieren usar diferentes orbitales para electrones con diferentes espines (salvo que haya presente un campo magnético) y si el funcional exacto  $E_{ci}[\rho]$  fuera conocido no se haría así. Con los funcionales aproximados  $E_{ci}$  que se usan en los cálculos DFT, resulta ventajoso permitir la posibilidad de orbitales diferentes para electrones con diferentes espines; de esta forma, se mejoran las propiedades calculadas para especies de capa abierta y especies con geometrías cercanas a la disociación.

En los cálculos DFT con espín, se resuelve separadamente la densidad electrónica  $\rho^\alpha(\mathbf{r})$  debido a los electrones de espín  $\alpha$ , y la densidad  $\rho^\beta(\mathbf{r})$  de los electrones con espín  $\beta$ ; así las funcionales tales como  $E_{ci}$ , se convierten en funcionales de estas dos cantidades:  $E_{ci} = E_{ci}[\rho^\alpha, \rho^\beta]$ .

Se trata con ecuaciones de autovalores de KS, separadas para los orbitales de espín  $\alpha$  y orbitales de espín  $\beta$ , donde esas ecuaciones tienen:  $v_{ci}^\alpha = \delta E_{ci}[\rho^\alpha, \rho^\beta] / \delta \rho^\alpha$  y de forma similar para  $v_{ci}^\beta$ .

### 2.5.3 Aproximación de gradientes generalizados

Los funcionales de intercambio y correlación LDA y LDSA están basados en el modelo del gas electrónico homogéneo, que es apropiado para un sistema en el que la densidad electrónica varía suavemente con la posición. El integrando de la expresión (2.28) para  $E_{ci}^{LDA}[\rho]$  es función solamente de la densidad electrónica y el integrando de  $E_{ci}^{LDSA}$  es solamente función de  $\rho^\alpha$  y  $\rho^\beta$ . Funcionales que van más allá de la aproximación de densidad local LDSA, persiguen corregir el LDSA considerando la variación de la densidad electrónica con la posición. En primera aproximación, esto se logra incluyendo los gradientes de  $\rho^\alpha$  y  $\rho^\beta$  en el integrando. Así:

$$E[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f(\rho^\alpha(\mathbf{r}), \rho^\beta(\mathbf{r}), \nabla\rho^\alpha(\mathbf{r}), \nabla\rho^\beta(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (2.34)$$

donde  $f$  es una función de las densidades de espín y sus gradientes. La sigla GGA significa *aproximación del gradiente generalizado*. También se usa el término funcional del gradiente corregido. Suele denominarse a los funcionales del gradiente corregido como no locales.

Usualmente  $E_{ci}^{GGA}$  también se desdobra en partes de intercambio y correlación, que se modelan separadamente:

$$E_{ci}^{GGA} = E_i^{GGA} + E_c^{GGA} \quad (2.35)$$

Se desarrollaron funcionales aproximados de energía de intercambio y energía de correlación de gradiente corregido usando consideraciones teóricas y utilizando como base el comportamiento conocido de los funcionales  $E_i$  y  $E_c$  en varias situaciones límites.

Algunos funcionales de intercambio de gradiente corregido  $E_i$ , comúnmente empleados son el funcional de Perdew y Wang de 1986<sup>6</sup> (que no contiene parámetros empíricos), designado PW86 o PWx86, el funcional de Becke de 1988<sup>7</sup>, denotado como B88, B88, Becke88, o B; y el funcional de Perdew y Wang de 1991, PW91<sup>8-9</sup>. Se ha observado que los funcionales PW86 y B88, dan muy buenos resultados al momento de predecir propiedades moleculares.

Los funcionales de correlación  $E_c$  de gradiente corregido que se usan comúnmente son entre otros el funcional de Lee - Yang - Parr (LYP)<sup>10</sup>, el funcional de correlación de Perdew de 1986 (P86 o Pc86)<sup>11</sup>, el funcional de correlación libre de parámetros Perdew y Wang de 1991 (PW91 o PWc91)<sup>12</sup>, y el funcional de correlación de Becke (Bc95 o B96)<sup>13</sup>. En esta tesis se

utilizará el funcional PW91. El funcional de intercambio y correlación de Perdew - Burke - Ernzerhof (PBE) es también muy utilizado y no tiene parámetros empíricos.<sup>14</sup>

## 2.6 Bases de ondas planas

---

Para la resolución numérica de las ecuaciones de Kohn y Sham (2.20), los orbitales de KS deben ser ampliados en términos de un conjunto de bases finitas. Estas pueden ser elegidas como un conjunto de ondas planas u orbitales localizados a desarrollar en el espacio recíproco. La relación entre los vectores primitivos  $\mathbf{a}_i$  del espacio real y los vectores primitivos del espacio recíproco  $\mathbf{b}_j$  es:

$$\mathbf{a}_i \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (2.36)$$

la celda unidad recíproca definida por  $\mathbf{b}_j$  se encuentran en la primera zona de Brillouin y los vectores infinitos que se extienden en este volumen se denotan por  $\mathbf{k}$ . Los vectores  $\mathbf{G}$  que abarcan todo el espacio recíproco se definen como:

$$\mathbf{G}_m = m_j \mathbf{b}_j \quad (2.37)$$

con  $m \in \{1,2,3\}$ .

En un cristal, la regularidad de los iones da lugar a un potencial periódico, permitiendo la expansión en ondas planas de los orbitales de KS. De acuerdo con el Teorema de Bloch, la función de onda de las partículas en este potencial también será periódica con la misma periodicidad que el potencial. Se establece que las funciones propias de la ecuación de Schrödinger  $\psi(\mathbf{r})$  para tal potencial son el producto de una función periódica de la celda,  $u(\mathbf{r}, \mathbf{k})$  y una onda plana:

$$\psi(\mathbf{r}) = u(\mathbf{r}, \mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad (2.38)$$

expandiendo en términos de ondas planas de la siguiente manera:

$$u(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}_m} c_i(\mathbf{k}, \mathbf{G}_m) e^{i\mathbf{k}\mathbf{G}_m} \quad (2.39)$$

donde  $\Omega$  es el volumen de la celda unidad y  $c_i(\mathbf{k}, \mathbf{G}_m)$  son los coeficientes de expansión. Por lo tanto, la función de onda del sistema, en términos de ondas planas, resulta:

$$\psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}_m} c_i(\mathbf{k}, \mathbf{G}_m) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}_m)\mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{G}_m} c_i(\mathbf{k}, \mathbf{G}_m) |\mathbf{k} + \mathbf{G}_m\rangle \quad (2.40)$$

para un  $\mathbf{k}$  dado, la propiedad de ortonormalidad de las ondas planas, describe:

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'} | \mathbf{k} + \mathbf{G}_m \rangle = \delta_{mm'} \quad (2.41)$$

con estas expresiones (2.40) y (2.41), el hamiltoniano KS (2.8) se puede desarrollar:

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{G}_m} \langle \mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'} | \hat{H}_S | \mathbf{k} + \mathbf{G}_m \rangle c_i(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m) = \\ \varepsilon_i^{KS} \sum_{\mathbf{G}_m} \delta_{mm'} c_i(\mathbf{k}, \mathbf{G}_m) = \varepsilon_i^{KS} \sum_{\mathbf{G}_m} c_i(\mathbf{k}, \mathbf{G}_m) \end{aligned} \quad (2.42)$$

Si se consideran los operadores por separado se tiene que considerando la ecuación (2.8), el operador energía cinética está dado por:

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'} | \hat{T} | \mathbf{k} + \mathbf{G}_m \rangle = - \langle \mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'} | \frac{1}{2} \nabla_i^2 | \mathbf{k} + \mathbf{G}_m \rangle = \frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}_m|^2 \delta_{mm'} \quad (2.43)$$

Ahora, lo que falta considerar es el potencial externo  $v(\mathbf{r})$ . Como este es periódico, se puede expandir en la función de onda de la ecuación (2.39) que en realidad es una transformación inversa de Fourier:

$$v(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}_m} v(\mathbf{r}, \mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}_m)\mathbf{r}} \quad (2.44)$$

la transformada de Fourier del espacio recíproco integrado en el espacio real de vectores es:

$$v(\mathbf{G}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \int v(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G}_m)\mathbf{r}} \quad (2.45)$$

combinando las ecuaciones (2.44) y (2.45), el potencial efectivo de la matriz se expresa como:

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'} | \widehat{v(\mathbf{r})} | \mathbf{k} + \mathbf{G}_m \rangle = \sum_{\mathbf{G}_m} v(\mathbf{G}) \delta_{\mathbf{G}_m - \mathbf{G}_{m'}} = v(\mathbf{G}_m - \mathbf{G}_{m'}) \quad (2.46)$$

luego a partir de las ecuaciones (2.37) y (2.41) se obtienen los elementos de la matriz del hamiltoniano de KS:

$$H_{mm'} = \frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}_m|^2 \delta_{mm'} + v(\mathbf{G}_m - \mathbf{G}_{m'}) \quad (2.47)$$

así, las expansiones requieren la sumatoria de infinitos vectores  $\mathbf{G}$  que son imposibles de calcular computacionalmente. Sin embargo, para grandes  $\mathbf{G}$  las ondas planas pueden ser despreciables y por lo tanto, la suma puede ser truncada en algún valor determinado, comúnmente llamado  $\mathbf{G}_{cut}$ . La correspondiente energía de corte o *cut-off*,  $E_{cut}$  generalmente se expresa en términos de energía cinética. Cuando se amplía la  $E_{cut}$  se obtienen resultados más precisos, pero conlleva más tiempo computacional, pues el número de ondas planas aumenta en consecuencia. De esta manera la energía de corte se representa:

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2}{2m} G_{cut}^2 \quad (2.48)$$

y deberá verificarse en los cálculos que la elección de  $E_{cut}$  esté convergida, esto es que al aumentar  $E_{cut}$  los resultados de las magnitudes físicas evaluados no cambien dentro de cierto margen de error que define la precisión del cálculo.

Otra aproximación es la discretización del conjunto de puntos  $k$ . Debido al hecho de que las funciones de onda en puntos  $k$  muy cercanos, son casi idénticas, una determinada región del espacio recíproco puede ser representada por un solo punto  $k$ . Se han propuesto diferentes métodos para esta discretización. Al igual que para el caso de la energía de corte se determina la grilla de puntos  $k$  que representa mejor al sistema y se realizan luego los cálculos correspondientes. La malla de puntos  $k$  se encuentra convergida cuando al aumentarla los resultados de las magnitudes físicas evaluadas no cambien dentro de cierto margen de error que define la precisión del cálculo.

## 2.7 Pseudopotenciales

---

En la mayoría de los sistemas, los electrones internos o del *core* no contribuyen a los enlaces moleculares, siendo su energía afectada por un potencial electrostático promedio. Además, alrededor de las regiones cercanas a los iones, el potencial se torna muy intenso, y por lo tanto la función de onda electrónica, tiene un comportamiento muy oscilante. Las oscilaciones se deben principalmente a los electrones internos y la parte de las funciones de onda de los electrones de valencia alrededor de los iones oscilan debido a la condición de ortogonalidad. Claramente, una representación precisa de ese comportamiento requiere de

un gran número de ondas planas. Sin embargo, a partir de un determinado radio la función de onda que describe el comportamiento de los electrones de valencia, tiende a ser suave y puede ser descrita adecuadamente por un menor número de ondas planas.

La aproximación de pseudopotenciales consiste en reemplazar los electrones del *core* por una carga nuclear y función de energía potencial efectivos. Al eliminar electrones en el cálculo *ab initio* se economiza costo computacional. Esta aproximación fue propuesta inicialmente por Phillips y Kleinman.<sup>15</sup> En este sentido, se han desarrollado distintos tipos de pseudopotenciales mejorando su eficacia y adaptándose a los distintos métodos teóricos. Algunos de estos son los *Norm-Conserving Pseudopotentials*<sup>16</sup>, *Ultrasoft Pseudopotentials*<sup>17-18</sup>, y PAW (*Projector Augmented Wave*)<sup>19-20</sup>. 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 o funciones propias del *core* son reemplazadas por pseudo-orbitales o pseudo-funciones de onda sin nodos. Fuera del radio de *core* elegido, estas funciones son las obtenidas por el potencial real. Conceptualmente, un pseudopotencial reemplaza el potencial real por otro que permite obtener la densidad de electrones de un conjunto elegido de electrones del *core* con una variación más suave de tal manera que haga coincidir varias propiedades físicas y matemáticas importantes obtenidas a partir de ella, con las del verdadero núcleo del átomo.

## 2.8 Aproximación DFT + U. Parámetro de Hubbard

---

Cuando se modelizan semiconductores, los cálculos GGA y LDA pueden subestimar los anchos de banda prohibida. En este sentido, la incorporación del formalismo DFT + U<sup>21</sup> ha demostrado su capacidad para corregir esta deficiencia.

Básicamente, DFT + U impone un funcional adicional tipo Coulomb para una mejor representación de los orbitales *d* localizados de metales de transición:

$$E_{ci}^{DFT+U} = E_{ci}^{DFT} + E^U = E_{ci}^{DFT} + U \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} n_i n_j \quad (2.49)$$

donde el número U es llamado *parámetro de Hubbard*. Este valor posee unidades de energía y los factores  $n_i$  y  $n_j$  son los números de ocupación de los orbitales moleculares. El parámetro U se optimiza empíricamente de tal manera de lograr el mejor ajuste de las propiedades del sólido; tales como por ejemplo el ancho de la banda prohibida.

La teoría DFT posee una dificultad sistemática proveniente de la autointeracción no física del electrón. Por ejemplo, en el método de Hartree - Fock (HF) la energía libre de la interacción se cancela exactamente por las contribuciones a la energía de intercambio. Esto también ocurriría en DFT si se conociera el potencial exacto de KS. En cualquier funcional DFT aproximado surge un error sistemático debido a la cancelación incompleta de la energía libre de interacción. El error de auto-interacción provoca que los orbitales de KS que están fuertemente localizados sean incorrectamente desestabilizados con los funcionales aproximados de correlación e intercambio. Cuando existen estados electrónicos con muchos electrones, estos estados son fuertemente correlacionados. Los materiales más conocidos de este tipo son los actínidos y diversos óxidos de metales de transición que incluyen orbitales  $d$  o  $f$  parcialmente llenos. Los errores de libre interacción pueden dar lugar a una configuración  $d^{n_s^1}$  incorrecta en lugar de la configuración  $d^{n_s^2}$  en algunos metales de transición  $3d$ , lo que da cuenta de los errores en el cálculo de las energías cohesivas para determinados materiales. Esta idea es la motivación para un grupo de métodos conocidos como DFT + U. La aplicación habitual de este método introduce una corrección a la energía DFT que corrige la libre interacción de un electrón por la introducción de un parámetro numérico único U - J, donde U y J implican diferentes aspectos de la libre interacción.

El uso de DFT + U obviamente requiere la especificación del valor numérico del parámetro. Existen dos formas imperfectas para resolver el problema.<sup>22</sup>

El primer enfoque es tomar una propiedad conocida de algún material relevante de un cristal perfecto, y determinar qué valor de U - J da el resultado más cercano a esta propiedad para un dado funcional. Por ejemplo en el caso de los semiconductores esta propiedad suele ser el ancho de la banda prohibida que se desea corregir mediante esta aproximación. Un segundo enfoque es utilizar algún otro tipo de cálculo *ab initio* en un sistema de prueba en la que estos cálculos son factibles para estimar U - J. Este enfoque tiende a dar rangos de U - J en lugar de valores exactos.

Debido a las ambigüedades asociadas con la asignación del valor de U - J, es importante cuando se realizan cálculos DFT + U comprender la sensibilidad de los resultados al valor de este parámetro.

En esta tesis se usará la aproximación de Dudarev<sup>23</sup>, a través de una cuidadosa selección del U<sup>24</sup>, alcanzando excelentes acuerdos con los valores experimentales del ancho de banda prohibida y módulo de bulk obtenidos para los sistemas investigados.

## 2.9 Cargas de Bader

---

La distribución de carga que resulta de la densidad de carga electrónica obtenida del cálculo DFT, se va analizar usando la aproximación de Bader<sup>25</sup> o de átomos en moléculas (AIM, *atoms in molecules*). En esta aproximación se analiza la topología de la densidad de carga de los orbitales ocupados. Se define al átomo como un “atractor” rodeado de una nube de carga negativa (densidad electrónica) y regiones espaciales propias de cada núcleo. El gradiente de la densidad en cada punto apunta en la dirección del núcleo que lo atrae con mayor fuerza. Las cargas de Bader se obtienen integrando la densidad electrónica en dichas regiones para cada átomo.

## 2.10 Densidad de estados electrónica

---

La densidad de estados electrónica (DOS) de un sistema se define como el número de niveles electrónicos existentes en un intervalo infinitesimal de energía. Su representación en función de ésta aporta información valiosa sobre la estructura electrónica del sistema. Para cada energía  $E$ , la DOS se cuantifica como la cantidad de estados ( $\delta N$ ) en el intervalo  $[E, E+\delta E]$ :

$$DOS(E) = \frac{\delta N}{\delta E} \quad (2.50)$$

A veces, es valioso estudiar la densidad de estados localizada (LDOS, *Local Density of States*). Esta consiste en dividir la DOS “total” a partir de sus contribuciones parciales, o sea a la aportada por un conjunto de átomos de interés particular y no a la totalidad del sistema. Si los orbitales locales son los armónicos esféricos al proyectar la DOS “total” sobre las distintas contribuciones según la cantidad de movimiento angular de cada átomo, es posible determinar la densidad de estados “proyectada” (PDOS, *Projected Density of States*).

## 2.11 Propiedades vibracionales y termodinámicas

---

A partir de la metodología de cálculo DFT antes descrita, que permite evaluar propiedades físicas y químicas de los sistemas a  $T = 0$  K, es posible extender dicha metodología para poder determinar las frecuencias vibracionales del sistema una vez que éste haya relajado hacia su configuración de equilibrio. Esto permite conocer en forma

indirecta diversas propiedades termodinámicas tales como por ejemplo el calor específico a volumen constante. Además desde un punto de vista fundamental, conocer el espectro vibracional de un sistema dará respuestas claras de la estabilidad energética del mismo. En este sentido si los modos normales de vibración calculados son reales para una dada configuración del sistema cuántico, éste será energéticamente estable en dicha configuración. Para ello, para puntos  $k$  específicos se construye la matriz dinámica a partir de las constantes de fuerza calculadas por un conjunto de fuerzas que se generan a partir de desplazamientos de los átomos desde su posición de equilibrio. En este trabajo, los cálculos se realizarán dentro de la aproximación armónica.

### 2.11.1 Frecuencias vibracionales

La energía libre de Helmholtz del sistema tiene una contribución electrónica y otra vibracional atómica:

$$F(V, T) = F^{el}(V, T) + F^{vib}(V, T) \quad (2.51)$$

donde  $F^{vib}$  representa la energía libre vibracional por átomo y  $F^{el}$  esta dada por:

$$F^{el} = E^{tot}(T) - TS^{el} \quad (2.52)$$

siendo  $E^{tot}$  la energía total y  $S^{el}$  la entropía electrónica. En la aproximación armónica y para "N átomos" dentro de la celda,  $F^{vib}$  viene dada por:

$$F^{vib} = \frac{1}{N} \sum_i^{3N} \left( \frac{1}{2} \hbar \omega_i + k_B T \ln \left[ 1 - e^{-\frac{\hbar \omega_i}{k_B T}} \right] \right) \quad (2.53)$$

el conjunto de  $\{\omega_i\}$  representa las frecuencias fonónicas del sistema. Conceptualmente podemos considerar al cristal como un sistema de osciladores acoplados, donde el hamiltoniano adopta la forma:

$$H = \sum_{\alpha} \frac{M_{\alpha}}{2} \sum_{i=1}^3 (\dot{u}_{\alpha}^i)^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \sum_{i,j} F_{\alpha\beta}^{ij} u_{\alpha}^i u_{\beta}^j \quad (2.54)$$

siendo:

$$F_{\alpha\beta}^{ij} = \frac{\partial^2 E}{\partial u_{\alpha}^i \partial u_{\beta}^j} \quad (2.55)$$

la matriz de constantes de fuerza y  $u_\alpha$  es el vector desplazamiento del átomo  $\alpha$ .

Para un sistema de "N" partículas estas ecuaciones conducen a un sistema de "3N" ecuaciones acopladas:

$$M_\alpha \ddot{u}_\alpha^i = - \sum_{\beta}^N \sum_j^3 F_{\alpha\beta}^{ij} u_\beta^j \quad (2.56)$$

Para un cristal, considerando simetría traslacional y trabajando en el espacio recíproco se tiene que:

$$M_\alpha \ddot{u}_{\alpha k}^i = - \sum_{s'}^n \sum_j^3 F_{\alpha\alpha'}^{ij}(\mathbf{k}) u_{\alpha' k}^j \quad (2.57)$$

considerando:

$$u_\alpha \sim u_{\mathbf{k}} e^{-i(\mathbf{k}r_\alpha - \omega t)} \quad (2.58)$$

donde  $\mathbf{k}$  es el vector de ondas en la zona de Brillouin en el espacio recíproco;  $r_\alpha$  es el vector posición del átomo  $\alpha$  en la celda unitaria;  $i$  y  $j$  representan las direcciones espaciales x, y, z.

Esto da lugar a 3N ecuaciones:

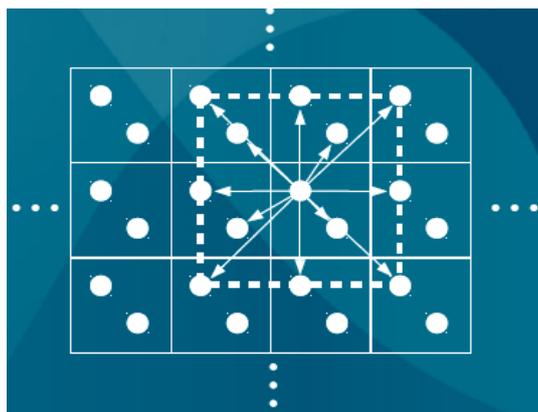
$$\left( \begin{array}{c} \vdots \\ \frac{F_{\alpha\alpha'}^{ij}(\mathbf{k})}{\sqrt{M_\alpha M_{\alpha'}}} - \omega^2 \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{ij} \\ \vdots \end{array} \right) \left( \begin{array}{c} \vdots \\ u_{\alpha' k}^j \sqrt{M_{\alpha'}} \\ \vdots \end{array} \right) = 0 \quad (2.59)$$

igualando a cero el determinante se obtienen los autovalores de la matriz dinámica,  $\omega^2$ :

$$\frac{F_{\alpha\alpha'}^{ij}(\mathbf{k})}{\sqrt{M_\alpha M_{\alpha'}}} \quad (2.60)$$

si estos valores son negativos esto implica una inestabilidad mecánica del sistema, es decir el sistema no se encuentra en equilibrio o sufre una transición de fase.

Para la determinación de las frecuencias vibracionales se utilizará en esta tesis el código Phonopy.<sup>26</sup> En este software se implementa el *método de la supercelda*. Es decir, se genera una supercelda para calcular las constantes de fuerza suponiendo que el rango de las interacciones está confinado dentro de la celda. En la Figura 2.2 se esquematiza el método de la supercelda utilizado para poder determinar las constantes de fuerza.



O

**Figura 2.2.** Supercelda 2x2 utilizada para calcular las constantes de fuerza.

En la supercelda, los átomos se desplazan de sus posiciones de equilibrio y se determinan las fuerzas sobre todos los demás átomos. Se utiliza la simetría del sistema para establecer el mínimo necesario de desplazamientos no equivalentes para construir la matriz de constantes de fuerza. Con el espectro vibracional determinado, se puede evaluar la energía libre del sistema a través de la expresión (2.53). Esto permitirá calcular por ejemplo el calor específico a volumen constante utilizando las expresiones derivadas para esta magnitud en el marco de la aproximación armónica.<sup>27</sup>

## 2.12 Dinámica molecular *ab initio*

Una forma explícita de considerar los efectos térmicos es a través del desarrollo de simulaciones de dinámica molecular. En ella los núcleos atómicos pueden desplazarse siguiendo trayectorias newtonianas en función de las fuerzas a las cuales están sometidos y la temperatura del sistema que se quiere simular. Durante el desarrollo del capítulo 3, se podrá observar que los clústeres simétricos de 13 átomos en las configuraciones octaédrica e icosaédrica, resultan ser inestables pues la evaluación de sus espectros vibracionales da lugar a frecuencias negativas. La técnica de simulación de dinámica molecular fue utilizada para someter a estos clústeres a un "agitamiento" térmico que permite romper la simetría del clúster y explorar así nuevas configuraciones del espacio de las fases que, luego de relajarlas a 0 K, pueden conducir a nuevos isómeros estables. La técnica utilizada para llevar a cabo este procedimiento fue la dinámica molecular *ab initio* (DM).

Para comprender las ideas principales que sostienen la técnica de DM, es bueno revisar primero algunos conceptos de la mecánica clásica. La DM clásica es un enfoque desarrollado

que se usa ampliamente en muchos cálculos de química computacional y modelado de materiales. Consideraremos una situación en la que tenemos "N" átomos en un volumen V, y estamos interesados en seguir la evolución de la dinámica de estos átomos. Para poder especificar la configuración de los átomos en cualquier momento en el tiempo, es necesario especificar "3N" posiciones y "3N" velocidades.

Las dos cantidades que son útiles para describir el estado general del sistema son la energía cinética total y la energía potencial total. Para el caso de la cinética, podemos escribir:

$$K = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 \quad (2.61)$$

donde  $m_i$  es la masa de cada átomo,  $v_i$  es el módulo de la velocidad. Ahora bien, la energía potencial está dada por:

$$E = E(\mathbf{r}_1, \dots, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.62)$$

A través de la mecánica newtoniana, resumida en la segunda ley y considerando la relación entre la energía potencial y la fuerza se puede escribir:

$$F_i = m_i a_i = m_i \frac{dv_i}{dt} = - \frac{\partial E}{\partial r_i} \quad (2.63)$$

Así podemos definir las ecuaciones de movimiento de los átomos, que pueden ser escritas como un conjunto de ecuaciones diferenciales:

$$\frac{dr_i}{dt} = v_i \quad y \quad \frac{dv_i}{dt} = - \frac{1}{m_i} \frac{\partial E(\mathbf{r}_1, \dots, \dots, \mathbf{r}_N)}{\partial r_i} \quad (2.64)$$

Una propiedad muy importante de estas ecuaciones es que la energía total se conserva, es decir que  $K + E$  no cambia a medida que avanza el tiempo. De manera estadística, se puede pensar que los átomos se mueven en el ensamble microcanónico, es decir, en un conjunto de estados posibles con valores fijos de N, V y E. En este ensamble, también se conserva la cantidad de movimiento total del sistema de partículas.

Para caracterizar el sistema a una temperatura  $T$ , las velocidades de los átomos se distribuyen de acuerdo la estadística de Maxwell - Boltzmann. De esta manera, la energía cinética promedio de cada grado de libertad se puede escribir:

$$\frac{1}{2} m_i \overline{v_i^2} = \frac{k_B T}{2} \quad (2.65)$$

a través de la cual, podemos definir una temperatura característica ( $T_{DM}$ ) para el procedimiento de la DM:

$$\frac{k_B T_{DM}}{2} = \frac{1}{6N} \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 \quad (2.66)$$

debido a que la energía cinética no se conserva por las ecuaciones de movimiento anteriores, la temperatura a lo largo de las simulaciones de DM fluctúa con el tiempo. Obviamente, en la mayoría de los sistemas que son físicamente interesantes, las ecuaciones de movimiento anteriores son demasiado complicadas de resolver. Por lo tanto, es importante poder integrarlas numéricamente para poder seguir la dinámica de los átomos. Una manera de hacerlo es a través de una expansión de Taylor, limitando la serie hasta el cuarto grado:

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + \frac{dr_i(t)}{dt} \Delta t + \frac{1}{2} \frac{d^2 r_i(t)}{dt^2} \Delta t^2 + \frac{1}{6} \frac{d^3 r_i(t)}{dt^3} \Delta t^3 + O\Delta t^4 \quad (2.67)$$

o bien:

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + v_i(t) \Delta t + \frac{1}{2} a_i(t) \Delta t^2 + \frac{1}{6} \frac{d^3 r_i(t)}{dt^3} \Delta t^3 + O\Delta t^4 \quad (2.68)$$

Si hacemos el mismo procedimiento para un incremento  $-\Delta t$ , incorporamos la fuerza y sumamos ambas ecuaciones se obtiene:

$$r_i(t + \Delta t) \cong 2r_i(t) - r_i(t - \Delta t) + \frac{F_i(t)}{m_i} \Delta t^2 \quad (2.69)$$

resultado que se conoce como el Algoritmo de Verlet. Siempre que el paso de tiempo sea suficientemente pequeño, este algoritmo da una precisa aproximación de la verdadera trayectoria definida por (2.64).

Ahora bien, si incorporamos la lagrangiana, se puede escribir:

$$L = K + E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 + E(\mathbf{r}_1, \dots, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.70)$$

donde las ecuaciones de movimiento a través de la lagrangiana para cada coordenada son:

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial v_i} \right) = \left( \frac{\partial L}{\partial r_i} \right) \quad (2.71)$$

Con este cuerpo de contenidos, que vienen desde la mecánica clásica, se puede hacer una extensión al mundo de la mecánica cuántica y los cálculos *ab initio* descritos previamente. La DM muestra que el estudio dinámico de un conjunto de átomos se puede describir desde la energía potencial, que es función de las coordenadas atómicas. Así, se puede naturalmente hacer la extensión, dado que se puede calcular E mediante DFT. Es decir, que la energía potencial del sistema puede ser calculada "en vivo" durante una simulación de DM, usando mecánica cuántica. Este es el corazón de la DM *ab initio*. En esta aproximación la lagrangiana se puede escribir:

$$L = K + E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 + E[\theta^{KS}(\mathbf{r}_1, \dots, \dots, \mathbf{r}_N)] \quad (2.72)$$

donde  $\theta^{KS}(\mathbf{r}_1, \dots, \dots, \mathbf{r}_N)$  representan el set de orbitales de KS para el estado electrónico fundamental del sistema. En la ejecución de la DM, se calcula la energía del estado fundamental y las posiciones de los núcleos avanzan usando un paso temporal definido, luego se vuelve a calcular la energía y así sucesivamente. O sea durante esta técnica, se cambian las posiciones de los núcleos a lo largo de las trayectorias definidas por la mecánica clásica a partir de fuerzas calculadas en forma *ab initio* con DFT.

### 2.13 Síntesis del capítulo

---

En síntesis en este capítulo hemos descripto someramente los fundamentos teóricos de la metodología de cálculo que será empleada a lo largo de la tesis. Básicamente la Teoría de la Funcional Densidad (DFT) que permitirá determinar a T = 0 K la configuración de equilibrio de los sistemas, clústeres de Pt aislados y soportados sobre superficies de óxidos, para determinar, a partir de éstas configuraciones, las energías relevantes de los sistemas estudiados (energías de cohesión, de adsorción, de formación), las propiedades electrónicas y distribuciones de carga. Luego se describieron dos formas de extender la metodología DFT

a  $T = 0$  K, para considerar efectos térmicos. Una de ellas a través de la aproximación armónica, que será aplicada para describir los modos normales de vibración de clústeres aislados y evaluar a través de éstos, su estabilidad dinámica. Por otro lado se introdujo la técnica de simulación de dinámica molecular *ab initio*, que permite considerar en forma explícita los efectos térmicos a través de seguir la evolución temporal de las trayectorias iónicas, a partir de considerar energías y fuerzas calculadas mediante DFT. Esta técnica será utilizada para la búsqueda de nuevos confórmeros de equilibrio en el caso del clúster de Pt<sub>13</sub> cuyos isómeros simétricos típicos resultan ser inestables. Los detalles más específicos de cómo estas metodologías y técnicas aquí descritas son implementadas en los cálculos serán especificadas en los capítulos sucesivos según el problema específico que en ellos sea tratado.

## 2.14 Referencias

- 
- <sup>1</sup>P. Hohenberg, W. Kohn. 1964, Phys. Rev., Vol. 136 B 8, pág. 64.
  - <sup>2</sup>W. Kohn, L. J. Sham. 1965, Phys. Rev., Vol. A 1133, pág. 140.
  - <sup>3</sup>I. Levine. 2001, "Quantum Chemistry", Pearson Education S.A.
  - <sup>4</sup>R. Eisberg, R. Resnick. 1985, "Quantum Physics", J. Wiley & Sons.
  - <sup>5</sup>S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair. 1980, Can. J. Phys., Vol. 58, pág. 1200.
  - <sup>6</sup>J. P. Perdew and Y. Wang. 1986, Phys. Rev. B, Vol. 33, pág. 8800.
  - <sup>7</sup>A. D. Becke. 1988, Phys. Rev., Vol. A 38, pág. 3098.
  - <sup>8</sup>J. P. Perdew. 1992, Phys. Rev. B, Vol. 46, pág. 6671.
  - <sup>9</sup>J. P. Perdew. 1993, Phys. Rev. B, Vol. 48, pág. 4978.
  - <sup>10</sup>C. Lee, W. Yang, R. G. Parr. 1988, Phys. Rev. B, Vol. 37, pág. 785.
  - <sup>11</sup>J. P. Perdew. 1986, Phys. Rev. B, Vol. 33, pág. 8822.
  - <sup>12</sup>J. P. Perdew, K. Burke and Y. Wang. 1996, Phys. Rev. B, Vol. 54, pág. 16533.
  - <sup>13</sup>A. D. Becke. 1996, J. Chem. Phys., Vol. 104, pág. 1040.
  - <sup>14</sup>J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof. 1996, Phys. Rev. Lett., Vol. 77, pág. 3865.
  - <sup>15</sup>J. C. Phillips, L. Kleinman. 1959, Phys. Rev., Vol. 116, pág. 287.
  - <sup>16</sup>D. R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang. 1979, Phys. Rev. Lett., Vol. 43, pág. 1494.
  - <sup>17</sup>D. Vanderbilt. 1990, Phys. Rev. B, Vol. 41, pág. 7892.
  - <sup>18</sup>K. Laasonen, A. Pasquarello, C. Lee, R. Car, D. Vanderbilt. 1993, Phys. Rev. B, Vol. 47, pág. 10142.
  - <sup>19</sup>P. E. Blöchl. 1994, Phys. Rev. B, Vol. 50, pág. 17953.
  - <sup>20</sup>G. Kresse, J. Joubert. 1999, Phys. Rev. B, Vol. 59, pág. 1758.
  - <sup>21</sup>V. Anisimov, F. Aryasetiawan, A. I. Lichtenstein. 1997, J. Phys. Condens. Matter., Vol. 9, pág. 767.
  - <sup>22</sup>D. S. Sholl, J. A. Steckel. 2009, "Density Functional Theory. A practical Introduction", J. Wiley & Sons.
  - <sup>23</sup>S. Dudarev, G. Botton, S. Savrasov, C. Humphreys, A. Sutton. 1998, Phys. Rev. B., Vol. 57, pág. 1505.
  - <sup>24</sup>C. I. N. Morgade, G. F. Cabeza, N. J. Castellani. 2012, Proceeding XXIII Congreso Iberoamericano De Catálisis, Santa Fe Argentina.
  - <sup>25</sup>R. Bader. 1991, Chem. Rev., pág. 893.
  - <sup>26</sup>A. Togo, I. Tanaka. 2015, Scr. Mater., Vol. 108: pág. 1.
  - <sup>27</sup>C. Kittel. 1998, "Introduction to Solid State Physics", J. Wiley & Sons.

## **Capítulo 3**

### ***Estabilidad dinámica y propiedades vibracionales de nanoclústeres de Pt***

### 3.1 Introducción

---

Resulta interesante el estudio de nanoclústeres atómicos porque frecuentemente exhiben estructuras y propiedades diferentes a las del correspondiente sólido convencional debido a su mayor relación superficie versus volumen.

En particular los clústeres de metales de transición son de especial interés en el campo de la catálisis, especialmente la heterogénea, donde se utilizan por ejemplo pequeños clústeres de Pt, Rh y Pd sobre soportes, usualmente óxidos, para interactuar con adsorbatos, tales como CO, NO e hidrocarburos. Con atención especial en las NPs de Pt, se ha reportado lo importante que éstas resultan en las reacciones de hidrogenación, así como en la reacción WGS.<sup>1</sup> La determinación de la forma y la microestructura de pequeñas partículas metálicas es importante para controlar la actividad catalítica. Sin embargo, en comparación con otros metales de transición, son escasos los estudios teóricos de clústeres de Pt, en particular en lo que se refiere a sus propiedades vibracionales y termodinámicas.

Con respecto a las estructuras del estado fundamental de los clústeres de Pt, se ha concluido a partir de varios estudios iniciales de la superficie de energía potencial, que este elemento tiene muchos isómeros energéticamente posibles.<sup>2-4</sup> Los resultados de estos estudios revelan que las geometrías del estado base pueden diferir significativamente dependiendo de los detalles específicos del modelado realizado. Xiao *et al.*<sup>2</sup> realizan un estudio *ab initio* utilizando pseudopotenciales considerando Pt<sub>n</sub> ( $n \leq 55$ ) en estructuras planas y esféricas. Sus resultados muestran que los clústeres de Pt con estructura plana de hasta nueve átomos son tan estables como sus isómeros tridimensionales; sin embargo, para clústeres de seis átomos, la configuración planar es mucho más estable que las tridimensionales. Los autores también encuentran que la energía del clúster se incrementa apreciablemente por la inclusión de efectos de acoplamiento de espín-órbita (SO) aunque esta contribución a la energía no modifica la estabilidad relativa entre los isómeros de Pt.

Usando una metodología de cálculo similar, Bhattacharyya *et al.*<sup>4</sup> estudian la evolución estructural de Pt<sub>n</sub> ( $n = 2 - 13$ ), reportando que para clústeres de hasta  $n = 9$ , las geometrías planas son favorecidas, y una transición estructural a geometrías no planas ocurre para  $n = 10$ , evolucionando a estructuras cúbicas para clústeres grandes. Se muestra que la transición estructural 2D-3D es causada por una contribución de los orbitales *p* a los enlaces. Ellos encuentran que la geometría más estable para el clúster de Pt<sub>13</sub> es una estructura

cubo-octaédrica (Oh) como en el caso del Pt bulk. Sin embargo, estudios más recientes basados en dinámica molecular *ab initio* a altas temperaturas, indican nuevas geometrías de capa abierta para clústeres de 13 átomos de Rh, Pt y Pd.<sup>3</sup> En este sentido estos clústeres de 13 átomos prefieren las estructuras abiertas de baja simetría en lugar de las compactas de alta simetría, ya que los orbitales *d* se van llenando gradualmente al pasar de Rh a Pd y Pt, generalmente.

Con respecto a las propiedades elásticas y termodinámicas de los clústeres, se han informado comportamientos anómalos a medida que se reduce su tamaño; ejemplos de tales propiedades son el calor específico, la expansión térmica, la temperatura de Debye y la temperatura de transición sólido-líquido.<sup>5-10</sup> El conocimiento del comportamiento vibracional de los clústeres resulta un paso fundamental para comprender su termodinámica específica. Además, dado que las propiedades vibracionales de las NPs son sensibles a sus morfologías, el comportamiento térmico determinado a bajas temperaturas<sup>10,11</sup> se puede utilizar para extraer información sobre sus estructuras más abundantes.<sup>12</sup>

Varios estudios basados en modelos a escala atómica han predicho características particulares de la densidad de estados vibracional (vDOS) de clústeres que no se encuentran presentes en las vDOS del sólido volumétrico. Los aspectos principales de las vDOS de clústeres son obviamente su forma discreta teniendo en cuenta que la cantidad de átomos restringe los modos normales de vibración, además de mostrar la aparición de un mínimo a bajas frecuencias, el "gap acústico" que depende del tamaño y la forma del clúster, y la existencia de modos rígidos localizados, llamados modos super-bulk.<sup>13</sup> Estas particularidades en el espectro de frecuencia del clúster son la consecuencia del tamaño finito y de los efectos de confinamiento cuántico presentes, lo que genera diferencias significativas entre la vDOS del clúster y del sólido convencional. Por ejemplo, para NPs de Au aisladas, estudios experimentales basados en la técnica de dispersión Raman SERS (*surface-enhanced Raman spectroscopy*) han confirmado varias de estas anomalías ya predichas teóricamente.<sup>14</sup> La temperatura efectiva de Debye ( $\Theta_D$ ) para estos clústeres de Au, deducida de sus propiedades térmicas, resulta menor que la del bulk.

Además, varios autores señalan que el modelo  $T^3$  de Debye para el material bulk no sería adecuado para describir el calor específico de NCs, ya que las suposiciones del modelo no se pueden aplicar.<sup>9,10,15</sup> De hecho, para clústeres de  $(\text{CdSe})_n$ , con diámetros entre 1.50 y 2.44 nm, se encontró para los valores medidos del calor específico, una dependencia con la temperatura de  $T^{3/2}$ , en comparación con la ley  $T^3$  de Debye en los sólidos volumétricos. Sin embargo, para este tipo de clústeres de  $(\text{CdSe})_n$ , y a diferencia del caso de oro mencionado anteriormente<sup>14</sup>, los modelos  $T^3$  y  $T^{3/2}$  predicen temperaturas de Debye más altas que las del sólido convencional, y con  $\Theta_D$  disminuyendo a medida que el tamaño del clúster aumenta. En vista de esto, se requieren más investigaciones acerca del comportamiento para la temperatura de Debye de los NCs, como para saber si esperar que esta propiedad deba ser más alta o más baja que los valores del bulk, y qué tipo de nueva ley rige para el comportamiento del calor específico a bajas temperaturas.

Por otro lado, la presencia de un soporte o moléculas de recubrimiento que rodean los clústeres también podría inducir cambios en sus propiedades térmicas. Se han sintetizado NPs de  $\text{Pt}_n$  ( $n > 22$ ) en soportes de alúmina  $\gamma\text{-(Al}_2\text{O}_3)$ <sup>16</sup> y caracterizados experimentalmente mediante EXAFS (*extended x-ray absorption fine structure*). Para estos sistemas se hallaron temperaturas de Debye mayores en relación al Pt bulk. Resultado con igual tendencia se encontró en NPs de Pt recubiertas de polivinilpirrolidona (PVP) de un tamaño promedio de 3 nm.<sup>17</sup> Sin embargo, es natural esperar que las mediciones de EXAFS reprodujeran temperaturas de Debye superiores a la mayor del bulk, ya que dicha técnica es sensible solo a los modos longitudinales, es decir, a los que tienen las frecuencias más altas, brindando información sobre los enlaces más fuertes en la NP (como se muestra en la Ref. [13]). Dado que la temperatura de Debye es una medida de las fuerzas de interacción que actúan en estos sistemas, se puede interpretar que las NPs se encuentran más fuertemente unidas y, por lo tanto, más estables que en el sólido convencional. Conceptualmente podemos pensar que la frecuencia de Debye es la máxima frecuencia de vibración del cristal, y así resulta natural asociarla con la frecuencia de oscilación de un átomo de la red. Esta última, a su vez, está relacionada con la fuerza que liga a un átomo con sus vecinos y con su masa. Esto puede entenderse haciendo una analogía con la Ley de Hooke. Así, cuando la interacción es más fuerte, la frecuencia de oscilación será mayor, además de que para partículas masivas, la frecuencia de oscilación es menor. Trasladando éste razonamiento al caso de un átomo

en una red, es de esperar que los materiales más blandos, es decir, aquellos en los que la interacción del átomo con sus vecinos es más débil, tengan una frecuencia de Debye, y por ende una temperatura de Debye menor que aquellos más rígidos. Del mismo modo, es de esperar que los de mayor masa atómica oscilen con una frecuencia menor que los más livianos, siendo también más baja su temperatura de Debye.

En la Ref. [16] los autores también evaluaron mediante DFT las propiedades vibracionales de las NPs más pequeñas de sus experimentos. Sus resultados confirman la dependencia del tamaño y la forma medida experimentalmente, aunque el papel de la interacción de las NPs de Pt con el soporte no se tuvo en cuenta en los cálculos, así como el magnetismo, que se encuentra presente particularmente en pequeños clústeres.

Aunque el concepto de la temperatura de Debye para los NCs se ha aplicado en muchos de los trabajos revisados anteriormente, el uso de este concepto se debe tomar con precaución, ya que, estrictamente hablando, la hipótesis del modelo no se cumple para las NPs pequeñas. Por lo tanto, asignar una temperatura de Debye a una NP podría, de hecho, considerarse sin sentido. Este problema podría explicar, al menos en parte, las discrepancias entre diferentes experimentos, según cómo se determine la frecuencia de Debye.

El objetivo principal del capítulo de esta tesis es poder abordar varios de los problemas acerca de NCs aislados discutidos anteriormente realizando cálculos DFT con polarización de espín. En este sentido, se busca estudiar en forma sistemática el aspecto estructural, las propiedades magnéticas, vibracionales y termodinámicas de NCs de Pt<sub>n</sub> (n = 2, 4, 13, 19, 55, 79, 85 y 147) aislados, y analizar cómo el tamaño de estos clústeres y su geometría influyen en estas propiedades. En particular, se hará énfasis en las propiedades vibracionales y termodinámicas de NPs que merecen especial atención, ya que se han reportado pocos trabajos y todavía hay preguntas fundamentales no resueltas.

En la Figura 3.1, se indican las geometrías estudiadas. En particular para el clúster de Pt<sub>4</sub> se estudiaron dos isómeros bidimensionales (cuadrado plano: P, y rómbico: R), y el tridimensional (tetraédrico: T). Para los clústeres de mayor tamaño (13, 55 y 147) se consideraron las geometrías de capas cerradas octaédricas (Oh) e icosaédricas (Ih). Las (Oh) se caracterizan por presentar caras cuadradas (100) y triangulares (111) en su superficie y los (Ih) sólo por caras triangulares (111). En particular, la geometría (Oh) resulta importante porque es la estructura de equilibrio que presenta el Pt en el sólido volumétrico, como se ha

expresado antes. Completando el estudio de clústeres de mayor tamaño, se consideraron las geometrías (Oh) en clústeres de 19, 79 y 85 átomos.

Un caso particular manifiesta el clúster formado por 13 átomos, al representar la primera estructura de capa cerrada del tipo (Oh) e (Ih) que se encuentra formada por un átomo central y sus primeros vecinos; es por ello que en este capítulo se lo analiza en forma especial. Recientemente se ha descubierto que las estructuras no compactas con geometrías planas o en capas pueden ser tan estables como las esféricas para clústeres pequeños. Por esta razón, para el caso particular de Pt<sub>13</sub>, también consideramos la estructura del tipo de doble triángulo (aquí se denotará como (DT-1)) predicha por Wang *et al.*<sup>3</sup>, en base a cálculos DFT y dinámica molecular a altas temperaturas. En este estudio realizado para clústeres de Rh, Pt y Pd de 13 átomos, ellos encuentran que a medida que los orbitales *d* se van llenando gradualmente al pasar desde el Rh al Pt y Pd, se prefieren estructuras abiertas de baja simetría con respecto a estructuras compactas de alta simetría, como podría esperarse para los metales de banda *d* casi llenos. Por lo tanto esta tendencia estructural se explica a partir de sus estructuras electrónicas. Aquí, con el fin de investigar más profundamente el clúster de Pt<sub>13</sub>, y analizar luego sus propiedades vibracionales y termodinámicas, se desarrollaron simulaciones de dinámica molecular *ab initio* para tener explícitamente en cuenta los efectos de la temperatura y explorar la existencia de otros isómeros de más bajas energías. Estas simulaciones dieron lugar a la predicción de un nuevo isómero estable con estructura en capas (denominado (DT-2)), que difiere de la publicada por Wang, aunque con energía similar. Los resultados descriptos y discutidos en este capítulo han sido publicados recientemente.<sup>18</sup>

Luego, para las configuraciones más estables de cada tamaño de los clústeres involucrados (Pt<sub>13</sub>(DT-1), Pt<sub>13</sub>(DT-2), Pt<sub>19</sub>(Oh), Pt<sub>55</sub>(Oh), Pt<sub>79</sub>(Oh)) y Pt bulk, se calculó la densidad de estados vibracional (vDOS), y a partir de ella se determinó el calor específico utilizando un método de cálculo apropiado. Se compararon los resultados teóricos obtenidos con experimentales disponibles.

### 3.2 Metodología de cálculo y geometrías estudiadas

---

Para poder realizar las simulaciones computacionales de los sistemas abordados, se tuvieron en cuenta métodos cuánticos *ab initio* para representar las interacciones

interatómicas. Se utilizó el código de cálculo VASP (*Vienna ab initio simulation package*).<sup>19-21</sup> En VASP los orbitales electrónicos, la densidad de carga electrónica y el potencial local se expresan como conjuntos de bases que combinan ondas planas. Las interacciones entre los electrones y los iones se describen utilizando pseudopotenciales a través del método PAW<sup>22</sup>. Los cálculos se realizaron con polarización de espín y se usó la aproximación de gradientes generalizados (GGA) para evaluar las energías de correlación e intercambio (PW91).<sup>23,24</sup> La base de ondas planas fue generada considerando 10 electrones para Pt ( $5d^96s^1$ ). El corte en la energía cinética para la expansión de las ondas planas fue de 450 eV. Las NPs fueron localizadas dentro de una supercelda cúbica de 20 Å y la zona de Brillouin (ZB) fue muestreada en una malla de puntos k, centrada en el punto  $\Gamma$  ( $1 \times 1 \times 1$ ). El criterio de convergencia para la energía y la fuerza utilizado fue de 0.1 meV y 1 meV/Å, respectivamente. Para el bulk se consideró una malla de ( $17 \times 17 \times 17$ ) puntos k.

Las energías de cohesión por átomo ( $E_{coh}$ ) para cada una de las estructuras fueron calculadas usando la siguiente expresión:

$$E_{coh} = \frac{E_{clúster} - nE_{átomo}}{n} \quad (3.1)$$

donde  $E_{clúster}$  es la energía total del clúster de Pt, "n" es el número de átomos en el clúster,  $E_{átomo}$  es la energía total de un átomo de Pt aislado. Para evaluar la intensidad de los enlaces entre los átomos que conforman los clústeres, se calculó la energía de cohesión por enlace ( $E_b$ ) a través de:

$$E_b = \frac{E_{clúster} - nE_{átomo}}{N} \quad (3.2)$$

donde  $E_{clúster}$  es la energía total del clúster de Pt, N es el número de enlaces en el clúster.

En este capítulo, como ya se ha mencionado, se investigan varias estructuras representativas de los clústeres de  $Pt_n$ , que se muestran en la Figura 3.1. Las estructuras iniciales se eligen de acuerdo con la bibliografía y se relajan sin imponer ninguna restricción de simetría. Además para evaluar la fidelidad de los resultados y compararlos con resultados previos ya reportados, se consideró el dímero de Pt ( $Pt_2$ ) que ha sido muy investigado experimentalmente.<sup>25-27</sup>

El acoplamiento espín-órbita implementado en VASP por Kresse y Lebacqz<sup>28</sup> siguiendo el enfoque de Kleinman<sup>29</sup> y MacDonald<sup>30</sup> también se incluyó en algunos de los cálculos para

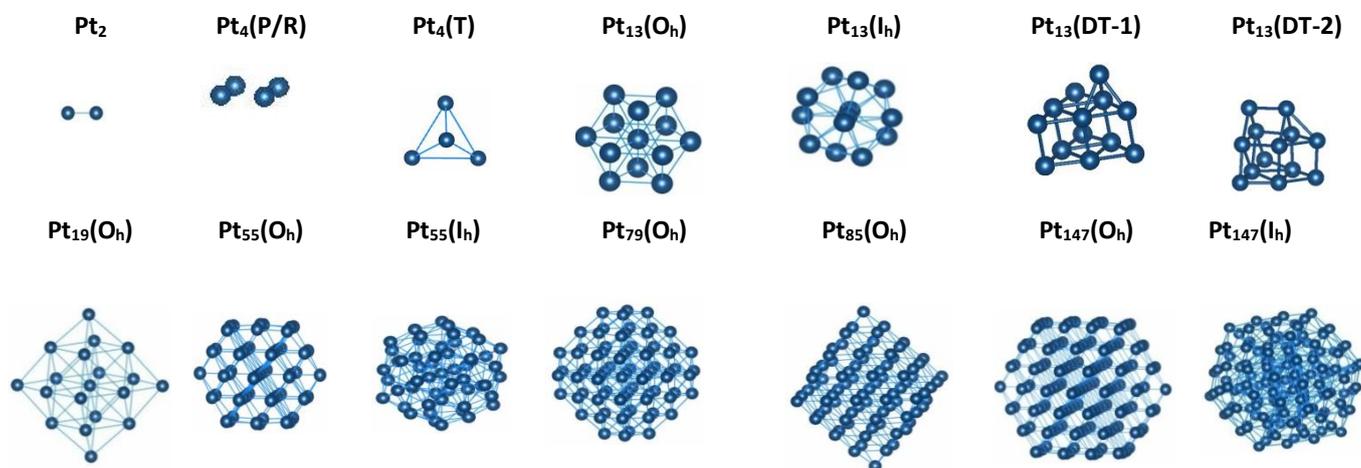
evaluar su efecto sobre la estabilidad de los clústeres, considerando en particular el dímero Pt<sub>2</sub>, y los isómeros de Pt<sub>4</sub>. El tratamiento de estructuras magnéticas no colineales se implementa en VASP por Hobbs *et al.*<sup>31</sup> Además del caso del dímero Pt<sub>2</sub>, para poder determinar una tendencia y tener más información teórica, se evaluaron los isómeros Pt<sub>4</sub> y Pt<sub>13</sub>, la superficie Pt(111) y el Pt bulk. En este sentido, se consideraron diferentes direcciones (100, 010 y 001) del campo magnético aplicado (SAXIS).

Para el clúster Pt<sub>13</sub>, se realizaron simulaciones de DM considerando las geometrías (Oh) e (Ih) como configuraciones iniciales. En particular, se aplicó esta metodología para verificar sus estabilidades. El esquema de integración de Verlet se usó con un paso de tiempo de 20 fs y dejando libre la geometría molecular obtenida. El tiempo total de la simulación de DM fue de alrededor de 100 ps. La temperatura del sistema fue establecida en 300 K utilizando un termostato de Nosé-Hoover.

El espectro vibracional de los clústeres y del bulk se caracterizaron considerando la aproximación armónica y el uso del código de Phonopy.<sup>32</sup> Las frecuencias vibracionales se determinaron a través de la diagonalización de la matriz dinámica, construida a partir de la matriz de constantes de fuerza obtenida por el método de desplazamientos finitos. La densidad de estados vibracional del sistema se determinó a partir del espectro de frecuencias discretas aplicando un ancho de alrededor de 0.05 THz; este valor representa aproximadamente la diferencia entre la frecuencia máxima y mínima del espectro dividida por 100. En este capítulo, se calcula la vDOS de los clústeres Pt<sub>n</sub> (n = 13, 19, 55 y 79 átomos) para analizar sus características específicas y comparar con el bulk. Finalmente, a partir del espectro de vibración así calculado, el calor específico a volumen constante en función de la temperatura se obtiene como:<sup>32</sup>

$$c_V = \sum_{qj} k_B \left( \frac{\hbar \omega_{qj}}{k_B} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar \omega_{qj}}{k_B T}\right)}{\left[ \exp\left(\frac{\hbar \omega_{qj}}{k_B T}\right) - 1 \right]^2} \quad (3.3)$$

donde las sumas se realizan sobre las frecuencias vibracionales discretas ( $\omega_{qj}$ ) del sistema en la primera zona de Brillouin,  $q$  representa el vector de onda y  $j$  el índice de la banda.



**Figura 3.1.** Geometrías de los clústeres de  $Pt_n$  ( $n = 2, 4, 13, 19, 55, 79, 85, 147$ ). Entre paréntesis se indica la simetría, P (planar), R (rombo), T (tetraedro), Ih (icosaedro), Oh (octaedro), DT (doble triángulo).

### 3.3 Resultados y discusión

En esta sección se discutirán los resultados obtenidos para las propiedades cohesivas, magnéticas y estructurales, así como también las vibracionales y termodinámicas calculadas de los clústeres de  $Pt_n$  modelados. Como complemento, analizamos la contribución de los efectos de acoplamiento SO para algunos clústeres específicos ( $n = 2, 4, 13$ ), la superficie de Pt(111) y el sólido convencional de Pt. Para  $Pt_{13}$  estudiamos los problemas de la estabilidad estructural para las simetrías (Oh) e (Ih) donde se realizaron simulaciones de DM para investigar la aparición de nuevos isómeros de baja energía.

#### 3.3.1 Propiedades estructurales, cohesivas y magnéticas

En la Tabla 3.1 se presentan los resultados obtenidos para las propiedades indicadas. Específicamente se indican los resultados para la energía de cohesión ( $E_{coh}$ ) por átomo y de enlace promedio ( $E_b$ ), la distancia interatómica promedio ( $\langle d \rangle$ ) y los momentos magnéticos por átomo ( $\mu$ ).

Primeramente se analizaron los casos del dímero y el sólido de Pt, casos para los cuales existe información experimental con la cual contrastar los resultados teóricos, y poder evaluar así el grado de confiabilidad de nuestras predicciones, como ya se ha mencionado.

**Tabla 3.1.** Energías de cohesión por átomo ( $E_{\text{coh}}$ ), energías de enlace promedio ( $E_b$ ), momento magnético por átomo ( $\mu$ ) y distancias promedio ( $\langle d \rangle$ ) para clústeres de  $\text{Pt}_n$ .

Clústeres	$E_{\text{coh}}$ (eV/átomo)	$E_b$ (eV/enlace)	$\mu$ ( $\mu_B$ /átomo)	$\langle d \rangle$ (Å)
$\text{Pt}_2$	-1.85	-3.71	0.93	2.33
$\text{Pt}_4(\text{T})$	-2.70	-1.81	0.43	2.60
$\text{Pt}_4(\text{P})$	-2.67	-2.68	0.46	2.46
$\text{Pt}_4(\text{R})$	-2.68	-2.68	0.49	2.47
$\text{Pt}_{13}(\text{Oh})$	-3.63	-1.31	0.48	2.68
$\text{Pt}_{13}(\text{Ih})$	-3.61	-1.12	0.38	2.73
$\text{Pt}_{13}(\text{DT-1})$	-3.85	-1.85	0.13	2.60
$\text{Pt}_{13}(\text{DT-2})$	-3.86	-1.79	0.31	2.60
$\text{Pt}_{19}(\text{Oh})$	-4.05	-1.28	0.28	2.71
$\text{Pt}_{55}(\text{Oh})$	-4.48	-1.28	0.00	2.72
$\text{Pt}_{55}(\text{Ih})$	-4.50	-1.05	0.24	2.76
$\text{Pt}_{79}(\text{Oh})$	-4.68	-1.40	0.08	2.71
$\text{Pt}_{85}(\text{Oh})$	-4.75	-1.39	0.00	2.71
$\text{Pt}_{147}(\text{Oh})$	-4.79	-1.07	0.00	2.76
$\text{Pt}_{147}(\text{Ih})$	-4.81	-1.22	0.23	2.76
<b>Pt-sólido</b>	-5.51	-0.92	0.00	2.81

Para el caso del  $\text{Pt}_2$ , la distancia de equilibrio predicha en nuestros cálculos guarda buen acuerdo con el experimental reportado por Airola *et al.*<sup>33</sup> de 2.33 Å. Respecto de la energía de cohesión por átomo, en comparación con el valor experimental (-1.57 eV/átomo)<sup>27</sup> el valor obtenido en esta tesis lo sobreestima en 15% (-1.85 eV/átomo). En cuanto al momento magnético, el valor obtenido de 0.932  $\mu_B$ /átomo está en buen acuerdo con el obtenido *ab initio* por Xiao *et al.*<sup>2</sup> de 1.0  $\mu_B$ /átomo. Por otro lado, para el sólido de Pt, la energía de cohesión calculada de -5.51 eV/átomo presenta un buen acuerdo con el valor experimental: -5.85 eV/átomo; mientras que la distancia interatómica de equilibrio calculada sobreestima al valor experimental (2.77 Å) en un 1.5%.<sup>34</sup> Como es de esperar el momento magnético predicho para el sólido es nulo, ya que el Pt sólido es no magnético.

En el caso del  $\text{Pt}_4$  de los tres tipos de configuraciones consideradas, el clúster (T) es el que resulta ser más estable (-2.7 eV/átomo). Las formas (P) y (R) son prácticamente degeneradas con valores de energías de cohesión de -2.67 eV/átomo y -2.68 eV/átomo, respectivamente.

En el próximo capítulo de esta tesis, se podrá observar que cuando estos clústeres se depositan en un sustrato de rutilo ( $\text{TiO}_2$ ), su estabilidad relativa se invierte. Este caso será estudiado considerando la potencial aplicación del sistema como catalizador.<sup>35</sup> En efecto, la configuración (P) soportada se estabiliza con respecto a la (T) por 0.44 eV; la mayor estabilidad de la configuración (P) se atribuye a su mayor interacción con el soporte. Mientras que, sin embargo para el clúster  $\text{Pt}_4$  aislado, el isómero (T) es más estable que el (P) por solo por 0.03 eV.

Existen estudios previos donde se manifiesta que el acoplamiento SO juega un rol importante en la determinación de las estructuras de NPs pequeñas de Pt. En particular en un trabajo reportado por Huda. *et al.*<sup>36</sup> se informa el efecto que produce el acoplamiento SO en pequeños clústeres de  $\text{Pt}_n$  con  $n \leq 5$ . Por esta razón, se probaron los efectos de SO en el proceso de optimización para evaluar cómo esta interacción influye en las energías cohesivas y la estabilidad relativa de los clústeres. Los resultados revelan que cuando se consideran los efectos de SO, la diferencia de energía obtenida al incluir el acoplamiento de SO en comparación con los que no lo tienen (NSO) es de  $\sim 0.45$  eV/átomo para todos los casos evaluados (ver Tabla 3.2). Esta tendencia está de acuerdo con los resultados de la Ref. [37]. En el caso de  $\text{Pt}_2$ , la energía de cohesión de SO así obtenida es más cercana al valor experimental de -1.57 eV/átomo.<sup>38</sup> En el caso de los clústeres de  $\text{Pt}_4$ , la estabilidad relativa entre las diferentes geometrías se invierte, ya que con SO el clúster (P) es más estable que el (T) por una diferencia que va entre 0.05 a 0.11 eV/átomo dependiendo de la orientación del SAXIS, mientras que, como se dijo anteriormente, con NSO, el clúster (T) es más estable que el (P) por sólo 0.03 eV/átomo.

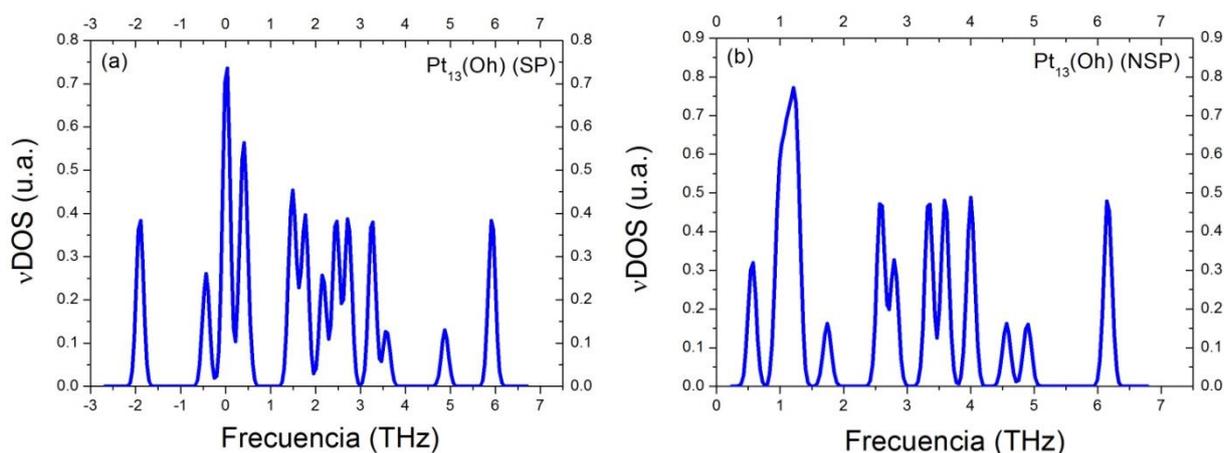
**Tabla 3.2.** Energías cohesivas por átomo para  $\text{Pt}_2$ ,  $\text{Pt}_4(\text{P})$ ,  $\text{Pt}_4(\text{T})$ ,  $\text{Pt}_{13}(\text{DT-2})$ ,  $\text{Pt}(111)$  y  $\text{Pt}$  bulk con acoplamiento espín-órbita. Se consideraron varias direcciones (001, 010 y 100) del campo magnético aplicado (SAXIS).  $\Delta E$  es la diferencia de energía total obtenida al incluir el acoplamiento SO en comparación con aquellos que no lo tienen en cuenta (NSO). Los valores están dados en eV/átomo;  $\langle d \rangle_{\text{SO}}$  es el promedio de las distancias Pt-Pt cuando se incluye SO.

	$\Delta E$ (SO-NSO)	$E_{\text{coh}}$ (SO-001)	$E_{\text{coh}}$ (SO-010)	$E_{\text{coh}}$ (SO-100)	$\langle d \rangle_{\text{SO}}$ (Å)
<b><math>\text{Pt}_2</math></b>	-0.46	-1.38	-1.40	-1.40	2.35
<b><math>\text{Pt}_4(\text{P})</math></b>	-0.54	-2.29	-2.30	-2.24	2.45
<b><math>\text{Pt}_4(\text{T})</math></b>	-0.41	-2.19	-2.19	-2.19	2.60
<b><math>\text{Pt}_{13}(\text{DT-2})</math></b>	-0.44	-3.37	-3.37	-3.37	2.62

<b>Pt(111)</b>	-0.45	-4.79	-4.79	-4.79	2.77
<b>Pt bulk</b>	-0.45	-5.04	-5.04	-5.04	2.82

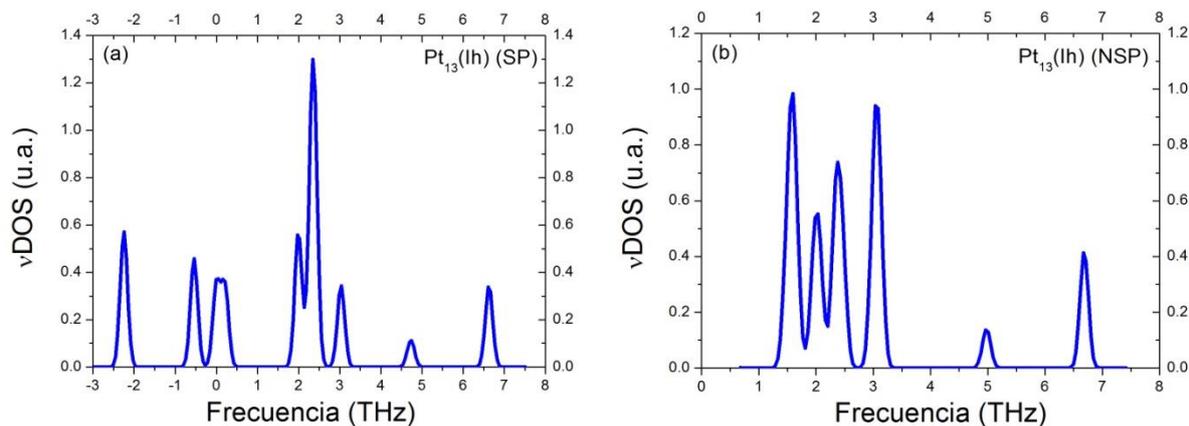
El hecho de que al incluir SO, la estructura (P) sea más estable está de acuerdo con los resultados de Huda *et al.*<sup>36</sup> Sin embargo, para el clúster Pt<sub>13</sub>, el estudio de Błonski *et al.*<sup>37</sup> indica que incluir el acoplamiento de SO tiene menos influencia en el orden de estabilidad de los isómeros, y se prefieren los isómeros con apilamientos de capas sobre los de capa cerrada. En vista de esto, es de esperar que aunque el acoplamiento de SO afecta a las energías de enlace de los clústeres de Pt, y probablemente también afecte a las frecuencias de vibración, en lo que sigue de esta tesis no se tendrá en cuenta para el análisis de las propiedades magnéticas y cohesivas, así como en el estudio de las propiedades vibracionales y térmicas de los clústeres más grandes.

Para clústeres de Pt<sub>n</sub> más grandes ( $n \geq 13$ ), al comparar la estabilidad relativa entre las simetrías (Oh) e (Ih) para Pt<sub>n</sub> de capa cerrada ( $n = 13, 55, 147$ ), se encontró que ambos están prácticamente degenerados con una diferencia de energía de aproximadamente 0.02 eV/átomo. Sin embargo, el caso de Pt<sub>13</sub> merece más atención. Para este isómero de 13 átomos, la geometría menos simétrica (en capas) de doble triángulo (aquí denominada DT-1) es la que tiene la energía más baja<sup>3</sup>. Además, la inspección del espectro vibracional (Oh) e (Ih) del Pt<sub>13</sub> revela que ambos isómeros son inestables, ya que aparecen frecuencias imaginarias, como se muestra en la Figura 3.2 para el caso (Oh).



**Figura 3.2.** Densidad de estados vibracional (vDOS) para Pt<sub>13</sub>(Oh) con polarización de espín (SP) (a) y sin polarización de espín (NSP) (b). La presencia de frecuencias imaginarias (indicadas como frecuencias negativas) se observan para el caso SP.

Cuando se realizan cálculos sin polarización de espín (NSP), estas inestabilidades se eliminan como se muestra en la Figura 3.2 (b). Se encontró un comportamiento similar para el isómero (Ih) reflejado en la Figura 3.3. Sin embargo, debe observarse que los clústeres magnéticos Pt<sub>13</sub>(Oh) e (Ih) tienen energías más bajas que sus correspondientes isómeros no magnéticos, en aproximadamente 0.10 y 0.12 eV/átomo, respectivamente.

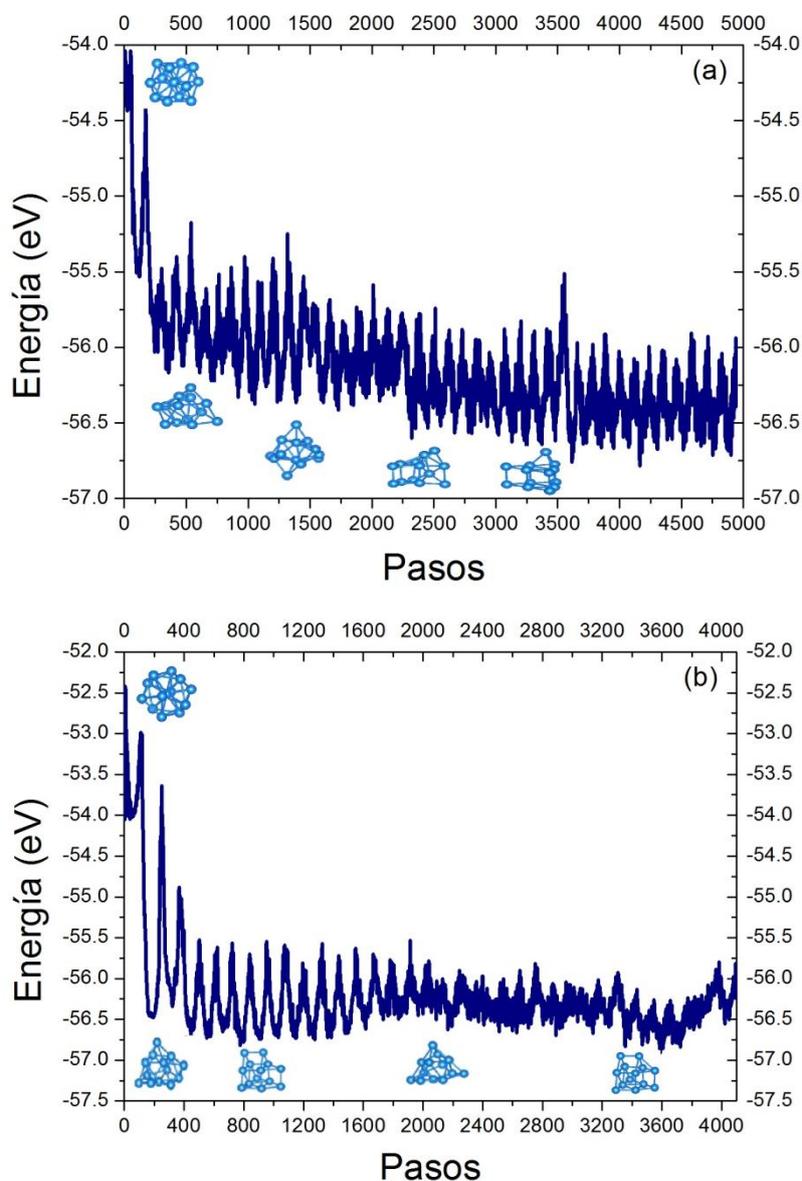


**Figura 3.3.** Densidad de estados vibracional (vDOS) para Pt<sub>13</sub>(Ih) con polarización de espín (SP) (a) y sin polarización de espín (NSP) (b). La presencia de frecuencias imaginarias (indicadas como frecuencias negativas) se observan para el caso SP.

La inestabilidad de los clústeres (Oh) e (Ih) del Pt<sub>13</sub> se investiga aquí exponiéndolos explícitamente a una temperatura de 300 K en una simulación de DM, a partir de las correspondientes configuraciones iniciales Pt<sub>13</sub>(Oh) y Pt<sub>13</sub>(Ih) relajadas previamente. La energía total en función del número de pasos para cada ejecución de DM se muestra en la Figura 3.4. Al mismo tiempo, mediante este procedimiento, se puede explorar la existencia de configuraciones de clústeres estables. La figura muestra que, en ambos casos, después de aproximadamente 50 ps, se produce una transición con los clústeres evolucionando hacia geometrías menos simétricas. Algunos de ellos se muestran a lo largo de las corridas de DM. En la primera parte de cada ejecución de DM, el clúster Pt<sub>13</sub> continúa oscilando alrededor de sus respectivas configuraciones (Oh) e (Ih) pero en estados no magnéticos. En ambos casos, después de la transición, los isómeros adoptan varias geometrías no simétricas.

En particular, para la simulación de DM a partir del clúster Pt<sub>13</sub>(Oh), se detectan configuraciones similares a la (DT-1) después de 2250 pasos aproximadamente. De hecho, para el paso 3600 aproximadamente de la corrida, el clúster adopta una configuración (DT-1) y sigue oscilando entorno a él con una energía más baja que la energía de la configuración inicial de (Oh) en aproximadamente 0.18 eV/átomo. Esto es consistente con la diferencia de

energía entre los clústeres (Oh) y (DT-1) obtenidos en los cálculos estáticos reportados en la Tabla 1.



**Figura 3.4.** Simulación de DM *ab initio* desde las configuraciones iniciales  $Pt_{13}(Oh)$  (a) y  $Pt_{13}(Ih)$  (b). Se muestran algunas estructuras representativas antes y después de la transición.

Algo similar ocurre en la ejecución de DM si se toma como configuración inicial la geometría  $Pt_{13}(Ih)$ . En este caso, un nuevo isómero de baja energía denominado  $Pt_{13}(DT-2)$  aparece en aproximadamente 3600 pasos, con una energía más baja en 5 meV/átomo con respecto a la del  $Pt_{13}(DT-1)$ , casi degenerada con este último. Si bien, en ambos isómeros, los planos triangulares de tipo (111) están presentes, hay diferencias significativas. En el caso del (DT-1), los planos (111) se encuentran en paralelo formando dos capas, mientras

que en el caso del (DT-2), estos se colocan de forma perpendicular compartiendo una línea de tres átomos. Este isómero presenta simetría de reflexión con respecto a un plano diagonal a ambos planos, y pasa a través de los átomos compartidos (ver Figura 3.1).

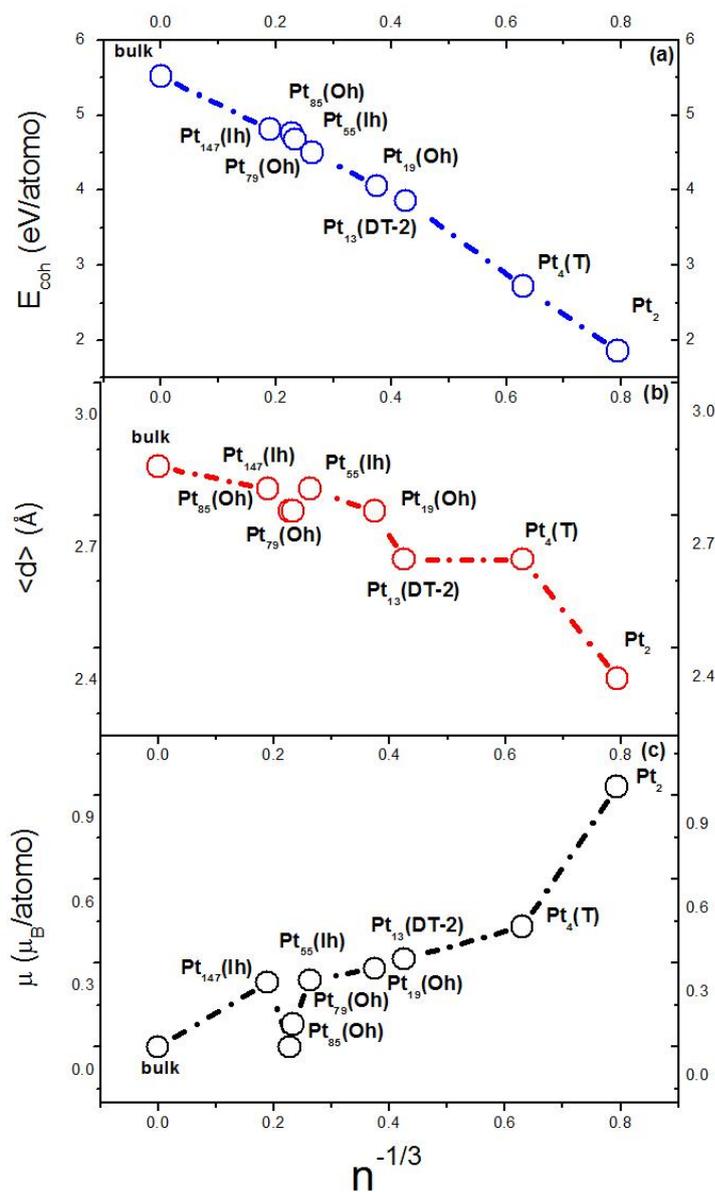
Se debe tener en cuenta que los isómeros de baja energía encontrados en las corridas de DM (Figura 3.4) corresponden a estructuras de capas abiertas no compactas, que presentan patrones cúbico-cuadrados combinados con caras triangulares, en línea con las tendencias encontradas en trabajos anteriores.<sup>2,3</sup> Estas estructuras ordenadas de bicapa abierta y cuadrada cúbica son una consecuencia de los átomos de Pt que tienen orbitales  $d$  abiertos ( $5d^96s^1$ ) que conducen a enlaces direccionales. Los arreglos triangulares conducen a un mayor número de primeros vecinos lo que optimiza las interacciones. Las estructuras cúbica-cuadradas, al estar menos coordinadas, presentan una hibridación de orbitales  $d$  más fuertes, que contribuye a reducir la energía del clúster.<sup>2</sup> Los isómeros de baja energía para los clústeres de Pt presentan una mezcla de ambas estructuras, triangular y cúbica-cuadrada.<sup>2</sup> De hecho, el nuevo isómero más bajo  $Pt_{13}$ (DT-2) encontrado en esta tesis es otra estructura en capas con una disposición particular diferente con caras triangulares y cuadradas distorsionadas, como se muestra en la Figura 3.1.

El espectro  $\nu$ DOS calculado de los clústeres  $Pt_{13}$ (DT-1) y  $Pt_{13}$ (DT-2) indica que son estables. Este hecho se tratará en la siguiente subsección, al considerar la dependencia de las propiedades vibracionales y térmicas con el tamaño de los NCs.

Se observa en las dos corridas de DM que se muestran en la Figura 3.4, como los isómeros permanecen inicialmente oscilando en sus configuraciones (Oh) e (Ih), mientras que, en vista de su inestabilidad, deberán transformarse casi de inmediato a otra configuración. La razón por la que permanecen en las geometrías (Oh) e (Ih) es que se vuelven no magnéticas a medida que se manifiestan los efectos de la temperatura. Estos clústeres no magnéticos son estables, ya que su  $\nu$ DOS no presenta frecuencias imaginarias, como se muestra en la Figura 3.2 (b) para el caso  $Pt_{13}$ (Oh) y 3.3 (b) para el caso  $Pt_{13}$ (Ih) .

Ahora bien, a fin de tener un conocimiento global de las propiedades físicas, se analizará la dependencia de las energías cohesivas, las distancias medias de enlace y el momento magnético que corresponde a las configuraciones de clústeres más estables, con el tamaño de los mismos. Para este objetivo, los resultados se representan en la Figura 3.5 como una función de  $n^{-1/3}$ , donde "n" es el número de átomos en el clúster. Los cálculos de prueba

para el dímero y el Pt bulk también se incluyen en el gráfico, y las energías de cohesión se analizan y grafican en valor absoluto. En general, la energía cohesiva aumenta a medida que el tamaño del clúster crece desde su valor para Pt<sub>2</sub> hasta el valor en el nivel bulk (ver Figura 3.5) en correlación con un aumento no monótono en la distancia de enlace promedio.



**Figura 3.5.** (a) Energías de cohesión por átomo ( $E_{\text{coh}}$ ), (b) distancia promedio ( $\langle d \rangle$ ) y (c) momento magnético por átomo ( $\mu$ ) de las configuraciones más estables calculadas en función del tamaño del clúster.

Para las configuraciones estudiadas aquí, las distancias interatómicas promedio se contraen con respecto al valor del sólido, como se informó en experimentos realizados con NPs recubiertas y soportadas.<sup>16,17</sup>

Con respecto al momento magnético por átomo en función del tamaño del clúster, y para los diferentes tamaños y geometrías consideradas, la Tabla 3.1 muestra que, a pesar del hecho de que el Pt a nivel volumétrico no es magnético, los NCs de Pt exhiben magnetismo. En este sentido, el momento magnético, disminuye más o menos monótonamente a medida que aumenta el tamaño del clúster, tendiendo al valor nulo correspondiente al sólido. Las excepciones son Pt<sub>79</sub>(Oh) y Pt<sub>85</sub>(Oh) que muestran una reducción significativa en sus momentos magnéticos, que se correlaciona con una reducción marcada en su distancia de enlace promedio con respecto a la tendencia general mostrada en la Figura 3.5 (b).

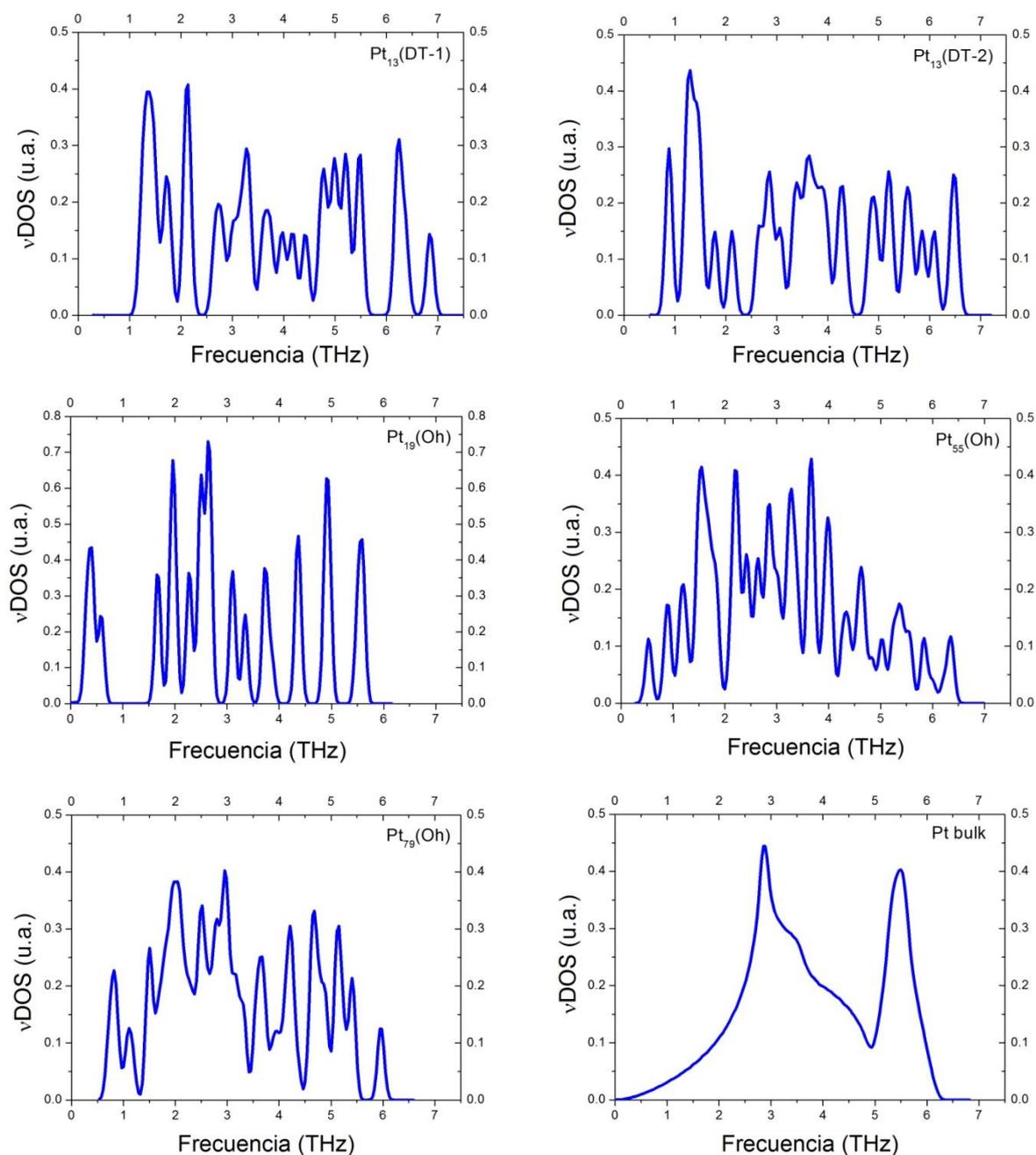
Se pueden esperar momentos magnéticos distintos de cero para pequeños clústeres de metales de transición, incluso para sólidos *4d* y *5d* no-magnéticos, debido a su número de coordinación efectivo reducido así como a su alta simetría. La presencia de un comportamiento ferromagnético en este tipo de sistemas puede explicarse en términos del simple criterio de Stoner<sup>39</sup> que se mantiene debido a la banda *d* más estrecha que se encuentra para los clústeres pequeños en comparación con el volumen, y la mayor densidad de estados en el nivel de Fermi. Específicamente, con estas ideas y un modelo de banda *d* cuadrada simple, se encuentra que el momento magnético promedio del clúster disminuye respecto al momento magnético del volumen como  $n^{-1/3}$ .<sup>39,40</sup> La variación oscilatoria del momento magnético con "n" se origina en la geometría específica del clúster en cada tamaño.

En resumen, los resultados actuales muestran un buen acuerdo con otros resultados teóricos de la literatura y con la información experimental disponible sobre Pt<sub>2</sub> y el sólido volumétrico. En la siguiente sección se extiende esta metodología de cálculo para incluir efectos térmicos y así poder estudiar las propiedades vibracionales y calor específico a volumen constante de algunos clústeres seleccionados de Pt.

### 3.3.2 Propiedades vibracionales y calor específico a volumen constante ( $c_v$ )

En esta subsección, se informan los resultados obtenidos al calcular la densidad de estados vibracional (vDOS) y el calor específico a volumen constante ( $c_v$ ) para algunos clústeres seleccionados de Pt<sub>n</sub>. Específicamente, se discuten las características generales en las vDOS calculadas de clústeres de Pt<sub>n</sub>, con  $n = 13, 19, 55$  y  $79$ . Para el presente análisis, fueron seleccionados clústeres en la geometría de tipo (Oh), debido a la cristalización fcc del Pt a nivel bulk. El Pt<sub>13</sub>, que es inestable en esta geometría, se trató en las configuraciones de

geometrías en capas abiertas encontradas de menor energía (DT-1) y (DT-2). La Figura 3.6 muestra los espectros obtenidos.



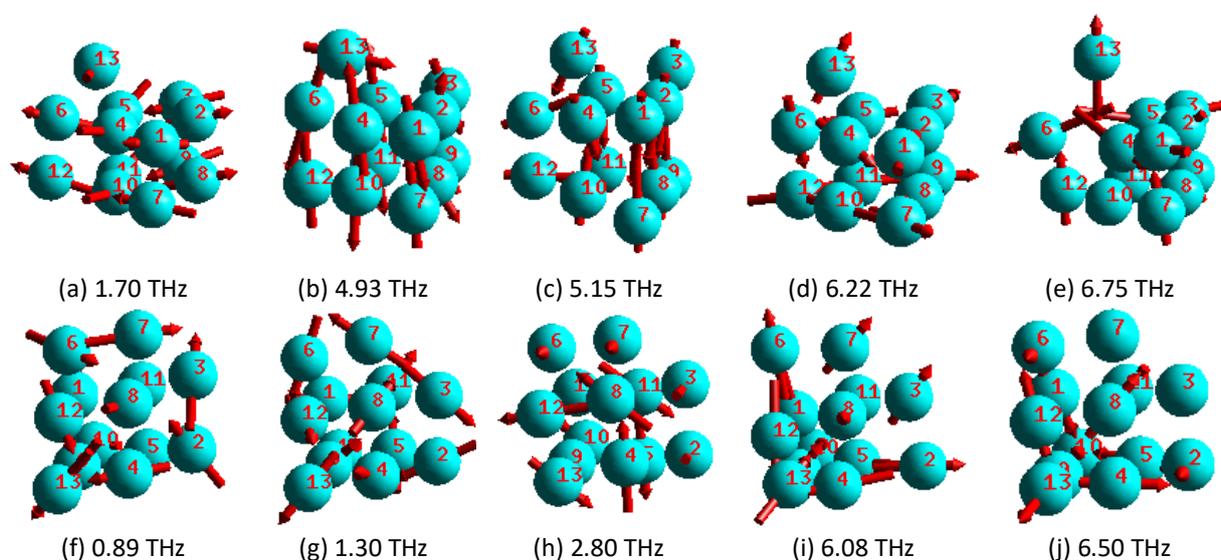
**Figura 3.6.** Densidad de estados vibracional en función de  $\nu$ , donde  $(\nu=\omega/2\pi)$ :  $\text{Pt}_{13}(\text{DT-1})$ ,  $\text{Pt}_{13}(\text{DT-2})$ ,  $\text{Pt}_{19}(\text{Oh})$ ,  $\text{Pt}_{55}(\text{Oh})$ ,  $\text{Pt}_{79}(\text{Oh})$  y Pt sólido.

Para el caso del dímero  $\text{Pt}_2$ , la frecuencia de vibración calculada es de  $233.33 \text{ cm}^{-1}$  (7 THz), lo que está en buena concordancia con el valor experimental de  $222.46 \pm 0.66 \text{ cm}^{-1}$  medido en un estudio de fluorescencia dispersa en fase gaseosa.<sup>41</sup> Por otro lado, el espectro

vDOS para Pt del sólido bulk muestra la forma típica esperada de un sólido fcc de Pt. La temperatura de Debye calculada sobreestima solo un 3.5% el valor experimental de 240 K.<sup>34</sup>

La vDOS de los clústeres seleccionados presenta un espectro de frecuencias discretas que se desvían del comportamiento del sólido. Se destaca el hecho de que estos sistemas nanométricos no siguen un modelo de Debye como sucede en el sólido bulk. En todos los casos, se observa una intensificación de los modos de baja frecuencia con respecto a los correspondientes del sólido, un efecto que se origina en los modos de vibración localizados en átomos de superficie menos coordinados. Para la mayoría de los tamaños de clústeres, las frecuencias máximas de sus espectros son más altas que la frecuencia máxima presente en el sólido. Con respecto al extremo de baja frecuencia de los espectros, se puede observar en todas las geometrías estudiadas la existencia de los llamados gaps de confinamiento. Conceptualmente se puede pensar que al aumentar el confinamiento cuántico reduciendo el tamaño de las NPs, los modos normales de vibración permitidos se encuentran más separados, generando gaps que son más pronunciados. De hecho, las características generales que aquí se encuentran son compatibles con las observadas en estudios anteriores para otros materiales y geometrías de clústeres.<sup>10,13</sup> Se ha demostrado que el tamaño de los gaps de confinamiento de baja frecuencia depende de los detalles estructurales de los clústeres, y de su tamaño, siendo menor para clústeres más grandes. Además, las configuraciones más simétricas tienden a presentar mayores gaps de confinamiento, en comparación con los más desordenados y menos coordinados. Se espera que estos últimos presenten enlaces más distorsionados y, por lo tanto, más débiles, lo que, en consecuencia, conduce a frecuencias más pequeñas que las de los clústeres simétricos y con estructuras más similares a las del sólido volumétrico.<sup>13</sup> Sin embargo, para las configuraciones actuales, no se pudo establecer una correlación entre la magnitud del gap y el tamaño o estructura del clúster, ya que se están considerando diferentes tipos de estructuras (Oh) y de capas para el Pt<sub>13</sub>. Comparando los espectros de vibración para las configuraciones de capa abierta Pt<sub>13</sub>(DT-1) y Pt<sub>13</sub>(DT-2), se encuentra un gap de confinamiento mayor para (DT-1) que para (DT-2), a pesar del hecho de que ambos clústeres tienen un nivel similar de simetría y el mismo número promedio de coordinación (4.15). Además, se encuentra que la distancia cuadrática media desde el centro de masa es mayor para (DT-1) (179 Å<sup>2</sup>) que para (DT-2) (134 Å<sup>2</sup>), que no está de acuerdo con lo que se espera de la tendencia en el valor del gap. Para arrojar algo de luz sobre este tema, se han

determinado los órdenes de enlace atómico para estos clústeres de Pt<sub>13</sub> utilizando el método de análisis de la población atómica DDEC06.<sup>42</sup> Se pudo encontrar que el clúster (DT-1) tiene un átomo que posee el orden de enlace interatómico más bajo (2.33) correspondiente a los tres átomos coordinados en la parte superior de la capa. (ver Figura 3.1) Al mismo tiempo, este clúster tiene dos átomos de coordinación cinco con el orden de enlace interatómico promedio más alto (4.2). Este hecho es considerado la razón de los grandes gaps de baja frecuencia, y también la frecuencia máxima más alta en el extremo de alta frecuencia de los espectros encontrados para el clúster (DT-1). Además, este modo de frecuencia máxima es el más alto y el más rígido entre todos los clústeres, también más alto que el del bulk (modos de banda superbulk<sup>13</sup>). Trabajos anteriores han informado que los modos de frecuencia más alta generalmente se asocian a los modos radiales de los átomos internos.<sup>13</sup>



**Figura 3.7.** Desplazamientos vibracionales de los modos de frecuencias más bajas y más altos de los clústeres Pt<sub>13</sub>(DT-1) (a-e) y Pt<sub>13</sub>(DT-2) (f-j).

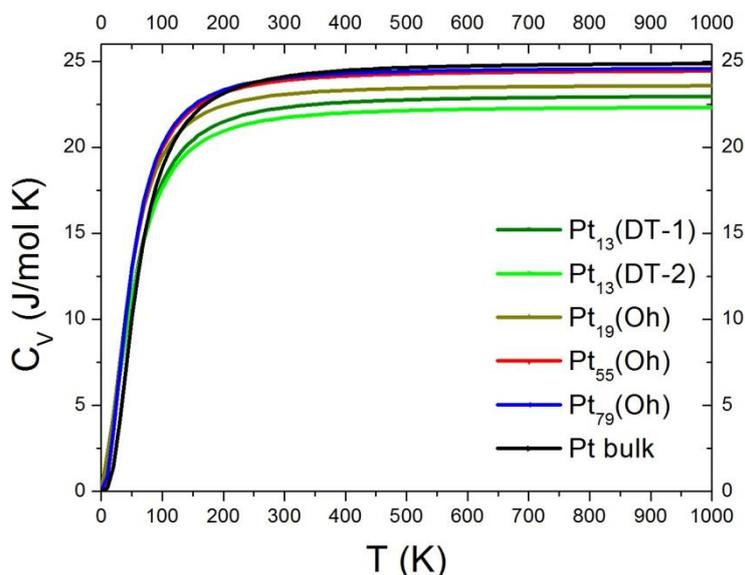
Ahora bien, para los presentes clústeres de Pt, (DT-1) y (DT-2), todos los átomos son átomos de superficie, sin embargo, están fuertemente unidos como lo revela su alta energía de enlace (~1.8 eV/enlace) en comparación con los otros clústeres y el bulk, donde varía la energía de -1.0 a -1.4 eV/enlace, como se muestra en la Tabla 3.1. La fuerza de los enlaces en esta configuración también se correlaciona con el acortamiento de sus distancias promedio de primeros vecinos en alrededor de 2.6 Å (ver Tabla 3.1). Esta es la distancia interatómica más corta entre los clústeres tratados aquí.

Ahora se analiza el tipo de desplazamientos implicados para los modos de frecuencia más baja y más alta de los clústeres Pt<sub>13</sub>(DT-1) y Pt<sub>13</sub>(DT-2). En la Figura 3.7, se muestran 5 configuraciones para cada estructura. Aunque son complejos de describir, se evaluarán los de frecuencias más baja y más alta para cada uno. En el caso del (DT-1), el modo de frecuencia más bajo (1.70 THz) implica movimientos paralelos a las capas y tangenciales a los enlaces entre capas, teniendo características de corte. Por otro lado, el modo de frecuencia más alta (6.75 THz) del (DT-1) se puede describir como un modo centrado en un tetraedro aproximado, formado por el átomo de más arriba de la capa superior del clúster (Pt13) y sus tres primeros planos en la capa. Hay otros átomos que vibran en esta capa con movimientos antifásicos casi longitudinales (Pt5 y Pt6) opuesto a de los átomos al que están unidos (Pt1, Pt2, Pt3 y Pt4), vibrando en un modo tipo respiración. Los átomos en la capa inferior tienen un componente hacia arriba más pequeño que estira sus enlaces con los átomos de la capa superior.

Para el clúster (DT-2), se observa que el modo de frecuencia más bajo (0.89 THz) tiene un carácter de corte más claro que involucra a la mayoría de los átomos y con desplazamientos atómicos simétricos con respecto al plano de simetría del clúster: hay dos átomos equivalentes (Pt8 y Pt11) que oscilan casi longitudinalmente estirando sus uniones. Sin embargo, el modo de frecuencia más alto (6.50 THz) es muy diferente del (DT-1): en la capa inferior, los átomos vibran paralelos a la capa, con desplazamientos longitudinales antifásicos a lo largo de algunos enlaces entre capas y movimientos tangenciales para otros enlaces dentro de la capa. Los átomos en la capa superior (Pt6 y Pt7) tienen un componente de su movimiento perpendicular a la capa, de modo que vibran casi tangencialmente a los enlaces dentro de la capa, y también a los enlaces con los átomos en la capa inferior y en la parte superior. Por lo tanto, se puede ver que los modos de vibración aquí predichos para los modos de frecuencia más baja y más alta de estos clústers de capa abierta son muy diferentes de aquellos encontrados para los clústeres de tipo capa cerrada más simétricos y compactos.<sup>13</sup>

Finalmente, utilizando el espectro vDOS calculado, se evaluó la contribución vibracional al calor específico a volumen constante. La dependencia de la temperatura del  $c_v$  calculado de los clústeres se muestra en la Figura 3.8. A altas temperaturas, el  $c_v$  muestra un comportamiento clásico, que tiende al límite de Dulong y Petit a medida que aumenta el tamaño de los clústeres. Al ajustar los valores obtenidos a bajas temperaturas se

encontraron desviaciones de la ley  $T^3$  típica del modelo de Debye, debido al comportamiento diferente de las vDOS con respecto al sólido volumétrico (Figura 3.6). Sin embargo, no se puede identificar una tendencia bien definida de la dependencia con la temperatura para el calor específico a volumen constante de estos clústeres.



**Figura 3.8.** Calor específico a volumen constante ( $c_v$ ) para  $Pt_{13}$ (DT-1),  $Pt_{13}$ (DT-2),  $Pt_{19}$ (Oh),  $Pt_{55}$ (Oh),  $Pt_{79}$ (Oh) y Pt bulk (fcc).

Además, la Figura 3.8 revela un exceso del calor específico a bajas temperaturas con respecto al sólido bulk. Tal comportamiento también está presente para el  $c_v$  de NPs de Au más grandes como se deduce de los datos de Raman<sup>14</sup> con temperaturas de Debye inferiores a las del sólido obtenido ajustando los espectros vibracionales medidos.

### 3.4 Conclusiones del capítulo

En el desarrollo de este capítulo se realizó un estudio *ab initio* utilizando cálculos de DFT y el código VASP para investigar las propiedades vibracionales de clústeres de  $Pt_n$  con  $n = 13, 19, 55, 79$  y Pt bulk. Como primer paso, se evaluaron las estructuras de equilibrio, las propiedades cohesivas y magnéticas, así como otros tamaños y estructuras de isómeros relevantes. Para obtener información sobre la precisión de nuestra metodología teórica, se compararon los resultados con información teórica y experimental reportada anteriormente; en especial el dímero de Pt y la configuración bulk ampliamente estudiadas. Encontramos que los isómeros de  $Pt_{13}$  en sus típicas configuraciones magnéticas (Oh) e (Ih) simétricas son inestables, y que las inestabilidades se eliminan cuando se consideran sus

estados no magnéticos. Se pudo corroborar además, que la nueva configuración de capa (DT-1) es estable. Al realizar simulaciones de DM, partiendo de la estructura (Ih) de alta simetría, se predice la existencia de un nuevo isómero de más baja energía con estructura de capas apiladas (DT-2), casi degenerado con (DT-1).

Con respecto a las propiedades vibracionales de los clústeres, se observa que poseen un carácter discreto y exhiben comportamientos que son muy diferentes a los del sólido, como la intensificación de los modos de baja frecuencia cuando se compara con la misma región de frecuencia en el espectro para el Pt sólido. Además, se muestra la presencia de un gap de confinamiento de baja frecuencia, así como la aparición de frecuencias máximas que son más altas que la mayor del bulk. Esto es particularmente cierto para el caso del isómero de capas Pt<sub>13</sub>(DT-1), que presenta el gap más grande a bajas frecuencias y la frecuencia más alta de todas las estructuras evaluadas. Ambos hechos se pueden correlacionar con la fuerza de sus enlaces como lo sugieren sus órdenes de enlace atómico y la energía promedio por enlace, notablemente más alta que para los otros tamaños de geometrías y estructuras investigadas en esta tesis.

Con respecto al calor específico de los clústeres, se encontró que a altas temperaturas la cota es el comportamiento clásico, que tiende al valor de Dulong y Petit a medida que aumenta el tamaño de los clústeres. A bajas temperaturas en cambio, se detecta un exceso del  $c_v$  con respecto al sólido volumétrico, de acuerdo con los resultados para NPs de Au más grandes a partir de datos experimentales Raman.<sup>14</sup> En este sentido y con el fin de poder dar claridad a los conceptos teóricos desarrollados, sería importante realizar mediciones similares de SERS en NPs de Pt.

### 3.5 Referencias

- 
- <sup>1</sup>D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, L. Ilieva, P. Falaras, and A. Bourlinos. 2002, *Catalysts. Today.*, Vol. 72, pág. 51.
- <sup>2</sup>L. Xiao, and L. Wang. 2004, *J. Phys. Chem. A*, Vol. 108, pág. 8605.
- <sup>3</sup>L.-L. Wang, and D. D. Johnson. 2007, *Phys. Rev. B*, Vol. 75, pág. 235405.
- <sup>4</sup>K. Bhattacharyya, and Ch. Majumder. 2007, *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 446, pág. 374.
- <sup>5</sup>B. Roldan Cuenya, A. I. Frenkel, S. Mostafa, F. Behafarid, J. R. Croy, L. K. Ono, and Q. Wang. 2012, *Phys. Rev. B*, Vol. 82, pág. 155450.
- <sup>6</sup>S. Link, and M. A. El-Sayed. 2010, *Int. Rev. Phys. Chem.*, Vol. 1, pág. 409.
- <sup>7</sup>B. Roldan Cuenya, L. K. Ono, J. R. Croy, K. Paredis, A. Kara, H. Heinrich, J. Zhao, E. E. Alp, A. T. De la Riva, A. Datye, E. A. Stach, and W. Keune. 2012, *Phys. Rev. B*, Vol. 86, pág. 165406.
- <sup>8</sup>H. E. Saucedo, F. Salazar, L. Pérez, and I. L. Garzón. 2013, *J. Phys. Chem.*, Vol. C 117, pág. 25160.
- <sup>9</sup>G. Iyer, S. Shervani, G. Mishra, D. De, A. Kumar, S. Sivakumar, K. Balani, R. Pala, and A. Subramaniam. 2017, *Applied Physics Lett.*, Vol. 110, pág. 131603.
- <sup>10</sup>G. Shafai, M. Alcántara Ortigoza, and T. S. Rahman. 2012, *J. Phys. Condens. Matter*. Vol. 24, pág. 104026.
- <sup>11</sup>H. E. Saucedo, J. J. Pelayo, F. Salazar, L. A. Pérez, and I. L. Garzón. 2013, *J. Phys. Chem.*, Vol. C 117, pág. 11393.
- <sup>12</sup>H. E. Saucedo, and I. L. Garzón. 2015, *J. Phys. Chem.*, Vol. C 119, pág. 10876.

- <sup>13</sup>M. Alcántara Ortigoza, R. Heid, K. P. Bohnen, and T. S. Rahman. 2014, J. Phys. Chem., Vol. C 118, pág. 10335.
- <sup>14</sup>R. Carles, P. Benzo, B. Pécaçsou, and C. Bonafos. 2016, Nature Scientific Reports, Vol. 6, pág. 39164.
- <sup>15</sup>A. E. Roslee, S. Muzakir, J. Ismail, M. M. Yusoff, and R. Jose. 2016, Phys. Chem. Chem., Vol. 00, pág. 1.
- <sup>16</sup>B. Roldan Cuenya, M. Alcántara Ortigoza, L. K. Ono, F. Behafarid, S. Mostafa, J. R. Croy, K. Paredis, G. Safai, T. S. Rahman, L. Li, Z. Zhang, and J. C. Yang. 2011, Phys. Rev. B, Vol. 84, pág. 245438.
- <sup>17</sup>L. J. Giovanetti, J.M. Ramallo-López, F.G. Requejo, D. I. García-Gutierrez, M. Jose-Yacamán, and A. F. Craievich. 2007, J. Phys. Chem., Vol. C 111, pág. 7599.
- <sup>18</sup>A. S. Maldonado, G. F. Cabeza, S. B. Ramos. 2019, J. Phys. Chem. of Sólids, Vol. 131, pág. 131-138.
- <sup>19</sup>G. Kresse, and J. Hafner. 1993, Phys. Rev. B, Vol. 47, pág. 558.
- <sup>20</sup>G. Kresse, and J. Hafner. 1993, Phys. Rev. B, Vol. 48, pág. 13115.
- <sup>21</sup>G. Kresse, and J. Hafner. 1994, Phys. Rev. B, Vol. 49, pág. 14251.
- <sup>22</sup>P. Blöchl. 1994, Phys. Rev. B, Vol. 50, pág. 17953.
- <sup>23</sup>J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais. 1992, Phys. Rev. B, Vol. 46, pág. 6671.
- <sup>24</sup>J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais. 1993, Phys. Rev. B, Vol. 48, pág. 4978.
- <sup>25</sup>K. Jansson, and R. Scullman. 1976, J. Mol. Spectrosc., Vol. 61, pág. 299.
- <sup>26</sup>S. Taylor, G. W. Lemire, Y. M. Hamrick, Z. Fu, and M. D. Morse. 1988, J. Chem. Phys., Vol. 89, pág. 5517.
- <sup>27</sup>S.K. Gupta, B.M. Nappi, and K. A. Gingerich. 1981, Inorg. Chem., Vol. 20, pág. 966.
- <sup>28</sup>G. Kresse, and O. Lebacqz. 2013, VASP Manual <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/vasp.html>.
- <sup>29</sup>L. Kleinman. 1980, Phys. Rev. B, Vol. 21, pág. 2630.
- <sup>30</sup>A. H. MacDonald, W. E. Pickett, and D. D. Koelling. 1980, J. Phys., Vol. C 13, pág. 2675.
- <sup>31</sup>D. Hobbs, G. Kresse, and J. Hafner. 2000, Phys. Rev. B, Vol. 62, pág. 11556.
- <sup>32</sup>A. Togo and I. Tanaka. 2015, Scr. Mater., Vol. 108, pág. 1.
- <sup>33</sup>M. B. Airola, and M. D. Morse. 2002, J. Chem. Phys., Vol. 116, pág. 1313.
- <sup>34</sup>Ch. Kittel. 1998, *Introduction to Solid State Physics*, Ed. John Wiley and Sons.
- <sup>35</sup>A. S. Maldonado, C. I. N. Morgade, S. B. Ramos, and G. F. Cabeza. 2017, J. of Mol. Cat., Vol. A 433C, pág. 403.
- <sup>36</sup>M. N. Huda, K. Niranjana, B. R. Sahu, and L. Kleinman. 2006, Phys. Rev. A, Vol. 73, pág. 053201.
- <sup>37</sup>P. Błonski, and J. Hafner. 2011, J. Phys.: Condens. Matter, Vol. 23, pág. 136001.
- <sup>38</sup>A. Grushow, and K. M. Ervin. 1997, J. Chem. Phys., Vol. 106, pág. 9580.
- <sup>39</sup>H. Berry, B. Wang and Q. Zhang. 2018, Molecules, Vol. 23, pág. 1896.
- <sup>40</sup>J. A. Alonso. 2000, Chem. Rev., Vol. 100, pág. 637.
- <sup>41</sup>J. C. Fabbri, J. D. Langenberg, Q. D. Costello, M. D. Morse, and D. M. Lindsay. 2001, J. Phys. Chem. Vol. 115, pág. 7543.
- <sup>42</sup>T. A. Manz. 2017, RSC Advances, Vol. 7, pág. 45552.

## **Capítulo 4**

### ***Nanoclústeres de Pt depositados en la superficie $TiO_2(110)$***

## 4.1 Introducción

---

En el capítulo anterior se estudió el comportamiento de diversas propiedades físicas de clústeres aislados de Pt. En líneas generales los resultados obtenidos mostraron que el tamaño y la geometría de los NCs representan la base sobre la que se sustentan las diferencias de esas propiedades al compararlas con las de un sólido del mismo material. Ahora bien, resulta interesante desde el punto de vista tecnológico, investigar qué ocurre si se depositan clústeres como los que se abordaron anteriormente sobre una superficie de óxido utilizada como soporte.

Los nanoclústeres metálicos depositados sobre óxidos juegan un papel importante en el diseño de catalizadores modelo para aplicaciones en catálisis heterogénea. Desde este punto de vista, es interesante tener en cuenta que los catalizadores aceleran las reacciones químicas disminuyendo la energía libre de activación para que ocurra una determinada reacción química, es decir se combinan con los reactivos de reacción para producir un estado de transición de menor energía que el estado de transición de la reacción no catalizada. En el caso de la catálisis heterogénea, el catalizador está presente en la reacción en una fase diferente a la de los reactivos. En particular existen casos en los cuales el catalizador consiste de NPs pequeñas de un material activo sobre un material inerte al cual se le llama soporte. El material activo frecuentemente es un metal o una aleación metálica y el soporte puede ser un óxido. Este tipo de catalizadores se denominan catalizadores soportados. Aquí, el soporte de óxido contribuye a estabilizar las NPs evitando su sinterización.

Los metales nobles (Pt, Au) soportados sobre óxidos reducibles como por ejemplo el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), han demostrado ser catalizadores eficientes para la reacción de desplazamiento del agua a partir de gas de síntesis o WGS a bajas temperaturas<sup>1</sup>, como ya hemos mencionado en el capítulo anterior. Esta reacción resulta de gran importancia en varios procesos industriales, por ejemplo si se piensa en la obtención de hidrógeno puro, en especial para poder obtener energía a través celdas de combustible. En relación con la reacción de WGS<sup>2</sup> los catalizadores basados en Pt son los que muestran mayor actividad catalítica al comparar con otros metales nobles. Además, debido a la fuerte interacción metal-soporte, el rendimiento catalítico es superior sujeto obviamente a las condiciones del óxido utilizado como soporte.<sup>3</sup> Ahora bien, a través de estudios experimentales se sabe que

los metales nobles activan el CO. Este proceso de activación depende de las condiciones específicas de la reacción: el tipo de óxido utilizado como soporte, el metal noble (su tamaño y forma), la temperatura y la composición del gas.<sup>4</sup> Con el fin de conocer cómo influyen estos factores en el rendimiento de los sitios catalíticos activos bajo condiciones específicas de reacción, es que resulta importante alcanzar una comprensión microscópica a escala atómica de la estructura y naturaleza de las interacciones en la interfase metal-soporte. En este sentido y para esta tarea, se utilizan comúnmente los métodos *ab initio* basados en la teoría del funcional de la densidad para cálculos de estructura electrónica<sup>5-7</sup> proporcionando así información valiosa para interpretar y complementar los estudios experimentales.

Existen antecedentes de estudios teóricos y experimentales sobre clústeres de Pt depositados sobre la superficie TiO<sub>2</sub>(110) en fase rutilo. Por ejemplo, se pudieron observar por primera vez clústeres de Pt<sub>n</sub> (n = 4, 7-10, 15) depositados sobre TiO<sub>2</sub>(110) - (1 × 1) utilizando microscopía de efecto túnel (STM) en ultra alto vacío<sup>8</sup>, observándose experimentalmente que clústeres más pequeños que Pt<sub>7</sub> adoptan estructuras planas sobre la superficie, mientras que se observó una transición hacia estructuras tridimensionales para el clúster Pt<sub>8</sub>. En un trabajo posterior, Watanabe *et al.*<sup>9</sup> confirmaron, mediante observaciones STM similares, que esta transición 2D-3D ocurre para un tamaño de clúster de 8 átomos. Además, estos autores encontraron que esta transición estructural 2D-3D se correlaciona con una transición correspondiente en la tasa de oxidación catalítica del CO en clústeres seleccionados, donde a 572 K y 598 K, la reactividad aumenta para clústeres pequeños hasta Pt<sub>8</sub> y luego disminuye para los clústeres de mayor tamaño. Esta disminución en la reactividad podría estar asociada a un efecto de bloqueo de los sitios de reacción producidos por los átomos de la capa superior de las estructuras en capas 3D, lo que lleva a una disminución en la frecuencia de la reacción de oxidación de CO.

Teniendo en cuenta estos resultados experimentales, se consideraron diversos estudios teóricos basados en DFT<sup>10</sup> para tratar el sistema Pt/TiO<sub>2</sub>, tanto en la superficie de rutilo estequiométrica (TiO<sub>2</sub>(110))<sup>1,11</sup> como en la superficie parcialmente reducida (TiO<sub>2</sub>(110)+Vo)<sub>1</sub> donde Vo corresponde a una vacancia de oxígeno. En ambos trabajos referenciados se utilizó la aproximación PBE para el potencial de correlación e intercambio, mientras que las interacciones entre los electrones y los iones se describieron utilizando pseudopotenciales a través del método PAW. En estas condiciones Ammal *et al.*<sup>1</sup> predijeron que las geometrías

más estables para  $Pt_n$  ( $n = 4 - 8$ ) sobre la superficie del óxido presentan estructuras en bicapas con caras (100) paralelas a la superficie (110) del óxido, de manera de aumentar la interacción de los átomos de Pt con este sustrato. Conclusiones cualitativamente similares son obtenidas por Jiang *et al.*<sup>11</sup> en cuanto a la formación de estructuras en bicapas para  $Pt_5 - Pt_8$ , utilizando condiciones similares de cálculo. Además para el clúster  $Pt_4$ , encuentran que la estructura levemente más estable es planar casi cuadrada, en acuerdo con los experimentos STM9.

Las vacancias de oxígeno en la superficie de  $TiO_2$  tienen un rol importante en la catálisis de las reacciones de WGS. Kalamaras *et al.*<sup>4</sup> llevaron a cabo un estudio cinético detallado en un catalizador de Pt depositado sobre  $TiO_2$  a través de experimentos SSITKA (*steady-state isotopic transient kinetic analysis*). Ellos observaron que las vacancias de oxígeno de la superficie participan activamente en la reacción de WGS. En este sentido, el CO se adsorbe en Pt concentrado en cercanías de las vacancias de oxígeno, difundiendo hacia el sistema metal/soporte para formar  $CO_2$ .

En cuanto a los antecedentes teóricos, los resultados de DFT predicen que en el equilibrio las configuraciones de clústeres de  $Pt_n$  son sensibles a la presencia de vacancias de oxígeno en la superficie de  $TiO_2$  ( $TiO_2(110)+Vo$ ). De hecho, al comparar los resultados DFT para la superficie  $TiO_2(110)$  con la  $TiO_2(110)+Vo$ , se predice que los clústeres de Pt prefieren adoptar estructuras más compactas con caras (111) cuando están cerca de una vacancia de oxígeno del soporte de  $TiO_2$ , mientras que lejos de las vacancias de oxígeno tienden a adoptar estructuras menos densas con caras (100) paralelas a la superficie. Para la superficie  $TiO_2(110)$ , la geometría de los clústeres puede explicarse a partir de la fuerte interacción de los átomos de Pt con los átomos de oxígeno de la superficie y los átomos de  $Ti_{5c}$ . Este comportamiento contrasta con el de los clústeres de  $Au_n$  que interactúan débilmente con la superficie de  $TiO_2$ , lo cual da como resultado estructuras más estables para clústeres compactos con caras (111).<sup>12,13</sup> La interacción más fuerte de los clústeres de Pt con la superficie de  $TiO_2(110)$  también se refleja en los valores de sus energías de adsorción que están en el rango de -1.8 eV a -4.3 eV, en comparación con los clústeres de  $Au_n$  en los cuales las energías van desde -0.5 eV a -1.5 eV.<sup>13</sup> De manera similar esto es cierto si se considera el mecanismo de unión de los clústeres  $Pt_n$  sobre la superficie parcialmente reducida de  $TiO_2(110)$ , donde los clústeres  $Pt_n$  se unen más fuertemente con la superficie  $TiO_2(110)+Vo$  que los clústeres de  $Au_n$ .<sup>13</sup> La configuración principal de los clústeres es de estructuras

planas o de bicapas, mientras que el Au tiende a formar estructuras de dos o tres capas con menos átomos interactuando con la superficie. La unión de los clústeres de Pt con el óxido aumenta alrededor de 0.8 - 0.9 eV en presencia de una vacancia de oxígeno de la superficie del óxido.<sup>5</sup> Además, también se predice, para algunos tamaños de clúster la coexistencia entre los arreglos tipo (100) y (111) de acuerdo con estudios experimentales basados en espectroscopía infrarroja y calorimetría de adsorción de CO adsorbido en Pt/TiO<sub>2</sub> en muestras reducidas a 473 y 773 K.<sup>14</sup>

Ahora bien, es importante tener en cuenta que en los cálculos DFT mencionados anteriormente acerca de clústeres de Pt adsorbidos en la superficie de rutilo<sup>5,11</sup>, los potenciales de correlación e intercambio no fueron de los más adecuados, ya que es conocido que el potencial PBE no logra reproducir el comportamiento electrónico del rutilo. Para ello se requiere por ejemplo incorporar mejoras como la aproximación DFT + U, y que como fue discutido en el capítulo de metodología de esta tesis, tiene en cuenta las interacciones de Coulomb de los electrones *d* del Ti. De esta forma, al incluir la aproximación DFT + U, se puede modelar correctamente el ancho de energía prohibida o *band gap* (BG) del óxido TiO<sub>2</sub><sup>15</sup>. Así la interacción entre el clúster metálico y el soporte puede influir en la adsorción química final y las propiedades catalíticas del sistema. Por ende se espera que la interacción metal-óxido pueda estar mejor representada por el uso de la corrección de Hubbard.<sup>6</sup> La implementación de la aproximación DFT + U se ha aplicado para describir las estructuras atómicas y electrónicas de clústeres de Pt<sub>n</sub> (n = 1 - 4) en superficies TiO<sub>2</sub>(110) y TiO<sub>2</sub>(110)+Vo.<sup>16</sup> En este trabajo, Celik *et al.*, utilizaron el potencial de correlación e intercambio PBE y un valor de U = 4.5 eV que explica razonablemente el valor del BG de la superficie reducida. Estos autores encontraron que las geometrías de los clústeres en la superficie TiO<sub>2</sub>(110) tienden a adoptar las estructuras de equilibrio en fase gaseosa, lo que indica que la interacción metal-metal dentro del clúster sería más fuerte que la interacción clúster-sustrato. Esto estaría en contradicción con lo que se observa experimentalmente. Además, las geometrías predichas para la superficie reducida se distorsionan significativamente respecto de la correspondiente a la superficie estequiométrica. Respecto del comportamiento electrónico, los autores observaron un estrechamiento significativo del ancho de banda debido a la interacción adsorbato-superficie, sin embargo, en ningún caso los sistemas resultaron ser conductores.

Habiendo realizado ya un estudio de las propiedades de los clústeres aislados de Pt (ver capítulo anterior), en el presente capítulo consideraremos las propiedades de algunos de éstos clústeres ( $Pt_4$  y  $Pt_{13}$ ) soportados sobre rutilo  $TiO_2(110)$ .

Para el caso del  $Pt_4$  según los antecedentes antes mencionados, se observan diferencias en cuanto a las estructuras de equilibrio predichas mediante DFT para éste clúster depositado sobre la superficie de  $TiO_2(110)$  con respecto a los resultados experimentales que indican la preferencia de la geometría plana para éste isómero. Además, este estudio representa un paso previo fundamental y necesario para modelar luego la absorción de CO sobre el sistema óxido-clúster, la cual será tratada en el próximo capítulo. De esta forma, fueron seleccionados los clústeres de  $Pt_4$  en las geometrías planar (P) y tetraédrica (T) depositándolos sobre las superficies estequiométrica y reducida del óxido  $TiO_2$  en su fase rutilo  $TiO_2(110)$ .

Con respecto al  $Pt_{13}$  no existen resultados teóricos previos en la literatura que reporten las propiedades de clústeres de éste tamaño depositados sobre óxidos estequiométricos y reducidos de rutilo, de allí la importancia de este estudio. Se partió de un clúster de  $Pt_{13}$  con simetría (Oh) depositado sobre ambas superficies (con y sin vacancia). Como se discutió en el capítulo anterior, el  $Pt_{13}(Oh)$  es un caso especial, pues es el clúster más pequeño derivado de una estructura cristalina fcc que presenta capa atómica cerrada. Si bien éste clúster en su forma aislada y configuración magnética no es estable, según se mencionó anteriormente (ver Cap. 3 – sección 3.4.1), aquí nos interesó evaluar si la presencia del soporte podría influir en estabilizar esta geometría (Oh).

Mediante el modelado *ab initio* DFT + U se estudiaron las propiedades estructurales y energéticas de los sistemas  $Pt_4$  y  $Pt_{13}$  depositados sobre la superficie rutilo. En el caso del  $Pt_4$  se examinó la estabilidad relativa entre la estructura plana 2D depositada versus la 3D, a los efectos de comparar con la información experimental disponible, y caracterizar la interacción clúster-substrato. En ambos casos  $Pt_4/TiO_2(110)$  y  $Pt_{13}/TiO_2(110)$  fueron determinadas sus geometrías de equilibrio, energías de adsorción, efectos de transferencia de carga y densidad electrónica de estados para caracterizar diferentes aspectos de la interacción metal-óxido. Para  $Pt_4$ , y en ambas superficies del  $TiO_2(110)$ , la estequiométrica ( $TiO_2(110)$ ) y la reducida ( $TiO_2(110)+Vo$ ), encontramos que la configuración planar cuadrada es la preferida, como lo indican los experimentos. Para  $Pt_{13}$  los cálculos realizados predicen una fuerte reestructuración del clúster el cual pierde su simetría original (Oh),

evolucionando hacia una estructura en forma de capas la cual presenta mayor contacto e interacción con la superficie.

Como observación, para una mejor visualización de la nomenclatura de los sistemas abordados, durante este capítulo se suprimirán los paréntesis cuando hacen referencia a la simetría de los clústeres depositados.

## 4.2 Metodología de cálculo y modelado de superficie

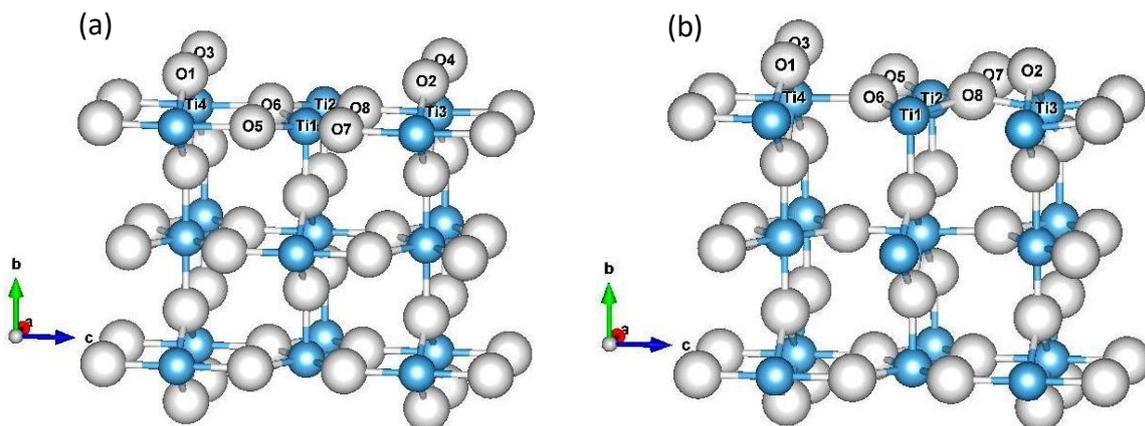
---

La metodología empleada fue la misma que la descrita en el capítulo anterior para el modelado de clústeres aislados de Pt. Aquí sólo se indican cuestiones más específicas que hacen al modelado de los clústeres soportados sobre la superficie de rutilo.

Para el modelado de la superficie, se generó una base de ondas planas considerando 4 electrones de valencia para el Ti ( $3d^34s^1$ ), 6 electrones de valencia para el O ( $2s^2p^4$ ), y 10 electrones de valencia para el Pt ( $5d^96s^1$ ). La energía cinética de corte para la expansión de ondas planas de la función de onda electrónica fue de 400 eV. La integración en la zona de Brillouin (ZB) se realizó empleando una malla de puntos  $k$  bien convergida con la técnica Monkhorst-Pack<sup>17</sup> de (7 x 1 x 5) para el TiO<sub>2</sub>(110). El criterio de convergencia de energía utilizado fue de 0.1 meV y se corrigieron las interacciones de Coulomb de los electrones de Ti  $d$  utilizando el coeficiente de Hubbard<sup>18</sup> adoptando el valor de  $U = 8$  eV optimizado por Morgade *et al.*<sup>19</sup> Estos autores, utilizaron el enfoque de Dudarev<sup>20</sup> implementado en VASP a través de una cuidadosa selección de  $U$ , logrando coincidencias excelentes con el BG experimental y el módulo de compresibilidad medido para TiO<sub>2</sub> bulk.

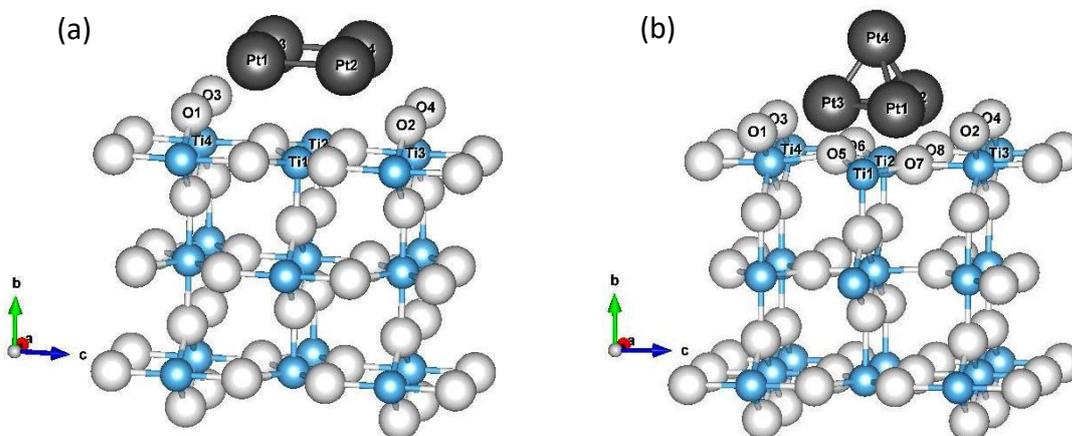
Se evaluaron características electrónicas como la densidad de estados electrónica (DOS) y las transferencias de carga de los iones usando el análisis de Bader<sup>21</sup>.

La superficie de rutilo de TiO<sub>2</sub>(110) fue representada por un *slab* que contiene tres capas de átomos de Ti y O con un vacío de 12.9 Å a lo largo de la dirección [110], incluida en una supercelda periódica (2 x 1 x 2) (Figura 4.1 (a)). Durante la optimización estructural, las dos capas inferiores se dejaron fijas, mientras que se permitió que la capa superior se relajara junto con el clúster de Pt<sub>4</sub>. Los valores optimizados de los parámetros de la celda fueron:  $a = 3.10$  Å,  $b = 26.25$  Å (incluido el vacío) y  $c = 6.69$  Å. La superficie de TiO<sub>2</sub>(110) parcialmente reducida se obtuvo mediante la eliminación de un átomo de oxígeno bi-coordinado (O<sub>2c</sub>) de la superficie (TiO<sub>2</sub>(110)+Vo), como se muestra en la Figura 4.1 (b).



**Figura 4.1.** (a) Rutilo  $\text{TiO}_2(110)$ , (b)  $\text{TiO}_2(110)+\text{Vo}$ . Solo se muestra una parte de los átomos de la superficie. Los colores azules y blancos representan los átomos de Ti y O, respectivamente.

Para modelar los clústeres de  $\text{Pt}_4$  soportados sobre el óxido se ubicaron cuatro átomos de Pt próximos entre sí sobre la superficie de rutilo (110) considerando dos configuraciones iniciales: el  $\text{Pt}_4(\text{P})$  y el  $\text{Pt}_4(\text{T})$  (Figura 4.2 (a) y (b)). Las estructuras finales obtenidas en ambos casos después de la relajación se ilustran en siguientes secciones de este capítulo. El análisis se completó estudiando las dos configuraciones (T) y (P) de clústeres depositados en la superficie parcialmente reducida denominada  $\text{Pt}_4/\text{TiO}_2(110)+\text{Vo}$ .



**Figura 4.2.** Vista lateral del rutilo  $\text{Pt}_4/\text{TiO}_2(110)$  planar (P) (a) y tetraédrico (T) (b). Solo dos de todos los casos estudiados se muestran aquí como ejemplos. Los átomos grises representan los átomos de Pt.

Las energías de adsorción para un clúster de "n" átomos de Pt sobre la superficie se calcularon a partir de las energías totales respectivas usando la expresión:

$$E_{ads} = E_{\text{Pt}_n/\text{superficie}} - (E_{\text{Pt}_n} + E_{\text{superficie}}) \quad (4.1)$$

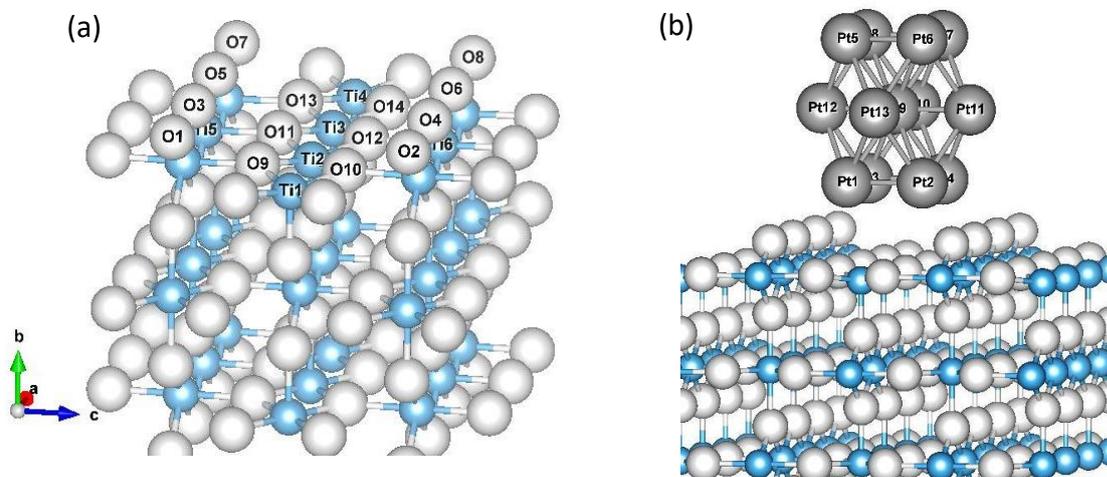
donde  $E_{ads}$  es la energía de adsorción del clúster de  $\text{Pt}_n$ ,  $E_{\text{Pt}_n/\text{superficie}}$  y  $E_{\text{superficie}}$  representan la energía total de la superficie ( $\text{TiO}_2(110)$ ) o ( $\text{TiO}_2(110)+\text{Vo}$ ), con y sin el clúster  $\text{Pt}_n$  adsorbido

en ella, respectivamente.  $E_{Pt_n}$  representa la energía total del clúster en su configuración de equilibrio aislado.

Para el caso  $Pt_{13}$  depositado en  $TiO_2(110)$  y en  $TiO_2(110)+Vo$ , a diferencia del modelado realizado en los sistemas  $Pt_4/TiO_2(110)$ , la superficie  $TiO_2(110)$  se simuló empleando una supercelda  $4 \times 1 \times 2$  con 3 capas de átomos y un vacío de 12.77 Å a lo largo de la dirección [110] con parámetros de celda  $a = 3.103$  Å,  $b = 6.737$  Å y  $c = 6.693$  Å, garantizando que no se produzca interacción entre los clústeres imágenes de celdas vecinas.

En la Figura 4.3 (a) se muestra la supercelda mencionada, y en la Figura 4.3 (b) con el clúster de  $Pt_{13}(Oh)$  depositado (se ubicó el clúster previamente relajado con una distancia media de 2.68 Å). De forma similar al modelado realizado para el depósito de los isómeros  $Pt_4$  sobre la superficie, durante la optimización estructural las dos capas inferiores se dejaron fijas, mientras que se permitió que la capa superior se relajara junto con el clúster  $Pt_{13}(Oh)$ . En forma análoga se realizó el procedimiento al depositar el clúster sobre la superficie reducida.

La energía de adsorción para el caso  $Pt_{13}$  sobre ambas superficies se calculó utilizando la ecuación 4.1 con  $n = 13$ .



**Figura 4.3.** (a) Supercelda  $4 \times 1 \times 2$  de  $TiO_2(110)$ . (b)  $Pt_{13}(Oh)$  depositado sobre la superficie del óxido. Los colores azules y blancos representan los átomos de Ti y O, respectivamente. Los átomos de Pt se encuentran en color gris.

### 4.3 Resultados y discusión

En esta sección se presentan las características principales del clúster  $Pt_4$  depositado sobre  $TiO_2(110)$  y  $TiO_2(110)+Vo$  en sus dos posibles configuraciones geométricas (P) y (T). Evaluamos sus energías de adsorción, efectos de transferencia de carga y la densidad de

estados electrónica. Una caracterización similar se realiza para el sistema  $Pt_{13}(Oh)$  depositado en  $TiO_2(110)$  y en  $TiO_2(110)+Vo$ . Debido a la reestructuración del metal y su pérdida de simetría octaédrica, en el escrito se los denomina  $Pt_{13}/TiO_2(110)$  y  $Pt_{13}/TiO_2(110)+Vo$  respectivamente.

#### 4.3.1 $Pt_4$ depositado sobre la superficie estequiométrica $TiO_2(110)$

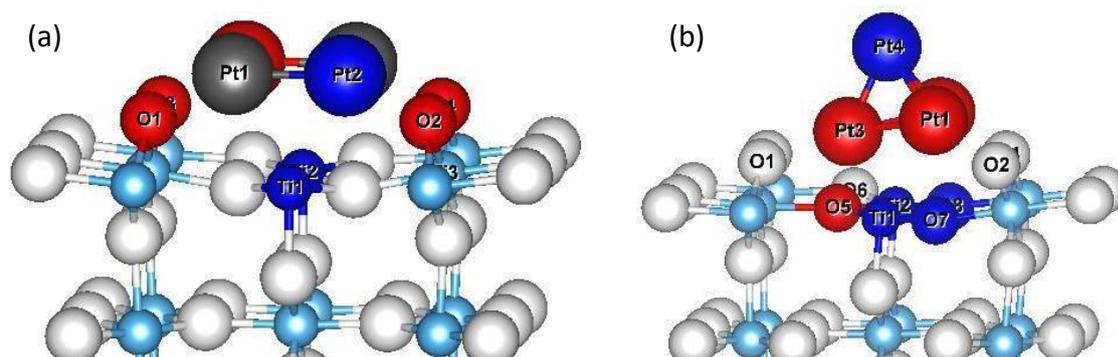
En el capítulo anterior al estudiar los clústeres aislados de  $Pt_n$ , se pudo observar que en el caso del  $Pt_4$  en las geometrías (P) y (T), la configuración (T) es ligeramente más estable que la (P) en 0.03 eV. Sin embargo, cuando el clúster se deposita sobre  $TiO_2(110)$ , la energía de adsorción es menor para la configuración (P) que para la (T) en 0.44 eV, invirtiendo de esta forma la estabilidad relativa entre las geometrías. Este efecto indica una fuerte interacción de los átomos de Pt con los átomos de superficie de  $TiO_2$ , también evidenciada por las altas energías de adsorción obtenidas, que son de -6.42 eV y -5.98 eV para los clústeres (P) y (T), respectivamente. Un punto importante a tener en cuenta es que al considerar la interacción espín-órbita (SO), las geometrías planas se predicen como estado fundamental para el  $Pt_4$  aislado<sup>22</sup>, de la misma manera que se obtiene para los clústeres modelados en esta tesis. Este punto es importante; al modelar el  $Pt_4$  sobre la superficie no se considera el efecto SO. De hecho, el efecto SO afecta más a los Pt que a los átomos de Ti y O que son más livianos. Al depositarse el clúster sobre el sustrato, se espera que la contribución a la energía del efecto SO contribuya en forma similar en el clúster aislado y en el soportado, tendiendo a cancelarse la contribución SO al evaluar las propiedades de adsorción del sistema. Además, en esta tesis las interacciones Pt/sustrato como ya se ha mencionado, son del orden de 6 eV, justificando que las interacciones SO puedan llegar a despreciarse en lo que respecta a las propiedades de adsorción y catálisis. Es un hecho que la fuerte interacción entre el clúster y la superficie es la que domina y hace que la geometría plana sea favorable.

Así los resultados obtenidos están de acuerdo con los hallazgos experimentales de Watanabe *et al.*<sup>9</sup> quienes observan configuraciones 2D para clústeres de  $Pt_n$  de hasta  $n = 7$ . Tal patrón es consistente con una fuerte interacción de los átomos de Pt con los átomos de Ti y O de la superficie. Notar que para el clúster planar las distancias promedio Pt-Pt son 2.51 Å, mientras que las Pt-O son más pequeñas, 2.14 Å (Tabla 4.1). Este comportamiento contrasta con el de los clústeres de Au que tienden a formar estructuras de dos o tres capas

con pocos átomos interactuando con la superficie con energías de adsorción que van desde -0.4 eV a -1.5 eV.<sup>13</sup>

En la Figura 4.4, se muestran las configuraciones de equilibrio obtenidas para Pt<sub>4</sub> adsorbido en la superficie del rutilo. Existen predicciones anteriores de simulaciones realizadas con DFT sobre este tema y la mayoría de ellos consideran potenciales de XC convencionales. Ahora bien, sólo se pueden mencionar algunas pocas referencias usando el tipo de aproximación utilizada en esta tesis (DFT + U), que representan mejor el ancho de banda prohibido del óxido TiO<sub>2</sub> medido experimentalmente<sup>23</sup>.

Los resultados obtenidos con respecto a la estabilidad relativa entre los isómeros (P) y (T) para la superficie del rutilo respalda una predicción teórica previa basada en el potencial de correlación e intercambio GGA - PW91<sup>11</sup>, pero no está de acuerdo con la de Ammal *et al.*<sup>1</sup> que predice una pirámide distorsionada utilizando el potencial de correlación e intercambio PBE en la aproximación GGA.



**Figura 4.4.** Configuraciones más estables para Pt<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>(110) para los isómeros de Pt<sub>4</sub>: (a) planar y (b) tetraédrico. Los átomos con mayor grado de oxidación o reducción se resaltan en rojo y azul, respectivamente.

Al usar la aproximación DFT + U, con el potencial PBE y U = 4.5 eV, para el sistema Pt<sub>n</sub>/TiO<sub>2</sub>(110), Celik *et al.*<sup>16</sup> predicen que las interacciones metal-metal serían más fuertes que la interacción clúster-sustrato. En particular, para el clúster de Pt<sub>4</sub>, se visualiza una configuración de rombo doblado distorsionado, con uno de los átomos de Pt sobre los otros tres y sin contacto con la superficie. Este resultado difiere con el obtenido en esta tesis, que apunta a una fuerte interacción metal-sustrato y que reproduce mejor el comportamiento que se deduce de los experimentos al predecir una configuración planar para el clúster de Pt<sub>4</sub>. También se observa una diferencia apreciable en las energías de adsorción para los

clústeres de Pt en la superficie, tomando valores mucho más bajos ( $\sim 3$  eV) que los obtenidos en este trabajo ( $\sim 6$  eV).

Los resultados de la transferencia de carga que se produce al depositar el clúster sobre la superficie, analizado en base a las cargas de Bader, se incluyen en la Tabla 4.1. Para el análisis, hay que considerar que en el caso de que la diferencia de carga total del Pt<sub>4</sub> cuando se adsorbe sobre la superficie dé como resultado un valor positivo de  $\Delta Q$  [Pt<sub>4</sub>] significa que el clúster cede carga negativa a la superficie y, por lo tanto, el clúster se oxida adquiriendo una carga neta positiva.

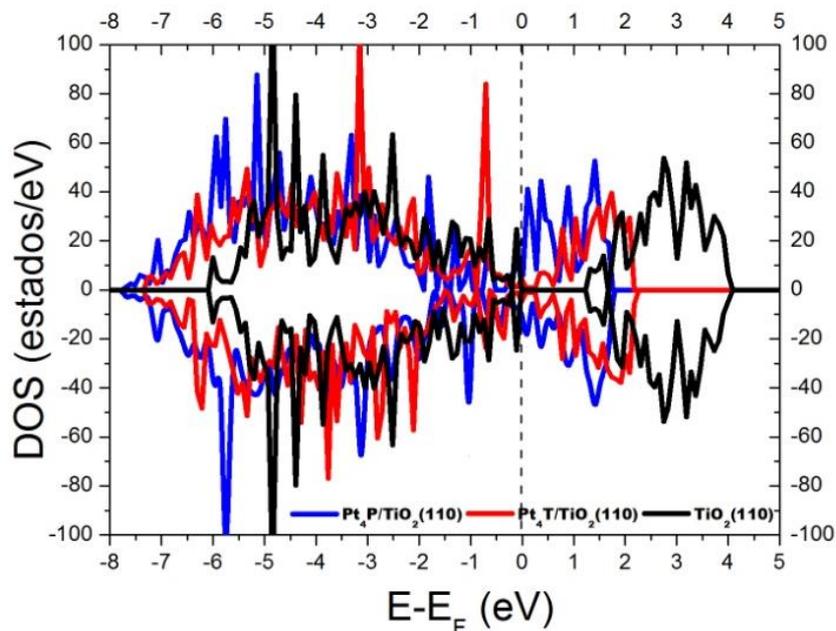
**Tabla 4.1.** Cargas de Bader y distancias interatómicas principales para los átomos de Pt<sub>4</sub> adsorbido en la superficie estequiométrica TiO<sub>2</sub>(110) (S). Los números de átomos correspondientes se indican en la Figura 4.2. Pt<sub>4</sub> planar (P), Pt<sub>4</sub> tetraédrico (T). Las energías de adsorción se encuentran en cursiva en la primera columna.

Sistemas	Átomos	Dist. (Å)	Carga (e)		
			Pt	Ti	O
<b>(P-S)</b>  <i>-6.42 eV</i>	<Pt-Pt>	2.506	Pt1: 0.03	Ti1: 2.66	O1: -1.22
	Pt1-O3	2.139	Pt2: -0.09	(2.72)	(-1.28)
	Pt2-O2	2.144	Pt3: 0.14	Ti2: 2.66	O2: -1.22
	Pt3-O3	2.140	Pt4: 0.02	(2.72)	(-1.28)
	Pt4-O4	2.145			O3: -1.22
	Pt1-Ti1	2.824	$\Delta Q = 0.10$		(-1.28)
	Pt2-Ti1	2.793			O4: -1.22
	Pt3-Ti2	2.822			(-1.28)
	Pt4-Ti2	2.792			
	<b>(T-S)</b>  <i>-5.98 eV</i>	Pt1-Pt2	2.628	Pt1: 0.14	Ti1: 2.67
Pt2-Pt4		2.619	Pt2: 0.08	(2.72)	(-1.40)
Pt3-Pt4		2.473	Pt3: 0.23	Ti2: 2.69	O8: -1.42
Pt1-Pt3		2.727	Pt4: -0.10	(2.72)	(-1.36)
Pt2-Pt3		2.722			O7: -1.39
Pt1-Pt4		2.604	$\Delta Q = 0.35$		(-1.36)
Pt1-O2		2.061			O1: -1.23
Pt1-O7		5.255			(-1.28)
Pt2-O4		2.081			O2: -1.22
Pt3-O5		2.082			(-1.28)
Pt3-O1		2.573			O3: -1.27
Pt3-O8		3.294			(-1.28)
Pt3-Ti1		2.768			O4: -1.21
Pt3-Ti2		2.949			(-1.28)
Pt2-Ti2		2.853			
Pt1-Ti1	2.945				

*Observación:* Los valores de carga de los átomos correspondientes a la superficie libre estequiométrica sin el clúster de Pt depositado se indican en cursiva.

De la Tabla 4.1 se puede ver que los clústeres Pt<sub>4</sub>(P) y Pt<sub>4</sub>(T) adsorbidos en la superficie estequiométrica de TiO<sub>2</sub>(110), están cargados positivamente u oxidados, con 0.10e y 0.35e transferidos al soporte, siendo e la carga del electrón. Estas transferencias de carga siempre son más altas para la configuración (T). Con respecto al isómero (P), no todos los átomos de

Pt se comportan simétricamente con respecto a la transferencia de carga. De hecho, el análisis de carga de Bader revela que uno de los átomos de Pt (Pt3) en el clúster obtiene una carga positiva, mientras que otro está cargado negativamente (Pt2), además de que los otros dos átomos de Pt prácticamente no tienen carga neta. Los átomos de oxígeno (O<sub>2c</sub>) (O1 a O4) cerca del clúster Pt (Figura 4.4) tienen cargas negativas:  $-1.22e$ . Se oxidan cuando el clúster se adsorbe al experimentar un efecto de transferencia de carga neta de  $+0.06e$  en promedio, con respecto a sus cargas en la superficie libre. Los átomos de Ti (Ti1 y Ti2) ubicados debajo del clúster, a una distancia promedio Pt-Ti de 2.8 Å, tienen carga positiva:  $+2.66e$  ( $2.72e$  sin el clúster), o sea se reducen cuando el clúster es adsorbido en la superficie, con una transferencia de carga neta de  $-0.06e$ . La reducción de la carga electrónica del clúster Pt<sub>4</sub> sobre la superficie del rutilo fue obtenida también en los estudios previos de DFT - GGA de Ammal *et al.*<sup>1</sup> y Jiang *et al.*<sup>11</sup>



**Figura 4.5.** DOS totales para Pt<sub>4</sub>P/TiO<sub>2</sub>(110), Pt<sub>4</sub>T/TiO<sub>2</sub>(110) y TiO<sub>2</sub>(110). En línea punteada se indica el nivel de Fermi.

En la configuración (T), los átomos de Pt que están más cerca de la superficie (Pt1 a Pt3) obtienen carga positiva, mientras que el que está en la parte superior del tetraedro (Pt4) se carga negativamente con  $-0.1e$ . Los átomos de Ti (Ti1 y Ti2) debajo del clúster tienen una carga positiva promedio de  $+2.68e$ , que se reduce cuando el mismo se adsorbe en la superficie, con una transferencia de carga promedio de  $-0.04e$ . Los átomos de oxígeno (O<sub>2c</sub>) (O1 a O4) cerca del clúster de Pt (Figura 4.2) tienen cargas negativas que varían de

-1.21e a -1.27e, todos ellos se oxidan con una variación de carga con respecto a la superficie libre de +0.03e en promedio. Los átomos de oxígeno debajo del clúster, O7 y O8, muestran una reducción que no se observa en la configuración (P) donde todos los átomos de oxígeno se oxidan. En la Figura 4.5, se grafica la DOS total para los isómeros Pt<sub>4</sub>(P) y Pt<sub>4</sub>(T) sobre TiO<sub>2</sub>(110). El ancho de banda prohibida calculado para la superficie libre de rutilo es 1.6 eV. En ambos sistemas para ambos isómeros se puede observar la desaparición del BG por la aparición de estados inducidos por los clústeres metálicos en el BG de la superficie libre, estos estados se deben principalmente a los estados Pt 5d mezclados con una contribución de los orbitales O 2p y Ti 3d.

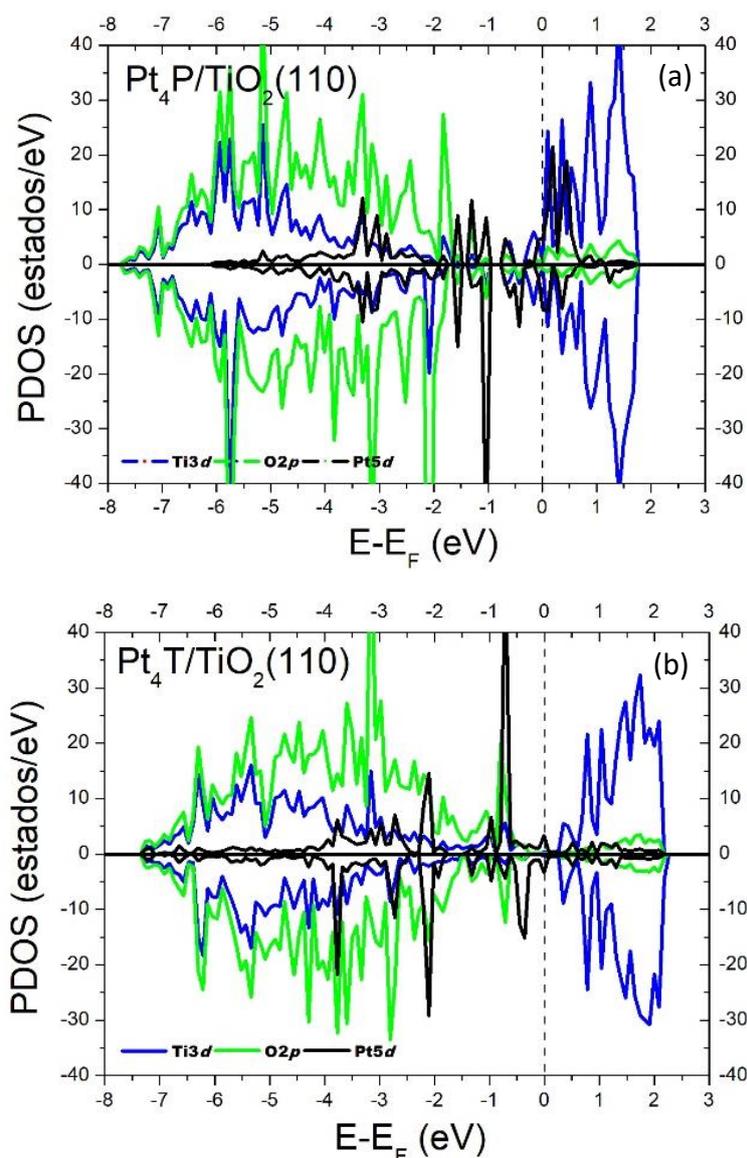


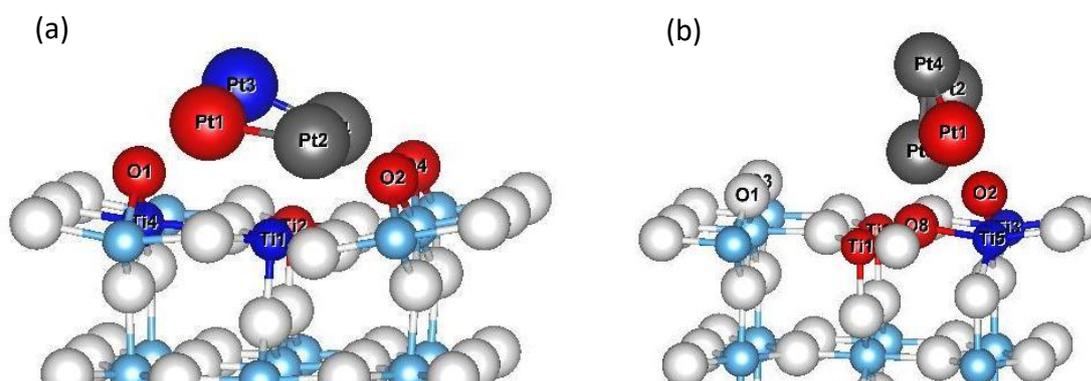
Figura 4.6. PDOS para Pt<sub>4</sub>P/TiO<sub>2</sub>(110) (a) y Pt<sub>4</sub>T/TiO<sub>2</sub>(110) (b). En línea punteada se indica el nivel de Fermi.

Este resultado se aprecia mejor si se analiza la Figura 4.6 donde se han graficado las densidades de estados proyectadas (PDOS) para ambos sistemas. Al comparar con el estudio DFT + U de Celik *et al.*<sup>16</sup>, se observa que la adsorción de clúster Pt provoca un efecto de reducción del BG en la DOS, pero no la metalización del sistema como se encuentra en los resultados de esta tesis. También se puede observar un corrimiento general de las bandas de energía como un todo hacia las energías más bajas, con un aumento en el ancho de la banda ocupada que es de alrededor de 6 eV en la superficie libre, y pasa a 7.5 eV en las superficies dopadas con Pt.

El análisis de las PDOS muestra que la hibridización es mayor entre los estados de los oxígenos tri-coordinados (O\_3c) y los platinos para la configuración (P) a diferencia del isómero (T) que muestra una mayor superposición de los estados del platino con los estados de los oxígenos (O\_2c).

#### 4.3.2 Pt<sub>4</sub> depositado sobre la superficie reducida TiO<sub>2</sub>(110)+Vo

Para evaluar el efecto que produce en las energías de absorción y en las geometrías que se obtienen al reducir la superficie del óxido, una vez adsorbido el clúster de Pt<sub>4</sub> sobre la superficie de rutilo TiO<sub>2</sub>(110), se eliminó un átomo de O (O\_2c) en esta superficie. En el caso de la superficie con el Pt<sub>4</sub>(P), se removió el (O3) siguiente al átomo de Pt3 y en el caso de la superficie con el Pt<sub>4</sub>(T) se removió el (O4) que se encuentra al lado del átomo de Pt2. En la Figura 4.7 (a) y (b) se muestran las configuraciones de equilibrio de estos sistemas.



**Figura 4.7.** Configuraciones más estables para Pt<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>(110)+Vo para los isómeros de Pt<sub>4</sub>: (a) planar (P) y (b) tetrahédrico (T). Los átomos con mayor grado de oxidación o reducción se resaltan en rojo y azul, respectivamente.

Esto también se ve reflejado en la disminución de las energías de adsorción correspondientes, por 0.008 y 0.002 eV/átomo, para el (P) y (T) respectivamente. En

relación a estos resultados, hay reportes en trabajos anteriores que indican que, contrariamente a nuestros resultados, los clústeres de Pt tienden a unirse más fuertemente a la superficie reducida.<sup>5-16</sup> Las configuraciones (P) y (T) originales se vuelven prácticamente degeneradas, con una diferencia de energía de 0.03 eV, favoreciendo a la (T). Para esta configuración se observa una distorsión geométrica más fuerte, de forma que el átomo Pt1 está más fuertemente unido al O2 en la superficie, la longitud del enlace se redujo de 2.06 Å en la superficie estequiométrica, a 1.93 Å en la superficie reducida (Tabla 4.2).

Se puede analizar también que el O7, junto con el O8, se desplazan hacia afuera de la superficie aumentando su interacción con Pt1 y Pt3 respectivamente. Aquí la distancia Pt-O disminuye en la superficie de rutilo TiO<sub>2</sub>(110)+Vo con respecto a la TiO<sub>2</sub>(110) para Pt3-O8 y para Pt1-O7. La carga neta del clúster sigue siendo positiva con la mayoría de su carga ubicada en Pt1.

**Tabla 4.2:** Cargas de Bader y distancias interatómicas principales para átomos de Pt<sub>4</sub> adsorbido en la superficie reducida TiO<sub>2</sub>(110)+Vo (R). Los números de átomos correspondientes se indican en la Figura 4.3. Pt<sub>4</sub> planar (P), Pt<sub>4</sub> tetraédrico (T). Las energías de adsorción se indican en cursiva en la primera columna.

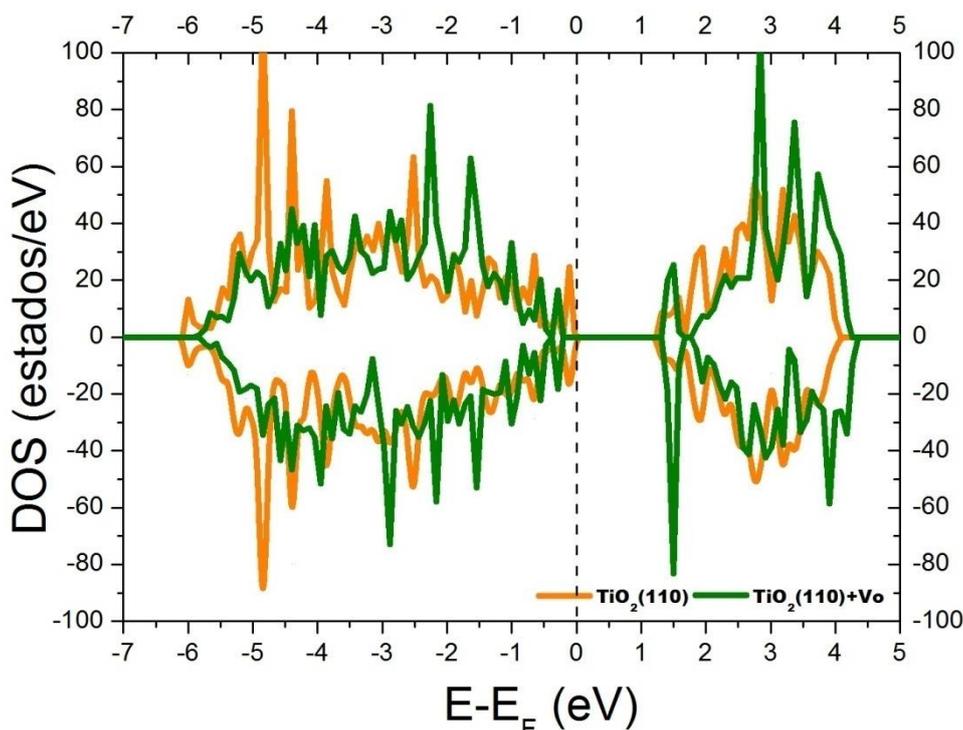
Sistemas	Átomos	Dist. (Å)	Carga (e)		
			Pt	Ti	O
<b>(P-R)</b>  <i>-5.72 eV</i>	Pt1-Pt2	2.563	Pt1: 0.20	Ti1: 2.66	O2: -1.21
	Pt2-Pt4	2.694	Pt2: -0.02	(2.73)	(-1.31)
	Pt3-Pt4	2.480	Pt3: -0.13	Ti2: 2.67	O1: -1.20
	Pt1-Pt3	2.460	Pt4: -0.01	(2.35)	(-1.29)
	Pt1-O1	2.045		Ti4: 2.53	O4: -1.21
	Pt2-O2	2.152	$\Delta Q = 0.04$	(2.73)	(-1.31)
	Pt4-O4	2.108			
	Pt1-Ti1	3.216			
	Pt2-Ti1	2.565			
	Pt3-Ti2	3.670			
	Pt4-Ti2	2.613			
<b>(T-R)</b>  <i>-5.75 eV</i>	Pt1-Pt2	4.106	Pt1: 0.36	Ti3: 2.32	O8: -1.35
	Pt2-Pt4	2.526	Pt2: 0.01	(2.73)	(-1.46)
	Pt3-Pt4	2.555	Pt3: -0.01	Ti5: 2.30	O2: -1.15
	Pt1-Pt3	2.529	Pt4: -0.04	(2.73)	(-1.29)
	Pt2-Pt3	2.520	$\Delta Q = 0.32$	Ti1: 2.72	O7: -1.43
	Pt1-Pt4	2.575		(2.35)	(-1.45)
	Pt1-O2	1.932		Ti2: 2.68	
	Pt1-O7	3.648		(2.73)	
	Pt3-O8	2.099			
Pt3-Ti2	2.927				

*Observación:* Los valores de carga de los átomos correspondientes a la superficie libre reducida sin el clúster de Pt depositado se indican en cursiva.

Por otro lado, la estructura que originalmente era (P) se vuelve casi neutra dado que la carga que resulta es de +0.04e, reflejándose que la mayor parte de la carga se encuentra

ahora en el átomo Pt1 entregando carga a O1 (-1.20e). Se observa también que el Pt3, que tuvo una carga positiva en ausencia de la vacancia, ahora se carga negativamente (-0.13e), y se encuentra desplazado hacia arriba desde la superficie.

El análisis previo de distribución de cargas, distancias (entre átomos de oxígeno de la superficie y los de platino), las correspondientes energías de adsorción del clúster metálico en las superficies  $\text{TiO}_2(110)$  y  $\text{TiO}_2(110)+\text{Vo}$ , y la distorsión geométrica observada en el clúster de Pt (Figura 4.7) puede ser explicada por el diferente grado de atracción entre el clúster de metal neutro y la superficie estequiométrica ( $\text{TiO}_2(110)$ ) o la superficie reducida ( $\text{TiO}_2(110)+\text{Vo}$ ). En particular, para la superficie  $\text{TiO}_2(110)+\text{Vo}$  (Figura 4.7 (b)), el clúster se deforma por el hecho de que Pt3, originalmente muy positivo (0.23e) (Tabla 4.1), se encuentra atraído por el lugar donde se originó la vacancia de oxígeno, recuperando carga negativa hasta alcanzar el valor de -0.01e (Tabla 4.2). Hay evidencia experimental de este tipo de deformación en la superficie  $\text{TiO}_2(110)$ .<sup>24</sup>



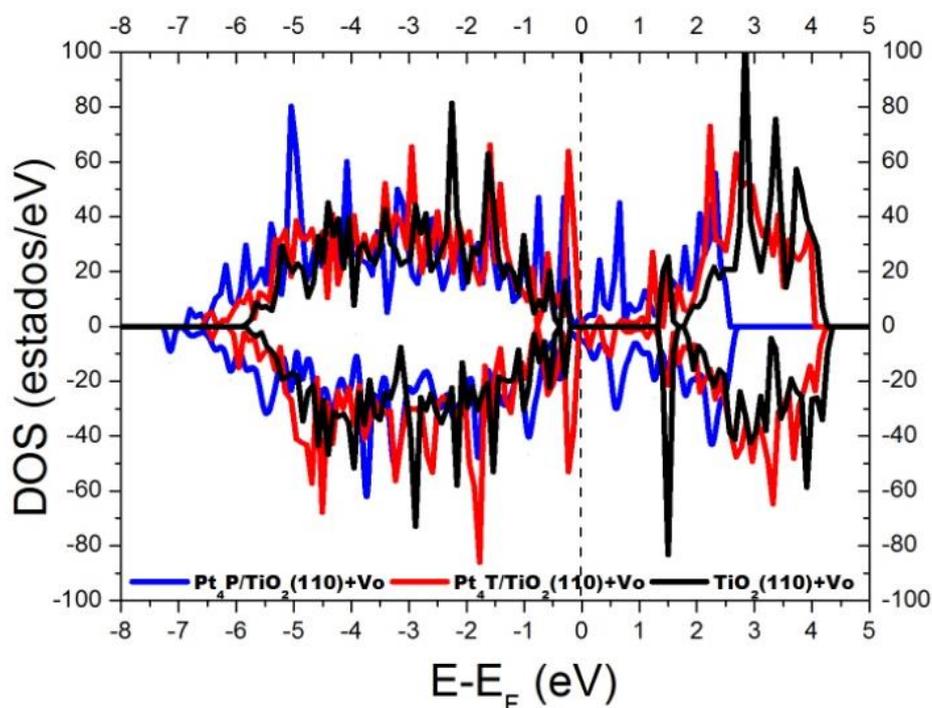
**Figura 4.8.** DOS totales para  $\text{TiO}_2(110)$  y  $\text{TiO}_2(110)+\text{Vo}$ . En línea punteada se indica el nivel de Fermi.

Cabe señalar que para las configuraciones (P) y (T), un comportamiento inesperado se observa dado que ambos, platino y oxígeno más cercanos a la vacancia, se oxidan; el exceso de carga debido a la deficiencia de O, se localiza en la superficie de los átomos de Ti.

En la Figura 4.8, se representan las DOS totales de las superficies  $\text{TiO}_2(110)$  y  $\text{TiO}_2(110)+\text{Vo}$ . La eliminación de un átomo oxígeno de la superficie de  $\text{TiO}_2$  provoca la diferencia entre ambas. Respecto de la superficie reducida, el análisis de la DOS muestra una banda prohibida de 2.23 eV, y la aparición de dos estados ubicados en el BG a 0.36 eV y 2.14 eV desde la parte inferior de la banda de conducción.

Al considerar el clúster  $\text{Pt}_4$  adsorbido en el sistema  $\text{TiO}_2(110)+\text{Vo}$  se pueden comparar las DOS para ambos isómeros (T) y (P). En la Figura 4.9, se comparan estos comportamientos y se incluye para una mejor visualización de los efectos, la DOS de la superficie libre  $\text{TiO}_2(110)+\text{Vo}$ .

Como en el caso de la superficie estequiométrica, la absorción de  $\text{Pt}_4$  conduce a la desaparición del BG debido a que el clúster metálico induce estados en la región de energía



**Figura 4.9.** DOS totales para  $\text{Pt}_4\text{P}/\text{TiO}_2(110)+\text{Vo}$ ;  $\text{Pt}_4\text{T}/\text{TiO}_2(110)+\text{Vo}$  y  $\text{TiO}_2(110)+\text{Vo}$ . En línea punteada se indica el nivel de Fermi.

del BG; estos estados son principalmente debido a estados *d* de los Pt mezclados con una contribución de orbitales O 2*p* y Ti 3*d*. En particular para la configuración planar se pueden ver picos de resonancia en la región de banda prohibida. Comparado con el  $\text{Pt}_4$  adsorbido en la superficie estequiométrica, se puede observar un corrimiento a energías más altas de las bandas de energía como un todo, con una disminución relativa en el ancho de banda ocupado (P: desde 7.6 eV a 7.1 eV para las superficies  $\text{TiO}_2(110)$  y  $\text{TiO}_2(110)+\text{Vo}$ , respectivamente: T: desde 7.35 eV a 6.5 eV para las superficies  $\text{TiO}_2(110)$  y  $\text{TiO}_2(110)+\text{Vo}$ ,

respectivamente). Esto podría estar correlacionado con la menor interacción del clúster Pt<sub>4</sub> en la superficie reducida.

Para finalizar el análisis en el caso del soporte reducido, se calculó la energía de formación de una vacancia de oxígeno, para las configuraciones (P) y (T), utilizando la siguiente expresión:

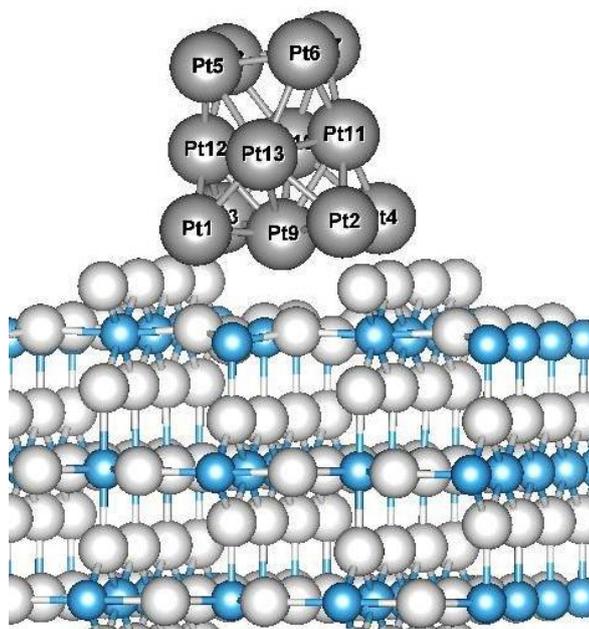
$$E_{forVo} = E_{R-Pt_4/TiO_2} - E_{S-Pt_4/TiO_2} + \frac{1}{2}EO_2 \quad (4.2)$$

donde  $E_{R-Pt_4/TiO_2}$  representa la energía total del sistema reducido (P o T),  $E_{S-Pt_4/TiO_2}$  es la energía total del sistema estequiométrico (P ó T), y  $EO_2$  es la energía total de la molécula de oxígeno aislada en estado gaseoso y triplete. Los valores obtenidos nos permiten afirmar que, energicamente, es más favorable para el sistema formar una vacancia de oxígeno cuando el Pt está en la configuración (T) (2.13 eV) en comparación con la configuración (P) (2.60 eV). En principio, al analizar estas configuraciones, se puede intuir que el sistema Pt<sub>4</sub>TiO<sub>2</sub> sería la configuración más favorable para la oxidación del CO a partir de un oxígeno de la superficie y, por lo tanto, se espera que tenga un mejor rendimiento en la reacción de WGS. En el siguiente capítulo, se estudiará la adsorción del CO sobre Pt<sub>4</sub> en configuraciones (P) y (T) depositado sobre la superficie de rutilo, y se podrá evaluar ésta hipótesis.

#### 4.3.3 Pt<sub>13</sub> depositado sobre la superficie estequiométrica TiO<sub>2</sub>(110)

La interacción metal-óxido fue modelada depositando el clúster de Pt de trece átomos en la superficie de rutilo (110) considerando una simetría octaédrica (Oh) como configuración inicial. En la Figura 4.10 se muestra la configuración optimizada de más baja energía. La energía de adsorción obtenida para este sistema es de -8.57 eV, utilizando la ecuación 4.1 con n = 13. Se observa que se produce una fuerte reestructuración del clúster al interactuar con la superficie, de hecho, el isómero ya no presenta las características de capa cerrada como lo es el isómero de la estructura (Oh) inicial obteniéndose una geometría de tres capas. Cuando el clúster se adsorbe en la superficie se deforma de manera de aumentar la interacción con el sustrato e incrementar la energía de adsorción (en valor absoluto). El átomo central original (Pt9) en la estructura (Oh), rompe la barrera generada por los (Pt1-Pt2-Pt3-Pt4) y se corre hacia abajo de la superficie quedando a 2.89 Å del átomo Ti2, que originalmente se encontraba a 6.12 Å. Al deformarse de esta manera el clúster incrementa

su interacción con la superficie del óxido. Los resultados del análisis de carga de Bader realizado se incluyen en la Tabla 4.3, indicando los átomos que mayor transferencia de carga han sufrido. El análisis muestra que la diferencia de carga total del Pt<sub>13</sub> inicialmente en la estructura (Oh) cuando se adsorbe a la superficie da como resultado un valor positivo de  $\Delta Q = 0.85e$ , justificando en líneas generales que los electrones se transfieren desde el clúster hacia la superficie, provocando su oxidación general al igual que ocurre para el clúster de Pt<sub>4</sub>, como se pudo observar en la sección anterior.



**Figura 4.10.** Configuración más estable para Pt<sub>13</sub>/TiO<sub>2</sub>(110).

Ahora bien, analizando las distribuciones de carga se puede ver que el Pt9 es el que mayor reducción sufre ( $-0.16e$ ). En este sentido, se observa que la reducción está acompañada de una gran oxidación de los Pt1, Pt2, Pt3 y Pt4 ( $0.20e$ ,  $0.23e$ ,  $0.27e$  y  $0.27e$  respectivamente). Por la proximidad de estos átomos se puede inferir que hay una transferencia de carga parcial hacia el Pt9.

En la superficie los Ti2 y Ti3 se reducen en presencia del clúster, adquiriendo cargas de  $-0.14e$  y  $-0.03e$ , respectivamente. Esto va acompañado de un acercamiento global del clúster a la superficie; de hecho la distancia Pt1-O3 al momento de comenzar la relajación del sistema era de  $2.8 \text{ \AA}$ , la cual finalmente se redujo a  $2.0 \text{ \AA}$ . Respecto de los átomos de oxígeno más cercanos al clúster se puede observar una distribución simétrica de carga; mientras los O1, O2, O7 y O8 se reducen adoptando la misma carga cada uno ( $-0.02e$ ), los

O3, O4, O5 y O6 se oxidan presentando cada átomo una carga en defecto de  $0.07e$ . El flujo de carga de los electrones a la superficie se deposita mayormente en los átomos de oxígeno.

De los cálculos realizados, como ya se mencionó se observa que el sistema  $Pt_{13}/TiO_2(110)$  presenta una energía de adsorción de  $-8.57$  eV, evidenciando una mayor adsorción con respecto a los clústeres de  $Pt_4$  sobre igual sustrato ( $-5.98$  eV y  $-6.42$  eV para  $Pt_4$  en las geometrías tetraédrica y planar, respectivamente). Esto es de esperar ya que existen más átomos de Pt en contacto con la superficie. La deformación del clúster de  $Pt_{13}$  (originalmente en estructura octaédrica) al depositarse, es tal que aumenta la interacción de los platinos con la superficie justificando el alto valor de la  $E_{ads}$  calculada.

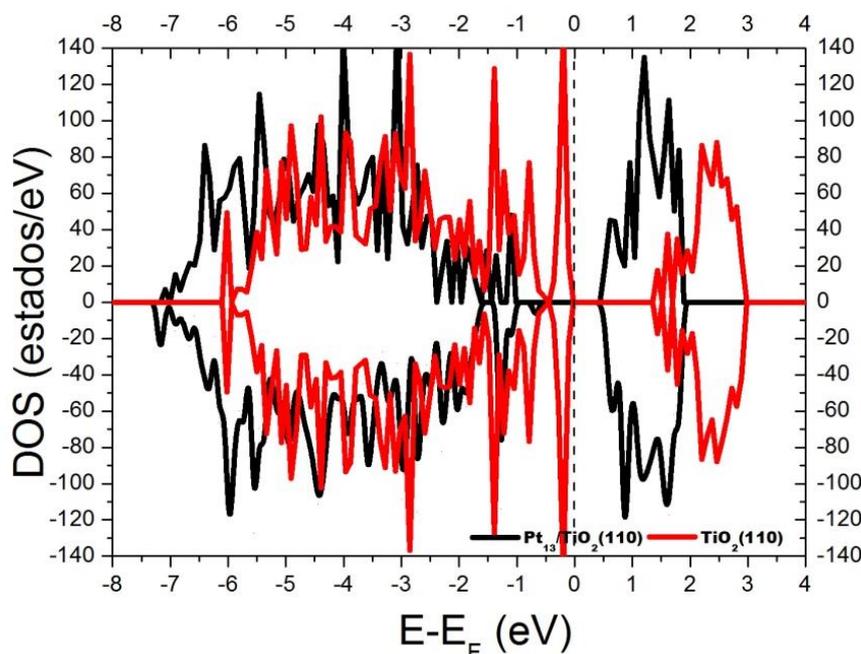
**Tabla 4.3:** Cargas de Bader y distancias interatómicas principales para  $Pt_{13}(Oh)$  adsorbido en la superficie estequiométrica  $TiO_2(110)$  (S). La energía de adsorción se encuentra en cursiva en la primera columna.

Sistema	Átomos	Dist. (Å)	Carga (e)		
			Pt	Ti	O
<b>(Pt<sub>13</sub>Oh-S)</b>	Pt1-Pt12	2.583	Pt1: 0.20	Ti1: 2.58	O1:-1.31
	Pt1-Pt13	2.607	Pt2: 0.23	(2.72)	(-1.28)
<b><i>-8.57 eV</i></b>	Pt1-Pt9	2.610	Pt3: 0.27	Ti2: 2.69	O2: -1.29
	Pt1-Pt3	3.519	Pt4: 0.27	(2.72)	(-1.28)
	Pt2-Pt9	2.597	Pt5: -0.03		O3: -1.22
	Pt2-Pt11	2.652	Pt6: -0.05		(-1.28)
	Pt2-Pt4	2.717	Pt7: -0.02		O4:-1.21
	Pt3-Pt9	2.547	Pt8: 0.00		(-1.28)
	Pt3-Pt12	2.584	Pt9: -0.16		O5: -1.21
	Pt3-Pt10	2.608	Pt10: 0.01		(-1.28)
	Pt4-Pt11	2.561	Pt11: 0.03		O6: -1.21
	Pt4-Pt9	2.565	Pt12: 0.11		(-1.28)
	Pt5-Pt6	2.529	Pt13: -0.01		O7: -1.30
	Pt5-Pt12	2.581			(-1.28)
	Pt5-Pt8	2.631	<b><math>\Delta Q = +0.85</math></b>		O8: -1.30
	Pt5-Pt13	2.742			(-1.28)
	Pt6-Pt7	2.603			
	Pt6-Pt11	2.622			
	Pt6-Pt13	2.779			
	Pt7-Pt8	2.529			
	Pt7-Pt11	2.598			
	Pt7-Pt10	2.771			
Pt8-Pt12	2.583				
Pt9-Pt10	2.852				
Pt9-Pt13	2.967				
Pt10-Pt11	2.636				
Pt10-Pt12	2.685				
Pt12-Pt13	2.679				

**Observación:** Los valores de carga de los átomos correspondientes a la superficie libre estequiométrica sin el clúster de Pt depositado se indican en cursiva.

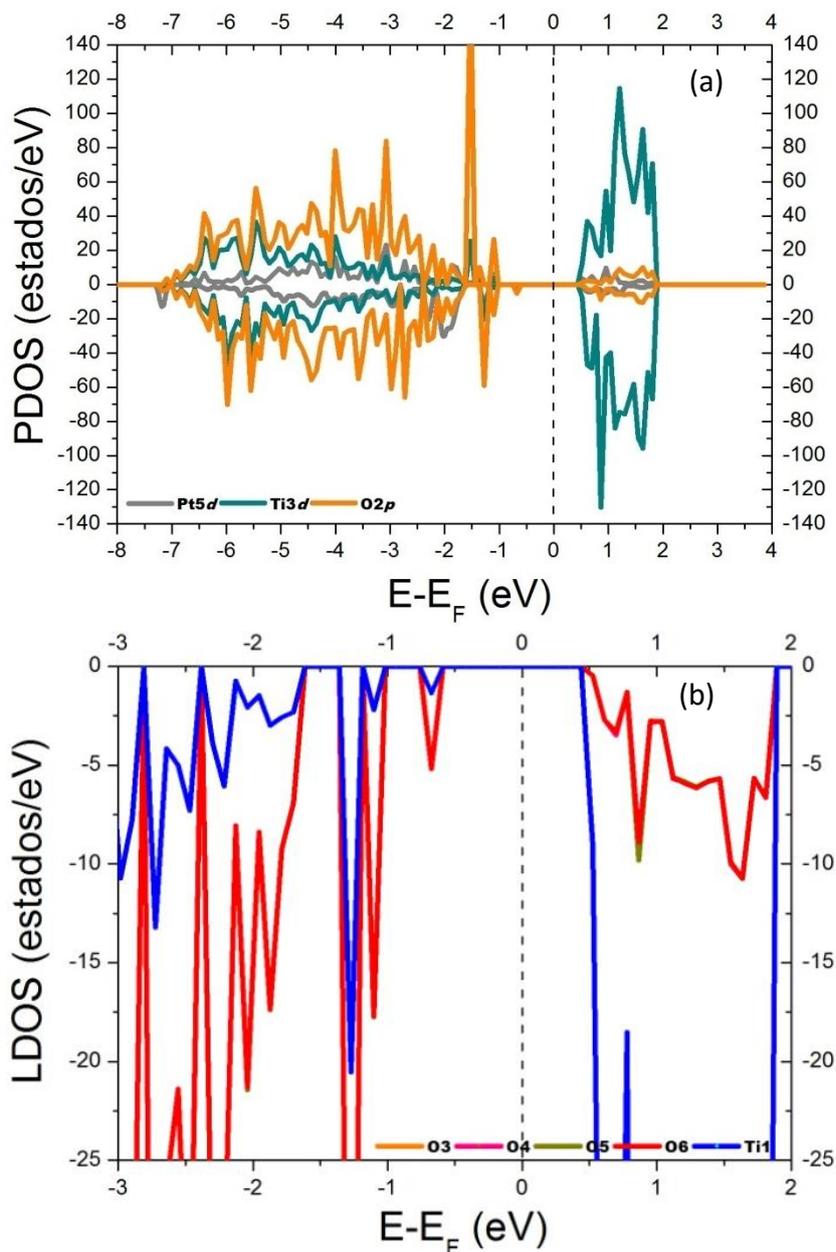
En general, respecto de la distribución de cargas se ve que el Pt cede electrones a la superficie, evidenciando una oxidación del clúster y una reducción de la superficie, en forma análoga a los resultados obtenidos con los Pt<sub>4</sub> depositados sobre igual sustrato.

Analizando las DOS de la Figura 4.11, es de notar que la interacción del clúster de Pt sobre la superficie TiO<sub>2</sub>(110) da lugar a un desplazamiento de los estados electrónicos (~ 0.9 eV) hacia energías más bajas respecto de la superficie libre, motivado este hecho por la fuerte atracción entre el clúster y la superficie. Se aprecia un ligero aumento de 0.08 eV en el ancho de banda prohibida, así como la presencia de un estado a -0.67 eV.



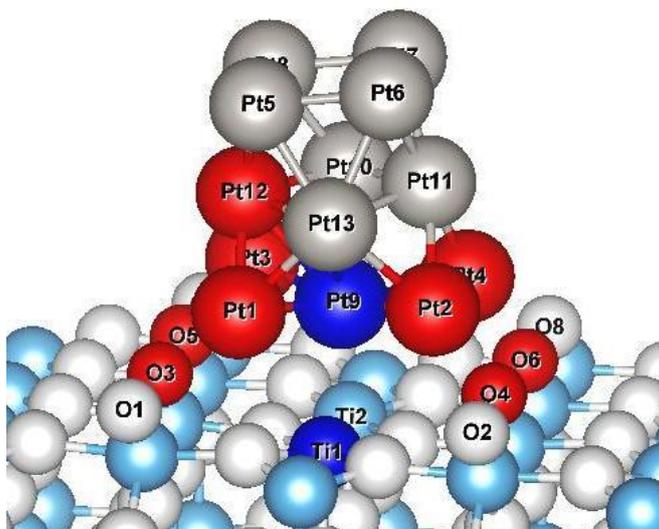
**Figura 4.11.** DOS totales para Pt<sub>13</sub>/TiO<sub>2</sub>(110) y TiO<sub>2</sub>(110). En línea punteada se indica el nivel de Fermi.

Con el fin de aportar información sobre el mecanismo de unión del clúster de Pt con la superficie de rutilo, presentamos las PDOS de los átomos de Pt, Ti y O (Figura 4.12 (a)). La banda de valencia (banda izquierda) consiste principalmente de orbitales 2*p* de átomos de oxígeno y orbitales 5*d* de átomos de platino y la banda de conducción consta de orbitales de titanio 3*d* (banda derecha). Se observa un nivel intrínseco anclado dentro del BG a -0.67 eV inducido por el clúster metálico que consiste principalmente de orbitales de oxígeno. Específicamente, la presencia de este estado corresponde a oxígenos (O<sub>2c</sub>) (O3-O4-O5-O6) y además titanio de superficie, en particular Ti1. Este hecho se puede justificar al observar la Figura 4.12 (b) donde se muestra la densidad de estados local (LDOS) de los átomos mencionados.



**Figura 4.12.** (a) PDOS para Pt<sub>13</sub>/TiO<sub>2</sub>(110). En línea punteada se indica el nivel de Fermi. El BG es de 1.88 eV con la aparición de un estado en el intervalo a -0.67 eV. (b) LDOS incrementada en la región -0.7 eV para analizar la participación de los átomos involucrados.

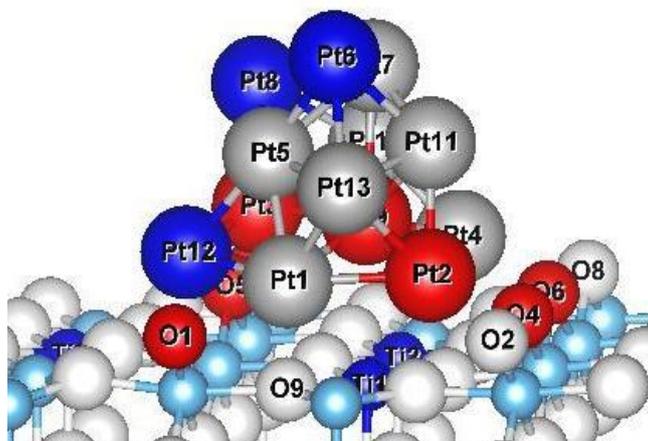
Como se puede ver en la Figura 4.12. (b), el orbital 2p de O (O<sub>2c</sub>) se hibridiza fuertemente con el orbital 3d de un átomo de Ti penta-coordinado (Ti<sub>5c</sub>) de la superficie. Además, hay una interacción entre ellos como se puede observar en la transferencia de carga detallada en la Figura 4.13. El clúster adsorbido tiene una carga positiva significativa +0.85e debido a la interacción con la superficie. Debe mencionarse que la unión entre el clúster de platino y los átomos de la cadena de O es relativamente fuerte como se refleja en el alto valor de la energía de enlace.



**Figura 4.13.**  $Pt_{13}/TiO_2(110)$ . Del análisis de las cargas de Bader presentadas en la Tabla 4.3, los átomos con mayor grado de oxidación o reducción se resaltan en rojo y azul, respectivamente.

#### 4.3.4 $Pt_{13}$ depositado sobre la superficie reducida $TiO_2(110)+Vo$

La superficie de  $TiO_2(110)$  parcialmente reducida ( $TiO_2(110)+Vo$ ) se obtuvo eliminando un átomo de oxígeno ( $O_{2c}$ ) de la superficie. Como configuración inicial para estudiar este caso, adoptamos el clúster  $Pt_{13}(Oh)$  depositado sobre la superficie  $TiO_2(110)$  estequiométrica como se describe en la sección anterior. A partir de esta configuración, se generó una vacancia de oxígeno mediante la eliminación de un átomo bi-coordinado de la superficie ( $O3$ ) junto al átomo de  $Pt1$ , como se muestra en la Figura 4.14.



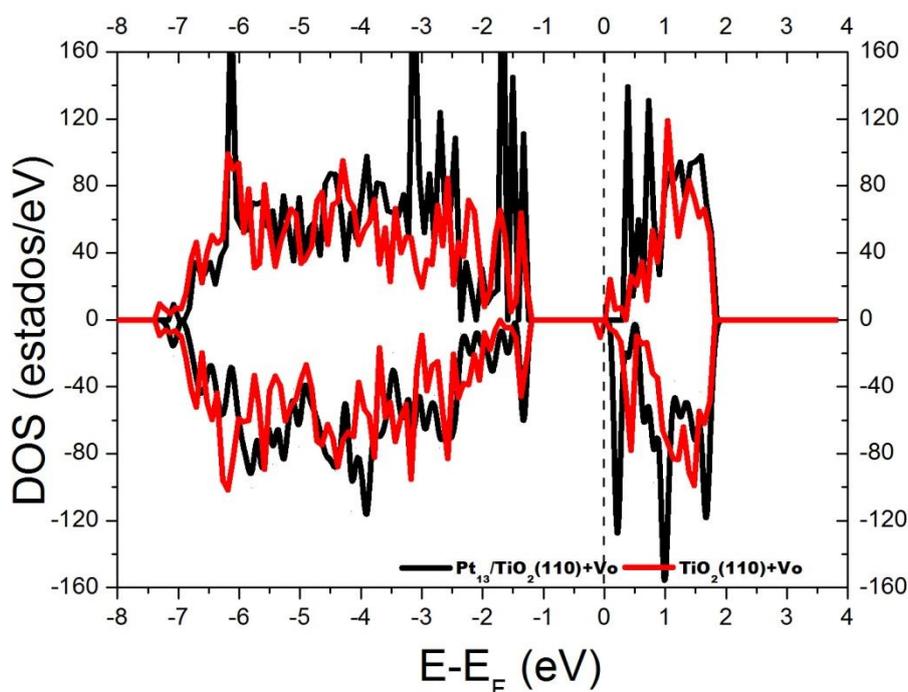
**Figura 4.14.**  $Pt_{13}Oh/TiO_2(110)+Vo$ . Del análisis de las cargas de Bader presentadas en la Tabla 4.4, los átomos con mayor grado de oxidación o reducción se resaltan en rojo y azul, respectivamente.

Cuando el clúster Pt<sub>13</sub> se adsorbe en la superficie del rutilo, la eliminación de un átomo de O (O<sub>2c</sub>) de superficie produce un efecto atractivo neto, como lo demuestra la configuración de equilibrio de estos sistemas, que presenta un acercamiento global del clúster a la superficie. El clúster (Oh) originalmente simétrico se deforma fuertemente a los efectos de incrementar más la interacción de los átomos de Pt con la superficie del óxido. De hecho, la inspección de algunos enlaces entre los átomos de Pt y O ó Ti en la superficie revela una reducción de sus distancias interatómicas. Por ejemplo, la distancia entre Pt1 y O1 antes de la relajación del sistema en presencia de la vacancia era de 4.30 Å, finalmente luego de la relajación se reduce a 2.82 Å; la distancia original entre Pt12 y O1 se reduce de 6.56 a 3.39 Å; la distancia entre Pt1 y el (O<sub>5c</sub>) O9 (debajo del clúster) se reduce de 3.55 a 2.12 Å, y también Pt2-Ti1 cambia de 3.63 a 2.90 Å. El acercamiento del clúster a la superficie se refleja en la energía de adsorción correspondiente, que es más alta que el valor correspondiente para la superficie estequiométrica, en 0.82 eV. Tal vez, se puede inferir que la mayor estabilidad representada con la energía más baja del sistema reducido se debe a una mayor atracción entre los átomos de O (O<sub>5c</sub>) unidos a Ti1 y Ti2 con los átomos de Pt de la base del clúster.

Los resultados del análisis de carga de Bader se incluyen en la Tabla 3, donde se indican los átomos con la mayor transferencia de carga. El análisis muestra que la transferencia de carga entre el clúster Pt<sub>13</sub> cuando se adsorbe a la superficie reducida sigue siendo un valor positivo,  $\Delta Q = 0.02e$ , es decir, los electrones se transfieren desde el clúster a la superficie del óxido, causando su oxidación como ocurre en el caso estequiométrico, aunque el valor de  $\Delta Q$  es menor. Teniendo en cuenta las distribuciones de carga producidas, se puede ver que el Pt12 es el átomo con la mayor reducción (-0.46e), seguido de Pt8 (-0.08e). Esta reducción está acompañada por la oxidación de Pt2, Pt3 y Pt9 (0.22e, 0.33e y 0.13e, respectivamente), y también la oxidación de átomos de oxígeno (principalmente O4, O5 y O6) que pierden carga electrónica con respecto a la superficie libre (0.11e, 0.10e y 0.06e respectivamente). Por otro lado, Ti1 y Ti2, cerca del átomo de Pt9, se reducen en aproximadamente 0.06e; sin embargo, el Ti3 es el más reducido en 0.29e. Estos efectos de distribución de carga se pueden visualizar en la Figura 4.14. Debe observarse un comportamiento esperado ya que tanto el platino como el oxígeno más cercano a la vacancia se reducen y se oxidan respectivamente; además el exceso de carga debido a la

deficiencia de O, se localiza en la superficie de los átomos de Ti (Ti1, Ti2 y Ti3), Pt12, Pt9 y en menor medida los Pt expuestos a la superficie (Pt8 y Pt6).

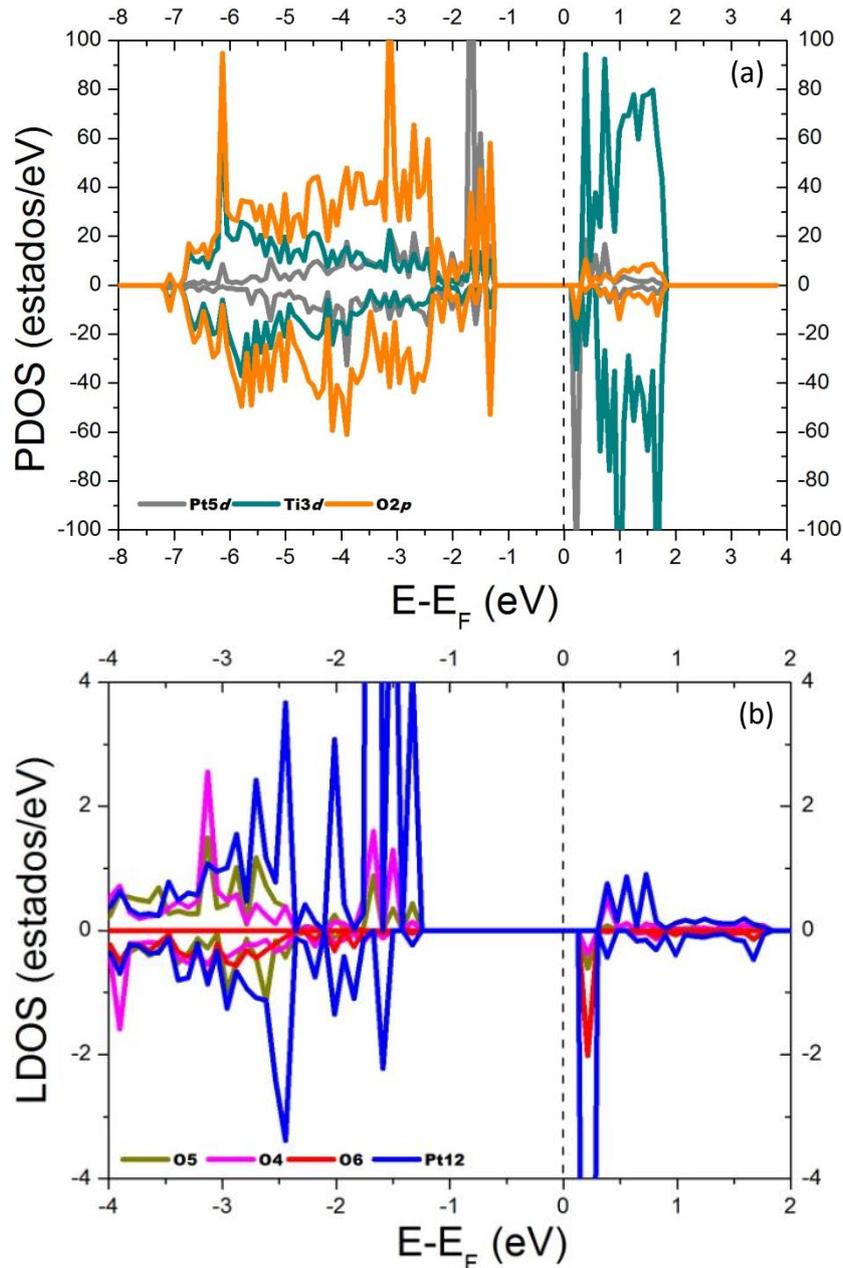
Para correlacionar estas observaciones con el comportamiento electrónico del sistema, se trazó en la Figura 4.15 la densidad de estados electrónica (DOS) de la superficie reducida con y sin el clúster de 13 átomos depositado. En ella se observa un BG de 0.34 eV, inferior a los 1.88 eV de la superficie estequiométrica. Si se comparan ambos diagramas de DOS tanto de la superficie estequiométrica (Figura 4.11) como de la reducida (Figura 4.15), se puede observar que la banda de valencia de la superficie estequiométrica es ligeramente mayor en 0.7 eV y que la banda de conducción de la superficie reducida se extiende alrededor de 0.3 eV por la presencia de estados en el borde inferior de la banda de conducción.



**Figura 4.15.** DOS totales para  $Pt_{13}/TiO_2(110)+Vo$  y  $TiO_2(110)+Vo$ . En línea punteada se indica el nivel de Fermi.

Con el fin de completar y poder profundizar en el análisis electrónico, en la Figura 4.16 (a) se presenta la correspondiente PDOS de los átomos de Pt, Ti y O en este sistema reducido.

La contribución de los electrones del Pt, principalmente aquellos con mayor interacción con la superficie, produce estados en la parte superior de la banda de valencia y en la parte inferior de la banda de conducción, como se puede ver en las curvas 4.16 (a) y (b). La superposición de ambos orbitales de oxígeno 2p (principalmente los (O\_2c)) con los 5d del Pt se observa en ambas bandas, pero principalmente en la banda de valencia.



**Figura 4.16.** (a) PDOS para  $\text{Pt}_{13}/\text{TiO}_2(110)+\text{Vo}$ . En línea punteada se indica el nivel de Fermi. (b) LDOS incrementada en la región del nivel de Fermi para analizar la participación de los átomos involucrados.

Enriqueciendo la discusión se presenta además las curvas LDOS (Figura 4.16 (b)), donde se realizó un zoom alrededor del nivel de Fermi, para evaluar el comportamiento electrónico de los átomos Pt1, O1, O4, O5 y O7, que son los que presentan mayor transferencia de carga como se ha discutido.

**Tabla 4.4:** Cargas de Bader y distancias interatómicas principales para Pt<sub>13</sub> adsorbido en la superficie reducida TiO<sub>2</sub>(110)+Vo (R). La energía de adsorción se encuentra en cursiva en la primera columna.

Sistema	Átomos	Dist. (Å)	Carga (e)		
			Pt	Ti	O
<b>(Pt<sub>13</sub>-R)</b>  <i>-9.39 eV</i>	Pt1-Pt12	2.662	Pt1: -0.05	Ti1: 2.69	O1: -1.28
	Pt1-Pt13	2.604	Pt2: 0.22	(2.73)	(-1.33)
	Pt1-Pt9	2.800	Pt3: 0.33	Ti2: 2.69	O2: -1.29
	Pt1-Pt3	3.967	Pt4: -0.01	(2.72)	(-1.29)
	Pt2-Pt9	2.738	Pt5: 0.09	Ti3: 2.43	O4: -1.20
	Pt2-Pt11	2.592	Pt6: -0.07	(2.72)	(-1.29)
	Pt2-Pt4	3.980	Pt7: -0.01		O5: -1.22
	Pt3-Pt9	2.749	Pt8: -0.08		(-1.33)
	Pt3-Pt12	2.621	Pt9: 0.13		O6: -1.23
	Pt3-Pt10	2.675	Pt10: -0.06		(-1.29)
	Pt4-Pt11	4.057	Pt11: 0.04		O7: -1.28
	Pt4-Pt9	2.573	Pt12: -0.46		(-1.32)
	Pt5-Pt6	2.635	Pt13: -0.04		O8: -1.30
	Pt5-Pt12	2.693			(-1.29)
	Pt5-Pt8	2.635	<b>ΔQ = +0.02</b>		
	Pt5-Pt13	2.759			
	Pt6-Pt7	2.594			
	Pt6-Pt11	2.636			
	Pt6-Pt13	2.729			
	Pt7-Pt8	2.567			
	Pt7-Pt11	2.604			
	Pt7-Pt10	2.621			
	Pt8-Pt12	3.835			
	Pt9-Pt10	2.560			
	Pt9-Pt13	3.556			
	Pt10-Pt11	4.099			
	Pt10-Pt12	4.953			
Pt12-Pt13	4.605				

*Observación:* Los valores de carga de los átomos correspondientes a la superficie libre reducida sin el clúster de Pt depositado se indican en cursiva.

En comparación con los resultados obtenidos en la sección anterior para la adsorción de Pt<sub>4</sub> en ambas superficies de rutilo (estequiométrica y reducida), las energías de adsorción para el clúster de Pt<sub>13</sub> son mayores (en módulo), siendo en el sistema reducido más favorable la adsorción, caso contrario a lo obtenido para los sistemas Pt<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>(110).

Para completar este razonamiento, de la misma manera que en el apartado 4.3.2 se determinó la energía de formación de una vacancia de oxígeno con el clúster de Pt<sub>13</sub> soportado, utilizando la expresión (4.2); que evalúa la diferencia de energía total de la superficie reducida (Pt<sub>13</sub>/TiO<sub>2</sub>(110)+Vo) con la estequiométrica (Pt<sub>13</sub>/TiO<sub>2</sub>(110)) y la energía total de la molécula de oxígeno aislada en su estado de gas (½ EO<sub>2</sub>). El valor obtenido fue de 0.9 eV. Este valor difiere en -0.82 eV de la energía de formación de vacancia de oxígeno sin

la presencia del clúster metálico (1.72 eV), y coincide con la diferencia entre las energías de adsorción de Pt<sub>13</sub> en ambas superficies (-8.57 eV en la estequiométrica y -9.39 eV en la reducida). Estos valores permiten afirmar que para este sistema resulta más fácil eliminar un átomo de oxígeno con el Pt adsorbido que remover el átomo de oxígeno y luego adsorber el Pt. Este resultado invita a pensar que este sistema podría ser favorable hacia una posible oxidación de CO a través de un oxígeno de la superficie (paso importante en la reacción de WGS). De hecho, es de esperar un rendimiento similar que el Pt<sub>4</sub> en la configuración tetraédrica para el cual la energía requerida para formar la vacancia de oxígeno tiene un valor menor (2.13 eV) que para el caso planar (2.6 eV), como se ha discutido anteriormente. Estos resultados concuerdan con la idea de que el Pt<sub>13</sub> sobre la superficie reducida sería la configuración más favorable hacia la oxidación de CO mediante un oxígeno de la superficie y se espera que tenga un mejor desempeño en la reacción WGS, comparado con el de Pt<sub>4</sub>.

#### 4.4 Conclusiones del capítulo

---

Las propiedades estructurales y energéticas de clústeres de Pt<sub>4</sub> y Pt<sub>13</sub> depositados sobre la superficie rutilo TiO<sub>2</sub>(110) estequiométrico y reducido, se analizaron utilizando modelado *ab initio* DFT + U para caracterizar la interacción clúster/sustrato. En el caso del Pt<sub>4</sub> se compararon dos configuraciones planar y tetraédrica. Estos resultados como ya hemos mencionado, han sido discutidos y publicados.<sup>25</sup>

Respecto del sistema Pt<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>(110) los cálculos mostraron que en la superficie estequiométrica hay una preferencia en la adsorción de la configuración planar, como lo indican los experimentos. Esta dependencia se invierte para el caso de la superficie reducida, los resultados indican una gran interacción del clúster con la vacancia de oxígeno. Acompañado a esto, se observa que la adsorción de Pt<sub>4</sub> conduce a la desaparición del BG debido a que el clúster metálico induce estados en la región de energía del BG.

Respecto del sistema Pt<sub>13</sub>/TiO<sub>2</sub>(110) se encuentra que el clúster Pt<sub>13</sub> sufre una fuerte reestructuración cuando se adsorbe en la superficie. Tanto en la superficie estequiométrica como en la reducida, el clúster se deforma fuertemente y evoluciona a una estructura en capas que aumenta la interacción de los átomos de platino con la superficie, lo que lleva a un alto valor de la energía de adsorción produciendo una transferencia de carga electrónica hacia la superficie. Esto causa una oxidación general, como en el caso de Pt<sub>4</sub>. Para la superficie reducida, la energía de adsorción es mayor que para la estequiométrica. Al

calcular las energías de formación de vacancias de oxígeno, se concluye que, la oxidación de CO a CO<sub>2</sub> por los átomos de oxígeno de la superficie del soporte, resulta más factible para el caso Pt<sub>13</sub> que para el caso Pt<sub>4</sub> dado que el costo para generarlas es menor en el primer caso (0.9 eV). Esto afirma que el conocimiento del tamaño y morfología del clúster metálico son de fundamental importancia respecto de la actividad catalítica del sistema.<sup>26</sup>

#### 4.5 Referencias

---

- <sup>1</sup>S. Ammal, A. Heyden. 2013, J. Catal., Vol. 78, pág. 306.
- <sup>2</sup>D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, L. Ilieva, P. Falaras, A. Bourlinos. 2002, Catal. Today., Vol. 72, pág. 51.
- <sup>3</sup>C. Vignatti, M. Avila, C. Apesteguía, T. Garetto. 2010, Inter. J. Hyd. Energy, Vol. 35, pág. 7302.
- <sup>4</sup>C. Kalamaras, P. Panagiotopoulou, D. Kondarides, A. Efstathiou. 2009, J. Catal., Vol. 264, pág. 117.
- <sup>5</sup>S. Ammal, A. Heyden. 2011, J. Phys. Chem. C, Vol. 115, pág. 19246.
- <sup>6</sup>C. I. N. Morgade, Ch. I. Vignatti, M. S. Avila, G. F. Cabeza. 2015, J. Mol. Catal. A: Chem., Vol. 102, pág. 407.
- <sup>7</sup>X.-Q. Gong, A. Selloni, O. Dulub, P. Jacobson, U. Diebold. 2008, J. Am. Chem. Soc. 130, Vol. 130, pág. 370.
- <sup>8</sup>N. Isomura, X. Wu, Y. Watanabe. 2009, J. Chem. Phys., Vol. 131, pág. 164707.
- <sup>9</sup>Y. Watanabe, X. Wu, H. Hirata, N. Isomura. 2011, Cat. Sci. Technol., Vol. 1, pág. 1490.
- <sup>10</sup>D. Scholl, J. Steckelen. 2009, s.l. : Wiley & Sons., Density Functional Theory: A Practical Introduction.
- <sup>11</sup>D. Jiang, S.H. Overbury, S. Dai. 2012, J. Phys. Chem. C. Vol. 116 , pág. 21880.
- <sup>12</sup>G. K. H. Madsen, B. J. Hammer. 2009, J. Chem. Phys., Vol. 130, pág. 044704.
- <sup>13</sup>S. Chretien, H. J. Metiu. 2007, J. Chem. Phys., Vol. 127, pág. 084704.
- <sup>14</sup>J. Ruiz-Martinez, A. Sepulveda-Escribano, J. A. Anderson, F. Rodriguez-Reinoso. 2009, Phys. Chem. , Vol. 11, pág. 917.
- <sup>15</sup>Morgade., C.I.N. 2015, Ph.D. Thesis, Universidad Nacional del Sur, Physics Department.
- <sup>16</sup>V. Celik, H. Ünal, E. Mete, S. Ellialtöglu. 2010, Phys. Rev. B, Vol. 82, pág. 205113.
- <sup>17</sup>M. Methfessel, A. T. Paxton. 1989, Phys. Rev. B, Vol. 40, pág. 3616.
- <sup>18</sup>V. Anisimov, J. Zaanen, O. Andersen. 1991, Phys. Rev. B, Vol. 44, pág. 943.
- <sup>19</sup>C. I. N. Morgade, G. F. Cabeza, N. J. Castellani. 2012, Proceeding XXIII Congreso Iberoamericano De Catálisis, Santa Fe Argentina.
- <sup>20</sup>S. Dudarev, G. Botton, S. Savrasov, C. Humphreys, A. Sutton. 1998, Phys. Rev. B, Vol. 57, pág. 1505.
- <sup>21</sup>R. F. W. Bader. 1990, Atoms in Molecules: A Quantum Theory, Oxford University, Press. Oxford.
- <sup>22</sup>M. N. Huda, M. K. Niranjana, B. R. Sahu, L. Kleinman. 2006, Phys. Rev. A, Vol. 73, pág. 053201.
- <sup>23</sup>D. Cakır, O. Gülseren. 2012, J. Phys. Chem. C, Vol. 116, pág. 5735.
- <sup>24</sup>Y.-M. Sun, D. N. Belton, J. M. White. 1986, J. Phys. Chem, Vol. 90, pág. 5178.
- <sup>25</sup>A. S. Maldonado, C. I. N. Morgade, S. B. Ramos, G. F. Cabeza. 2017, J. of Mol. Cat. A, Vol. 433C, pág. 403.
- <sup>26</sup>A.S. Maldonado, S. B. Ramos, G. F. Cabeza. 2019, Top Catal. <https://doi.org/10.1007/s11244-019-01182-1>

## **Capítulo 5**

### ***Adsorción de CO en nanoclústeres de Pt<sub>4</sub> depositados en la superficie TiO<sub>2</sub>(110)***

## 5.1 Introducción

---

En el capítulo anterior de esta tesis, se estudió el depósito de clústeres de Pt<sub>4</sub> y Pt<sub>13</sub> en la superficie TiO<sub>2</sub>(110) tanto estequiométrica como en forma reducida (TiO<sub>2</sub>(110)+Vo). Para los clústeres de 4 átomos de Pt se consideró una geometría 2D en forma de cuadrado y otra 3D en forma de tetraedro. Los cálculos mostraron que en la superficie estequiométrica la configuración adoptada por el Pt<sub>4</sub> es la planar, como lo indican los experimentos y que esta dependencia se invierte para el caso de la superficie reducida. Respecto del sistema Pt<sub>13</sub>-óxido, se encontró que el clúster se deforma fuertemente y evoluciona a una estructura en capas que aumenta la interacción de los átomos de platino con la superficie, lo que lleva a un alto valor de la energía de adsorción produciendo una transferencia de carga electrónica hacia la superficie.

Como ya hemos mencionado, los metales nobles soportados sobre óxidos reducibles, han demostrado ser catalizadores eficientes para la reacción WGS:  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$  a bajas temperaturas.<sup>1</sup> En ella la oxidación de CO a CO<sub>2</sub> representa un paso intermedio dado que en la mayoría de los mecanismos donde se propone depositar clústeres de Pt sobre óxidos reducibles y no reducibles que actúan como catalizadores<sup>2</sup>, la molécula de CO siempre se adsorbe en el Pt. En este sentido, el sistema Pt/TiO<sub>2</sub> actúa como un catalizador bifuncional a bajas temperaturas, donde la reacción se desarrolla en su más alto rendimiento porque el Pt activa el CO mientras el soporte de óxido activa el H<sub>2</sub>O. Específicamente, en uno de los caminos redox más aceptados, el CO se adsorbe en el Pt siendo oxidado a CO<sub>2</sub> por átomos de oxígeno de la superficie del soporte<sup>3</sup>. Para favorecer la oxidación del CO, es ventajoso que el catalizador (Pt/TiO<sub>2</sub>) se mantenga en un estado lo más reducible posible.

En la literatura, podemos encontrar trabajos donde se manifiesta que el CO representa el reactivo más abundante en la reacción de WGS catalizada por Pt soportado. En particular, la dinámica de la adsorción de CO sobre NPs de Pt depositadas sobre la superficie del rutilo, fue modelada por Ammal *et al.*<sup>1</sup> empleando la teoría DFT. Sus resultados sugieren que los átomos de Pt superficiales estarán cubiertos por CO bajo las condiciones de la reacción de WGS y así sólo los átomos interfaciales de Pt estarán disponibles para la catálisis. Los sitios donde hay átomos de Pt alejados de la interfaz óxido-metal posiblemente actuarán como un depósito de CO.

Más recientemente, la aproximación DFT + U se aplicó con éxito para modelar las propiedades de adsorción de CO en sistemas de pequeños clústeres de Pt soportados sobre la superficie de anatasa<sup>4</sup>. En este trabajo la adsorción de CO en NPs de Pt depositadas en TiO<sub>2</sub>(101) (puro, dopado con N y/o reducido) fue investigada utilizando espectroscopia de reflectancia difusa UV-visible, espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y métodos de cálculo *ab initio*. Los autores aportaron información para ayudar a entender cómo la presencia de nitrógeno en ambas condiciones estequiométrica y reducida afecta a la estructura electrónica y propiedades magnéticas del sistema, y su influencia en la adsorción de CO y su oxidación a CO<sub>2</sub> como posible paso en la reacción de WGS u otras reacciones que involucran la formación de CO<sub>2</sub> a partir del CO.

Aquí, para poder realizar un estudio de la adsorción del CO sobre Pt depositado sobre la superficie de rutilo, se tuvieron en cuenta los resultados obtenidos en el capítulo anterior.

En particular, en el caso de los sistemas Pt<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>, el estudio realizado permitió afirmar que, energicamente es más favorable para el sistema formar una vacancia de oxígeno cuando el Pt se encuentra en la configuración (T) en comparación con la configuración (P); dado que en el primer caso el costo para generar la vacancia es 0.47 eV menor. Este resultado motiva la idea que el sistema Pt<sub>4</sub>T/TiO<sub>2</sub> sería la configuración más favorable para la oxidación del CO a partir de un oxígeno de la superficie y, por lo tanto, permite pensar en la hipótesis de que tenga un mejor rendimiento en la reacción de WGS.

Teniendo en cuenta lo mencionado, en este capítulo se describen los resultados obtenidos cuando una molécula de CO se adsorbe en Pt<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>(110) para ambos sistemas (estequiométrico y reducido).

Ahora bien, se debe aclarar que al realizar el análisis del Pt<sub>13</sub>/TiO<sub>2</sub>(110) se encontró que la oxidación de CO a CO<sub>2</sub> por los átomos de oxígeno de la superficie del soporte, resultó más factible para el caso Pt<sub>13</sub> que para el caso Pt<sub>4</sub> dado que la energía necesaria para formar una vacancia de oxígeno en el clúster de 13 átomos es 1.23 eV menor. Esto indica, siguiendo la misma línea de pensamiento que éste último sistema sería más eficiente en la reacción WGS, no obstante, este punto será motivo de un trabajo a desarrollar en el futuro teniendo en cuenta el costo computacional que requiere.

## 5.2 Metodología de cálculo

---

El estudio de la adsorción de monóxido de carbono en los sistemas de Pt<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>(110) estequiométrico y reducido fue realizado colocando el adsorbato sobre el clúster Pt<sub>4</sub> previamente optimizado depositado en la superficie rutilo. Para decidir el posible sitio de adsorción del CO se tuvo en cuenta el análisis de cargas de Bader de las superficies previamente optimizadas (ver capítulo 4), colocando la molécula de CO sobre el átomo de Pt más reducido, y de tal manera que el C se ubique más cerca del átomo de Pt. Después de esto, la geometría total se optimizó relajando los átomos de Pt del clúster y la capa superior de la superficie, dejando las demás capas del film fijas en la posición de la superficie pre-optimizada.

La correspondiente energía de adsorción del CO sobre el sistema Pt<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>(110) se calculó usando la siguiente expresión:

$$E_{ads} = E_{CO-Pt_4/TiO_2} - (E_{CO} + E_{Pt_4/TiO_2}) \quad (5.1)$$

donde  $E_{CO-Pt_4/TiO_2}$  es la energía total del sistema estequiométrico o reducido con el CO adsorbido,  $E_{Pt_4/TiO_2}$  representa la energía total correspondiente al Pt<sub>4</sub> en configuración planar (P) o tetraédrico (T) adsorbido sobre TiO<sub>2</sub>(110) o TiO<sub>2</sub>(110)+Vo.  $E_{CO}$  representa la energía total de la molécula de CO aislada.

## 5.3 Resultados y discusión

---

En esta sección se describen los resultados obtenidos cuando una molécula de CO se adsorbe en los diferentes sistemas Pt<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>(110) considerados en la sección anterior.

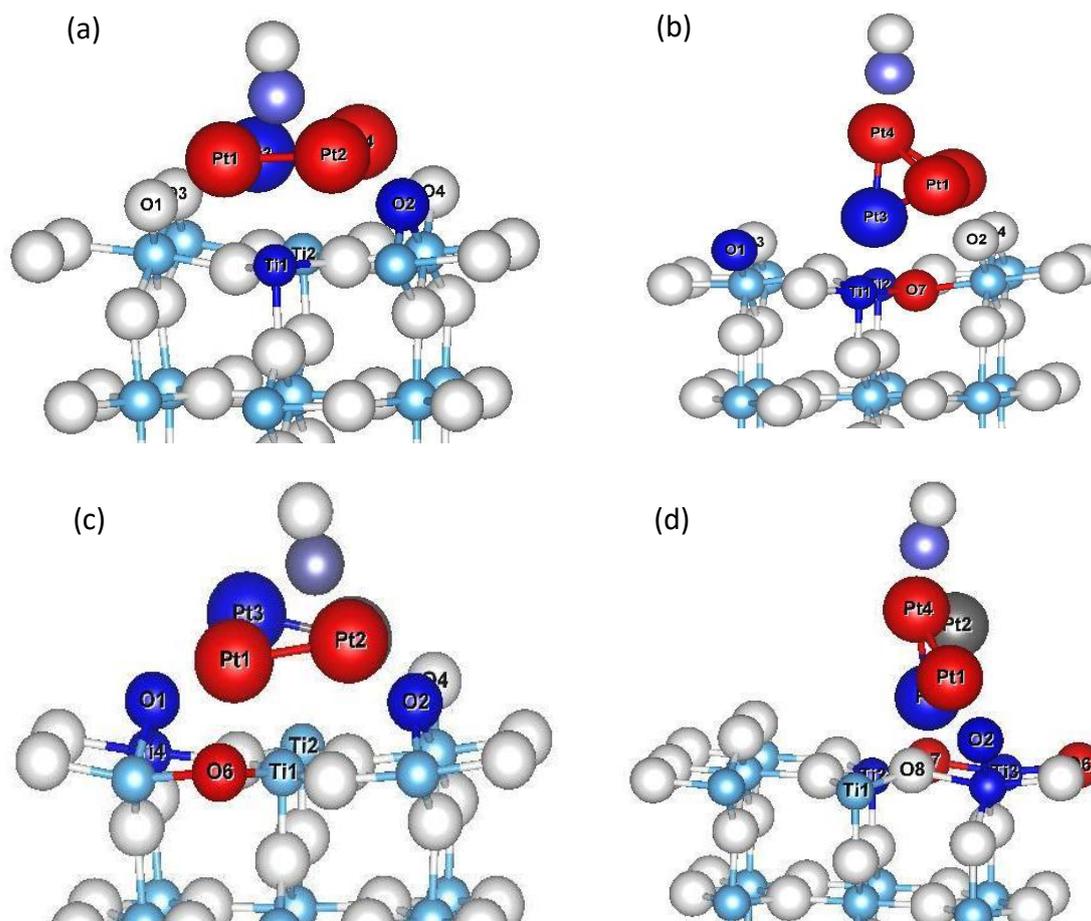
En la Tabla 5.1 se resumen los principales resultados, incluidas las energías de adsorción, las distancias y las cargas para todos los casos estudiados.

**Tabla 5.1.** Cargas de Bader y distancias principales entre los átomos calculadas para la molécula de CO adsorbida en los sistemas Pt<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>(110) (S) y Pt<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>(110)+Vo (R). Los números de átomos correspondientes se indican en la Figura 5.1. (P) configuración de Pt<sub>4</sub> planar, y (T) tetraédrica.

Sistemas CO/	E <sub>ads</sub> (eV)	Átomos	Dist. (Å)	Carga (e)			
				CO	Pt	Ti	O
<b>(P-S)</b>	<b>-2.85</b>	C-O	1.179	C: 1.58	Pt1: 0.20	Ti1: 2.62	O2: -1.25
		Pt1-C	2.009	(1.80)	Pt2: 0.24	(2.66)	(-1.22)
		Pt2-C	1.952	O: -1.83	Pt3: -0.13		
		Pt1-Pt3	2.943	(-1.80)	Pt4: 0.13		
		Pt2-Pt4	2.914				
		Pt1-Pt2	2.631				
<b>(P-R)</b>	<b>-2.19</b>	C-O	1.162	C: 1.72	Pt1: 0.14	Ti4: 2.34	O1: -1.23
		Pt1-C	2.830	O: -1.88	Pt2: 0.46	(2.53)	(-1.20)
		Pt2-C	1.838		Pt3: -0.21		O2: -1.25
		Pt1-Pt3	2.539		Pt4: -0.01		(-1.21)
		Pt2-Pt4	2.916				O6: -1.40
		Pt1-Pt2	2.708				(-1.44)
		Pt2-O2	2.025				
<b>(T-S)</b>	<b>-1.41</b>	C-O	1.156	C: 1.71	Pt1: 0.25	Ti1: 2.63	O1: -1.29
		Pt4-C	1.869	O: -1.86	Pt2: 0.29	(2.67)	(-1.23)
		Pt3-O7	2.227		Pt3: -0.23	Ti2: 2.69	O7: -1.35
		Pt3-Ti1	2.691		Pt4: 0.24	(2.63)	(-1.39)
		Pt3-Ti2	2.690				
		Pt2-O4	1.997				
		Pt1-O2	1.998				
<b>(T-R)</b>	<b>-2.33</b>	C-O	1.156	C: 1.70	Pt1: 0.29	Ti2: 2.66	O2: -1.18
		Pt4-C	1.858	O: -1.86	Pt2: -0.07	(2.68)	(-1.15)
		Pt3-O7	3.660		Pt3: -0.21	Ti3: 2.29	O6: -1.45
		Pt3-Ti1	3.833		Pt4: 0.23	(2.32)	(-1.48)
		Pt3-Ti2	2.876			Ti5: 2.28	O7: -1.40
		Pt3-O7	2.174			(2.30)	(-1.43)
		Pt1-O2	1.925				

*Observación:* Los valores de carga de los átomos correspondientes en la superficie sin CO se indican en cursiva.

Las geometrías que corresponden al CO adsorbido sobre los diferentes sistemas, se muestran en la Figura 5.1. En el caso del Pt<sub>4</sub>P/TiO<sub>2</sub>(110) (Fig.5.1 (a)), después del proceso de optimización, la molécula de CO adopta una posición vertical entre Pt1 y Pt2 con el átomo de carbono ubicado más cerca de la superficie. En definitiva, este caso es el que más interesa, dado que resulta ser el de mayor estabilidad energética, razón por la cual se discutirá en detalle.

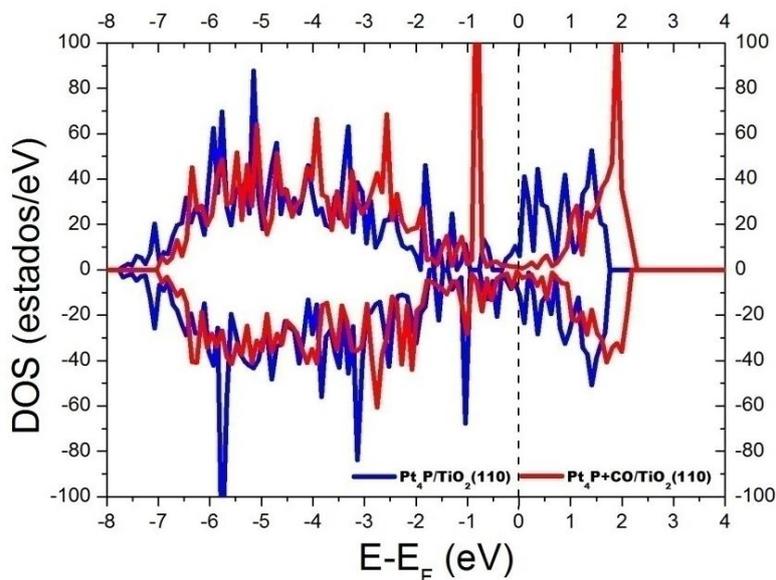


**Figura 5.1.** CO adsorbido sobre  $Pt_4/TiO_2(110)$  para configuraciones (a) (P) y (b) (T), y en  $Pt_4/TiO_2(110)+Vo$  para las mismas configuraciones (c) y (d). C en lila, O en blanco, Ti en azul, Pt en gris. Los átomos con mayor grado de oxidación o reducción se resaltan en rojo y azul, respectivamente. Los números de los átomos corresponden a la Tabla 5.1.

Se puede ver a partir de las cargas evaluadas, que en el sistema  $Pt_4P/TiO_2(110)$  la molécula de CO en su conjunto se reduce, ganando carga electrónica ( $-0.25e$ ). Podría considerarse que esta carga proviene del clúster de platino  $Pt_4$  que en su conjunto pierde carga (la excepción es el Pt3 que gana  $-0.13e$ ). El clúster de Pt como un todo se oxida, con una transferencia de carga neta de  $+0.34e$ , consecuencia de la adsorción de CO.

Ahora bien, considerando el CO adsorbido en  $Pt_4/TiO_2(110)+Vo$  (Fig.5.1 (c) y (d)), la estabilidad relativa entre los isómeros (P) y (T) ligeramente se invierte siendo más estable la configuración correspondiente al CO adsorbido sobre el clúster  $Pt_4$  tetraédrico. La diferencia en la energía de adsorción para ambas configuraciones (P) y (T) para el caso reducido es de 0.1 eV que es insignificante en comparación con la observada para el sistema estequiométrico. Este es el único caso donde se reduce el clúster de  $Pt_4$  después de la adsorción de CO, obteniendo una carga electrónica neta de  $-0.07e$ .

En la Figura 5.2, se puede observar las DOS totales de  $\text{Pt}_4\text{P}/\text{TiO}_2(110)$  (configuración más estable donde fue adsorbido el CO) con y sin CO. En ella se puede ver que por la adsorción del CO ambas bandas, de valencia y conducción, se corren ligeramente hacia energías más altas en comparación al sistema sin CO; también se obtiene una ligera contracción del ancho de la banda ocupada.

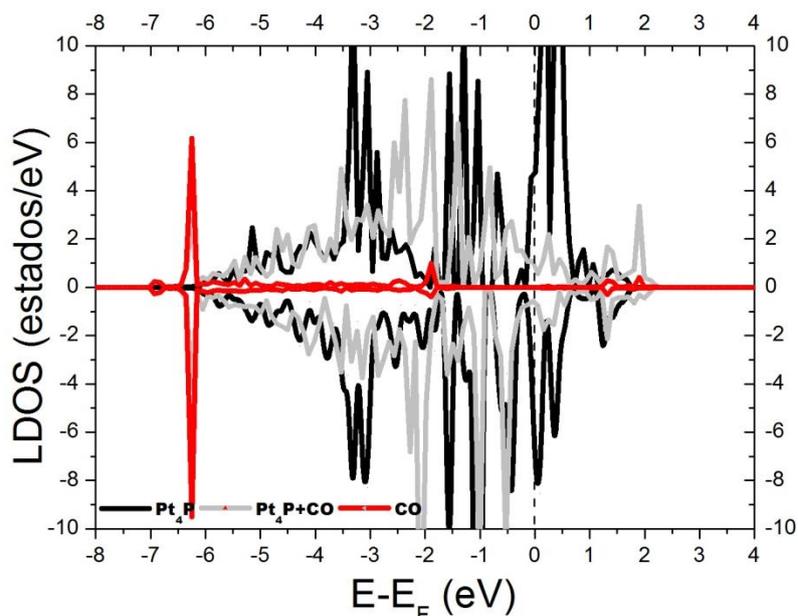


**Figura 5.2.** DOS totales para  $\text{Pt}_4\text{P}/\text{TiO}_2(110)$ ,  $\text{Pt}_4\text{P}+\text{CO}/\text{TiO}_2(110)$ . En línea punteada se indica el nivel de Fermi.

Para un análisis más detallado, se muestran las densidades de estados locales (LDOS) en la Figura 5.3. La línea negra corresponde a la contribución de los átomos de Pt a la DOS del sistema, mientras que la línea gris oscura, indicada como Pt + CO, corresponde a la misma contribución, pero para el sistema  $\text{CO}/\text{Pt}_4/\text{TiO}_2(110)$ . La contribución parcial de los estados de CO se indica en línea roja.

Para energías de alrededor de  $-6.2$  eV, se observa una importante contribución de los estados del CO que se hibridizan con los estados atómicos del Pt, hecho que podría estar asociado con la estabilidad del sistema con el CO adsorbido.

Se puede en primera instancia explicar el mecanismo de enlace del CO con el Pt, utilizando el modelo de retrodonación de Blyholder<sup>5</sup>. En este modelo, Blyholder describe la interacción metal-CO en términos de mecanismos químicos de donación y retrodonación, sugiriendo que el enlace ocurre a través de una transferencia electrónica desde el orbital molecular ocupado ( $5\sigma$ ) de mayor energía del CO, hacia orbitales desocupados del metal (esencialmente orbitales  $d$ ), con una retrodonación que ocurre desde los orbitales  $d$  del metal ocupados al menor orbital vacío del CO ( $2\pi^*$ ).



**Figura 5.3.** LDOS del  $\text{Pt}_4 + \text{CO}/\text{TiO}_2(110)$  (P). En negro se observa la contribución del Pt a la DOS total del sistema, en gris se representa el aporte del Pt al mismo sistema con CO. La contribución parcial de los estados de CO se indica en línea roja. En línea punteada se indica el nivel de Fermi.

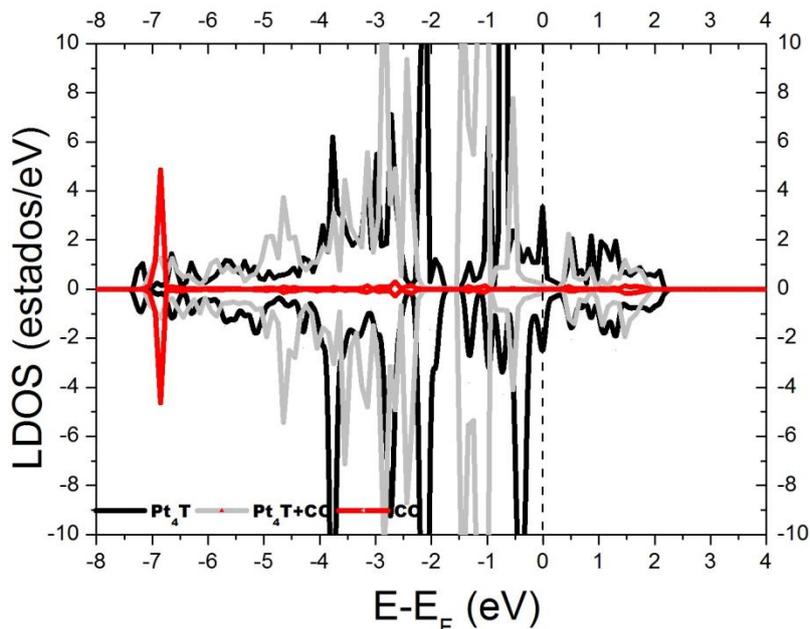
Este comportamiento fue ampliamente confirmado por otros estudios sobre diversos sustratos de metales de transición donde efectivamente la interacción directa se produce a través de una transferencia electrónica desde el orbital  $5\sigma$  del CO a orbitales metálicos desocupados, con la retrodonación desde los orbitales  $d$  metálicos a los orbitales  $2\pi^*$  desocupados del CO.

En este caso, la retrodonación implica un movimiento de electrones de los orbitales atómicos  $5d$  del Pt a los orbitales  $2\pi^*$  antienlazantes del CO. Esto provoca que la carga en el Pt, particularmente Pt2 en configuración (P) y Pt4 en geometría (T), se vuelva positiva acompañada de un acortamiento de las distancias C - Pt (ver Tabla 5.1).

Las LDOS muestran que para la configuración (P) hay más superposición entre los estados de los átomos de Pt y los de titania. Esto se observa en la forma de los picos, que son más anchos y de menor intensidad.

Para el caso  $\text{Pt}_4\text{T}/\text{TiO}_2(110)$  que es la configuración menos estable en cuanto a la adsorción de CO, el ancho total de las bandas de valencia y de conducción es más estrecho que el correspondiente al sistema  $\text{Pt}_4\text{P}/\text{TiO}_2(110)$ , indicando una menor interacción entre el CO y el sistema clúster-superficie. El pico del CO también está presente, pero desplazado

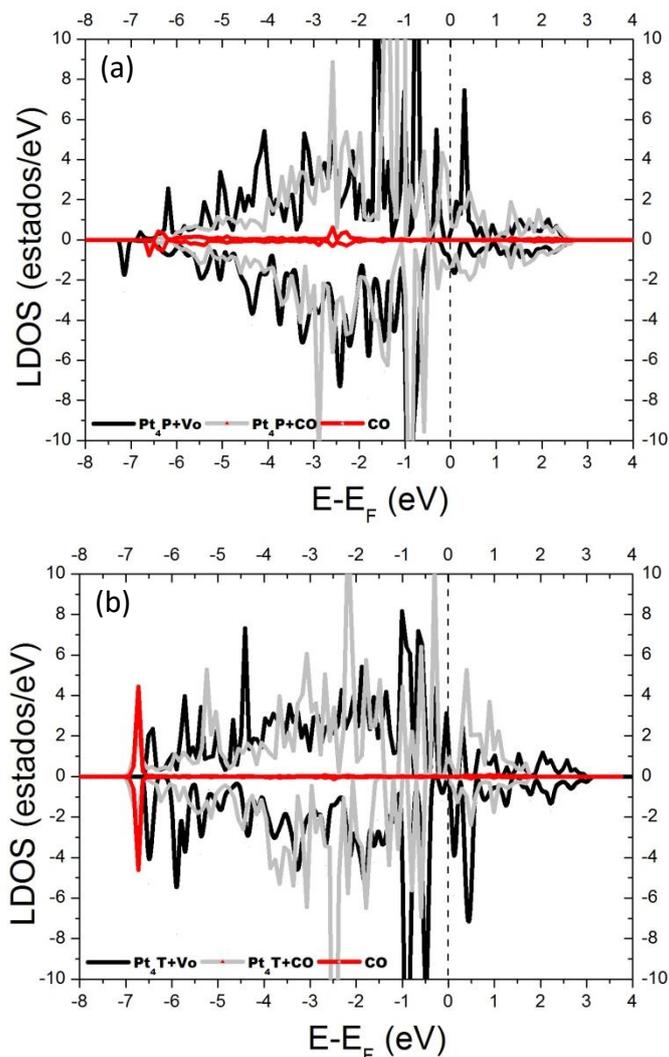
hacia energías más bajas, aproximadamente a -7 eV. Un menor grado de hibridización también se puede deducir de la LDOS presentada en la Figura 5.4.



**Figura 5.4.** LDOS de  $Pt_4/TiO_2(110)$  (T). En negro se observa la contribución del Pt a la DOS total del sistema, en gris se representa el aporte del Pt al mismo sistema con CO. La contribución parcial de los estados de CO se indica en línea roja. En línea punteada se indica el nivel de Fermi.

Complementando este estudio, se muestran en la Figura 5.5, las LDOS para los sistemas reducidos. En términos generales, la forma de la estructura electrónica no cambia considerando la presencia de una vacancia de oxígeno ( $V_o$ ) en la superficie.

En particular, se observa un desplazamiento relativo de las bandas hacia mayores energías, en comparación con los sistemas estequiométricos estudiados. En el caso (P) con  $V_o$ , que es el caso menos estable para la adsorción de CO, la molécula de CO desarrolla una interacción con los átomos de Pt que no se observa en la configuración (T); también los picos del CO son de mucha menor intensidad.



**Figura 5.5.** LDOS de  $Pt_4P/TiO_2(110)+Vo$  y  $Pt_4T/TiO_2(110)+Vo$ . En negro se observa la contribución del Pt a la DOS total del sistema; en gris se representa el aporte del Pt al mismo sistema pero con CO adsorbido. La contribución parcial de los estados del CO se indica en línea roja. En línea punteada se indica el nivel de Fermi.

En la Tabla 5.2 se detallan las cargas de Bader obtenidas para los cuatro casos estudiados, indicando por separado las cargas de la superficie con y sin el clúster de  $Pt_4$  depositado sobre la misma, indicado como sustrato y  $TiO_2(110)$ , respectivamente.

Al analizar las variaciones de las cargas si se comparan los casos estequiométricos y reducidos, se puede observar que para estos sistemas adsorbidos con CO, la variación de carga de los átomos de platino inducida por la formación de vacancias, es menor para la configuración planar que para la correspondiente tetraédrica ( $0.055e$  vs  $0.309e$ , respectivamente). Para el caso  $Pt_4P/TiO_2(110)$ , se produce una transferencia de carga casi igual a partir de los átomos del Pt hacia la molécula del CO ( $0.255e$ ), como hacia la superficie

(0.180e); esta tendencia se invierte en el caso Pt<sub>4</sub>P/TiO<sub>2</sub>(110)+Vo donde se produce una mayor transferencia de carga a la superficie (0.225e) que a la molécula de CO (0.155e).

**Tabla 5.2.** Cargas de Bader después de la adsorción de CO en Pt<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>(110) para sistemas estequiométricos (S) y reducidos (R). Configuraciones de Pt<sub>4</sub>(P) planar y (T) tetraédrica.

Cargas	(P-S)	(P-R)	(T-S)	(T-R)
TiO <sub>2</sub> (110)	-0.180	-0.225	-0.402	-0.087
Pt <sub>4</sub>	0.435	0.380	0.550	0.241
Sustrato	0.255	0.155	0.148	0.154
CO	-0.255	-0.155	-0.149	-0.154

En cambio, para el caso Pt<sub>4</sub>T/TiO<sub>2</sub>(110), es donde el clúster de Pt<sub>4</sub> obtiene la mayor cantidad de carga positiva entre los cuatro casos estudiados, y además una mayor oxidación de los átomos de Pt es producida con cargas que se transfieren principalmente al TiO<sub>2</sub>(110) (0.402e) y en menor medida al CO (0.149e). Sin embargo, en la configuración reducida Pt<sub>4</sub>T/TiO<sub>2</sub>(110)+Vo, el clúster Pt<sub>4</sub> es el menos cargado, pero se produce una transferencia de carga similar hacia el CO (0.154e) en comparación al caso Pt<sub>4</sub>T/TiO<sub>2</sub>(110), y en menor cantidad al TiO<sub>2</sub>(110) (0.087e). De esta forma, podría pensarse que los átomos de Pt recuperan carga negativa de la vacancia de oxígeno vecina.

En resumen, el análisis previo lleva a predecir que el caso más favorable para la oxidación de CO sería el Pt<sub>4</sub>T/TiO<sub>2</sub>(110). Además, para este caso, la energía de adsorción en valor absoluto es la menor; es decir, para esta configuración, la molécula de CO está menos unida al clúster Pt<sub>4</sub>. Este resultado también respalda la idea de que el sistema Pt<sub>4</sub>T/TiO<sub>2</sub>(110) sería la configuración más favorable para la oxidación del CO a partir de un oxígeno de la superficie y por ende, se espera que tenga un mejor rendimiento en la reacción de WGS.

#### 5.4 Conclusiones del capítulo

En este capítulo fueron evaluadas las propiedades estructurales, electrónicas y efectos de transferencia de carga para la adsorción de CO en ambos isómeros del Pt<sub>4</sub>(P) y Pt<sub>4</sub>(T), sobre las superficies TiO<sub>2</sub>(110) estequiométrica y reducida. A partir del análisis de los resultados teóricos asociados con las energías de adsorción de CO, las cargas y la geometría de los átomos involucrados, puede concluirse que la posible oxidación de CO a CO<sub>2</sub> por átomos de oxígeno de la superficie del soporte se mejora si los clústeres de platino adoptan una

geometría piramidal sugiriendo la deposición de conglomerados de tamaño  $n > 4$ . Además, por lo tanto, es deseable que el catalizador ( $\text{Pt}_4/\text{TiO}_2$ ) permanezca tanto como sea posible, en un estado reducible para favorecer la conversión del CO con la ayuda de átomos de O de la superficie del soporte.

Se puede concluir desde los valores de energías de absorción obtenidos, que se respalda la hipótesis realizada en el capítulo anterior de que el sistema  $\text{Pt}_4\text{T}/\text{TiO}_2$  sería la configuración más favorable para la oxidación del CO.

## 5.5 Referencias

---

<sup>1</sup>S. Ammal, A. Heyden. 2013, J. Catal., Vol. 78, pág. 306.

<sup>2</sup>C. Vignatti, M. Avila, C. Apesteguía, T. Garetto. 2010, Inter. J. Hyd. Energy, Vol. 35, pág. 7302.

<sup>3</sup>C. Kalamares, P. Panagiotopoulou, D. Kondarides, A. Efstathiou. 2009, J. Catal., Vol. 264, pág. 117.

<sup>4</sup>C.I.N. Morgade, Ch.I. Vignatti, M.S. Avila, G.F. Cabeza. 2015, J. Mol. Catal. A: Chem., Vol. 102, pág. 407.

<sup>5</sup>G. Blyholder. 1964, J. Phys. Chem., Vol. 68, pág. 2772.

## ***Capítulo 6***

### ***Conclusiones generales y perspectivas futuras***

## 6.1 Conclusiones generales

---

En este capítulo se presentan las conclusiones más generales que se desprenden del trabajo realizado a lo largo de la tesis, habiendo ya presentado las conclusiones más específicas de cada problema abordado en los capítulos del 3 al 5.

En esta tesis se realizó un estudio *ab initio* utilizando una metodología de modelado atomístico basada en la Teoría de la Funcional Densidad de clústeres pequeños de Pt tanto en forma aislada como depositados sobre un óxido de TiO<sub>2</sub> en fase rutilo, considerando el efecto tanto de un soporte estequiométrico como de uno reducido. La motivación fue realizar una caracterización exhaustiva de este sistema por su potencial aplicación como catalizador en reacciones de oxidación de CO a CO<sub>2</sub>, paso intermedio en muchas reacciones catalíticas, tales como el caso importante de la reacción de WGS. Para los clústeres de Pt aislados interesó investigar sus estructuras de equilibrio, y la evolución de propiedades tales como energía de cohesión y momento magnético con el tamaño del clúster. Asimismo, para ciertos clústeres de tamaños y geometrías específicas se analizó su estabilidad analizando el comportamiento de su espectro vibracional. Para el caso especial del Pt<sub>13</sub> se realizó una búsqueda de nuevos isómeros de equilibrio empleando dinámica molecular *ab initio* con la posibilidad de detectar isómeros no simétricos de baja energía. En cuanto a los clústeres soportados sobre el óxido de rutilo se consideraron específicamente clústeres de 4 y 13 átomos depositados en la superficie estequiométrica y reducida, caracterizando en cada caso sus configuraciones de equilibrio, estructura electrónica y efectos de transferencia de carga. En particular, para el clúster de Pt<sub>4</sub> soportado se investigó además su comportamiento frente a la adsorción de CO, con el objetivo de evaluar su potencial actividad para la oxidación de CO adsorbido sobre Pt.

**Clústeres de Pt aislados:** En lo que respecta a los clústeres aislados, en los reportes científicos existe variada información sobre el estudio de las estructuras de equilibrio y las propiedades cohesivas y magnéticas, aunque muy poca sobre el comportamiento vibracional y propiedades termodinámicas. Por ello, durante la investigación se hizo hincapié en las propiedades vibracionales de confórmeros de 13, 19, 55, 79 y Pt bulk a partir de las cuales se puedan evaluar algunas propiedades termodinámicas. Para cumplir con este objetivo se evaluaron en primer lugar, las estructuras de equilibrio y sus propiedades cohesivas en función del tamaño del clúster a fin de comparar los resultados obtenidos con

los reportados previamente por otros autores y poder validar así la metodología de cálculo empleada. En líneas generales, se obtuvo que la energía cohesiva aumenta a medida que el tamaño del clúster crece desde su valor para el dímero y hasta el valor en el sólido bulk, en correlación con un aumento no-monótono en la distancia interatómica promedio. Con respecto al momento magnético por átomo en función del tamaño del clúster, se observó que a pesar del hecho de que el Pt bulk es no magnético, los NCs de Pt exhiben momento magnético no nulo con un decrecimiento de sus valores a medida que aumenta el tamaño del clúster, tendiendo al valor nulo correspondiente al sólido bulk. Un apartado importante en el estudio de estas geometrías lo tuvo el isómero de 13 átomos. Se encontró que al considerar sus configuraciones simétricas de capa cerrada octaédrica (Oh) e icosaédrica (Ih), éstas resultaron ser inestables a la luz de sus espectros vibracionales calculados, los cuales presentaron frecuencias imaginarias. Sin embargo, cuando dichos clústeres se relajan considerando sus estados no magnéticos, las inestabilidades desaparecen, lo cual sugiere que dichas inestabilidades tendrían origen magnético. Para poder comprender estas anomalías, y ante la necesidad de buscar estructuras estables, se realizaron simulaciones de DM *ab initio* que, a través de la agitación térmica, permite introducir desplazamientos atómicos no simétricos en las estructuras de geometría (Oh) e (Ih). Respecto de la primera, la evolución del clúster en el tiempo permitió hallar el isómero estable de capa abierta (DT-1), corroborando los resultados publicados por Wang. Por otro lado, partiendo de la estructura (Ih), y usando la misma metodología, se encontró un nuevo isómero estable con estructura de apilamiento de capas de baja simetría al que se denominó (DT-2), casi degenerado con (DT-1). De esta forma, el Pt en este tamaño de clúster con 13 átomos tiene preferencia por aglomerarse en estructuras de capas abiertas y no en las más compactas y simétricas vinculadas a las estructuras del sólido bulk.

Con respecto a las densidades de estado vibracional de los clústeres, se observó que poseen un carácter discreto y exhiben comportamientos que son muy diferentes a los del sólido. Al comparar la misma región de frecuencia en el espectro, de los sistemas nano con el Pt sólido, los NCs presentan modos de baja frecuencia mucho más intensos generalmente vinculados con la vibración de átomos superficiales. Además, se observa la presencia de un gap de confinamiento de baja frecuencia, así como la aparición de frecuencias máximas que son más altas que la mayor frecuencia que presenta el sólido. Esto es particularmente cierto para el caso del isómero de capas Pt<sub>13</sub>(DT-1), que presenta el gap más grande a bajas

frecuencias y la frecuencia más alta de todas las estructuras evaluadas. Ambos hechos se pueden correlacionar con la fuerza de sus enlaces como lo sugieren sus órdenes de enlace atómico y la energía promedio por enlace, notablemente más alta que para los otros tamaños y geometrías investigadas en esta tesis.

A partir de los espectros vibracionales de las NPs de Pt, fue posible calcular el calor específico a volumen constante,  $c_v$ . Se encontró que a altas temperaturas a medida que aumenta el tamaño de los clústeres el  $c_v$  tiende al valor de Dulong y Petit. A bajas temperaturas en cambio, se detecta un exceso de  $c_v$  con respecto al valor del sólido volumétrico, tal como fuera observado para NPs de Au más grandes a partir de datos experimentales Raman. Así, se vio que estos sistemas nanométricos (de pocos átomos), y a bajas temperaturas, el calor específico no se comporta según el modelo de Debye como sucede en el sólido; surge la inquietud si existe algún modelo general que permita describir para NPs, la dependencia con la temperatura para esta magnitud termodinámica.

**Clústeres soportados sobre  $TiO_2(110)$ :** Una vez realizado el estudio antes descrito acerca de las propiedades físicas de las NPs aisladas de Pt, fueron seleccionados clústeres de  $Pt_4$ , en configuraciones tetraédrica (T) y planar (P), y de  $Pt_{13}$  en configuración (Oh), para luego depositarlos en la superficie rutilo  $TiO_2(110)$  estequiométrico y reducido.

En el caso del  $Pt_4$  en forma aislada, el clúster (T) es el que resulta ser más estable (-2.7 eV/átomo), respecto del clúster (P) (-2.67 eV/átomo); pero cuando estos clústeres fueron depositados en el sustrato de rutilo ( $TiO_2$ ), su estabilidad relativa se invirtió, y la configuración (P) soportada superó a la (T) en 0.44 eV, atribuyéndose la mayor estabilidad del clúster (P) a una mayor interacción con el soporte. En cambio, al analizar la deposición de los isómeros de 4 átomos sobre la superficie reducida, se encontró que las configuraciones (P) y (T) originales se vuelven prácticamente degeneradas, con una diferencia de energía de 0.03 eV, favoreciendo a la configuración (T) para la cual se observa una distorsión geométrica más marcada.

En el caso del soporte reducido, se calculó la energía de formación de una vacancia de oxígeno, para las configuraciones (P) y (T). Los valores obtenidos nos permiten afirmar que, energicamente, es más favorable para el sistema formar una vacancia de oxígeno cuando el Pt está en la configuración (T) (2.13 eV) en comparación con la configuración (P) (2.60 eV), dando a entender que para este tamaño de partícula depositada el sistema  $Pt_4T/TiO_2$  sería la configuración más favorable para la oxidación del CO a partir de un oxígeno de la superficie,

dado que el costo para generarla es menor. Por ende, se espera que el clúster  $Pt_4(T)$  tenga un mejor rendimiento en la reacción de WGS.

Respecto del sistema  $Pt_{13}/TiO_2(110)$  se encontró que el isómero depositado sufre una fuerte reestructuración cuando se adsorbe sobre el soporte de óxido. Tanto en la superficie estequiométrica como en la reducida, el clúster se deforma fuertemente y evoluciona a una estructura en capas que aumenta la interacción de los átomos de platino con la superficie, lo que lleva a un alto valor de la energía de adsorción (-8.57 eV en la estequiométrica y -9.39 eV en la reducida) produciendo una transferencia de carga electrónica hacia la superficie. Esto causa una oxidación general del clúster, como en el caso de  $Pt_4$ . Al calcular la energía de formación de una vacancia de oxígeno con el clúster de  $Pt_{13}$  soportado, se pudo afirmar que para este sistema se requiere menos energía para remover un átomo de oxígeno de la superficie con el clúster de Pt adsorbido que remover el átomo de oxígeno y luego adsorber el Pt, justificando el hecho de que este sistema sería favorable hacia una posible oxidación de CO a través de un oxígeno de la superficie, esperándose un rendimiento similar o inclusive mejor que el  $Pt_4$  en la configuración tetraédrica.

Para estudiar estas hipótesis originadas desde lo obtenido en el depósito de los clústeres sobre el óxido, se seleccionaron los sistemas formados por los isómeros del  $Pt_4(P)$  y  $Pt_4(T)$  depositados sobre las superficies  $TiO_2(110)$  estequiométrica y reducida. A partir de ellos, se consideró la adsorción de CO en ambos casos, concluyendo, a partir del análisis y transferencias de carga, que la oxidación de CO a  $CO_2$  por átomos de oxígeno de la superficie del soporte resulta más favorable si el clúster de platino adopta la geometría (T) sobre el óxido estequiométrico, pues en este caso el clúster  $Pt_4$  adquiere mayor carga positiva respecto de todas las configuraciones evaluadas. Por otro lado, considerando los valores de energías de absorción obtenidos, también resulta favorable que esta configuración sea la que presenta menor energía de adsorción (en valor absoluto) del CO con el soporte  $Pt_4/TiO_2$ ; es decir, para esta configuración, la molécula de CO está menos unida al clúster  $Pt_4$ .

Comparando ambos sistemas  $Pt_4$  y  $Pt_{13}$ , y al calcular explícitamente las energías de formación de vacancias de oxígeno en la superficie de óxido, el estudio aquí realizado permite predecir que la oxidación de CO a  $CO_2$  por los átomos de oxígeno de la superficie del soporte, resulta más factible para el caso  $Pt_{13}$  que para el caso  $Pt_4$  dado que el costo energético para generarlas es menor en el primer caso (0.9 eV). Esto indica que el

conocimiento del tamaño del clúster y su morfología son de fundamental importancia al evaluar su potencial actividad catalítica.

## 6.2 Trabajos a futuro

---

Como actividad futura de investigación se prevé continuar las líneas de trabajo aquí iniciadas. En particular en lo referido al estudio de propiedades vibracionales y termodinámica de clústeres, ya que es un área que aún requiere de grandes esfuerzos en pos de establecer nuevos modelos pues los conocidos desarrollados para describir el comportamiento termodinámico de los sólidos convencionales evidentemente no son aplicables. Es de interés, por ejemplo, poder investigar aspectos similares a los estudiados en esta tesis (densidades de estado vibracional y calores específicos) para explorar clústeres de otros sistemas metálicos y clústeres de mayor tamaño. En particular se puede decir que se encuentra en marcha un estudio *ab initio* similar en clústeres de Ni. Por otro lado, el grupo de trabajo en el cual se inserta esta tesis, proyecta realizar un estudio similar, pero aplicando metodologías de modelado empírico que permitan evaluar el comportamiento de propiedades vibracionales y termodinámicas en el dominio de clústeres de mayor tamaño ( $n > 1000$ ).

## 6.3 Publicaciones surgidas de este trabajo de tesis

---

Dynamical stability and vibrational properties of Pt clusters.

A. S. Maldonado, G. F. Cabeza, S. B. Ramos. 2019, J. Phys. Chem. of Solids, Vol. 131, pág. 131-138.

Properties of isolated and TiO<sub>2</sub>(110) supported Pt<sub>13</sub> clusters: A theoretical study.

A. S. Maldonado, S. B. Ramos, G. F. Cabeza. 2019, Top Catal. <https://doi.org/10.1007/s11244-019-01182-1>.

Comparative study of CO adsorption on planar and tetrahedral Pt nanoclusters supported on TiO<sub>2</sub>(110) stoichiometric and reduced surfaces.

A. S. Maldonado, C. I. N. Morgade, S. B. Ramos, and G. F. Cabeza. 2017, J. of Mol. Cat., Vol. A 433 C, pág. 403.

Estudio de las propiedades físicas de nanoclústeres de Pt en su transición hacia el sólido

Maldonado Abel, Cabeza Gabriela, Ramos Susana. 2017, Proceedings VII Reunión Nacional de Sólidos 2017. ISBN 978-987-655-169-4.

## 6.4 Presentación a congresos realizados en el marco de este trabajo de tesis

---

Vibrational and thermodynamic properties of Pt clusters: an *ab initio* study

Maldonado Abel, Cabeza Gabriela, Ramos Susana

"VI SAN LUIS CONFERENCE ON SURFACES, INTERFACES AND CATALYSIS"

Santa fe - Argentina (6 - 8 Junio 2018)

## Estudio de las propiedades físicas de nanoclústeres de Pt en su transición hacia el sólido

**Maldonado Abel, Cabeza Gabriela, Ramos Susana**

"SOLIDOS 2017"

Bahía Blanca – Buenos Aires (22 - 24 Noviembre 2017)

## Pt<sub>13</sub>(Oh) depositado en TiO<sub>2</sub>(110) – Estudio *ab initio*

**Maldonado Abel, Cabeza Gabriela, Ramos Susana**

NANO 2017 "XVII Encuentro de Superficies y Materiales Nanoestructurados"

Bariloche - Río Negro (22 - 24 Mayo 2017)

## CO adsorption on planar and tetrahedral Pt nanoclusters supported on TiO<sub>2</sub>(110) stoichiometric and reduced surface

**Maldonado Abel, Morgade Cecilia, Cabeza Gabriela, Ramos Susana**

"QUITEL 2016 "

Montevideo - Uruguay (20 - 25 Noviembre 2016)

## El rol del Sustrato en el estudio de la interface de nanoclústeres de Pt<sub>4</sub> depositados sobre TiO<sub>2</sub>(110)

**Maldonado Abel, Morgade Cecilia, Cabeza Gabriela, Ramos Susana**

"VII Encuentro de Física y Química de Superficies"

Santa Fe de la Vera Cruz - Santa Fe - Argentina (26-28 Octubre 2016)

## *Ab initio* study of Pt<sub>n</sub> clusters on TiO<sub>2</sub>(110)

**Maldonado Abel, Morgade Cecilia, Cabeza Gabriela, Ramos Susana**

"6th Workshop on Novel Methods for Electronic Structure Calculations"

La Plata, Argentina Noviembre (12 - 14 Noviembre 2015)

## Estudio *ab initio* de clústeres de Pt depositados sobre TiO<sub>2</sub>(110)

**Morgade Cecilia, Cabeza Gabriela, Ramos Susana, Maldonado Abel**

"AFA 2015"

Merlo - San Luis - Argentina (Septiembre 2015)

## Efectos de Tamaño en las Propiedades Cohesivas, Magnéticas y Vibracionales de Nanoclústeres de Pt<sub>n</sub>

**Maldonado Abel**

3º JORNADAS DE CIENCIA Y TECNOLOGIA DE LOS MATERIALES

Bahía Blanca - Buenos Aires - Argentina (06 y 07 Agosto 2015)

## Efectos de Tamaño en las Propiedades Cohesivas, Magnéticas y Vibracionales de Nanoclústeres de Pt<sub>n</sub>

**Cabeza Gabriela, Ramos de Debiaggi Susana, Maldonado Abel**

"AFA 2014"

Tandil - Buenos Aires - Argentina (Septiembre 2014)

## *Ab initio* study of size depending physical properties of Pt<sub>n</sub> clusters

**Cabeza Gabriela, Ramos Susana, Maldonado Abel**

"5th Workshop on Novel Methods for Electronic Structure Calculations"

Montevideo, Uruguay (3 - 5 Diciembre 2013)

## Influencia del tamaño en las propiedades de clústeres subnanométricos de Pt: estudio *ab initio*

**Cabeza Gabriela, Ramos de Debiaggi Susana, Maldonado Abel**

"AFA 2013"

Bariloche - Río Negro - Argentina (Septiembre 2013)