



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN
LUIS POTOSÍ**

INSTITUTO DE FÍSICA

**TÉSIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRA EN CIENCIAS-FÍSICA**

PRESENTA LA ALUMNA:

REYNA MÉNDEZ CAMACHO

TÍTULO DE LA TÉSIS:

**ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO EN
NANOESTRUCTURAS DE C₆₀ DOPADAS CON
PLATINO.**

ASESOR:

DR. RICARDO A. GUIRADO LÓPEZ

Agradecimientos:

Doy las gracias y dedico este trabajo a mi familia: Sara Betsabe y Esteban por el apoyo, cariño y ánimo que recibí en el transcurso de este. A mis hermanos, Salomón y Laura por la ayuda brindada, a mis padres Juan Manuel y Reyna por la gran orientación, apoyo y confianza en mí. A mi asesor, el Doctor Ricardo por las enseñanzas, tiempo y dedicación. Sin ellos ésta labor no se hubiera llevado a cabo.

Gracias al apoyo financiero dado por CONACYT (registro de beca número 372584) y a los proyectos CONACyT 169345 y 162651, así como PROMEP (SEP).

Índice

Resumen	Pág. 1
Capítulo 1.-	
Introducción.	Pág. 2
1.1.- Almacenamiento y transporte de hidrógeno en forma gaseosa.	Pág. 2
1.2.- Almacenamiento y transporte de hidrógeno en forma líquida.	Pág. 3
1.3.- Tecnología de los hidruros metálicos.	Pág. 4
1.4.- Almacenamiento de hidrógeno en materiales nanoestructurados.	Pág. 6
1.5.- Almacenamiento de hidrógeno en nanoestructuras de carbono.	Pág. 7
1.5.1.- Fullerenos (C_{60}).	Pág. 7
1.5.2.- Síntesis de fullerenos.	Pág. 8
1.5.3.- Almacenamiento en Fullerenos (C_{60}).	Pág. 9
1.5.4.- Nanotubos de carbono.	Pág. 12
1.5.5.- Síntesis de los nanotubos de carbono.	Pág. 13
1.5.6.- Almacenamiento en nanotubos de carbono.	Pág. 14
1.6.- Almacenamiento de hidrógeno en nanotubos dopados con nanopartículas de platino.	Pág. 15
Capítulo 2.-	
Marco teórico.	
2.1.- Teoría del funcional de la densidad.	Pág. 20
2.1.1.- Energía de intercambio y correlación.	Pág. 22
2.1.2.- Autointeracción electrónica.	Pág. 24
2.2.- Metodología de la energía por pseudopotenciales.	Pág. 25
2.2.1.- Ecuaciones de Kohn-Sham en espacio recíproco.	Pág. 26
2.2.2.- Pseudopotenciales.	Pág. 28
2.2.3.- Técnicas de minimización.	Pág. 31
2.2.4.- Cálculo de las fuerzas.	Pág. 32
2.2.5.- Cálculo de trayectorias de reacción: Método NEB.	Pág. 33
Capítulo 3.-	
Justificación del modelo.	Pág. 36
3.1.- Propiedades estructurales y electrónicas del Fullerenos C_{60} .	Pág. 36
3.2.- Propiedades electrónicas y estructurales de compuestos $C_{60}Pt$.	Pág. 37
3.3.- Cúmulos de platino.	Pág. 40
Capítulo 4.-	
Interacción Pt_n-H_2.	Pág. 44
4.1.- Interacción Pt_n-H_2 .	Pág. 44
4.2.- Movilidad de H en Pt_n .	Pág. 46

Capítulo 5.-

Interacción y movilidad de H en C₆₀.

Pág. 53

5.1.- Interacción C₆₀-H.

Pág. 53

5.2.- Movilidad de H en C.

Pág. 54

Capítulo 6.-

Interacción C₆₀Pt_n.

Pág. 57

6.1.- Compuesto C₆₀Pt₂.

Pág. 57

6.2.- Compuestos C₆₀Pt₅.

Pág. 59

6.3.- Compuestos C₆₀Pt₁₃.

Pág. 60

Capítulo 7.-

Interacción de compuestos C₆₀Pt_x+ H₂.

Pág. 62

7.1.- Compuestos C₆₀Pt₂+H₂.

Pág. 62

7.2.- Interacción C₆₀Pt₅+H₂.

Pág. 64

7.3.- Coadsorción C₆₀Pt₅+12H₂'s.

Pág. 66

7.4.- Interacción C₆₀Pt₁₃+H₂.

Pág. 68

Capítulo 8.-

Spillover para C₆₀Pt_n+H₂.

Pág. 69

8.1.- *Spillover* para C₆₀Pt-H₂.

Pág. 69

8.2.- *Spillover* para C₆₀Pt₅-H₂.

Pág. 78

Capítulo 9.-

Conclusiones y perspectivas.

Pág. 80

9.1. Conclusiones.

Pág. 80

9.2.- Perspectivas.

Pág. 81

Referencias.

Pág. 82

Resumen

En esta tesis, presentamos un estudio teórico sistemático utilizando la teoría del funcional de la densidad, con el propósito de analizar las propiedades de adsorción y los procesos de difusión de moléculas y átomos de hidrógeno adsorbidos en cúmulos de platino depositados sobre la superficie del C_{60} , $C_{60}Pt_n$. Al adsorber primeramente las especies de platino, encontramos que nuestros sistemas ganan energía cuando los átomos de Pt se agregan en la superficie del fullereno formando cúmulos de distintos tamaños y simetrías. Asimismo, obtenemos perturbaciones estructurales notables alrededor del sitio de adsorción las cuales consisten en general en expansiones de las distancias de enlace C—C, Pt—C, y Pt—Pt del orden de 5%. Las energías de adsorción varían en el rango de 2.72—2.58 eV y encontramos también una transferencia de carga notable de las regiones de platino a las regiones de carbono (del orden de 0.1e) lo cual origina la formación de enlaces Pt—C bastante robustos. En un segundo paso, las estructuras del tipo $C_{60}Pt_n$ son expuestas a hidrógeno molecular y, en esta serie de cálculos, encontramos que las regiones puras de platino son las únicas capaces de adsorber de forma disociativa al H_2 . La densidad de estados electrónicos alrededor del nivel de Fermi es muy sensible a la presencia de hidrógeno en nuestros compuestos del tipo $C_{60}Pt_nH_x$ lo cual podría tener fuertes implicaciones en las propiedades de transporte de nuestras estructuras moleculares y, por otro lado, este hecho podría ser usado también para detectar aspectos muy finos de la estructura atómica de nuestros fullerenos. Usando el método NEB encontramos que el hidrogeno atómico se difunde muy fácilmente sobre la superficie de cúmulos de platino tanto libres como depositados sobre el C_{60} . Sin embargo, la migración de átomos H sobre la superficie de carbono es poco probable que ocurra dado que se tienen que vencer barreras de difusión del orden de 1.6 eV. De manera muy interesante, hemos obtenido que procesos de transferencia de hidrógeno entre regiones puras de platino a la superficie del C_{60} , conocidos como procesos de derrame o “spillover”, dependen fuertemente del entorno geométrico local. En estos procesos de spillover las barreras de energía varían en el rango de 0.9—0.32 eV, lo cual es un resultado muy importante que debe de ser tomado en cuenta para entender mejor los resultados experimentales recientes en los cuales se ha logrado el almacenamiento de hidrogeno en nanoestructuras de carbono a través de procesos de adsorción química, formando enlaces muy estables del tipo C—H.

Capítulo 1

Introducción.

El hidrógeno es el portador de energía que puede proporcionar el puente entre la energía derivada de los combustibles fósiles y la basada en fuentes renovables. El hidrógeno es un portador eficiente, limpio y podría suministrar fácilmente todas las demandas energéticas de los vehículos del mundo. Su utilización está ligada a la de las pilas de combustible [1]. Sin embargo, además de las consideraciones económicas debidas al precio del hidrógeno, otra de las limitaciones que ha impedido el desarrollo comercial de la tecnología de las pilas de combustible para aplicaciones móviles es la falta de un sistema de almacenamiento y transporte de hidrógeno adecuado.

Existen distintos métodos para el transporte y almacenamiento de hidrógeno, las posibilidades dependen de la aplicación para la que se destina el hidrógeno y de la complejidad de ejecución. Los sistemas de almacenamiento y transporte de hidrógeno pueden ser clasificados en función de su estado gaseoso, líquido o sólido. Para llegar a emplear sistemas de distribución a gran escala la tecnología de tuberías subterráneas debe estar bien desarrollada y los costos económicos deben ser favorables de manera que sea más barato distribuir la energía bajo tierra que como electricidad mediante cables aéreos. Las opciones principales para el almacenamiento y transporte en cantidades apreciables son los gases comprimidos, los líquidos criogénicos así como los hidruros metálicos. Cada sistema tiene sus pros y sus contras en función de la aplicación deseada [2].

1.1.- Almacenamiento y transporte de hidrógeno en forma gaseosa

Dado que los sistemas y métodos de producción generan hidrógeno gaseoso en lugar de líquido y que el hidrógeno se emplea en su forma gaseosa, parece ventajoso almacenar y transportar el hidrógeno en dicho estado. La comparación frente a otros combustibles indica que el almacenamiento del hidrógeno gaseoso en recipientes a presión no es competitivo. Esto es debido a la baja densidad del hidrógeno gaseoso y al alto costo de los recipientes a presión. El almacenamiento de hidrógeno gaseoso comprimido es voluminoso y/o pesado y el costo por unidad de energía es alto.

Para aplicaciones especiales se fabrican tanques con acero, normalmente tipo 4130 mediante una técnica que proporciona tubos no soldados muy resistentes como se muestra en la Fig. 1.1 [2].

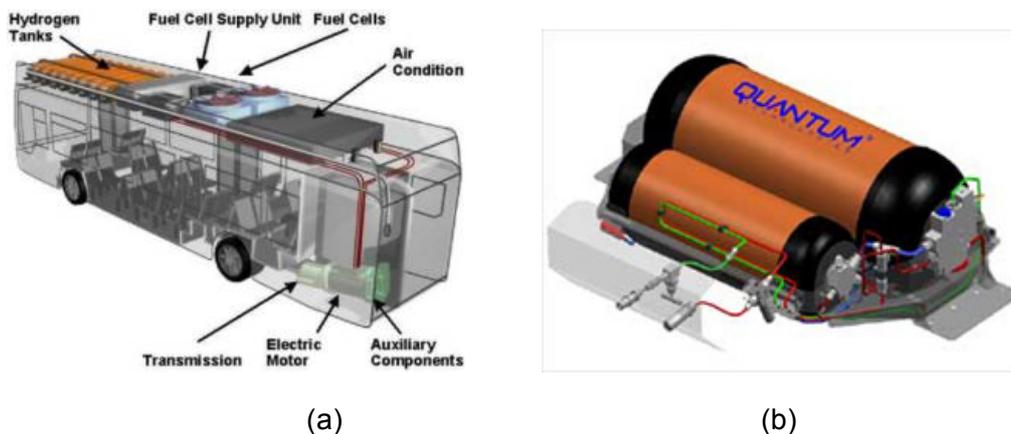


Figura 1.1.- Almacenamiento de H en tanques de acero. La imagen (a) ilustra un diseño de almacenamiento de tanques en un autobús. En la figura (b) mostramos otro tipo de tanque utilizado para almacenar H.

El creciente interés en el uso del hidrógeno como vector energético ha dado lugar a numerosos estudios acerca de la viabilidad del transporte de hidrógeno mediante tuberías. Se compara entonces las tuberías de hidrógeno con las tuberías de gas natural existentes. La estructura de los sistemas de hidrógeno es similar a la del gas natural con algunos cambios en ciertos parámetros como el diámetro, el nivel de presión y las distancias entre las estaciones de compresión debido a las propiedades físico-químicas del hidrógeno gaseoso.

Más aún, la compresión es un aspecto que no se conoce lo suficiente. En la actualidad, en la industria del gas natural, se emplean dos tipos de compresores para incrementar la presión en los sistemas de tuberías. Dichos tipos son: de pistón o compresores alternativos y los turbocompresores radiales o compresores centrífugos. Debido a las diferencias entre las propiedades del gas natural y del hidrógeno se producen problemas en ambos tipos de compresor si se utiliza el mismo equipo con ambos gases. Por lo anterior habría que modificar su diseño para que pudieran operar con el hidrógeno. Sin embargo, el principal problema no está en el diseño sino en las necesidades de capacidad, presiones operativas, relación de compresión y diferencias de presión.

1.2.- Almacenamiento y transporte de hidrógeno en forma líquida

La criogenización está íntimamente relacionada con las propiedades y usos de los materiales a temperaturas extremadamente bajas en las etapas de producción, almacenamiento y operación de los fluidos criogénicos.

Un gas es considerado criogénico si puede cambiar a estado líquido al reducir su temperatura a un valor muy bajo. Normalmente los fluidos criogénicos son gases a temperatura y presión ambiente. La obtención de temperaturas tan bajas se logra

mediante recipientes de almacenamiento aislados por vacío llamados Dewar o bien mediante tanques de doble capa que contienen otro fluido criogénico intermedio como puede ser el nitrógeno líquido.



Figura 1.2.- Tanques de almacenamiento de líquidos criogénicos, diseño de doble pared.

El hidrógeno líquido es transparente, incoloro, inodoro e insípido [3]. Las propiedades más importantes desde el punto de vista del almacenamiento y manipulación son su baja temperatura de ebullición, baja densidad y alta volatilidad. Una vez que el hidrógeno ha sido licuado y purificado se necesita de un sistema que permita su trasiego y almacenaje. Los objetivos principales de estos sistemas están orientados a minimizar las pérdidas de fluido criogénico y a mantener las velocidades de transferencia dentro de unos parámetros de seguridad, fiabilidad y costos.

El transporte de hidrógeno líquido está bien establecido y se realiza a través de transporte rodado, ferrocarril y transporte marítimo. El hidrógeno se transporta en forma líquida por una cuestión económica. Un camión cisterna transporta en hidrógeno líquido el equivalente de 15 a 30 camiones de hidrógeno gaseoso a presión. Posteriormente el hidrógeno se convierte a gas ya en la planta donde vaya a ser utilizado, la capacidad típica de estos convertidores es de hasta 3000 m³/h.

1.3.- Tecnología de los hidruros metálicos

Como se ha introducido en puntos anteriores el almacenamiento de hidrógeno gaseoso comprimido necesita de altas presiones en los depósitos de confinamiento mientras que el almacenamiento líquido necesita de depósitos criogénicos. Ambos sistemas presentan dificultades, el almacenamiento gaseoso es muy voluminoso y el almacenamiento líquido es poco práctico en aplicaciones no industriales además de caro. En esta coyuntura aparece el almacenamiento por hidruros metálicos que soslaya algunos de los inconvenientes anteriores y presenta un modo compacto, intermedio en peso, para el almacenamiento.

Los hidruros metálicos se dividen en tres categorías generales en función del tipo de enlace: iónicos, metálicos y covalentes [4]. Los distintos grupos de hidruros candidatos al almacenamiento de hidrógeno se denominan como AB (por ejemplo: FeTi), AB₅

(como LaNi_5) y A_2B (Mg_2Ni). Cada grupo tiene características especiales. Los AB son los de menor costo, los A_2B son más ligeros y los AB_5 muestran poca histéresis, tolerancia a las impurezas y fácil hidrogenación. Además tanto los AB como los AB_5 tienen presiones de equilibrio de unos pocos bares hasta $100\text{ }^\circ\text{C}$ [5].

El almacenamiento se produce del siguiente modo. Al principio el metal está libre de hidrógeno. A una temperatura dada el hidrógeno se disuelve en la fase metálica aumentando la presión. Al aumentar la temperatura llega un momento en el que la fase alfa se convierte en la fase hidruro. Conforme aumenta la presión los incrementos en el contenido de hidrógeno son cada vez menores hasta que el material puede considerarse cargado. En la descarga la presión disminuye de manera que debe suministrarse calor si se quieren mantener condiciones isotermas de reversibilidad (Figura 1.3). Sin embargo, aun en el mejor de los casos, se produce un efecto de histéresis.

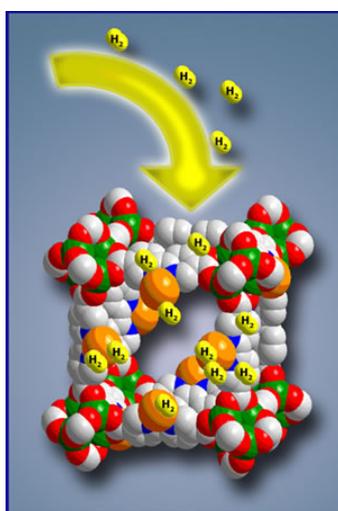


Figura 1.3.- Almacenamiento de H por hidruros metálicos.

Propiedades de los materiales para el almacenamiento de hidrógeno		
Medio	Capacidad de almacenamiento de hidrógeno	Calor de formación Kcal/mol
Fe Ti H	0.096	13
La Ni H	0.089	7.4
Mg Ni H	0.081	6.7
M líquido	0.070	-

Tabla 1.1.- Capacidad de almacenamiento de hidrógeno por hidruros metálicos [6].

Los problemas encontrados hasta el momento están relacionados con la transferencia de calor, el deterioro del lecho metálico, la seguridad, la fragilización, la baja densidad de almacenamiento, la baja densidad de energía y la necesidad de desarrollar compresores de hidrógeno fiables.

La velocidad en el proceso de carga y descarga del hidrógeno depende del coeficiente de transmisión de calor en el lecho metálico y de las presiones y temperaturas de almacenamiento. Sin embargo no se trata de un aspecto que no pueda ser superado con eficacia. La emisión y absorción de calor asociada a los procesos de hidrogenación y deshidrogenación parece causar el descascarillado de los hidruros metálicos debido al cambio de volumen. Con el tiempo esta tendencia disminuye el tamaño de grano del lecho metálico lo que supone una limitación en el proceso [6].

1.4.- Almacenamiento de hidrógeno en materiales nanoestructurados.

Una opción mucho más atractiva es almacenar hidrógeno en el interior de un material nanoestructurado [7]. Básicamente, se trata de introducirlo en el interior de un material sólido a una temperatura y presión determinadas para luego, cuando sea necesario, extraerlo con otros valores de presión y temperaturas. Esta forma de almacenamiento permite acumular una mayor cantidad de hidrógeno en volúmenes de menores dimensiones que los del almacenamiento convencional.

El magnesio es un elemento abundante, barato, ligero y que absorbe grandes cantidades de hidrógeno (7.6% en peso). Cabe mencionar que % en peso hace referencia al número relativo de unidades de peso del hidrógeno por cada cien partes de magnesio, formando hidruro de magnesio (MgH_2), lo que lo hace idóneo para aplicaciones móviles [8]. Sin embargo, presenta algunas limitaciones comunes a otros elementos ligeros que también absorben grandes cantidades de hidrógeno: Los hidruros formados son compuestos muy estables con procesos de absorción y desorción de hidrógeno muy lentos, lo que significa que se necesita una temperatura elevada (alrededor de 300 °C) para extraer e introducir el hidrógeno, planteando duras exigencias para su uso en aplicaciones móviles.

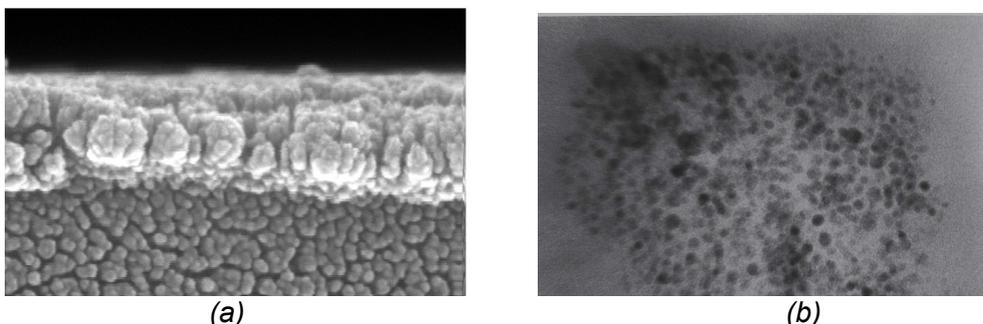


Figura 1.4.- En (a) podemos apreciar un corte transversal de una lámina delgada de Magnesio de ~100 nm depositada sobre un substrato de vidrio. En (b) observamos una imagen de nanopartículas de magnesio de ~5 nm obtenida mediante microscopía electrónica de transmisión [8].

Para reducir esta temperatura se preparan láminas de magnesio de unas pocas decenas de nanómetros de espesor (Fig. 1.4). La reducción a escala nanométrica de los granos que forman las películas produce una aceleración de los procesos de absorción y desorción del hidrógeno (menores distancias de difusión del hidrógeno en el interior del magnesio, por ejemplo) así como una menor estabilidad del compuesto (debido a la elevada superficie existente) y, como consecuencia, una reducción de la temperatura necesaria para extraer e introducir el hidrógeno. Sin embargo, es evidente que, desde el punto de vista de la capacidad, las nanoestructuras en láminas no son viables para almacenar hidrógeno. Para ello es necesario sintetizar una mayor cantidad de material sin perder el carácter de nanoestructura, esto es, en forma de nanopartículas. Este proceso se complica debido a la facilidad que tienen las nanopartículas de magnesio para aglomerarse, reaccionar fácilmente, oxidarse y, en consecuencia, perder sus propiedades [8].

1.5.-Almacenamiento de Hidrógeno en Nanoestructuras de Carbono

El almacenamiento de H_2 en nanoestructuras de carbono es de los intentos mas actuales para lograr el confinamiento de altas densidades de este gas y son el objeto de estudio de la presente tesis. En particular el almacenamiento en fullerenos y nanotubos ha sido el mas analizado tanto desde el punto de vista teórico como experimental.

1.5.1.- Fullerenos (C_{60}).

El buckminsterfullereno, es una molécula esférica con la fórmula empírica C_{60} . Presenta una estructura tridimensional en forma de jaula integrada por anillos de carbono unidos en una configuración de icosaedro truncado que asemeja a un balón de fútbol (Fig. 1.5). Se encuentra formado por veinte anillos de carbono hexagonales y doce anillos pentagonales, con un átomo de carbono en los vértices de cada polígono, y un enlace en cada una de las aristas [9]. Fue sintetizado por primera vez en 1985 por Harold Kroto, James R. Heath, Sean O'Brien, Robert Curl y Richard Smalley en la Universidad Rice [10]. Curl y Smalley fueron galardonados con el Premio Nobel de Química por sus contribuciones en el descubrimiento de los buckminsterfullerenos, y su familia de moléculas relacionadas: los fullerenos.

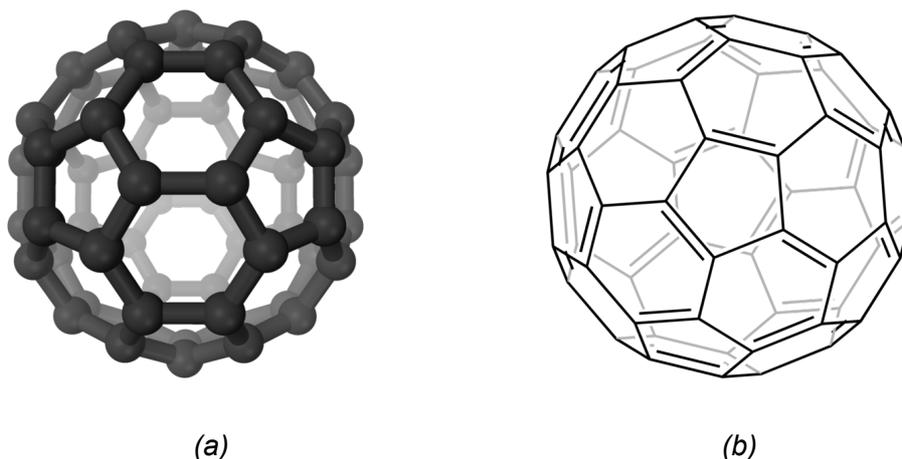


Figura 1.5.- Estructura de C_{60} . En (a) mostramos la estructura sólida y en (b) se encuentra la distribución de enlaces.

La estructura del buckminsterfullereno es un icosaedro truncado con 60 vértices y 32 caras (20 hexágonos y 12 pentágonos donde ningún pentágono comparte un vértice) con un átomo de carbono en los vértices de cada polígono y un enlace a lo largo de cada borde del polígono. El diámetro de Van der Waals de una molécula de C_{60} es alrededor de 1.01 nanómetros (nm). El diámetro de núcleo a núcleo de una molécula de C_{60} es alrededor de 0.71 nm. La molécula de C_{60} tiene dos longitudes de enlace. Como se muestra en la Fig. 1.5 (b). Los enlaces de anillo 6:6 (entre dos hexágonos) pueden ser considerados "dobles enlaces" y son más cortos que los enlaces sencillos 6:5 (entre un hexágono y un pentágono). Su longitud de enlace promedio es 0.14 nm. Cada átomo de carbono en la estructura está enlazado covalentemente con otros 3 [11].

La molécula C_{60} es extremadamente estable, siendo capaz de resistir altas temperaturas y presiones. La superficie expuesta de la estructura es capaz de reaccionar con otras especies mientras mantiene la geometría esférica [12]. La estructura hueca es también capaz de atrapar átomos y pequeñas moléculas, las cuales no reaccionan con la molécula de fullereno.

1.5.2.- Síntesis de fullerenos.

Los fullerenos se pueden formar en la naturaleza, como consecuencia de fuegos o rayos. Sin embargo, es mucho más significativa su producción artificial en el laboratorio y en la industria. Inicialmente se consiguió vaporizando grafito con un láser pulsado [13]. En seguida se descubrió que bastaba una instrumentación más accesible, la descarga de un arco eléctrico entre dos electrodos de grafito en una atmósfera inerte de helio mostrado en la Fig. 1.6. Este método lo inventaron en 1990 Wolfgang Krätschmer y Donald Huffman [14] y al año siguiente fue objeto de patente europea. Del "hollín" formado sobre el cátodo se extraen los fullerenos disolviéndolos en benceno u otros disolventes orgánicos.

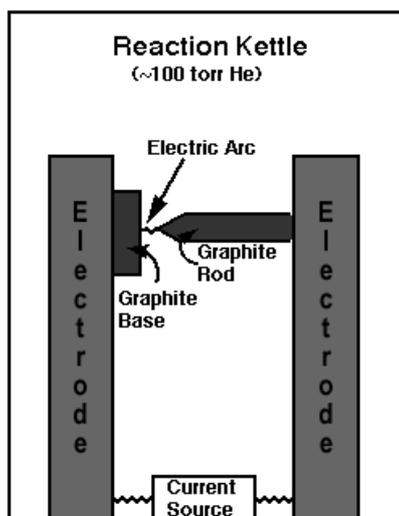


Figura 1.6.- Diagrama esquemático del aparato de descarga de arco eléctrico usado para generar cantidades macroscópicas de C_{60} .

Empleando corrientes de alrededor de 50 amperios, parte del grafito se vaporiza y posteriormente condensa sobre las paredes de la cámara de reacción sobre el cátodo. La clave no parece ser tanto el método de vaporización si no mas bien las condiciones en las que tiene ocasión de condensar. Principalmente, ajustando la presión del helio se controla la velocidad con la que los átomos de carbono en el vapor se alejan del electrodo caliente, y así se modula a su vez la temperatura y la densidad de los radicales de carbono que conducen a la formación de agregados de tipo fullereno C_{60} –o, alternativamente, a otras estructuras como los nanotubos–. El rendimiento de fullereno C_{60} puede alcanzar el 40% de todo el carbono vaporizado.

1.5.3.- Almacenamiento en Fullerenos (C_{60}).

Hay algunos trabajos teóricos que han considerado la posibilidad de almacenar hidrogeno molecular en el interior del fullereno C_{60} (almacenamiento endoedral). [15-23]. Por ejemplo: Barajas-Barraza y Guirado-López [15] utilizando la teoría del funcional de la densidad (DFT por sus siglas en inglés) encontraron que el número máximo de moléculas de hidrógeno que se pueden almacenar es de 23 para el C_{60} y de 35 para el C_{82} como se muestra en la Fig. 1.7.

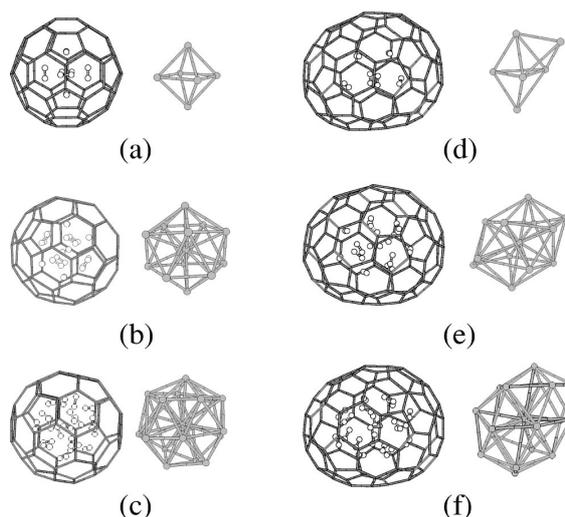


Figura 1.7.- Configuraciones para $(H_2)_n@C_n$. (a) $(H_2)_6@C_{60}$, (b) $(H_2)_{13}@C_{60}$, (c) $(H_2)_{19}@C_{60}$, (d) $(H_2)_6@C_{82}$, (e) $(H_2)_{13}@C_{82}$, (f) $(H_2)_{19}@C_{82}$.

Más aún, Yang [24] reportó que el gap de energía entre el orbital mas alto ocupado (HOMO por sus siglas en inglés) y el primer vacío (LUMO por sus siglas en inglés) del espectro electrónico se reduce de 1.8 eV cuando el C_{60} esta vacío a 0.12 eV y 0.3 eV, cuando contiene entre 8 y 15 moléculas de H en su interior, lo cual podría tener grandes implicaciones en las propiedades de reactividad y transporte de las estructuras.

Desde el punto de vista experimental, uno de los métodos más sofisticados utilizados para el almacenamiento de Hidrógeno en fullerenos lo propuso el grupo de Rubin [25, 26]. Este método se compone de una serie de pasos para la apertura de un orificio en la superficie del fullereno, la inserción de un átomo o una molécula pequeña a través del orificio y el cierre del orificio. Como se muestra en la Fig. 1.8.

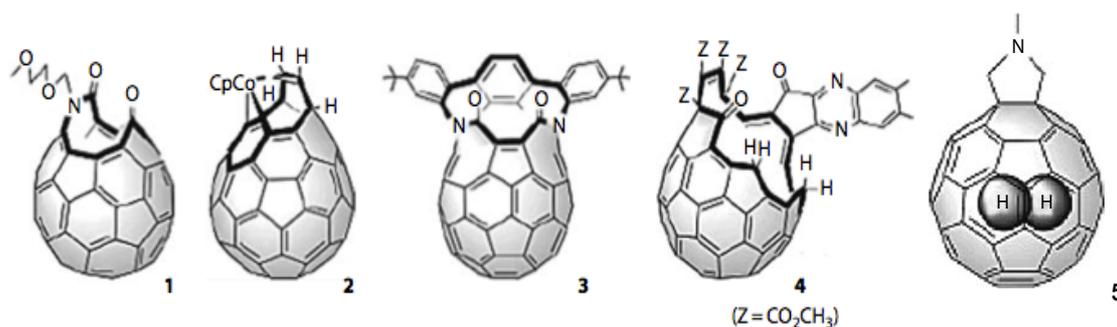


Figura 1.8.- Orificios sintetizados para C_{60} . En 1 y 2 se muestra un orificio de anillo de 11 enlaces. En 3 y 4 se observa una abertura de anillo de 14 enlaces, En 5 observamos la inserción de H [27].

Recientemente, Iwamatsu et al. reportaron un derivado de fullereno con un orificio sorprendentemente grande, con su forma molecular casi el aspecto de un recipiente, y demostraron que una molécula de agua puede insertarse dentro del C_{60} incluso a temperatura ambiente bajo una presión normal como se muestra en la Fig. 1.9 [28].

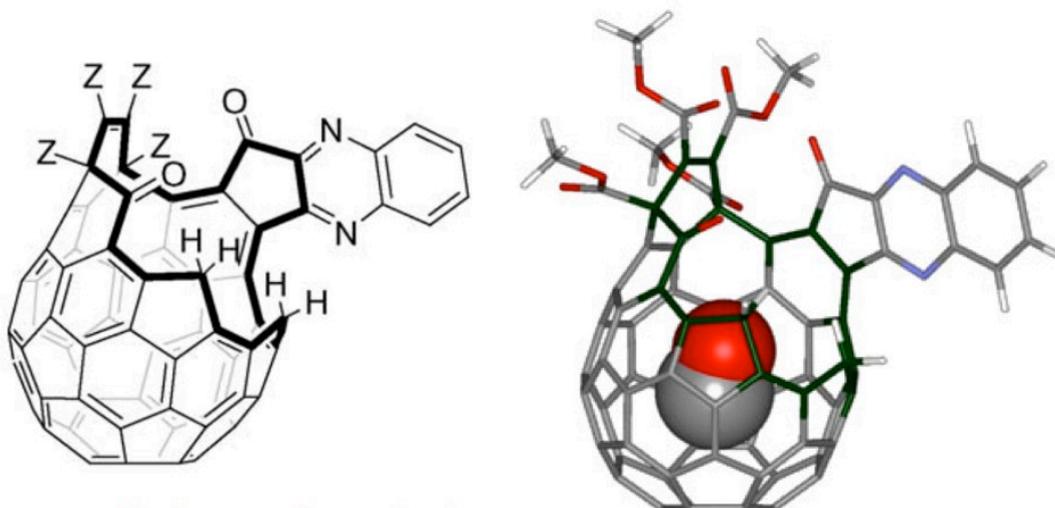


Figura 1.9.- Inserción de molécula de agua dentro de fullereno C_{60} .

Actualmente se dedica un gran esfuerzo para disociar las moléculas de H_2 en átomos de Hidrógeno y lograr el almacenamiento de hidrógeno en la superficie externa del C_{60} (almacenamiento exoedral). Es por esto que se practica otro método más entre los ya existentes, que consta de decorar C_{60} con especies metálicas, del cual se espera que este metal sirva de atractor para las moléculas de H y después disocie a la molécula de Hidrógeno, lo anterior se ilustra claramente del trabajo T. Yildirim et al. [29] en el cual se adsorbieron átomos de Titanio en la superficie externa del C_{60} (Figura 1.10).

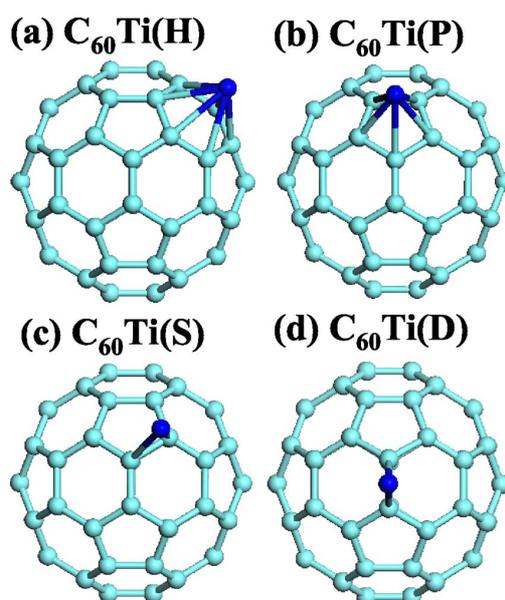


Figura 1.10.- Diferentes configuraciones de adsorción para Ti en C_{60} . (a) Adsorción de Ti en cara hexagonal. (b) Adsorción de Ti en cara pentagonal. (c) Adsorción de Ti en enlace sencillo. (d) Adsorción de Ti en enlace doble.

Al exponer los compuestos mostrados en la Fig. 1.10 a moléculas de H_2 se observó que los átomos de Ti adsorbidos atraen y disocian al hidrógeno como se muestra en la Fig. 1.11 (b). Más aún se obtuvo que al aumentar el número de Ti's adsorbidos se puede lograr el almacenamiento de una gran cantidad de moléculas de H_2 como se muestra en la Fig. 1.11 (d)

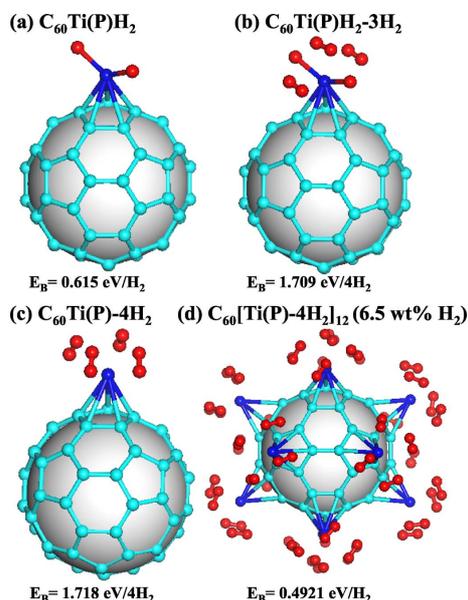


Figura 1.11.- Estructuras optimizadas para varias coberturas. (a) Una molécula de H_2 adsorbida en un átomo de Ti. (b) agregación de 3 H_2 's. (c) 4 moléculas de H_2 sobre un átomo de Ti. (d) Cobertura del C_{60} con 12 átomos de Ti y 4 moléculas de H_2 en cada Ti.

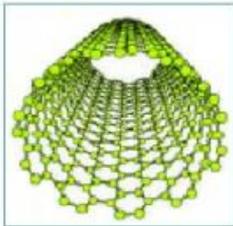
1.5.4.- Nanotubos de Carbono

El carbono puede llegar a formar estructuras cilíndricas, denominadas nanotubos de carbono, el nombre de nanotubo tiene su origen del hecho que estos objetos poseen estructura tubular con diámetros del orden de un nanómetro, o sea, de un millonésimo de milímetro [13]. Los nanotubos de carbono pueden ser clasificados en función de parámetros estructurales de los mismos y así podemos establecer las siguientes clasificaciones:

- Atendiendo al número de capas se pueden clasificar en:



Nanotubos de capa múltiple (MWNT, por sus siglas en inglés). Son aquellas formadas por capas concéntricas de forma cilíndrica, como se muestran en el esquema de la izquierda, las cuales están separadas aproximadamente una distancia similar a la distancia interplanar del grafito (3.36 \AA).



Nanotubos de capa única (SWNT, por sus siglas en inglés). Son los que se pueden describir como una capa bidimensional de grafito enrollada formando un cilindro de décimas de micrones de longitud y radio del orden de los nanómetros (pueden variar), los cuales además pueden poseer en sus extremos semiestructuras de fullerenos. (Ver figura de la izquierda)

- Atendiendo a una clasificación genérica en:

Nanotubos no-chiral; (zigzag y armchair) poseen simetría de reflexión y son isomórficos. Dos ejemplos se muestran en las Figs. 1.12 (a) y 1.12 (b).

Nanotubos chiral; no tiene simetría de reflexión y son no isomórficos. Como se muestra en la Fig. 1.12 (c).

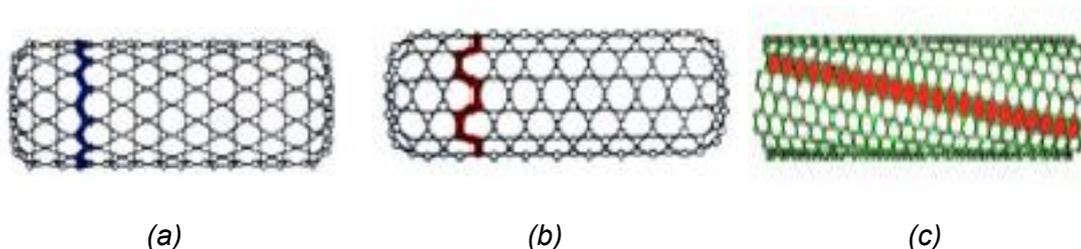


Figura 1.12.- Clasificación de nanotubos de carbono. (a) Nanotubos ZigZag, (b) Nanotubos ArmChair, (c) Nanotubos chiral

1.5.5.- Síntesis de los nanotubos de carbono

Los principales 2 métodos de síntesis de nanotubos de carbono son el método de deposición química [30] y proceso de monóxido de carbono a alta presión (HIPCO por sus siglas en inglés) [31]. En el primero se coloca un sustrato que actúa como catalizador de Fe, Co, Ni, formando una película fina de 1 a 50 nm de espesor en un horno de atmósfera inerte de helio a baja presión, se calienta a 600 °C y lentamente se añade gas metano, acetileno o benceno, liberándose átomos de carbono, que se pueden recombinar en forma de nanotubos. Debido a las altas temperaturas, el metal (catalizador) se aglutina en nanopartículas separadas que sirven como centros de crecimiento que forman la base de los nanotubos; por lo tanto el tamaño de la partícula define el diámetro del nanotubo que será creado [30]. El segundo consiste en la descomposición de monóxido de carbono en altas presiones y altas temperaturas [31]. Los nanotubos de carbono también pueden ser sintetizados por otros métodos, tales como la síntesis catalítica, usando metales de transición sobre soportes de sílica alúmina y también sobre las zeolitas.

1.5.6.- Almacenamiento en nanotubos de Carbono

El hidrógeno también se adsorbe en la superficie externa de nanotubos de carbono según la presión aplicada y la temperatura. La variación de las fuerzas superficiales de atracción en función de la distancia y la composición química de la superficie determina si tiene lugar fisisorción de la molécula de hidrógeno mediante fuerzas débiles de tipo van der Waals o si tiene lugar la disociación de la molécula y la quimisorción de hidrógeno atómico. Una alternativa de almacenamiento de hidrógeno en este tipo de sistemas se logra cuando las moléculas de H_2 se encuentran dentro de un nanotubo de carbono de forma similar a la Fig. 1.8 de la sección 1.5.3. Este tipo de adsorción define una forma de almacenamiento capaz de acumular grandes cantidades de hidrógeno en fase gaseosa.

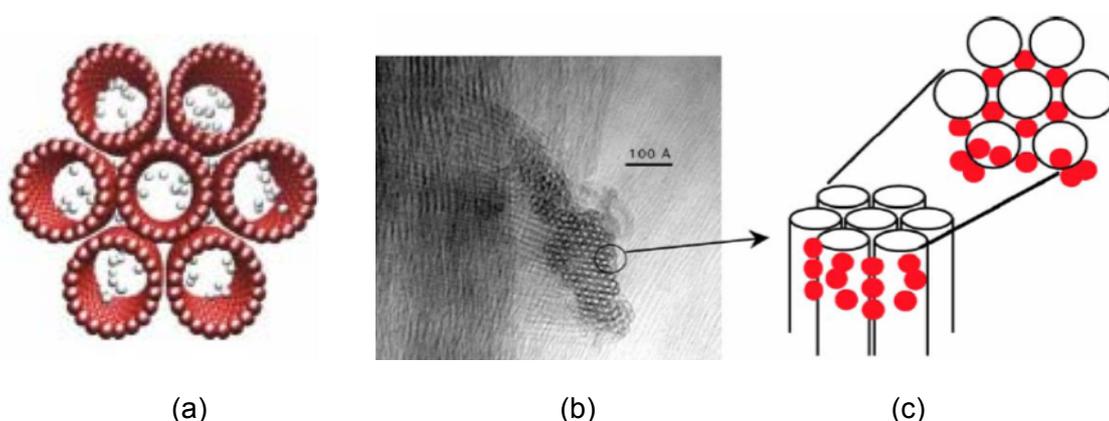


Figura 1.13.- Átomos de hidrógeno almacenados en un nanotubo de carbono. (a) Adsorción por fisisorción en la parte interna de los nanotubos (b) y (c) Adsorción de H_2 por fisisorción en la parte exterior de los nanotubos [32].

En la Fig. 1.13 (a) se muestra un modelo de cómo el hidrógeno es almacenado en el interior de la cavidad de nanotubos. Es importante comentar que la adsorción de hidrógeno dentro de los nanotubos de carbono así como en la superficie externa como se muestra en las Figs. 1.13 (b) y (c) permitiría obtener un nuevo material que ayudaría en el almacenamiento eficiente del gas para después ser utilizado en aplicaciones tecnológicas.

Los nanotubos de pared simple (SWNTs, por sus siglas en inglés) son especialmente atractivos para aplicaciones de almacenaje, porque ambas caras, la externa y la interna, pueden ser accesibles para esta aplicación. La capacidad de almacenamiento estimada para este tipo de nanotubo es alta, entre 5 y 10 % de la masa total de la muestra. Se ha reportado también que a temperatura ambiente y a una presión de 11.35 MPa la capacidad de almacenamiento del hidrógeno es del 11.26% del total de su masa para nanotubos de carbón, 67.55% del total de su masa para nanofibras de carbón y 4.52% del total de su masa para el grafito. De hecho cálculos de dinámica

molecular clásica y métodos de minimización de energía predicen una adsorción de H_2 y capacidad de almacenamiento con un índice de adsorción muy parecido.

Por otra parte el hidrógeno también se puede añadir a los nanotubos de carbono por quimisorción. Lo importante de diseñar estos sistemas es encontrar medios de almacenamiento que mantengan átomos de hidrógeno lo bastante adheridos como para que no se escapen, pero no tanto para que puedan ser liberados cuando se les necesite.

Varios trabajos previos reportan experimentos realizados, en donde se ha logrado la quimisorción [33,34] de hidrógeno en nanotubos de carbono de pared simple, donde, la desventaja encontrada es la gran cantidad de energía que se necesita para formar estos enlaces C-H, así como las temperaturas aplicadas para disociar el hidrógeno, las cuales varían desde los 200 a los 300°C. Por los inconvenientes anteriores recientemente se ha propuesto usar nanopartículas metálicas colocadas en la superficie de los nanotubos que tienen la función de quimisorber y disociar al H_2 . Una vez que se tiene H atómico este puede migrar a través de dispersión y difusión hasta llegar a la superficie de Carbono. A grandes rasgos a este proceso se le llama *spillover* y ha sido intensamente estudiado en la literatura. En particular queremos resaltar el trabajo experimental de Ranadeep Bhowmick et al. [35] en el cual se reporta que se puede almacenar hidrógeno atómico en compuestos del tipo SWNT/Pt. Las conclusiones mas importantes del trabajo anterior las presentamos en la siguiente sección.

1.6.- Almacenamiento de Hidrógeno en nanotubos dopados con nanopartículas de Platino.

Desde el punto de vista teórico, los sistemas sintetizados en la referencia [35] son bastantes complejos involucrando nanotubos con diámetro de 8-16 Å. Más aún, las nanopartículas de Pt son del orden de 20 Å las cuales al ser depositadas en la superficie de los nanotubos generan la formación de interfaces Pt-C cuya estructura se desconoce y la cual seguramente jugará un papel fundamental en el proceso de *spillover*. Como consecuencia de las dificultades anteriores en esta tesis hemos decidido modelar las propiedades de compuestos SWNT/Pt_x a través del uso de sistemas mas accesibles desde el punto de vista computacional, como son los compuestos C₆₀/Pt_x. A pesar de tener distintas dimensiones y estructura, consideramos que estos sistemas modelo contienen los ingredientes necesarios presentes en los sistemas reales, es decir; i) regiones puras de Platino, en donde moléculas de H_2 deberán adsorberse y disociarse, ii) interfaces del tipo Pt-C, así como iii) regiones puras de carbono en donde átomos de H puedan adsorberse, provenientes de las regiones de Platino, a través de un posible proceso de *spillover*. Finalmente, queremos remarcar que sistemas del tipo C₆₀Pt_x son interesantes en sí mismos dada la posibilidad real de fabricarlos como se comenta en la referencia [36] y se ilustra en la Fig. 1.11 en el caso de compuestos C₆₀Ti_x.

En la referencia [35], Bhowmick y sus colaboradores midieron las propiedades de transporte de SWNT's decorados con nanopartículas de Pt expuestos a Hidrógeno bajo condiciones controladas. Los nanotubos de carbono sintetizados por Bhowmick et

al. a través de la técnica de deposición química de vapor (CVD por sus siglas en ingles) se muestran en la Fig. 1.14.

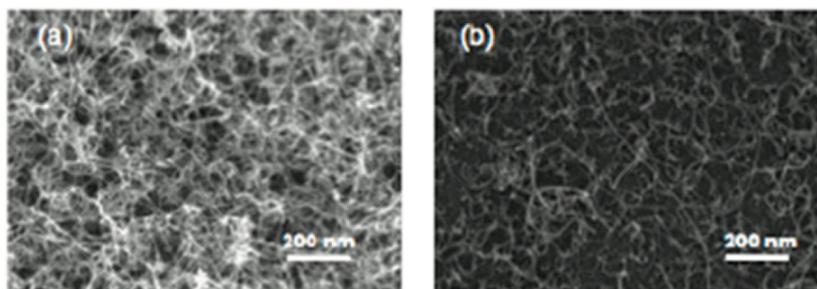


Figura 1.14.- Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), de dos muestras de nanotubos de carbono sintetizados en la Ref. [35] a través de la técnica de deposición química de vapor (CVD por sus siglas en ingles)

En un segundo paso, los nanotubos mostrados fueron decorados con nanopartículas de Pt a través de la técnica de sputtering y se obtuvieron compuestos SWNT/Pt_x como los mostrados en la Fig. 1.15. De la figura se aprecia claramente que las nanopartículas no se agregan entre sí y mantienen una distribución aleatoria sobre la superficie de carbono.

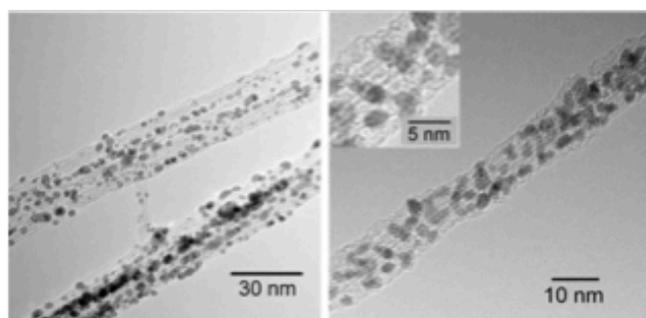


Figura 1.15.- Imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés), a dos diferentes magnificaciones.

En un tercer paso los compuestos mostrados en la figura anterior son expuestos a hidrogenar y sus propiedades de transporte y composición química fueron determinadas por medio de la técnica espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS, por sus siglas en ingles).

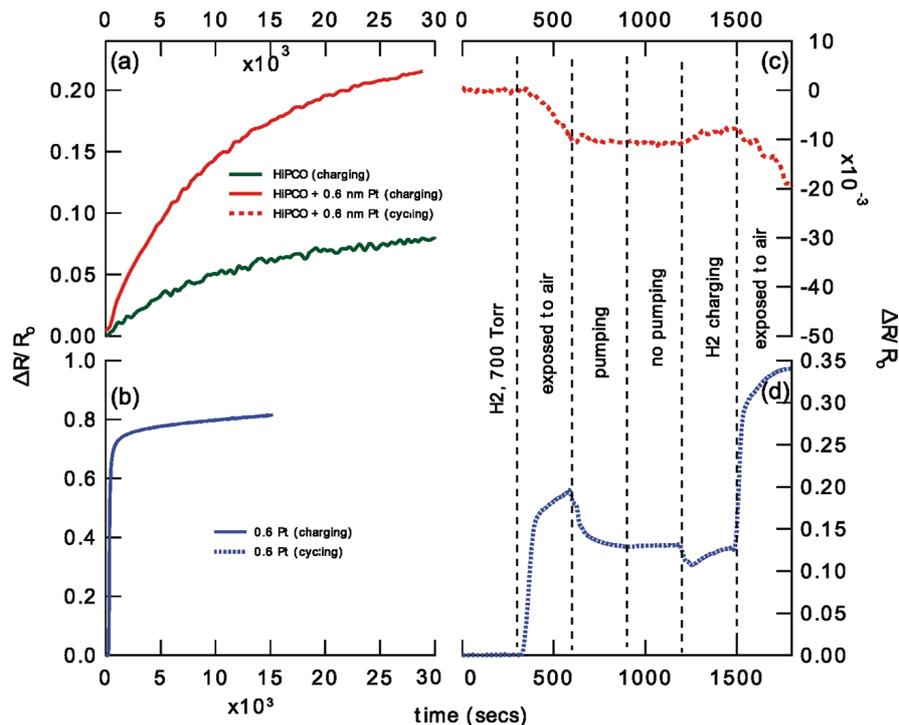


Figura 1.16.-(a) Cambio en la resistencia del compuesto SWNT/Pt bajo la exposición a hidrogenación con y sin Pt. (b) Cambio en la resistencia de una película policristalina de Pt bajo la exposición a hidrogenación. (c) cambio en la resistencia en el compuesto SWNT/Pt bajo ciclos de exposición de hidrógeno y (d) ciclos de hidrogenación para la película de Pt.

Los cambios en la resistividad de las muestras se presentan en la Fig. 1.16. De las Figs. 1.16 (a) y 1.16 (c) se observa como los compuestos SWNT/Pt_x aumentan su resistividad al interactuar con el H₂, lo cual según algunos autores, es indicativo de un proceso de hidrogenación de la superficie a través de un proceso de *spillover* como se muestra en la Fig. 1.17, lo anterior es debido a que se tiene establecido que la hidrogenación de SWNT con hidrógeno atómico incrementa el gap electrónico de las estructuras.

En las Figs. 1.16 (b) y 1.16 (d) mostramos los cambios en la resistividad de películas policristalinas de Pt, las cuales muestran un comportamiento completamente diferente a los materiales nanoestructurados del tipo SWNT/Pt_x.

A pesar de la gran cantidad de trabajos que se han publicado recientemente, es importante comentar que el proceso de *spillover* sigue siendo controversial y no está del todo caracterizado desde el punto de vista atómico. Más aún las mediciones de la Ref. [35] abren las siguientes interrogantes:

- Que tan fácil es vencer la barrera de energía para que el hidrógeno atómico pueda migrar de la superficie Pt a la superficie de C.
- El Pt adsorbe y disocia al Hidrógeno molecular.
- La movilidad en la superficie de Pt es muy fácil debido a que se le asocia una barrera de energía pequeña.
- La hidrogenación en C se lleva a cabo en las vecindades del cumulo de Pt, debido a la gran dificultad de movilidad de H en C.

- El gap se ve afectado al hidrogenar debido al aumento en la resistividad.
- Existe transferencia de carga de Pt al nanotubo de carbono.
- El Pt no moja la superficie de Carbono si no que forma agregados.

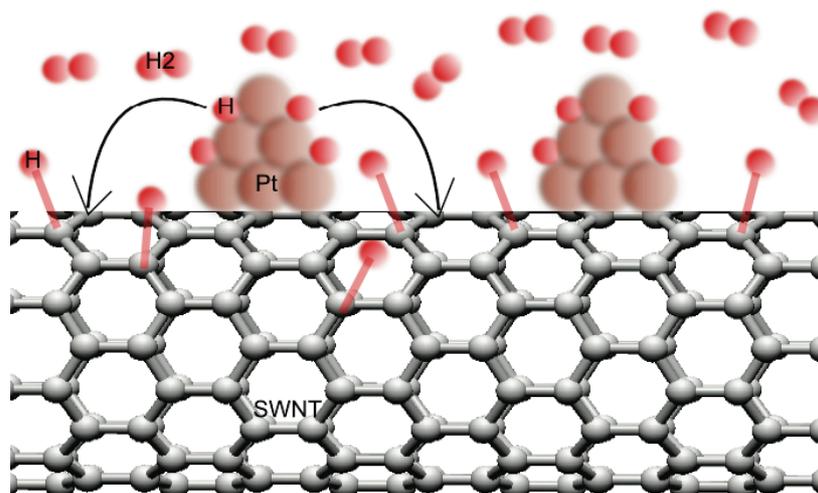


Figura 1.17.- Representación esquemática de compuestos del tipo SWNT/Pt_x+H₂ [35].

En la presente tesis realizaremos un estudio sistemático teórico utilizando la teoría del funcional de la densidad con el propósito de analizar las propiedades estructurales, electrónicas y catalíticas de compuestos del tipo C₆₀Pt_x. Analizaremos las configuraciones de mínima energía que adoptan estas estructuras presentando distancias interatómicas del tipo C-C, Pt-C y Pt-Pt, así como las transferencias de carga en diferentes regiones atómicas lo cual nos permitirá, en particular, determinar las características de la interface Pt-C. Mostraremos como, en acuerdo con los experimentos, cúmulos pequeños de Pt depositados sobre el C₆₀ son capaces de atraer y disociar moléculas de H₂ que se encuentran en la vecindad. Usaremos el método NEB (nudged-elastic-band method) para analizar la difusión de un átomo de H no sólo sobre la superficie de Pt y Carbono, sino a través de la interface Pt-C, lo anterior nos permitirá no solo conocer la secuencia de desplazamientos atómicos en el proceso de migración, sino las barreras de energía involucradas en los diferentes procesos de difusión, que nos ayudarán a determinar si el proceso de spillover puede ocurrir en las condiciones del experimento.

En la sección 2 describiremos el modelo teórico utilizado para la simulaciones implicadas en este trabajo, dando las ecuaciones asociadas para cada cálculo realizado.

En el Capítulo 3 se realizará una breve justificación del modelo C₆₀ y C₆₀Pt por medio de comparación de los datos obtenidos con los reportados en trabajos previos y presentaremos cúmulos de Pt con sus respectivas distancias intermoleculares Pt-Pt.

En la Sección 4 trataremos la interacción Pt_n-H₂ junto con las barreras de energía correspondiente a desplazamientos de H en cúmulos de Pt.

En el Capítulo 5 analizaremos la interacción y movilidad del hidrógeno en el fullereno por medio de cálculos de barreras de energía.

Para la Sección 6 mezclaremos nuestros sistemas para ver lo ocurrido con arreglos del tipo $C_{60}Pt_n$ seguido del Capítulo 7 donde ahora a los sistemas del capítulo 6 se les hace interaccionar con hidrógeno molecular, analizando estructuras preferenciales y efectos de coadsorción sobre propiedades de transporte. Culminando con el Capítulo 8 donde se tratará de justificar el proceso de spillover (que es nuestro objetivo principal) por medio de los arreglos $C_{60}Pt+H_2$ y $C_{60}Pt_5+H_2$. En la Sección 9 se presentan las conclusiones y perspectivas de este trabajo.

Capítulo 2

Marco Teórico.

2.1.- Teoría del funcional de la densidad

La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT por sus siglas en inglés), es una representación de la mecánica cuántica que utiliza a la densidad electrónica, $\rho(\mathbf{r})$, como variable fundamental para describir las propiedades de un sistema, el cual puede ser cualquier colección de núcleos y electrones como un átomo, una molécula o un sólido. El uso de la densidad electrónica como variable se sustenta en los teoremas de Hohenberg y Kohn (HK) [36].

En la DFT definida por Hohenberg y Kohn, la energía total de un sistema se puede escribir como:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (1.1)$$

donde:

$F[\rho(\mathbf{r})]$ = Funcional universal (regla matemática que transforma una función en un número).

$v(\mathbf{r})$ = Es el potencial externo generado por los núcleos atómicos del sistema. Este potencial también puede contener los efectos de un campo eléctrico o magnético.

Hohenberg y Kohn mostraron que la densidad electrónica del estado base de un sistema, $\rho_0(\mathbf{r})$, es la densidad que minimiza al funcional de la Ec. (1.1). El valor mínimo de $E[\rho(\mathbf{r})]$ es la energía del estado base (E_0) de dicho sistema. La Ec. (1.1) es un resultado exacto, sin embargo los teoremas de HK no son constructivos en el sentido de que no dan información acerca de la forma analítica del funcional universal.

En 1965, Kohn y Sham (KS) [37] propusieron que el comportamiento de un sistema real (sistema de electrones interactuantes) se puede aproximar mediante un sistema de electrones no interactuantes que se mueven en un potencial externo $v_{KS}(\mathbf{r})$. Con esta idea escribieron el funcional universal como:

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})], \quad (1.2)$$

donde $T_s[\rho(\mathbf{r})]$ es la energía cinética de un sistema de electrones no interactuantes en el estado base, con densidad $\rho(\mathbf{r})$, $J[\rho(\mathbf{r})]$ es la energía de coulomb clásica definida como:

$$J[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}', \quad (1.3)$$

y $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ es la energía de intercambio y correlación, representada como:

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] - T_s[\rho(\mathbf{r})] + E_{ee}[\rho(\mathbf{r})] - J[\rho(\mathbf{r})], \quad (1.4)$$

donde $T[\rho(\mathbf{r})]$ y $E_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$ son la energía cinética y la energía de interacción de los electrones del sistema real, respectivamente. Así, la energía de intercambio y correlación contiene la diferencia entre la energía cinética de los electrones del sistema real y del sistema de electrones no interactuantes, además de la parte no clásica de $E_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$. En otras palabras, el funcional de energía $E_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$ contiene los efectos de interacción entre todos los electrones (efecto de muchos cuerpos) involucrados en un sistema microscópico.

A partir de las ideas de KS, la energía de un sistema se puede escribir como un funcional de la densidad electrónica de la forma:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (1.5)$$

Además de la partición de la energía total representada por la última ecuación, otra contribución de KS fue expresada a la densidad electrónica en términos de un conjunto de orbitales $\{\psi_i(\mathbf{r})\}$ (Orbitales de Kohn-Sham), en la forma:

$$[\rho(\mathbf{r})] = \sum_i f_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (1.6)$$

donde f_i es el número de ocupación de cada orbital ($f_i=2$ para estados ocupados y 0 para estados virtuales en un esquema de espín restringido).

Expresando la Ec. (1.5) en el lenguaje orbital y minimizando el funcional resultante con respecto a los orbitales de Kohn-Sham, con la restricción de que los orbitales sean ortonormales ($\int \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_j(\mathbf{r}) = \delta_{ij}$), se obtiene un conjunto de ecuaciones de la forma:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}(\mathbf{r})\right)\psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r}), \quad (1.7)$$

donde $v_{ef}(\mathbf{r})$ es el potencial efectivo de Kohn-Sham, definido como:

$$v_{ef}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}). \quad (1.8)$$

En esta ecuación $v(\mathbf{r})$ es el potencial externo, el segundo sumando es el potencial de coulomb clásico y $v_{xc}(\mathbf{r})$ es el potencial de intercambio y correlación. Este último potencial se determina mediante la ecuación:

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (1.9)$$

Las Ecs. (1.7) y (1.8) son la base del método de Kohn-Sham, la Ec. (1.7) se resuelve iterativamente mediante un proceso autoconsistente [37,38]. En esencia, el método de Kohn-Sham transforma el problema de modelar un sistema de muchas partículas en el problema de resolver un conjunto de ecuaciones de una partícula.

2.1.1 Energía de intercambio y correlación.

El método de Kohn-Sham es una implementación practica de la DFT en el que para determinar la energía total de un sistema electrónico es necesario conocer la energía de intercambio y correlación, como lo establece la Ec. (1.5); para ello se requiere la energía cinética (T) y la energía de interacción entre los electrones (E_{ee}) del sistema real. Como estos términos no se conocen es necesario hacer aproximaciones al funcional $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ de la Ec. (1.4). La primera y más simple es la Aproximación Local de la Densidad (LDA, por sus siglas en ingles) [37]. Esta aproximación define a $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ como:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \epsilon_{xc}(\rho)\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (1.10)$$

donde $\epsilon_{xc}(\rho)$ es la energía de intercambio y correlación de un gas homogéneo de electrones con densidad $\rho(\mathbf{r})$. Es importante notar que ϵ_{xc} es una función de $\rho(\mathbf{r})$ y no un funcional.

La función $\epsilon_{xc}(\rho)$ se puede expresar como:

$$\epsilon_{xc}(\rho) = \epsilon_x(\rho) + \epsilon_c(\rho), \quad (1.11)$$

donde la parte de intercambio (ϵ_x) se calcula mediante la ecuación de Dirac para la energía de intercambio

$$\epsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho(\mathbf{r})^{\frac{1}{3}}, \quad (1.12)$$

y la parte de correlación (ϵ_c) se calcula usando técnicas de Monte Carlo cuántico [39,40].

A pesar de su simplicidad, el método LDA permite calcular geometrías, frecuencias de vibración y otras propiedades estructurales de sistemas fuertemente enlazados (moléculas y sólidos) con un error menor al 1% de su valor experimental. Sin embargo, si se desea calcular la geometría de sistemas débilmente enlazados (sistemas con puentes de hidrógeno o con interacciones de van der Waals) o si se calculan energías de ionización de átomos, energías de disociación de moléculas y energías de cohesión en sólidos, la aproximación LDA genera errores del orden de 10-20%[41].

No existe una forma sistemática para mejorar la aproximación LDA, pero el primer intento para superar sus deficiencias fue hacer una expansión completa de $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ en potencias del gradiente de la densidad y considerar a E_{xc}^{LDA} como el primer término de dicha expansión. Para sistemas con densidad homogénea o con cambios ligeros en la densidad, esta aproximación es mejor que la LDA, pero para sistemas reales la expansión completa en gradientes de la densidad falla porque la serie de potencias es divergente y los términos de segundo o mayor orden violan la regla de la suma [42].

Los problemas de la expansión en gradientes se resuelven parcialmente con la Aproximación de Gradientes Generalizados (GGA, por sus siglas en inglés) [43-46]. Esta aproximación satisface la regla de la suma para el hueco de intercambio y correlación, pero no describe correctamente el comportamiento asintótico del potencial v_{xc} en las regiones lejanas a los núcleos atómicos. Los funcionales de intercambio y correlación GGA mejoran la descripción energética de los sistemas químicos, con errores de 5-7 kcal/mol (por cada enlace) respecto al valor experimental [41].

2.1.2 Autointeracción electrónica

Uno de los problemas importantes de la química teórica es entender el comportamiento de átomos, moléculas o sólidos, los cuales son sistemas que tienen varios electrones. En estos sistemas, desde el punto de vista clásico, la energía de interacción de un electrón con el resto de los electrones se puede describir mediante la ley de Coulomb, cuyo operador tiene la forma:

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (1.13)$$

En 1934, Thomas y Fermi [47,48] propusieron aproximar el valor esperado de \hat{V}_{ee} mediante el funcional de energía coulombiana

$$J[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'. \quad (1.14)$$

Es evidente que un electrón no puede interactuar coulómbicamente consigo mismo (autointeracción). En la Ec. (1.13), las contribuciones a la energía coulómbica debidas a la autointeracción electrónica no se consideran, sin embargo, no ocurre lo mismo con el funcional de energía coulómbica $J[\rho(\mathbf{r})]$, de la ecuación (1.14). Esto implica que, por definición el funcional $J[\rho(\mathbf{r})]$ no es libre de autointeracción.

En la DFT, comúnmente se expresa a la energía de intercambio y correlación como la suma de una parte de intercambio y otra de correlación $E_{xc} = E_x + E_c$. En un sistema de un electrón no hay energía de correlación ($E_c = 0$), por lo que el término de energía coulómbica $J[\rho(\mathbf{r})]$, de la Ec. (1.5), se debe cancelar completamente con la energía de intercambio del funcional E_{xc} en la misma ecuación. En un sistema de varios electrones, en el lenguaje de KS, la contribución a la energía coulómbica debida a la interacción de un electrón consigo mismo, se debe cancelar con su correspondiente contribución a la energía de intercambio, mientras que la energía de correlación del electrón consigo mismo debe ser exactamente cero. Esto implica que el funcional $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ exacto debe cumplir con estas condiciones, por tanto debe ser libre de autointeracción. Sin embargo, en la práctica esto no ocurre porque las aproximaciones LDA y GGA no cancelan correctamente el término de autointeracción coulómbica.

A pesar de que la forma exacta del funcional $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ no se conoce, hay algunas propiedades bien establecidas que debe cumplir el potencial asociado a dicho funcional.

Una de estas propiedades es el comportamiento asintótico de $v_{xc}(\mathbf{r})$, definido como:

$$\lim_{|r \rightarrow \infty} \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r})} \approx -\frac{1}{|\mathbf{r}|} + k, \quad (1.15)$$

donde k es una constante [49-52]. Debido a la autointeracción electrónica, los potenciales obtenidos con los funcionales LDA y GGA no tienen el comportamiento asintótico correcto; en lugar de ello muestran un decaimiento exponencial [53]. Como consecuencia, algunas propiedades de los sistemas químicos no se describen apropiadamente [54,55].

2.2 Método de la energía total por pseudopotenciales.

La ventaja de usar a la densidad electrónica como variable fundamental es que sólo depende de tres coordenadas espaciales, a diferencia de la función de onda que depende de $3N$ coordenadas, donde N es el número total de electrones. Sin embargo, al representar a la densidad en términos de orbitales de acuerdo con el método de Kohn-Sham, la complejidad del problema aumenta. La razón es que se requiere un conjunto completo de funciones base para representar a los orbitales KS $\{\psi_i(\mathbf{r})\}$, lo que implica que la minimización de la Ec. (1.7) se debe hacer sobre $N \times M$ grados de libertad, donde M es el número de funciones de base usadas. Estas funciones base pueden ser orbitales atómicos, funciones gaussianas u ondas planas. En la literatura hay varios trabajos que muestran el uso de orbitales atómicos y funciones gaussianas para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham [56].

2.2.1 Ecuaciones de Kohn-Sham en espacio recíproco.

Si se quiere estudiar un sistema que se repite periódicamente en todo el espacio, las ecuaciones de Kohn-Sham se pueden resolver en espacio recíproco [57,58]. En un sistema con condiciones de frontera periódicas, el potencial efectivo es invariante con respecto a las traslaciones $v_{ef}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = v_{ef}(\mathbf{r})$. Esto permite usar el teorema de Bloch [59] por medio del cual los orbitales $\psi_i(\mathbf{r})$ se pueden expresar como un conjunto de ondas planas, en la forma.

$$\psi_{i,k}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{i,k} + \mathbf{G} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}}, \quad (1.16)$$

donde \mathbf{G} son los vectores de la red recíproca definidos por la ecuación $\mathbf{G} \cdot \mathbf{I} = 2\pi m$, para todo \mathbf{I} , donde \mathbf{I} es un vector de red en espacio real, m es un número entero y \mathbf{k} es cualquier dentro de la primera zona de Brillouin (celda unitaria en el espacio recíproco). En principio, el conjunto base para un \mathbf{k} dado es infinito, pero en la práctica

el conjunto de ondas planas se restringe a una esfera en espacio recíproco definida por un parámetro conocido como energía de corte q_c [60]. Para todos los valores de \mathbf{G} usados en la expansión de la Ec. (1.16) se cumple que

$$\frac{1}{2}|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \leq q_c. \quad (1.17)$$

De esta manera, la convergencia de un cálculo con respecto al conjunto de ondas planas se puede controlar variando únicamente el valor de q_c . Esta es una ventaja muy importante respecto a muchos otros métodos en los cuales las propiedades calculadas muestran frecuentemente una alta sensibilidad a pequeños cambios en el conjunto base.

Cuando se usan ondas planas como conjunto de base, las ecuaciones de Kohn-Sham toman una forma particularmente simple. Sustituyendo la Ec. (1.16) en la Ec. (1.7) e integrando sobre \mathbf{r} , se obtiene la ecuación secular:

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left[\frac{1}{2}|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + v_J(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + v_{xc}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + v(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \right] c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}} = \varepsilon_i c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}}. \quad (1.18)$$

En esta ecuación, el término de energía cinética ($\frac{1}{2}|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}$) es diagonal y los diferentes potenciales se representan por su transformada de Fourier. Específicamente, el potencial coulombiano clásico en espacio recíproco se calcula como:

$$v_J(\mathbf{G}) = 4\pi \frac{\rho(\mathbf{G})}{\mathbf{G}^2}, \quad (1.19)$$

donde $\rho(\mathbf{G})$ es la transformada de Fourier de la densidad electrónica. El término $v_{xc}(\mathbf{G} - \mathbf{G}')$ es la transformada de Fourier del potencial de intercambio y correlación que se obtiene calculando este potencial en una malla en espacio real, mediante la Ec. (1.9), y después se hace la transformada de Fourier numérica sobre la misma malla.

La solución de la Ec. (1.18), implica la diagonalización de una matriz hamiltoniana cuyos elementos están definidos por los términos en el corchete de esta ecuación. El tamaño de esta matriz depende del valor de q_c seleccionado.

En principio, la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ se obtiene como un promedio del valor de esta cantidad en cada punto \mathbf{k} de la primera zona de Brillouin (ZB).

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V_{ZB}} \int_{ZB} \rho_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{k}, \quad (1.20)$$

donde $\rho_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N f_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2$. En la práctica, la densidad se calcula como:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} \sum_{i=1}^N f_{ki} |\psi_{ki}(\mathbf{r})|^2, \quad (1.21)$$

donde la primera suma se realiza sobre un conjunto discreto de vectores \mathbf{k} (conjunto de puntos \mathbf{k}) a los cuales se les asigna un cierto peso, $w_{\mathbf{k}}$. El conjunto de puntos \mathbf{k} se debe seleccionar con cuidado para asegurar la convergencia de los resultados [61]. El paso de la Ec. (1.20) a la Ec. (1.21) se basa en el hecho de que la variación entre las eigenfunciones correspondientes a un conjunto de vectores \mathbf{k} , cercanos en el espacio recíproco, es muy pequeño.

El uso de ondas planas y condiciones de frontera periódicas para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham en espacio recíproco es lo más adecuado cuando se estudian las propiedades electrónicas de sólidos, los cuales tienen simetría traslacional, pero si se desea estudiar sistemas sin simetría traslacional como las moléculas, es necesario introducir condiciones de frontera periódicas de forma artificial. Esto se logra mediante la construcción de una supercelda, como se muestra en la Fig. 2.1. En la aproximación de supercelda, los cálculos se hacen para un arreglo periódico de moléculas, separadas por amplias regiones de vacío.

En el límite cuando el espacio vacío es muy grande, los resultados corresponden a los de una molécula aislada. Sin embargo, se debe tener cuidado al converger los resultados con el tamaño de una supercelda de volumen finito.

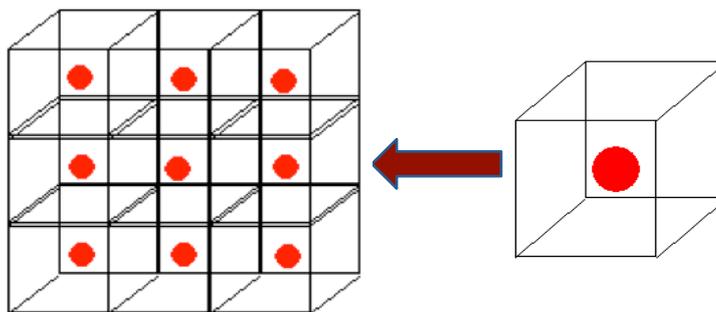


Figura 2.1: Arreglo bidimensional periódico de una celda cubica que contiene a un sistema molecular definido por el punto rojo.

El problema más importante al usar ondas planas como funciones base, es el gran número de funciones que se requieren para representar a los orbitales de Kohn-Sham. Este problema se resuelve utilizando pseudopotenciales.

2.2.2 Pseudopotenciales

Si todos los electrones de un sistema se incluyen explícitamente en un cálculo y si el potencial externo se construye usando el potencial coulombico completo, el costo computacional es muy elevado al usar ondas planas como conjunto base. La razón de lo anterior es que se requiere un número muy grande de ondas planas para representar a los orbitales de los electrones internos y para describir las rápidas oscilaciones de las funciones de onda de los electrones de valencia en la región cercana al núcleo atómico. Estas oscilaciones se deben al fuerte potencial iónico que hay en la región ocupada por los electrones internos, y garantizan la ortogonalidad de las funciones de valencia con los estados electrónicos internos .

La mayoría de las propiedades de un sistema químico dependen de los electrones de valencia mas que de los electrones internos, por que el fuerte potencial iónico, debido a la interacción de los electrones internos con los núcleos, se puede reemplazar por un pseudopotencial mas débil, que actúe sobre un conjunto de pseudofunciones de onda de valencia en lugar de las funciones de onda de valencia verdaderas. Así el pseudopotencial se construye para cada átomo tomando en cuenta los efectos del núcleo y de los electrones internos [62]. Las pseudofunciones correspondientes a este potencial modificado no tienen las oscilaciones de las funciones de onda verdaderas por lo que se reduce de manera importante el número de ondas planas necesarias para su representación. De esta forma, en la solución de la Ec. (1.18) solo se consideran explícitamente a los electrones de valencia y el potencial externo $v(\mathbf{G} - \mathbf{G}')$ se sustituye por la transformada de Fourier del pseudopotencial total del sistema $v_{ps}(\mathbf{G} - \mathbf{G}')$ [60].

Para un átomo α , la forma general de un pseudopotencial es:

$$v_{ps}^{\alpha} = \sum_{lm} |Y_{lm}\rangle v_{ps,l}^{\alpha} \langle Y_{lm}|, \quad (1.22)$$

donde $|Y_{lm}\rangle$ son esféricos armónicos y $v_{ps,l}^{\alpha}$ es el pseudopotencial que actúa sobre la componente de la función de onda con momento angular l . Esta es la forma de un pseudopotencial no local. Kleinman y Bylander [63,64] propusieron dividir el pseudopotencial de la ecuación (1.22) en una parte local y una parte no local factorizable, de la forma:

$$v_{ps}^{\alpha} = v_{ps,loc}^{\alpha} + \sum_{l,m} (v_{ps,l}^{\alpha} - v_{ps,loc}^{\alpha}) \hat{P}_{l,m}, \quad (1.23)$$

donde el termino $v_{ps,loc}^{\alpha}$ es alguno de los $v_{ps,l}^{\alpha}$ y el segundo sumando es la parte no local. $\hat{P}_{l,m}$ son operadores de proyección de las funciones de onda sobre las eigenfunciones con diferente momento angular. La elección de $v_{ps,loc}^{\alpha}$ es arbitraria y cuando es igual a alguno de los $v_{ps,l}^{\alpha}$, se elimina la necesidad de usar el conjunto de proyectores de momento angular.

Para un sistema químico, el pseudopotencial total en espacio real se expresa como [58]:

$$v_{ps}(\mathbf{r}) = \sum_l \sum_{\alpha} v_{ps,l}^{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{I} - \mathbf{R}_{\alpha}), \quad (1.24)$$

donde \mathbf{R}_{α} denota las posiciones de los átomos en la celda unitaria e \mathbf{I} son vectores de la malla de Bravais. En espacio recíproco el pseudopotencial se escribe como:

$$v_{ps}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') = S(\mathbf{G}) [v_{ps,loc}(\mathbf{G}) + v_{ps,l}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}')], \quad (1.25)$$

con $S(\mathbf{G}) = \sum_{\alpha} e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}_{\alpha}}$ (factor de estructura) [59]. Las transformadas de Fourier de la parte local y no local del pseudopotencial son:

$$v_{ps,loc}(\mathbf{G}) = \sum_{\alpha} \int e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} v_{ps,loc}^{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}) d\mathbf{r}, \quad (1.26)$$

y

$$v_{ps,l}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') = \sum_{\alpha} \int e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} v_{ps,l}^{\alpha} e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}, \quad (1.27)$$

respectivamente.

En este punto es importante mencionar que la aproximación por pseudopotenciales tiene la ventaja de que la remoción de los electrones internos implica el cálculo de un menor número de funciones de onda electrónicas. Sin embargo, esta aproximación también tiene la desventaja de no describir correctamente las propiedades que dependen de los electrones internos, como las propiedades ópticas y magnéticas.

El pseudopotencial utilizado para este trabajo fue el GGA-PBE, el cual está dado por la siguiente expresión.

$$E_c^{PBE}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int d^3r n \{ \epsilon_c(r_s, \zeta) + H^{PBE}(r_s, \zeta, t) \}, \quad (1.28)$$

donde:

$$H^{PBE} = \gamma \phi^3 \ln \left\{ 1 + \left(\frac{\beta}{\gamma} \right) t^2 \left[\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \right\} \quad (1.28a)$$

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left[e^{-\frac{\epsilon_c^{unif}}{\gamma \phi^3}} - 1 \right]^{-1} \quad \phi = \left(\frac{1}{2} \right) \left[(1 + \zeta)^{\frac{2}{3}} + (1 - \zeta)^{\frac{2}{3}} \right] \quad \beta = 0.066725$$

$$\gamma = 0.031, \quad (1.28b), (1.28c)$$

2.2.3 Técnica de minimización

Los problemas de eigenvalores comunes se resuelven mejorando sucesivamente una función de onda de prueba. Las ecuaciones de Kohn-Sham en espacio real (Ec. 1.7) y en espacio recíproco (Ec. 1.18), son un ejemplo de este tipo de problemas. Una forma de resolver estas ecuaciones consiste en construir una densidad electrónica a partir de las funciones de prueba y calcular el v_{ef} . El hamiltoniano efectivo resultante se diagonaliza para encontrar sus eigenestados y eigenfunciones. Con estas funciones se construye una nueva densidad electrónica la cual se usa en el ciclo autoconsistente hasta que la densidad obtenida es consistente con la iteración previa. En este procedimiento el costo de cada iteración está dominado, por la diagonalización del hamiltoniano efectivo, el cual es $\mathcal{O}(M^3)$ donde M es el numero de funciones base. La diagonalización produce M eigenestados, pero el cálculo de la energía total solo requiere los $N/2$ estados más bajos, donde N es el número de electrones. Como N es mucho mas pequeño que M , este procedimiento es ineficiente a medida que el conjunto base crece.

En la Fig. 2.2 se muestra una comparación de la función de onda y potencial real con la obtenida por medio de un pseudopotencial y su correspondiente función de onda.

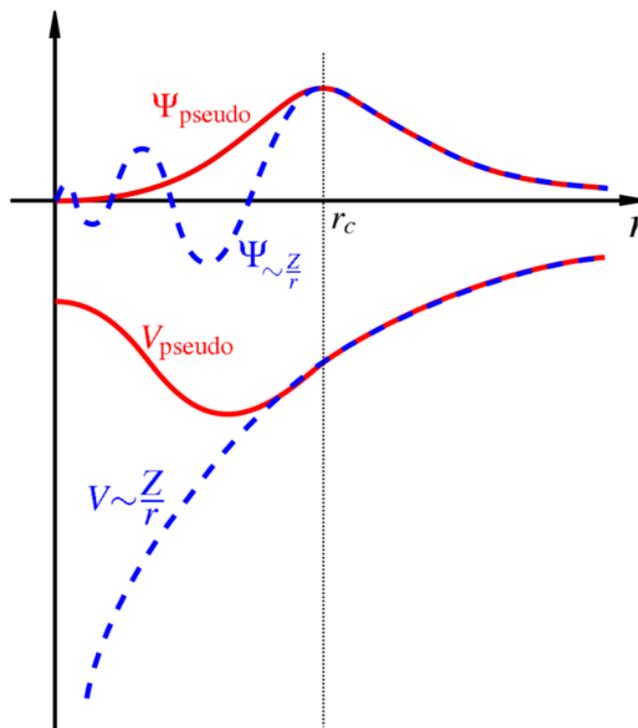


Figura 2.2.- Representación esquemática de un potencial real y un pseudopotencial con sus correspondientes funciones de onda. El punto en el cual el potencial verdadero y el pseudopotencial coinciden se conoce como radio de core, r_c .

El uso de pseudopotenciales reduce considerablemente el número de ondas planas necesarias para describir un sistema, pero a pesar de esta reducción, el número de ondas planas necesarias para estudiar sistemas con pocos átomos (~ 10) es del orden de miles [59], lo que vuelve inconveniente el uso de las técnicas tradicionales de diagonalización de matrices en la solución de las ecuaciones de Kohn-Sham en espacio recíproco (Ec. 1.18). Sin embargo, se pueden resolver estas ecuaciones usando las técnicas de minimización iterativa, propuestas originalmente por Car y Parinello. La idea básica de estas técnicas es buscar directamente el conjunto de coeficientes $c_{i,k+G}$ de la función $\Psi_{i,k}(\mathbf{r})$ definida en la Ec. (1.16), que sean solución de la Ec. (1.18).

2.2.4 Cálculo de las fuerzas.

Cuando se calcula la energía total de un sistema utilizando la aproximación de pseudopotenciales, es común que se desee conocer las fuerzas sobre los iones. Estas fuerzas se pueden calcular mediante el teorema de Hellman-Feynmann [65], el cual es válido solo cuando la energía del sistema corresponde exactamente a la del estado base. Las fuerzas se pueden usar para dos propósitos: el primero es para resolver las ecuaciones clásicas de movimiento de los iones, lo que permite hacer dinámica molecular, el segundo es para determinar las posiciones de los iones en el estado base, lo cual implica encontrar una configuración de los iones tal que las fuerzas entre ellos sea igual a cero (minimización iónica).

La fuerza sobre un ion α , F_α , es el negativo de la derivada de la energía del sistema con respecto a la posición \mathbf{R} del ion.

$$F_\alpha = -\frac{dE}{d\mathbf{R}_\alpha}. \quad (1.29)$$

Cuando un ión se mueve de una posición a otra, las funciones de onda deben cambiar para reproducir los eigenestados de Kohn-Sham correspondientes a la nueva posición. Los cambios en las funciones de onda electrónicas contribuyen a las fuerzas entre los iones, como se puede ver en la Ec. (1.29) se representa en la forma:

$$F_\alpha = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_\alpha} - \sum_i \frac{\partial E}{\partial \Psi_i} \frac{\partial \Psi_i}{\partial \mathbf{R}_\alpha} - \sum_i \frac{\partial E}{\partial \Psi_i^*} \frac{\partial \Psi_i^*}{\partial \mathbf{R}_\alpha}. \quad (1.30)$$

Si el conjunto $\{\Psi_i\}$ es el del estado base del sistema, los dos términos de la última ecuación deben ser igual a cero. Cuando el conjunto $\{\Psi_i\}$ se representa con funciones base localizadas en los núcleos atómicos, los dos últimos términos de la Ec. (1.30) no son exactamente cero debido al truncamiento de la base y a los errores numéricos del proceso autoconsistente. Sin embargo, si el conjunto $\{\Psi_i\}$ se representa con ondas planas, los dos últimos términos de la Ec. (1.29) son exactamente cero, porque las ondas planas no dependen de las posiciones nucleares.

El uso de ondas planas como funciones base tiene ventajas con respecto a los otros conjuntos; por ejemplo: la simplicidad de las funciones, la ausencia del error de superposición de base y la facilidad para calcular eficientemente las fuerzas entre los átomos. Sin embargo, también tiene desventajas importantes como la dificultad para calcular cargas iónicas u órdenes de enlace.

2.2.5 Cálculo de trayectorias de reacción: Método NEB.

Para estudiar la reactividad de un sistema, es interesante encontrar el camino de mínima energía que conecta dos mínimos locales. El camino de mínima energía es el camino de mayor peso estadístico en una reacción. En cualquier punto sobre el camino de mínima energía, la fuerza que actúa sobre los átomos apunta en la dirección del camino de reacción. El máximo de energía sobre el camino de mínima energía nos indica un punto de silla o estado de transición y nos proporciona la barrera energética que debe superarse para que se produzca la reacción. Existen diferentes métodos basados en el cálculo del hessiano para la obtención de los estados de transición. El método utilizado para el cálculo de los estados de transición en esta tesis fue siempre el método NEB (“nudged elastic band”) [66]. Este método sólo utiliza primeras derivadas. No es tan eficiente como otros métodos basados en el cálculo del hessiano pero es la solución hasta el momento cuando se utilizan métodos periódicos con ondas planas debido a que el cálculo del hessiano en estos métodos es más complicado. Este algoritmo encuentra el camino de mínima energía entre dos geometrías. El algoritmo NEB funciona partiendo de unas geometrías iniciales o imágenes $[Im_0, Im_1, Im_2, Im_3, \dots, Im_W]$ a lo largo de un camino de reacción inicial propuesto. Donde $W-1$ es el número total de imágenes. A partir del camino propuesto, el método NEB encuentra el camino de mínima energía, ver Fig. 2.3

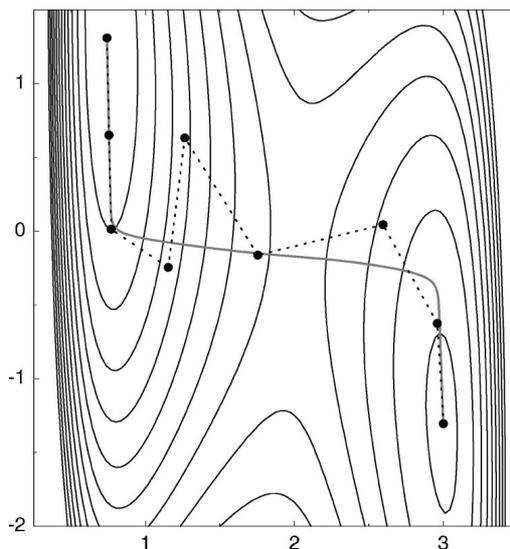


Figura 2.3.- Esquema para la trayectoria de mínima energía obtenida mediante el método NEB

El número típico de imágenes es entre 4 y 20 imágenes, en esta tesis se utilizaron 7 y 9 imágenes para diferentes cálculos, dependiendo de la complejidad del camino de reacción a estudiar. Las imágenes se conectan por muelles u osciladores armónicos. Sobre cada imagen, la fuerza real se reemplaza por una nueva fuerza ficticia calculada de la siguiente forma:

$$\mathbf{F}_i = \mathbf{F}_i^S|_{\parallel} - \nabla E(\mathbf{R}_i)|_{\perp}. \quad (1.31)$$

La nueva fuerza es la suma de dos términos, la fuerza debida al muelle y la fuerza perpendicular al camino de reacción. Estos términos se calculan como:

$$\nabla E(\mathbf{R}_i)|_{\perp} = \nabla E(\mathbf{R}_i) - \nabla E(\mathbf{R}_i) \cdot \hat{t}_i \hat{t}_i, \quad (1.32)$$

$$\mathbf{F}_i^S|_{\parallel} = k(|\mathbf{R}_{i+1} - \mathbf{R}_i| - |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i-1}|) \cdot \hat{t}_i \hat{t}_i, \quad (1.33)$$

donde k es la constante del oscilador armónico y \hat{t}_i es un vector normalizado tangente al camino de reacción. Para encontrar el camino de mínima energía buscamos las geometrías donde la fuerza de la Ec. (1.31) es igual a cero mediante uno de los métodos convencionales para la minimización de la energía.

La Ec. (1.33) asegura el mismo espaciado entre las distintas imágenes a lo largo del camino de reacción. El método es muy dependiente del camino de partida inicial y la dificultad se centra en la suposición inicial del camino de reacción.

Capítulo 3.

Justificación del Modelo Teórico

En el presente capítulo mostramos una serie de resultados preliminares dedicados a establecer la confiabilidad de nuestra metodología teórica presentada en el capítulo anterior. Analizaremos las propiedades electrónicas y estructurales de sistemas bien conocidos como lo son: i) el fullereno C_{60} , ii) La molécula de H_2 , así como iii) cúmulos pequeños de Platino, Pt_n . Finalmente, analizaremos igualmente el compuesto $C_{60}Pt$ y compararemos nuestros resultados con compuestos relacionados en donde interaccionan directamente este tipo de especies atómicas.

3.1.- Propiedades estructurales y electrónicas del fullereno C_{60} .

El primer sistema que estudiamos fue un fullereno C_{60} . Por el trabajo experimental de J. H. Weaver et al. y R. Taylor y colaboradores [67,68] sabemos que el GAP energético entre el orbital molecular más alto ocupado y el orbital molecular más bajo desocupado es igual a 1.65 eV. Asimismo, las distancias de enlace C-C (enlace sencillo) y C=C (enlace doble) son iguales a 1.455 Å y 1.391 Å respectivamente.

Usando el Hamiltoniano mostrado en la Ec. (1.18) optimizamos la estructura para el C_{60} y calculamos también el espectro electrónico, el cual nos permitirá determinar el gap HOMO-LUMO. Los parámetros utilizados para el cálculo son: 1) celda cubica de 25 Å , 2) pseudopotencial GGA-PBE, expresado en la Ec. (1.28) del Capítulo 2 y 3) corte de ondas planas de 340.14 eV. En la figura 3.1 presentamos la configuración de mínima energía obtenida para el C_{60} y especificamos los valores de las distancias de enlace C-C (1.44 Å) y C=C (1.39 Å) obtenidas.

Comparando con los valores experimentales vemos que existe un acuerdo excelente. Asimismo en la Fig. 3.2 mostramos las distribuciones de los eigenvalores del espectro electrónico calculada para la estructura de la Fig. 3.1. La posición del HOMO esta marcada por una línea continua y la del LUMO por una línea punteada. Notamos que el HOMO esta 5 veces degenerado y que el LUMO es 3 veces degenerado, lo cual es consistente con cálculos previos. Más aún, la diferencia de energía entre ambos niveles es igual a 1.65 eV, el cual esta en muy buen acuerdo con las mediciones de A.D. Haymet, et. al [69].

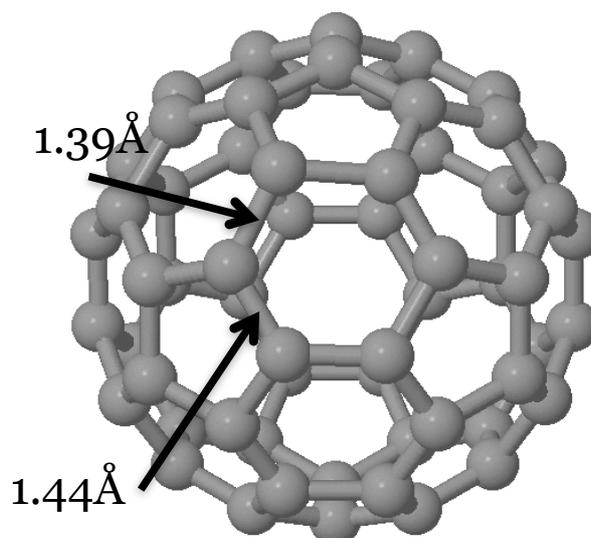


Figura 3.1.- Configuración optimizada para el fullereno C_{60} que muestra las distancias de enlace C-C y C=C presentes en la estructura.

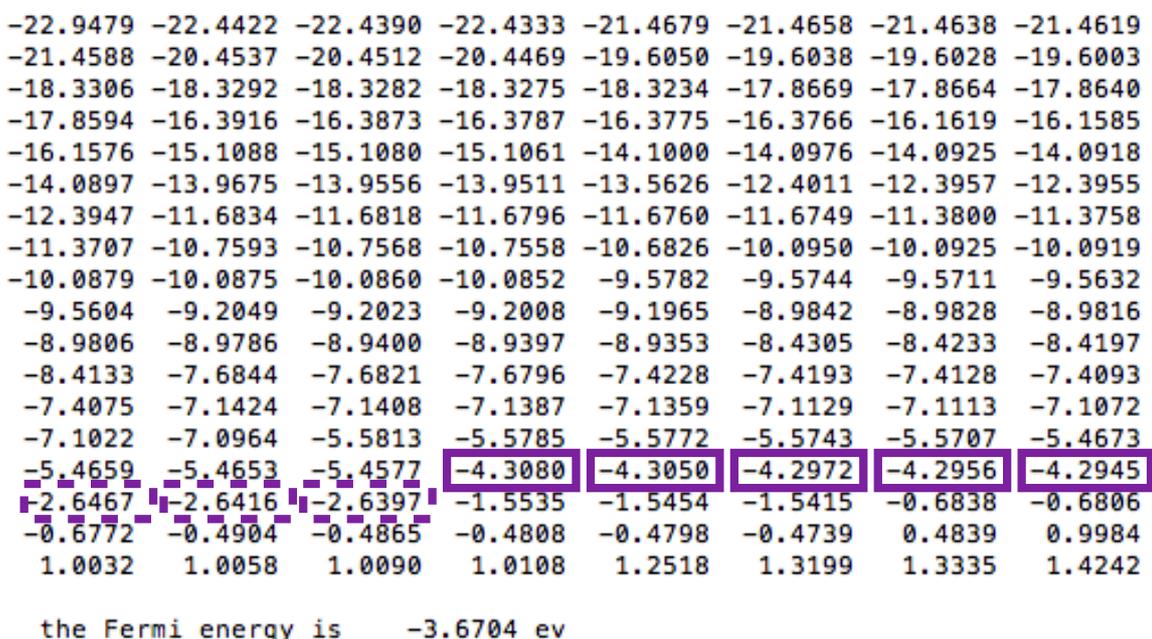


Figura 3.2.- Bloques de niveles de energía de la configuración optimizada para el fullereno C_{60} donde se muestra con líneas punteadas el LUMO y líneas continuas el HOMO con sus respectivas degeneraciones.

3.2.- Propiedades electrónicas y estructurales de compuestos $C_{60}Pt$.

Una vez que tenemos la superficie de carbono optimizada y que los datos obtenidos son consistentes con los reportados en la literatura adsorbemos un átomo de Pt sobre la superficie del C_{60} para estudiar las propiedades de este nuevo sistema.

Debido a que en el C_{60} se tienen dos tipos de enlaces (sencillos y dobles) y dos tipos de caras (pentagonales y hexagonales) se estudiaron diferentes configuraciones que se pudieran presentar considerando un átomo de Pt adsorbido en el centro de una cara pentagonal y hexagonal, como se muestra en las Figs. 3.3 (a)-izquierda y 3.3 (b)-izquierda respectivamente. Consideramos también la adsorción sobre un átomo de carbono (Fig. 3.3 (c)- izquierda), se propuso también una configuración en donde el Pt se encuentra sobre un enlace doble (Fig. 3.3 (d)-izquierda).

En la columna de la derecha de la Fig. 3.3 mostramos las configuraciones optimizadas. De la figura notamos que en las Figs. 3.3 (a), 3.3 (b) y 3.3 (d) el Pt se desplaza de su configuración inicial para quedar finalmente adsorbida sobre un enlace sencillo del C_{60} . Solo en el caso de la Fig. 3.3 (c), el átomo de Pt se encuentra al final formando enlaces con 3 átomos de Carbono del C_{60} . En todos los casos el enlace C-C colocado justo abajo del Pt se expande teniendo un valor de ~ 1.5 Å. Asimismo, las distancias de enlace Pt-C varían en el rango de 2.05-2.53 Å.

Calculando la energía del sistema nos damos cuenta que el modelo mas estable corresponde a la de un átomo de Pt adsorbido sobre un enlace sencillo y es mas estable que la mostrada en la figura 3.3 (c) por 1.36 eV.

Finalmente calculamos la carga electrónica ($\Delta Q = Q_i - Q_0$) en cada átomo de la estructura mas estable. En la Fig. 3.4 mostramos por claridad solo la carga que tiene el átomo de Pt adsorbido, así como la de los átomos de Carbono involucrados en el enlace. De la figura vemos como el átomo de Pt transfiere electrones al C_{60} y queda cargado positivamente con un valor de $+0.13 e^-$. Por otra parte, los átomos de C involucrados en el enlace reciben parte de esta carga y quedan negativos con una ΔQ del orden de $-0.05 e^-$.

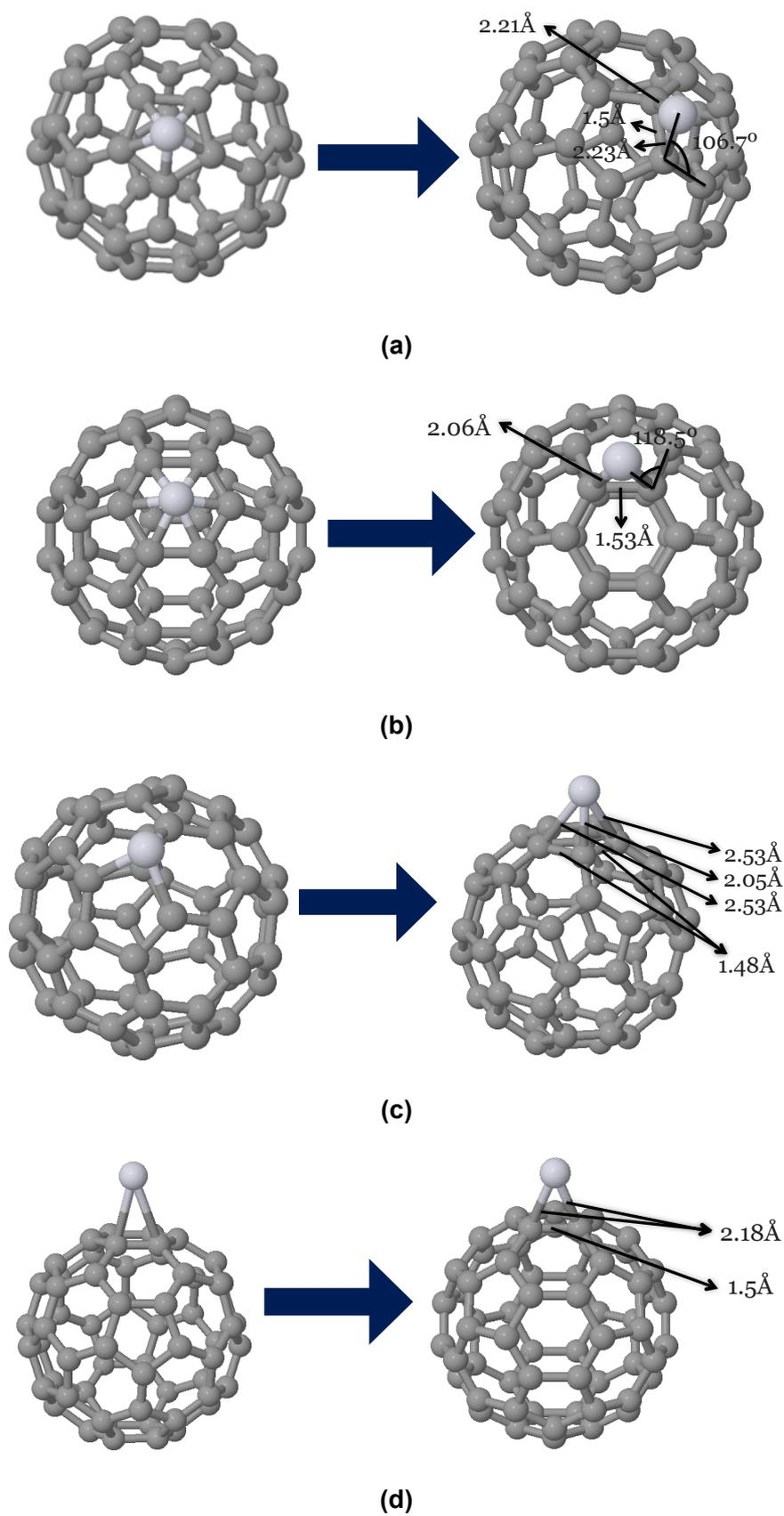


Figura 3.3.- Configuraciones de mínima energía de compuestos $C_{60}Pt$. En la Columna de la izquierda mostramos las estructuras iniciales y en la derecha los modelos optimizados.

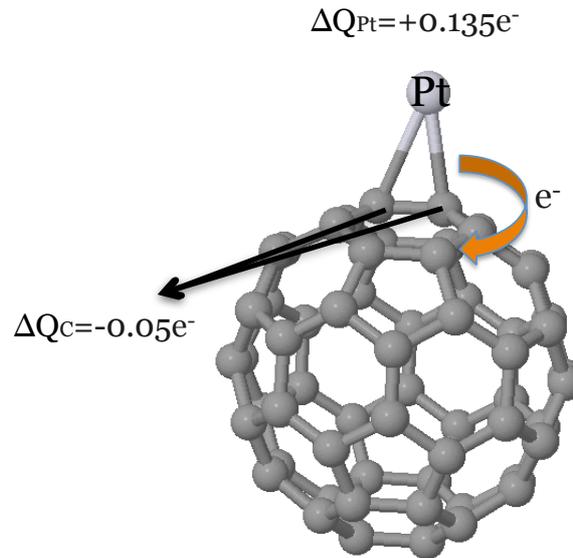


Figura 3.4.- Carga local ΔQ para el átomo de Pt adsorbido sobre el C_{60} y para los átomos de Carbono involucrados en el enlace.

Es importante comentar que la dirección (Pt->C) y magnitudes de la transferencia de carga obtenidas en la Fig. 3.4 están en buen acuerdo con la encontrada por X. Q. Shi et. al [70] en fullerenos C_{60} depositados sobre una superficie de Pt (111) (ver Fig. 3.5) en donde se observa que la superficie de Pt transfiere un total de $0.25 e^-$ al C_{60} . Más aún las distancias de enlace medidas a través de difracción de electrones de energía baja (LEED, por sus siglas en inglés) son del orden de 2.15 \AA , como se muestra en la Tabla 3.1, las cuales están en muy buen acuerdo con nuestros cálculos mostrados en la Fig. 3.3.

Phase	Technique	C-Pt bond length
$2\sqrt{3}$	LEED	2.15
$2\sqrt{3}$	DFT	2.08
$\sqrt{13}$	LEED	2.16
$\sqrt{13}$	DFT	2.09

Tabla 3.1.- Distancia de enlaces Pt-C experimentales utilizada como referencia comparativa.

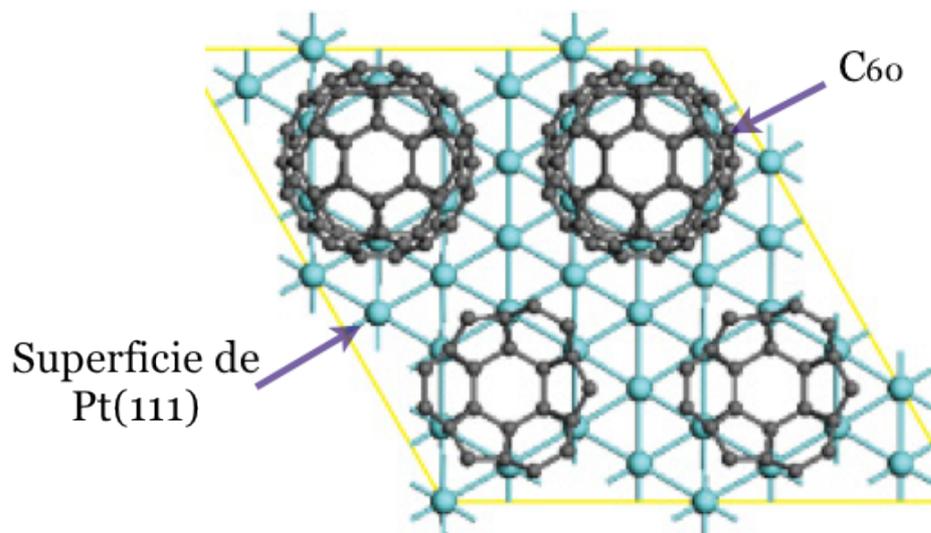


Figura 3.5.-Monocapa de fullerenos C_{60} depositados sobre una superficie de Pt(111) [70].

3.3.- Cúmulos de platino.

Se estudiaron también algunos cúmulos de Pt, para los cuales existen muchos reportes en la literatura con los cuales se puede comparar.

En la Fig. 3.6 presentamos las configuraciones atómicas utilizadas. En la columna de la izquierda mostramos los arreglos iniciales y a la derecha las estructuras optimizadas. Así mismo, incluimos distancias interatómicas Pt-Pt relevantes. En los cúmulos Pt_2 , Pt_4 , Pt_5 y Pt_6 encontramos distancias interatómicas reducidas comparando con la estructura del volumen de Pt ($R_{Pt-Pt} = 2.51$ a 2.64 Å). Sin embargo a medida que se incrementa el tamaño observamos que la longitud de enlace Pt-Pt aumenta y ya para las estructuras de 13 átomo el valor es muy cercano al valor del bulto de Pt.

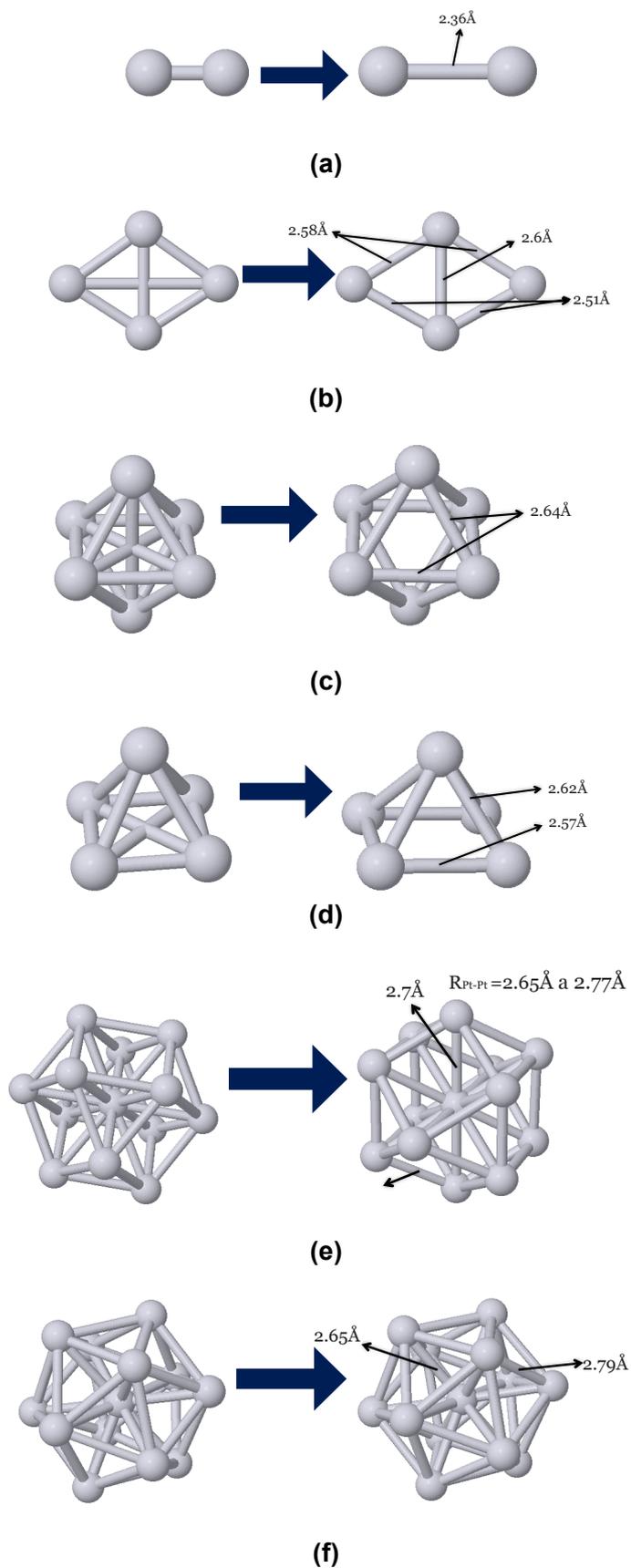


Figura 3.6.- Configuraciones de mínima energía de compuestos Pt_n . En la columna de la izquierda mostramos los arreglos iniciales y en la derecha las estructuras optimizadas.

En la Tabla 3.2, comparamos nuestros resultados con los obtenidos por Vijay Kumar et al. y L.-L. Wang y colaboradores [71,72]. De la tabla observamos también un muy buen acuerdo, con diferencias del orden de 0.03 Å.

De igual forma se encontró que la distancia óptima de enlace H-H por medio de nuestros cálculos es de 0.75 Å, que es consistente con la reportada en trabajos previos [73].

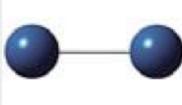
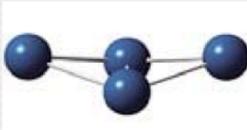
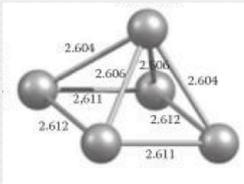
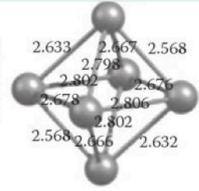
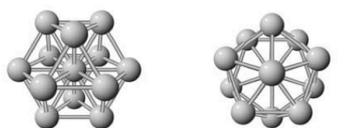
DISTANCIA DE ENLACE (Å)	CONFIGURACIONES
Pt ₂ 2.33 Å	
Pt ₄ 2.51 Å	
Pt ₅ 2.61 Å y 2.6 Å	
Pt ₆ 2.61 Å a 2.8 Å	
Pt ₁₃ (fcc) 2.68 Å (ico) 2.73 Å	

Tabla 3.2.- Distancias de enlaces para cúmulos de Pt [71,72].

Basados en las comparaciones anteriores podemos concluir esta sección precisando que nuestra metodología teórica es apropiada y que consideramos describir de manera razonable las propiedades electrónicas y estructurales de nuestros compuestos C₆₀Pt_xH₂.

Capítulo 4

Interacción Pt_n-H_2

En el presente capítulo estudiaremos la interacción de los cúmulos Pt_n presentados en la sección 3 del capítulo anterior, con moléculas de H_2 . Este análisis es importante de realizar porque es bien conocido que nanoestructuras de Pt tienen la capacidad de atraer y disociar moléculas de hidrógeno que se encuentran en su vecindad. Es importante entonces verificar si nuestra metodología teórica es capaz de reproducir las observaciones anteriores y analizar cómo las propiedades de adsorción de estas estructuras dependen del entorno atómico local. Finalmente, analizaremos las propiedades de difusión de átomos de H sobre cúmulos de Pt_n . Estudios experimentales sugieren que estas especies se difunden con mucha facilidad a la superficie de nanoestructuras de Pt, lo cual deberá de ser consistente con la obtención de barreras de energía muy pequeñas en el marco del método NEB presentado en la sección 2.5 del capítulo 2.

4.1.- Interacción Pt_n-H_2 .

En la Fig. 4.1 presentamos las configuraciones iniciales utilizadas para analizar la interacción Pt_n+H_2 . Las estructuras de Pt_n corresponden a las configuraciones de mínima energía mostradas en la Fig. 4.2. En el caso de las moléculas de H_2 tenemos distancias de enlace H-H iguales a 0.75 Å que corresponden a la distancia de equilibrio encontradas en los experimentos. De la figura notamos que los hidrógenos se localizan a diferentes distancias intermoleculares y que confrontan regiones de los cúmulos con diferente entorno geométrico local. La diversidad de configuraciones mostradas en la Fig. 4.2 será de importancia fundamental para establecer tendencias generales en este tipo de sistemas.

De la Fig. 4.2 que muestra las configuraciones optimizadas podemos corroborar que efectivamente la función del Pt es disociar al H_2 y que la distancia de enlace Pt-H va de 1.7 a 1.56 Å. Asimismo notamos que la forma general de los cúmulos de Pt_n no cambian con la adsorción del H_2 , pero sí observamos variaciones en las distancias Pt-Pt cercanas al sitio de adsorción, del orden de 0.03 a 0.09 Å, y que consisten en pequeñas expansiones alrededor del equilibrio (Fig. 3.6).

Finalmente, queremos comentar que los procesos de adsorción de la Fig. 4.2 están caracterizados por una transferencia de carga notable en la cual el átomo de Pt le transfiere 0.04 electrones al átomo de H generando estructuras Pt_nH_2 estables como las mostradas en la Fig. 4.2.

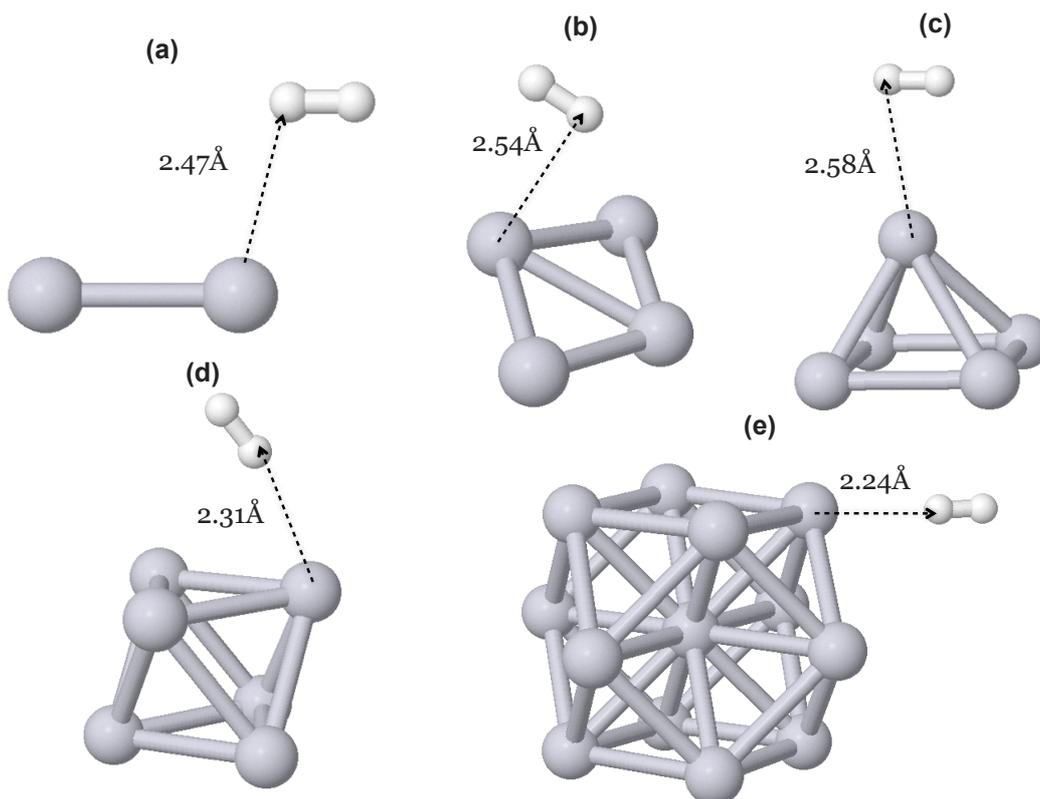


Figura 4.1.- Configuraciones iniciales propuestas para la interacción Pt_n+H_2 (a) Pt_2+H_2 , (b) Pt_4+H_2 , (c) Pt_5+H_2 , (d) Pt_6+H_2 y (e) $Pt_{13}+H_2$.

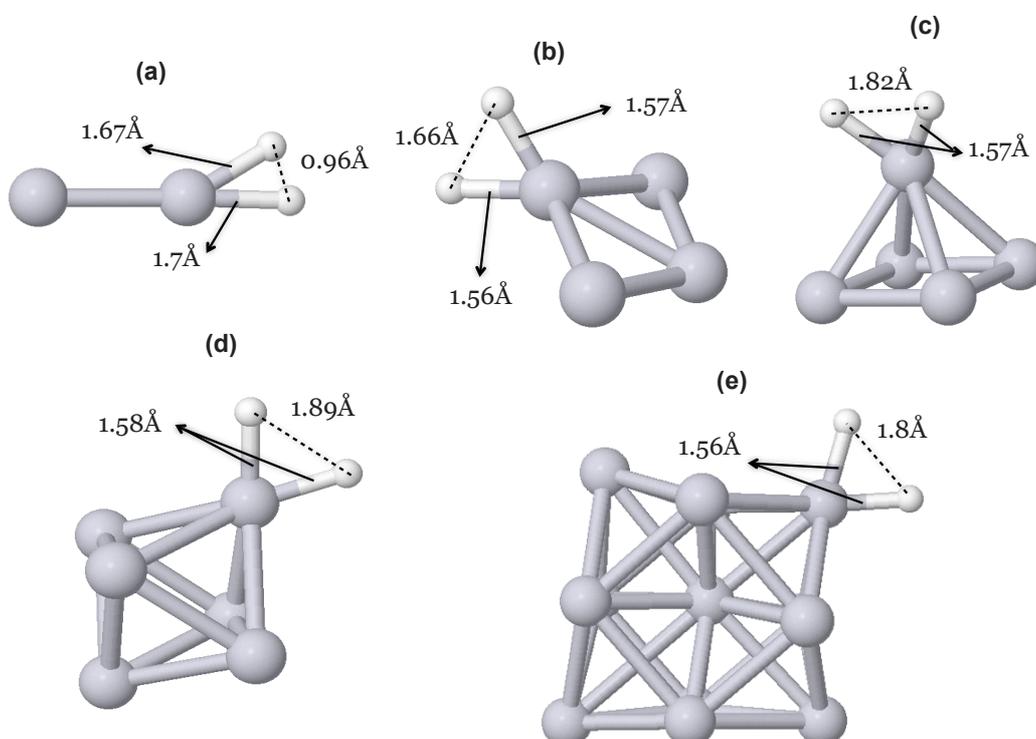
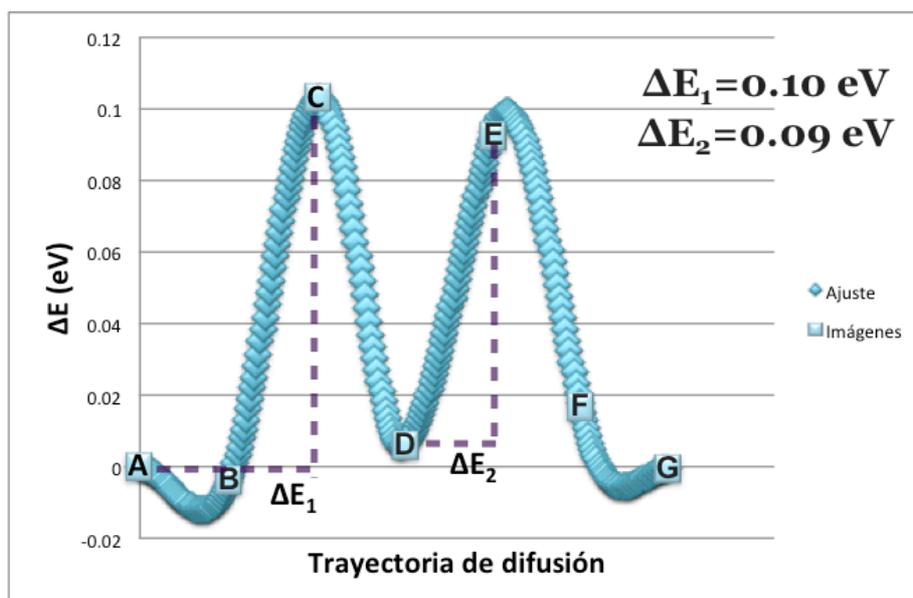


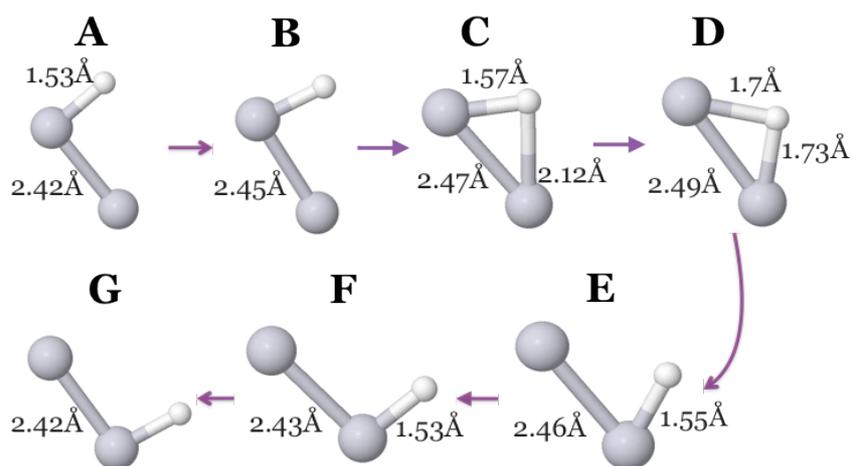
Figura 4.2.- Configuraciones optimizadas resultantes de las estructuras iniciales mostradas en la figura 4.1. (a) Pt_2+H_2 , (b) Pt_4+H_2 , (c) Pt_5+H_2 , (d) Pt_6+H_2 y (e) $Pt_{13}+H_2$.

4.2.- Movilidad de H en Pt_n.

Como segundo paso analizamos ahora la movilidad de átomos de H sobre cúmulos de Pt_n. Este estudio es importante de realizar dado que, como se comentó en la introducción del capítulo, estudios experimentales sugieren que el hidrógeno atómico se desplaza con mucha facilidad en Pt. En los cálculos que mostraremos a continuación utilizaremos el método NEB con un total de 7 imágenes las cuales, como veremos, serán suficientes para describir la secuencia de transformaciones estructurales que ocurren en los procesos de difusión de H en Pt_n. Discutiremos como casos representativos la difusión de H sobre Pt₂, Pt₄ y dos isómeros de Pt₁₃.



(a)



(b)

Figura 4.3.- Movilidad de H en Pt₂. En (a) graficamos las barreras de energía con 7 imágenes y su respectivo ajuste. En (b) mostramos las configuraciones atómicas de cada una de las imágenes correspondientes al cálculo. En la curva $\Delta E = E_j - E_A$, donde E_j es la energía de cada una de las imágenes ($j=A, B, \dots, G$) y E_A es la energía de la configuración inicial.

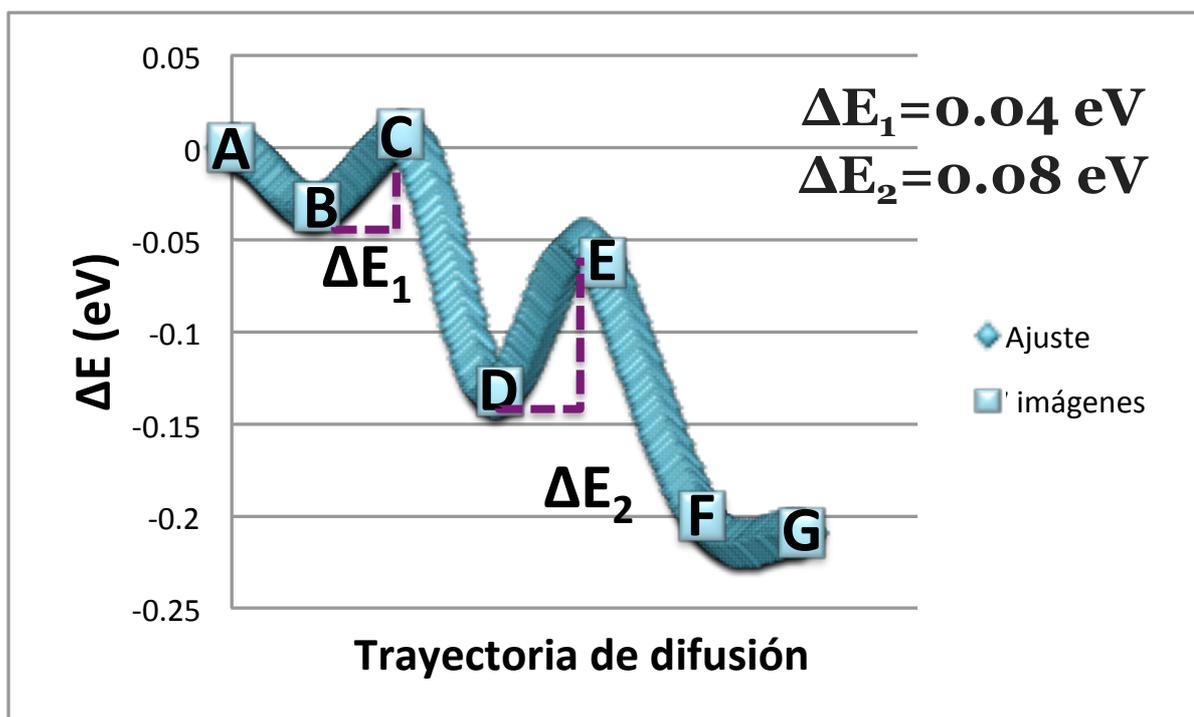
En la Fig. 4.3 mostramos el proceso de difusión de H sobre el dímero Pt₂ desde un estado inicial especificado por la configuración A (Fig. 4.3 (b)) hasta el estado final G definido por el arreglo atómico mostrado en la Fig. 4.3 (b). Para cada configuración atómica de la A a la G se calcula la energía total del sistema y en la Fig. 4.3 (a) graficamos la diferencia de energía $\Delta E = E_j - E_A$, en donde $j = A, B, \dots, G$ y en donde E_j está definida como negativa.

La secuencia mostrada en la Fig. 4.3 (b) es la de mínima energía y está caracterizada por la existencia de 2 barreras de energía ΔE_1 y ΔE_2 mostradas en la Fig. 4.3 (b) del orden de 0.1 eV. La primera define el desplazamiento a través del cual en H adsorbido de forma on-top (configuración A) pasa a una configuración on-bridge (configuración D). La segunda barrera define el desplazamiento de la configuración on-bridge (D) a una on-top (F). Dados los valores para ΔE_1 y ΔE_2 podemos concluir que el átomo de H tiene una alta movilidad en el cluster Pt₂.

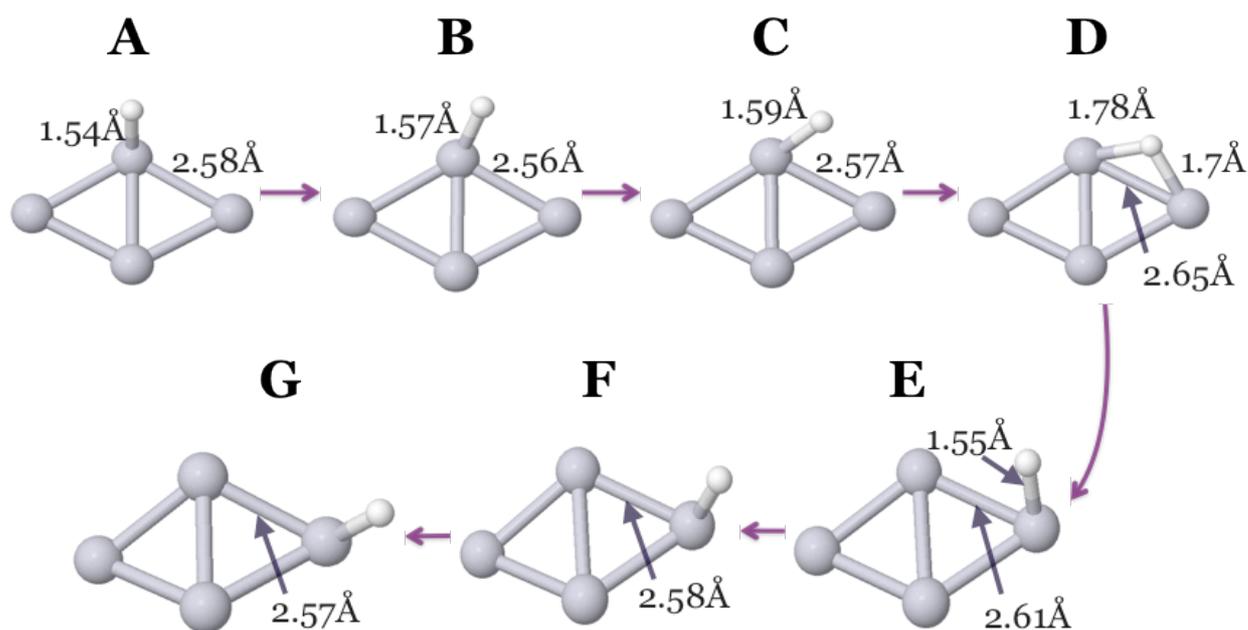
En las Figs. 4.4 y 4.5 presentamos la movilidad de H en el cúmulo Pt₄ mostrado en la Fig. 4.4(a). Estas dos figuras son importantes de comparar dado que vamos a analizar dos desplazamientos posibles. En el primero vamos de la configuración A al arreglo G a través de un enlace lateral Pt-Pt (Fig. 4.4 b) y, en el segundo, vamos de la configuración A al arreglo G' pasando por el enlace frontal Pt-Pt (Fig. 4.5 (b)). El cálculo de las barreras de difusión nos permitirá determinar cuales son las trayectorias atómicas mas accesibles para el átomo de hidrógeno.

Comparando con la Fig. 4.4 (a) y 4.5 (a) vemos que es mas fácil que el H se mueva a través del enlace lateral (Fig. 4.4 (b)), dado que se necesitan vencer barreras (ΔE_1 y ΔE_2) del orden de 0.1 eV. En el ejemplo de la Fig. 4.5 (b) notamos que el desplazarse del punto A al D' implica sobrepasar una barrera ΔE_1 de aproximadamente 0.3 eV, lo cual la inhabilita comparada con la trayectoria de la Fig. 4.5(a). En ambas figuras notamos que las distancias Pt-H varían entre los 2.42-2.65 Å teniendo las variaciones anteriores un impacto directo en la energía total del sistema.

Como ya lo comentamos en la Fig. 4.4, las trayectorias de difusión presentadas corresponden a las de mínima energía y resultan de un proceso iterativo que explora todos los caminos posibles. Para ilustrar esto con claridad mostramos en la Fig. 4.6, las primeras 16 trayectorias calculadas (de un total de 48) para el sistema Pt₄+H mostrado en la Fig. 4.4 así como la trayectoria final encontrada. De la figura vemos como nuestro esquema de cálculo contempla una gran cantidad de procesos de difusión que poco a poco se van descartando de acuerdo a criterios energéticos y que resultan en una secuencia de desplazamientos finales que tienen un alto grado de precisión.

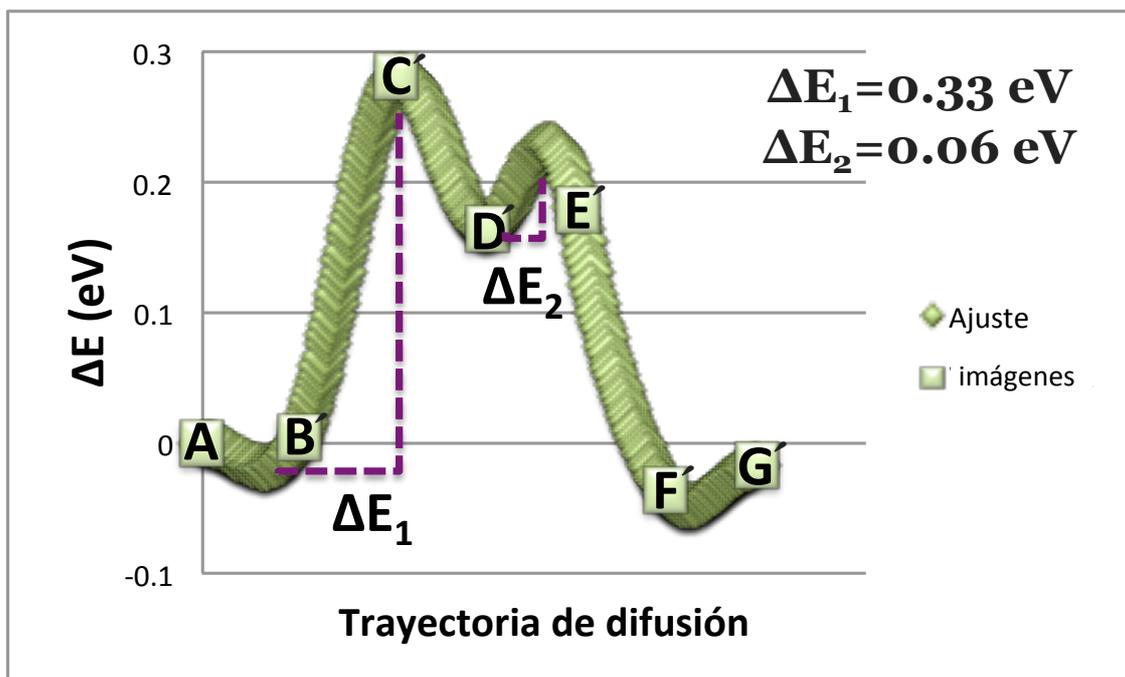


(a)

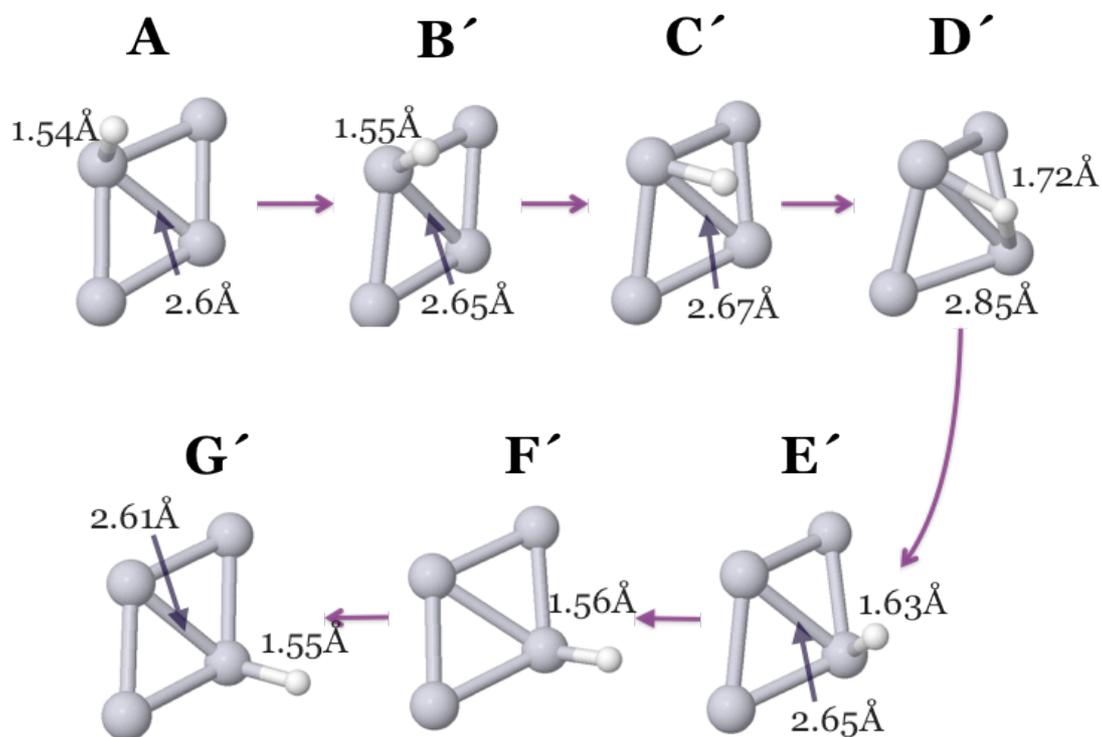


(b)

Figura 4.4.- Movilidad sobre enlace lateral de H en Pt₄. En (a) graficamos las barreras de energía con 7 imágenes y su respectivo ajuste. En (b) mostramos las configuraciones atómicas de cada una de las imágenes correspondientes al cálculo. En la curva $\Delta E = E_j - E_A$, donde E_j es la energía de cada una de las imágenes ($j = A, B, \dots, G$) y E_A es la energía de la configuración inicial.



(a)



(b)

Figura 4.5.- Movilidad sobre enlace frontal de H en Pt₄. En (a) graficamos las barreras de energía con 7 imágenes y su respectivo ajuste. En (b) mostramos las configuraciones atómicas de cada una de las imágenes correspondientes al cálculo. En la curva $\Delta E = E_j - E_A$, donde E_j es la energía de cada una de las imágenes ($j = A, B, \dots, G$) y E_A es la energía de la configuración inicial.

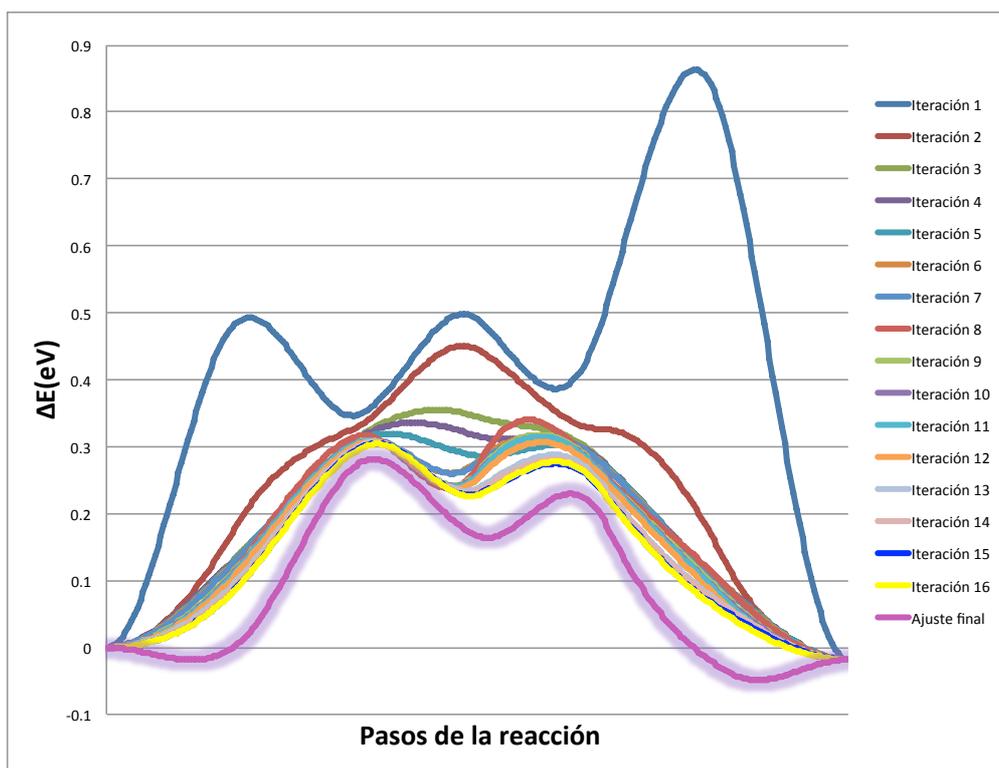
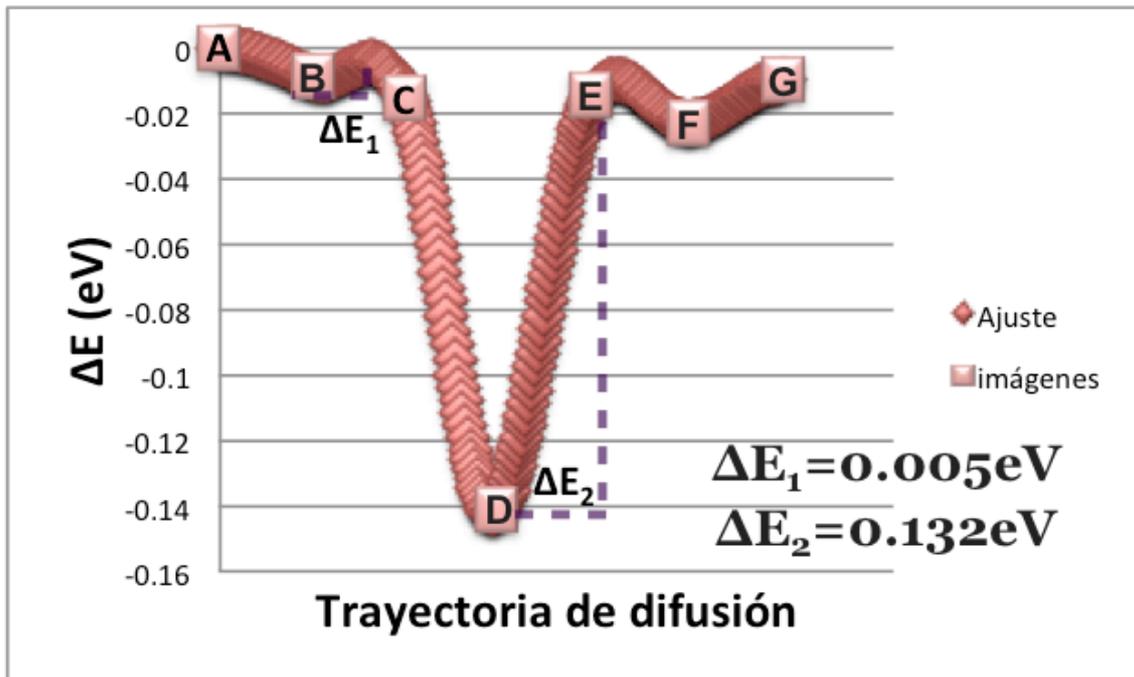


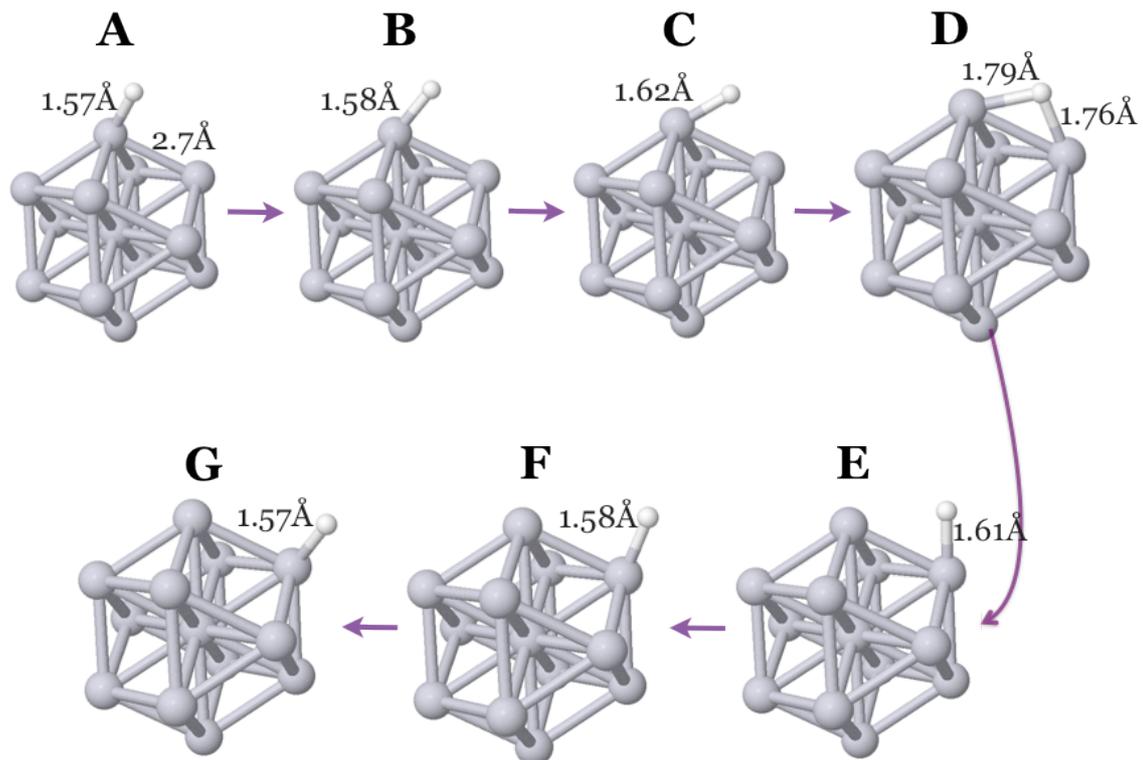
Figura 4.6.- Caminos de reacción para Pt₄+H del cual por el método NEB se obtiene el de mínima energía que es mostrado en la línea sombreada.

Finalmente en las figuras 4.7 y 4.8 presentamos la difusión de un átomo de H sobre la superficie de cúmulos de Pt₁₃ con una estructura fcc (Fig. 4.7) e icosaédrica (Fig. 4.8). En ambos casos, las configuraciones inicial y final corresponden a una adsorción del tipo on-top con una distancia de enlace Pt-H del orden de 1.57 Å.

De la misma manera en ambos casos la trayectoria de mínima energía (Figs. 4.7 (b) y 4.8 (b)) ocurre sobre un enlace Pt-Pt y, como podemos apreciar de las Figs. 4.6 (a) y 4.7 (a), muestran la misma forma general con barreras del energía ΔE_2 del orden de 0.14 eV. Agrupando los resultados de la Fig. 4.2 con las trayectorias de las Figs. 4.3 a 4.8 podemos concluir comentando que nuestro modelo teórico no solo es capaz de reproducir la habilidad que tiene el Pt de atraer y disociar moléculas de H₂, si no de predecir que especies atómicas de hidrógeno se difunden muy fácilmente sobre la superficie de nanoestructuras de Pt, como es el caso de nuestros cúmulos Pt_n.

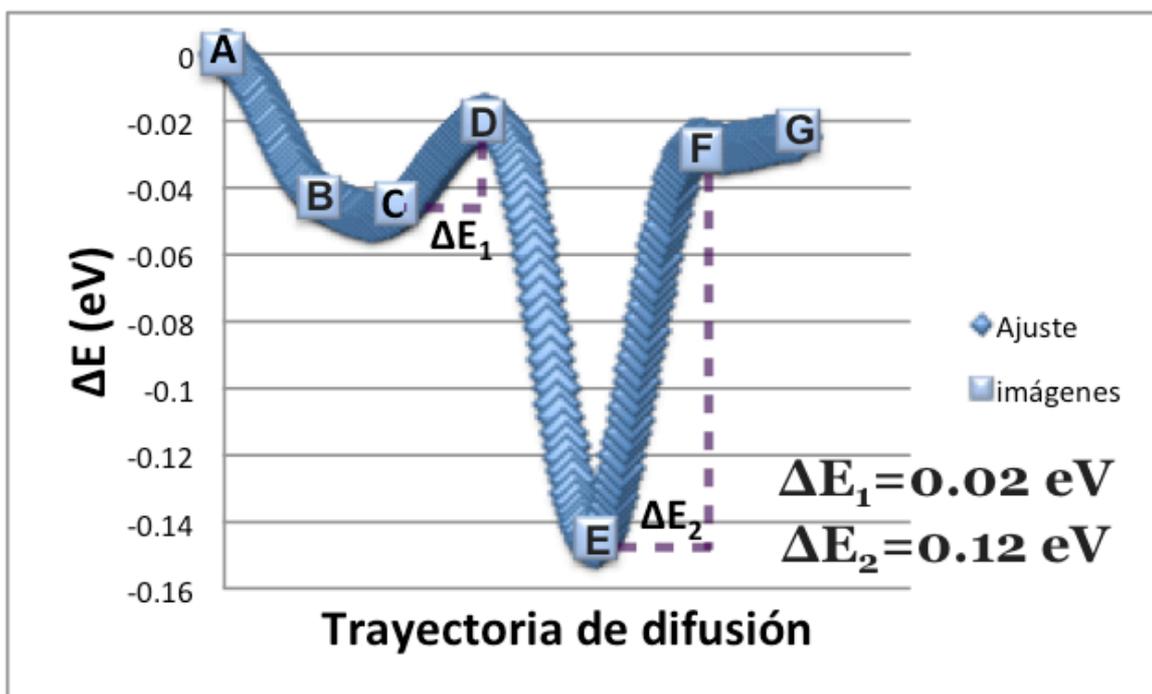


(a)

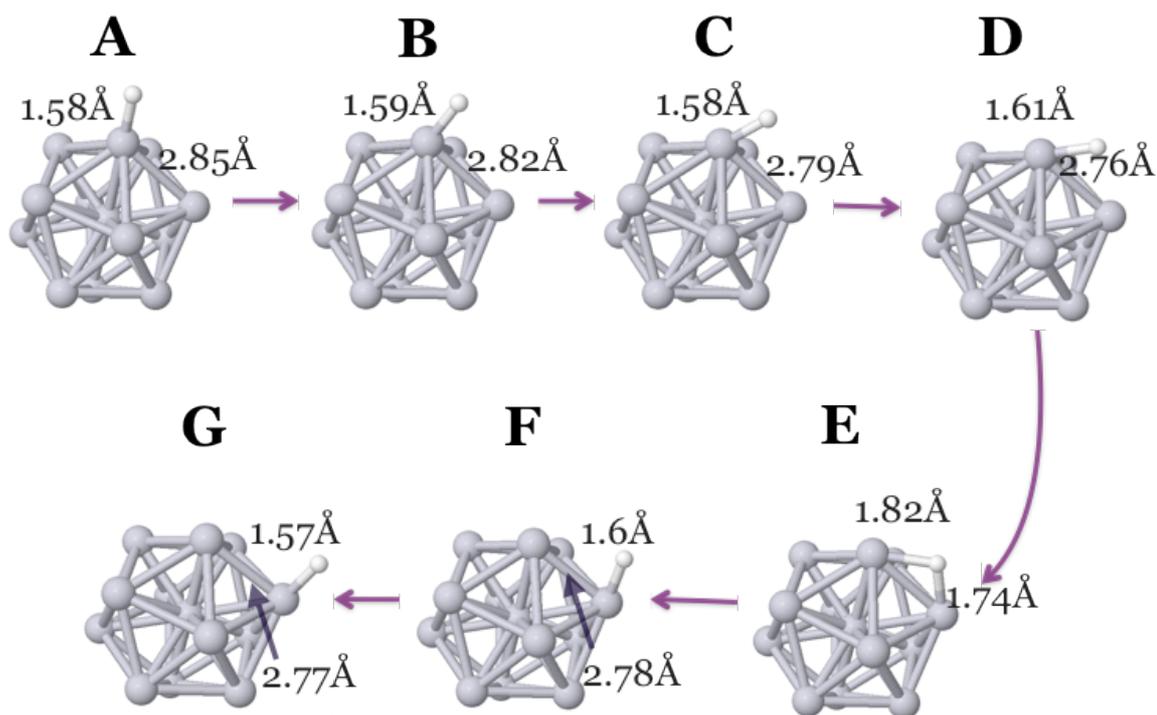


(b)

Figura 4.7.- Movilidad de H en Pt₁₃ (fcc) . En (a) graficamos las barreras de energía con 7 imágenes y su respectivo ajuste. En (b) mostramos las configuraciones atómicas de cada una de las imágenes correspondientes al cálculo. En la curva $\Delta E = E_j - E_A$, donde E_j es la energía de cada una de las imágenes ($j=A, B, \dots, G$) y E_A es la energía de la configuración inicial.



(a)



(b)

Figura 4.8.- Movilidad de H en Pt₁₃ (ico). En (a) graficamos las barreras de energía con 7 imágenes y su respectivo ajuste. En (b) mostramos las configuraciones atómicas de cada una de las imágenes correspondientes al cálculo. En la curva $\Delta E = E_j - E_A$, donde E_j es la energía de cada una de las imágenes ($j=A, B, \dots, G$) y E_A es la energía de la configuración inicial.

Capítulo 5

Interacción y Movilidad de H en C₆₀.

De manera análoga al capítulo anterior analizamos ahora los procesos de adsorción y difusión de hidrógeno atómico sobre el fullereno C₆₀. Es importante comentar que en el caso del hidrógeno molecular se tiene una interacción del tipo fisisorción en el cual la molécula de H₂ no se liga directamente a la estructura de carbono si no que se mantiene flotando a una distancia de 3.66 Å (Fig. 5.1 (a))

Sin embargo, como lo veremos en esta sección, el hidrógeno atómico forma enlaces C-H robustos y, de hecho, este comportamiento es el que ha resultado atractivo para aplicaciones de almacenamiento de hidrógeno a través de procesos de adsorción química.

5.1.- Interacción C₆₀-H.

En la Fig. 5.1 (b, c y d) mostramos las configuraciones de mínima energía para el sistema C₆₀H.

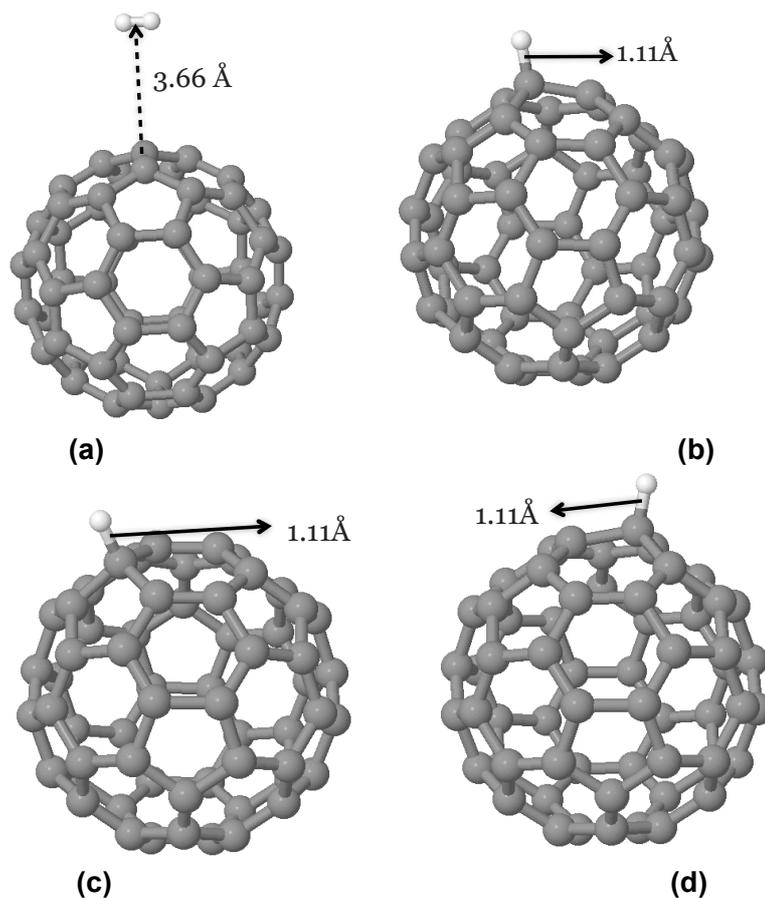


Figura 5.1.- Configuración de mínima energía para el sistema C₆₀H₂ mostrada en (a) y C₆₀H mostrada en (b)-(d).

De la figura notamos que el hidrógeno se enlaza directamente al C₆₀ con una distancia de enlace de 1.11 Å, la cual es del orden de los encontrados en hidrocarburos y sistemas que contienen enlaces C-H (e.g. CH₄, C₆H₆, etc...)

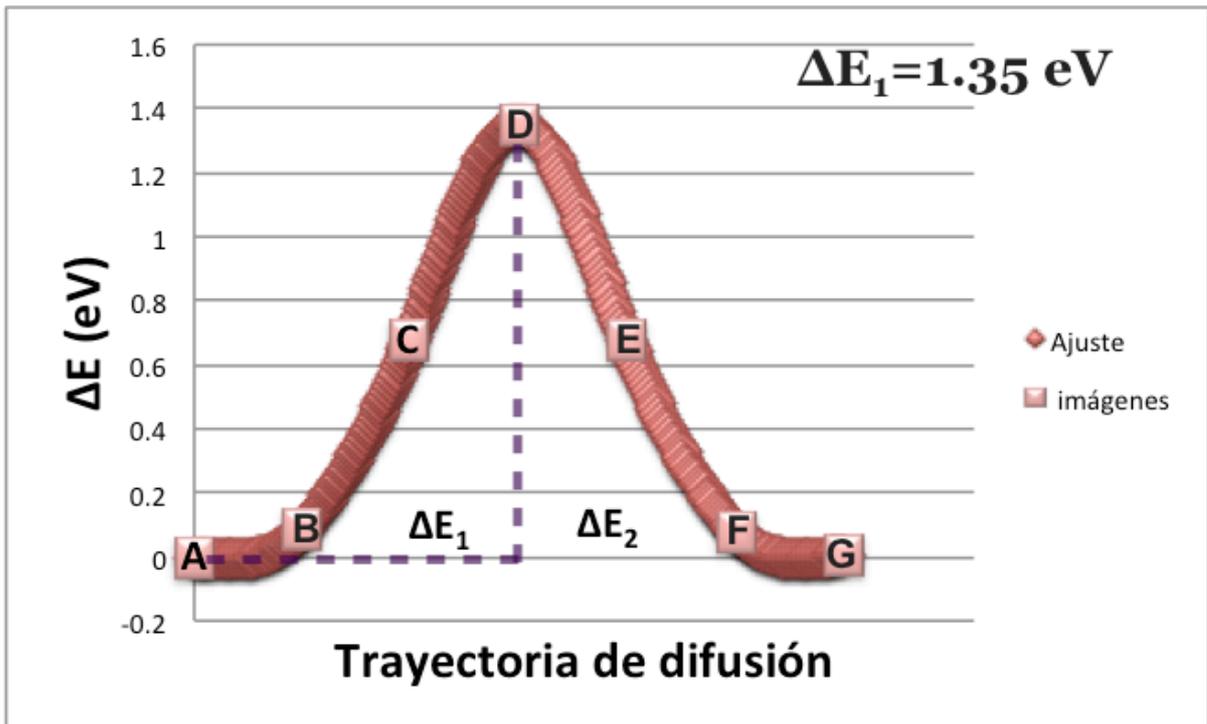
Las distancias C-C alrededor del sitio de adsorción se perturban y se incrementan tomando valores del orden de 1.53 Å.

5.2.- Movilidad de H en C.

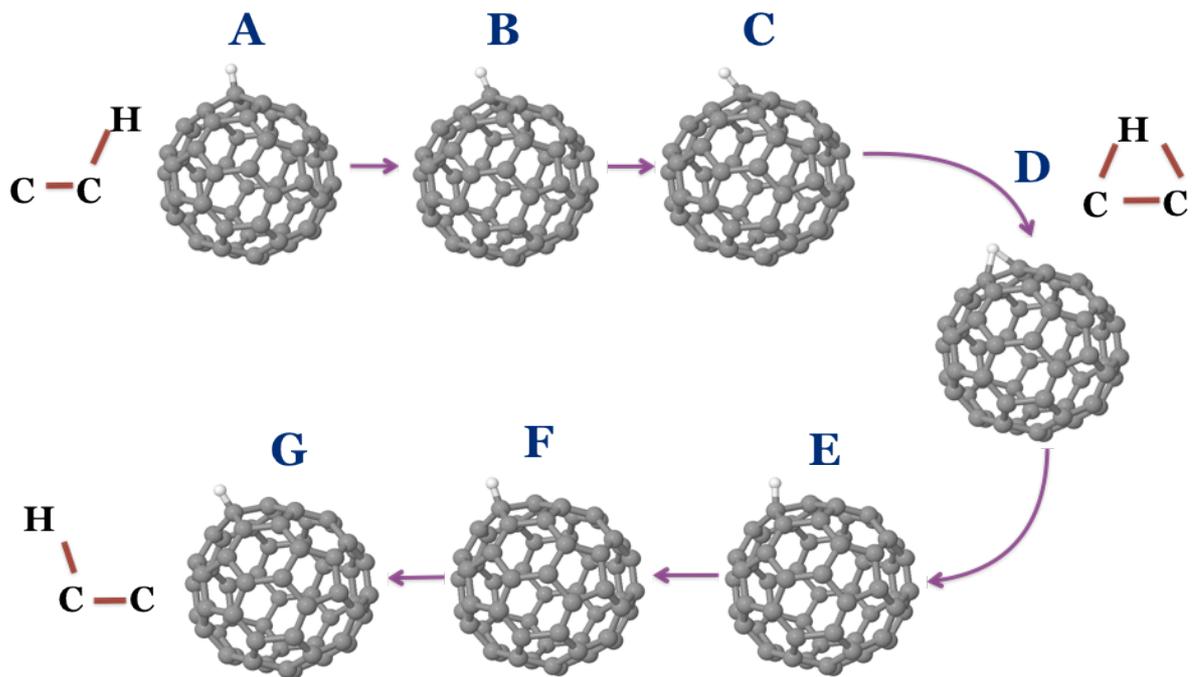
En un segundo paso y de manera análoga a la sección 4.2 del capítulo anterior, analizamos ahora el proceso de difusión de un átomo de H sobre la superficie del C₆₀. Como el fullereno tiene 2 tipos de enlaces: sencillos y dobles, analizaremos dos tipos de desplazamientos.

Como se muestra en la Fig. 5.2 (b) partiremos desde un estado inicial especificado por la configuración A hasta llegar al estado final definido por G. En este caso se asume que el átomo H pase entonces sobre un enlace sencillo que une un anillo pentagonal y uno hexagonal. En el caso de la Fig. 5.3 iniciamos de la configuración A hasta el arreglo definido por G', trayecto a través del cual se espera que el hidrógeno se desplace sobre un enlace doble, que uno dos anillos hexagonales.

De las Figs. 5.2 (a) y 5.3 (a) vemos que ambos procesos de difusión son eventos sencillos definidos por una sola barrera del orden de 1.4 eV. Lo anterior implica que los desplazamientos del átomo de H prácticamente no distinguen la presencia de enlaces largos y cortos sobre el C₆₀. Finalmente, la magnitud de la barrera ΔE_1 significa que, una vez adsorbido, el hidrógeno permanecerá anclado al sitio de adsorción, con pocas probabilidades de migrar a otras regiones de la superficie.

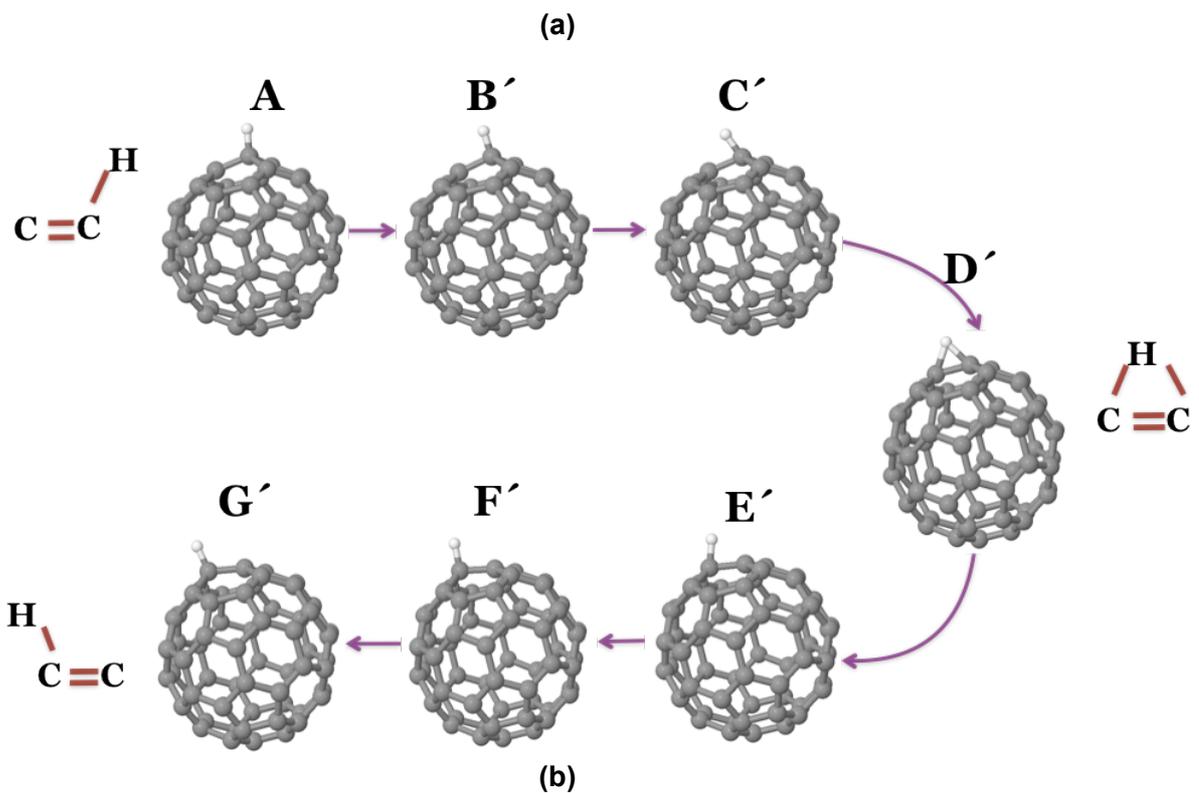
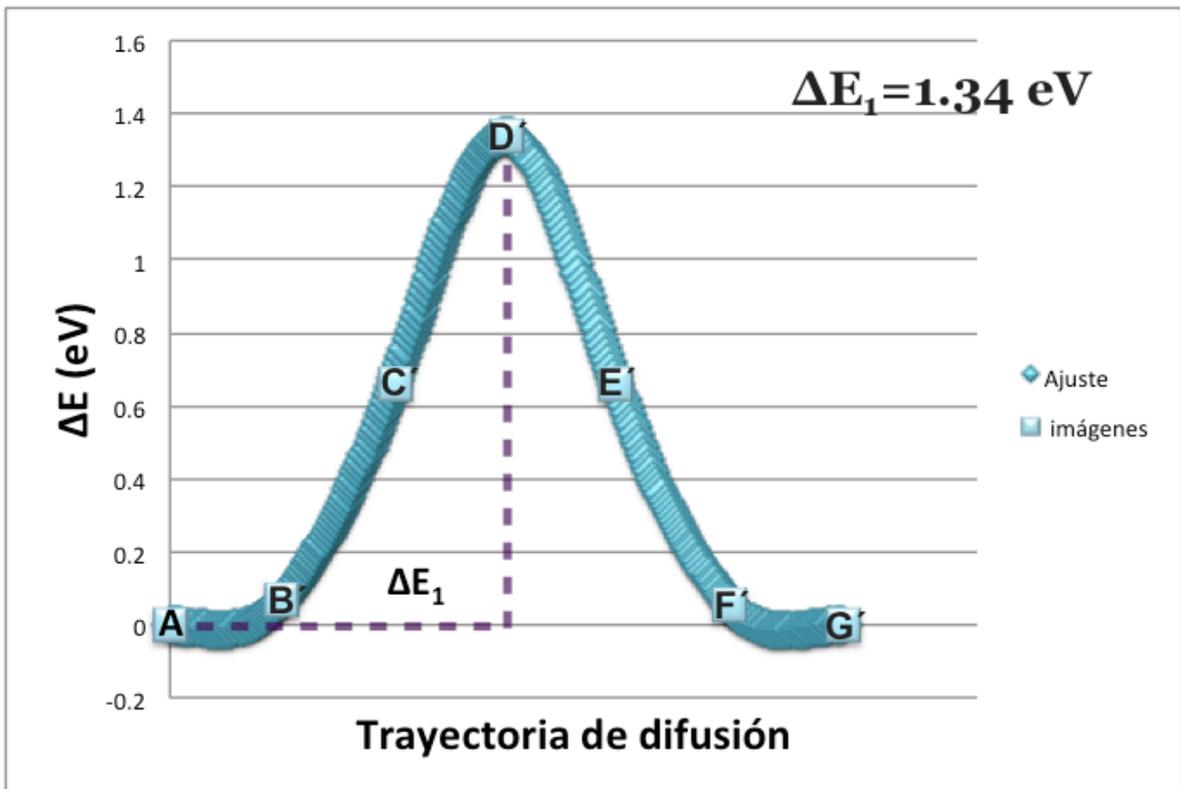


(a)



(b)

Gráfica 5.2.- Movilidad de H en enlace sencillo de C₆₀. En (a) graficamos las barreras de energía obtenidas para 7 imágenes y su ajuste. En (b) mostramos las configuraciones atómicas de cada una de las imágenes correspondientes al cálculo. . En la curva $\Delta E = E_j - E_A$, donde E_j es la energía de cada una de las imágenes ($j = A, B, \dots, G$) y E_A es la energía de la configuración inicial.



Gráfica 5.3.- Movilidad de H en enlace doble de C_{60} . En (a) graficamos las barreras de energía obtenidas para 7 imágenes y su ajuste. En (b) mostramos las configuraciones atómicas de cada una de las imágenes correspondientes al cálculo. En la curva $\Delta E = E_j - E_A$, donde E_j es la energía de cada una de las imágenes ($j=A, B', \dots, G'$) y E_A es la energía de la configuración inicial.

Capítulo 6

Interacción $C_{60}Pt_n$.

En este capítulo analizaremos las propiedades estructurales y electrónicas de compuestos $C_{60}Pt_n$. Estudiaremos cual es la disposición mas estable de átomo de Pt sobre la superficie del fullereno. Este análisis es importante de realizar porque en el caso de los experimentos de Bhowmick et al [35]. se ha demostrado que átomos de Pt depositados sobre nanotubos no recubren de manera homogénea la superficie sino que se agregan formando nanopartículas de Pt de 2 nm de tamaño. Será entonces importante analizar si este proceso de agregación lo podemos observar en nuestros sistemas modelo $C_{60}Pt_x$. Finalmente estudiaremos la interacción de estos cúmulos Pt_n depositados sobre la superficie del C_{60} con moléculas de H_2 para analizar si en condiciones de deposición mantienen la capacidad de atraer y disociar hidrógeno mostrada en el capítulo 4.

6.1.- Compuesto $C_{60}Pt_2$.

En la Fig. 6.1 mostramos 3 configuraciones optimizadas para el compuesto $C_{60}Pt_2$. Analizamos arreglos contrastantes en los cuales los átomos de Pt están inicialmente adsorbidos en átomos de carbono contiguos, formando un dímero Pt_2 , así como aislados sobre la superficie. Finalmente, consideramos también un dímero de Platino pero con el enlace Pt-Pt orientado inicialmente de forma perpendicular a la superficie de carbono. En la Fig. 6.1 ordenamos las configuraciones optimizadas de la más estable (Fig. 6.1 (a)) a la menos estable (Fig. 6.1 (c)), especificando igualmente la diferencia de energía entre cada uno de los isómeros con el más estable. De la figura notamos que el arreglo más estable corresponde al dímero Pt_2 en el cual ambos Pt's están ligados al C_{60} , con una distancia Pt-Pt aproximada de 2.62 Å. Notamos que la adsorción de átomos aislados es menos estable por 0.68 eV y que una adsorción de Pt's tipo columnar es poco probable que ocurra con un $\Delta E=2.17$ eV. Con respecto a la configuración 6.1 (a). En todos los casos, la transferencia de carga va en el sentido $Pt \rightarrow C$, y la magnitud varía desde 0.01 a 0.17 e^- . Desde el punto de vista de la estructura electrónica, la adsorción de dos átomos de Pt está marcada por una notable reducción del gap HOMO-LUMO siendo este del orden de 0.73 eV evidenciando el carácter altamente interactuante entre ambas especies.

Finalmente vemos con agrado que la configuración más estable corresponde a átomos de Pt con un cierto nivel de agregación en línea con los resultados experimentales de la referencia [35].

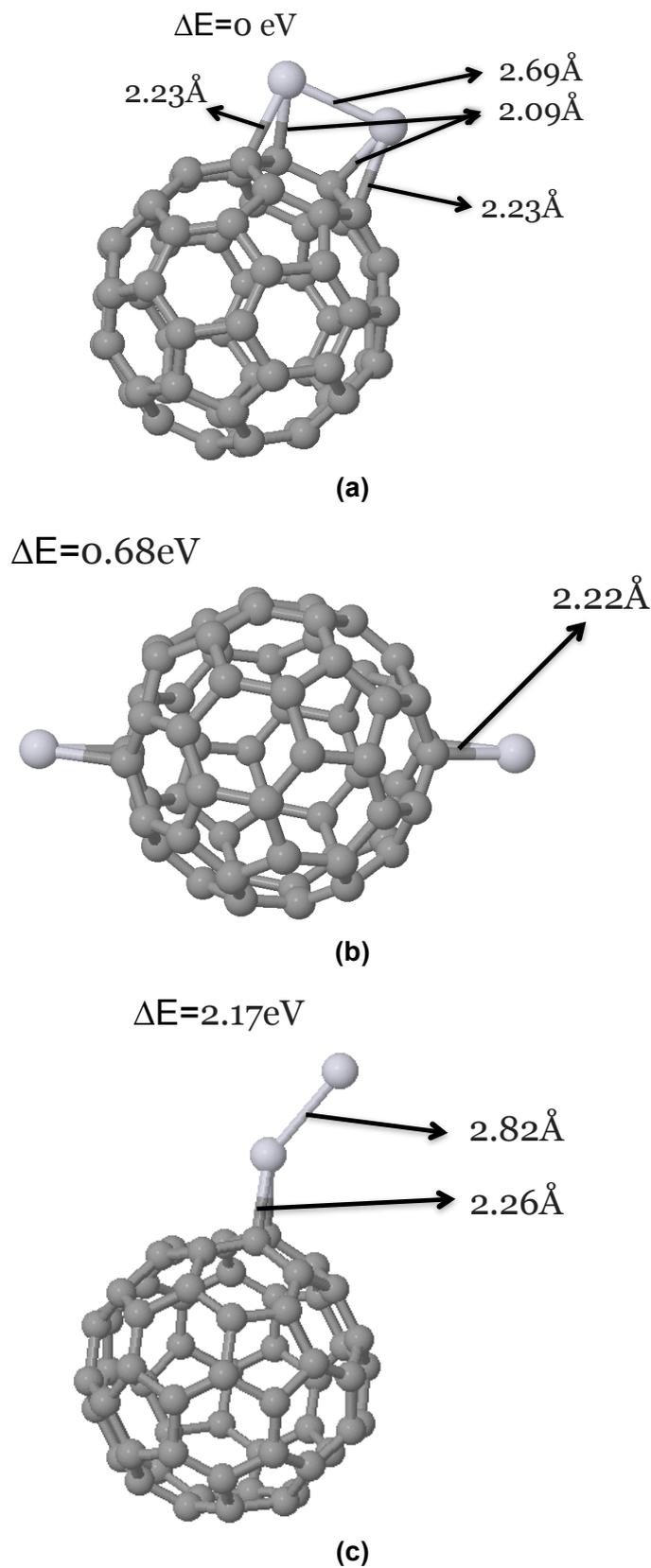


Figura 6.1.- Configuraciones de mínima energía de compuestos $C_{60}Pt_2$ con su respectiva diferencia de energía con respecto al sistema más estable el cual se caracteriza por un $\Delta E=0$.

6.2.- Compuesto $C_{60}Pt_5$.

Para el caso de cinco átomo de Pt analizamos también configuraciones de adsorción; mostradas en la Fig. 6.2.

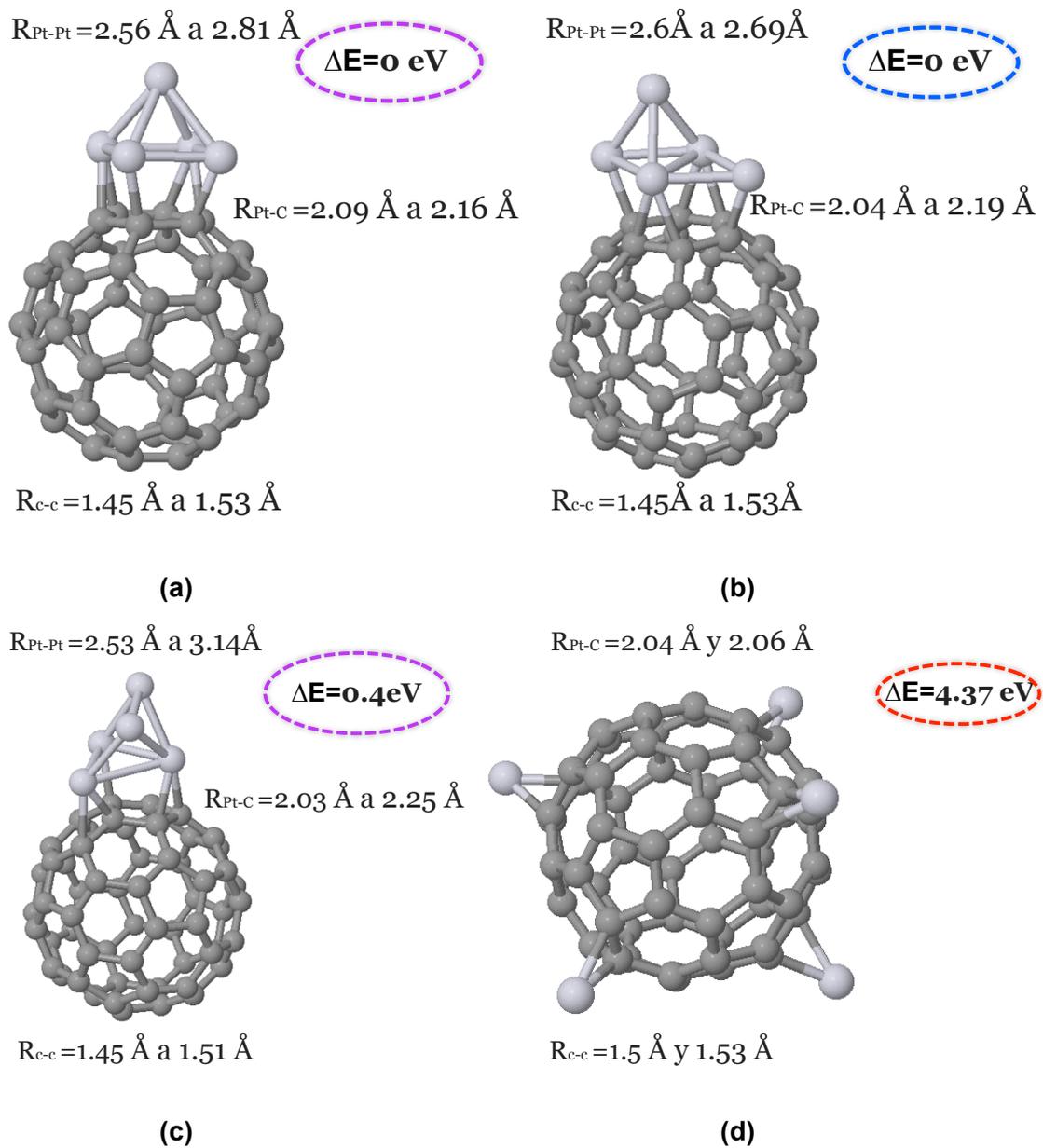


Figura 6.2.- Configuraciones de mínima energía de compuestos $C_{60}Pt_5$ con rangos de variación en los tipos de enlaces involucrados.

De la figura vemos una vez mas que como arreglos atómicos en los cuales Pt's se agregan formando cúmulos pequeños en una región de la superficie son mas estables. De las configuraciones anteriores, vemos que la mas favorable corresponde a un arreglo de baja simetría en el cual cuatro átomos de platino en forma de rombo generan la interface con un Pt extra adsorbido en el centro de uno de los triángulos. Sin embargo, esta estructura esta muy cercana en energía con una de alta simetría mostrada en la figura 6.2 (b). Es importante comentar que la configuración para los átomos de platino mostrada en la figura 6.2 (a) no existe en estado libre, lo cual evidencia el papel fundamental que tiene el C_{60} como sustrato para estabilizar arreglos artificiales. Como en el caso de los compuestos $C_{60}Pt_2$, la transferencia de carga cambia fuertemente en la función de la fase adsorbida. A pesar de que la dirección de transferencia es siempre $Pt \rightarrow C$, la magnitud de la carga transferida se encuentra en el rango 0.1 a 0.17 e^- . Así mismo el gap HOMO-LUMO presenta variaciones notables teniendo valores que van desde 0.23--0.77 eV.

6.3.- Compuesto $C_{60}Pt_{13}$.

Dados los resultados encontrados para Pt_2 y Pt_5 , para el caso de $C_{60}Pt_{13}$, consideraremos únicamente el caso de la adsorción de un cúmulo de 13 átomos con simetría cuboctaédrica en la Fig. 3.6 (e). Este cúmulo es interesante porque presenta un fragmento pequeño de la estructura que adopta el platino en el volumen. Así mismo, cuenta con caras triangulares y cuadradas lo cual seguramente será importante al realizar la deposición sobre el C_{60} .

En la Fig. 6.3 mostramos las configuraciones de mínima energía cuando adsorbemos, sobre un hexágono del C_{60} , el cluster de Pt_{13} a través de su cara cuadrada y triangular. Igualmente realizamos una adsorción a través de su cara cuadrada sobre una región de baja simetría del fullereno (Fig. 6.3 (a)), de la figura notamos que solo en el caso de la adsorción a través de la cara cuadrada y sobre un hexágono de carbono el cúmulo Pt_{13} mantiene su estructura cuboctaédrica (Fig. 6.3 (c)). En los otros dos casos el cúmulo se deformó y se obtienen segmentos de 13 átomos de muy baja simetría, lo cual ilustra claramente la influencia de los efectos interfaciales sobre la estructura global del compuesto. Lo anterior lo vemos en particular en el caso de la Fig. 6.3 (b) en donde la cara triangular es pequeña comparada con el anillo hexagonal sobre el cual fue depositada inicialmente. Para poderse adsorber los enlaces Pt-Pt necesitan expandirse aumentando su distancia de 2.77 a 3.39 Å. La deformación anterior se propaga al resto de la estructura de platino generando la formación de un cúmulo amorfo que vemos en la Fig. 6.3 (b). De hecho, es importante comentar que las estructuras de baja simetría mostradas en las Figs. 6.3 (a) y 6.3 (b) son las más estables, siendo la primera preferida por 3.67 eV.

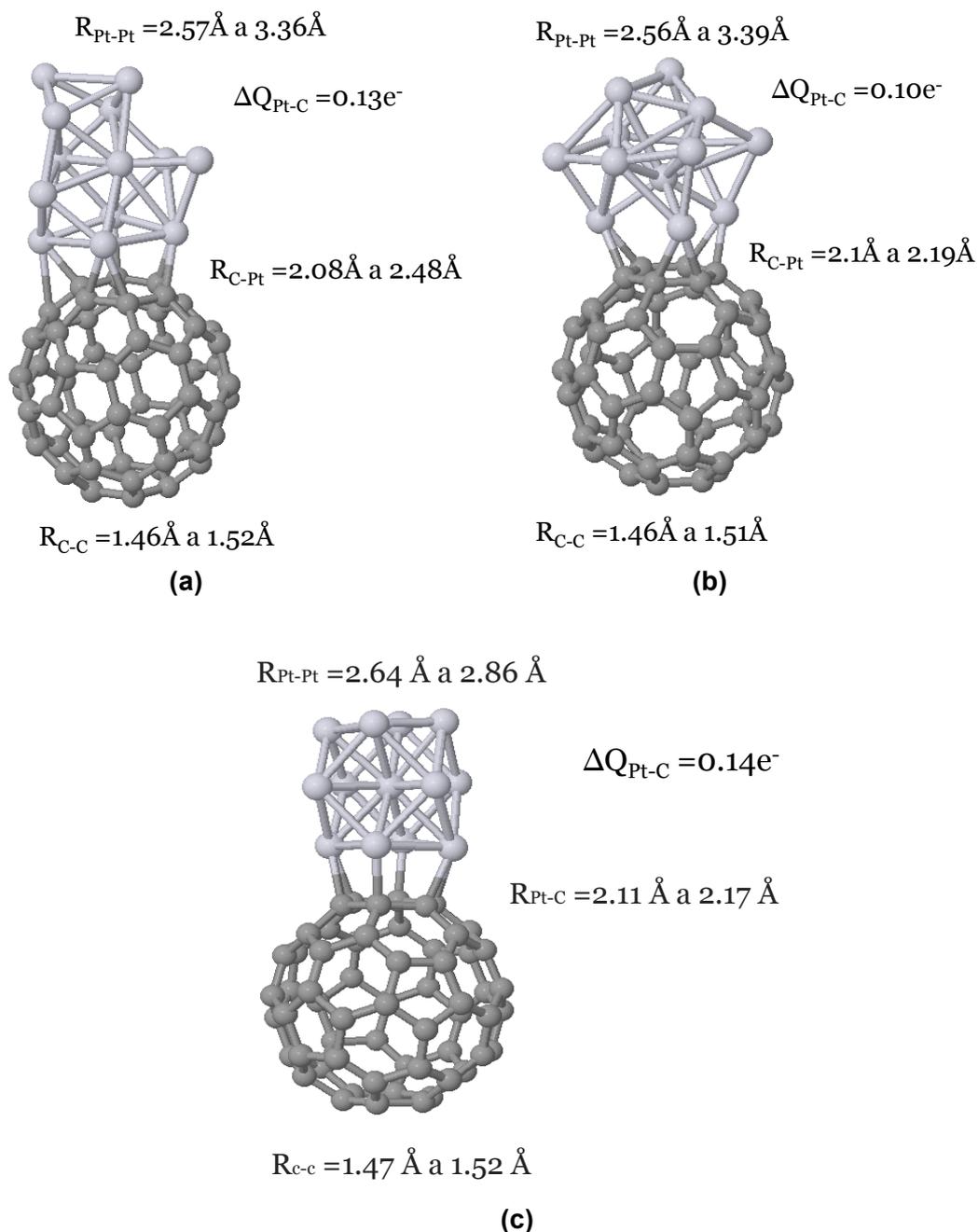


Figura 6.3.- Configuración de mínima energía de compuestos $C_{60}Pt_{13}$ optimizada.

De manera análoga a las secciones anteriores las estructuras de Pt transfieren carga al fullereno C_{60} del orden de 0.1 eV y la estructura electrónica se perturba fuertemente con la adsorción. En particular, como en los sistemas $C_{60}Pt_2$ y $C_{60}Pt_5$ el gap HOMO-LUMO es particularmente afectado teniendo valores del orden de 0.06 a 0.19 eV.

Capítulo 7

Interacción de compuestos $C_{60}Pt_x+H_2$.

En esta sección analizamos ahora la interacción de los compuestos $C_{60}Pt_x$ con hidrógeno molecular. Como ya lo discutimos en el capítulo 6 cúmulos pequeños de platino son capaces de atraer y disociar moléculas de H_2 que se encuentran en su vecindad, es entonces importante investigar si, en condiciones de deposición, los agregados de platino mantienen la actividad catalítica anterior, y cómo esta depende del entorno geométrico local.

7.1 .-Compuestos $C_{60}Pt+H_2$.

En la Fig. 7.1 mostramos el caso mas sencillo en el cual un átomo de Pt es depositado sobre el C_{60} e interacciona con una molécula de H_2 con dos orientaciones diferentes, como se muestra en la primer columna de la figura. En el primer caso el enlace H-H es paralelo al enlace C-C sobre el cual esta ligado el Pt y en el segundo el enlace H-H es perpendicular al C-C. En la segunda columna mostramos las configuraciones optimizadas resultantes. En ambos casos, vemos cómo el átomo de platino cumple con su función de atraer y disociar a la molécula de hidrógeno. Desde el punto de vista estructural vemos como las distancias interatómicas alrededor del sitio de adsorción permanecen casi intactas con la incorporación del hidrógeno. Más aun, el gap HOMO-LUMO del compuesto $C_{60}Pt$ permanece sin perturbar dado que la adsorción de los átomo de H introducen niveles energéticos en la parte baja del espectro. Finalmente, el cálculo de la distribución de carga en las estructuras muestra que los átomos de Pt y H involucrados en el enlace tienen cargas de 9.88 y 0.95 e^- respectivamente, mientras que los átomos de C en la cercanía del platino tienen ocupaciones como 4.05, 3.95 y 3.95 e^- , lo cual resulta en la formación de un sistema muy inhomogéneo desde el punto de vista electrostático.

Como es bien sabido, los desplazamientos traslacionales están caracterizados por barreras de energía mayores a vencer que las involucradas en los procesos rotacionales. En este sentido es importante entonces también analizar los procesos de interconversión entre las configuraciones de equilibrio mostradas en las Figs. 7.1 (a) y 7.1 (b).

Si estas barreras son pequeñas es posible que a temperatura ambiente los dos átomos de hidrógeno estén rotando de forma permanente, ocupando las dos configuraciones de equilibrio con igual probabilidad. De lo contrario, barreras altas implicarían que el sistema existiera con una orientación preferencial.

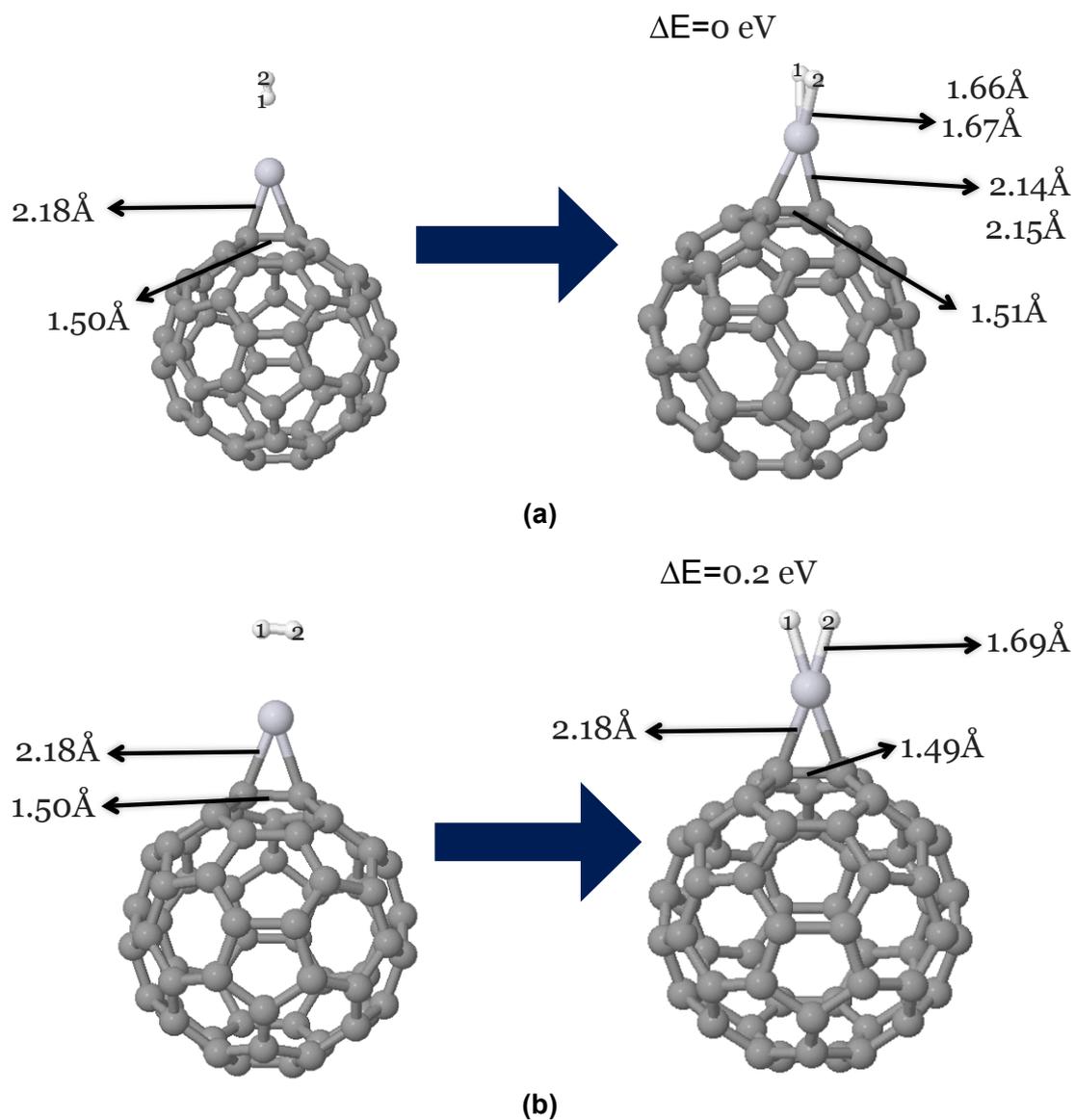
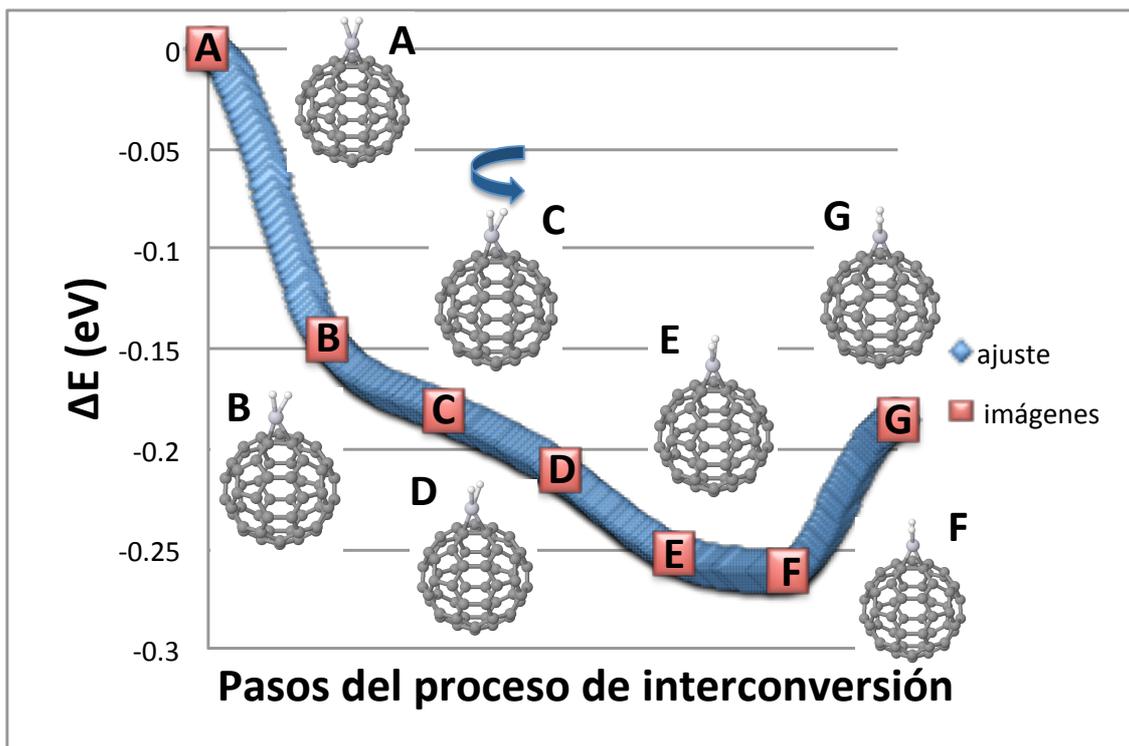


Figura 7.1.- Configuración $C_{60}Pt+H_2$, en la parte izquierda se muestran las configuraciones iniciales y a la derecha las optimizadas.



Gráfica 7.2.- Rotación de H_2 disociado a sistema preferencial con las imágenes correspondientes para cada punto.

En la Fig. 7.2 mostramos nuestros resultados para este proceso de interconversión. Primero, es importante notar que nuestro sistema pasa de la configuración inicial A a la forma espontánea (sin barreras). Posteriormente para llegar a la estructura final, etiquetada como G, se tiene que vencer una barrera pequeña del orden de 0.07 eV, lo cual es un proceso sencillo de realizar. De lo contrario, para llegar de la configuración G a la A es más complicado. A pesar de que la transición del arreglo G al F ocurre de forma espontánea, el sistema necesita vencer una barrera del orden de 0.26 eV para llegar a la configuración A.

Lo anterior implica que los procesos de rotación son anisotrópicos, dependiendo entonces de la orientación inicial del hidrógeno disociado y que, en situaciones reales, las moléculas de H_2 se podrían encontrar adsorbidas con una orientación preferencial.

7.2.- Interacción $C_{60}Pt_5+H_2$.

En la figura 7.3 presentamos ahora la interacción del compuesto $C_{60}Pt_5$ con una molécula de H_2 . Como estructura representativa utilizaremos el arreglo atómico mostrado en la Fig. 6.2 (a) en donde un agregado de cinco átomos de Pt forman una pirámide casi perfecta sobre la superficie del C_{60} . Con el propósito de analizar el efecto del entorno geométrico local en el proceso de adsorción, consideraremos dos configuraciones contrastantes mostradas en la primer columna de la Fig. 7.3 en las cuales una molécula de H_2 se encuentra sobre una cara triangular y, en el segundo caso, se localiza justo sobre un átomo de platino que define la punta de la pirámide.

En la columna de la derecha de la Fig. 7.3 mostramos las configuraciones optimizadas correspondientes.

De nuestros resultados vemos claramente que la cara triangular del Pt_5 es inerte (Fig. 7.3(b)) y no permite que el H_2 se aproxime a la superficie, permaneciendo en un estado de adsorción física a 3.33 Å. Por el contrario de la Fig. 7.3 (a) apreciamos cómo el acercamiento sobre un átomo de Pt permite la atracción y posterior disociación del H_2 , como ya se había observado previamente de la Fig. 4.2 (b). En este punto es importante comentar que, desde el punto de vista de la estabilidad relativa, la configuración de la Fig. 7.3 (a) es energéticamente preferida. De hecho al adsorber y disociar la molécula de H_2 al sistema mostrado en la Fig. 6.2 (a) gana 3.26 eV de energía comparado con la Fig. 7.3 (a), lo cual una vez más resalta la capacidad catalítica ya observada para nanoestructuras de platino.

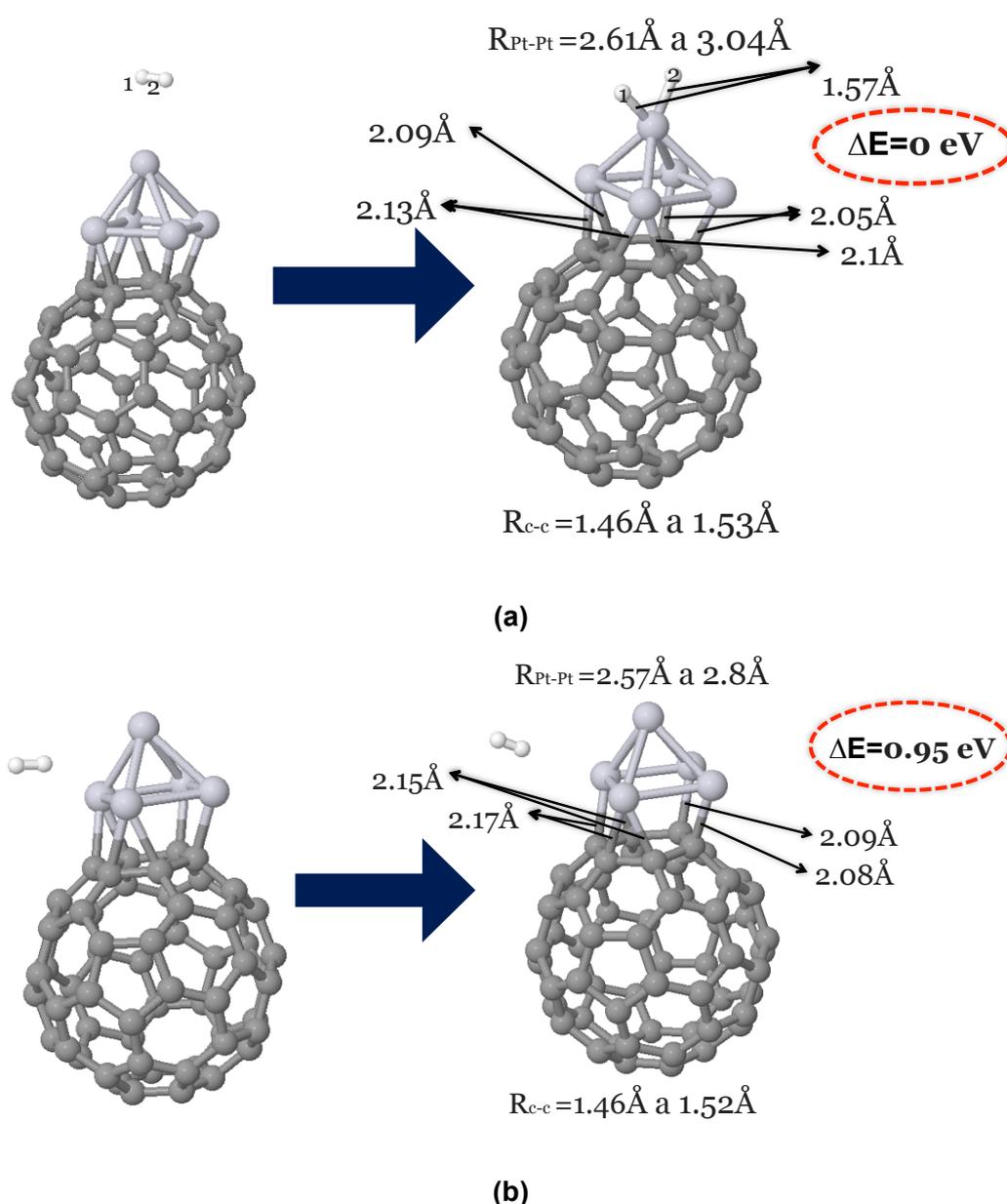


Figura 7.3.- Configuración $C_{60}Pt_5+H_2$, en la parte izquierda se muestran las configuraciones iniciales y a la derecha las optimizadas.

7.3.- Coadsorción $C_{60}Pt_5+12H_2$'s.

De la figura 7.3 podemos concluir que el potencial de interacción entre una molécula de H_2 y un cúmulo de Pt_n depositado es muy anisotrópico, en donde la orientación relativa y el entorno atómico local alrededor del sitio de adsorción juegan un papel fundamental. Sin embargo, en situaciones reales se espera que los compuestos $C_{60}Pt_n$ estén en contacto no solo con un H_2 sino con varias moléculas al mismo tiempo y es entonces importante analizar los efectos de coadsorción. Debemos verificar si las propiedades que hemos obtenido se mantienen en la presencia de especies adicionales. Para este propósito, analizamos la interacción del compuesto $C_{60}Pt_5$ con doce moléculas de H_2 . La configuración inicial la presentamos en la Fig. 7.4 (a) y la estructura de mínima energía la mostramos en la Fig. 7.4 (b). De la configuración optimizada encontramos resultados muy interesantes. Las moléculas de H_2 que se localizan inicialmente sobre regiones sólo de carbono no se adsorben sobre la superficie del C_{60} , encontrándose en un estado de adsorción física a una distancia de 3.15 Å. Sin embargo de las cuatro colocadas sobre la región de platino (marcadas con líneas punteadas) en la figura 7.4 (a), tres de ellas se adsorben de forma disociativa sobre el cúmulo Pt_5 . Este resultado es muy interesante y muestra como los agregados de platino son capaces de presentar una hidrogenación múltiple de su superficie, en buen acuerdo con los resultados de la referencia [35]. Este efecto también se puede distinguir espectroscópicamente, para esto se encontraron las densidades de estados, mostrado en la Fig. 7.5, asociadas al sistema sin presencia de hidrógeno (Fig. 6.2 (a)) y al arreglo mostrado en la Fig. 7.4 (b), del cual podemos observar que existe gran variación de los estados alrededor del nivel de Fermi, lo cual nos dice que al hidrogenar existe cambio en las propiedades de transporte.

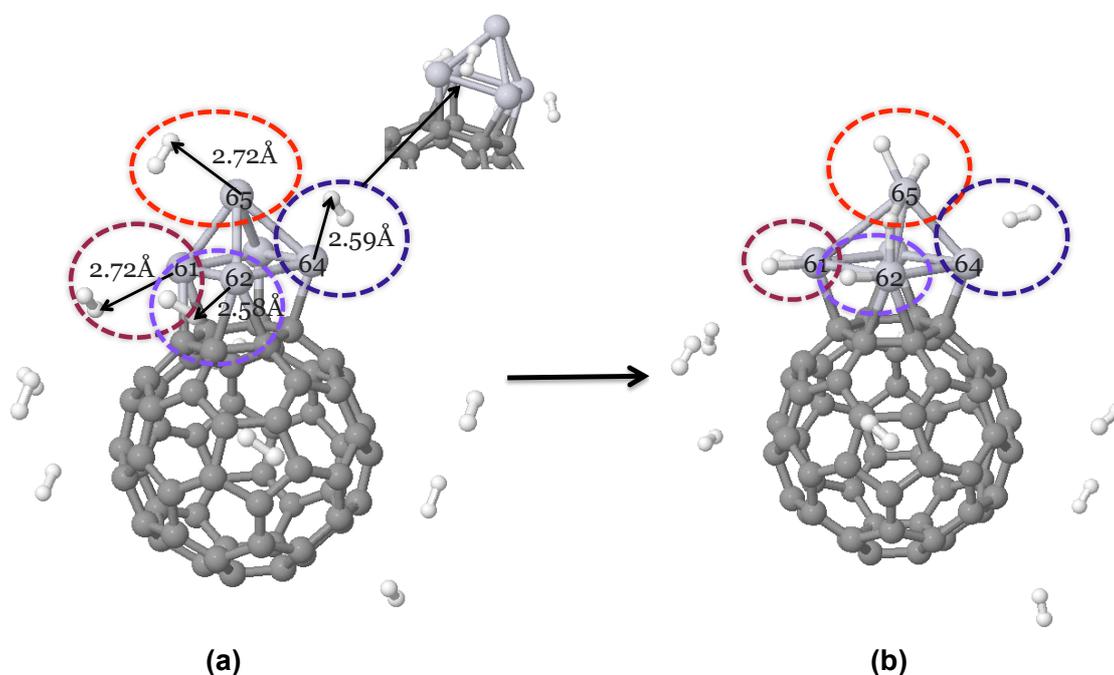
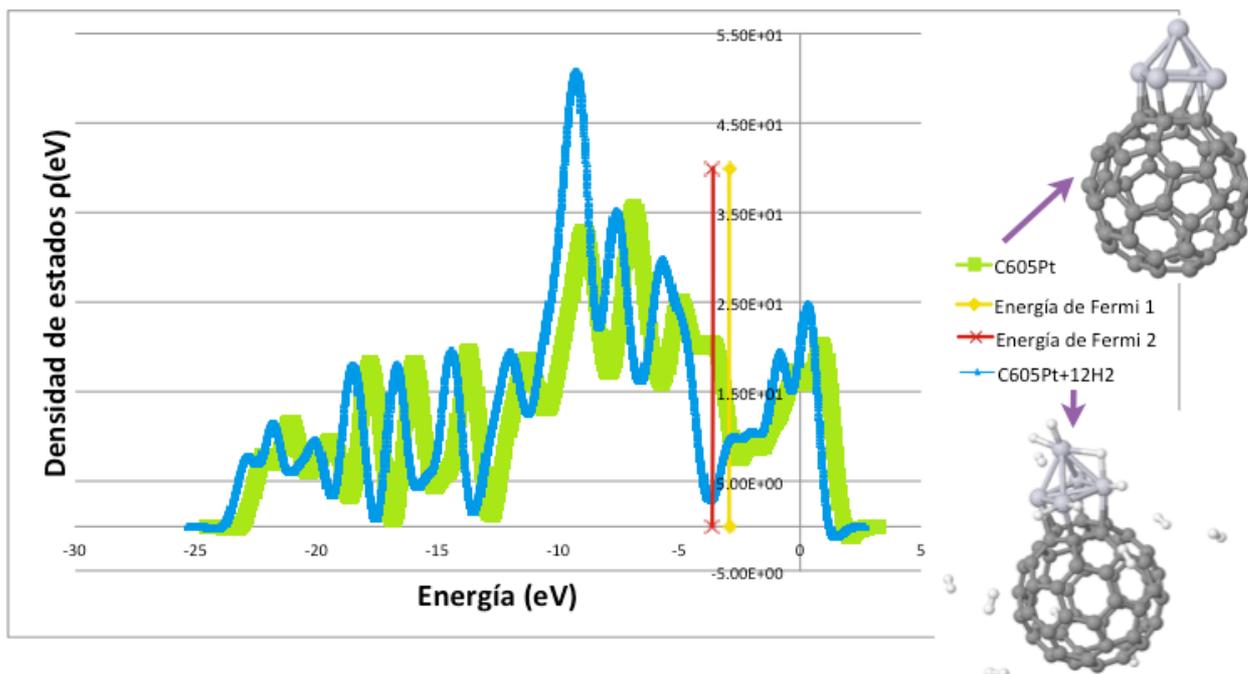
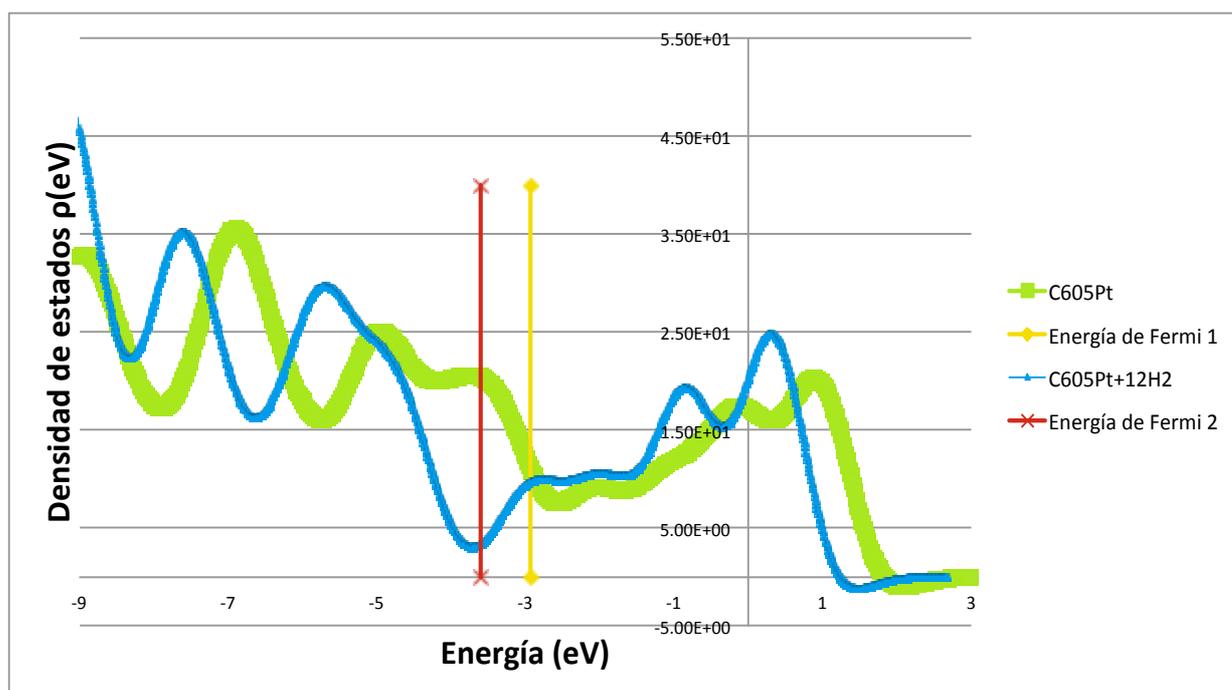


Figura 7.4.- Configuración $C_{60}Pt_5+12H_2$, en (a) mostramos la configuración inicial y en (b) la estructura optimizada.



(a)



(b)

Figura 7.5.- Densidades de estados para las configuraciones $C_{60}Pt_5$ y $C_{60}Pt_5+12H_2$. En (a) encontramos el espectro completo de las densidades de estado. En (b) mostramos un acercamiento de la región donde localizamos las energías de Fermi para cada sistema.

7.4.- Interacción $C_{60}Pt_{13}+H_2$.

Finalmente, en la Fig. 7.6 presentamos la interacción del compuesto $C_{60}Pt_{13}$, mostrado en la Fig. 7.6 (a), con una molécula de H_2 . Analizamos cuatro orientaciones relativas diferentes entre el hidrógeno y la superficie de Pt_{13} y en las Figs. 7.6 (b)-(e) mostramos las configuraciones optimizadas.

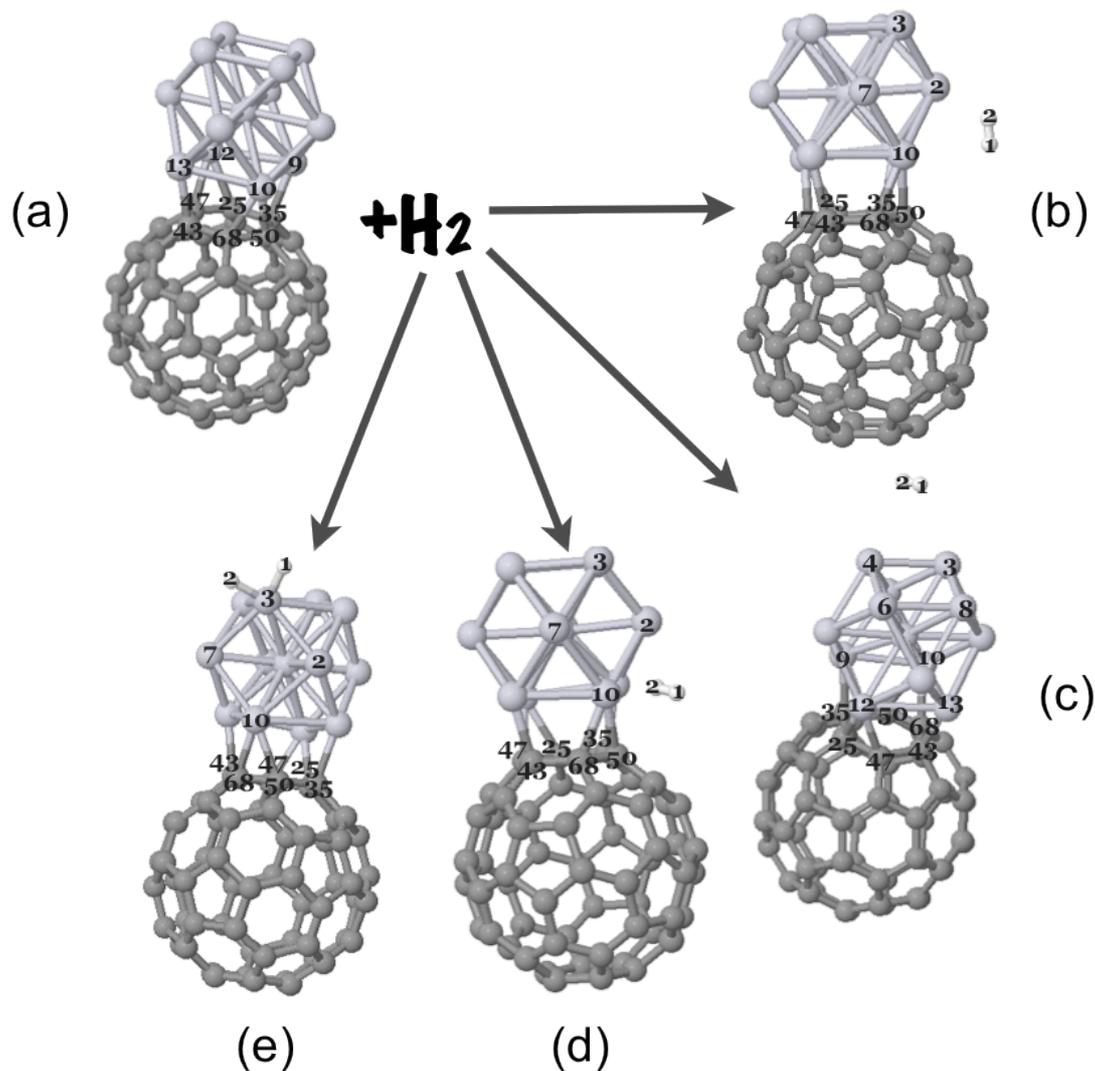


Figura 7.6.- Configuración $C_{60}Pt_{13}+H_2$. En (a) se encuentra la estructura inicial optimizada. En (b)-(e) mostramos las configuraciones optimizadas para la adsorción de H_2 .

Brevemente y de manera análoga a la sección anterior encontramos que el potencial de interacción $C_{60}Pt_{13}+H_2$ es muy anisotrópico. Vemos que existen orientaciones relativas y entornos atómicos locales favorables para la adsorción disociativa del hidrógeno molecular (Fig. 7.6 (e)), lo cual generaliza nuestras tendencias observando a los compuestos anteriores.

Capítulo 8

Spillover para $C_{60}Pt_n+H_2$

En el presente capítulo, analizamos ahora el proceso a través del cual átomos de hidrógeno disociados sobre estructuras de platino adsorbidas en el C_{60} se difunden y se adsorben químicamente sobre la red del carbono. El proceso anterior es muy importante de estudiar desde el punto de vista de la ciencia básica, pero también es muy relevante del lado experimental, dados los experimentos recientes de Bhowmick et al. [35]. En el trabajo anterior los autores especulan que la hidrogenación de nanotubos de carbono se debe a un proceso a través del cual átomos de H migran de las regiones de platino a las de carbono siguiendo un proceso de “derrame” o “spillover” como se ilustra en la Fig. 8.1. El proceso de spillover para explicar la hidrogenación de la superficie es aún controversial y, desde el punto de vista atómico, no está claro como se desarrolla la técnica de migración. En este capítulo trataremos de elucidar algunos de los aspectos fundamentales.

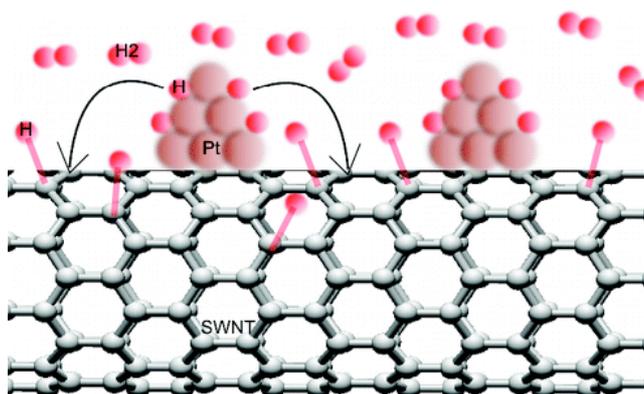


Figura 8.1.- Sistema modelo para el proceso de spillover, Ref. [35].

8.1.- Spillover para $C_{60}Pt-H_2$

En la Fig. 8.2 proponemos dos procesos de spillover posibles para nuestro compuesto $C_{60}Pt+H_2$ mostrado en la Fig. 8.2 (a). En el de la izquierda asumimos que un átomo de H baja a la superficie de carbono (Fig. 8.2 (b)) y se adsorbe en un átomo de C que se encuentra en la vecindad. Posteriormente en la Fig. 8.2 (d) el segundo átomo H que permanecía ligado al átomo de Pt también se adsorbe al fullereno, quedando el Pt libre para continuar con el proceso de atracción así como disociación de H_2 y subsecuente proceso de spillover. En el lado derecho mostramos un segundo proceso de spillover en el cual un átomo de H se adhiere a la superficie (Fig. 8.2 (c)) y en un segundo paso este mismo átomo H realiza un desplazamiento sobre la superficie del C_{60} . A través del método NEB (usando 7 imágenes) calcularemos las barreras de energía que hay que vencer para lograr estos procesos de difusión, lo cual nos puede ayudar a determinar si estos eventos pueden existir en sistemas reales.

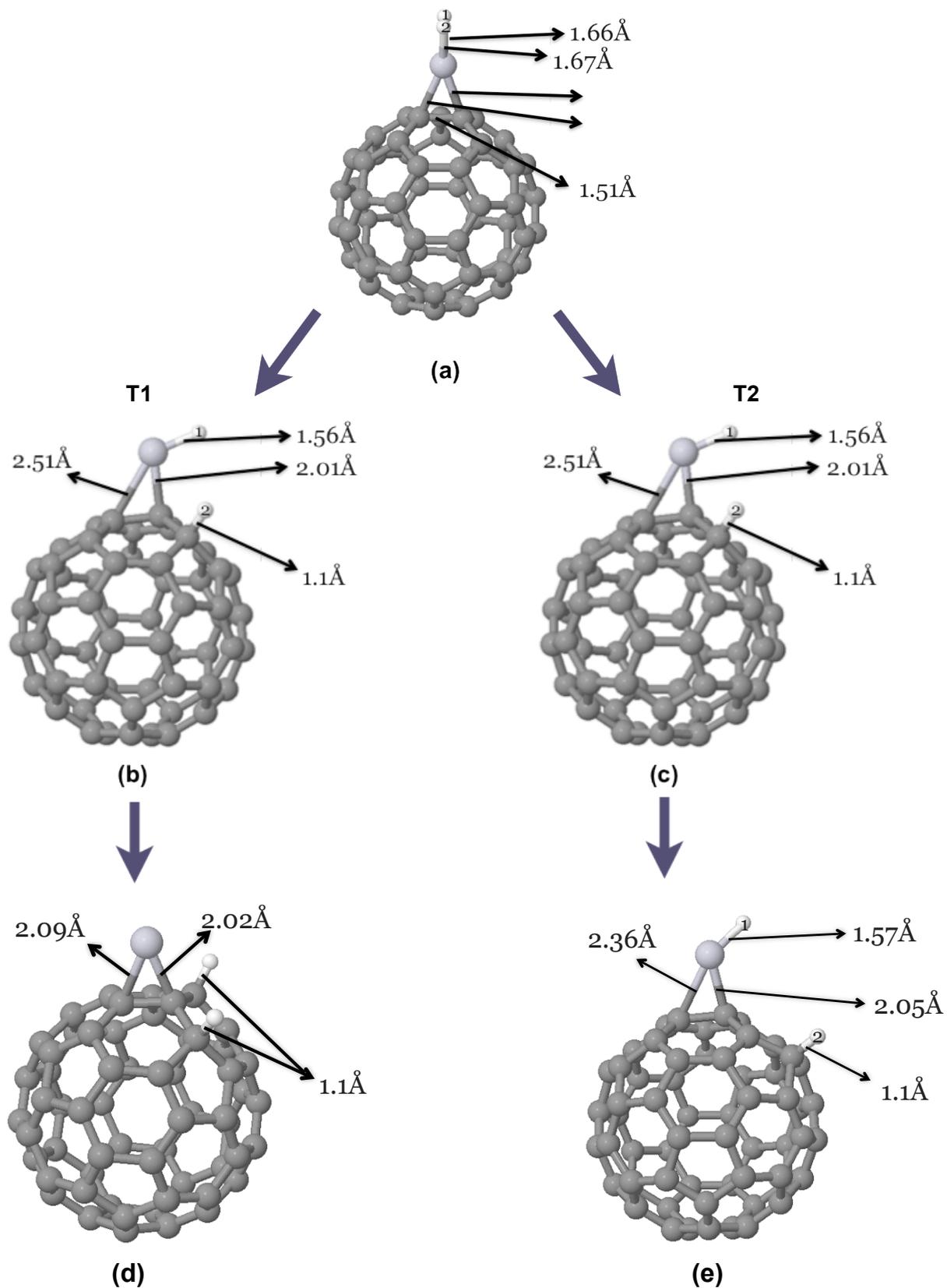
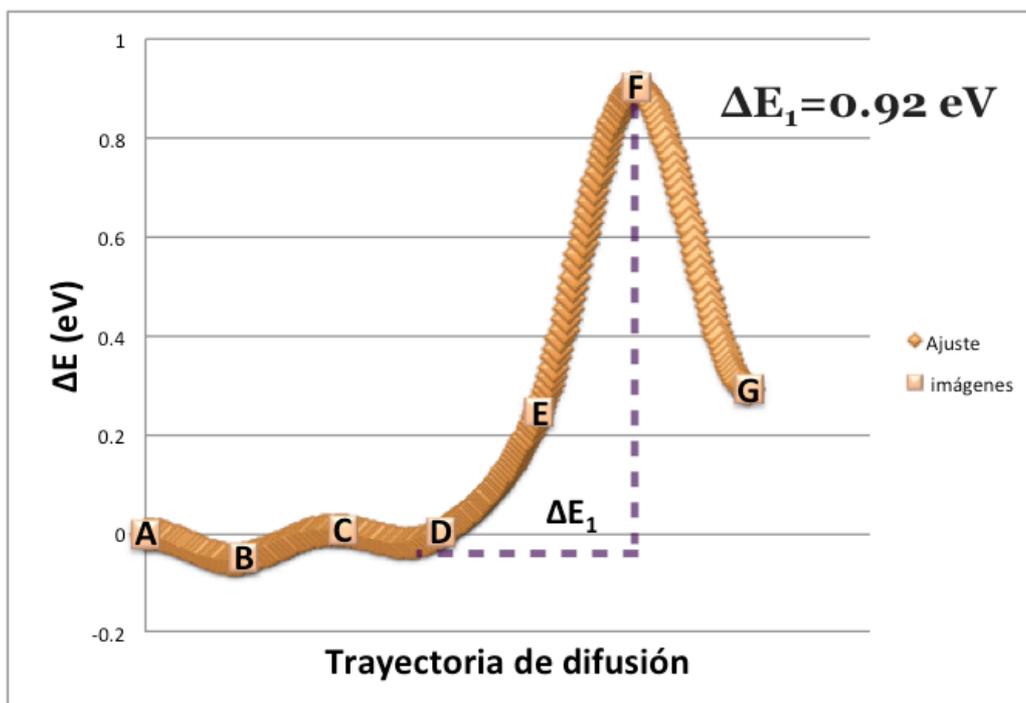
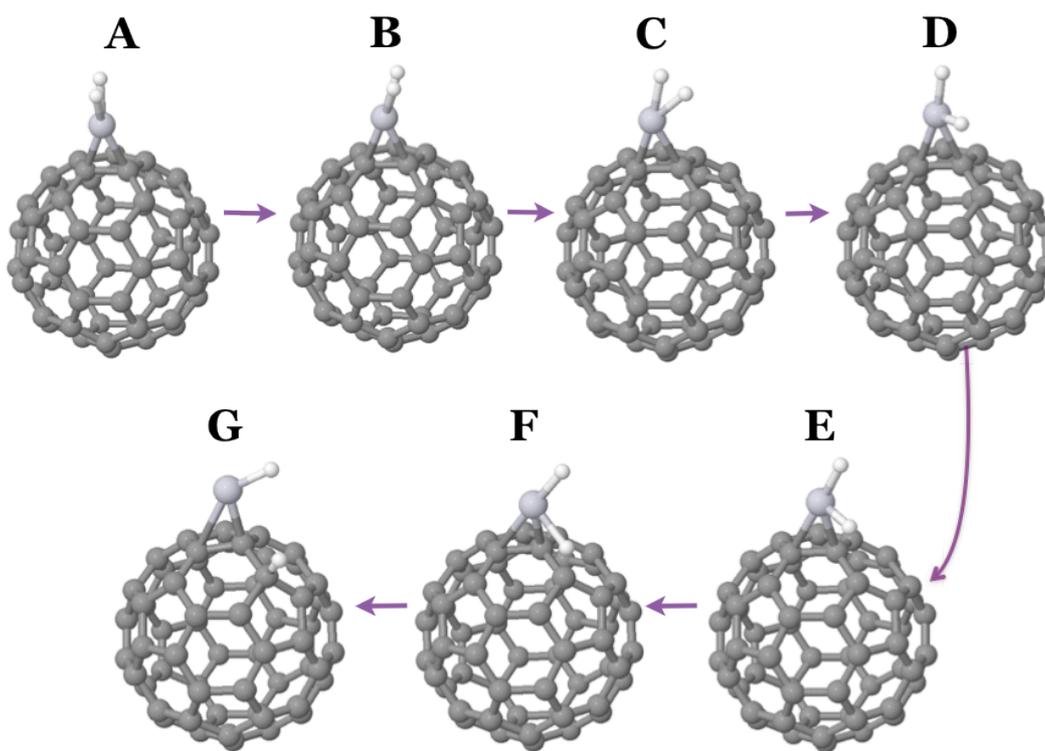


Figura 8.2.- Configuración $C_{60}Pt$ para el proceso de spillover. En la columna de la izquierda mostramos el primer camino utilizado, en el cual ambos hidrógenos son adsorbidos en la superficie de C. En la columna de la derecha solo un hidrógeno forma un enlace C-H y se mueve sobre el carbono.

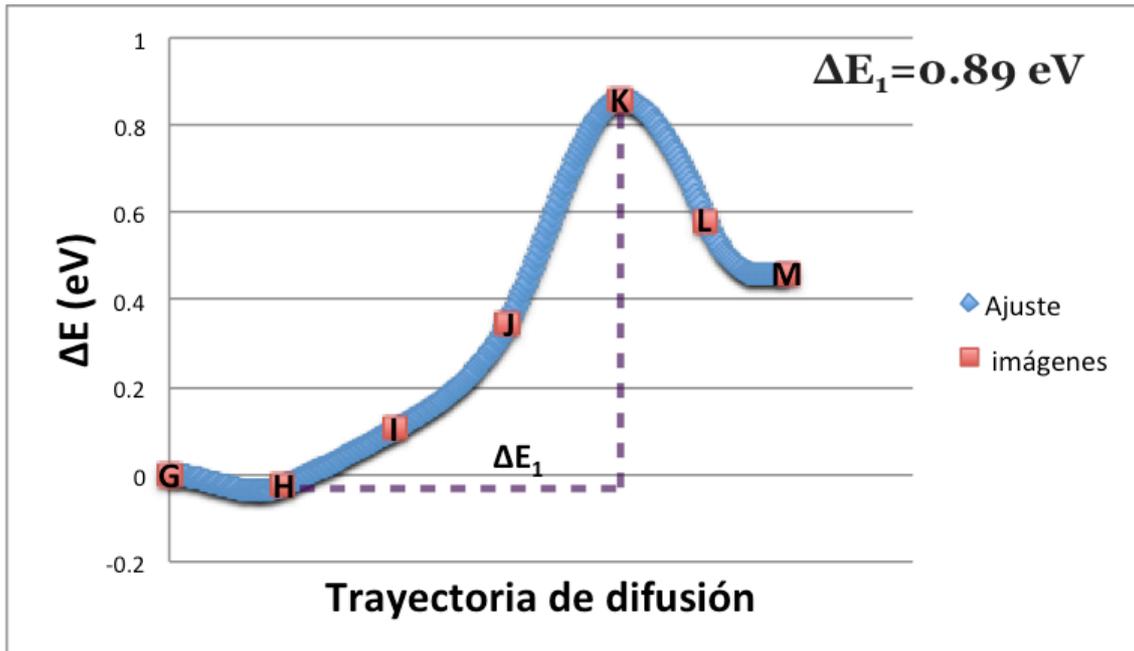


(a)

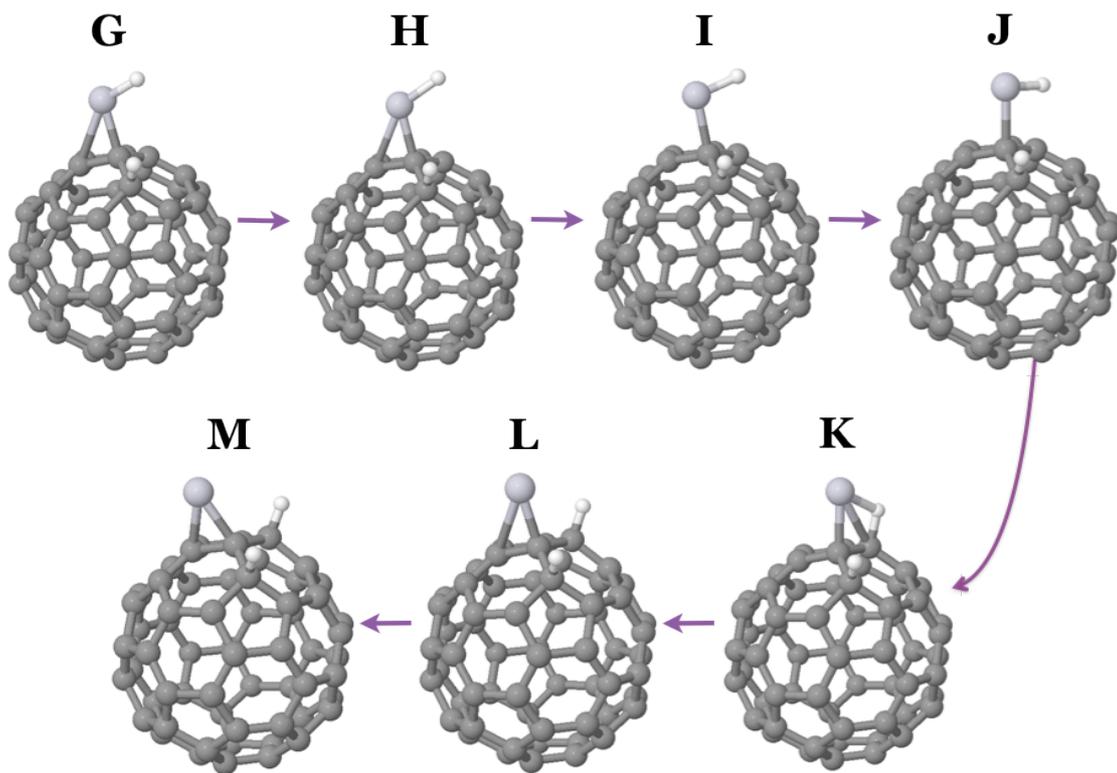


(b)

Figura 8.3.- Movilidad de H hacia C_{60} . En (a) graficamos las barreras de energía con 7 imágenes y su respectivo ajuste. En (b) mostramos las configuraciones atómicas de cada una de las imágenes correspondientes al cálculo. En la curva $\Delta E = E_j - E_A$, donde E_j es la energía de cada una de las imágenes ($j=A, B, \dots, G$) y E_A es la energía de la configuración inicial.



(a)



(b)

Figura 8.4.- Movilidad de segundo H hacia C_{60} . En (a) graficamos las barreras de energía con 7 imágenes y su respectivo ajuste. En (b) mostramos las configuraciones atómicas de cada una de las imágenes correspondientes al cálculo. En la curva $\Delta E = E_j - E_A$, donde E_j es la energía de cada una de las imágenes ($j=A, B, \dots, G$) y E_A es la energía de la configuración inicial.

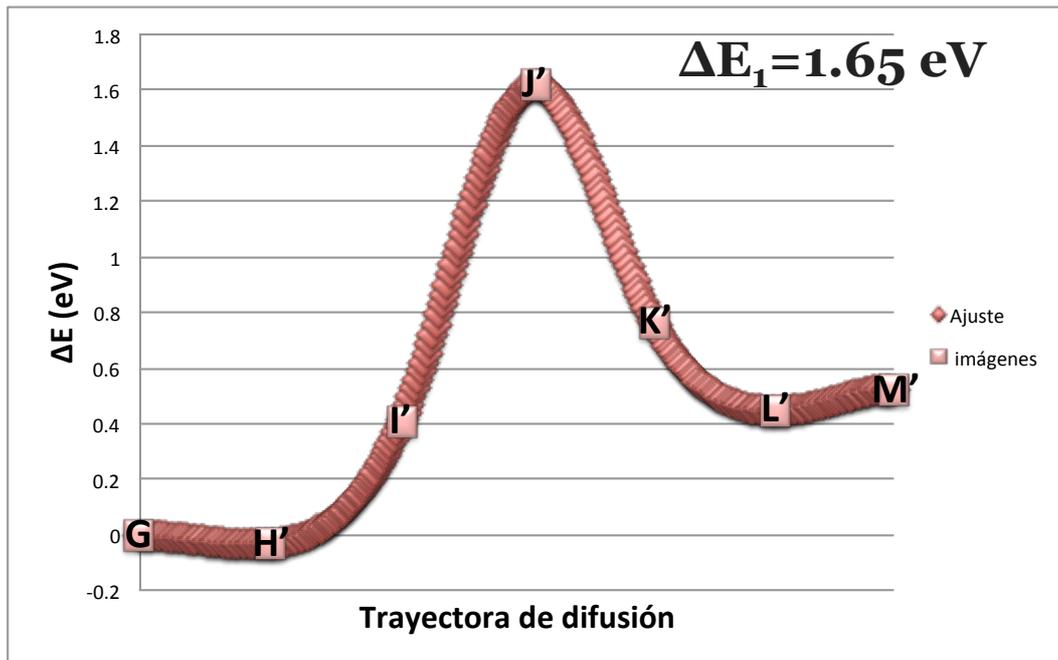
En la Fig. 8.3(b) mostramos la secuencia de transformaciones estructurales que nos permiten pasar de la configuración A al arreglo atómico etiquetado como G, el cual está caracterizado por una adsorción de un átomo H sobre el C_{60} . En la Fig. 8.3(a) graficamos la barrera de energía relacionada con este proceso.

La secuencia está definida por una barrera simple del orden de 0.92 eV la cual hace poco probable que ocurra el proceso en condiciones de temperatura ambiente o un poco mayores.

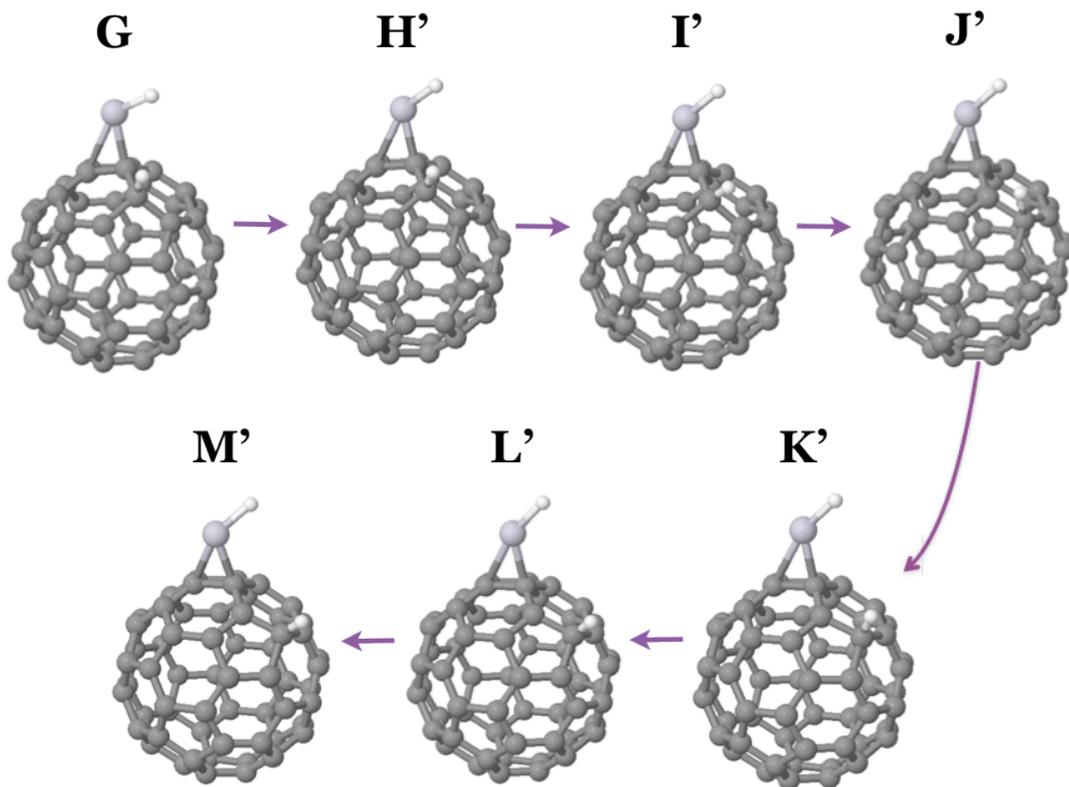
En la Fig. 8.4(b) mostramos ahora la secuencia de transformaciones estructurales que permiten la adsorción del segundo átomo H y que culmina el proceso de spillover propuesto en la primera columna de la Fig. 8.2. De la Fig. 8.4(a) notamos que la barrera de energía a vencer en este proceso es menor a la de la Fig. 8.3, pero aún es considerablemente alta (aprox. de 0.86 eV) para que el proceso ocurra en condiciones de temperatura ambiente o un poco mayores.

En la Fig. 8.5 presentamos la parte final del proceso de spillover mostrado en la segunda columna de la Fig. 8.2 en la cual el primer átomo H que se adsorbe sobre el C_{60} realiza, en un segundo paso, un desplazamiento sencillo sobre la superficie del fullereno. De la Fig. 8.5 a) notamos cómo para pasar de la configuración G al arreglo definido por M' se necesita vencer una barrera de aproximadamente 1.06 eV. Esta barrera es mucho mayor que las anteriores e implica que la difusión del hidrógeno sobre la superficie de carbono es muy difícil de observar.

Resultados similares se han obtenido para nanotubos de carbono. De hecho este resultado es consistente con los datos experimentales de la referencia [35] en donde se asume que el almacenamiento de H en nanotubos de carbono decorados con nanopartículas de Pt solo se da en la vecindad de las nanopartículas porque los hidrógenos disociados no se pueden desplazar grandes distancias una vez adsorbidos en la superficie de carbono.



(a)



(b)

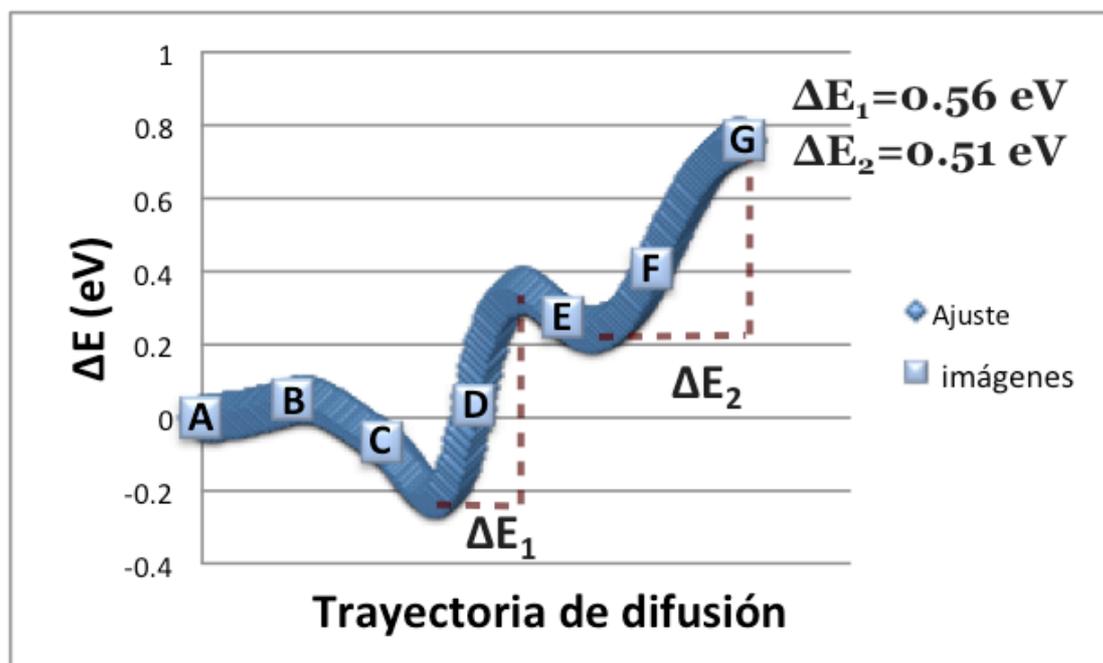
Figura 8.5.- Movilidad de H en C_{60} . En (a) graficamos las barreras de energía con 7 imágenes y su respectivo ajuste. En (b) mostramos las configuraciones atómicas de cada una de las imágenes correspondientes al cálculo. En la curva $\Delta E = E_j - E_A$, donde E_j es la energía de cada una de las imágenes ($j = G, H', \dots, M'$) y E_A es la energía de la configuración inicial.

En este punto, es importante comentar que las barreras de energía que hemos calculado para los procesos de spillover propuestos en la Fig. 8.2 son bastante altas (Figs. 8.3 y 8.4) y podríamos concluir que la hidrogenación de la superficie de carbono es originada por eventos atómicos de naturaleza diferente. Sin embargo, debemos precisar que ambos procesos de spillover que hemos propuesto son restringidos en el sentido de que primero permitimos que se adsorba un átomo de H en el C_{60} y en un paso posterior permitimos la adsorción del segundo hidrógeno. La secuencia anterior es válida pero no es claramente la más general.

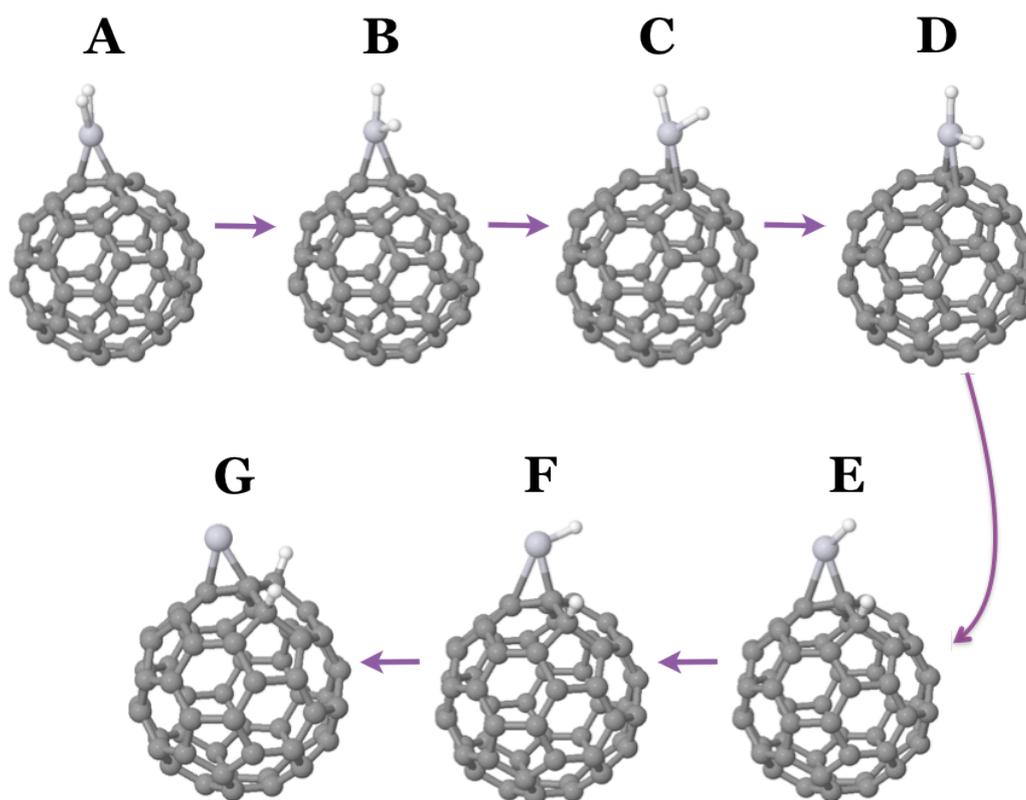
Para aclarar el punto anterior hemos decidido recalculamos el proceso de spillover mostrado en la primera columna de la Fig. 8.2 pero sin pasar por la configuración intermedia mostrada en la Fig. 8.2(b). La secuencia de transformaciones estructurales la presentamos en la Fig. 8.6 (b) y la curva de energía asociada a cada una de las imágenes la graficamos en la Fig. 8.6(b).

De la secuencia mostrada en la Fig. 8.6(b) vemos claramente que el proceso de deshidrogenación del átomo de Pt ocurre igualmente en dos etapas, como lo habíamos supuesto en la primera columna de la Fig. 8.2. Sin embargo el darle más grados de libertad al sistema genera nuevos desplazamientos atómicos. De la Fig. 8.6(b) notamos, a diferencia de la secuencia de desplazamiento mostrada en la Fig. 8.3(b), que la adsorción química del primer H está acompañada por un movimiento lateral del átomo de Pt que en la Fig. 8.3 (b) permanecía fijo a la superficie del C_{60} . Igualmente notamos que la adsorción del segundo hidrógeno presenta diferencias. El desplazamiento observado previamente del átomo Pt al liberar el segundo hidrógeno (Fig. 8.3 (b)) ahora no ocurre, permaneciendo el platino adsorbido en una configuración on-bridge a lo largo del proceso.

La secuencia de desplazamientos atómicos mostrada en la Fig. 8.6(b) genera una curva de energía muy diferente a las mostradas en las Figs. 8.3 y 8.4 con barreras ΔE_i reducidas. Sin embargo, observamos también que las siete imágenes utilizadas para describir el proceso parece no ser suficiente. Al ajustar la secuencia de puntos discretos que van de la A \rightarrow G vemos que se generan máximos y mínimos "ficticios" dado que los anteriores no están asignados a puntos reales. Para evitar estas ambigüedades hemos decidido aumentar el número de imágenes a nueve para describir el proceso de spillover. El aumentar el número de imágenes resulta computacionalmente muy costoso pero esperamos que discretizar más la trayectoria nos de información más precisa sobre la secuencia de transformaciones estructurales que sigue nuestro sistema. En la Fig. 8.7 presentamos nuestros nuevos resultados.

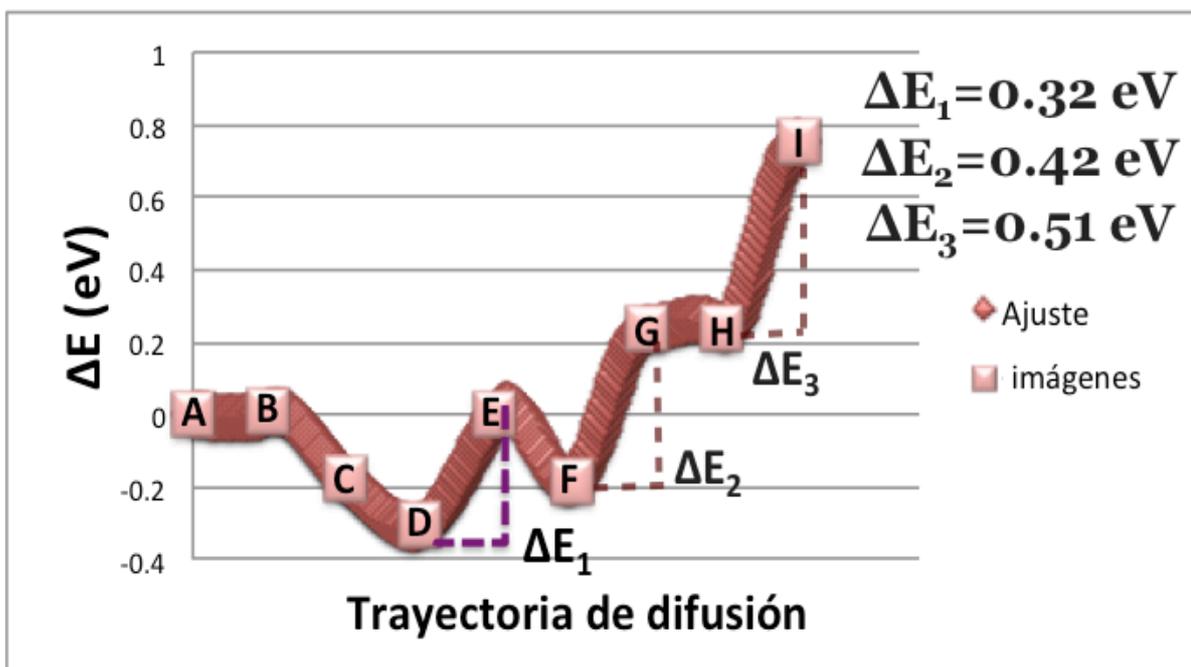


(a)

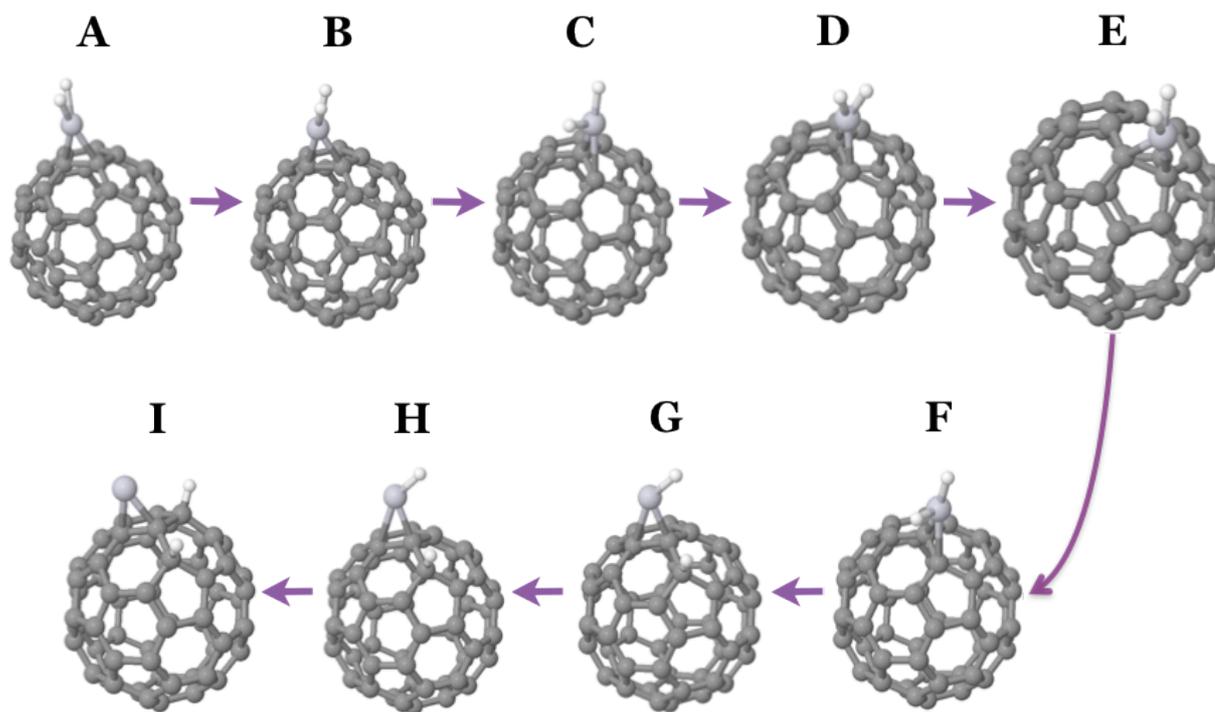


(b)

Figura 8.6.- Movilidad de H en C_{60} , más grados de libertad. En (a) graficamos las barreras de energía con 7 imágenes y su respectivo ajuste. En (b) mostramos las configuraciones atómicas de cada una de las imágenes correspondientes al cálculo. En la curva $\Delta E = E_j - E_A$, donde E_j es la energía de cada una de las imágenes ($j = A, B, \dots, G$) y E_A es la energía de la configuración inicial.



(a)



(b)

Figura 8.7.- Movilidad de H en C_{60} , más grados de libertad. En (a) graficamos las barreras de energía con 9 imágenes y su respectivo ajuste. En (b) mostramos las configuraciones atómicas de cada una de las imágenes correspondientes al cálculo. En la curva $\Delta E = E_j - E_A$, donde E_j es la energía de cada una de las imágenes ($j=A, B, \dots, I$) y E_A es la energía de la configuración inicial.

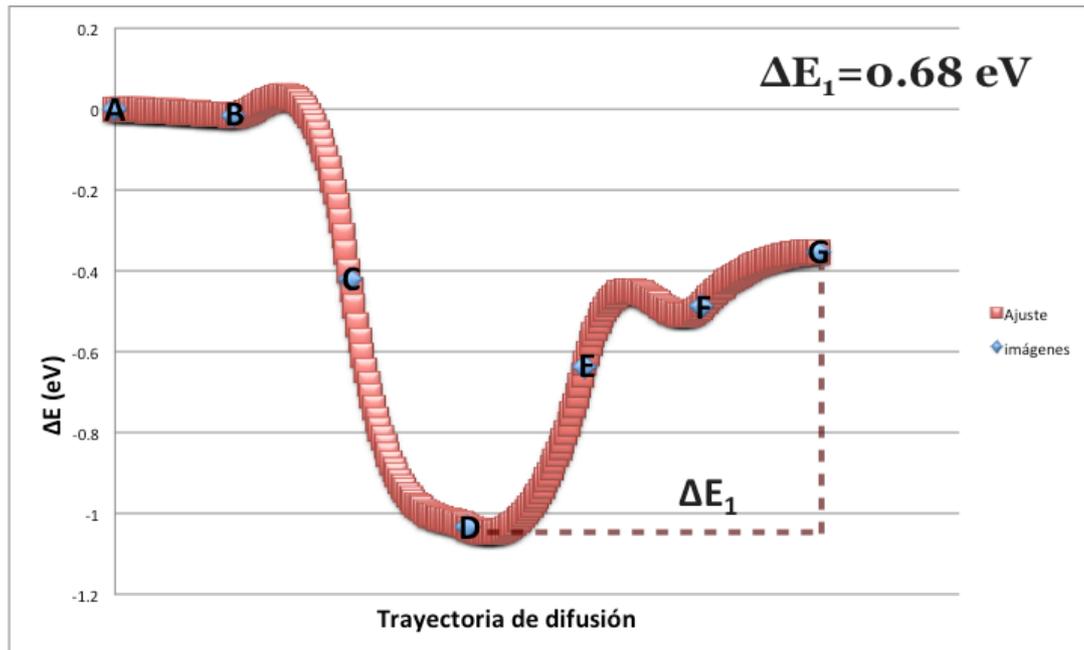
De la Fig. 8.7 (a) notamos ahora que los máximos y mínimos están asociados a imágenes bien definidas y, por lo tanto, las barreras de energía ΔE_1 y ΔE_2 describen realmente desplazamientos del sistema. En este cálculo mas preciso notamos que la deshidrogenación del átomo de Pt ocurre igualmente en dos etapas y que el átomo de platino se involucra directamente en el proceso realizando desplazamientos laterales sobre el C_{60} . Mas aún, son las barreras de energía ΔE_1 , ΔE_2 y ΔE_3 que hay que vencer a lo largo del proceso. Los valores $\Delta E_1= 0.32$ eV, $\Delta E_2= 0.42$ eV y $\Delta E_3= 0.57$ eV son más reducidas que las encontradas en las Figs. 8.3 y 8.4 e implican que el proceso de deshidrogenación del átomo de Pt podría ocurrir en sistemas reales.

Claramente en el caso de nanopartículas de Pt depositadas sobre superficies de carbono tenemos la formación de una interface del tipo Pt-C que seguramente jugará un papel fundamental. Los desplazamientos de las especies de Pt que hemos observado serán reducidas pero la transferencia de carga $Pt \rightarrow C$ que hemos encontrado en las secciones anteriores podrían generar una interface con una distribución electrónica favorable para la transferencia de átomos de H de las regiones de platino a las regiones de carbono.

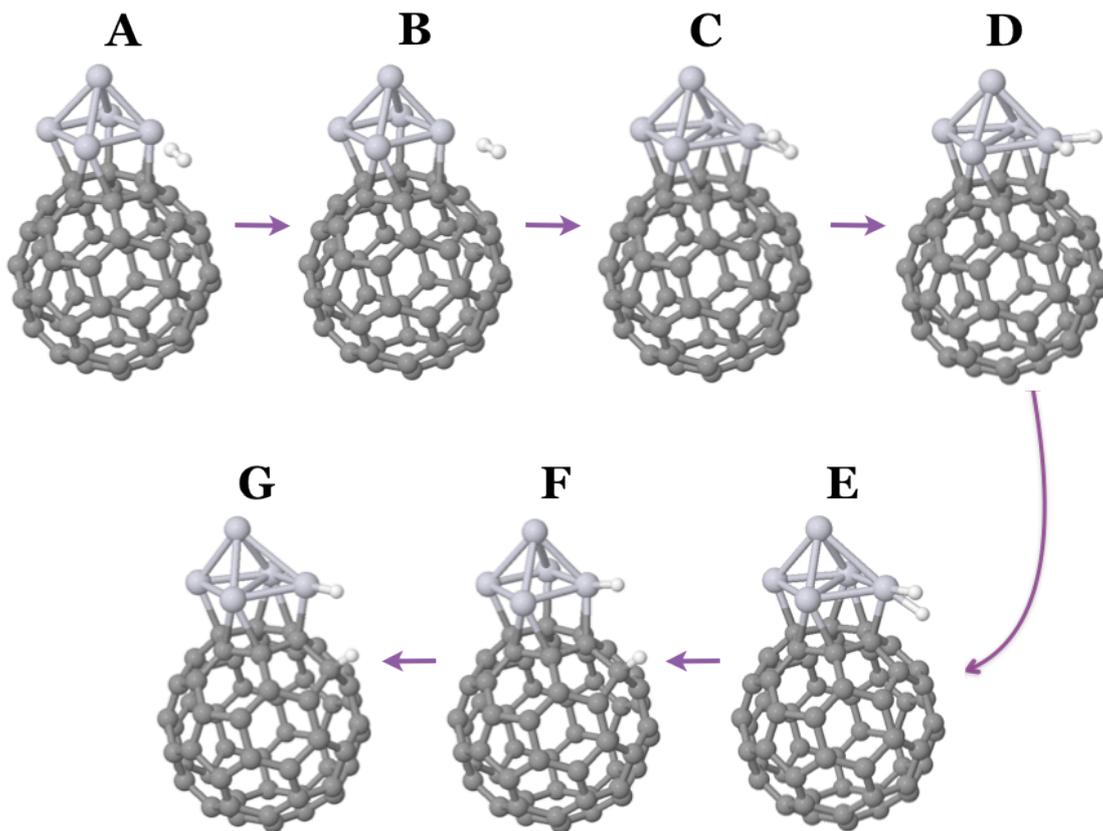
8.2.- Spillover $C_{60}Pt_5-H_2$.

Para analizar la influencia de los efectos interfaciales en el proceso de spillover hemos realizado cálculos preliminares considerando el sistema $C_{60}Pt_5$ mostrado en la Fig. 6.2(a) y su interacción con una molécula de hidrógeno. Nuestros resultados los mostramos en la Fig. 8.9. De la Fig. 8.8(b) vemos como en la configuración inicial, etiquetada como A, el H_2 se encuentra en un estado de adsorción física cerca de la interface Pt-C. Vemos también como al iniciar el proceso de acercamiento la molécula se mueve de forma espontánea (sin barrera) y se adsorbe de forma disociativa en un átomo de Pt que está en contacto con la superficie de carbono (configuración D). Finalmente notamos que la transferencia de un átomo de hidrógeno al C_{60} (configuración G) implica vencer una barrera de energía de aproximadamente 0.64 eV que es del orden de las ya reportadas en la Fig. 8.7.

Es importante comentar que el proceso de spillover mostrado en la Fig. 8.8 es restringido en el sentido de que estamos asumiendo que en la configuración final (arreglo G) un átomo de H se adsorbe al C_{60} pero el segundo permanece aún ligado a la estructura de platino. Un proceso de spillover mas general como el considerado en la Fig. 8.8 podría reducir las barreras de difusión y lograr que el evento sea más accesible en condiciones experimentales.



(a)



(b)

Figura 8.8.- Movilidad de H hacia C_{60} en la región interfacial. En (a) graficamos las barreras de energía con 7 imágenes y su respectivo ajuste. En (b) mostramos las configuraciones atómicas de cada una de las imágenes correspondientes al cálculo. En la curva $\Delta E = E_j - E_A$, donde E_j es la energía de cada una de las imágenes ($j=A, B, \dots, G$) y E_A es la energía de la configuración inicial.

Capítulo 9

Conclusiones y perspectivas.

9.1.- Conclusiones

En base al estudio experimental en el cual esta basado este trabajo [35] se estudio el *spillover* de H₂ en cúmulos de Pt soportados sobre superficies de Carbono. Para este estudio teórico se trató de corroborar lo encontrado experimentalmente analizando las interacciones entre distintas estructuras, verificando lo ocurrido con el GAP electrónico, los caminos de reacción, densidades de estados, distribuciones y transferencias de carga para tratar de entender como se lleva a cabo este proceso de disociación de H₂ por medio de partículas de Pt y migración hacia la superficie de C para formar enlaces C-H. Encontrando los siguientes resultados:

Para la estructura de C₆₀ un GAP de 1.649 eV y distancia de enlaces sencillos y dobles de 1.4 Å y 1.39 Å respectivamente. También verificamos las degeneraciones de 5 para el HOMO y 3 para el LUMO, corroborando estos datos con los reportados en la literatura.

Para la interacción C₆₀Pt se encontró que el sitio preferencial para todos los sistemas y condiciones propuestos en este trabajo fue en puente (on-bridge) sobre un enlace sencillo de carbonos. También se encontró que este enlace se dilata en presencia del Pt. La distancia Pt-C encontrada fue de 2.18 Å y reportamos una transferencia de carga de Pt a C del orden de 0.135 e⁻. Esta transferencia se verificó con datos reportados en la literatura. Para la molécula de H₂ verificamos la distancia óptima entre hidrógenos siendo esta de 0.75 Å y también comparada con valores reportados en referencias, teniendo un excelente acuerdo.

Tratando los cúmulos de Pt_n obtuvimos las distancias de enlace entre ellos para: Pt₂ de 2.36 Å, Pt₄ de 2.51 a 2.6 Å, Pt₅ de 2.57 y 2.62 Å, Pt₆ de 2.64 Å, Pt₁₃ (fcc) de 2.7 Å y Pt₁₃ (ico) de 2.65 Å del cual este valor para Pt₁₃ fcc, Pt₁₃ ico corresponde la mínima distancia encontrada en cada configuración.

Los resultados obtenidos ya para nuestros sistemas de interés interactuantes son:

Para la interacción Pt_n-H₂ la distancia de enlace Pt-H de 1.7 a 1.56 Å. El cálculo la movilidad del Hidrógeno (ahora ya atómico) sobre el cúmulo de Pt por medio del método NEB encontrando una barrera de energía entre 0.08 a 0.32 eV, que verificando con el trabajo experimental corresponde a lo reportado.

En el estudio de C₆₀Pt_n verificamos que los sistemas mas estables son para Platinos cercanos, de lo que vemos que el Pt no moja la superficie si no que le gusta formar cúmulos en el C₆₀.

Estudiando la interacción C_{60} -H encontramos una distancia de enlace C-H de 1.11Å y una barrera de energía para la movilidad de Hidrógeno sobre el C_{60} muy alta del orden de 1.3 eV, con esto estamos en acuerdo con el trabajo experimental que el H se almacena en las vecindades de C que rodean al Pt.

Del estudio de Spillover para $C_{60}Pt+H_2$ se mostró que hay una dirección preferencial de adsorción y disociación de H_2 en Pt. Encontrando así una barrera de energía para la rotación del orden de $\Delta E=0.25$ eV. Una vez adsorbido el H ya atómico la movilidad sobre la interface Pt-C observada fue alta de 0.92 y 0.89 eV para cada Hidrógeno, pero al dar mas grados de libertad dejando que ambos Hidrógenos se movieran juntos, este cambio bajó la barrera alrededor de 0.4 eV debido a que el Pt se mueve para acompañar a los hidrógenos.

Para el sistema $C_{60}Pt_5+H_2$ se encontró que el Pt_5 prefiere adsorberse sobre el C_{60} en la cara cuadrada, ya que es un área mayor y esto lo hace mas estable.

También se tomó en cuenta un caso de coadsorción, del cual se pudo verificar el cambio en las propiedades de transporte al hidrogenar el sistema, por medio de las densidades de estados alrededor de la energía de Fermi.

El proceso de *spillover*, propuesto de forma distinta para este caso, fue muy satisfactorio ya que la barrera de energía asociada a este fue del orden de 0.68 eV, lo que nos ayuda a ver que efectivamente que el spillover sí se puede llevar a cabo en condiciones experimentales.

9.2.- Perspectivas.

La metodología utilizada para este trabajo, presentada en el capítulo 2, abre muchas alternativas y posibilidades para el estudio de propiedades electrónicas y estructurales para los sistemas propuestos. Como por ejemplo:

Estudiar el proceso de *spillover* para el caso de un cúmulo de platino de mayor número de átomos y analizar un sistema de coadsorción para ver si las tendencias en las propiedades de transporte siguen el mismo comportamiento.

Discretizar mas el cálculo para la barrera de energía obtenida en el caso del arreglo $C_{60}Pt_5+H_2$ por medio del aumento de imágenes en el método NEB.

Quitar restricciones en el proceso descrito para el proceso de “derrame” en el compuesto $C_{60}Pt_5+H_2$.

Proponer sistemas entre 1 y 5 átomos de platino para verificar el proceso de spillover de las formas propuestas para los compuestos $C_{60}Pt$ y $C_{60}Pt_5$.

Tratar de corroborar si aumenta o disminuye la resistividad, pues por nuestros resultados solo podemos decir que cambian pero no la tendencia.

REFERENCIAS

- [1] Constitución y funcionamiento de las pilas de combustible, erhard weidlich, siemens atiengesellschaft, berlin y munich & marcombo s.a.
- [2] Nanoparticles reference materials will help the monitoring of production quality and support health and environment safety, EU, 2012.
- [3] Gesner – Hawley. "Diccionario de química y de productos químicos" Barcelona, Omega, 1993
- [4] Química inorgánica avanzada / F. Albert Cotton y Geoffrey Wilkinson. México D.F. Limusa, cop. 2001
- [5] A. Züttel, A. Borgschulte, L. Schlapbach. Hydrogen as a future energy carrier. Weinheim: Wiley- VCH; 2008.
- [6] Ackerman, T.Stokes, M. "The atmospheric radiation measurement program". Physics today ,2003.
- [7] Nuevos métodos de almacenamiento de hidrógeno para su uso en vehículos de transporte, Universia, España, 2008.
- [8] Ares. J. R. 2008. Nuevos métodos de almacenamiento de hidrógeno para su uso en vehículos de transporte. Universidad Autónoma de Madrid. 2011.
- [9] Vasilievna Kharissova, Oxana y Ortiz Méndez, Ubaldo (2002) La estructura del fullereno C60 y sus aplicaciones. Ciencia UANL, 5 (4). ISSN 1405-9177
- [10] C₆₀: Buckminsterfullerene». Nature **318** (6042): pp. 162–163. 1985.
- [11] Katz, 364.
- [12] Buckminsterfullerene and Buckyballs – Definition, Discovery, Structure, Production, Properties and A. 2006.
- [13] Quesada. A. B. Mirando en la estructura de los nanotubos de Carbono. (2012).
- [14] Krätschmer. W. and Lamb. L, Huffman. D. Solid C60: A new form of carbon. Nature **347**, 354-358. (1990).
- [15] Barajas. B. and Guirado. L. Phys. Rev. B **66**, 155426–155437. (2012).
- [16] Türker. L. Hydrogen Energy **28**: 223–228. (2003).
- [17] Koi, N. and Oku, T. Sci. Technol. Adv. Mater. **5**: 625–628. (2004a).
- [18] Koi, N. and Oku, T. Solid State Commun. **131**: 121–124. (2004b).
- [19] Dolgonos, G. (2005) Comments on the paper 'AM1 treatment of endohedrally hydrogen doped fullerene, nH₂@C₆₀' by L. Türker and Ş. Erkoç [J. Mol. Struct. (Theochem) 638 (2003) **37–40**]. J. Mol. Struct. (Theochem) 723: 239–241.
- [20] Dodziuk, H. Chem. Phys. Lett. **410**: 39–41. (2005).
- [21] Dodziuk, H. 2006. Reply to the "Comment on 'Modelling complexes of H₂ molecules in fullerenes' by H. Dodziuk [Chem. Phys. Lett. 410 (2005) 39]" by L. Turker and S. Erkoc. Chem. Phys. Lett. **426**: 224–225.
- [22] Dodziuk, H. Nanosci. Nanotechnol. **7**: 1102–1110. (2007).
- [23] Ren, Y. Ng, T. Y. and Liew, K. Carbon **44**: 397–406.(2006).
- [24] Yang, C. Carbon **45**: 2445–2458.(2007).
- [25] Rubin, Y. Chem. **199**: 67–91. (1999).
- [26] Nierengarten, J. Chem. Int. Ed. **40**: 2973–2974. (2001).
- [27] Murata M, Murata Y. and Komatsu K. J. Am. Chem. Soc. **128**: 8024–8033. (2006).
- [28] Iwamatsu S, Uozaki T, Kobayashi, K, Re S. Nagase S. and Murata S. J. Am. Chem. Soc. **126**: 2668–2669. (2004).

- [29] Yildirim T, Íñiguez J. and Ciraci S. Phys. Rev. B **72**, 153403. (2005).
- [30] Zeng Q. et al. J. Nat. Gas Chem. **15**: 235.(2006).
- [31] Nikolaev P, Bronikowski M, Bradley R, Rohmund F, Colbert D, Smith K, Smalley R. Chem. Phys. Lett. **313(1)**, 91-97 (1999).
- [32] Wang Q, Jonson J, Molecular simulation in single-walled carbon nanotubes and idealized carbon slip pore.(1999).
- [33] Ruffieux P. Phys. Rev. B **66**, 245416. (2002).
- [34] Nikitin A. NANO LETTERS **8**, No. 1 162-167 (2008).
- [35] Ranadeep B. J. Am. Chem. Soc. **133**, 5580-5586. (2011).
- [36] Hohenberg P, Kohn W. Phys. Rev. **136**, 864B. (1964).
- [37] Kohn W. Sham L. Phys. Rev. **140**, 1133A (1965).
- [38] Parr R, Yang W. Oxford University, Nueva York, (1989).
- [39] Ceperley D, Alder B. Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
- [40] Perdew, J, Zunger A. Phys. Rev. B. **23**, 5048. (1981).
- [41] Kohn W. Rev. Mod. Phys. **71**, 1253. (1999).
- [42] Gunnarsson O, Lundqvist B. Phys. Rev. B. **13**, 4274. (1976).
- [43] Perdew J, Wang Y. Phys. Rev. B. **33**, 8800. (1986).
- [44] Perdew J. Phys. Rev. B. **33**, 8822. (1986).
- [45] Becke A. Phys. Rev. A. **38**, 3098. (1988).
- [46] Lee C, Yang W, Parr R. Phys. Rev. B. **37**, 785. (1988).
- [47] Thomas L. Proc. Cambridge Phil. Soc. **23**, 542. (1927).
- [48] Fermi E. Rend. Accad. Lincei , **6**, 602. (1927)
- [49] Perdew J, Burke K. J. Quantum Chem. **57**, 309. (1996).
- [50] Tozer D, Handy N. J. Chem. Phys. **108**, 2545. (1998).
- [51] Burke K, Perdew J, Wang Y. Plenum, Nueva York, (1997).
- [52] Tozer D. J. Chem. Phys, **109**, 10180. (1998)
- [53] Perdew J, Levy M. Phys. Rev. Lett. **51**, 1884. (1983).
- [54] Grabo T, Gross E. Chem. Phys. Lett. **240**, 141. (1995).
- [55] Petersilka U, Gross E. Phys. Rev. Lett. **76**, 1212. (1996).
- [56] Fourier R, Andzelm J, Salahub. J. Chem. Phys. **90**, 6371. (1989).
- [57] Ihm J, Zunger A, Cohen M. J. Phys. C: Solid State Phys. **12**, 4409. (1979) .
- [58] Denteneer P, van Haeringen W. J. Phys. C: Solid State Phys. **18**, 4127. (1985).
- [59] Ashcroft N. Saunders Colleges, Philadelphia, (1976).
- [60] Payne M, Teter M, Allan D, Arias T, Joannopoulos, J. Rev. Mod. Phys. **64**, 1045. (1992).
- [61] Monkhorst H, Pack J. Phys. Rev. B. **13**, 5188. (1976).
- [62] Yin M, Cohen, M. Phys. Rev. B. **25**, 7403. (1982).
- [63] Kleinman L, Bylander M. Phys. Rev. Lett. **4**, 1425. (1982).
- [64] Allan D, Teter M. Phys. Rev. Lett. **59**, 1136. (1987).
- [65] Feynmann R. Phys. Rev. **56**, 340. (1939).
- [66] Henkelman G, Uberuaga B, Jónsson H, J. Chem. Phys. **113**- 9901. (2001)
- [67] Weaver J, Martins J, Komeda T, Chen Y, Ohno T, Kroll G, Troullier N, Hauffler R, and Smalley R. Phys. Rev. Lett. **66**, 1741 (1991).
- [68] Taylor R, Hare J, Abdul-Sada A, and Kroto H. J. Chem. Soc. Chem. Commun. **20** 1423 (1990); Johnson R, Bethune D, and Yannoni C, Accounts of Chem. Res. **25**, 169 (1992).
- [69] a) Haymet A, Chem. Phys. Lett., **122**, 421 (1985); b) Haddon R, Brus L, Raghavachari K, Chem. Phys. Lett. **125**, 459 (1986); c) Satpathy S, Chem. Phys.

- Lett. **130**, 545 (1986); d) Hale P, J Am. Chem. Soc. **108**, 6087 (1986); e)
Larsson S, Volosov A, Rosen A, Chem. Phys. Lett., **137**, 501 (1987); f)
Rosen A, Wastberg B. J Chem. Phys. **90**, 2525. (1989).
- [70] Shi X. Phys. Rev. B. **84**, 235406. (2011).
- [71] Vijay K. and Yoshiyuki K. Phys. Rev. B. **77**, 205418. (2008).
- [72] Wang L, and Johnson D. Phys. Rev. B. **75**, 235405. (2007).
- [73] Harry B. Gray. Electrones y enlaces químicos. Barcelona. Ed. Reverté S.A. P.45.