

Estudio de celdas de combustible de metanol directas (DMFC) con electrodos bimetálicos



Ing. Electrónica Valeria Orazi

Departamento de Física

Universidad Nacional del Sur

Tesis presentada para obtener el grado de

Doctora en Física

2017

Prefacio

Esta tesis es presentada como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Física, de la Universidad Nacional del Sur, y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otras. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el Departamento de Física e IFISUR, durante el período comprendido entre abril del 2012 y Septiembre del 2017, bajo la dirección de la Dra. Estela Andrea González, Profesora Adjunta del Dpto. de Física e Investigadora Independiente del CONICET

Valeria Orazi



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR
Secretaría de Posgrado y Educación Continua

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

A quienes dan sentido a mis días ...

Agradecimientos

Quisiera agradecer a la Universidad Nacional del Sur, al Departamento de Física y al IFISUR por brindarme un lugar donde poder realizar las tareas de investigación para continuar mi con formación académica.

Al Departamento de Ingeniería Eléctrica y de Computadoras, donde alcancé mi título de grado.

Al CONICET y a la CIC (provincia de Buenos Aires) por haber financiado mis estudios de posgrado.

A mi directora, Dra. Estela González, por haber estado siempre atenta a lo que necesitara, por los detalles y por haberme ayudado tanto. A la Dra. Paula Jasen, por habernos acompañado en el proceso y por aparecer siempre que hubiera sido imperioso volverse pragmático para concretar objetivos.

Al Dr. Alfredo Juan, por acercarnos a la ciencia en otras partes del mundo, por generar contantemente oportunidades y por ocuparse de que todos estemos mejor. A Pablo Bechthold, por no tener egoismo alguno y compartir todo lo que ha venido haciendo, con nosotros. A mis queridos colegas; Romina Luna, Luján Freige, Rubén Ambrusi, Mario Sandoval y Nilda Chasvin, por los mates, los momentos y las charlas.

Los agradecimientos más personales, he decidido reservarlos para un contexto diferente al formal de la tesis.

Resumen

En esta tesis se ha estudiado en forma teórica la adsorción de diferentes moléculas sobre la superficie (111) de la aleación PtCo, la cual se utiliza como electrodo en celdas de combustible entre otros fines catalíticos. La adsorción de benceno es analizada para estudiar la estabilidad, reactividad y las propiedades físicas, química y magnéticas de la superficie. Luego, en una segunda instancia se estudió la adsorción de metanol sobre la mencionada superficie. Todos los cálculos fueron realizados a nivel de Primeros Principios mecánico cuántico basados en Teoría del Funcional de la Densidad. Se determinó la geometría del benceno adsorbido y los resultados teóricos se compararon con datos experimentales. Se calcularon las poblaciones de solapamiento de los enlaces C-H, C-C y adsorbato-metal, las densidades de estado y las frecuencias de vibración. En el caso de la co-adsorción con CO, los resultados obtenidos permiten explicar como es la interacción entre las moléculas co-adsorbidas y el orden secuencial de la misma. En el caso del metanol, después de determinar la geometría de adsorción, se realizó la corrección energética proporcionada por las fuerzas de interacción de van der Waals ya que esta molécula se adsorbe débilmente a la superficie. Luego, se computaron las poblaciones de solapamiento y los ordenes de enlace de C-H, C-C, O-H y adsorbato-metal, como así también las densidades de estado y las frecuencias de vibración. En todos los casos los procesos de adsorción resultaron favorables. Las frecuencias de vibración calculadas para las moléculas de benceno y metanol adsorbidas muestran un corrimiento al rojo con respecto a las mismas en la fase gaseosa.

Abstract

In this thesis have been studied in a theoretical form the adsorption of different molecules on the (111) surface of the PtCo alloy, which is used as fuel cells electrode among other catalytic interest. The benzene adsorption is analyzed to study the stability, reactivity, and physical, chemical and magnetical properties of the surfaces. Later, in a second step, the methanol adsorption has been analyzed over the same surface. All calculations were realized a First Principles quantum mechanical level based on Density Functional Theory. The benzene adsorption geometry has been determined and the results compared with experimental data. The overlap populations of the C-H, C-C and adsorbate-metal bonding, the density of states and the vibrational frequencies have also been computed. In the case of the co-adsorption with CO, the obtained results explain how is the interaction between the co-adsorbed molecules and the sequential order itself. In the methanol case after adsorption geometry determination, the energetic correction provided by van der Waals interaction forces was considered because this molecule is weakly adsorbed at the surface. Then, the overlap population and bond orders for C-H, C-C, O-H and adsorbate-metal were computed, as well as the density of states and vibrational frequencies. In all cases, the adsorption process has been favorable. The computed vibrational frequencies for methanol and benzene adsorbed molecules shown a red shift with respect to the gas phase.

Índice

Índice	xii
Lista de figuras	xv
Nomenclatura	xx
1. Introducción	1
1.1. Combustibles fósiles y sus problemáticas	1
1.2. Catálisis	5
1.2.1. Catalizadores	5
1.2.2. Catálisis Heterogénea	8
1.3. Física de Superficies	9
1.3.1. Proceso de adsorción: fisisorción quimisorción y diagramas de potencial	9
1.3.2. Procesos de reacción elementales sobre superficies	11
1.3.3. Composición y estructura de la superficie	13
1.4. Física de Superficies Computacional	15
1.5. Celdas de combustible	17
1.5.1. ¿Por qué metanol en lugar de hidrógeno?	18
1.5.2. Funcionamiento de la celda de metanol directa	19
1.5.3. Cómo mejorar la performance	22
1.5.4. Mejoras desde la catálisis	23
1.5.4.1. Ánodo: electro-oxidación de metanol	23
1.5.4.2. Cátodo: Reducción de oxígeno	24
1.6. Aleación PtCo	25

1.6.1.	Adsorción de benceno	27
1.6.2.	Co-adsorción de benceno y CO	28
1.6.3.	Adsorción de metanol	30
2.	Modelo Teórico	33
2.1.	Ecuación de Schrödinger	34
2.1.1.	Aproximación de Born-Oppenheimer	35
2.1.2.	Aproximación de Hartree	36
2.1.3.	Aproximación de Hartree-Fock	37
2.2.	La teoría del Funcional de la Densidad	41
2.2.1.	El modelo de Thomas-Fermi	41
2.2.2.	Teoremas de Hohenberg-Kohn	44
2.2.2.1.	Teorema I	45
2.2.2.2.	Teorema II	46
2.2.3.	Las ecuaciones de Kohn-Sham	46
2.2.4.	Aproximaciones al funcional de intercambio y correlación	49
2.2.4.1.	Aproximación de la Densidad Local (LDA)	49
2.2.4.2.	Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA)	50
2.3.	Método computacional	51
2.3.1.	Redes cristalinas y espacio recíproco	51
2.3.2.	Teorema de Bloch	53
2.3.3.	Representación de las ecuaciones de K-S mediante ondas planas	53
2.3.4.	Puntos K	55
2.3.5.	Aproximación del Pseudopotencial	56
2.4.	Códigos basados en DFT implementados en este trabajo	59
2.4.1.	VASP	59
2.4.2.	SIESTA	61
2.5.	Herramientas para el análisis de resultados	61
2.5.1.	Propiedades electrónicas	62
2.5.2.	Densidad de Estados (DOS)	62
2.5.3.	Población de solapamiento de orbitales cristalinos (COOP)	64
2.5.4.	Método DDEC6 para el análisis de carga	65

2.5.5. Interacción de van der Waals: Método de Grimme	68
3. Adsorción de benceno sobre PtCo(111)	71
3.1. Introducción	71
3.2. Modelo de la superficie y método computacional	72
3.2.1. Método computacional	73
3.2.2. Modelo de la adsorción y la superficie	74
3.3. Resultados y discusión	76
3.4. Conclusiones	86
4. Co-adsorción de benceno y CO sobre PtCo(111)	88
4.1. Introducción	88
4.2. Modelo de la superficie y método computacional	89
4.2.1. Método computacional	90
4.2.2. Modelado de la adsorción y de la superficie	90
4.3. Resultados y discusión	91
4.4. Conclusiones	103
5. Adsorción de metanol sobre PtCo(111)	104
5.1. Introducción	104
5.2. Modelo de la superficie y método computacional	106
5.2.1. Método computacional	106
5.2.2. Modelo de la adsorción y de superficie	107
5.3. Resultados y discusión	108
5.4. Conclusiones	116
6. Conclusiones Generales	117
Bibliografía	120
Publicaciones Realizadas	142

Lista de figuras

1.1. Ciclo completo de la combustión de combustibles fósiles, liberación del carbono almacenado en ellos hacia la atmósfera como CO_2 : verde el ciclo natural, rojo con intervención humana.	2
1.2. Consumo mundial de petróleo, gas natural y carbón en función del tiempo para las últimas cinco décadas.	3
1.3. Energías de activación y sus relaciones con un catalizador activo y selectivo. Donde E_{hom} es la barrera de activación para la reacción homogénea; E_{cat} el la barrera de activación cuando se usa un catalizador; $\Delta_r H$ es el cambio en la entalpía de los reactantes comparados con los productos.	7
1.4. Interpretación del Principio de Sabatier en los gráficos de energía potencial. La línea a corresponde a la reacción sin catalizar, mientras que las líneas b y c representan la reacción catalizada con un compuesto intermediario inestable o demasiado estable respectivamente.	7
1.5. Esquematización de un proceso de adsorción. (a) Molécula diatómica A_2 acercándose a la superficie. Quimisorción (b) activada y (c) no activada.	9
1.6. Pasos de reacción elementales en una superficie.	11
1.7. Diagrama de energía potencial para la síntesis de amoníaco en la superficie catalítica Ru(0001).	12
1.8. Ilustración esquemática del funcionamiento de una celda de combustible de metanol directa.	21
1.9. Curva característica I-V de una celda de combustible DMFC.	22

1.10. Celda unidad de la estructura FCT de la aleación PtCo.	27
2.1. Representación esquemática de la aproximación del pseudopotencial.	57
3.1. (a) Vista esquemática superior del plano (111) de la aleación PtCo; se indican los sitios de adsorción de alta simetría. (b) Esquema de las dos posibles orientaciones para la molécula de benceno.	75
3.2. Curvas de COOP para los enlaces (a) Pt-Pt, (b) Co-Co y (c) Pt-Co antes de la adsorción.	77
3.3. Curvas de DOS para la superficie pura: (a) Total, (b) PDOS sobre un átomo de Pt y (c) PDOS sobre un átomo de Co.	78
3.4. Vista esquemática de la molécula de benceno adsorbida en el sitio BRI2 B: (a) superior y (b) lateral. El color progresivamente más oscuro indica capas más internas. Se indican el desplazamiento vertical y los ángulos C-H.	79
3.5. Vista esquemática de la molécula de benceno adsorbida en el sitio HCP1 A: (a) superior y (b) lateral. El color progresivamente más oscuro indica capas más internas. Se indican el desplazamiento vertical y los ángulos C-H.	80
3.6. Curvas de DOS luego de la adsorción: (a) y (b) Total, PDOS (c) y (d) sobre la molécula de benceno, (e) y (g) sobre un átomo de Pt, y (f) y (h) sobre un átomo de Co para los sitios BRI2 B y HCP1 A respectivamente. La línea roja punteada indica antes de la adsorción. Los niveles moleculares en vacío se indican con barras a la derecha en (c) y (d).	82
3.7. Curvas de COOP para los enlaces (a) Pt-Pt, (b) Co-Co, (c) Pt-Co y (d) Co-C y Pt-C, antes (línea roja punteada) y después (línea azul continua y celeste punteada) de la adsorción del benceno en el sitio HCP1.	83
3.8. Curvas de COOP para los enlaces (a) Pt-Pt, (b) Co-Co, (c) Pt-Co y (d) Co-C y Pt-C, antes (línea roja punteada) y después (línea azul continua y celeste punteada) de la adsorción del benceno en el sitio BRI2.	84

- 3.9. Curvas de COOP para los enlaces C-C y C-H de la molécula de benceno: (a) y (d) en vacío, (b) y (e) luego de ser adsorbida en el sitio BRI2 B, (c) y (f) luego de ser adsorbida en el sitio HCP1 A. 85
- 4.1. (a) Vista esquemática superior de $((C_6H_6)_{BRIDGE}+CO)/PtCo(111)$. El color progresivamente más oscuro indica capas cada vez más internas. (b) Vista esquemática lateral donde se indican los ángulos C-H y C-O. 92
- 4.2. (a) Vista esquemática superior de $((C_6H_6)_{HCP}+CO)/PtCo(111)$. El color progresivamente más oscuro indica capas cada vez más internas. (b) Vista esquemática lateral donde se indican los ángulos C-H y C-O. 93
- 4.3. Curvas de DOS para $((C_6H_6)_{BRIDGE}+CO)/PtCo(111)$. (a) Total, proyectada (b) sobre un átomo de Pt de la superficie (línea azul) y sobre el átomo de Pt debajo de la molécula de CO (línea roja punteada), (c) sobre un átomo de Co; PDOS para las moléculas (d) de benceno y (e) de CO después de la co-adsorción. Las barras en el lado derecho indican los niveles moleculares en el vacío. . . . 97
- 4.4. Curvas de DOS para $((C_6H_6)_{HCP}+CO)/PtCo(111)$. (a) Total, proyectada (b) sobre un átomo de Pt de la superficie (línea azul) y sobre el átomo de Pt debajo de la molécula de CO (línea roja punteada), (c) sobre un átomo de Co; PDOS para las moléculas (d) de benceno y (e) de CO después de la co-adsorción. Las barras en el lado derecho indican los niveles moleculares en el vacío. 97
- 4.5. Curvas de COOP del sistema $((C_6H_6)_{BRIDGE}+CO)/Pt-Co(111)$ para los enlaces: (a) Pt-Pt, (b) Pt-Co y (c) Co-Co. 99
- 4.6. Curvas de COOP del sistema $((C_6H_6)_{HCP}+CO)/Pt-Co(111)$ para los enlaces: (a) Pt-Pt, (b) Pt-Co y (c) Co-Co. 99
- 4.7. Curvas de COOP de $((C_6H_6)_{BRIDGE}+CO)/PtCo(111)$ para los enlaces: (a) $C_{C_6H_6}-C_{C_6H_6}$, (b) $C_{C_6H_6}-H_{C_6H_6}$, (c) $Pt-C_{C_6H_6}$ y $Co-C_{C_6H_6}$ y (d) $Pt-H_{C_6H_6}$ 100

- 4.8. Curvas de COOP de $((C_6H_6)_{HCP}+CO)/PtCo(111)$ para los enlaces: (a) $C_{C_6H_6}-C_{C_6H_6}$, (b) $C_{C_6H_6}-H_{C_6H_6}$, (c) $Pt-C_{C_6H_6}$ y $Co-C_{C_6H_6}$ y (d) $Pt-H_{C_6H_6}$ 100
- 4.9. Curvas de COOP del sistema $((C_6H_6)_{BRIDGE}+CO)/PtCo(111)$ para los enlaces: (a) $Pt-C_{CO}$, (b) $Co-C_{CO}$, (c) $C_{CO}-O$ y (d) $C_{CO}-H_{C_6H_6}$ 101
- 4.10. Curvas de COOP del sistema $((C_6H_6)_{HCP}+CO)/PtCo(111)$ para los enlaces: (a) $Pt-C_{CO}$, (b) $Co-C_{CO}$, (c) $C_{CO}-O$ y (d) $C_{CO}-H_{C_6H_6}$. 102
- 5.1. Vista esquemática superior de la superficie PtCo(111). Se indican los sitios de alta simetría y las distancias correspondientes a la superficie sin relajar. El color progresivamente más oscuro indica capas cada vez más internas. Para mayor claridad sólo se muestran las tres primeras capas. 108
- 5.2. Vista esquemática del sistema $CH_3OH/PtCo(111)$: (a) superior, donde se indica la geometría para los OP, y (b) lateral, donde se indican los ángulos C-H, C-O-H y C-O-Co. El color progresivamente más oscuro indica capas cada vez más internas. Para mayor claridad sólo se muestran las tres primeras capas. 109
- 5.3. Vista de la distribución de carga alrededor del metanol adsorbido sobre PtCo(111). El color rojo indica carga positiva y el azul carga negativa. 113
- 5.4. Curvas de DOS para el sistema $CH_3OH/PtCo(111)$ antes y después de la adsorción de la molécula. (a) Total, (b) proyectada sobre un átomo de Pt de la superficie, (c) proyectada sobre un átomo de Co y (d) proyectada sobre la molécula de metanol. La línea roja punteada indica la curva antes de la adsorción de la molécula. Los óvalos turquesa resaltan la interacción con el metanol. 114

Nomenclatura

Abreviaturas

CI: Configuraciones de interacción

DFT: Teoría del Funcional de la Densidad

DOS: Densidad de Estados

GGA: Aproximación del Gradiente Generalizado

IMC: Compuestos intermetálicos

K-S: Kohn y Sham

LDA: Aproximación de Densidad Local

LEED: Difracción de Electrones de baja Energía

MCSCF: multiconfiguraciones de campo autoconsistente

MP2/MP4: teorías de perturbación de 2^{do} y 4^{to} orden de Moller y Plesset

MSR: Reformado de Metanol por vapor de agua

MT: Metales de Transición

OMSR: Reformado Oxidativo de Metanol por vapor de agua

PE: Polietileno

PEMFC: Celdas de combustible con membrana de intercambio de protones

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE FIGURAS

POM: Oxidación parcial de Metanol

STM: Microscopía de efecto túnel

T-F: Thomas-Fermi

Capítulo 1

Introducción

1.1. Combustibles fósiles y sus problemáticas

Los humanos hemos estado quemando combustibles fósiles para producir energía desde su descubrimiento. El petróleo, el gas natural y el carbón son, actualmente, las principales fuentes de energía del mundo.

Múltiples evidencias especialmente para el carbón y el petróleo, demuestran que derivan de organismos que estuvieron vivos hace mucho tiempo atrás. Entonces, de la definición de fósil como remanente de vida pasada, es que se les da el nombre. Estos combustibles se producen porque el proceso de descomposición no es perfectamente efectivo, alrededor del 98-99 % de la materia orgánica acumulada se descompone, la pequeña fracción restante se preserva contra la descomposición y, a lo largo del tiempo geológico, da origen a los combustibles fósiles (ver Figura 1.1). Aunque la secuencia de reacciones o transformaciones de la materia orgánica hacia los combustibles fósiles es complicada, se aplica el mismo razonamiento que se utilizaría para estudiar reacciones más simples en el laboratorio: naturaleza de los materiales de partida y condiciones de reacción (temperatura, presión, tiempo y catalisadores).

Las enormes cantidades de combustibles fósiles que existen en la Tierra representan el remanente de cantidades verdaderamente colosales de materia orgánica. En promedio, unos 7 kg de carbono acumulado en materia orgánica resultaron en 1 gramo de carbono en combustibles fósiles. El consumo anual de combus-

1. INTRODUCCIÓN

tibles fósiles en el mundo en 2005, equivalente a 7,5 giga-toneladas de carbono, derivó de 50 tera-toneladas de carbono (50×10^{12} toneladas!) de materia orgánica.

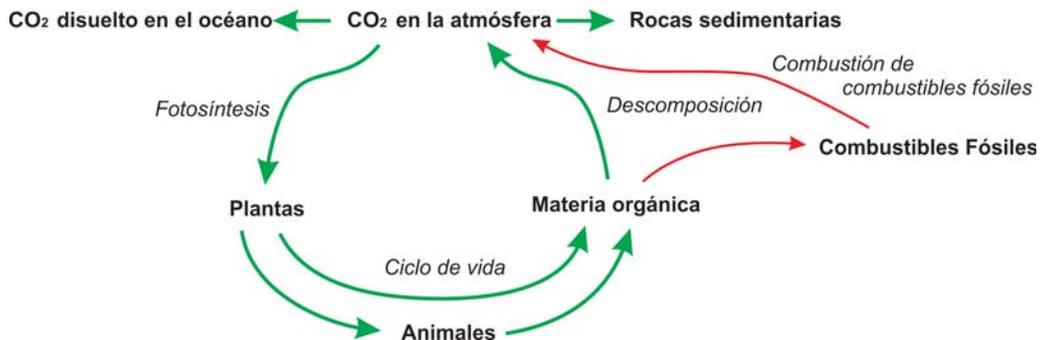


Figura 1.1: Ciclo completo de la combustión de combustibles fósiles, liberación del carbono almacenado en ellos hacia la atmósfera como CO_2 : verde el ciclo natural, rojo con intervención humana.

En la Figura 1.2, se puede observar el consumo humano de combustibles fósiles a través de los últimos 50 años (datos proporcionados por BP www.bp.com, sección “Statistical Review of World Energy”). Todo indica que por nuestro ritmo de consumo, utilizaremos en 300 años lo que tardó más de 100 millones de años en generarse de modo natural en el planeta. Por ejemplo, según la “Union of Concerned Scientists” (UCS), la producción anual de carbón se proyecta para ser alrededor de 2 mil millones de toneladas en el próximo siglo, con una tasa de consumo constante los recursos de carbón no se agotarán en 265 años. Sin embargo, si la tasa de crecimiento continúa aumentando al 2% anual, los recursos de carbón se agotarán en 93 años; a una tasa de crecimiento del 3%, se agotará en 73 años^[1].

Otro aspecto crucial de que ocuparse es el calentamiento global, uno de los desafíos medioambientales más urgentes del siglo XXI. Él es una de las consecuencias del modo en que hemos estado utilizando los combustibles fósiles: su combustión. Durante ella se forman óxidos de nitrógeno que aparecen como nubes marrones amarillentas sobre el horizonte de las ciudades y óxidos de azufre que se producen por la oxidación del azufre disponible en el combustible, hidro-

1. INTRODUCCIÓN

carburos que se emiten por combustiones incompletas, monóxido y dióxido de carbono que se originan de diferentes fuentes naturales y artificiales (Figura 1.1). También se produce partículas pequeñas, incluyendo hollín, humo y otras en suspensión con contenido de metales pesados, tóxicos^[2].

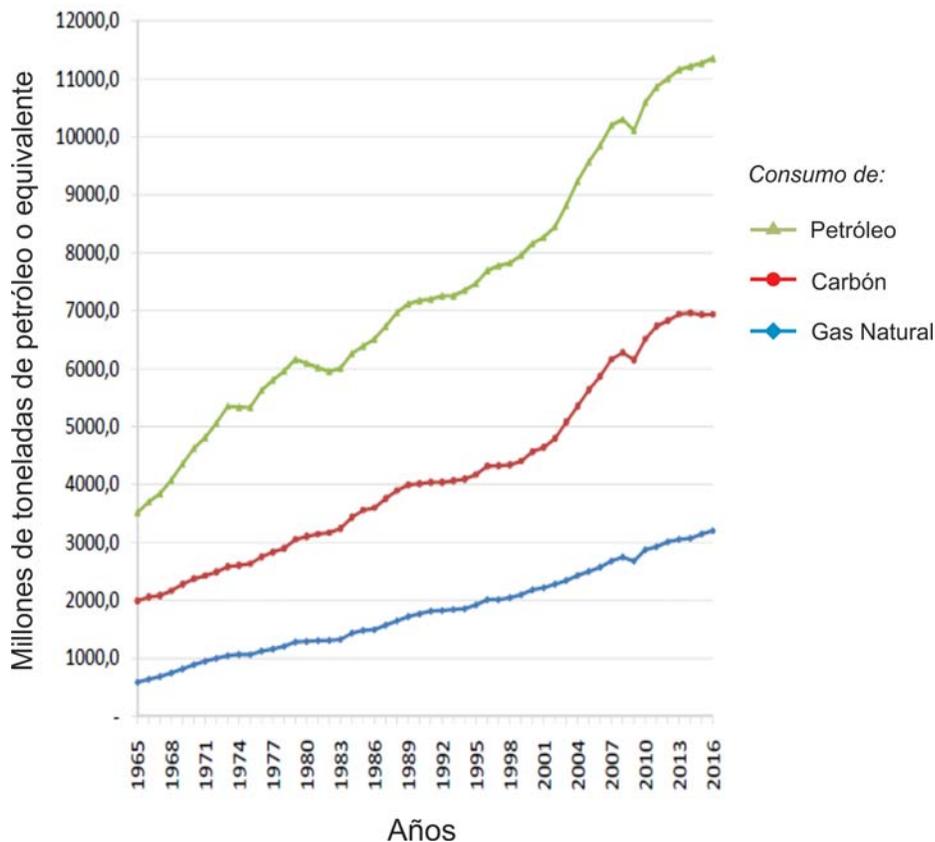


Figura 1.2: Consumo mundial de petróleo, gas natural y carbón en función del tiempo para las últimas cinco décadas.

Para dimensionar la situación, un trabajo realizado por la USC, enumera los efectos secundarios de una planta de carbón de 500 megavatios que produce 3.500 millones de kilovatios-hora cada año, lo suficiente para abastecer una ciudad de solo 140.000 habitantes. Para ello, por año se queman 1.430.000 toneladas de

1. INTRODUCCIÓN

carbón, se utilizan 2.2 billones de galones de agua, y 146.000 toneladas de piedra caliza. Solo esta planta de energía libera a la atmósfera terrestre cada año:

- 10.000 toneladas de dióxido de azufre (SO_x); el cual es la causa principal de la lluvia ácida, que daña bosques, lagos y edificios.
- 10.200 toneladas de óxido de nitrógeno (NO_x); que es una causa importante de smog y también una causa de lluvia ácida.
- 3,7 millones de toneladas de dióxido de carbono (CO_2); principal gas de efecto invernadero y principal causa del calentamiento global.
- 500 toneladas de partículas pequeñas. Las partículas pequeñas son un peligro para la salud, causando daño pulmonar.
- 220 toneladas de hidrocarburos. Los combustibles fósiles están hechos de hidrocarburos y cuando estos no se queman completamente, se liberan en el aire, causando smog.
- 720 toneladas de monóxido de carbono (CO), que es un gas venenoso y contribuye al calentamiento global.
- 125.000 toneladas de cenizas y 193.000 toneladas de lodo del depurador de chimeneas. Las cenizas y los lodos consisten en cenizas de carbón, caliza y muchos contaminantes, como los metales tóxicos plomo y mercurio.
- 102 kg de arsénico, 52 kg de plomo, 2 kg de cadmio, mercurio, oligoelementos de uranio, entre otros metales pesados tóxicos.

Las tendencias en las emisiones mundiales de gases de efecto invernadero durante las dos primeras décadas de este siglo XXI nos conducen a un mundo mucho más caliente para el año 2100, tal vez 3-4°C por encima de la temperatura media de finales del siglo pasado, y más caliente que en cualquier momento de los últimos 20-30 millones de años. Además, la velocidad de calentamiento sería aproximadamente 30 veces más rápida que cuando la Tierra emergió de la glaciación más reciente, entre 17mil y 12mil años atrás. A esta velocidad, los cambios ambientales pueden superar la capacidad de muchas especies para evolucionar y adaptarse^[3].

Estas problemáticas generales orientan muchos de nuestros estudios dentro del grupo de investigación y a otros científicos del mundo. La búsqueda de nuevos materiales para reducir las emisiones de vehículos y chimeneas industriales

1. INTRODUCCIÓN

está directamente asociado con la problemática del efecto invernadero y su consecuencia: el calentamiento global. Así, mejoras en celdas de combustibles para acercarlas a una alternativa práctica atiende a ambas problemáticas. Por un lado los subproductos de producir energía eléctrica mediante celdas de combustible son agua y calor, eliminando todas las emanaciones nocivas generadas en la combustión; por otro, tanto el hidrógeno como el metanol pueden obtenerse sin recurrir a combustibles fósiles, atendiendo al agotamiento de las reservas. Es interesante aclarar igualmente, que aún utilizando metanol proveniente de gas natural mediante las celdas de combustible para generar electricidad, se obtienen ventajas en relación a utilizarlo de la forma tradicional; se volverá sobre esto en la sección 1.5.

1.2. Catálisis

1.2.1. Catalizadores

Un catalizador es un espectador químico activo, participa en una reacción pero no se consume; ofrece un camino alternativo para la reacción que es energéticamente más favorable. Esto significa que, la energía de activación de la reacción catalizada es significativamente menor que la energía de activación de la reacción sin catalizar.

Ejemplo: La molécula N_2 es extremadamente estable, inerte en fase gaseosa. Los átomos de N se unen mediante un triple enlace. En reacciones donde se requiere que otra especie interactúe con el N atómico (como en la síntesis de amoníaco $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$) el triple enlace debe activarse, dividirse. Hacerlo en ausencia de un catalizador tiene un costo energético de aproximadamente 10 eV, el cual se alcanza a temperaturas extremadamente altas, como la producida en rayos o arcos eléctricos. En presencia de una superficie catalítica como la de Ru , la reacción de disociación del N_2 requiere una energía de activación de apenas 1 eV luego de haberse adsorbido a la superficie, esto es diez veces menos energía.

Una disminución en la energía de activación se corresponde con un aumento

1. INTRODUCCIÓN

en la velocidad de la reacción. Para el caso de una reacción elemental, la constante de velocidad de la reacción (k) queda en función de la energía de activación (E_a) de la misma mediante la expresión de Arrhenius:

$$k = v e^{E_a/k_B T} \quad (1.1)$$

Donde v es el prefactor, k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta a la cual ocurre la reacción. La variación en la energía de activación cuando interviene un catalizador adecuado es generalmente grande (entre 0,5 y 2 eV) mientras que la variación en la energía térmica $k_B T$ es normalmente pequeña (0,1 eV), pues $k_B T = 0,0257$ eV a $T = 298$ K y $k_B T = 0,1$ eV a $T = 1160$ K. Luego, la constante de velocidad es muy sensible a la energía de activación y en consecuencia al catalizador seleccionado^[4].

El catalizador además de acelerar la reacción, no modifica las propiedades de los estados de equilibrio de la misma. Es importante recordar que mientras que la cinética de una reacción está determinada por las alturas relativas de las barreras de activación (en combinación con los factores pre-exponenciales de Arrhenius (1.1)), la constante de equilibrio se determina por el cambio en la energía de Gibbs del estado inicial con respecto al estado final. Entonces, un catalizador modifica la cinética pero no la termodinámica de una reacción química.

Ahora, si los catalizadores sólo aceleraran las reacciones, no serían tan efectivos como realmente lo son. Es crucial que aceleren solo las reacciones deseadas, y no simplemente todas las reacciones, a ello se le llama selectividad del catalizador. Ello se ilustra en la Figura 1.3, la barrera de activación para el producto B que es deseado, disminuye más (en presencia del catalizador) que la barrera para el producto C, no deseado.

Por último, no puede dejar de mencionarse, el principio de Sabatier que ha provisto un marco conceptual al pensamiento acerca de la catálisis óptima^[5]. La idea es que el “mejor catalizador” debe formar enlaces con las especies que no sean ni “demasiado fuertes” ni “demasiado débiles”; no demasiado débiles para favorecer la activación de los reactantes, no demasiado fuerte para permitir la desorción de los productos. Este principio orienta sobre qué buscar y no sobre cómo hacerlo^[6].

1. INTRODUCCIÓN

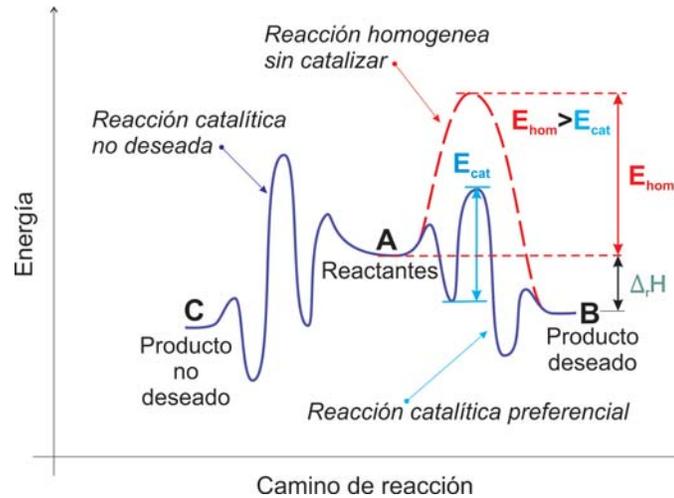


Figura 1.3: Energías de activación y sus relaciones con un catalizador activo y selectivo. Donde E_{hom} es la barrera de activación para la reacción homogénea; E_{cat} es la barrera de activación cuando se usa un catalizador; $\Delta_r H$ es el cambio en la entalpía de los reactantes comparados con los productos.

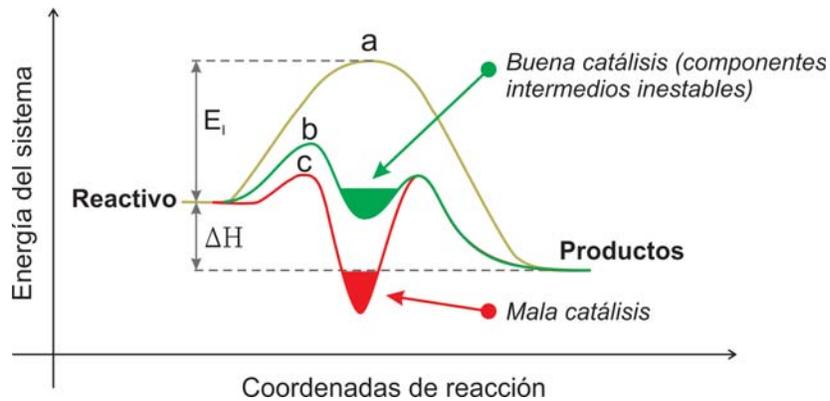


Figura 1.4: Interpretación del Principio de Sabatier en los gráficos de energía potencial. La línea a corresponde a la reacción sin catalizar, mientras que las líneas b y c representan la reacción catalizada con un compuesto intermediario inestable o demasiado estable respectivamente.

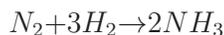
1. INTRODUCCIÓN

1.2.2. Catálisis Heterogénea

Se pueden distinguir dos tipos de catálisis: Catálisis Homogénea y Catálisis Heterogénea. En Catálisis Homogénea, tanto los reactivos como el catalizador están en la misma fase. Los catalizadores homogéneos son altamente eficientes, pero a menudo son difíciles de separar de los productos. En Catálisis Heterogénea, los sólidos catalizan reacciones de moléculas en fase gaseosa o en solución. Con este tipo de catálisis, las reacciones catalíticas se producen sobre la superficie del catalizador y no se encuentran problemas de separación.

Es interesante destacar que en la Catálisis Heterogénea, el catalizador además genera un nuevo escenario (la superficie) en el cual la reacción puede concretarse mediante un mecanismo diferente que involucre menor energía.

Analícemos este punto retomando el ejemplo de la síntesis de amoníaco:



Reacción sin catalizar: Imaginemos moléculas de N_2 y H_2 interactuando en un recipiente sellado para formar amoníaco a partir de ambas especies en estado gaseoso y sin presencia de una superficie catalítica. Para que se produzca la reacción, las moléculas deben estar cerca una de otras (presión) en la proporción estequiométrica apropiada (tres moléculas H_2 y una molécula N_2), y el triple enlace N-N extremadamente fuerte debe estar de alguna manera desestabilizado (temperatura). Para conseguir una velocidad de reacción razonable, la presión y la temperatura deben elevarse a condiciones extremas para unir las moléculas y aumentar la probabilidad de desestabilización espontánea del enlace N-N. Este calentamiento y presurización requiere una enorme cantidad de entrada de energía externa.

Reacción catalizada: La adición de una superficie de material reactivo, tal como la superficie de Ru que mencionamos previamente, proporciona sitios en los que puede estar presente una mayor densidad de moléculas y los estados de transición pueden estabilizarse en la superficie. En presencia de esta superficie, la reacción procede por lo tanto de manera diferente y mucho más favorable energéticamente que en forma puramente gaseosa. El material además de proporcionar sitios de anclaje para átomos, moléculas y estados de transición, puede donar o

1. INTRODUCCIÓN

aceptar electrones, desestabilizar enlaces o activar otras moléculas estables. Esta reactividad mejorada en la interfase sólido-gas o sólido-líquido es Catálisis Heterogénea^[4].

1.3. Física de Superficies

1.3.1. Proceso de adsorción: fisorción quimisorción y diagramas de potencial

Supongamos un proceso de adsorción lo más completo posible y construyamos el diagrama de energía potencial del sistema. El adsorbato será una molécula diatómica (A_2) en estado gaseoso, capaz de sufrir fisorción y quimisorción disociativa sobre la superficie catalítica, lo cual se ilustra en la Figura 1.5^[7].

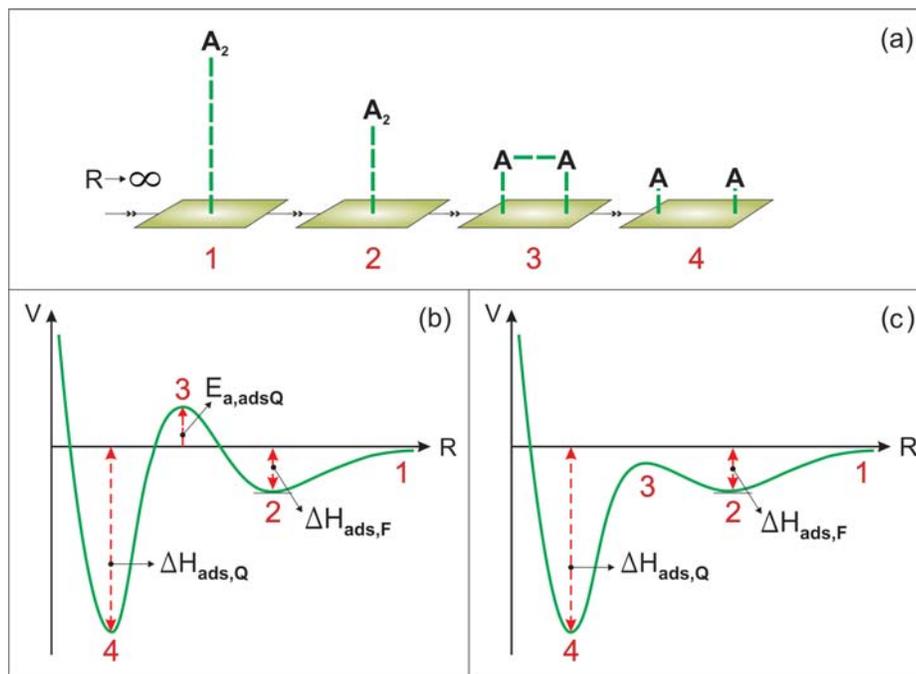


Figura 1.5: Esquematización de un proceso de adsorción. (a) Molécula diatómica A_2 acercándose a la superficie. Quimisorción (b) activada y (c) no activada.

1. INTRODUCCIÓN

- ① Nuestro punto de partida es la molécula en estado gaseoso, es decir, a una distancia infinita de la superficie. Esta situación (estructura 1, Figura 1.5(a) y punto 1 en curvas de las Figuras 1.5(b) y (c)) suele elegirse como el origen de las energías; así, energías de adsorción negativas implican la formación de enlace químico (el sistema se estabiliza por la formación del enlace). La fuerza de la interacción se mide por el cambio en la energía potencial del sistema en función de la distancia, z , del adsorbato a la superficie.
- ② A distancias largas (estructura 2, Figura 1.5(a) y punto 2 en curvas de las Figuras 1.5(b) y (c)) domina una unión débil (pozo de potencial poco profundo) denominada fisorción. Ella se debe a las fuerzas de van der Waals, originadas por la atracción entre los dipolos instantáneos mutuamente inducidos en las nubes de electrones que rodean al adsorbato y a la superficie.
- ③ Más cerca de la superficie (estructura 3, Figura 1.5(a)), cuando las nubes de electrones del adsorbato y de los átomos de la superficie comienzan a superponerse, puede formarse enlace químico. Esta forma más fuerte de adsorción se llama quimisorción. La quimisorción puede ser activada o no activada. El proceso de fisorción es no activado (no requiere energía de activación) pues en él sólo se ponen en juego fuerzas atractivas (Figura 1.5(b) y (c) punto 2). Entre el mínimo de fisorción (punto 2) y el de quimisorción (punto 4) existe una barrera de energía, ya que entre dos mínimos debe de haber un máximo (punto 3 en Figuras 1.5(b) y (c)). En el caso de la quimisorción activada, el máximo de esa barrera queda por encima de la energía de la molécula situada a distancia infinita de la superficie, requiriendo una determinada energía para alcanzar la quimisorción (ver Figura 1.5(b) punto 3). De modo alternativo, este máximo puede quedar por debajo de la energía de la molécula situada a una distancia infinita de la superficie, en cuyo caso se tiene un proceso no activado (ver Figura 1.5(c) punto 3); es decir que no requiere energía para alcanzar el estado de quimisorción, y por lo tanto es más rápido.
- ④ Estado donde el adsorbato queda quimiadsorbido a la superficie (estructura 4, Figura 1.5(a)). La profundidad del pozo de potencial es mayor que el de

1. INTRODUCCIÓN

fisisorción indicando mayor energía de enlace con la superficie, y el lugar del mínimo indica la distancia a la que queda el adsorbato quimisorbido de la superficie (punto 4 de las Figuras 1.5(b) y (c)).

1.3.2. Procesos de reacción elementales sobre superficies

Después de que los reactivos son adsorbidos y tal vez disociados, se difundirán y se recombinarán para formar nuevas moléculas antes de que el producto se desorba en fase gaseosa o líquida circundante. En la interacción de las especies (reactivos, intermedios, productos) con la superficie durante el desarrollo de la reacción global catalizada, se pueden detectar cinco tipos de reacciones elementales: 1) Adsorción, 2) Disociación, 3) Difusión, 4) Recombinación y 5) Desorción (ver Figura 1.6). Cada una de ellas queda caracterizada por una barrera de potencial que debe superarse para ser concretada.

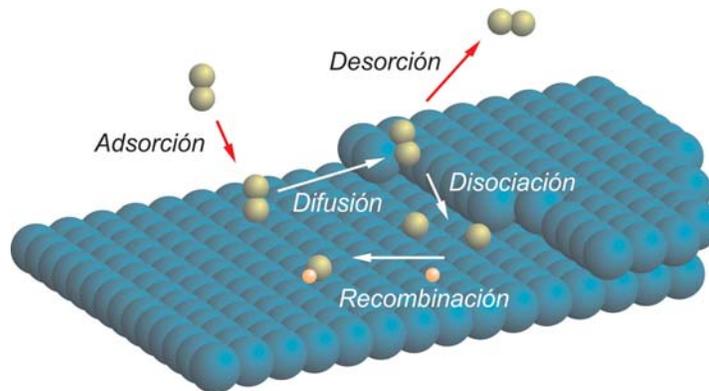


Figura 1.6: Pasos de reacción elementales en una superficie.

Ejemplo: Reacción global: $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ consistente en las siguientes etapas de reacción elementales: (significa sitio catalítico en la superficie)*

1. $N_2 + 2^* \rightarrow 2N^*$ (se adsorbe y se disocia (triple enlace $N-N$ muy fuerte))
2. $H_2 + 2^* \rightarrow 2H^*$ (se adsorbe y se disocia)
3. $N^* + H^* \rightarrow NH^* + ^*$ (difunde y recombina)

1. INTRODUCCIÓN

4. $NH^* + H^* \rightarrow NH_2^* + *$ (recombina)
5. $NH_2^* + H^* \rightarrow NH_3^* + *$ (recombina)
6. $NH_3^* \rightarrow NH_3 + *$ (desorbe)

En la Figura 1.7, se muestra el diagrama de energía potencial combinado para la reacción de síntesis completa de amoníaco en una superficie de Ru escalonada. La diferencia de energía potencial entre los estados inicial y final es la energía de reacción de la síntesis de amoníaco, $-1,8$ eV. El diagrama de energía potencial (PED, por sus siglas en inglés), para la síntesis de amoníaco ilustra el principio básico por el cual funciona un catalizador; como se mencionó previamente, N_2 es una molécula extremadamente estable, y para disociarla el costo energético es de $9,76$ eV. En presencia del catalizador Ru, como puede verse en la Figura 1.7 no existen energías de activación mayores a 1 eV.

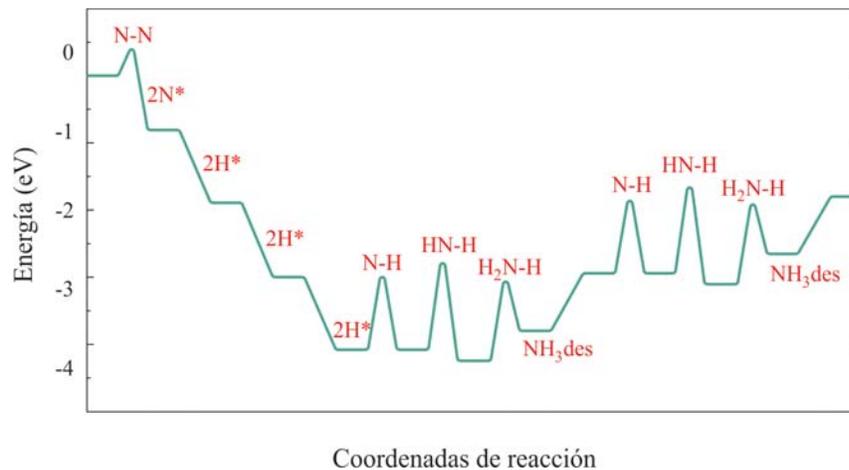


Figura 1.7: Diagrama de energía potencial para la síntesis de amoníaco en la superficie catalítica Ru(0001).

Si consideramos el diagrama energético de la reacción superficial, podemos ver que la molécula adsorbida, los intermedios y el producto, se sitúan en los mínimos locales del diagrama energético. Las barreras energéticas entre estos mínimos indican la energía requerida para generar la transición específica entre ambas

1. INTRODUCCIÓN

especies. La vía entre cada uno de estos dos mínimos se denomina “trayectoria de reacción”. A la coordenada a lo largo de esta trayectoria de reacción se denomina “coordenada de reacción” [4,8,9].

1.3.3. Composición y estructura de la superficie

Hay muchas razones para esperar que una superficie sólida tenga diferentes propiedades respecto del seno del mismo material (“bulk”), y eso provee un incentivo para los físicos de inquirir y tratar de entender. Es igualmente importante el hecho de que hay muchos procesos de trascendencia tecnológica, que dependen del uso de superficies sólidas, que podrían ser mejorados de alguna manera si el rol de la superficie pudiera ser entendido totalmente.

La formación de una superficie desde el seno del cristal es un proceso arduo. Los enlaces deben romperse y los átomos superficiales ya no tienen sus compañeros de coordinación completos. Por lo cual, los átomos superficiales se encuentran a sí mismos en una situación de mayor energía comparada con los átomos del interior del cristal y deben “relajarse”. Aún en superficies delgadas, las capas superficiales del cristal reaccionan a la formación de una superficie por cambios en sus enlaces geométricos. Estos cambios se conocen como relajaciones. En otras palabras, una superficie se racionaliza como las capas atómicas superiores de un sólido.

La razón por la cual se espera que una superficie tenga distintas propiedades que el seno del cristal puede ser entendida considerando a la superficie formada por un corte a través del sólido paralelo al plano o átomos escogidos. Si los átomos no están corridos de sus posiciones de equilibrio por esta operación entonces, la superficie puede decirse que es un plano expuesto del “bulk”.

La pérdida de periodicidad en una dimensión debido a la existencia de la superficie resulta en un cambio en los estados electrónicos cerca y en la superficie, con lo cual las propiedades electrónicas de la superficie difieren de las del “bulk”. También la falta de primeros vecinos sobre uno de los lados de los átomos superficiales hace posible enlaces químicos hacia la parte externa del sólido y que estarán disponibles para reacciones químicas [7].

Las primeras preguntas a ser evaluadas acerca de una superficie son: ¿qué áto-

1. INTRODUCCIÓN

mos están presentes y en qué concentración? y ¿cómo están los átomos enlazados unos a otros? Habiendo determinado que tipos de átomos están presentes en la superficie, el siguiente problema importante es descubrir su ordenamiento respecto de los otros y respecto de los subyacentes en el sólido. Hay dos partes en este problema, la determinación de la simetría del orden atómico de la superficie y la determinación de los detalles de las posiciones atómicas. En investigaciones de “bulk” la primera se lleva a cabo mediante la observación de patrones de difracción. Dichas observaciones dan información acerca de la simetría de la celda unidad, de su tamaño y de su forma. La última involucra medidas de la intensidad de los rayos difractados y la comparación de esas intensidades con aquellas predichas por modelos de la estructura.

Un cristal perfecto puede ser cortado a lo largo de cualquier ángulo arbitrario. Las direcciones en la red son indicadas por índices de Miller. Estos están relacionados con las posiciones de los átomos en la red. Las direcciones están unívocamente determinadas por un conjunto de tres (FCC, BCC, diamante) o cuatro (HCP: hexagonal compacta) números racionales; las superficies hcp pueden además ser definidas por tres índices únicos. Un plano de átomos está unívocamente definido por la dirección normal al mismo. Los planos más importantes para el estudio son los de bajo índice^[8].

Estructura electrónica

El cálculo de los estados electrónicos de una superficie está destinado a ser más complejo que el correspondiente cálculo para los electrones dentro del sólido. La complejidad radica en que los últimos electrones están libres de moverse en el potencial establecido por el arreglo de núcleos y electrones interiores (electrones del “core”). Además, los electrones en movimiento se repelen unos a otros. Por lo tanto, la ecuación de Schrödinger tiene que ser resuelta para un potencial periódico de muchos cuerpos. Esto raramente es posible analíticamente. Se utilizan varias aproximaciones cuyas complejidades dependen de las propiedades físicas a describir y la exactitud necesaria para comparar con medidas experimentales. La teoría de electrones libres trata con arreglos de “cores” iónicos cargados positivamente (en un cristal), como un potencial, generalmente atractivo, rodeado por un gas de electrones libres. Dicha teoría se puede mejorar teniendo un potencial

1. INTRODUCCIÓN

periódico débil sobreimpuesto al potencial uniforme del sólido. Aproximaciones aún mejores son aquéllas que utilizan pseudopotenciales o “tight-binding”.

Se espera que las funciones de onda de los electrones de un sólido sean diferentes en la superficie y en el interior y, realmente esto es lo que sucede. Esta diferencia es importante en una variedad de contextos, por ejemplo, ésta afecta la manera en la cual un átomo adicional se enlaza a la superficie, la emisión de electrones en el vacío y los detalles del proceso de difracción de electrones.

Es posible utilizar tanto técnicas teóricas como experimentales para la evaluación de densidades de estados y relaciones de dispersión de las excitaciones de la superficie. Una vez que la superficie cristalográfica se conoce, las propiedades electrónicas de diferentes tipos de superficies pueden ser predichas teóricamente. Si la cristalografía no está determinada entonces la tarea es más sustancial, porque la autoconsistencia permite a los átomos moverse para minimizar la energía libre del sólido y su superficie. Es posible obtener información detallada de las propiedades electrónicas de superficies de grandes áreas por medio de difracción de electrones de baja energía y fotoemisión de electrones. La espectroscopia de un solo electrón es posible mediante espectroscopia de efecto túnel, lo cual es una poderosa ayuda en la determinación y ubicación de estados localizados de la superficie^[10].

1.4. Física de Superficies Computacional

Los cálculos computacionales en la Física de Superficies son una herramienta muy útil en el desarrollo de materiales, procesos y equipamientos para el campo de la industria. En primer lugar, permiten reducir el número de experimentos y evaluación de prototipos, lo que implica un acortamiento en el tiempo de desarrollo y una disminución en el costo de fabricación de los mismos^[11]. Por otro lado, los cálculos computacionales pueden simular fácilmente condiciones que son muy complicadas de reproducir en el laboratorio, tales como ultra alta temperatura, ultra alta presión, campos magnéticos ultra fuertes y exposición a la radiación nuclear.

Las simulaciones computacionales también pueden ser útiles para investigar procesos que directamente no pueden ser observados experimentalmente, por

1. INTRODUCCIÓN

ejemplo la distribución espacial y la estructura electrónica de los electrones junto con su evolución temporal. Este fenómeno puede ser simulado y analizado en detalle a través del cálculo de las bandas de energía utilizando métodos denominados de Primeros Principios, métodos de dinámica molecular o utilizando el método Monte Carlo entre otros. Estas técnicas computacionales han probado ser efectivas prediciendo las propiedades físicas de los materiales reales.

Los resultados obtenidos a través de una simulación son contrastados (cuando es posible) con resultados experimentales, siendo esta práctica importante para la mejora de los modelos computacionales. De esta manera los modelos son mejorados continuamente a través de esta contrastación sistemática, disminuyendo las discrepancias entre los resultados de las simulaciones y los experimentales. Este hecho nos permite tener un modelo confiable el cual puede adentrarse en cálculos fidedignos más allá del límite experimental.

Durante estos últimos años, la Ciencia de Materiales Computacional ha hecho grandes avances en pos de convertirse en una ciencia predictiva, teniendo gran impacto el desarrollo de programas que permiten estudiar el comportamiento de materiales industrialmente útiles^[12]. Este progreso es particularmente llamativo en los métodos ab-initio, los cuales son utilizados para realizar los cálculos en este trabajo^[13]. El desarrollo de nuevos métodos computacionales, algoritmos e implementaciones en la forma de programas computacionales es alimentado continuamente por el incesante progreso en materia de hardware.

Existen tres objetivos principales en la Ciencia de Materiales Computacional, los cuales podemos resumir como:

- ① Lograr un mayor entendimiento de los materiales a escala atómica.
- ② Interpretar datos experimentales.
- ③ Predecir adecuadamente propiedades físicas y químicas de los materiales, previamente al experimento.

A escala atómica, la Ciencia de Materiales Computacional se vale de tres métodos diferentes para simular el comportamiento de los materiales; estos son los métodos denominados ab-initio, aproximaciones cuasi-clásicas utilizando campos de fuerzas y métodos denominados semi-empíricos.

1. INTRODUCCIÓN

Por definición, los métodos ab-initio están basados solamente en leyes fundamentales de la física y no poseen información específica del sistema a simular. En contraste, los métodos cuasi-clásicos utilizan potenciales de interacción (campos de fuerza) y parámetros para describir las interacciones entre los átomos. En el desarrollo de estos métodos existe siempre un compromiso entre la eficiencia computacional y la precisión de los resultados. Los métodos semi-empíricos por su parte tratan de mantener el compromiso entre la precisión de los métodos de estructura electrónica y la eficiencia computacional de los métodos que utilizan campos de fuerza parametrizados. La teoría de “tight-binding” y “embedded-atom” pertenecen a esta clase de aproximación.

En este trabajo todas las simulaciones fueron efectuadas utilizando modelos ab-initio y las características principales de dichos modelos se detalla en el siguiente capítulo.

1.5. Celdas de combustible

La forma tradicional más utilizada para generar energía eléctrica ha sido la térmica, implementada a través del ciclo de vapor. Se quema combustible (combustible fósil, con las consecuencias ambientales discutidas en la sección 1.1) para producir calor, el calor se utiliza para producir vapor, el vapor hace mover turbinas, y el movimiento de las turbinas se utiliza para inducir tensión (generar electricidad). Las celdas de combustible nos permiten evitar todo ese proceso contaminante, complejo e ineficiente, siendo capaces de convertir directamente la energía química de un combustible en trabajo eléctrico, y produciendo como subproductos en este proceso solo agua pura y calor (que puede aprovecharse en sistemas de co-generación).

Las celdas de combustible no están limitadas por el ciclo de Carnot, ni contienen partes móviles con pérdidas inevitables por rozamiento, proporcionando un salto cuántico en la eficiencia de la conversión de energía, la cual es de un 40-50 % para una celda de combustible (en el estado actual del arte), de un 35 % para una planta de vapor y de apenas un 15 % para un motor de combustión interna (en un vehículo promedio).

A diferencia de las batería convencionales, las celdas de combustible no al-

1. INTRODUCCIÓN

macenan la energía, funcionan de manera continua siempre que se les suministre combustible (hidrógeno, gas natural, metanol, gasolina, etc.) y oxidante (aire o O_2), por lo que carecen de ciclos de carga-descarga. Estas, por tanto, combinan las ventajas de las baterías convencionales (al obtener energía eléctrica directamente a partir de energía química), y de los generadores (al entregar electricidad de modo ininterrumpido siempre que sean provistas de combustible), eliminando las desventajas principales de ambos sistemas, el tiempo ocioso de recarga en las baterías y los procesos de combustión con emisión de gases perjudiciales en los generadores convencionales. Las celdas de combustible son silenciosas, eficientes y limpias.

1.5.1. ¿Por qué metanol en lugar de hidrógeno?

Se pueden realizar comparaciones, útiles al momento de elegir la celda adecuada para una aplicación en particular; por ejemplo, no es lo mismo si se desea para proveer de energía al motor de un automovil, a un dispositivo electrónico portatil o a una ciudad. El automovil deberá cargar combustible durante su recorrido en estaciones distribuidas por todo el planeta, el dispositivo electrónico no deberá dejar de ser portatil ni volverse peligroso y la generadora de electricidad deberá atender a la cantidad de potencia que sea requerida.

La estrategia de generación actual y más inteligente consiste en utilizar energías limpias pero intermitentes, como la eólica o la solar, con ellas generar hidrógeno mediante por ejemplo electrólisis, y luego el hidrógeno utilizarlo en celdas de combustible de hidrógeno para generar electricidad en forma continua y liberando solo agua pura y calor como subproducto (Planta experimental de hidrógeno + energía eólica en Argentina, Pico Truncado Santa Cruz, iniciativa de la Asociación Argentina del Hidrógeno).

El hidrógeno ha demostrado ser el mejor combustible en términos medioambientales y de eficiencia en conversión de energía (química a eléctrica), sin embargo su producción, almacenamiento y distribución tienen varios problemas asociados. El almacenamiento puede hacerse de manera líquida a una temperatura inferior a los -253°C , como gas comprimido a presiones entre 200 y 700 bar, o en materiales diseñados especialmente para dicho almacenamiento tales como hidruros

1. INTRODUCCIÓN

metálicos y nanotubos de carbono, aunque cada una de estas opciones tienen actualmente desventajas asociadas al costo de almacenamiento o a la seguridad.

Comparado con el hidrógeno, el metanol (CH_3OH) como combustible líquido ofrece muchas ventajas, tales como mayor densidad de energía, siendo relativamente más barato, facilidad de almacenamiento y manipulación, disponibilidad y solubilidad en electrolitos acuosos. Debido a que puede derivarse fácilmente del petróleo, del gas natural, del carbón, de la biomasa y generarse a partir de gas de síntesis “syngas” (gas sintético generado a partir de H_2 , CO y CO_2 , alta temperatura, $400^\circ C$, y alta presión, 200 atm), existe un amplio margen para su disponibilidad como combustible.

Además, al ser líquido en condiciones normales, el metanol puede dispersarse fácilmente dentro de la red de combustible actual. No necesita contenedor de almacenamiento criogénico. El CH_3OH puede ser completamente electro-oxidado a dióxido de carbono (CO_2) a temperaturas muy por debajo de los $100^\circ C$ en un ánodo de celda de combustible, directa o indirectamente. Es decir, se logran celdas que pueden trabajar a temperatura ambiente^[14].

La celda de combustible de metanol libera CO_2 , sin embargo, si se diseña un proceso completo en el cual el metanol se genera a partir de gas de síntesis, el CO_2 se mantiene constante a través del ciclo, se obtiene del ambiente para generar metanol y se libera al utilizar el metanol en la celda que produce electricidad. Si el metanol se produce a través de combustibles fósiles, estará generando nuevas emisiones de CO_2 ; claro, que en cantidades muy inferiores a las producidas en las combustiones convencionales (en relación al mismo trabajo eléctrico generado) y sin liberar ningún otro tipo de contaminante, resultando aún veneficioso en relación con el esquema tradicional de empleo combustibles fósiles.

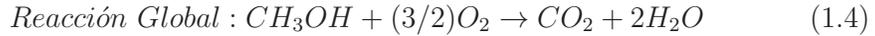
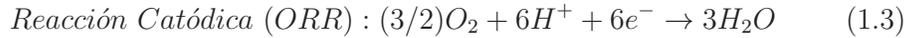
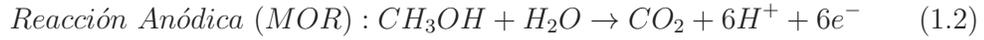
1.5.2. Funcionamiento de la celda de metanol directa

La celda de combustible de metanol directa (DMFC por sus siglas en inglés) está compuesta por dos compartimentos, ánodo y cátodo, separados por una membrana de intercambio protónico (PEM por sus siglas en inglés), que los aísla eléctricamente y a su vez permite el transporte de protones. Cada compartimento a su vez está conformado por tres capas, capa de flujo (responsable de distribuir

1. INTRODUCCIÓN

de modo uniforme los reactivos), capa de difusión (encargada de evitar obstrucciones entre productos y reactivos de distinta fase) y capa catalítica (dedicada a favorecer la reacción que corresponda)^[15-18].

Los dos reactivos de esta celda son: el metanol (en disolución con agua) que ingresa al ánodo donde se oxida (reacción de oxidación del metanol, MOR por sus siglas en inglés, Reacción 1.2) y el oxígeno, que ingresa al cátodo, donde se reduce (reacción de reducción de oxígeno, ORR por sus siglas en inglés, Reacción 1.3).



¿Cómo funciona entonces la DMFC? En el ánodo, el combustible ($CH_3OH + H_2O$) circula y se distribuye uniformemente a través la capa de flujo, difunde a través de la capa de difusión y alcanza el catalizador del ánodo donde se oxida, dando como resultado la liberación de electrones, protones y CO_2 como detalla la Reacción 1.2.

Los electrones liberados circulan a través de la capa catalítica del ánodo eléctricamente conductora, saliendo de la celda y alcanzando el extremo del cátodo a través del circuito eléctrico externo. Por otro lado, los protones se transportan también desde el ánodo hacia el cátodo, pero lo hacen a través de la membrana de intercambio protónico.

En el cátodo, el O_2 o el aire, que ingresa al canal de flujo, se difunde a través de la capa de difusión y alcanza el catalizador del cátodo; éste facilita la reacción del O_2 con los protones provenientes de la PEM y los electrones que re-ingresan desde el circuito externo, produciendo H_2O de acuerdo con la Reacción 1.3. La vista esquemática de todo este proceso puede verse en la Figura 1.8.

El CO_2 producido en el ánodo en fase gaseosa es drenado a través de la capa

1. INTRODUCCIÓN

de difusión del ánodo para que no obstruya el acceso del combustible al catalizador. El H_2O producido en el cátodo en fase líquida se drena mediante la capa de difusión del cátodo para que no obstruya el acceso del oxígeno gaseoso al catalizador. Con todo esto queda claro que las tres capas del compartimento del ánodo tienen particularidades de diseño diferentes a las tres del cátodo^[14,19].

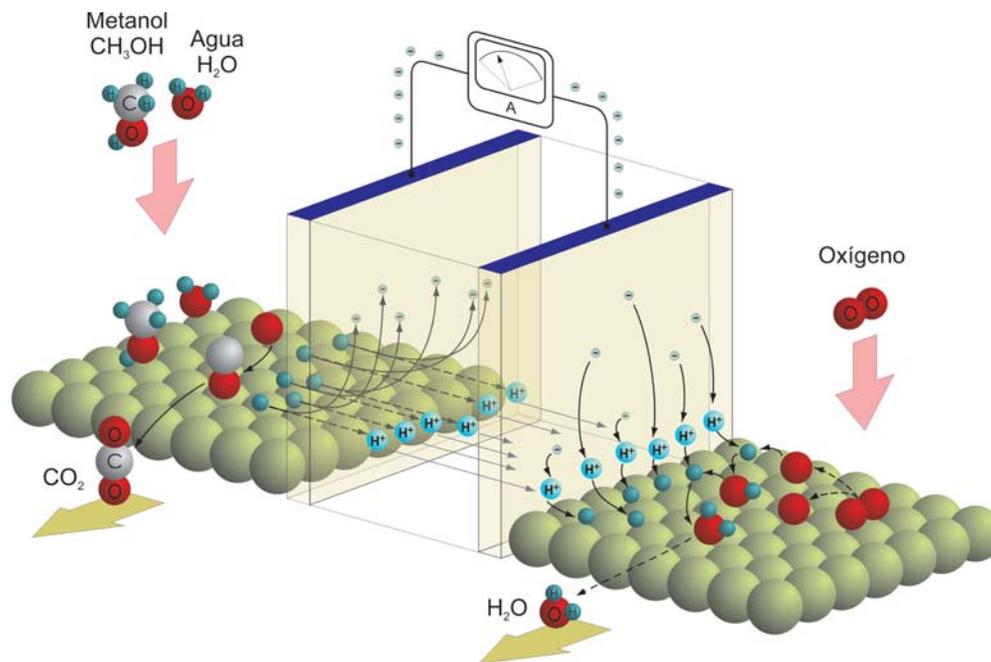


Figura 1.8: Ilustración esquemática del funcionamiento de una celda de combustible de metanol directa.

Las energías libres de Gibbs de CH_3OH y de O_2 son mucho mayores que las de H_2O y CO_2 . Por consiguiente, la oxidación de metanol es una reacción espontánea en condiciones estándar de 298,15 K de temperatura y 1 atm de presión. Esta diferencia de energía facilita la producción de energía eléctrica. El potencial de la célula termodinámica asociado con esta combinación de reacciones es de 1,2 V (suponiendo 1 M de metanol en agua líquida) e involucra a seis electrones. Por lo tanto, es complejo y no ocurre en una sola reacción.

Actualmente la mayor parte de los sistemas DMFC descritos en la biblio-

1. INTRODUCCIÓN

grafía se refieren a la alimentación de combustible líquido metanol-agua, sin embargo en varias plataformas el metanol se suministra como vapor^[20] y es en esa fase que lo simularemos.

1.5.3. Cómo mejorar la performance

En la Figura 1.9 se muestra la curva característica I-V de una celda de combustible PEM. Por medio de la curva pueden explicarse diferentes contribuciones que forman el potencial de la celda.

U_0 , el potencial termodinámico reversible, es el potencial que puede medirse en una configuración sin corriente, también llamado potencial de reposo.

La decadencia exponencial inicial de la tensión con el aumento de la densidad de corriente en la primera región de la curva, indicada por (1), es causada por la pobre cinética del electrodo. Esta parte puede ser mejorada por las características de la capa electrocatalítica.

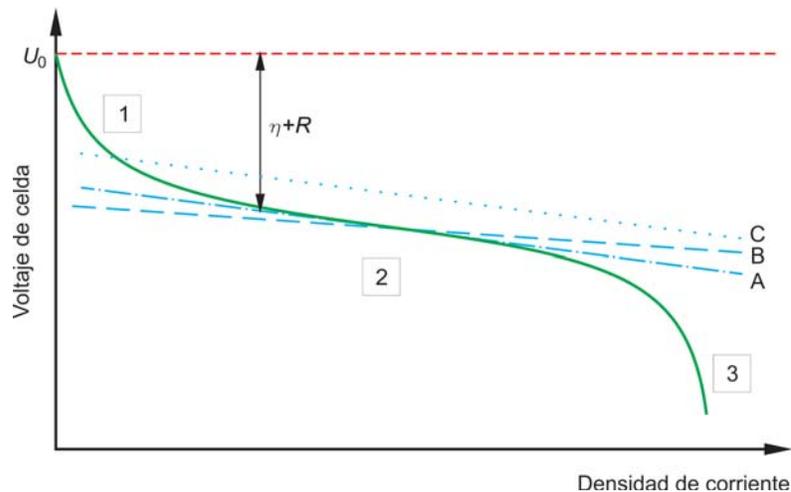


Figura 1.9: Curva característica I-V de una celda de combustible DMFC.

La parte media, (2), es la denominada región de pérdida óhmica; aquí puede observarse una relación lineal debido a la resistencia óhmica de los componentes de la celda, que está subrayada por la línea A. Por tanto, la desviación del potencial

1. INTRODUCCIÓN

de reposo U_0 es causada por contribuciones óhmicas (R) y por contribuciones de sobrepotencial η (denotado en la Figura 1.9 por la suma $R + \eta$).

Finalmente en (3), las limitaciones del transporte masivo llevan a una fuerte disminución del potencial con el aumento de densidades de corriente. Estas limitaciones de transporte son causadas por varios factores: la difusión de gases reactivos (DMFC con combustible en fase gaseosa) es limitada, los productos de reacción líquidos conducen a canales bloqueados (H_2O generado en el cátodo), contribuyendo a pérdida de rendimiento.

La mejora del rendimiento de la celda se guía principalmente por dos estrategias: mejorar la actividad catalítica o incrementar la conductividad. Una conductividad mejorada conduciría a una pendiente menos pronunciada de la curva de resistencia óhmica, mostrada por la línea B de la Figura 1.9. Por lo tanto, la conductividad mejorada sólo tiene un efecto menor en el rendimiento global. Es interesante notar que con una densidad de corriente $i_0 = 1500 \text{ mA/cm}^2$, la pérdida óhmica es de aproximadamente 80 mV. Sin embargo, la pérdida por sobrepotencial a esta densidad de corriente es cercana a los 400 mV, lo que subraya la importancia de mejorar los electrocatalizadores. Por lo tanto, la estrategia más eficaz apuntaría a la región (1); en este caso, una disminución del potencial de activación y una mejora de la cinética del electrodo conduciría a un desplazamiento global de la curva a tensiones superiores, como se describe en la línea C de la Figura 1.9.

Resumiendo, el mayor aporte en el incremento de la performance de las celdas, puede hacerse desde la catálisis modificando los materiales de los electrodos^[21,22].

1.5.4. Mejoras desde la catálisis

1.5.4.1. Ánodo: electro-oxidación de metanol

La reacción de oxidación del metanol disuelto en agua, que ocurre en el ánodo de la celda de combustible y que involucra la transferencia de 6 electrones, es compleja y no ocurre en una sola reacción. Involucra múltiples pasos intermedios y por tanto se producen subproductos en el ánodo, propios de la disociación parcial^[23,24].

Un camino directo de metanol a CO_2 sin CO_{ads} como intermedio se ha con-

1. INTRODUCCIÓN

firmado, así como también el camino que involucra. Bajo condiciones usuales, se observa que el camino directo de metanol a CO_2 se suprime por la disminución de sitios activos (envenenamiento), causada por la acumulación de CO_{ads} . La estrategia en este sentido para mejorar la actividad catalítica, sería generar una reacción en la superficie que, a través de un agente proveedor de oxígeno, libere el CO del sitio activo en forma gaseosa como CO_2 .

Se encontraron dos tipos CO_{ads} , unos muy fáciles y otros muy difíciles de oxidar. La accesibilidad de fuentes de oxígeno se ha propuesto como un factor clave. En el caso de fácil oxidación, se usa agua como fuente de oxígeno; mientras que para el otro caso, el difícil, el oxígeno parece provenir de OH enlazados a la superficie metálica (catalizador).

La oxidación de metanol involucra múltiples pasos entre los que se encuentran, la deshidrogenación, la adsorción química de CO , la adsorción de especies OH , la interacción entre los componentes CO y OH adsorbidos y la evolución del CO_2 [25–28].

El CO fuertemente adsorbido ocupa gradualmente todos los sitios activos del catalizador envenenándolo. El desarrollo de superficies catalíticas que puedan formar fácilmente especies $M(OH)_{ads}$ con un potencial de electrodo bajo para eliminar los CO_{ads} difíciles de oxidar es una de las estrategias clave; M normalmente es un metal de transición. Por lo tanto, un catalizador activo para la oxidación del metanol debería dar lugar a la activación de agua para formar las especies $M(OH)_{ads}$ a bajos potenciales y debilitar la quimisorción de CO , o catalizar la oxidación del CO adsorbido. Esto motiva el estudio de diferentes aleaciones [29] (como PtCo en esta tesis) en busca de un mejor comportamiento catalítico del ánodo, actualmente diseñados de Pt puro o de Pt-Ru [30–32].

1.5.4.2. Cátodo: Reducción de oxígeno

Otro factor que limita en gran medida el rendimiento de la DMFC es el cruce de metanol del ánodo al cátodo. Aunque el uso de altas concentraciones de metanol podría ser ventajoso para la celda, alcanzando así mayores densidades de corriente, tolerancia a la congelación, capacidad de responder a cargas dinámicas entre otras, el “crossover” limita las concentraciones del mismo por debajo de

1. INTRODUCCIÓN

2,0 M debido a la pérdida de rendimiento significativa del cátodo de Pt. Desde el punto de vista electroquímico, la degradación de los cátodos de Pt se debe a una región de potencial mixto resultante de la reacción de reducción de oxígeno (ORR) y la reacción de oxidación de metanol debido a la actividad inherente del Pt para ambas reacciones^[33,34].

Para disminuir el “crossover” se trabaja en el diseño de membranas de intercambio protónico más selectivas al paso de iones (obstrucción del paso de metanol) y en el desarrollo de catalizadores altamente tolerantes a dicha molécula para los cátodos. Los catalizadores de metales no preciosos presentan una tolerancia de naturaleza intrínseca al metanol y entonces el desarrollo de DMFCs les proporciona una oportunidad para reemplazar a los caros catalizadores de Pt en la ORR del cátodo^[28].

1.6. Aleación PtCo

El platino es un importante componente de los convertidores catalíticos para automóviles, de los sensores de glucosa y de CO , del refinado de petróleo, de la producción de hidrógeno y hasta de la producción de medicamentos contra el cáncer, además de su rol catalítico clave en las celdas de combustible. Esto se debe a la habilidad del platino para oxidar CO y NO_x , deshidrogenar hidrocarburos, electrolizar agua e inhibir la división de células vivas^[35]. Por ejemplo, los sistemas comerciales para reducir la contaminación emanada por vehículos, utilizan catalizadores que contienen Pt, Pd y Rh para oxidar monóxido de carbono, hidrocarburos, y para reducir óxidos de nitrógeno.

Sin embargo, la pobre abundancia y el alto costo del platino limita progresivamente las aplicaciones comerciales. En adición, se ha encontrado que dependiendo de la aplicación, alea el platino con otro metal de transición puede llegar a producir una actividad catalítica semejante o en ocasiones superior a la del platino puro. Por todo esto, se han diseñado y estudiado diferentes aleaciones de Pt con metales de transición 3-d más baratos, tales como Fe, Co y Ni.

La aleación de PtCo está siendo utilizada para múltiples propósitos por sus interesantes propiedades magnéticas y catalíticas^[36–39]. La aleación exhibe una

1. INTRODUCCIÓN

gran anisotropía magnética que puede aprovecharse en el desarrollo de nuevos medios para el almacenamiento de datos^[40]. Además, se ha encontrado que es un catalizador activo en el proceso de Fischer–Tropsch y en las reacciones de oxidación y reducción a bajas temperaturas^[41,42].

Actualmente, estructuras de la aleación PtCo están disponibles en diferentes formas y tamaños (nanocables, nanopartículas, etc.)^[43]. Es fundamental examinar la relación entre los parámetros de preparación, las estructuras y sus propiedades fisicoquímicas. Varios parámetros de preparación, incluyendo la temperatura, son cruciales para determinar el tamaño y la forma de la aleación PtCo^[40,44,45]. Desafortunadamente, la relación estructura-propiedades es aún poco conocida desde un punto de vista fundamental. Para algunas aleaciones bimetalicas, la estructura de la superficie no está bien definida debido al desorden de fases metaestables, que difícilmente pueden ser modeladas como simples “clústers” o como una superficie periódica^[46].

La formación bimetalica PtCo ha sido estudiada cuidadosamente utilizando EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure)^[47,48]. En esos estudios no se encontró coordinación Pt-Pt, la mayoría de los átomos de Pt interactúan con los de Co formando enlaces bimetalicos Pt-Co.

La observación de una mayor actividad de hidrogenación sobre la aleación Pt-Co es consistente con el hecho de que los catalizadores bimetalicos frecuentemente presentan propiedades diferentes de sus correspondientes versiones monoatómicas^[49–53], como señalamos previamente. Numerosas investigaciones, que combinan estudios de la Ciencia de Superficies y cálculos teóricos, han tratado de hallar la correlación entre las propiedades electrónicas y catalíticas de las superficies bimetalicas^[52–62].

La estructura cristalina de la aleación PtCo presenta dos fases. Una fase químicamente desordenada de estructura cúbica centrada en las caras (FCC, Fm-3m), que corresponde a baja temperatura, y otra químicamente ordenada L_{10} o estructura tetragonal (FCT), para alta temperatura (ver Figura 1.10). En esta tesis se ha modelado la estructura FCT que tiene grupo espacial P4/mmm. Dicha elección se debe a que los electrodos de las celdas de combustibles, bajo condiciones normales de operación, son más estables en la fase de alta temperatura.

1. INTRODUCCIÓN

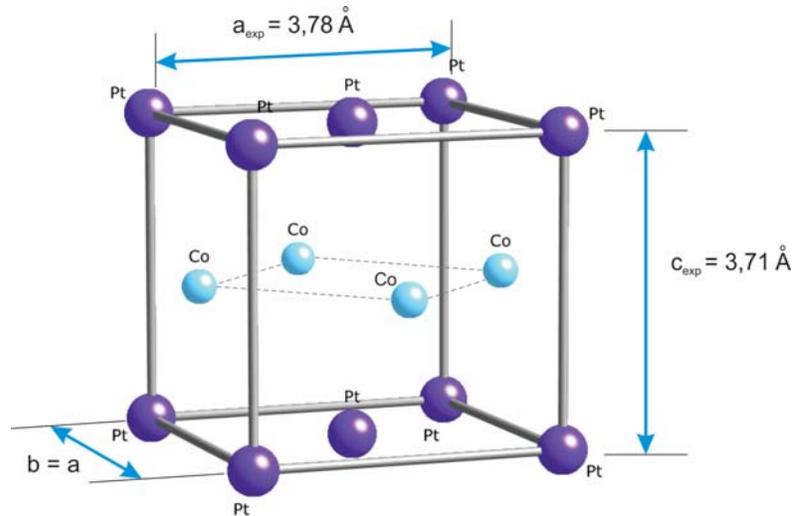


Figura 1.10: Celda unidad de la estructura FCT de la aleación PtCo.

Stassi y col.^[63] estudiaron el efecto térmico en las dos estructuras estables de la aleación PtCo y encontraron que ambos catalizadores presentan una buena performance operando en PEMFC; sin embargo, la performance del catalizador de estructura desordenada FCC es ligeramente mayor a bajas temperaturas (80°C) y máxima humedad, mientras que el catalizador de estructura ordenada (FCT) se mostró superior en términos de rendimiento y estabilidad, a altas temperaturas (110°C) y baja humedad relativa^[63]. Estas últimas condiciones son las más comunes, en sistemas PEMFC para automóviles y por lo tanto las más relevantes.

1.6.1. Adsorción de benceno

El benceno es un modelo simple de molécula aromática y por más que la quimisorción de esta molécula se ha estudiado en varios trabajos experimentales^[41,64-66] y teóricos^[42,67-69], sus propiedades de adsorción y de reactividad permanecen en estudio con el objetivo de alcanzar una mayor comprensión que oriente el desarrollo de mejores catalizadores.

Aún cuando los aspectos básicos de la adsorción de benceno sobre superficies

1. INTRODUCCIÓN

de metales de transición estén razonablemente bien comprendidos, algunos aspectos importantes como la preferencia por algún sitio particular de adsorción, la energía con que se adsorbe, o el mecanismo general de interacción metal-superficie, son muy difíciles de inducir a partir de resultados experimentales y permanecen como centro del debate^[68].

Lu y col.^[70] evaluaron la hidrogenación a baja temperatura del benceno sobre sílice soportado en aleaciones bimetálicas a base de Co (Pt-Co, Pd-Co y Ru-Co) y sobre sus correspondientes catalizadores monometálicos^[40,43-45,71]. Estos autores, mediante cálculos DFT, encontraron que el sistema bimetalico Pt-Co posee la energía de enlace más baja con el hidrógeno en la subsuperficie Pt-Co-Pt(111), y que provoca la máxima actividad en la hidrogenación del benceno lo cual, también está de acuerdo con la aparente tendencia de la barrera de activación y con la velocidad constante del consumo de benceno. Tanto los resultados experimentales como los cálculos teóricos sugirieron que el catalizador PtCo posee mayor actividad que otros monometálicos y bimetalicos^[49-53,61,62,72].

En un trabajo reciente Lu y col.^[73] evaluaron la hidrogenación de benceno sobre PtCo bimetalico, Co (monometálico) y Pt (monometálico) soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 , TiO_2 y carbón activado (CA) a temperaturas relativamente bajas (343 K) y presión atmosférica. Estos autores encontraron que el catalizador de Pt-Co soportado sobre CA exhibe un rendimiento significativamente mayor para la quimisorción de CO y una mayor actividad de hidrogenación que los otros catalizadores bimetalicos; además, todos los catalizadores bimetalicos presentan una mayor actividad que sus correspondientes catalizadores monometálicos. Los autores de este trabajo también proporcionan información adicional como el análisis de la formación de enlaces de la aleación bimetalica PtCo y la distribución de tamaño de partículas metálicas en diferentes catalizadores de Pt-Co soportados a partir de mediciones realizadas por EXAFS y TEM (Transmission Electron Microscopy).

1.6.2. Co-adsorción de benceno y CO

Los sensores de gas electroquímicos que emplean catalizadores de Pt tienen bajo requerimiento de potencia, rápida respuesta, gran estabilidad y salida lineal.

1. INTRODUCCIÓN

La formación de especies oxigenadas en los sitios de Pt sobre la superficie de los electrodos ayuda en la oxidación del CO a CO_2 . Mientras los electrodos de Pt muestran características de oxidación de CO modestas a bajas concentraciones, electrodos sintetizados con nano-materiales de Pt muestran mayor actividad electrocatalítica en la oxidación de dicha molécula. El desarrollo de sensores de CO electroquímicos con electrodos binarios nano-estructurados basados en Pt pueden ayudar a incrementar la sensibilidad y reducir los costos de producción^[35].

El platino y otros metales nobles han sido añadidos como promotores del proceso de Fischer–Tropsch (hidrogenación de CO) utilizado en la conversión de gases a combustibles líquidos^[48,74–80]. En el caso de la reducción de CO , el promotor Pt actúa para mejorar la actividad del proceso incrementando la reducibilidad de óxidos de cobalto, aumentando de este modo la disponibilidad de sitios activos en el metal y la concentración de los compuestos intermedios adsorbidos sobre el catalizador^[77–79]. La exploración del CO_2 así como la del CO en el proceso Fischer–Tropsch es una estrategia prometedora para la producción de hidrocarburos oxigenados, objetivo de creciente interés por sus usos en combustibles y en materias primas^[81].

El cobalto es bien conocido por su uso en las reacciones de hidrogenación catalítica de CO y CO_2 para producir hidrocarburos gaseosos o líquidos, con una larga historia en la producción de combustibles sintéticos. Un número significativo de estudios anteriores han tratado la oxidación de CO sobre óxido de cobalto o aleaciones bimetalicas CoPt^[46,82–87]. En estos estudios se ha sugerido que el estado de oxidación del cobalto juega un papel crítico en el mecanismo de reacción catalítica: más específicamente, el óxido de cobalto proporciona oxígeno para combinar con las moléculas de CO adsorbidas y luego el cobalto se vuelve a oxidar para proveer un nuevo sitio activo. Zheng y col.^[88] consideran este rol en el modelo de la reacción de oxidación de CO a CO_2 sobre nanopartículas de CoPt. El objetivo de ese trabajo es comprender el rol del estado de oxidación (del Co) y los cambios en la composición elemental de la reactividad de la superficie de un catalizador bimetalico típico (CoPt), a través del estudio combinado catalítico y espectroscópico “in situ” de nanopartículas bimetalicas de CoPt utilizadas como catalizadores para el CO ^[88].

Gauthier y col.^[89] publicaron un estudio STM a cerca de CO adsorbido sobre

1. INTRODUCCIÓN

la superficie PtCo(111). Contrastando imágenes de la superficie de la aleación antes y después de exponerla a moléculas de CO , determinaron los sitios de adsorción del mismo y demostraron el efecto ligante de la molécula con la superficie. Encontraron que la molécula de CO , a bajos niveles de cubrimiento, reside sobre los átomos de Pt con al menos un vecino de Co en la superficie; además, el Co ligado influye en las fuerzas de unión de los enlaces Pt-Co.

Fenske y col.^[90], a través de técnicas de absorción infrarroja (FT-IRRAS) y de desorción por temperatura programada (TPD), también observaron el efecto ligante cuando adsorbieron CO en la aleación PtCo. Dichos autores encontraron que el comportamiento en la adsorción de CO depende fuertemente de la composición de la superficie y de la primera capa atómica de la misma. En el caso de baja concentración de Co en la superficie, el CO se adsorbe preferentemente sobre los sitios Pt (con una entalpía de adsorción sustancialmente menor que la obtenida para la de adsorción de CO sobre monocristales de Pt, desplazamiento ~ 60 K TPD), sin embargo, cuando el cobalto domina la composición de la superficie, el CO se adsorbe preferentemente en los sitios Co (con entalpía de adsorción desplazada ~ 80 K hacia altas temperaturas con respecto a monocristales, medida a través de TPD). Este comportamiento puede ser vinculado a la influencia electrónica por la presencia del segundo metal en el entorno químico del sitio de adsorción^[90].

1.6.3. Adsorción de metanol

El uso de metanol como combustible presenta varias ventajas en comparación con el hidrógeno: es un combustible líquido barato, fácil de transportar y almacenar y con una alta densidad de energía teórica^[29,91,92]. Además, el metanol es el alcohol más simple que puede entenderse como una construcción de enlaces C-H, C-O y O-H, y con una complejidad relativamente alta para que pueda ser utilizado como un buen modelo para la comprensión de las propiedades de enlace químico de gases más complejos^[91,93]. El interés por las celdas de combustible aumenta año a año porque ellas ofrecen una fuente de energía limpia y de gran eficiencia, aún teórica, en comparación con otros dispositivos de conversión de energía. En los primeros tiempos, la investigación en el campo de las celdas de

1. INTRODUCCIÓN

combustible abordó aspectos fundamentales, ahora ya el énfasis ha pasado a la aplicación tecnológica^[94].

Las tecnologías de celda de combustible en comparación con las fuentes de energía convencionales presenta importantes ventajas: bajo impacto ambiental, alta eficiencia de conversión eléctrica (35-70 % según el sistema), independencia del tamaño, confiabilidad, operación duradera, capacidad para utilizar el calor producido en ciclos de co-generación y flexibilidad en cuanto al combustible utilizado. Además, a diferencia de las baterías recargables para dispositivos electrónicos portátiles, como las baterías de ión litio, la cantidad de tiempo requerida para recargar una celda de combustible de metanol agotada, es virtualmente cero. Entre todas las clases de celdas de combustible, la celda de metanol directa (DMFC) ha demostrado un gran potencial para reemplazar las actuales fuentes de energía portátiles del mercado^[18].

El rendimiento de las DMFCs está limitado debido a varios motivos, entre ellos las restricciones cinéticas y el envenenamiento del catalizador. En una DMFC, la disolución acuosa de metanol se oxida a dióxido de carbono y agua. Dicha oxidación es una reacción lenta que requiere sitios activos para la adsorción del metanol y catalizadores que mejoren su cinética^[95].

El metanol utilizado como combustible en las DMFCs ofrece conversión directa a electricidad, sin ningún proceso auxiliar de procesamiento o reforma de combustible, que si requieren otras tecnologías de celda de combustible, como por ejemplo las celdas de hidrógeno PEM (H_2 -PEMFC)^[18,93,96].

En particular, la aleación PtCo se ha utilizado para múltiples propósitos debido a su interesante comportamiento magnético y catalítico^[36-40]. El Co mejora la reacción de oxidación del metanol (MOR) del electrocatalizador debido a una disminución de la energía de unión electrónica, que promueve la ruptura del enlace C-H a bajos potenciales. Por otra parte, se espera una mayor tolerancia al metanol para los catalizadores de aleación de PtCo, en comparación con Pt puro, atribuido al efecto de dilución de Pt y por lo tanto dificultando la adsorción de CO. Además, esta aleación presenta una actividad mejorada para la reducción de oxígeno que Pt puro^[92].

La adsorción de metanol y sus productos de disociación en superficies compuestas por metales de transición ha sido ampliamente investigada. Un ejemplo

1. INTRODUCCIÓN

involucra superficies de Pt y Pt modificadas. El Pt es el metal más activo, para la electro-oxidación del metanol^[97]. Como ya se mencionó, la pobre abundancia y el alto costo limitan las aplicaciones comerciales. A lo cual hay que sumar que el rendimiento del Pt puro está lejos de ser aceptable para su uso como electrodo en DMFC. Una solución es alea el Pt con metales 3-d más baratos, tales como Fe, Co y Ni. Estas aleaciones presentan una actividad catalítica comparable, y en ocasiones aún mayor que el Pt puro, bajo las condiciones operativas de las PEMFC^[96]. En este sentido, los electrocatalizadores bimetalicos tales como PtRu, PtSn, PtCo o PtNi son más tolerantes al envenenamiento por *CO*, y la reacción de electrooxidación del metanol comienza con potenciales menos positivos que en Pt puro^[95].

La adsorción del CH_3OH en aleaciones PtCo ha sido estudiada experimentalmente^[63,92,95], sin embargo según nuestro conocimiento no hay trabajos teóricos sobre la superficie de PtCo(111). Existen varios estudios teóricos sobre la adsorción de metanol en superficies o “clusters” de metales puros y sobre otras superficies de aleaciones bi-metálicas, entre ellos sobre Pt^[24,93,98], Co^[99,100], Pd^[101,102], Cu^[24,102,103], Ru^[104], Ni^[105], Au^[106], Co/Pt(111)^[107], PtRu^[93], PdZn^[108], AuPd^[109] y PtAu^[110]. En los mismos se destaca entre los resultados, que el proceso de adsorción es favorable y que la molécula se une a la superficie a través del átomo de oxígeno.

Capítulo 2

Modelo Teórico

Muchos campos de la ciencia requieren del entendimiento y control de propiedades de la materia a nivel de átomos o moléculas individuales para su progreso. La mecánica cuántica es capaz de describir su comportamiento. La ecuación fundamental de la mecánica cuántica lleva el nombre de su desarrollador, Erwin Rudolf Josef Alexander Schrödinger (físico austríaco, nacionalizado irlandés, 1887-1961). La ecuación de Schrödinger (1926)^[111], desde su formulación hasta la actualidad, solo puede ser resuelta de manera exacta para los sistemas más simples. Como ejemplo, el átomo de hidrógeno que es un sistema formado por dos cuerpos interactuantes (un protón y un electrón) y dicha interacción puede modelarse de una manera simple.

A medida que en el sistema intervienen más cuerpos, más complejo se vuelve describir sus interacciones. Encontrar la solución a la ecuación de Schrödinger, en estos casos, se convierte en un desafío cada vez más complejo. Es por ello que surge la necesidad de implementar soluciones aproximadas para estos sistemas, con el fin de poder predecir propiedades y comportamientos de los materiales, volviéndose así un factor fundamental para el avance en este campo de la ciencia. Particularmente, la teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en Inglés) resulta una herramienta muy exitosa para encontrar soluciones a la ecuación de Schrödinger que describe el comportamiento cuántico de átomos y moléculas.

2. MODELO TEÓRICO

2.1. Ecuación de Schrödinger

La energía del estado fundamental de una colección de átomos (sistemas complejos de múltiples cuerpos) se puede calcular resolviendo la ecuación de Schrödinger no relativista e independiente del tiempo, que puede ser escrita como

$$H\Psi(x_i, R_A) = E\Psi(x_i, R_A) \quad (2.1)$$

Esta ecuación representa básicamente un problema de autovalores para el operador Hamiltoniano H , donde la energía total del sistema (E) representa a los autovalores y la función de onda del problema de múltiples cuerpos ($\Psi(x_i, R_A)$) a las autofunciones. Cualquier sistema entonces, queda explícitamente caracterizado por la función de onda $\Psi(x_i, R_A)$, la cual depende de las coordenadas de los electrones $x_i = (r_i, \sigma_i)$ (tanto espaciales, r_i , como de spin, σ_i) y de las coordenadas espaciales de los núcleos R_A ^[112,113].

La dependencia de las coordenadas de spin (σ_i) es necesaria en la aproximación no relativista dado que el spin del electrón debe ser introducido de manera adicional, en contraste con el caso relativista donde el spin del electrón surge de manera natural.

El operador Hamiltoniano puede ser representado en forma abreviada como

$$H = T_e + T_n + V_{en} + V_{ee} + V_{nn} \quad (2.2)$$

Donde los subíndices “e” y “n” hacen referencia a “electrón” y “núcleo” respectivamente. Así, sus 5 términos representan a los operadores de energía cinética T_e y T_n para los electrones y el núcleo, a la interacción Coulombiana entre los electrones y el núcleo V_{en} y a la interacción repulsiva entre los electrones V_{ee} y entre los núcleos V_{nn} .

En unidades atómicas ($m_e = \hbar = e = 1$) el operador Hamiltoniano dado por la ecuación 2.2, para un sistema de N electrones y M núcleos, puede ser escrita como sigue

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{m_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.3)$$

2. MODELO TEÓRICO

Los índices i y j corren sobre los N electrones mientras que los índices A y B corren sobre los M núcleos. ∇_i^2 es el operador Laplaciano actuando sobre la partícula i . m_A es la masa del núcleo A y Z_A es la carga nuclear, mientras que r_{ij} representa la distancia entre las partículas i y j .

Del operador Hamiltoniano completo (2.3) y la ecuación de Schrödinger (2.1), se llega a un sistema complejo de resolver debido al gran número de variables de las cuales depende la función de onda Ψ . En un sistema con N electrones y M núcleos, existen $4N + 3M$ grados de libertad resultantes de las $3N$ coordenadas espaciales (r_i), las N coordenadas de spin (σ_i) de los electrones y las $3M$ coordenadas espaciales de los núcleos (R_A).

2.1.1. Aproximación de Born-Oppenheimer

Dado que la masa de los núcleos es aproximadamente 1800 veces más grande que la de los electrones, se considera que su respuesta a una misma perturbación externa es mucho más lenta. Por lo tanto, los electrones serán capaces de seguir cualquier movimiento del núcleo de manera quasi-instantánea, y pueden ser considerados moviéndose en un campo constante generado por el núcleo, el cual es considerado en posiciones fijas. Esto permite desprestigiar la energía cinética (T_n) y agregar al término correspondiente a la repulsión internuclear (V_{nn}) a la energía total como una constante. A esta consideración se la conoce como aproximación de Born-Oppenheimer^[114] y la ecuación de Schrödinger *electrónica*, viene dada por,

$$H_e \Psi_e(x_i) = [T_e + V_{en} + V_{ee}] \Psi_e(x_i) = E_e \Psi_e(x_i) \quad (2.4)$$

dónde H_e es el denominado operador Hamiltoniano electrónico, $\Psi_e(x_i, R_A)$ son las funciones de onda electrónica, y $E_e(R_A)$ la energía electrónica.

A pesar de que la aproximación de Born-Oppenheimer simplifica considerablemente la ecuación de Schrödinger original, el término de interacción electrónica V_{ee} de la ecuación (2.4) sigue siendo muy complicado de describir dado que los electrones están correlacionados.

Los electrones con el mismo spin tratan de apartarse unos de otros como lo indica el principio de exclusión de Pauli. Este comportamiento resulta en una disminución en la energía total del sistema y a esta disminución se la denomina

2. MODELO TEÓRICO

energía de intercambio. Por su parte los electrones con distinto spin tienden a apartarse para disminuir la mutua repulsión Coulombiana; este comportamiento resulta en una disminución de la energía del sistema denominada **energía de correlación**.

Esta correlación es la causante de que la función de onda dependa de las posiciones de los electrones y que su forma sea compleja. Lo que provoca que dicha función no pueda obtenerse en forma exacta. Por ello deben efectuarse aproximaciones adicionales. Uno de los primeros intentos por aproximar la función de onda del problema fue presentada por Hartree^[115] en el año 1928, y se conoce como **aproximación de Hartree**.

2.1.2. Aproximación de Hartree

La correlación entre los electrones no puede ser simplemente despreciada dado que la energía de interacción entre dos electrones a una distancia de un Angstrom, es de alrededor de 14 eV . No es posible ignorar valores tan grandes de energía por lo que Hartree propuso una manera aproximada de representar dicha correlación. Cada electrón en particular, está moviéndose dentro de un *campo efectivo* generado por la presencia de los núcleos y de los restantes electrones del sistema. El complejo sistema multielectrónico es reemplazado por un sistema mucho más simple que consta de un potencial esféricamente simétrico. De esta manera la interacción Coulombiana entre los electrones puede expresarse como,

$$V_{ee} = \sum_i^N v_i^H \quad (2.5)$$

donde v_i^H es denominado potencial de Hartree y representa el potencial promedio que experimenta el i -ésimo electrón debido a los restantes electrones.

El Hamiltoniano del sistema de N partículas (H) puede escribirse, bajo esta aproximación, como la suma de N Hamiltonianos de partículas individuales (h),

$$H = \sum_i^N h(i) \quad (2.6)$$

2. MODELO TEÓRICO

y por su parte la función de onda del sistema (Ψ_H) se expresa como el producto de funciones de onda de cada partícula individual ($\psi(r_i, \sigma_i)$ con $i = 1, 2 \dots N$),

$$\Psi_H(r_1, r_2, \dots, r_N, \sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N) = \psi(r_1, \sigma_1)\psi(r_2, \sigma_2) \dots \psi(r_N, \sigma_N) \quad (2.7)$$

A pesar de esta propuesta de Hartree, su aproximación aun no tiene en cuenta la indistinguibilidad de los electrones. Es decir que su función de onda no satisface el principio de exclusión de Pauli, por lo que la **energía de intercambio** no es tomada en cuenta en su modelo^[113].

El principio de exclusión de Pauli requiere que la función de onda electrónica del sistema sea antisimétrica, esto implica que debe cambiar de signo al intercambiar las coordenadas espaciales y de spin de cualquier par de electrones. La inclusión de esta corrección al modelo de Hartree fue propuesta por Fock en el año 1930. Fock generalizó el modelo propuesto por Hartree añadiendo la naturaleza fermiónica de los electrones al modelo. Esta mejora al método de Hartree es conocida como método de Hartree-Fock (H-F).

2.1.3. Aproximación de Hartree-Fock

Con el fin de incluir la energía de intercambio en el modelo de Hartree, Fock^[116] propuso construir la función de onda del sistema utilizando una combinación lineal de las funciones de onda asociadas a cada electrón, en lugar del producto de las mismas. La combinación lineal de las funciones de onda se obtiene a través del uso del determinante de Slater, el cual garantiza la antisimetría de las mismas. Para un sistema de N electrones la función de onda se construye de la siguiente manera

$$\Psi_{HF}(r_1\sigma_1, r_2\sigma_2, \dots, r_N\sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1\sigma_1) & \psi_1(r_2\sigma_2) & \dots & \psi_1(r_N\sigma_N) \\ \psi_2(r_1\sigma_1) & \psi_2(r_2\sigma_2) & \dots & \psi_2(r_N\sigma_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(r_1\sigma_1) & \psi_N(r_2\sigma_2) & \dots & \psi_N(r_N\sigma_N) \end{vmatrix} \quad (2.8)$$

siendo $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ el factor de normalización.

2. MODELO TEÓRICO

La ecuación (2.8) puede expresarse en forma compacta como

$$\Psi_{HF}(r\sigma) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det |\psi(r\sigma)| \quad (2.9)$$

Una vez determinada la función de onda del sistema, la obtención de la energía en el método de Hartree-Fock (H-F) se realiza a través de métodos variacionales. El principio variacional escogido establece que el cociente de Rayleigh (R_c) para una dada función de onda aproximada (en este caso Ψ_{HF}) representa una cota superior a la energía exacta del estado fundamental,

$$R_c = E_{HF}[\Psi_{HF}] = \frac{\langle \Psi_{HF} | H | \Psi_{HF} \rangle}{\langle \Psi_{HF} | \Psi_{HF} \rangle} \quad (2.10)$$

es decir la energía calculada a través del método de H-F (E_{HF}) es siempre mayor o igual a la energía exacta del estado fundamental (E_0),

$$E_{HF} \geq E_0 \quad (2.11)$$

De acuerdo a la relación anterior, la mejor elección de los orbitales de spin ($\psi_i(r, \sigma)$) para la construcción del determinante de Slater (Ecuación (2.8)), será aquella que minimice el funcional energía $E[\Psi_{HF}]$. Por lo tanto, la energía del estado fundamental puede ser obtenida minimizando, de forma iterativa, dicho funcional con respecto a los orbitales de spin, los cuales deben permanecer ortogonales entre si. Este procedimiento es conocido como “teorema variacional”. De esta forma, se dispone entonces de un método para resolver el estado fundamental del sistema, partiendo de una función de onda aproximada (2.9) para luego converger por medio de iteraciones a una más exacta.

Teniendo en cuenta que las funciones de onda (2.9) se encuentran normalizadas,

$$\langle \Psi_{HF} | \Psi_{HF} \rangle = 1 \quad (2.12)$$

de la ecuación (2.10), se tiene que el valor esperado de la energía^[117] vendrá dado

2. MODELO TEÓRICO

por

$$E_{HF}[\Psi_{HF}] = \langle \Psi_{HF} | H_{HF} | \Psi_{HF} \rangle = \sum_i^N H_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.13)$$

El primer término del lado derecho de la ecuación (2.13), H_i , es la energía de la partícula aislada,

$$H_i = \int \psi_i^*(x) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(x) \right] \psi_i(x) dx \quad (2.14)$$

donde se ha utilizado $x = r\sigma$ para simplificar la notación.

Del segundo término del lado derecho de la ecuación (2.13) se tiene que

$$J_{ij} = \int \int \psi_i(x_1) \psi_i^*(x_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_j^*(x_2) \psi_j(x_2) dx_1 dx_2 \quad (2.15)$$

es la denominada integral de Coulomb, la cual también se halla presente en el modelo de Hartree, y

$$K_{ij} = \int \int \psi_i^*(x_1) \psi_j(x_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(x_2) \psi_i^*(x_2) dx_1 dx_2 \quad (2.16)$$

es conocido como integral de intercambio y es producto de la antisimetría de la función de onda.

Los valores obtenidos de la energía a través del funcional (2.14), dependen explícitamente de los orbitales de spin elegidos para la construcción de la función de onda. Por lo tanto, y como se mencionó anteriormente, es necesario minimizar el funcional con respecto a los mismos, a fin de obtener la energía del estado fundamental según lo establece la ecuación (2.11). La minimización del funcional de la energía, teniendo en cuenta la condición de normalización (2.12), conduce a las denominadas ecuaciones de H-F^[117]

$$\hat{f}\psi_i = \lambda_i \psi_i \quad i = 1, 2, 3, \dots, N \quad (2.17)$$

Estas N ecuaciones tienen la apariencia de ecuaciones de autovalores, con los multiplicadores de Lagrange λ_i actuando como autovalores del operador \hat{f} . El

2. MODELO TEÓRICO

operador de Fock \hat{f} , es un operador efectivo para un electrón, definido como

$$\hat{f} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + V_{HF}(i) \quad (2.18)$$

Los primeros dos términos representan la energía cinética y la energía potencial debido a la atracción electrón-núcleo. V_{HF} es el potencial de H-F, el cual representa la repulsión promedio experimentada por el i -ésimo electrón, debido a los restantes $N-1$ electrones, y viene dado por

$$V_{HF}(x_1) = \sum_j^N (\hat{J}_j(x_1) - \hat{K}_j(x_1)) \quad (2.19)$$

donde el denominado operador de Coulomb es

$$\hat{J}_j(x_1) = \int |\psi_j(x_2)|^2 \frac{1}{r_{1,2}} dx_2 \quad (2.20)$$

el cual representa el potencial que experimenta un electrón en la posición x_1 debido a la distribución de carga promedio de otro electrón en el orbital de spin ψ_j .

El segundo término de la ecuación (2.19) representa la contribución debida al intercambio electrónico en el potencial de H-F. Dicho término no tiene analogía clásica y se define a través del efecto que provoca al actuar sobre un orbital de spin

$$\hat{K}_j(x_1)\psi_i(x_1) = \int \psi_j^*(x_2) \frac{1}{r_{1,2}} \psi_i(x_2) dx_2 \psi_j(x_1) \quad (2.21)$$

Como puede apreciarse de las ecuaciones anteriores, el potencial de H-F es no local y depende de los orbitales de spin. Es por esto que las ecuaciones de H-F deben ser resueltas de manera autoconsistente.

En el método de H-F, la energía de intercambio es tratada de manera exacta, sin embargo los efectos debido a la correlación electrónica son tenidos en cuenta a través del campo efectivo promedio generado por los restantes electrones del sistema. Esta aproximación en el tratamiento de la correlación electrónica conduce a una sobrestimación de la repulsión electrón-electrón.

2. MODELO TEÓRICO

Para mejorar la aproximación de H-F original se han desarrollado varias teorías^[112,113]. Dentro de las más populares se encuentran las teorías de perturbación de segundo y cuarto orden de Moller y Plesset, (MP2/MP4) las configuraciones de interacción (CI)^[113], y las multiconfiguraciones de campo autoconsistentes (MCSCF). Estos métodos, denominados métodos basados en la función de onda, son principalmente utilizados en cálculos que involucran hasta 50 átomos, dado que si bien pueden ser bastante exactos, poseen un costo computacional alto el cual se incrementa considerablemente a medida que aumenta el número de electrones.

2.2. La teoría del Funcional de la Densidad

Una alternativa a los métodos basados en la función de onda viene dada por la teoría del Funcional de la Densidad (DFT por sus siglas en inglés)^[118]. Ésta se basa en el teorema de Hohenberg y Kohn y en un esquema computacional propuesto por Kohn y Sham (1965), como será detallado en las secciones 2.2.2 y 2.2.3. Con DFT, la estructura electrónica del estado fundamental de un sistema está determinada únicamente, y a través de un criterio variacional, por la densidad electrónica del estado fundamental $\rho_0(r)$, en lugar de la función de onda $\Psi_e(x_i)$. Dicha teoría es una metodología muy utilizada hoy en día en las simulaciones de estructura electrónica y dinámica molecular.

El primer intento de resolver el Hamiltoniano electrónico a través del uso de la densidad electrónica del sistema fue formulado por Thomas y Fermi^[119,120], en el año 1927.

2.2.1. El modelo de Thomas-Fermi

En el modelo de Thomas-Fermi (T-F), se realiza una descripción del átomo basada en consideraciones estadísticas, tratándolo como una distribución uniforme de electrones alrededor de un núcleo en un espacio de fase de seis dimensiones (momento y coordenadas). Bajo estas consideraciones, T-F establece que la energía del sistema puede ser descripta a través de una función (funcional) de la densidad electrónica^[113]. El concepto de obtener la energía a través de la

2. MODELO TEÓRICO

densidad electrónica simplifica notablemente el problema de múltiples cuerpos, dado que en lugar de trabajar con la función de onda, la cual depende de $3N$ coordenadas espaciales, se trabaja con la densidad electrónica que depende de tan solo 3 coordenadas espaciales.

Para expresar en este modelo la energía en función de la densidad electrónica se considera que el espacio se halla dividido en pequeños cubos de lado l (y su correspondiente volumen $V = l^3$) cada uno de los cuales contiene un número fijo de electrones N , el cual puede diferir para los distintos cubos. Se asume también que, los electrones en cada celda se comportan como fermiones independientes y que los cubos son independientes entre si.

Los niveles de energía de una partícula dentro de un pozo de potencial tridimensional infinito vienen dados por

$$\epsilon = \frac{\hbar^2}{8ml^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{\hbar^2}{8ml^2}R^2 \quad n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3 \dots \quad (2.22)$$

Para valores grandes de R (o, lo que es lo mismo, para valores grandes de los números cuánticos n_x , n_y y n_z) el número de los distintos niveles con menor energía, ϵ , puede ser aproximado por el volumen de un octante de una esfera de radio R en el espacio n_x, n_y, n_z . Por lo tanto, dicho número de niveles de energía puede expresarse como

$$\Phi(\epsilon) = \frac{1}{8} \left(\frac{4\pi R^3}{3} \right) = \frac{\pi}{6} \left(\frac{8ml^2\epsilon}{h^2} \right)^{3/2} \quad (2.23)$$

La cantidad de niveles de energía entre ϵ y $\epsilon + \delta\epsilon$ se define como

$$\begin{aligned} g(\epsilon)\Delta\epsilon &= \Phi(\epsilon + \delta\epsilon) - \Phi(\epsilon) \\ &= \frac{\pi}{4} \left(\frac{8ml^2}{h^2} \right)^{3/2} \epsilon^{1/2} \delta\epsilon + O(\delta\epsilon^2) \end{aligned} \quad (2.24)$$

donde $g(\epsilon)$ representa la función densidad de estados.

Considerando que el sistema se encuentra a una temperatura de 0 K, todos los niveles de energía por debajo de la energía de Fermi (ϵ_f) se encuentran ocupados, mientras que los niveles por encima de ese valor se encuentran vacíos. Por lo

2. MODELO TEÓRICO

tanto, la probabilidad de que los estados estén ocupados viene dada por

$$f(\epsilon) = \begin{cases} 1 & \epsilon < \epsilon_f \\ 0 & \epsilon > \epsilon_f \end{cases}$$

Consecuentemente, la energía total de los electrones en cada cubo puede calcularse sumando las contribuciones de los diferentes estados de energía, es decir

$$\begin{aligned} \Delta E &= 2 \int_0^{\epsilon_f} \epsilon f(\epsilon) g(\epsilon) d\epsilon \\ &= \frac{8\pi}{5} \left(\frac{2ml^2}{h^2} \right)^{3/2} \epsilon_f^{5/2} \end{aligned} \quad (2.25)$$

donde se ha introducido el factor 2 multiplicando a la integral, debido a que cada nivel se halla doblemente ocupado por electrones con diferente spin.

La energía de Fermi se relaciona con la cantidad de electrones en cada celda según

$$\begin{aligned} \Delta N &= 2 \int f(\epsilon) g(\epsilon) d\epsilon \\ &= \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{2/3} l^3 \epsilon_f^{3/2} \end{aligned} \quad (2.26)$$

Combinando las ecuaciones (2.25) y (2.26) se obtiene

$$\begin{aligned} \Delta E &= \frac{3}{5} \Delta N \epsilon_f \\ &= \frac{3h^2}{10m} \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{2/3} l^3 \left(\frac{\Delta N}{l^3} \right)^{5/3} \end{aligned} \quad (2.27)$$

La ecuación anterior representa una relación entre la energía cinética de una celda y la densidad electrónica (ρ) de la misma, la cual se define como

$$\rho(r) = \left(\frac{\Delta N}{\Delta V} \right) = \left(\frac{\Delta N}{l^3} \right) \quad (2.28)$$

Sumando las contribuciones de todos los cubos en los que se ha dividido el espacio, se obtiene una expresión para la energía cinética total del sistema en

2. MODELO TEÓRICO

función de la densidad electrónica

$$T_{TF}[\rho] = C_F \int \rho^{5/3}(r) dr \quad C_F = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \quad (2.29)$$

La ecuación (2.29) es el denominado funcional de T-F para la energía cinética y, como puede apreciarse, es función de la densidad electrónica local. Si a este funcional se le agregan las contribuciones clásicas debidas a la repulsión electrón-electrón y a la atracción electrón-núcleo, se obtiene el funcional energía de T-F

$$E_{TF} = C_F \int \rho^{5/3}(r) d^3r - Z \int \frac{\rho(r)}{r} d^3r + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} d^3r_1 d^3r_2 \quad (2.30)$$

donde Z representa la carga nuclear.

La energía del estado fundamental en el modelo de T-F se obtiene a través del principio variacional, minimizando el funcional (2.30) con la densidad electrónica sujeta a la restricción

$$N = \int \rho(r) d^3r \quad (2.31)$$

La expresión para la energía obtenida en el modelo de T-F (2.30) es una aproximación bastante burda a la verdadera energía del sistema, ya que los efectos debidos a la correlación y al intercambio no son tenidos en cuenta. Sin embargo, la importancia de esta ecuación radica en que fue el primer ejemplo de una expresión para la energía del sistema, expresada completamente en función de la densidad electrónica. En otras palabras, el modelo de T-F constituyó el primer paso a la elaboración de la *Teoría del Funcional de la Densidad*.

En la formulación original de T-F, el hecho de que la energía pudiera ser obtenida aplicando el principio variacional a la ecuación (2.30) fue meramente una asunción, sin embargo la demostración matemática de esta aseveración llegaría 40 años después de la mano de Hohenberg y Kohn^[121].

2.2.2. Teoremas de Hohenberg-Kohn

En 1964 Hohenberg y Kohn formularon dos teoremas los cuales formalmente justifican el uso de la densidad electrónica como variable básica en la determinación de la energía total y dieron lugar al desarrollo de la actual teoría del

2. MODELO TEÓRICO

Funcional de la Densidad^[121].

2.2.2.1. Teorema I

El primer teorema establece que, para el estado fundamental (no degenerado) de un gas de electrones inmerso en un potencial externo V_{ext} , existe una correspondencia uno a uno entre el potencial externo V_{ext} , la función de onda Ψ_e y la densidad electrónica $\rho(r)$. Por lo tanto, la densidad electrónica define completamente el potencial, a menos de una constante. La energía del sistema E puede ser formulada entonces como un funcional de la densidad electrónica $\rho(r)$

$$E[\rho(r)] = \int \rho(r)V_{ext}dr + F_{HK}[\rho(r)] \quad (2.32)$$

donde F_{HK} representa el funcional de Hohenberg-Kohn, el cual no depende del potencial externo y es por lo tanto universal. F_{HK} contiene la interacción electrón-electrón $E_{ee}[\rho]$, así como también la energía cinética de los electrones $T_e[\rho]$

$$F_{HK}[\rho] = T_e[\rho] + E_{ee}[\rho] \quad (2.33)$$

De poderse hallar una expresión explícita para el funcional F_{HK} , la ecuación (2.32) nos daría una solución exacta de la ecuación de Schrödinger del sistema. Desafortunadamente no existe hasta el momento una forma explícita de F_{HK} .

La interacción electrón-electrón puede ser dividida en dos partes, una parte no-clásica $E_{ncl}[\rho]$ y otra debida a la interacción Coulombiana $J[\rho]$

$$E_{ee}[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{ncl}[\rho] = J[\rho] + E_{ncl}[\rho] \quad (2.34)$$

El término no-clásico $E_{ncl}[\rho]$ contiene todas las contribuciones que surgen como resultado de la propia interacción, el intercambio y la interacción Coulombiana. Encontrar una buena aproximación para $E_{ncl}[\rho]$ y $T_e[\rho]$ continúa siendo uno de los principales desafíos en la teoría del Funcional de la Densidad.

2. MODELO TEÓRICO

2.2.2.2. Teorema II

El segundo teorema de Hohenberg y Kohn constituye la prueba de uno de los lemas adoptados en la teoría de T-F. Este teorema establece la demostración de que el principio variacional es adecuado para la minimización de la energía con respecto a la densidad electrónica. Es decir, para una dada densidad electrónica arbitraria que satisfaga

$$\rho(r) \geq 0 \quad y \quad \int \rho(r) dr = N \quad (2.35)$$

el menor valor de energía E_0 es expresado como un funcional de la verdadera densidad del estado fundamental $\rho_0(r)$

$$E_0 = E[\rho_0(r)] \leq E[\rho(r)] \quad (2.36)$$

Esta relación implica que el estado fundamental obtenido mediante el funcional aproximado $F_{HK}[\rho]$ no necesariamente representa un límite superior a la verdadera energía del estado fundamental del sistema. Por lo tanto el principio variacional solo puede darnos información de la energía del estado fundamental del sistema especificado por el funcional aproximado. La minimización de la energía se lleva a cabo teniendo en cuenta la restricción que implica el número constante de electrones del sistema (2.35), de lo que resultan las ecuaciones de Euler-Lagrange

$$\mu = \frac{\delta E[n(r)]}{\delta n(r)} = V_{ext}(r) + \frac{\delta F_{HK}[n(r)]}{\delta n(r)} \quad (2.37)$$

siendo μ el multiplicador de Lagrange, que en este caso corresponde al potencial químico de los electrones.

2.2.3. Las ecuaciones de Kohn-Sham

A pesar de que los teoremas enunciados por Hohenberg y Kohn demostraron que es posible obtener la energía total a partir de la densidad electrónica del estado fundamental (2.32), estos teoremas no especifican de manera alguna como obtener tanto el funcional $F_{HK}(\rho)$ como la densidad electrónica $\rho(r)$. En el año 1965, un año después de la publicación de los teoremas de Hohenberg y Kohn,

2. MODELO TEÓRICO

Kohn y Sham^[122] (K-S) propusieron un método para aproximar el funcional F_{HK} .

El método de K-S se basa en el concepto de que la densidad real del estado fundamental puede ser representada a través de la densidad del estado fundamental de un sistema no-interactuante equivalente. La idea propuesta por este método, consiste básicamente en separar el funcional de energía cinética T_e de la ecuación (2.33) en dos partes, una parte correspondiente al sistema no-interactuante T_s y una parte desconocida T_c , la cual contiene la correlación producto de la interacción entre los electrones en el sistema real. De esta manera el funcional F_{HK} puede reescribirse como

$$F_{HK}[n] = T_s[n] + J[n] + E_{xc}[n] \quad (2.38)$$

donde se ha definido la energía de intercambio y correlación como

$$E_{xc} = T_e[n] - T_s[n] + E_{ee}[n] - J[n] \quad (2.39)$$

La energía de intercambio y correlación contiene la diferencia de energía cinética entre el sistema real (interactuante) y el sistema no interactuante; además, incluye información acerca de la parte no clásica de la repulsión interelectrónica. Con esta aproximación, el problema de múltiples cuerpos se reduce a un problema equivalente de una sola partícula efectiva, donde los términos que se desconocen se han agrupado en un término denominado de intercambio y correlación. Las funciones de onda, pueden ahora ser determinadas por medio de las ecuaciones equivalentes de una sola partícula, bajo la restricción de reproducir la densidad del sistema interactuante real. Esto conduce a las denominadas ecuaciones de K-S

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r)\right]\varphi_i = \epsilon_i\varphi_i \quad (2.40)$$

donde se ha incluido dentro del potencial efectivo $V_{eff}(r)$ el potencial externo $V_{ext}(r)$, el potencial Coulombiano clásico y el potencial de intercambio y correlación $V_{xc}(r)$:

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + V_{xc}(r) \quad (2.41)$$

La densidad del sistema real $\rho(r)$ puede ser expresada en términos de los

2. MODELO TEÓRICO

orbitales de K-S φ_i

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (2.42)$$

mientras que el potencial de intercambio y correlación viene dado por la derivada de la energía de intercambio y correlación (2.39), con respecto a la densidad

$$V_{xc}(r) = \frac{dE_{xc}(\rho(r))}{d\rho(r)} \quad (2.43)$$

Teniendo en cuenta que el potencial efectivo depende de la densidad (2.41), las ecuaciones de K-S deben resolverse de manera autoconsistente. El procedimiento para su resolución puede esquematizarse de la siguiente manera :

- i. Se inicializa con una densidad de prueba apropiada.
- ii. Se calcula el potencial efectivo a través de (2.41).
- iii. Se calculan las autofunciones de la ecuación (2.40).
- iv. Se calcula un nuevo valor de densidad a través de (2.42).
- v. Se compara la densidad obtenida con la densidad inicial utilizando criterios de convergencia.
- vi. De no satisfacerse los criterios de convergencia se vuelve al paso 2 con la nueva densidad hallada.

El método de K-S permitiría determinar de manera exacta el estado de fundamental del sistema de múltiples cuerpos si se conociera exactamente el funcional de intercambio y correlación (2.39). Desafortunadamente esto no es posible por lo que, encontrar buenas aproximaciones de este funcional, continúa siendo uno de los principales desafíos de la teoría moderna del Funcional de la Densidad.

2. MODELO TEÓRICO

2.2.4. Aproximaciones al funcional de intercambio y correlación

Para utilizar las ecuaciones de K-S, es preciso conocer de manera explícita la forma del funcional de intercambio y correlación (2.39). Con este fin, desde el nacimiento de la teoría del Funcional de la Densidad, se han desarrollado varias aproximaciones para este término. Dentro de las más utilizadas en el área de la Física de Materia Condensada se encuentran la aproximación de la densidad local (LDA por sus siglas en inglés) y la aproximación del gradiente generalizado (GGA por sus siglas en inglés), las cuales se detallarán en esta sección.

2.2.4.1. Aproximación de la Densidad Local (LDA)

La aproximación LDA fue propuesta por Hohenberg y Kohn^[121] en el año 1964, convirtiéndose en la primera aproximación que se tuvo para el funcional de intercambio y correlación. En esta aproximación se asume que la energía de intercambio y correlación puede ser obtenida aproximando localmente la densidad del sistema inhomogéneo con la densidad correspondiente para un gas homogéneo de electrones

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho(r)) dr \quad (2.44)$$

donde $\epsilon_{xc}(\rho(r))$ representa la energía de correlación del gas homogéneo de electrones. Ésta puede ser expresada como la suma de las contribuciones debidas al intercambio y a la correlación

$$\epsilon_{xc}(\rho(r)) = \epsilon_x(\rho(r)) + \epsilon_c(\rho(r)) \quad (2.45)$$

donde el término correspondiente al intercambio puede ser expresado como

$$\epsilon_x(\rho(r)) = -\frac{3}{4} \sqrt[3]{\frac{3\rho(r)}{\pi}} \quad (2.46)$$

Para el término correspondiente a la correlación, $\epsilon_c(\rho(r))$, no hay una expresión explícita; sin embargo existen cálculos bastante precisos realizados utilizando el método Monte Carlo para el gas homogéneo de electrones, los cuales pueden ser parametrizados para ser utilizados en DFT.^[123,124] A pesar de parecer una

2. MODELO TEÓRICO

aproximación no muy realista, el método LDA ha sido utilizado ampliamente en el campo de la Física del Estado Sólido y regularmente conduce a resultados con asombrosa exactitud. En general, estos resultados obtenidos mediante el método LDA disminuyen su precisión a medida que aumenta la inhomogeneidad del sistema, como es el caso de los sistemas compuestos por pocos átomos o moléculas. Por lo general, en la aproximación LDA, las energías son sobrestimadas y por lo tanto las distancias de enlace subestimadas. Sin embargo, el método constituye la base de prácticamente todos los funcionales de intercambio y correlación utilizados hoy en día.

2.2.4.2. Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA)

En la aproximación LDA se asume que los efectos de correlación-intercambio son locales; es decir, solo dependen del valor de la densidad electrónica en cada punto. El siguiente paso consiste en introducir información acerca de como varía la densidad alrededor de cada punto. Esta información extra se consigue considerando además del comportamiento de la densidad, el del gradiente de la misma

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho(r), \nabla \rho(r)) dr \quad (2.47)$$

Al igual que en la aproximación anterior, el funcional usualmente se divide en una parte debida al intercambio E_x^{GGA} y otra debida a la correlación E_c^{GGA} , las cuales se tratan de manera separada. Existen varias aproximaciones del tipo GGA. Las mismas pueden clasificarse en dos grupos que se diferencian principalmente en el tipo de información en la que se basan para realizar las aproximaciones. De esta manera se tiene por un lado las aproximaciones que parten de principios físicos (como es el caso de Perdew Burke Ernzerhof - PBE ^[125]) y por otro lado se tienen aproximaciones que utilizan parámetros obtenidos a través de datos experimentales (como los funcionales Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr - B3LYP ^[126]). Los funcionales con la aproximación GGA usualmente muestran mejores resultados en las predicciones para las longitudes de enlace y la constante de red; sin embargo, en determinadas estructuras los resultados obtenidos con esta aproximación pueden ser menos precisos que los obtenidos mediante el método LDA.

2. MODELO TEÓRICO

2.3. Método computacional

En esta sección se presenta la aplicación práctica de las ecuaciones de K-S presentadas en la sección anterior, junto con las consideraciones necesarias para realizar un uso computacionalmente eficiente de dichas ecuaciones.

En este trabajo, los objetos de estudio estarán dados por materiales que pueden ser descritos a través de redes cristalinas. Las redes cristalinas presentan una simetría periódica, la cual puede ser utilizada para reducir la cantidad de átomos que necesitan ser considerados a la hora de realizar un cálculo, limitándose simplemente al estudio de los átomos pertenecientes a la celda unidad. En este caso de superficies, se utiliza el concepto de supercelda $2D$ (“slab”). En el caso de las nanopartículas, éstas son tratadas como átomos “grandes”.

2.3.1. Redes cristalinas y espacio recíproco

Un material sólido consiste de una gran cantidad de electrones y núcleos iónicos por cm^3 (del orden de 10^{24} *unidades/cm³*). En principio es necesario conocer todas esas posiciones para poder construir el denominado Hamiltoniano de K-S(2.40). Debido a la simetría periódica de la red cristalina, el problema se reduce a especificar las posiciones de los electrones y núcleos iónicos que están contenidos dentro de la celda unidad (la cual representa la unidad de repetición para recrear el cristal en su totalidad^[127]). Se dice que un cristal está determinado cuando se detallan las posiciones y tipos de átomos de la celda unidad, y se definen las reglas para replicar dicha celda. A las posiciones y tipos de átomos dentro de la celda unidad se las denominan **base**, mientras que al conjunto de traslaciones para replicarla y generar el cristal en su totalidad se lo denomina **red de Bravais**. Además de las traslaciones, otras operaciones de simetría (como por ejemplo rotaciones) pueden ser definidas en un cristal. A este grupo de operaciones de simetría se lo denomina grupo puntual y se define el concepto de **grupo espacial** como la suma del grupo de traslaciones (red de Bravais) y el grupo puntual.

Como se mencionó anteriormente, el conjunto de todas las traslaciones forma una red en el espacio, en la cual cada traslación puede ser escrita como la suma

2. MODELO TEÓRICO

de múltiplos enteros de los denominados **vectores primitivos**

$$\vec{T} = i_1 \vec{a}_1 + i_2 \vec{a}_2 + i_3 \vec{a}_3 \quad (2.48)$$

donde i_1, i_2 e i_3 toman valores enteros y \vec{a}_1, \vec{a}_2 y \vec{a}_3 representan los vectores directores. Las posiciones de los átomos dentro de la celda unidad pueden ser descritas entonces en función de estos vectores primitivos. La celda unidad de un cristal puede no ser única; es decir, pueden existir diferentes unidades fundamentales que al aplicarle el conjunto de traslaciones recreen la forma tridimensional del cristal. A la celda unidad de menor volumen se la denomina **celda primitiva** y dentro de esta categoría entra la denominada celda primitiva de Wigner-Seitz, la cual está determinada para un punto dado de la red de Bravais como el espacio que se halla más cercano a ese punto que a cualquier otro punto perteneciente a dicha red.

Dado la periodicidad de la red, a toda función periódica (tal como la densidad) puede aplicársele la transformada de Fourier. El espacio definido por la transformada de Fourier suele denominarse espacio recíproco mientras que al conjunto de vectores primitivos en el espacio recíproco se los conoce como **vectores recíprocos**. Los vectores recíprocos \vec{b}_i y los vectores primitivos \vec{a}_i satisfacen la siguiente relación

$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (2.49)$$

con $i, j = 1, 2, 3$.

Análogamente al concepto de red de Bravais en el espacio real se define el concepto de **red recíproca** en el espacio recíproco, pudiéndose alcanzar cada punto de esta mediante traslaciones definidas en términos de los vectores recíprocos. De esta manera, cualquier traslación en el espacio recíproco puede denotarse de la siguiente forma:

$$\vec{G} = i_1 \vec{b}_1 + i_2 \vec{b}_2 + i_3 \vec{b}_3 \quad (2.50)$$

donde i_i toman valores enteros. Utilizando el concepto de red recíproca, puede definirse el concepto de **primera zona de Brillouin**, como el equivalente a la celda de Wigner-Seitz perteneciente al espacio recíproco.

2. MODELO TEÓRICO

2.3.2. Teorema de Bloch

El teorema de Bloch establece que, las funciones de onda de un electrón ψ_j dentro de un potencial periódico pueden expresarse como el producto de una parte periódica $\mu_j(r)$, que contiene la periodicidad del potencial (es decir de la red), y una fase $e^{iK \cdot r}$

$$\psi_{j,K}(r) = \mu_j(r)e^{iK \cdot r} \quad (2.51)$$

donde el subíndice j toma valores enteros y se denomina número de banda. El vector K es el vector de onda; éste se halla confinado a la primera zona de Brillouin del espacio recíproco y toma valores continuos. Debido a que $\mu_j(r)$ tiene la misma periodicidad que la red directa (red en el espacio real), éste puede ser expresado en términos de un conjunto discreto de ondas planas, con vectores de onda G que pertenecen al espacio recíproco

$$\mu_j(r) = \sum_G c_{j,G} e^{iG \cdot r} \quad (2.52)$$

siendo $c_{j,G}$ los coeficientes de la onda plana. La ecuación anterior evidencia el hecho de que la función de onda de un electrón (2.51) puede expandirse en una combinación lineal de ondas planas

$$\psi_{j,K}(r) = \sum_G c_{j,G+K} e^{i(G+K) \cdot r} \quad (2.53)$$

Las ondas planas constituyen una manera simple de representar funciones de onda. Ofrecen una base completa que es independiente del tipo de cristal y tratan a todo el espacio de manera equitativa, en contraste con otras bases que utilizan funciones localizadas del tipo Gaussianas las cuales dependen de las posiciones de los iones.

2.3.3. Representación de las ecuaciones de K-S mediante ondas planas

Utilizar un conjunto de ondas planas para expandir las funciones de onda electrónicas en sistemas periódicos conduce a una formulación particularmente

2. MODELO TEÓRICO

simple de las ecuaciones de K-S. Teniendo en cuenta el teorema de Blöch, podemos expresar el potencial de K-S (2.41) de la siguiente manera

$$v_{eff}(r) = \sum_G \bar{v}_{eff}(G) e^{iG \cdot r} \quad (2.54)$$

donde $\bar{v}_{eff}(G)$ representa la transformada de Fourier del potencial. Combinando esta expresión para el potencial y la expresión para las funciones de onda electrónicas (2.53), podemos reescribir las ecuaciones de K-S (2.40) como

$$\sum_{G'} \left[\frac{1}{2} |K + G|^2 \delta_{G,G'} + \bar{v}_{ext}(G - G') + \bar{v}_H(G - G') \right. \\ \left. + \bar{v}_{exc}(G - G') \right] c_{j,K+G'} = \epsilon_i(K) C_{j,K+G} \quad (2.55)$$

en donde puede apreciarse que la energía cinética es diagonal y se ha desglosado el potencial efectivo en las contribuciones debidas al potencial externo, el potencial de Hartree y el potencial de intercambio respectivamente. Para realizar un cálculo exacto de la ecuación (2.55), en principio, es necesario contar con infinitas ondas planas. En la mayoría de los casos afortunadamente, no todas las ondas planas de la base desempeñan un papel importante en la descripción de las funciones de onda y comúnmente las ondas planas con menor energía son las más relevantes. Lo que permite acotar su número estableciendo un límite superior para la energía cinética de dichas ondas. A este límite se lo denomina **Energía de Corte** y viene dado por

$$\frac{1}{2} |G + K| < E_{cut} \quad (2.56)$$

Este concepto representa otra de las ventajas de expandir las funciones de onda en una base de ondas planas, y es que la precisión del cálculo puede incrementarse de manera sistemática simplemente aumentando el valor de E_{cut} . Esto no sucede en las bases formadas por funciones localizadas.

La principal desventaja de utilizar ondas planas es que no son eficientes a la hora de describir funciones de onda con una pronunciada curvatura, como es el caso de las regiones cercanas a los núcleos atómicos. Estas regiones necesitan un número muy elevado de ondas planas para ser descritas con precisión, lo que

2. MODELO TEÓRICO

hace que este método se vuelva computacionalmente ineficiente. Este problema puede ser evitado considerando la denominada *aproximación del pseudopotencial*, la cual se detalla en la sección 2.3.5.

2.3.4. Puntos K

A través del uso del teorema de Blöch, cualquier integral sobre un sistema periódico con extensión infinita puede ser reemplazada por una integral en el espacio recíproco sobre la primera zona de Brillouin. A pesar de esta simplificación todavía deben calcularse las funciones periódicas en un número infinito de puntos en el espacio recíproco, los cuales se denominan puntos K. Teniendo en cuenta que las funciones de onda en el espacio recíproco no cambian apreciablemente en pequeñas distancias, pueden reemplazarse las integrales por sumatorias sobre una malla con un número suficientemente grande, aunque finito, de puntos K. Por lo tanto cualquier función $f(r)$, tal como la densidad o la energía total, puede ser calculada mediante una sumatoria discreta

$$\int_{BZ} F(K) dK = \frac{1}{\Omega} \sum_j \omega_j F(K_j) \quad (2.57)$$

donde $F(K)$ es la transformada de Fourier de $f(r)$, Ω el volumen de la celda y ω_j es un factor de peso. El número de puntos K requerido para un cálculo suficientemente preciso se determina a través de un proceso en el cual se calcula la energía total del sistema y se busca el mínimo de este valor para diferentes números de puntos K. La posición de los puntos K dentro de la zona de Brillouin debe ser cuidadosamente seleccionada, dado que una elección criteriosa de la misma conducirá a una descripción eficiente del sistema reduciendo significativamente el costo computacional del cálculo. Se han formulado diferentes aproximaciones^[128,129] para obtener el conjunto óptimo de puntos K; en este trabajo se utiliza el método denominado Monkhorst-Pack^[130], en donde los puntos K se distribuyen de manera homogénea en filas y columnas que siguen la forma de la zona de Brillouin.

Comúnmente se utiliza el conjunto de operaciones de simetría contenido en el grupo puntual del cristal con el fin de reducir aún más el número de pun-

2. MODELO TEÓRICO

tos K , limitándose así solo a aquellos contenidos dentro de la denominada zona irreductible de Brillouin. Los valores de los factores de peso ω_j son ajustados de acuerdo a este nuevo conjunto de puntos K , el cual también es utilizado para calcular las integrales (2.57). Esto resulta en una reducción considerable del costo computacional, dado que al utilizar un menor número de puntos K , se reduce la cantidad de términos en las sumatorias.

2.3.5. Aproximación del Pseudopotencial

Los electrones en la materia pueden clasificarse en dos clases principales: electrones nucleares, los cuales se hallan en orbitales cerrados y son los más cercanos al núcleo, y los electrones de valencia, los cuales se sitúan en las afueras del núcleo. La descripción mediante ondas planas de las funciones de onda de los electrones ubicados en las cercanías del núcleo no es computacionalmente eficiente, ya que es necesario considerar un número muy grande de ondas planas para describir las oscilaciones en dicha región. Como resultado, un cálculo en donde se consideren todos los electrones del sistema conlleva un costo computacional tan elevado que hace que el método sea ineficiente. Sin embargo, teniendo en cuenta que la mayoría de las propiedades físicas de los sólidos dependen de los electrones de valencia y considerando el hecho de que la estructura de los electrones nucleares permanece prácticamente inalterada en la mayoría de los procesos, puede utilizarse la denominada aproximación del Pseudopotencial.

La aproximación del Pseudopotencial, reemplaza el fuerte potencial iónico $v_{ion}(r)$ en la región del núcleo por un Pseudopotencial más débil $v_{ion}^{PS}(r)$. Las pseudo-funciones de onda $\psi^{PS}(r)$ y las verdaderas funciones de onda $\psi(r)$ del sistema son idénticas en la parte exterior de una esfera de un radio de corte determinado r_c , mientras que en la parte interior de dicha esfera las pseudo-funciones son más suaves que las verdaderas funciones de onda por lo que requieren de una cantidad mucho menor de ondas planas para ser representadas. En la Figura 2.1 se muestra esquemáticamente el concepto de la aproximación del Pseudopotencial.

2. MODELO TEÓRICO

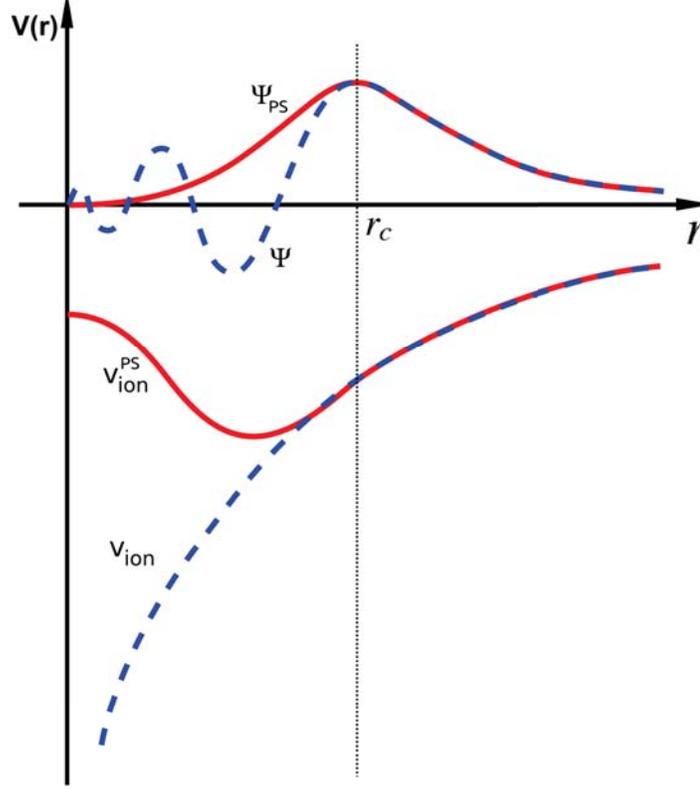


Figura 2.1: Representación esquemática de la aproximación del pseudopotencial.

La mayoría de los Pseudopotenciales utilizados en DFT son generados a partir de la resolución autoconsistente de la ecuación Schrödinger considerando la totalidad de los electrones del sistema

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} + v_H(r) + v_{exc}(r) \right] \psi_l^{AE}(r) = \epsilon_l \psi_l^{AE}(r) \quad (2.58)$$

donde $v_H(r)$ y $v_{exc}(r)$ son los potenciales de Hartree y de correlación respectivamente, mientras que ψ_l^{AE} es la función de onda para el sistema real (contiene todos los electrones) cuya componente de momento angular es l . Comúnmente la construcción de los Pseudopotenciales se realiza respetando cuatro condiciones básicas:

2. MODELO TEÓRICO

- i. La pseudofunción de onda $\psi_l^{PS}(r)$ debe ser igual a la función de onda $\psi_l^{AE}(r)$ para valores de $r \geq r_c$
- ii. La carga contenida dentro de una esfera de radio r_c debe ser la misma para ambas funciones de onda, es decir

$$\int_0^{r_c} |\psi_l^{PS}(r)|^2 dr = \int_0^{r_c} |\psi_l^{AE}(r)|^2 dr \quad (2.59)$$

y a su vez las pseudo funciones de onda deben satisfacer la condición de normalización

$$\int_0^\infty |\psi_l^{PS}(r)|^2 dr = \int_0^\infty |\psi_l^{AE}(r)|^2 dr = 1 \quad (2.60)$$

- iii. $\psi_l^{PS}(r)$ no debe contener nodos y debe ser continua en r_c , al igual que sus dos primeras derivadas.
- iv. Los autovalores de valencia del sistema que contiene todos los electrones y aquel que es aproximado a través del pseudopotencial, deben ser coincidentes.

Como puede apreciarse de las condiciones anteriores, la construcción del pseudopotencial no es única y existe una gran libertad a la hora de definir las pseudo autofunciones. Una vez creada la pseudo autofunción, el pseudopotencial iónico se obtiene invirtiendo a la ecuación (2.58)

$$v_{ion,l}^{PS}(r) = \epsilon_l - v_H^{PS}(r) - v_{exc}^{PS}(r) - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2\psi_l^{PS}(r)} \frac{d^2}{dr^2} \psi_l^{PS}(r) \quad (2.61)$$

en donde los términos $v_H^{PS}(r)$ y $v_{exc}^{PS}(r)$ se calculan a través de la pseudo autofunciones.

El hecho de que exista libertad en la construcción de los Pseudopotenciales, ha derivado en diferentes métodos para la construcción de los mismos. En este trabajo se utilizarán los Pseudopotenciales denominados **Ultrasuaves**, desarrollados por Vanderbilt^[131] en el año 1990. Estos Pseudopotenciales se caracterizan por utilizar pseudofunciones de onda más suaves que las obtenidas mediante otros

2. MODELO TEÓRICO

métodos, lo que se traduce en una menor cantidad de ondas planas necesarias para obtener la misma precisión. Este efecto se consigue relajando la condición (2.60), lo que implica una mayor flexibilidad en la construcción de las pseudo funciones de onda.

Usualmente la energía de corte E_{cut} utilizada en cálculos con Pseudopotenciales Ultrasuaves es aproximadamente la mitad de la necesaria para los cálculos realizados utilizando aquellos que cumplen estrictamente con (2.60). La cantidad de ondas planas puede estimarse como $E_{cut}^{\frac{3}{2}}$, por lo que el uso de Pseudopotenciales Ultrasuaves deriva en la utilización de una tercera parte de las ondas planas requeridas por los Pseudopotenciales convencionales.

2.4. Códigos basados en DFT implementados en este trabajo

En esta sección se detallan las características principales de los códigos utilizados para realizar los cálculos en este trabajo. Los cálculos principales para la aleación PtCo fueron realizados mediante el código VASP; sin embargo se utilizó además el código SIESTA para realizar algunos análisis adicionales sobre los resultados obtenidos previamente con VASP.

2.4.1. VASP

El programa VASP (Vienna Ab initio Simulation Package), desarrollado por el grupo del profesor J. Hafner, ha sido utilizado en este trabajo con el fin de lograr aportar una mejora en el entendimiento de las reacciones en los materiales aquí considerados. Este código aplica la teoría DFT a sistemas periódicos, utilizando ondas planas y pseudopotenciales del tipo ultrasuaves (ver sección 2.3.5), los cuales reducen el número de ondas planas necesarias para el cálculo relajando la restricción de la conservación de la normalización (2.60) en las pseudofunciones de onda.

Las ecuaciones de K-S (2.55) son resueltas de manera auto-consistente realizando una diagonalización matricial iterativa junto con una combinación eficiente de mezclado de densidad de carga del tipo Pulay/Broyden. La combinación de

2. MODELO TEÓRICO

estas dos técnicas hace al programa muy eficiente, especialmente para sistemas que involucran metales de transición los cuales presentan una estructura de bandas compleja alrededor del nivel de Fermi. El programa calcula además la fuerza actuando sobre los átomos y ésta magnitud puede utilizarse para relajar la geometría del sistema

Para aproximar al funcional de intercambio y correlación, se utiliza la aproximación del Gradiente Generalizado (ver sección 2.2.4) de Perdew y Wang debido a que conducen a una buena descripción de las energías de enlace.

La mayor parte de los algoritmos implementados en VASP utilizan un esquema iterativo de diagonalización de matrices. Estos están basados en el esquema de gradiente conjugado o en un esquema de minimización residual. Estos algoritmos funcionan de la siguiente manera: calculan el estado electrónico fundamental para una dada geometría, calculan las fuerzas y entonces basados en éstas se predice una nueva geometría. Esto pasos se repiten hasta que se alcanza el criterio de convergencia, el cual usualmente se logra cuando las diferencias en las energías obtenidas entre ciclos consecutivos son menores a valores pre-establecidos (en la mayoría de los casos se fija en $10^{-4} eV$).

Se utilizan ondas planas como conjunto de funciones base y se reemplaza la parte más cercana al núcleo de los átomos por pseudopotenciales ultra suaves. Esto permite un descenso significativo del costo computacional del algoritmo. El Hamiltoniano se determina por partes en el espacio directo y espacio recíproco. Se utilizan algoritmos del tipo “Fast Fourier Transformations” (FFT) para alternar entre el espacio real y el recíproco. Esto permite disminuir el número de ondas planas, lo cual permite diagonalizaciones parciales.

Para el mezclado de la densidad de carga, se utiliza un esquema tipo Broyden/Pulay para la convergencia en cálculos autoconsistentes del Funcional de la Densidad. Esto permite realizar la combinación lineal de dos (o más) densidades de carga; lo que puede representar importantes beneficios computacionales.

El número de puntos K utilizados para mapear la parte irreducible de la zona de Brillouin es importante para la integración precisa de las propiedades calculadas en el espacio recíproco. En nuestro caso el muestreo de puntos K se llevó a cabo utilizando el método de Monkhorst-Pack.

Desde le punto de vista computacional, todos los cálculos durante las itera-

2. MODELO TEÓRICO

ciones son guardados en memoria, por lo que es necesario para la implementación de VASP una gran cantidad de memoria así como también un buen ancho de banda en la comunicación entre la memoria y el procesador.

2.4.2. SIESTA

El programa de cálculos ab-initio SIESTA (“Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms”) está diseñado para cálculos de estructura electrónica mecano-cuántica lineal. Así como también cálculos de dinámica molecular en moléculas o sólidos. Este programa emplea orbitales que se han generado de pseudo-átomos con condiciones de contorno que verifican que la pseudo-función del vector de onda se anule de acuerdo a radios de corte que se han determinado.

SIESTA es un novedoso programa para la simulación electrónica de sistemas moleculares y materiales, estudiando sus propiedades a nivel atómico. El programa realiza una resolución de las ecuaciones de la Mecánica Cuántica que gobiernan el comportamiento de los electrones, para determinar como se mueven los átomos y simular los procesos físicos y químicos que ocurren a escala atómica. El “software” se basa en un nuevo método que permite realizar cálculos de sistemas muy grandes en tiempos razonables.

2.5. Herramientas para el análisis de resultados

El paquete VASP no provee herramientas para el análisis de las simulaciones de dinámica molecular o análisis detallado de la estructura electrónica del sistema estudiado. Sin embargo, la salida generada por el programa contiene suficiente información para evaluar detalladamente las propiedades del sistema utilizando otros programas. En esta sección se presenta una breve introducción a las propiedades de los sistemas consideradas en esta tesis. Una descripción más detallada de las propiedades electrónicas de los sólidos puede encontrarse en el libro de Hoffmann^[132].

2. MODELO TEÓRICO

2.5.1. Propiedades electrónicas

Los cálculos DFT, básicamente son cálculos de la energía total del sistema; esto es, uno obtiene la energía total E_0 del estado fundamental del sistema. Como se describió en la sección (2.2.3), los orbitales de K-S se introducen como una aproximación práctica a fines de obtener la energía electrónica del sistema. A pesar de que la función de onda exacta del sistema no se conoce, se ha demostrado^[133] que las funciones de onda de K-S pueden ser utilizadas para describir las propiedades electrónicas de las moléculas de modo similar a la aproximación tradicional de orbitales moleculares. En esta tesis las autofunciones de K-S han sido utilizadas para analizar la estructura electrónica del sistema en términos de la densidad de estados local (LDOS) y las propiedades enlazantes y antienlazantes en términos del análisis de la población de solapamiento de orbitales cristalinos (COOP).

2.5.2. Densidad de Estados (DOS)

La densidad de estados (DOS) es esencialmente el equivalente de la física del estado sólido para el diagrama de energía de los orbitales moleculares. En el caso de las moléculas uno puede, en principio, aislar cada orbital distinguiendo los orbitales del núcleo y los orbitales más externos, los cuales intervienen en la estructura molecular. Sin embargo, no existe manera de realizar este procedimiento cuando el número de orbitales es infinito y estos orbitales se encuentran confinados en un pequeño intervalo de energía. Desafortunadamente, los orbitales cristalinos (CO, por sus siglas en inglés) presentan este último comportamiento y por lo tanto la descripción de los CO no puede hacerse de la manera tradicional. La estrategia adoptada por la física del estado sólido es la de agrupar conjuntos de CO en lugar de considerarlos de manera aislada. Existen muchas maneras de agrupar dichos niveles; el concepto de bandas de energías es un ejemplo de dicho agrupamiento, en el cual básicamente se cuenta la cantidad de puntos K en un pequeño intervalo de energía entre E y $E + dE$. Una forma alternativa de realizar el agrupamiento es contar cuantos CO se encuentran en dicho intervalo de energía. Esta cantidad se denomina densidad de estados (DOS), y se define como la suma de todas las bandas de energía posibles en la primera zona de Brillouin.

La DOS brinda información sobre el **número de niveles de un electrón**

2. MODELO TEÓRICO

(orbitales moleculares) como función de la energía, y se define de forma tal que el producto $DOS(E)dE$ denota el número de niveles en el intervalo de energía infinitesimal comprendido entre E y $E+dE$. La densidad de estados total para la energía E se expresa como:

$$DOS(E) = \sum_{\alpha} \delta(E - \epsilon_{\alpha}) \quad (2.62)$$

donde ϵ_{α} denota la energía del nivel de un electrón. La integral de $DOS(E)$ sobre el intervalo $[E_1, E_2]$ da como resultado el número de estados de un electrón en dicho intervalo.

La curva de DOS cuenta niveles. La integral de la curva DOS hasta el nivel de Fermi es el número total de orbitales moleculares ocupados. Multiplicado por dos, es el número total de electrones, por lo tanto las curvas de DOS muestran la distribución de los electrones en la energía. En los cálculos, las funciones δ son aproximadas por funciones gaussianas. Es decir, las curvas DOS se realizan colocando una función gaussiana en cada punto y luego sumando la contribución de cada gaussiana es decir:

$$DOS(E) = \sum_{\alpha} g(E - \epsilon_{\alpha}) \quad (2.63)$$
$$g(E - \epsilon_{\alpha}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-(E-\epsilon_{\alpha})^2/2\sigma^2}$$

donde el parámetro σ se halla vinculado al ancho de las curvas gaussianas, un valor pequeño de este parámetro genera picos angostos.

La DOS total se puede particionar en contribuciones debidas a orbitales o átomos. Para esto se introduce un factor de peso a cada nivel electrónico de la curva DOS , obteniéndose la denominada **densidad de estados proyectada** (PDOS). Si el factor de peso está determinado por la proyección del orbital atómico ψ_i en el orbital molecular ψ_{α} se tiene

$$PDOS_{O_{A_i}}(E) = \sum_{\alpha} |\langle \psi_i | \psi_{\alpha} \rangle|^2 g(E - \epsilon_{\alpha}) \quad (2.64)$$

2. MODELO TEÓRICO

$$PDOS_{OA_i}(E) = \sum_{\alpha} \sum_j c_{i,\alpha} S_{i,j}^2 g(E - \epsilon_{\alpha}) \quad (2.65)$$

donde $S_{i,j}$ es la matriz de solapamiento.

También es posible proyectar la densidad de estados en los átomos

$$PDOS_{\mu}(E) = \sum_i^{i\epsilon_{\mu}} PDOS_{OA_i} \quad (2.66)$$

Se puede definir además una densidad de estados pesada por la población de solapamiento entre dos átomos. Esto se denomina MOOP (Molecular Orbital Overlap Population), o para el caso de cristales COOP (Cristal Orbital Overlap Population) y sus principales características se detallan en la siguiente sección.

2.5.3. Población de solapamiento de orbitales cristalinos (COOP)

Para entender las propiedades moleculares en los materiales es importante investigar las características de los enlaces entre los átomos que los componen. El método generalmente adoptado para cuantificar las contribuciones al enlace es el análisis de la densidad de estados o en su defecto el análisis de la estructura de bandas. Este procedimiento, sin embargo, no brinda información explícita acerca de los estados enlazantes o antienlazantes del sistema.

Para solucionar este problema, se utiliza el análisis de la población de solapamiento de orbitales cristalinos (COOP) con el fin de investigar las contribuciones en los enlaces químicos de los cristales, el cual se define de la siguiente manera

$$COOP_{\mu\nu}(E) = 2 \sum_{\alpha} \sum_k^{k\epsilon_{\mu}} \sum_j^{j\epsilon_{\nu}} c_{j\alpha} c_{k\alpha} S_{jk} g(E - \epsilon_{\alpha}) \quad (2.67)$$

Las características generales de las curvas COOP muestran que las regiones con valores positivos corresponden a interacciones enlazantes y las negativas a interacciones antienlazantes. Las amplitudes de estas curvas dependen del número de estados en el intervalo de energía, del solapamiento y de la magnitud de los

2. MODELO TEÓRICO

coeficientes de los orbitales moleculares. La integral de la curva COOP hasta el nivel de Fermi es el valor total de la población de solapamiento (OP, por sus siglas en inglés) del enlace especificado.

2.5.4. Método DDEC6 para el análisis de carga

Este programa realiza un análisis de OP para determinar las cargas atómicas netas (NACs, por sus siglas en inglés), los momentos de rotación atómica y los ordenes de enlace efectivos (BO, por sus siglas en inglés). Debido a que las NACs son optimizadas para reproducir simultáneamente estados químicos atómicos y al potencial electrostático que rodea al material, éstas son adecuadas para construir campos de fuerza utilizados en simulaciones atomísticas (por ejemplo, dinámica molecular clásica o simulaciones de Monte Carlo) y para cuantificar transferencia de electrones entre los átomos en materiales complejos y durante reacciones químicas. Analiza las distribuciones de densidad de electrones y espín generadas por un cálculo de química cuántica (por ejemplo, DFT, Hartree-Fock, etc.) realizado con un “software” como pueden ser VASP, Gaussian 09, CP2K, GPAW, SIESTA, etc.

Las NACs son ampliamente utilizadas en todas las ciencias químicas para resumir concisamente la información clave sobre la partición de electrones entre los átomos que conforman al material que se está estudiando. Por ejemplo, comparando el valor de las NACs antes y después de un proceso de adsorción, es posible inferir interacciones entre átomos (si hubo transferencia de carga, en qué dirección y hasta, cualitativamente, qué tan intensa fue). Debido a la naturaleza continua de la densidad de carga electrónica, y dado que los átomos no tienen fronteras definidas, el método utilizado posee cierta flexibilidad en como particionar la densidad electrónica total entre los átomos que lo conforman (AIM, por sus siglas en inglés).

Al número efectivo de enlaces existentes en el sistema orbital de dos átomos se lo conoce como orden de enlace efectivo. El mismo se define según la siguiente ecuación

$$BO = \frac{n_{e^-}^{\text{enlazantes}} - n_{e^-}^{\text{antienlazantes}}}{2} \quad (2.68)$$

donde $n_{e^-}^{\text{enlazantes}}$ se refiere al número de electrones enlazantes y $n_{e^-}^{\text{antienlazantes}}$ al

2. MODELO TEÓRICO

número de electrones antienlazantes^[134].

Aunque es un concepto ampliamente utilizado, actualmente no hay un método de análisis de la población atómica adecuado para ser usado por defecto en los programas de química cuántica. Para abordar este desafío, Manz y Limas^[135] introducen el método DDEC6 (“The Density Derived Electrostatic and Chemical”, versión 6). De modo general, evitando entrar en detalles de implementación, este método de análisis de población atómica sigue las siguientes propiedades:

1. **Asigna exactamente una distribución de electrones por átomo.** Esto se cumple con muchos, pero no todos, los métodos de asignación de cargas -por ejemplo, el QCT de Bader produce distribuciones de electrones no atómicos en materiales con atractores no nucleares^[136-138].
2. **Los electrones centrales permanecen asignados al átomo anfitrión correcto.** Este criterio no es apropiado para las tasas efectivas de APT y Born que cuantifican la respuesta del sistema a los desplazamientos nucleares. Los métodos que se ajustan directamente al potencial electrostático sin tener en cuenta los estados químicos atómicos tampoco satisfacen este criterio. Puesto que un objetivo de los métodos AIM es describir estados químicos atómicos, preferiblemente se deben asignar los electrones centrales al átomo anfitrión.
3. **Las NACs son calculados como funcionales de la distribución total de la densidad electrónica, logrando que sean formalmente independientes del tipo de conjuntos base utilizado.** Los principales propósitos de las NACs son transmitir información sobre la transferencia de carga entre átomos y reproducir aproximadamente el potencial electrostático que rodea un material, por lo que esto se vuelve una ventaja fundamental del método. Por esto las NACs son funciones de $\rho(\vec{r})$.
4. **Las distribuciones de electrones atómicas asignadas por átomo dan una expansión multipolar poliatómica que presenta una convergencia eficiente.** Las expansiones multipolares poliatómicas que incluyen términos multipolar y de penetración de carga de orden arbitrariamente

2. MODELO TEÓRICO

alto proporcionan una representación formalmente exacta del potencial electrostático^[139,139-143]. En la práctica, esta expansión normalmente se trunca en un cierto orden; por lo tanto, se busca reproducir el potencial electrostático con buena precisión utilizando los términos principales de la expansión multipolar poliatómica.

5. **Las NACs asignados usualmente siguen las tendencias de electronegatividad de la escala de Pauling.** La electronegatividad de la escala de Pauling se parametrizó para describir las direcciones típicas de transferencia de electrones en los enlaces químicos, donde los elementos de electronegatividad más elevados típicamente toman electrones de elementos de electronegatividad inferiores^[144,145].
6. **Las NACs para un elemento en particular tienen una buena capacidad de transferencia entre diferentes conformaciones que están enlazadas de manera equivalente.** La elección de este criterio, se debe a que uno de los objetivos es asignar NACs con buena transferibilidad conformacional que sean adecuados para construir campos de fuerza flexibles para simulaciones atómicas clásicas de materiales.
7. **Las NACs asignadas son químicamente consistentes con los momentos de spin atómicos.**
8. **El método tiene, previsiblemente, una convergencia rápida y robusta a una solución única.**
9. **Logra que el costo computacional de la partición de carga solo se escale linealmente con respecto al aumento del tamaño del sistema.** Este criterio es deseable para que el costo computacional del método permanezca competitivo a medida que aumenta el número de átomos en la celda unidad.

En los trabajos de Manz y Limas^[135,146,147] se pueden encontrar comparaciones con otros métodos, para los cuales algunos de los items mencionados arriba representan mejoras. Por ejemplo, la característica (1) se define para superar el

2. MODELO TEÓRICO

problema que genera el método de Bader, para algunos materiales, en los cuales es incapaz de asignar las NACs, producto de encontrar máximos locales en la densidad electrónica en posiciones diferentes a las de los núcleos atómicos, produciendo pseudo-átomos o átomos fantasmas. La característica (3) supera la dependencia del conjunto de base utilizado que presenta el método de Mülliken. La característica (8) atiende a que, debido a los atractores no-nucleares, la topología química cuántica de Bader no podría asignar NACs para algunos de estos materiales, por lo que los métodos iterativos Hirshfeld y DDEC3, no siempre convergen en una solución única. Estas características hacen que el método DDEC6 sea idóneo para ser usado como un método de asignación de carga por defecto en los programas de química cuántica.

2.5.5. Interacción de van der Waals: Método de Grimme

Durante más de una década, se sabe que los métodos DFT comúnmente utilizados no describen correctamente las interacciones de dispersión de largo alcance. Tanto LDA como GGA carecen completamente de un mecanismo para la descripción de la interacción de van der Waals (vdW), pero hay posibilidades de agregarla de una manera pragmática. La solución es añadir el término de corrección dispersiva a la energía DFT usual. La interacción no-relativista de vdW entre dos pequeñas moléculas es predecible y tiene la forma asintótica

$$E \sim -C_6/r^6 \tag{2.69}$$

donde r es la separación intermolecular (interatómica) y C_6 es un coeficiente dependiente del material. Esta relación se aplica universalmente para sistemas finitos. De esta forma, la energía de interacción de vdW se puede estimar como una suma de pares de potenciales interatómicos en la forma de la Ec. 2.69. Sin embargo, tal potencial es divergente en $r = 0$ y, por tanto, no es aplicable en general. Es posible resolver el problema multiplicando la Ec. 2.69 por una función de amortiguación de modo que la forma asintótica en $r \rightarrow \infty$ permanece y el nuevo potencial se comporta bien a r pequeño.

El enfoque de agregar un potencial interatómico a la energía DFT total se ha propuesto en varias formas, pero los más destacados han sido introducidos

2. MODELO TEÓRICO

por Grimme^[148-150], Tkatchenko y Scheffler (TS), así como como Becke y Johnson (BJ). En el método de Grimme, conocido como DFT-D2^[150], el potencial se escribe como:

$$E_{vdW} = -s_6 \sum_{i<j} \frac{C_6^{ij}}{r_{ij}^6} \frac{1}{1 + e^{-d(r_{ij}/s_R R_{ij} - 1)}} \quad (2.70)$$

$$C_6^{ij} = \sqrt{C_6^i C_6^j} \quad (2.71)$$

donde r_{ij} es la distancia entre el i -ésimo y el j -ésimo átomo. El prefactor s_6 es un parámetro de escala ajustable, que es independiente del material, pero diferente para cada versión de GGA. Los coeficientes C_6^{ij} (Ec. 2.71) introducen otro grado de empirismo a través de las constantes C_6^i , que se tabulan para cada elemento de la tabla periódica. Los parámetros $R_{ij}=R_i+R_j$ combinan los radios empíricos de van der Waals, R_i , tabulados que se utilizan con las constantes d y s_R para determinar el comportamiento de la función de amortiguación.

La regla asintótica de la ec. Ec. 2.69 no siempre funciona para los sistemas extendidos; pero, en la práctica, la asintótica inusual se revela sólo a grandes distancias, mucho más allá de la típica distancia de unión vdW. Sin embargo, el método DFT-D2 (PBE-D2) se desempeña muy bien en los sistemas en los que las interacciones de van der Waals no deben desempeñar un papel importante y que son razonablemente bien descritos por los potenciales PBE. Éste método puede utilizarse como una herramienta para la optimización estructural de sistemas arbitrarios independientemente de la naturaleza de las interacciones dominantes.

Aunque PBE-D2 conduce a una mejora de las predicciones estructurales de los sistemas extendidos, el acuerdo con el experimento todavía no es perfecto. Se ha observado una superestimación sistemática de las interacciones vdW, que se manifiesta por parámetros de red algo subestimados. Esto no es sorprendente ya que el potencial de Grimme originalmente no estaba diseñado para sistemas periódicos.

El método PBE-D2 presenta un compromiso razonable entre la exactitud y los costos computacionales, y puede extender el rango de aplicaciones de los cálculos estándar DFT de Kohn-Sham para sistemas extendidos y sólidos. El éxito del es-

2. MODELO TEÓRICO

quema de Grimme es que logra equiparar el comportamiento de varios funcionales específicos con la fórmula de energía de dispersión y así evitar la mayor parte de los efectos espúreos que pueden surgir en la región de distancias interatómicas, donde tanto la corrección funcional como la de dispersión tienen contribuciones no despreciables.

Capítulo 3

Adsorción de benceno sobre PtCo(111)

3.1. Introducción

La conversión catalítica de moléculas aromáticas es un proceso muy importante en la industria química, tanto por razones ambientales como económicas^[42,67]. La hidrogenación, o hidrogenólisis, de moléculas estables de hidrocarburos es el objetivo de la reacción principal en el refinado de petróleo y en los procesos de reformado que tienen lugar en la catálisis sobre metales de transición (MT). Por otro lado, la legislación europea estableció un límite estricto en la concentración de benceno y de otras moléculas aromáticas en los combustibles^[151,152]. Por todo ello, el estudio de los enlaces y la coordinación de compuestos aromáticos sobre superficies catalíticas de MT continúa siendo un tema de gran interés^[68].

El benceno es el modelo más simple de molécula aromática y por más que la quimisorción de esta molécula se ha estudiado en varios trabajos experimentales^[41,64-66] y teóricos^[42,67-69], las propiedades de adsorción y de reactividad con respecto a ella, permanecen en estudio con el objetivo de mejorar la comprensión y la optimización de los catalizadores.

Aún cuando los aspectos básicos de la adsorción de dicha molécula sobre superficies de MT estén razonablemente bien comprendidos, algunos aspectos importantes, como la preferencia por algún sitio particular de adsorción, la energía

3. ADSORCIÓN DE BENCENO SOBRE PTCO(111)

con que se adsorbe, o el mecanismo general de interacción metal-superficie, son muy difíciles de inducir a partir de resultados experimentales y permanecen como centro del debate^[68].

La posibilidad, en algunos casos, de obtener la ocupación de múltiples sitios de adsorción complica aún más el panorama. La espectroscopía vibracional es una de las técnicas experimentales claves utilizadas en el estudio de la adsorción de benceno.

Cálculos de Primeros Principios pueden aportar ideas adicionales y complementarias al abordaje del problema. Estos proporcionan información y permiten análisis que no pueden inducirse directamente de datos experimentales, midiendo frecuencias o intensidades de vibración.

En este capítulo modelaremos la adsorción de benceno sobre el plano (111) de la aleación PtCo y estudiaremos los cambios en la estructura electrónica y en los enlaces químicos luego de su adsorción.

3.2. Modelo de la superficie y método computacional

La estructura cristalina de la aleación PtCo presenta dos fases. Una fase químicamente desordenada de estructura cúbica centrada en las caras (FCC, Fm-3m), que corresponde a baja temperatura, y otra químicamente ordenada L_{10} o estructura tetragonal (FCT), para alta temperatura. En este trabajo se ha modelado la estructura FCT, que tiene el grupo espacial P4/mmm. Dicha elección se debe a que los electrodos de las celdas de combustibles, bajo condiciones normales de operación, son más estables en la fase de alta temperatura.

Stassi y col.^[63] estudiaron el efecto térmico en las dos estructuras estables de la aleación PtCo y encontraron que ambos catalizadores presentan un buen desempeño operando en PEMFC; sin embargo, el desempeño del catalizador de estructura FCC es ligeramente mayor a bajas temperaturas (80°C) y máxima humedad, mientras que el catalizador de estructura FCT se mostró superior en términos de rendimiento y estabilidad a altas temperaturas (110°C) y baja humedad relativa^[63]. Estas últimas condiciones son las más comunes en sistemas

3. ADSORCIÓN DE BENCENO SOBRE PtCo(111)

PEMFC para automóviles y por lo tanto las más relevantes en este capítulo. Los valores calculados para los parámetros de red a y c del “bulk” de PtCo en su estructura FCT son 3,81 Å y 3,71 Å respectivamente. Los cuales están de acuerdo con los parámetros experimentales (3,78 Å y 3,71 Å)^[153] y con los obtenidos por Hirunsit y Balbuena^[96] y de la literatura (3,812 Å y 3,708 Å)^[154]. Nosotros hemos seleccionado el plano cristalográfico (111) para determinar el sitio de adsorción del benceno y su orientación porque encontramos que es el más estable, en concordancia con los cálculos realizados por Hirunsit y Balbuena^[96].

Se utiliza la Teoría del Funcional de Densidad (DFT) para obtener las energías de adsorción, detectar las interacciones orbitales relevantes y discutir las consecuencias de adsorber C_6H_6 en la superficie.

3.2.1. Método computacional

Los cálculos de Primeros Principios basados en DFT se realizaron utilizando el paquete de simulación VASP^[155–157]. Las interacciones ion-electrón fueron descritas mediante el uso de pseudopotenciales del tipo ultrasuaves^[131], las energías de intercambio y correlación fueron calculadas utilizando la expresión de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) para la aproximación del gradiente generalizado en su forma espin-polarizado (GGA-PBE)^[158]. Se utilizó una energía cinética de corte de 400 eV para todos los cálculos, y un criterio de convergencia de la energía total de aproximadamente 1 meV/átomo y 0,001 Å para la celda primitiva del “bulk”. El esquema Monkhorst-Pack se utilizó para el mapeo de los puntos K^[159]. Los parámetros de red 3,81 Å y 3,71 Å se obtuvieron a partir de la convergencia de una malla de $7 \times 7 \times 7$. Además se realizó el análisis de Bader para calcular las cargas electrónicas en los átomos antes y después de la adsorción del benceno^[160]. Hemos definido la energía de adsorción PtCo- C_6H_6 con respecto a los átomos aislados del siguiente modo:

$$\Delta E_{ads}(PtCo + C_6H_6) = E_{Total}(C_6H_6/PtCo) - E_{Total}(PtCo) - E_{Total}((C_6H_6)_{molec}) \quad (3.1)$$

donde $E_{Total}((C_6H_6)_{molec})$ es la energía de la molécula aislada (en vacío).

Para estudiar sobre la interacción y los enlaces de C_6H_6 -PtCo se utilizaron

3. ADSORCIÓN DE BENCENO SOBRE PTCO(111)

los conceptos de Densidad de Estados (DOS) y Población de Solapamiento de los Orbitales Cristalinos (COOP) descritos por Hoffmann^[161]. La curva COOP, recordemos, es el gráfico de la Densidad de Estados ponderada por la Población de Solapamiento (OP) vs la Energía. Observando la curva COOP, analizamos la medida en que un estado específico contribuye al enlace entre átomos u orbitales^[161]. El análisis de la Población de Solapamiento (OP) y del COOP fue realizado con la herramienta de iniciativa española, para simulación electrónica de miles de átomos (SIESTA)^[162,163]. En este caso adoptamos la Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA) para incorporar los efectos de intercambio y correlación electrónicos, como describe Perdew–Burke–Ernzerhof^[125].

En todos los procedimientos se ha utilizado un conjunto de bases de valencia doble-zeta de orbitales atómicos localizados, incluyendo funciones de polarización (DZP), con un corrimiento en la energía de 50 meV y una norma dividida de 0.15^[163,164]. Fue elegida una energía de corte de 150 Ry para la grilla de integración para representar la densidad de carga^[162]. El error de la superposición de las bases (BSSE) ha sido eliminado agregando átomos fantasma para el cálculo del adsorbato. Los átomos fantasma poseen funciones base normales, por lo que no afectan el cálculo de ningún otro modo (no generan proyecciones, cargas de compensación, etc.), asegurando que los mismos grados de libertad estén disponibles para la función de onda en cualquier cálculo. Este procedimiento es llamado método de contrapeso y se describe en detalle en el trabajo de Boys y Bernardi^[165]. Los pseudopotenciales standard que conservan la norma Troullier-Martins^[166], en su forma completamente separable^[167], han sido utilizados para describir la interacción ion-electrón. Los siguientes estados electrónicos de valencia fueron considerados en la descripción de los pseudopotenciales de los átomos: Pt: $5d^9 4s^1$; Co: $3d^7 4s^2$; C: $2s^2 2p^2$ y H: $1s$.

3.2.2. Modelo de la adsorción y la superficie

Se han considerado los planos atómicos ordenados (001), (100) y (111) de la estructura FCT del PtCo para el estudio de la adsorción de benceno. El plano más estable es el (111). Los planos (100) y (110) son -7,2% y -31,4% menos estables, respectivamente, que el (111), lo cual está de acuerdo con cálculos previos

3. ADSORCIÓN DE BENCENO SOBRE PTCO(111)

de Hirunsit y Balbuena^[96] y Dannenberg y col.^[168]. Por consiguiente, los cálculos sucesivos sobre el sistema PtCo FCT se realizaron solo para este último plano. Nótese que el resultado de este estudio no involucra la estabilidad de la superficie de la aleación, la cual podría determinarse utilizando la energía libre y de segregación de la superficie como fue reportado recientemente^[169].

Representamos el plano (111) con una supercelda. La vista esquemática superior de PtCo(111) se muestra en la Figura 3.1, en la que se indican todos los posibles sitios de adsorción sobre la superficie. Con el fin de lograr el mejor compromiso entre tiempo computacional y precisión del modelo, se seleccionó un “slab” de siete capas en la dirección [111] separadas por una región de vacío. Una distancia de vacío de 6 capas ($> 13 \text{ \AA}$) fue suficiente para evitar la interacción entre réplicas periódicas. El espesor del “slab” PtCo(111) debe ser tal que aproxime correctamente la estructura electrónica del “bulk” 3D PtCo en sus capas más internas. Para lograr mayor claridad, en la Figura 3.1(a) solo se muestran las tres primeras capas del “slab”.

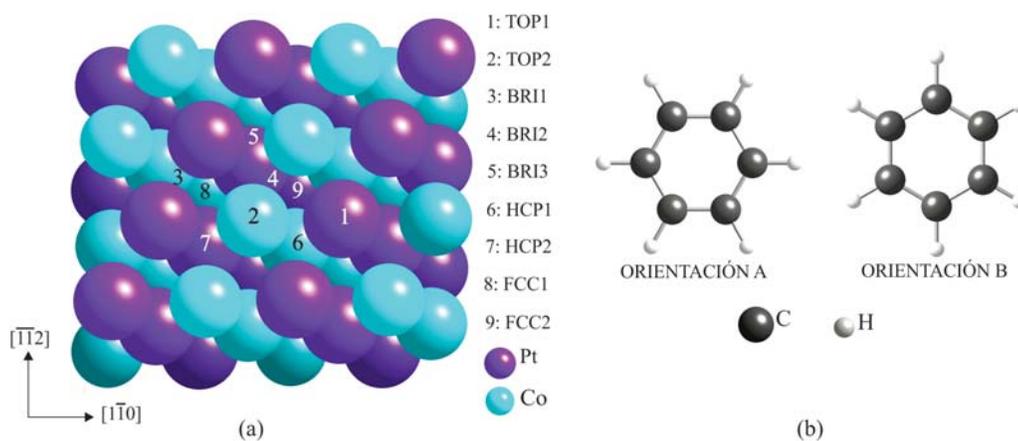


Figura 3.1: (a) Vista esquemática superior del plano (111) de la aleación PtCo; se indican los sitios de adsorción de alta simetría. (b) Esquema de las dos posibles orientaciones para la molécula de benceno.

Para la adsorción de benceno a bajo cubrimiento sobre la superficie PtCo(111) la distancia molécula-superficie ha sido optimizada, permitiendo la relajación de

3. ADSORCIÓN DE BENCENO SOBRE PTCO(111)

las primeras cuatro capas del “slab” metálico hasta lograr una convergencia de 1 meV en la energía total; las tres capas restantes se mantuvieron fijas. Hemos mapeado la adsorción de moléculas de benceno en todos los sitios de alta simetría y para dos orientaciones diferentes del benceno (A y B) (ver Figura 3.1(b)). Los diferentes sitios de adsorción tienen más de un entorno químico (ver Figura 3.1(a)). Estos sitios son: “Top” (TOP1: sobre un átomo de Pt, TOP2: sobre un átomo de Co), “Bridge” (BRI1: entre átomos de Pt, BRI2: entre átomos de Co, BRI3: entre átomos de Pt y Co), hueco FCC (FCC1: 2 átomos de Pt y 1 de Co, FCC2: 1 átomo de Pt y 2 de Co) y hueco HCP (HCP1: 2 átomos de Pt y 1 de Co, HCP2: átomos 1 átomo de Pt y 2 de Co).

3.3. Resultados y discusión

Primero se presentarán algunos resultados para la superficie de aleación pura $Pt_{50}Co_{50}(111)$. En investigaciones recientes, Hirunsit y Balbuena^[96] analizan el problema de la catálisis de aleaciones en relación con la composición de la superficie. Como se mencionó anteriormente, para una dada composición del “bulk” son posibles diferentes distribuciones atómicas en la superficie (y sub superficie).

La población de orbitales electrónicos hallada para el Pt y el Co son $6s^{1.06} 6p^{1.94} 5d^{8.80}$ y $4s^{0.47} 4p^{0.20} 3d^{6.07}$ respectivamente (ver Tabla 3.1). Se detecta transferencia de carga desde el Co hacia el Pt, como se esperaba debido a las electronegatividades. El OP entre dos átomos de Pt de la superficie es mayor que entre los vecinos más próximo $Pt_{sup}-Pt_{sub}$ (sup = superficie, sub = subsuperficie) que es lo que se esperaba pues, luego de la relajación, la distancia entre átomos de la superficie se reduce. En el caso de los enlaces Co-Co los OP son similares y también las distancias sup-sup, sup-sub. La Tabla 3.1 y los gráficos de COOP de la Figura 3.2 muestran el enlace intermetálico Pt-Co con un OP promedio de 0,228. Esta figura también muestra que la interacción metal-metal es mayormente enlazante con pocas contribuciones antienlazantes próximas al nivel de Fermi (E_F).

La estructura electrónica de los átomos de la superficie se analiza a través de las curvas de DOS total y DOS proyectadas (PDOS), las cuales se presentan en la Figura 3.3. En ellas se observa un comportamiento similar al reportado por

3. ADSORCIÓN DE BENCENO SOBRE PTCO(111)

Hirunsit y Balbuena^[96]. El ancho de la banda d es aproximadamente de 7.5 eV.

Estructura	Ocupación electrónica			Tipo de enlace	OP	Distancias (Å)
	s	p	d			
<i>PtCo</i> (111)						
<i>Pt_{sup}</i>	1,06	1,94	8,80	<i>Pt_{sup}</i> - <i>Pt_{sup}</i>	0,663	2,650
<i>Pt_{sup}</i>	1,06	1,93	8,79			
<i>Pt_{sub}</i>	0,95	1,73	8,25	<i>Pt_{sup}</i> - <i>Pt_{sub}</i>	0,471	2,715
<i>Co_{sup}</i>	0,47	0,20	6,07	<i>Co_{sup}</i> - <i>Co_{sup}</i>	0,128	2,664
<i>Co_{sup}</i>	0,47	0,21	6,12			
<i>Co_{sub}</i>	0,41	0,16	5,48	<i>Co_{sup}</i> - <i>Co_{sub}</i>	0,108	2,631
				<i>Pt_{sup}</i> - <i>Co_{sup}</i>	0,237	2,673
				<i>Co_{sup}</i> - <i>Co_{sup}</i>	0,219	2,618
<i>C₆H₆</i> "Slab"						
<i>C</i>	0,93	1,46	0,00	<i>C</i> - <i>C</i>	0,740	1,398
<i>H</i>	0,89	0,00	0,00	<i>H</i> - <i>H</i>	0,000	2,490
				<i>C</i> - <i>H</i>	0,754	1,092

Tabla 3.1: Ocupación electrónica orbital, población de solapamiento y distancias para PtCo(111) puro y benceno en vacío. (sup = superficie; sub = subsuperficie).

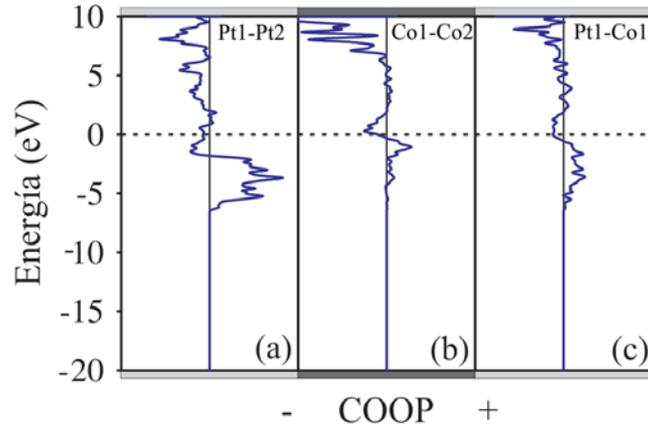


Figura 3.2: Curvas de COOP para los enlaces (a) Pt-Pt, (b) Co-Co y (c) Pt-Co antes de la adsorción.

La región cercana al nivel de Fermi muestra una distribución de densidad

3. ADSORCIÓN DE BENCENO SOBRE PTCO(111)

de spin no uniforme, lo cual es una indicación de la naturaleza magnética de la superficie y de que esto es aportado por los átomos de Co (ver Figuras 3.3(a) y (c)).

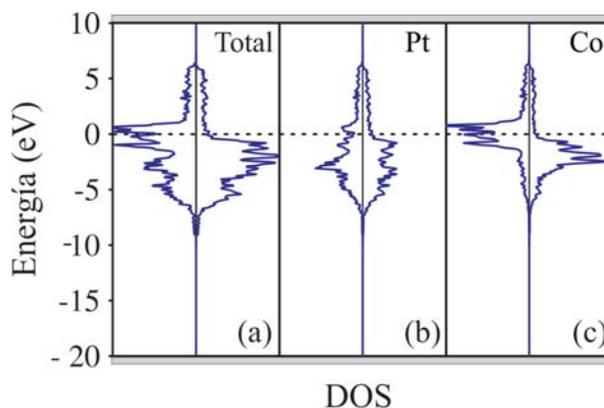


Figura 3.3: Curvas de DOS para la superficie pura: (a) Total, (b) PDOS sobre un átomo de Pt y (c) PDOS sobre un átomo de Co.

De todos los sitios de adsorción considerados para el benceno el más favorable resultó ser el BRI2 Co-Co con la orientación B del anillo (ver Figura 3.4), cuya energía es de -0,37 eV. Pussi y col.^[170] reportaron una energía de adsorción de -0,25 eV para benceno sobre Co(0001) puro, mientras que Morin y col.^[171] reportaron valores de -0,26 eV a -1,27 eV en Pt FCC puro. El segundo sitio posible de adsorción es el HCP1, el cual es menos estable (-0,28 eV) y con el benceno adsorbido en la orientación A (ver Figura 3.5). La ocupación electrónica orbital, la población de solapamiento, su cambio porcentual, la diferencia de carga y las distancias se reportan en las Tablas 3.2 y 3.3. El sitio BRI1 A es un sitio posible de adsorción inestable con una energía de -0,18 eV, mientras que los restantes sitios no son favorables.

La geometría en anillo de benceno se ve levemente distorsionada en ambas geometrías de adsorción. Barzen y col.^[172] también reportaron una inclinación del plano del benceno con respecto al “cluster” metálico (Co_n-Pt_m , $n + m \leq 3$). Morin y col.^[171] reportaron que todos los átomos de C en el anillo son equivalentes con un anillo de radio promedio de 1,445 Å y una pequeña distorsión de Kekulé cuando

3. ADSORCIÓN DE BENCENO SOBRE PTCO(111)

se adsorbe sobre Pt(111). Nuestros resultados indican que los átomos de carbono del adsorbato se encuentran a $\sim 2,10$ Å de la primera capa de la superficie y el anillo se expande ligeramente; los enlaces C-C se incrementan desde $1,398$ Å en vacío hasta $1,457$ Å y $1,475$ Å en los sitios HCP1 y BRI2 respectivamente. Un comportamiento similar es reportado por Morin y col.^[171].

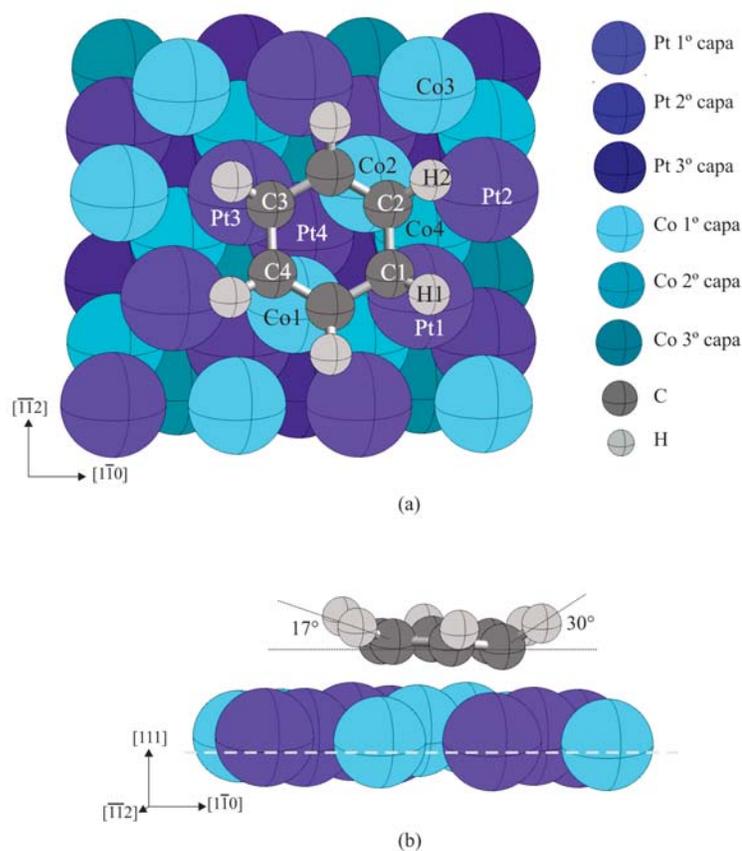


Figura 3.4: Vista esquemática de la molécula de benceno adsorbida en el sitio BRI2 B: (a) superior y (b) lateral. El color progresivamente más oscuro indica capas más internas. Se indican el desplazamiento vertical y los ángulos C-H.

En ambos sitios (BRI2 y HCP1), los átomos metálicos debajo del benceno se

3. ADSORCIÓN DE BENCENO SOBRE PTCO(111)

mueven hacia arriba, hacia el anillo de C. La mayor deformación de la superficie, fue producida por el desplazamiento de los átomos de Co o Pt de la primera capa, siendo éste de entre $-0,06$ y $0,20$ Å. Deformaciones similares, en la primera capa del sustrato fueron reportadas por Pussi y col.^[170], Morin y col.^[171], Mittendorfer y Hafner^[173], y Yamagishi y col.^[174].

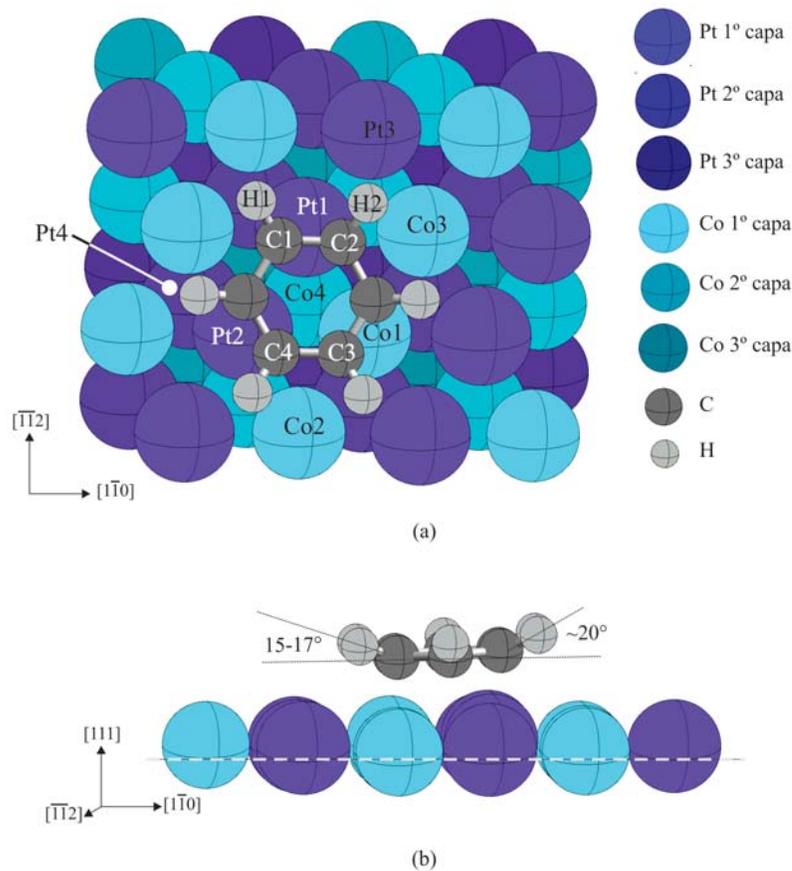


Figura 3.5: Vista esquemática de la molécula de benceno adsorbida en el sitio HCP1 A: (a) superior y (b) lateral. El color progresivamente más oscuro indica capas más internas. Se indican el desplazamiento vertical y los ángulos C-H.

El enlace de menor distancia resultó ser el de C-Co con $2,132$ Å (HCP1) y

3. ADSORCIÓN DE BENCENO SOBRE PTCO(111)

2,145 Å (BRI2). Este valor es menor a la medición LEED que Pussi y col.^[170] reportaron, $(2,26 \pm 0,09)$ Å. En el caso de Pt FCC, Wander y col.^[175] reportaron una distancia C-Pt de $(2,25 \pm 0,05)$ Å, que es comparable con los valores que hemos obtenido computacionalmente, 2,237 Å (HCP1) y 2,173 Å (BRI2). Morin y col.^[171] publicaron una distancia C-Pt (para Pt FCC) de 2,20 Å.

Átomo	Oc. electrónica			Δ Carga	Tipo de enlace	OP	Δ OP	Dist.(Å)
	s	p	d					
Pt1	0,91	1,71	8,51	0,665	Pt1-Pt2	0,576	-13,2	2,676
Pt2	1,03	1,79	8,69	0,269				
Co1	0,34	0,17	6,16	0,075	Co1-Co2	0,034	-73,4	3,010
Co2	0,33	0,17	5,29	0,240	Pt1-Co1	0,158	-33,5	2,692
C1	0,95	3,11	0,00	-1,959	C1-C2	0,925	+25,0	1,475
H1	1,02	0,00	0,00	-0,245	H1-H2	0,000	00,0	2,468
					C1-H1	0,884	+17,2	1,099
					Pt1-C1	0,483	-	2,186
C4	0,96	3,10	0,00	-1,977	Co1-C4	0,175	-	2,126

Tabla 3.2: Ocupación electrónica orbital, población de solapamiento, Δ OP %, Δ Carga y distancias para $(C_6H_6)_{BRI2B}/PtCo(111)$.

Átomo	Oc. electrónica			Δ Carga	Tipo de enlace	OP	Δ OP	Dist.(Å)
	s	p	d					
Pt1	0,85	1,62	8,38	0,932	Pt1-Pt2	0,483	-27,1	2,710
Pt2	0,85	1,65	8,37	0,918				
Co1	0,33	0,18	6,31	0,017	Co1-Co2	0,101	-21,1	2,685
Co2	0,43	0,17	5,93	0,228	Pt1-Co1	0,179	-24,5	2,745
C1	0,94	3,01	0,00	-1,867	C1-C2	0,925	+25,0	1,457
H1	1,03	0,00	0,00	-0,253	H1-H2	0,000	00,0	2,497
					C1-H1	0,892	+18,6	1,094
C3	0,96	3,13	0,00	-2,008	Co1-C3	0,181	-	2,132
					Pt1-C1	0,346	-	2,237

Tabla 3.3: Ocupación electrónica orbital, población de solapamiento, Δ OP %, Δ Carga y distancias para $(C_6H_6)_{HCP1A}/PtCo(111)$.

3. ADSORCIÓN DE BENCENO SOBRE PTCO(111)

El ángulo de inclinación del H encontrado en el sitio “Bridge” es de 17° con el Pt en el centro y de 30° con el Co en el centro. En el sitio HCP los valores son 20° y 16° con los mismos centros, respectivamente. Morin y col.^[171] computaron un ángulo de inclinación de $37,2^\circ$ y $15,5^\circ$ para diferentes enlaces C-H en Pt, y González y col.^[176] reportaron un ángulo para los H del anillo de 12° en Co puro HCP.

Las estructuras electrónicas (DOS) se muestran en la Figura 3.6.

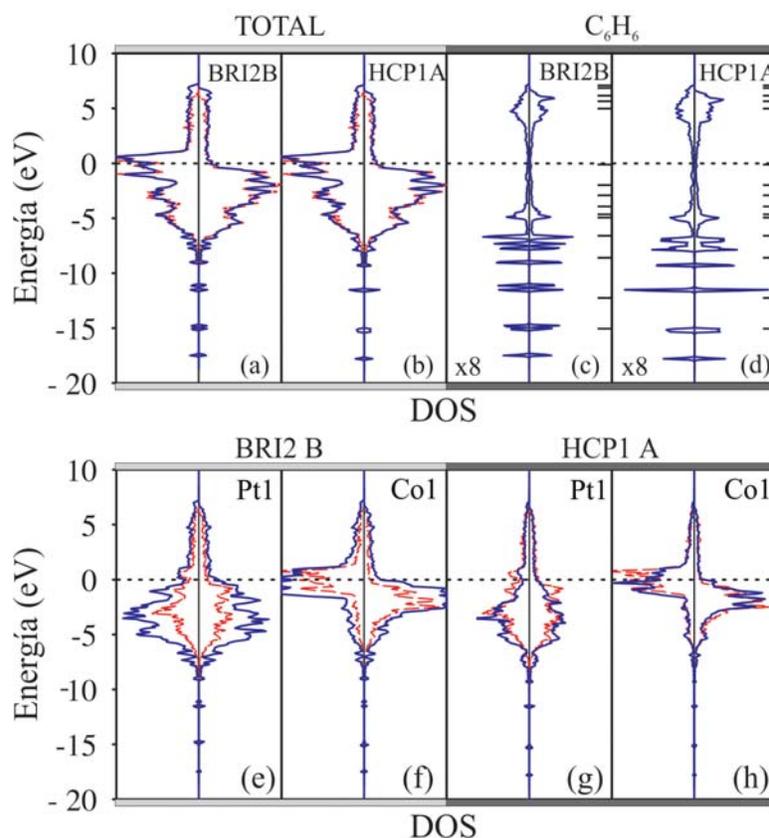


Figura 3.6: Curvas de DOS luego de la adsorción: (a) y (b) Total, PDOS (c) y (d) sobre la molécula de benceno, (e) y (g) sobre un átomo de Pt, y (f) y (h) sobre un átomo de Co para los sitios BRI2 B y HCP1 A respectivamente. La línea roja punteada indica antes de la adsorción. Los niveles moleculares en vacío se indican con barras a la derecha en (c) y (d).

3. ADSORCIÓN DE BENCENO SOBRE PTCO(111)

En la Figura 3.6 se observa una serie de pequeños picos por debajo de -9,2 eV que provienen de los orbitales de la molécula de benceno estabilizada luego de la adsorción (observar las barras de la derecha en las Figuras 3.6(c) y (d)). Una mayor hibridización en la región (-6,5 , -9,2) eV es detectada en el sitio BRI2 B mostrando interacción entre los orbitales del benceno y el fondo de la banda d del metal (ver Figuras 3.6(e) y (f)).

Respecto a los enlaces, el panorama es diferente para los sitios HCP y “Bridge”. En el sitio HCP, el OP de la mayor parte de los enlaces metal-metal disminuye siendo el más afectado el enlace intermetálico (ver Tabla 3.3 y curvas COOP en la Figura 3.7) mientras que los enlaces Pt-C y Co-C se fortalecen (ver enlaces Pt1-C, Co1-C3 de la Figura 3.5).

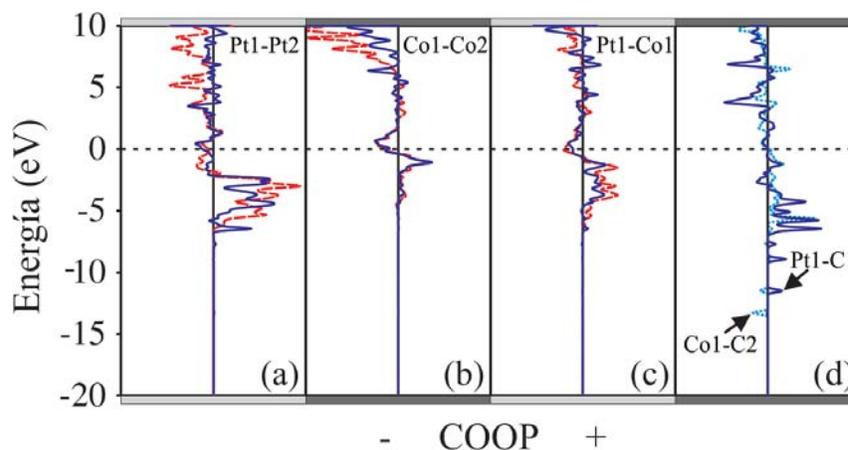


Figura 3.7: Curvas de COOP para los enlaces (a) Pt-Pt, (b) Co-Co, (c) Pt-Co y (d) Co-C y Pt-C, antes (línea roja punteada) y después (línea azul continua y celeste punteada) de la adsorción del benceno en el sitio HCP1.

En el sitio “Bridge”, el OP del enlace Pt-Pt disminuye en un 13,2% (Figura 3.8(a)) mientras que el de enlace Co1-Co2 lo hace en alrededor del 73%; lo cual se esperaba puesto que se trata de los átomos que conforman el BRI2. El desplazamiento de los átomos del mismo disminuye la distancia entre los dos átomos de Co vecinos (de 2,664 a 2,486 Å), luego el OP se incrementa (49%). Nuevamente,

3. ADSORCIÓN DE BENCENO SOBRE PTCO(111)

el OP del enlace intermetálico Pt-Co disminuye cerca del 33 %, mientras que los enlaces Pt-C y Co-C se fortalecen (Figura 3.8). El OP del enlace C-C se incrementa en ambos sitios debido a la interacción del enlace con el orbital d del metal (ver bandas entre -6,9 eV y 1,5 eV) (comparar Figuras 3.9(a) con (b) y (c)). Un comportamiento similar ha sido detectado para el enlace C-H (comparar Figuras 3.9(d) con (e) y (f)).

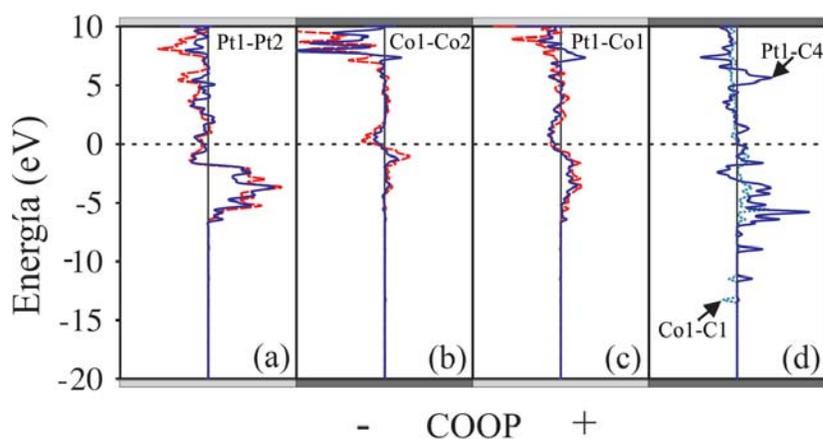


Figura 3.8: Curvas de COOP para los enlaces (a) Pt-Pt, (b) Co-Co, (c) Pt-Co y (d) Co-C y Pt-C, antes (línea roja punteada) y después (línea azul continua y celeste punteada) de la adsorción del benceno en el sitio BRI2.

Finalmente, también se han computado las frecuencias de vibración una vez quimisorbida la molécula. Como referencia, se calcularon primero las frecuencias de vibración del benceno en fase gaseosa para los modos A_{1g} y B_{2u} [177]. Los valores obtenidos, junto con los experimentales se muestran en la Tabla 3.4 [53,177,178]. Los valores se asemejan mucho, con una diferencia máxima del $\sim 4\%$. Las frecuencias de vibración calculadas con la molécula adsorbida se presentan en la Tabla 3.5 para las dos geometrías consideradas.

Las frecuencias pos adsorción difieren de las obtenidas para el benceno en la fase gaseosa; estas han sido desplazadas hacia el rojo luego de la adsorción y son similares a las encontradas para el benceno sobre el plano (111) de Pt FCC puro [179]. La reducción en las frecuencias de los modos de vibración que involucran

3. ADSORCIÓN DE BENCENO SOBRE PTCO(111)

enlaces C-C es consistente con el estrechamiento de esos enlaces (ver Tablas 3.1, 3.2 y 3.3) y con la formación de los enlaces Pt-C y Co-C.

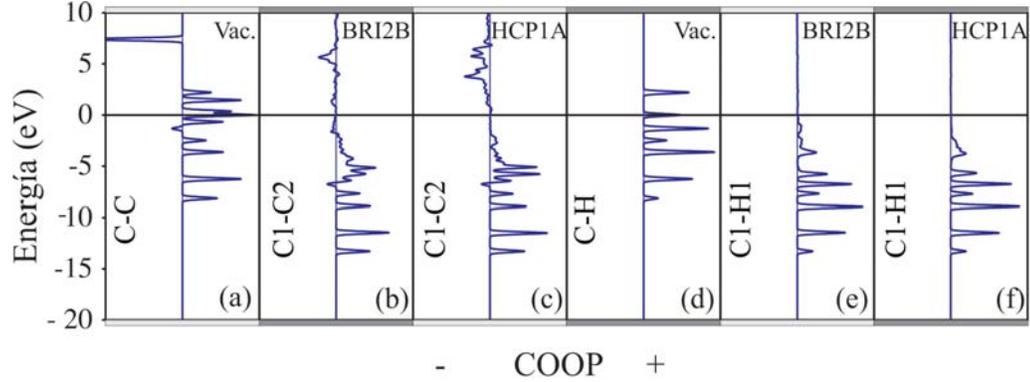


Figura 3.9: Curvas de COOP para los enlaces C-C y C-H de la molécula de benceno: (a) y (d) en vacío, (b) y (e) luego de ser adsorbida en el sitio BRI2 B, (c) y (f) luego de ser adsorbida en el sitio HCP1 A.

	Exp. ^[53]	PW91 ^[177]	Gaussian ^[177,178]	En este estudio
A_{1g}	993	992	1001, 1013	1014
A_{1g}	3074	3129	3149, 3201	3205
B_{2u}	1150	1136	1156, 1164	1143
B_{2u}	1309	1352	1366, 1351	1360

Tabla 3.4: Frecuencias de vibración del benceno luego de la adsorción, modos A_{1g} y B_{2u} (en cm^{-1}).

	Pt(111) ^[164]		Pt(111) ^[179]	En este estudio	
	BRI 30°	HCP 0°	HREELS	BRI2 B	HCP1 A
A_{1g}	826	860	825	835	870
A_{1g}	3103	3125	3015	3022	3050
B_{2u}	1140	1154	1130	1136	1139
B_{2u}	1313	1345	1305	1321	1333

Tabla 3.5: Comparación entre las frecuencias de vibración del benceno adsorbido sobre Pt(111) y sobre PtCo(111), modos A_{1g} y B_{2u} (en cm^{-1}).

3. ADSORCIÓN DE BENCENO SOBRE PTCO(111)

Lehwald y col.^[180] explicaron mediante HREELS el desplazamiento de las frecuencias de vibración del benceno absorbido sobre Pt(111) y Ni(111), relacionándolo con la interacción electrónica entre los orbitales d del metal y las moléculas adsorbidas en los sitios “Top” y hueco tri-coordinado, respectivamente. Un estudio detallado del espectro de vibración de la molécula de benceno adsorbida en Pt(111) fue reportado por Morin y col.^[171].

3.4. Conclusiones

En este capítulo investigamos la adsorción de benceno sobre la superficie (111) de la aleación PtCo FCT. El sitio más favorable para la misma es el “Bridge” Co-Co, con una energía de -0,37 eV; la cual se encuentra entre los valores reportados para la adsorción en Co HCP puro y el reportado para Pt FCC puro. Se observó una deformación significativa de la superficie. Los ángulos de inclinación asimétricos del H van desde 17° con centro en el Pt hasta 30° con centro en el puente Co-Co. Se observó una gran hibridización en el sitio “Bridge”, indicando la interacción de los orbitales del benceno con el fondo de la banda d de los átomos metálicos.

Se encontró que los enlaces C-C y C-H se fortalecieron mientras que los enlaces Pt-Pt, Co-Co y Pt-Co se debilitaron al ocurrir la adsorción (13,2 %, 73 % y 33 % respectivamente). Las frecuencias de vibración calculadas para el sistema con el benceno adsorbido, tal como sucede para el Pt(111), sufren un desplazamiento hacia el rojo en comparación con la molécula libre en fase gaseosa.

Capítulo 4

Co-adsorción de benceno y CO sobre PtCo(111)

4.1. Introducción

El incremento de la demanda energética, el agotamiento de las reservas de combustibles fósiles y la contaminación ambiental debido a la polución han impulsado la búsqueda de dispositivos de conversión de energía de alta eficiencia y bajas emisiones. Las celdas de combustible a base de hidrógeno o de pequeñas moléculas orgánicas tienen el potencial para cumplir estos requisitos^[27,181,182].

La conversión catalítica de moléculas aromáticas es un proceso muy importante en la industria química, tanto por razones ambientales como económicas. La hidrogenación, o hidrogenólisis, de moléculas estables de hidrocarburos es el objetivo de la reacción principal en el refinado de petróleo y en los procesos de reformado que tienen lugar en catalizadores de metales de transición. Un fuerte incentivo es proporcionado por la legislación europea, que recordemos establece un límite estricto en la concentración de benceno y de otras moléculas aromáticas en los combustibles. Como consecuencia, el enlace y la coordinación de compuestos aromáticos sobre superficies de metales de transición (catalizador) continúa siendo un tema de gran interés^[68].

El benceno es un modelo simple de molécula aromática; sus propiedades de reactividad permanecen en estudio con la intención de mejorar la comprensión y

4. CO-ADSORCIÓN DE BENCENO Y CO SOBRE PTCO(111)

la optimización de los catalizadores.

El CO es uno de los residuos más comunes en los diferentes procesos de interés catalítico. Adsorbiendo moléculas de CO puede guiarse a moléculas preadsorbidas desordenadas hacia una fase ordenada. Esto ha sido observado para etileno y benceno, entre otros, sobre varias superficies metálicas. La característica común de estos últimos adsorbatos es que ellos son “donadores” relativos de electrones, comparados con el “acceptor” de electrones CO .

Cálculos de Primeros Principios pueden aportar ideas adicionales y complementarias al abordaje del problema. Estos proporcionan información o permiten realizar análisis que no pueden alcanzarse fácilmente a partir de los experimentos.

La aleación PtCo se ha empleado para múltiples propósitos debido a su interesante comportamiento magnético y catalítico^[36-40]. Se ha encontrado que el PtCo es un catalizador activo en el proceso de Fischer–Tropsch y en las reacciones de óxido-reducción a bajas temperaturas^[41,42]. Es bien conocido, y la base de muchas aplicaciones tecnológicas actuales, que las propiedades catalíticas de las aleaciones son frecuentemente superiores a las de los metales puros^[50].

En este capítulo modelaremos la co-adsorción de benceno y CO en el plano (111) de la aleación PtCo para estudiar los cambios en la estructura electrónica y en los enlaces químicos luego de la adsorción.

4.2. Modelo de la superficie y método computacional

La estructura cristalina de la aleación PtCo presenta dos fases. Una fase cúbica centrada en las caras (FCC), que corresponde a baja temperatura, y otra estructura L_{10} tetragonal (FCT), para alta temperatura. En este capítulo se ha modelado la estructura FCT, que recordemos tiene grupo espacial $P4/mmm$.

Los valores calculados para los parámetros de red a y c del “bulk” de PtCo en su estructura FCT son 3,81 Å y 3,71 Å respectivamente. Lo cual está de acuerdo con los parámetros experimentales y con los obtenidos por otros autores^[96,154]. Hemos seleccionado el plano cristalográfico (111) para estudiar la co-adsorción, porque encontramos que es el más estable de los de bajo índice (ver capítulo

4. CO-ADSORCIÓN DE BENCENO Y CO SOBRE PTCO(111)

anterior). Se utiliza la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) para obtener las energías de adsorción, detectar las interacciones orbitales relevantes y discutir las consecuencias de incorporar C_6H_6 y CO a la superficie.

4.2.1. Método computacional

Los cálculos de Primeros Principios basados en DFT se realizaron mediante el paquete de simulación VASP. Se utilizó una energía cinética de corte de 400 eV para todos los cálculos y un criterio de convergencia de la energía total de aproximadamente 1 meV/átomo y 0.001 Å para la celda primitiva del “bulk”. El esquema Monkhorst-Pack se utilizó para el mapeo de los puntos K^[159]. Los parámetros de red 3,81 Å y 3,71 Å, se obtuvieron a partir de la convergencia de una malla de $7 \times 7 \times 7$. Además se realizó el análisis de Bader para calcular las cargas electrónicas en los átomos antes y después de la co-adsorción del benceno y el CO ^[160].

Definimos la energía de estabilización del sistema $PtCo-C_6H_6-CO$ con respecto a los átomos aislados del siguiente modo:

$$\Delta E_{ads} = E_T((C_6H_6+CO)/PtCo) - E_T(PtCo) - E_T((C_6H_6)_{molec}) - E_T((CO)_{molec}) \quad (4.1)$$

donde $E_{Total}((C_6H_6)_{molec})$ y $E_{Total}((CO)_{molec})$ son las energías de las moléculas aisladas de benceno y de monóxido de carbono, respectivamente.

Para estudiar la interacción y los enlace de $(C_6H_6+CO)/PtCo$ utilizamos, al igual que en el capítulo anterior, los conceptos de Densidad de Estados (DOS) y Población de Solapamiento de los Orbitales Cristalinos (COOP)^[161]. El análisis de OP y de COOP fue realizado con el paquete SIESTA^[162,163] nuevamente; donde los siguientes estados electrónicos de valencia fueron considerados en la descripción de los pseudopotenciales de los átomos: Pt: $5d^9 4s^1$; Co: $3d^7 4s^2$; C: $2s^2 2p^2$; H: $1s$ y O: $2s^2 2p^3$.

4.2.2. Modelado de la adsorción y de la superficie

En el capítulo anterior hemos estudiado la adsorción de benceno en PtCo y calculado la estabilidad de los planos atómicos de bajo índice en la estructura

4. CO-ADSORCIÓN DE BENCENO Y CO SOBRE PTCO(111)

PtCo FCT. El plano más estable resultó ser el (111)^[169], en coincidencia con los cálculos de Hirunsit y Balbuena^[96], y Dannenberg y col.^[168]. Aquel estudio no se ocupaba de la estabilidad de la superficie de la aleación, la cual puede determinarse utilizando la energía libre y de segregación de la superficie, como se reportó recientemente^[109]. Al plano (111) lo representamos con una supercelda, construida de igual modo que el indicado en el capítulo anterior.

Previamente mapeamos la adsorción de benceno en todos los sitios de alta simetría de la superficie encontrando que los más estables son el “Bridge” Co-Co y el HCP formado por 2 átomos de Pt y 1 de Co, pero con diferentes orientaciones de la molécula^[169]. En el “Bridge” la molécula adsorbida se localiza 30° rotada respecto de la orientación del HCP.

4.3. Resultados y discusión

La adsorción de *CO* sobre PtCo(111) se ha estudiado experimentalmente. Gauthier y col.^[89] encontraron que, a bajos niveles de cubrimiento, esta molécula se adsorbe en un sitio “Top” de Pt. Por lo tanto, para empezar con nuestro modelo de co-adsorción, ubicamos la molécula de *CO* sobre un átomo de Pt cercano al anillo aromático, el cual se encuentra preadsorbido y en los sitios favorables determinados en el capítulo anterior.

Se han considerado dos posibles átomo de Pt como lugares privilegiados para la adsorción de *CO*, uno cercano al anillo de carbono (Pt3 en las Figuras 4.1 y 4.2) y otro casi tocando al anillo. Luego de la optimización, se encontró que la molécula de monóxido de carbono permanece en el sitio “Top” sobre el átomo de Pt, pero desplazada del centro del átomo metálico, formando un ángulo azimuthal respecto de éste. Las geometrías finales se muestran en las Figuras 4.1(a) y 4.2(a); por claridad solo se presentan las primeras tres capas del “slab”.

En el caso del benceno en el sitio “Bridge”, de las dos posibles ubicaciones sitio “Top” Pt, solo una resultó favorable con un ángulo azimuthal de aproximadamente 46,4° y un ángulo de inclinación de 4,5° (ver Figura 4.1(b)).

En el caso del sitio HCP, las dos posiciones “Top” Pt elegidas resultaron ser favorables. En la geometría más estable, el ángulo azimuthal y el de inclinación fueron 52,21° y 3,23°, respectivamente; mientras que en el caso menos favorable

4. CO-ADSORCIÓN DE BENCENO Y CO SOBRE PTCO(111)

En las Figuras 4.1(b) y 4.2(b) solo se indican los ángulos de inclinación en virtud de no perder claridad.

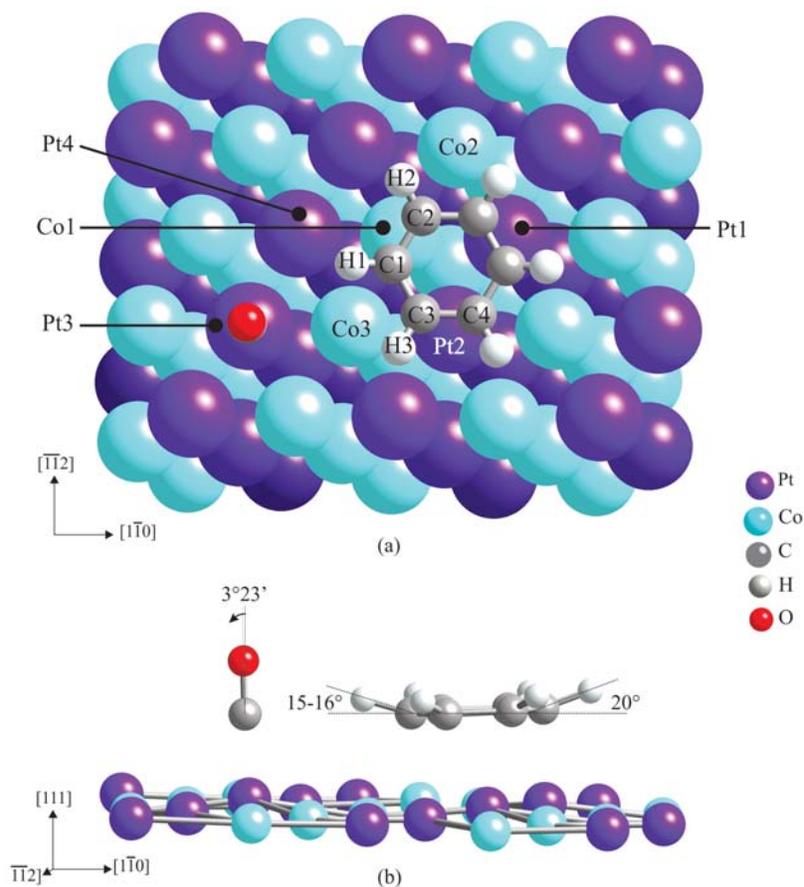


Figura 4.2: (a) Vista esquemática superior de $((C_6H_6)_{HCP}+CO)/PtCo(111)$. El color progresivamente más oscuro indica capas cada vez más internas. (b) Vista esquemática lateral donde se indican los ángulos C-H y C-O.

La preferencia en la adsorción de CO sobre el sitio Pt está de acuerdo con experimentos reportados en la literatura. Las energías de adsorción previamente determinadas para bajas concentraciones de CO sobre Pt(111)^[183] son algo mayores que sobre la superficie de empaquetamiento compacto de Co^[184]. Esto no cambia en la aleación. Una adsorción más fuerte sobre platino que sobre cobalto

4. CO-ADSORCIÓN DE BENCENO Y CO SOBRE PTCO(111)

puede parecer poco intuitivo, pues no sigue la tendencia de disminución de reactividad con el aumento de ocupación de la banda d. Se sabe, sin embargo, que el magnetismo de los elementos 3D puede debilitar significativamente la adsorción a fin de contrarrestar esta tendencia^[89].

La co-adsorción de C_6H_6 y CO es un proceso favorable en la superficie estudiada. Cuando el benceno está adsorbido en el sitio “Bridge”, la energía obtenida para la co-adsorción es de -1,60 eV, mientras que para el HCP es de -1,62 eV. El CO “desplaza” levemente al benceno en la superficie y genera una fase superficial ordenada, no presente en la adsorción por separado de dichas moléculas. Por otro lado, se puede predecir la secuencia de la co-adsorción. Para ello, primero debemos obtener el sitio más favorable para adsorber CO sobre PtCo(111). Según los resultados obtenidos, dicho el sitio es un TOP Pt con una energía de adsorción de -1,08 eV, en buen acuerdo con la literatura existente. Recordemos que para el benceno solo las energías eran -0,32 eV y -0,28 eV en los sitios “Bridge” y HCP respectivamente^[185]. Luego, si el primer paso en la co-adsorción es adsorber CO y luego el benceno, la energía obtenida es menor a la calculada en la secuencia inversa. Indicando entonces que se adsorbe primero el benceno y luego el CO .

El valor de la población de los orbitales del Pt y del Co para la superficie limpia son $6s^{1,06} 6p^{1,94} 5d^{8,80}$ y $4s^{0,47} 4p^{0,20} 3d^{6,07}$ respectivamente (ver Tabla 4.1).

Estructura	Ocupación electrónica			Tipo de enlace	OP	Distancias (Å)
	s	p	d			
<i>PtCo</i> (111)						
<i>Pt</i>	1,06	1,94	8,80	<i>Pt-Pt</i>	0,663	2,650
<i>Co</i>	0,47	0,20	6,09	<i>Co-Co</i>	0,128	2,664
				<i>Pt-Co</i>	0,237	2,673
C_6H_6						
<i>C</i>	0,93	1,46	0,00	<i>C-C</i>	0,740	1,398
<i>H</i>	0,89	0,00	0,00	<i>H-H</i>	0,000	2,490
				<i>C-H</i>	0,754	1,092
CO						
<i>C</i>	0,44	0,38	0,00	<i>C-O</i>	0,854	1,143
<i>O</i>	1,61	3,56	0,00			

Tabla 4.1: Ocupación electrónica orbital, población de solapamiento y distancias para PtCo(111) puro y, C_6H_6 y CO en vacío.

4. CO-ADSORCIÓN DE BENCENO Y CO SOBRE PTCO(111)

Después de la co-adsorción, la población orbital computada para la geometría del benceno adsorbido en el sitio “Bridge” fue para el Pt: $6s^{1,01} 6p^{1,75} 5d^{8,72}$ y para el Co: $4s^{0,33} 4p^{0,17} 3d^{6,01}$ (ver Tabla 4.2), y para el caso del benceno en el sitio HCP, Pt: $6s^{0,85} 6p^{1,63} 5d^{8,31}$ y Co: $4s^{0,33} 4p^{0,18} 3d^{5,96}$ (ver Tabla 4.3). La transferencia de carga ocurrió desde el Co hacia el Pt, como era de esperarse a partir de la diferencia en las electronegatividades.

Átomo	Oc. electrónica			Δ Carga	Tipo de enlace	OP	Δ OP	Dist.(Å)
	s	p	d					
Pt1	1,01	1,76	8,74	0,712	Pt1-Pt2	0,589	-11,2	2,670
Co1	0,33	0,17	6,01	0,233	Co1-Co2	0,198	+54,7	2,520
					Co1-Co3	0,039	-69,5	3,001
					Pt1-Co1	0,309	+30,4	2,548
					Pt2-Co3	0,197	-16,9	2,681
C1	0,96	3,10	0,00	-1,973	C1-C2	0,921	+24,4	1,470
					C1-C3	1,114	+50,5	1,418
H1	1,02	0,00	0,00	-0,250	C1-H1	0,892	+18,3	1,098
					Pt2-C2	0,503	-	2,181
					Pt1-H1	0,002	-	2,839
					Co1-C1	0,173	-	2,124
CCO	1,03	2,51	0,00	-2,805	CCO-O	0,741	-13,2	1,161
O	1,60	5,12	0,00	-2,143	CCO-Pt3	1,455	-	1,866
Pt3	0,89	1,96	7,98	1,285	CCO-Co2	0,008	-	3,307
					CCO-H1	0,0001	-	3,425

Tabla 4.2: Ocupación electrónica orbital, población de solapamiento, Δ OP %, Δ Carga y distancias para $((C_6H_6)_{BRI2B}+CO)/PtCo(111)$.

La geometría del anillo presenta una ligera distorsión luego de la adsorción^[169]. En el caso de la adsorción de C_6H_6 solo, los enlaces C-C se incrementaron desde 1,398 Å en el vacío hasta 1,475 y 1,457 Å (distancias más largas) en los sitios BRI2 y HCP1 respectivamente^[169]. Pero cuando la co-adsorción es considerada, las distancias $C_{C_6H_6}-C_{C_6H_6}$ son reducidas en ambos sitios respecto de la situación previa (ver Tablas 4.1, 4.2 y 4.3).

El enlace de menor distancia $C_{C_6H_6}-Co$ mide 2,124 Å para el benceno en el sitio BRI2 y 2,115 Å en sitio HCP1 (ver Tablas 4.1 y 4.2). Estos valores son ligeramente inferiores a los reportados en el capítulo anterior (2,145 Å para BRI2

4. CO-ADSORCIÓN DE BENCENO Y CO SOBRE PTCO(111)

y 2,132 Å para HCP1). En el caso $C_{C_6H_6}-Pt$, el valor computado para la distancia es 2,181 Å (BRI2) y 2,226 Å (HCP1) (ver Tablas 4.1 y 4.2), que son similares a los obtenidos previamente (2,237 y 2,173 Å, respectivamente)^[169].

Átomo	Oc. electrónica			Δ Carga	Tipo de enlace	OP	Δ OP	Dist.(Å)
	s	p	d					
Pt1	0,85	1,63	8,31	0,989	Pt1-Pt2	0,484	-27,0	2,710
Co1	0,33	0,18	5,96	0,376	Co1-Co2	0,100	-21,9	2,691
					Co1-Co3	0,124	-03,1	2,645
					Pt1-Co1	0,188	-20,7	2,731
					Pt2-Co3	0,248	+04,6	2,617
C1	0,96	3,13	0,00	-1,704	C1-C2	1,056	+42,7	1,458
					C1-C3	0,984	+33,0	1,426
H1	1,03	0,00	0,00	-0,134	C1-H1	0,892	+18,3	1,097
					C4-Pt2	0,348	-	2,226
					C2-Co1	0,175	-	2,115
					H1-Pt4	0,007	-	2,820
C_{CO}	1,04	2,50	0,00	-2,801	$C_{CO}-O$	0,738	-13,6	1,165
O	1,60	5,12	0,00	-2,148	$C_{CO}-Pt3$	1,460	-	1,863
Pt3	0,89	1,93	7,96	1,329	$C_{CO}-Co3$	0,006	-	3,309
					$C_{CO}-H1$	0,001	-	3,090

Tabla 4.3: Ocupación electrónica orbital, población de solapamiento, Δ OP %, Δ Carga y distancias para $((C_6H_6)_{HCP1A}+CO)/PtCo(111)$.

Considerando el monóxido de carbono, se observa para las dos geometrías consideradas la distancia $C_{CO} - O$ aumenta alrededor de un 2 % respecto de la misma en el vacío y que el átomo de Pt debajo de la molécula experimenta un desplazamiento vertical hacia arriba, respecto del nivel de la superficie. La distancia $Pt-C_{CO}$ también es similar en ambas superficies ($\sim 1,86$ Å). Dicho átomo de Pt es el más afectado de la superficie, la población de su orbital d se ve reducida desde $5d^{8,80}$ hasta $5d^{8,72}$ y $5d^{7,79}$ (ver Tablas 4.2 y 4.3).

Las estructuras electrónicas (gráfico DOS) del “slab” de la superficie y de las moléculas adsorbidas se muestran en las Figuras 4.3 y 4.4. Las curvas de DOS totales muestran un comportamiento similar después de la co-adsorción en ambas situaciones consideradas (ver Figuras 4.3(a) y 4.4(a)).

4. CO-ADSORCIÓN DE BENCENO Y CO SOBRE PTCO(111)

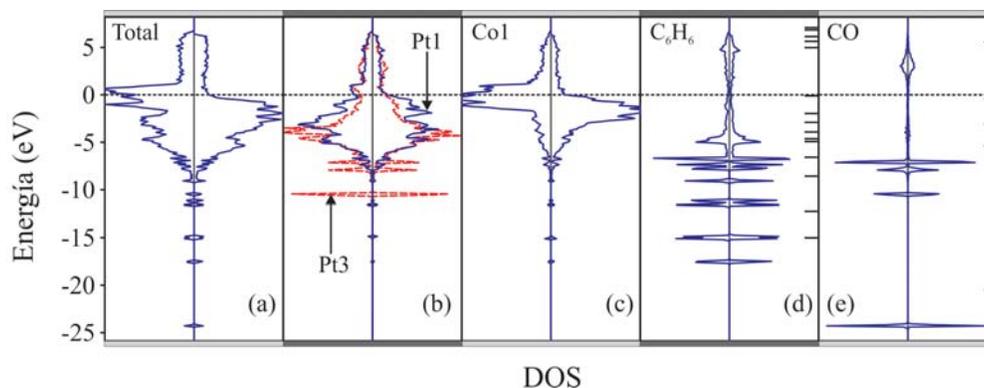


Figura 4.3: Curvas de DOS para $((C_6H_6)_{BRIDGE}+CO)/PtCo(111)$. (a) Total, proyectada (b) sobre un átomo de Pt de la superficie (línea azul) y sobre el átomo de Pt debajo de la molécula de CO (línea roja punteada), (c) sobre un átomo de Co; PDOS para las moléculas (d) de benceno y (e) de CO después de la co-adsorción. Las barras en el lado derecho indican los niveles moleculares en el vacío.

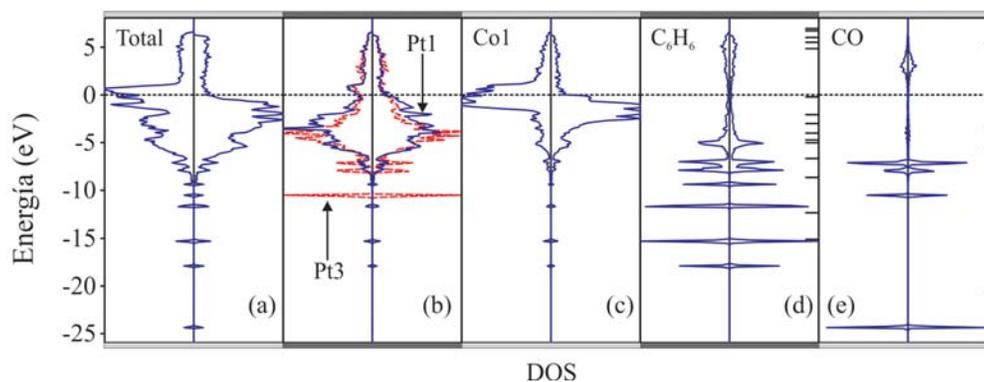


Figura 4.4: Curvas de DOS para $((C_6H_6)_{HCP}+CO)/PtCo(111)$. (a) Total, proyectada (b) sobre un átomo de Pt de la superficie (línea azul) y sobre el átomo de Pt debajo de la molécula de CO (línea roja punteada), (c) sobre un átomo de Co; PDOS para las moléculas (d) de benceno y (e) de CO después de la co-adsorción. Las barras en el lado derecho indican los niveles moleculares en el vacío.

La serie de picos pequeños entre -10,5 y -18,1 eV en las Figuras 4.3(a-d) y

4. CO-ADSORCIÓN DE BENCENO Y CO SOBRE PTCO(111)

4.4(a-d) provienen de los orbitales de la molécula de benceno estabilizada después de la adsorción (ver las barras a la derecha de las Figuras 4.3(d) y 4.4(d)).

Una gran hibridización en la región (-6,5, -9,2) eV ocurre para ambos sitios de adsorción del benceno, mostrando interacción entre los orbitales de la molécula aromática y la parte superior de la banda d del metal (ver Figuras 4.3(b) y (c) y 4.4(b) y (c)). Los picos en -24,2 y -10,4 eV corresponden a la interacción CO-superficie (ver Figuras 4.3(a) y 4.4(a)). La fuerte interacción Pt-CO puede ser observada en la DOS proyectada del Pt3 (línea punteada en rojo) (ver los picos en -10,2, -8,1 y -6,4 eV comparando las Figuras 4.3(b) y 4.4(b) con las Figuras 4.3(e) y 4.4(e)).

Ambas moléculas, benceno y CO, sobre PtCo(111) muestran una gran hibridización de sus estados. La molécula de benceno presenta en este estudio un pico más importante que cuando fue absorbida sin monóxido, especialmente en la región de (-17,5, -6,2) eV. En esa misma región, el CO también muestra picos importantes; el mayor de ellos está a la misma energía que el recién mencionado pico del benceno. Esto indicaría interacción entre moléculas C_6H_6 -CO, especialmente entre los -7,5 y los -6,2 eV (ver Figuras 4.3(d)-(e) y 4.4(d)-(e)).

En relación a los enlaces, en ambas situaciones en estudio prácticamente la totalidad de los enlaces metal-metal disminuyen su OP, siendo los más afectados aquellos que involucran los átomos debajo de la molécula de benceno (ver Tablas 4.2 y 4.3). Las curvas de COOP del Pt-Pt son similares en ambos casos (comparar Figuras 4.5(a) y 4.6(a)).

Las distancias entre los átomos Co-Co son afectadas por el sitio en que se adsorbe el benceno. En el caso del “Bridge”, los dos átomos de Co que forman el puente (Co1 y Co3) se desplazan hacia arriba y el OP de sus enlaces decrece, mientras que el OP del enlace Co1-Co2 aumenta como consecuencia de la disminución en la distancia entre dichos átomos (ver Tabla 4.2 y Figura 4.5(b)). Para el sitio HCP, los átomos de Co ubicados debajo del anillo aromático se apartan y sus OP se debilitan (ver Tabla 4.3 y Figura 4.6(b)).

El OP del enlace Pt1-Co1 aumenta producto de la disminución de la distancia entre estos átomos luego de la adsorción de benceno en el sitio “Bridge” (2,548 Å vs 2,673 Å para la superficie pura); mientras que para el sitio HCP, la distancia entre esos mismos átomos aumenta (2,731 Å vs 2,673 Å) (ver Tablas 4.1, 4.2 y

4. CO-ADSORCIÓN DE BENCENO Y CO SOBRE PTCO(111)

4.3 y Figuras 4.5(c) y 4.6(c)).

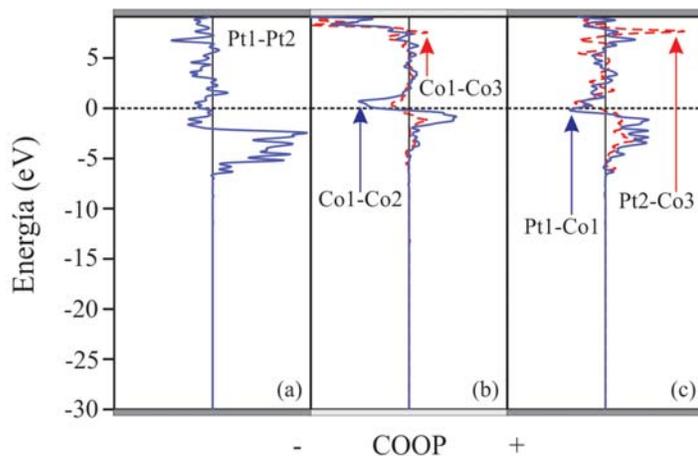


Figura 4.5: Curvas de COOP del sistema $((C_6H_6)_{BRIDGE}+CO)/Pt-Co(111)$ para los enlaces: (a) Pt-Pt, (b) Pt-Co y (c) Co-Co.

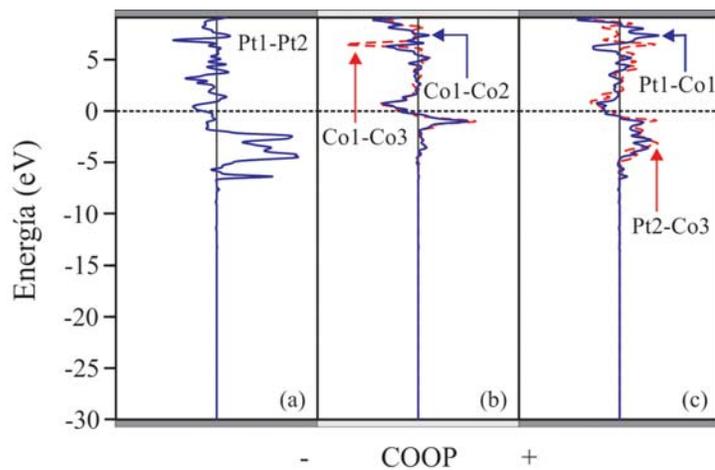


Figura 4.6: Curvas de COOP del sistema $((C_6H_6)_{HCP}+CO)/Pt-Co(111)$ para los enlaces: (a) Pt-Pt, (b) Pt-Co y (c) Co-Co.

Los OP de los enlaces del benceno se incrementan luego de la adsorción de CO .

4. CO-ADSORCIÓN DE BENCENO Y CO SOBRE PTCO(111)

El OP del enlace $C_{C_6H_6}-C_{C_6H_6}$ en ambos sitios aumenta debido a la interacción con la banda d del metal (ver las bandas entre -6,9 y -1,5 eV y comparar Figuras 4.7(a) y 4.8(a) con Figuras 4.7(c) y 4.8(c)).

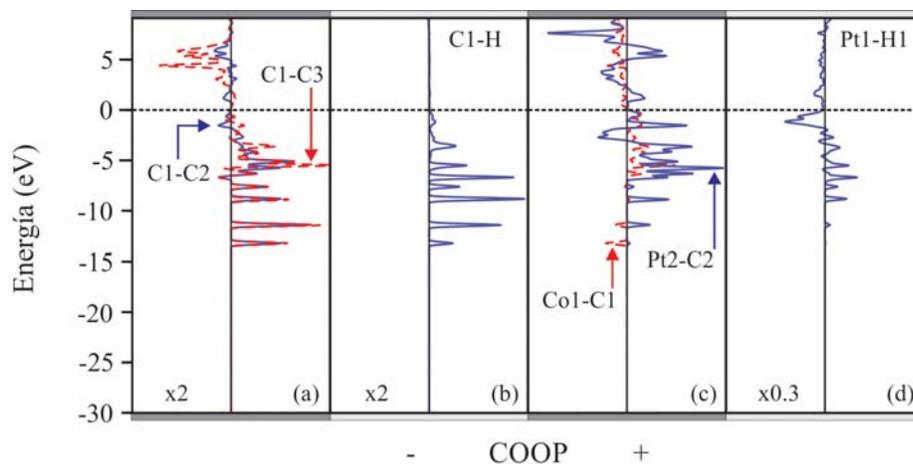


Figura 4.7: Curvas de COOP de $((C_6H_6)_{BRIDGE}+CO)/PtCo(111)$ para los enlaces: (a) $C_{C_6H_6}-C_{C_6H_6}$, (b) $C_{C_6H_6}-H_{C_6H_6}$, (c) $Pt-C_{C_6H_6}$ y $Co-C_{C_6H_6}$ y (d) $Pt-H_{C_6H_6}$.

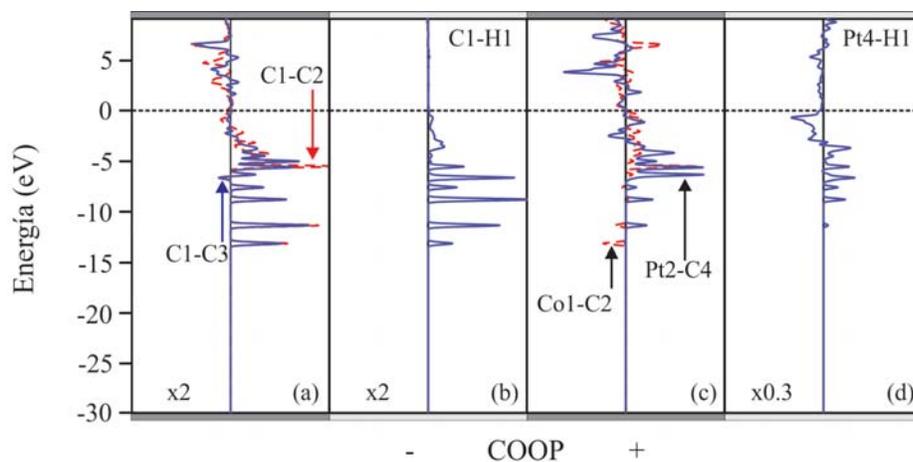


Figura 4.8: Curvas de COOP de $((C_6H_6)_{HCP}+CO)/PtCo(111)$ para los enlaces: (a) $C_{C_6H_6}-C_{C_6H_6}$, (b) $C_{C_6H_6}-H_{C_6H_6}$, (c) $Pt-C_{C_6H_6}$ y $Co-C_{C_6H_6}$ y (d) $Pt-H_{C_6H_6}$.

4. CO-ADSORCIÓN DE BENCENO Y CO SOBRE PTCO(111)

Un comportamiento similar se ha detectado para los enlaces $C_{C_6H_6}-H_{C_6H_6}$ (comparar Figuras 4.7(b) y 4.8(b) con Figuras 4.7(d) y 4.8(d)).

En el caso del CO , las fuerzas de los enlaces $metal-C_{CO}$ y $C_{CO}-O$ dependen marcadamente de la donación (desde los orbitales enlazante del CO hacia los antienlazantes del metal) y de la retro-donación (desde los orbitales enlazante del metal hacia los antienlazantes del CO) respectivamente. Los orbitales 4σ y 5σ del CO donan electrones hacia el metal y para la retro-donación, los orbitales π antienlazantes del $C_{CO}-O$ reciben los electrones. El OP del enlace $C_{CO}-O$ se debilita cerca del 13% luego de la adsorción en ambos casos (ver Tablas 4.2 y 4.3 y Figuras 4.9(c) y 4.10(c)).

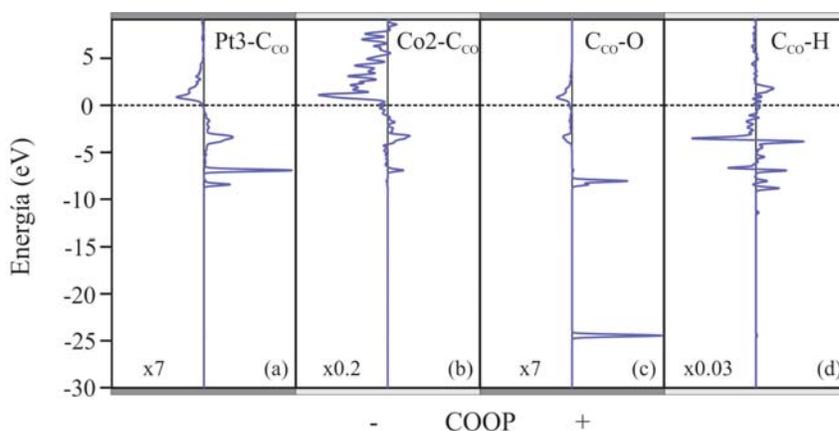


Figura 4.9: Curvas de COOP del sistema $((C_6H_6)_{BRIDGE}+CO)/PtCo(111)$ para los enlaces: (a) $Pt-C_{CO}$, (b) $Co-C_{CO}$, (c) $C_{CO}-O$ y (d) $C_{CO}-H_{C_6H_6}$.

Se producen enlaces Pt-C y Co-C tanto con el benceno como con el monóxido de carbono. El OP Pt-C más importante es el producido entre el átomo de carbono de la molécula CO y el átomo de Pt debajo de ella, siendo éste de $\sim 1,46$ en ambas geometrías (ver Tablas 4.2 y 4.3). Es importante notar que este último OP es además el más importante en la co-adsorción estudiada.

También se encontraron en ambos casos pequeños valores de OP para los enlaces $Pt-H_{C_6H_6}$, $Co-$ y $H_{C_6H_6}-C_{CO}$ (ver Tablas 4.2 y 4.3 y Figuras 4.7(d) y 4.8(d)),

4. CO-ADSORCIÓN DE BENCENO Y CO SOBRE PTCO(111)

4.9(b) y 4.10(b), y 4.9(d) y 4.10(d)). En el capítulo anterior no fue detectado enlace $Pt-H_{C_6H_6}$ ^[183]. El pequeño valor de OP del enlace $H_{C_6H_6}-C_{CO}$ estaría indicando una interacción débil benceno- CO que no sucede en la co-adsorción sobre Pt(111) puro^[186] pero si sucede sobre Co(0001)^[176].

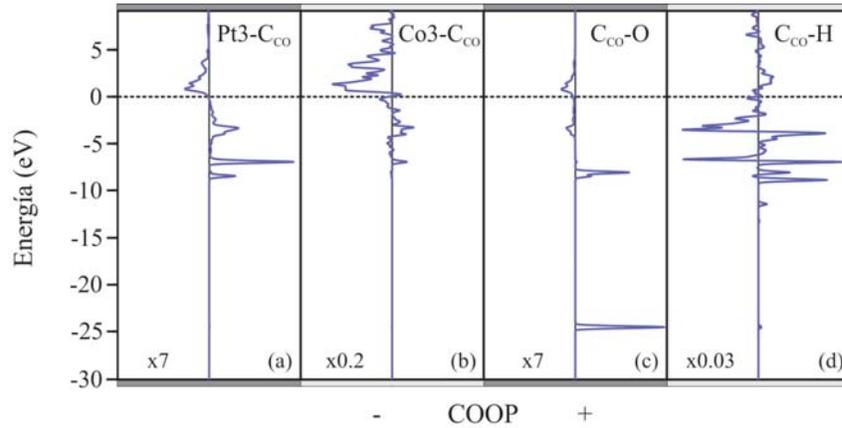


Figura 4.10: Curvas de COOP del sistema $((C_6H_6)_{HCP}+CO)/PtCo(111)$ para los enlaces: (a) $Pt-C_{CO}$, (b) $Co-C_{CO}$, (c) $C_{CO}-O$ y (d) $C_{CO}-H_{C_6H_6}$.

Finalmente, calculamos las frecuencias de vibración para las moléculas quimi-adsorbidas; ellas se presentan en la Tabla 4.4. Se puede observar que las frecuencias de vibración de la molécula de benceno co-adsorbida son similares a las encontradas previamente en el capítulo 3 y sobre Pt(111) puro^[171,179,185,187]. La disminución en las frecuencias está relacionada con el enlace $C_{C_6H_6}-C_{C_6H_6}$, lo cual es consistente con la reducción en la longitud de este enlace (ver Tabas 4.1-4.3) y la formación de enlaces Pt-C y Co-C.

Lehwald y col.^[180] han explicado los desplazamientos en las frecuencias de vibración HREELS del benceno sobre Pt(111) y Ni(111) a partir de la interacción electrónica entre los orbitales d del metal y las moléculas adsorbidas en los sitios “Top” y hueco tri-coordinado respectivamente. Las frecuencias del $Pt-C_{CO}$ y del $C_{CO}-O$ aquí obtenidas son muy próximas a las experimentales y a las calculadas mediante DFT sobre Pt(111)^[185,187].

4. CO-ADSORCIÓN DE BENCENO Y CO SOBRE PTCO(111)

	Pt(111) ^[171]		Pt(111) ^[179]	Pt(111) ^[187]	Pt(111) ^[185]	Este Trabajo	
	B30°	H0°	HREELS	EELS	B3PW91	B2B	H1A
A_{1g}	826	860	825	-	-	850 (835)	888 (870)
A_{1g}	3103	3125	3015	-	-	3018 (3022)	3035 (3050)
B_{2u}	1140	1154	1130	-	-	1136 (1136)	1136 (1139)
B_{2u}	1313	1345	1305	-	-	1343 (1321)	1356 (1333)
$C-O$	-	-	-	2100	2139	1967	1948
$Pt-C$	-	-	-	470	495	489	490

Tabla 4.4: Comparación entre las frecuencias de vibración del benceno y del benceno co-adsorbido con CO (en sitio Top), modos A_{1g} y B_{2u} (en cm^{-1}). Los resultados entre paréntesis corresponden a los valores obtenidos en el capítulo anterior.

4.4. Conclusiones

Se ha investigado la co-adsorción de benceno y CO sobre el plano (111) de la aleación PtCo. La configuración más favorable se obtiene con la molécula de benceno adsorbida en el sitio HCP (formado por dos átomos de Pt y un átomo de Co) y con la molécula de CO en un sitio “Top” sobre un átomo de Pt cercano. La mínima energía de adsorción es -1,62 eV. El otro sitio considerado para el benceno, el sitio “Bridge”, presenta una energía de adsorción similar (-1,60 eV). Una importante deformación fue computada para los átomos de la superficie. Se detectó un ángulo de inclinación $C_{CO}-O$ siendo de una magnitud similar para ambos casos considerados (4,5° y 3,23°). Se produce una hibridización significativa, haciendo evidente la interacción entre los orbitales del benceno y la parte superior de la banda d de los metales. El OP más significativo es el correspondiente al enlace $Pt-C_{CO}$. Se detecta una débil interacción entre el $H_{C_6H_6}$ y el C_{CO} . Las frecuencias de vibración calculadas para el benceno adsorbido son similares a las reportadas para la superficie Pt(111) con un corrimiento hacia el rojo en comparación con la fase gaseosa. Las frecuencias $Pt-C_{CO}$ y $C_{CO}-O$ obtenidas son similares a los valores experimentales.

Capítulo 5

Adsorción de metanol sobre PtCo(111)

5.1. Introducción

La adsorción de moléculas en estado gaseoso sobre superficies ha atraído atención de científicos durante la mayor parte del siglo pasado^[93]. Las investigaciones en esta materia han proporcionado avances sin precedentes en la comprensión de los principios fundamentales que gobiernan las reacciones electrocatalíticas, y también en el desarrollo de aplicaciones para celdas de combustible (FC por sus siglas en inglés), donde la energía química, almacenada en materiales tales como alcoholes primarios (metanol y etanol), se convierte electroquímicamente en electricidad^[188].

El uso de metanol como combustible presenta varias ventajas en comparación con el hidrógeno: es un combustible líquido barato, fácil de transportar y almacenar y con una alta densidad de energía teórica^[29,91,92]. Además, el metanol es el alcohol más simple que puede entenderse como una construcción de enlaces C-H, C-O y O-H, y con una complejidad relativamente alta para que pueda ser utilizado como un buen modelo para la comprensión de las propiedades del enlace químico de gases más complejos^[91,93].

El interés por las FC aumenta año a año porque ellas ofrecen una fuente de energía limpia y de gran eficiencia, aún teórica, en comparación con otros dispo-

5. ADSORCIÓN DE METANOL SOBRE PTCO(111)

sitivos de conversión de energía. En los primeros tiempos, la investigación en el campo de estos dispositivos abordó aspectos fundamentales, ahora ya el énfasis ha pasado a la aplicación tecnológica^[94]. Éstas en general requieren electrocatalizadores; en el ánodo, para oxidar el combustible produciendo electrones y protones, y en el cátodo, para reducir el oxígeno recomblando los protones y electrones producidos. Son fuentes muy atractivas de energía eléctrica, debido a que la circulación de corriente puede mantenerse mientras exista suministro de reactantes en los electrodos^[93,97,188,189].

Las celdas de combustible de baja temperatura, tales como las PEMFC y las DMFCs, utilizan platino o aleaciones de platino como material constituyente de los electrodos; ello es debido a que el platino es el material que presenta la mayor actividad catalítica^[94].

La adsorción de metanol y sus productos de disociación en superficies compuestas por metales de transición ha sido ampliamente investigado, como se mencionó en el capítulo 1.

En particular, la aleación PtCo se ha utilizado para múltiples propósitos debido a su interesante comportamiento magnético y catalítico^[36-40]. El Co mejora la reacción de oxidación del metanol del electrocatalizador debido a una disminución de la energía de unión electrónica, que promueve la ruptura del enlace C-H a bajos potenciales. Por otra parte, se espera una mayor tolerancia al metanol para los catalizadores de aleación de PtCo, en comparación con Pt puro, atribuido al efecto de dilución de Pt y por lo tanto dificultando la adsorción de metanol. Además, esta aleación presenta una mejor actividad para la reducción de oxígeno que el Pt puro^[92].

En este capítulo, se realizan cálculos de Primeros Principios utilizando Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) para evaluar la estabilidad de la adsorción de metanol en la aleación de PtCo. También se estudian los cambios en la estructura electrónica, el tipo de enlace, incluyendo el orden de los enlaces (“bonds order”) a través del método DDEC6^[190,191] y las frecuencias de vibración luego de la adsorción.

5.2. Modelo de la superficie y método computacional

En este capítulo, como en los anteriores, hemos modelado la fase ordenada L_{10} (FCT) de grupo espacial $P4/mmm$ ^[192,193]. La razón de esta elección es, que para los electrodos en condiciones normales de funcionamiento, la fase de alta temperatura es la más estable, según lo reportado por Stassi y col.^[63].

Los parámetros de red calculados a y c para el "bulk" de PtCo FCT son 3,81 y 3,71 Å, respectivamente. Estos valores están en buen acuerdo con los datos experimentales^[153] y con los valores de la literatura^[96,194]. Se seleccionó el plano cristalográfico (111) para estudiar la adsorción de metanol porque se encontró que era la superficie más estable, como se ha mencionado en los capítulos anteriores.

5.2.1. Método computacional

Los cálculos de los Primeros Principios basados en DFT de spin polarizado se realizaron utilizando el código VASP. Se utilizó una energía cinética de corte de 400 eV. Para la integración en la primera zona de Brillouin se utilizó el esquema de Monkhorst-Pack centrado en el punto Gamma, con una cuadrícula de 7x7x7 puntos K. La tolerancia para la optimización de la geometría se ajustó a una fuerza de 0,02 eV/Å y a una diferencia de energía total de hasta 1 meV/átomo. Se emplearon los parámetros de red 3,81 y 3,71 Å, obtenidos en el capítulo 3.

Utilizamos el método DFT-D2 de Grimme para tener en cuenta la corrección de van der Waals (vdW) en los cálculos de energía^[195].

Definimos la energía a la cual se estabiliza el sistema PtCo- CH_3OH con respecto a los átomos aislados del siguiente modo:

$$\Delta E_{ads}(PtCo + CH_3OH) = E_{Total}(CH_3OH/PtCo) - E_{Total}(PtCo) \dots \dots - E_{Total}((CH_3OH)_{molec}) \quad (5.1)$$

donde $E_{Total}((CH_3OH)_{molec})$ es la energía de la molécula de metanol aislada y $E_{Total}(PtCo)$ es la energía total de la superficie sola.

El método DFT-D2 considera a la energía total del sistema (E_{Total}) como

5. ADSORCIÓN DE METANOL SOBRE PtCo(111)

suma de dos términos:

$$E_{Total} = E_{KS} + E_{vdW} \quad (5.2)$$

donde, E_{KS} es la energía de Kohn-Sham y E_{vdW} la de van der Waals^[195]. Teniendo en cuenta (5.2), es fácil separar las energías de adsorción en dos contribuciones, expresando la misma como la suma de la energía química de adsorción y la energía dispersiva de adsorción, con lo cual nos queda:

$$E_{ads(Total)} = E_{ads-KS} + E_{ads-vdW} \quad (5.3)$$

siendo

$$E_{ads(KS)} = E_{KS}(CH_3OH/PtCo) - E_{KS}(PtCo) - E_{KS}(CH_3OH) \quad (5.4)$$

y

$$E_{ads(vdW)} = E_{vdW}(CH_3OH/PtCo) - E_{vdW}(PtCo) - E_{vdW}(CH_3OH) \quad (5.5)$$

Aquí E_{ads-KS} y $E_{ads-vdW}$ son las energías de adsorción calculadas con Kohn-Sham y con dispersión correspondientes a las interacciones vdW, respectivamente. De esta manera, la naturaleza del enlace puede ser apreciado a partir de la magnitud de cada término.

Para entender las interacciones $CH_3OH/PtCo$ y las características de los enlaces utilizamos los conceptos de DOS y OP^[161,196] junto con el Bond Order (BO) implementado en el método DDEC6^[190,191], y hemos determinado las frecuencias de vibración.

5.2.2. Modelo de la adsorción y de superficie

Como en los capítulos anteriores, representamos el plano (111) con una supercelda de 7 capas. La vista esquemática superior de PtCo(111) se muestra en la Figura 5.1; en ella se indican todos los posibles sitios de adsorción y las distancias de enlace metal-metal antes de la relajación.

5. ADSORCIÓN DE METANOL SOBRE PtCo(111)

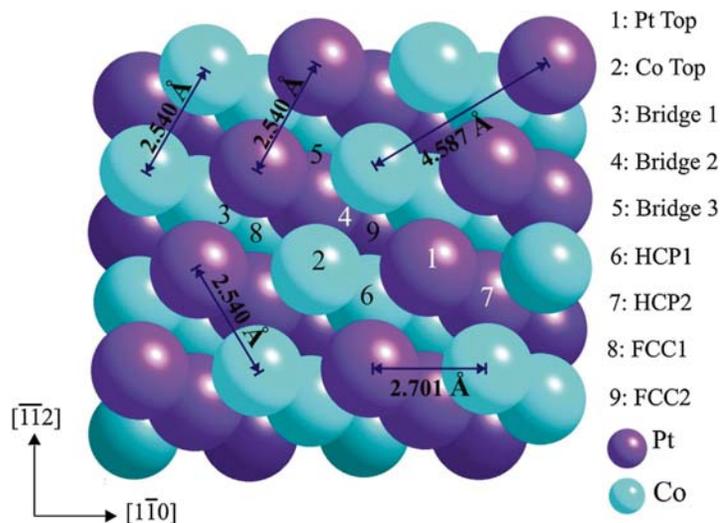


Figura 5.1: Vista esquemática superior de la superficie PtCo(111). Se indican los sitios de alta simetría y las distancias correspondientes a la superficie sin relajar. El color progresivamente más oscuro indica capas cada vez más internas. Para mayor claridad sólo se muestran las tres primeras capas.

Al considerar la adsorción de metanol en la superficie de PtCo(111) a bajo cubrimiento (1/16 ML), se optimizó la distancia molécula-superficie permitiendo relajar las tres primeras capas del “slab” metálico hasta alcanzar una convergencia de 1 meV en la energía total. Las cuatro capas restantes se mantuvieron fijas. Se estudió la adsorción molecular en todos los sitios de alta simetría de la superficie y se determinó el sitio más favorable para que ocurra dicho proceso.

5.3. Resultados y discusión

La Tabla 5.1 muestra la energía de adsorción, las distancias entre los átomos de la molécula de metanol y la altura del oxígeno sobre la superficie (h) para todos los sitios de alta simetría. En esta Tabla se puede observar que la adsorción de metanol a bajo cubrimiento sobre la superficie PtCo(111) es un proceso favorable en prácticamente todos los sitios de alta simetría, excepto en el sitio “Bridge” Pt-Pt. La situación más estable se encuentra para el sitio “Top” sobre el átomo de

5. ADSORCIÓN DE METANOL SOBRE PTCO(111)

Co, con una energía de adsorción de -0,23 eV (sin corrección de vdW) (ver Tabla 5.1 y Figura 5.2). Este valor es similar a los reportados en Co(0001) y Co(111)^[99] y menor que el reportado para Pt(111)^[24], cuyos valores son -0.23, -0.22 y -0.33 eV, respectivamente.

Sitio	BRI1	BRI2	BRI3	FCC1	FCC2	HCP1	HCP2	TopCo	TopPt
E_{ads}	-0,35	-0,48	-0,69	-0,59	-0,42	-0,40	-0,50	-0,92	-0,45
	(-)	(-0,06)	(-0,12)	(-0,08)	(-0,02)	(-0,03)	(-0,06)	(-0,23)	(-0,05)
$h(\text{Å})$	2,704	2,549	2,289	2,441	2,686	2,578	2,657	2,238	2,563
d_{O-C}^b	1,432	1,440	1,446	1,440	1,438	1,438	1,433	1,444	1,440
d_{O-H4}^b	0,980	0,977	0,983	0,985	0,981	0,979	0,984	0,979	0,979
d_{C-H1}^b	1,097	1,097	1,097	1,097	1,100	1,096	1,097	1,096	1,097
d_{C-H2}^b	1,103	1,102	1,101	1,102	1,100	1,102	1,103	1,101	1,100
d_{C-H3}^b	1,102	1,102	1,100	1,101	1,100	1,102	1,103	1,100	1,101

Tabla 5.1: Energías de adsorción del metanol sobre PtCo(111)^a, distancias entre los átomos después de la adsorción y altura desde la superficie hasta el O (h) para los sitios de adsorción. La geometría se muestra en la Figura 5.1. ^aLos números entre paréntesis son los valores sin la corrección de vdW. ^bLas distancias moleculares en vacío son: $d_{O-C} = 1,44 \text{ Å}$, $d_{O-H4} = 0,97 \text{ Å}$, $d_{C-H} = 1,10 \text{ Å}$.

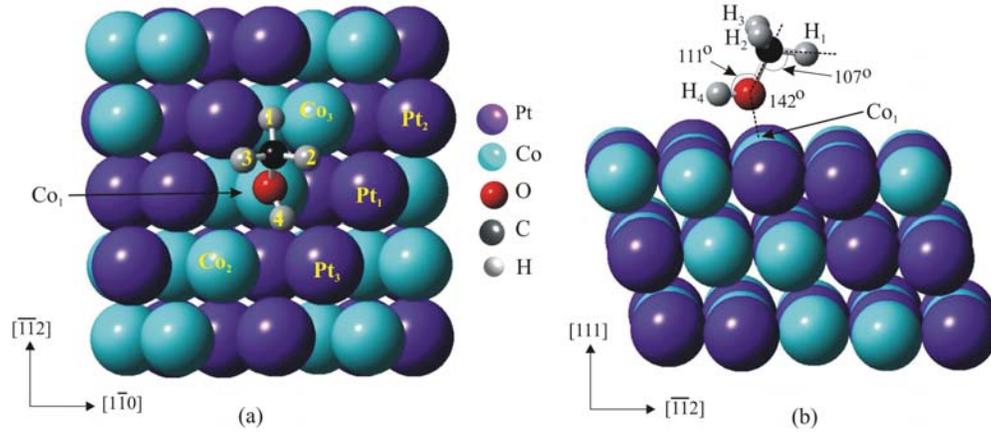


Figura 5.2: Vista esquemática del sistema $CH_3OH/PtCo(111)$: (a) superior, donde se indica la geometría para los OP, y (b) lateral, donde se indican los ángulos C-H, C-O-H y C-O-Co. El color progresivamente más oscuro indica capas cada vez más internas. Para mayor claridad sólo se muestran las tres primeras capas.

5. ADSORCIÓN DE METANOL SOBRE PTCO(111)

En todos los casos mencionados, la molécula adsorbida prefiere unirse a la superficie a través de su átomo de oxígeno. Para evaluar la contribución de las fuerzas de dispersión hemos incluido la corrección de vdW en los valores de energía total. En este caso todos los sitios de adsorción considerados resultaron estables. La tendencia de los valores energéticos con y sin correcciones vdW se mantuvo. Bajo esta condición el valor de la energía para el sitio más estable, el sitio “Top” sobre Co, resultó de -0,92 eV; lo que está en buen acuerdo con lo informado por Skoplyak y col.^[168], quienes obtuvieron por cálculos DFT una energía de adsorción de -1,2 eV para CH_3OH sobre Co-Pt-Pt (111).

El metanol se adhiere a la superficie a través del átomo de oxígeno quedando a una distancia de 2,24 Å en el sitio más estable. Esta distancia es muy similar a la reportada en Pt(111)^[24,98], Co(0001)^[99], PtRu^[93,104], GaPdIn(111)^[197] y PtAu^[110]. El ángulo de enlace C-O-Co disminuye de 180° a 142°, facilitando la unión del metanol a la superficie a través del par de electrones del oxígeno que no están directamente involucrados en el enlace (ver Figura 5.2(b)).

El adsorbato presenta una pequeña distorsión después de la adsorción. La longitud calculada de los enlaces C-O, C-H y O-H son de 1,444, 1,096 y 0,979 Å, cercanas a la distancia de esos mismos enlaces para la molécula en vacío (véase la Tabla 5.2). El átomo Co1 (átomo Co justo debajo de la molécula) presenta un ligero desplazamiento hacia arriba de la superficie después de la adsorción. Se observa también que dos átomos de H del grupo metil apuntan hacia la superficie mientras que el tercer átomo apunta hacia arriba. El ángulo del enlace H-C-CO cambia de 106° a 107° (H hacia la superficie) y a 110° (H hacia arriba) (ver Figura 5.2(b)). Greely y Mavrikakis^[98] reportan esta misma posible geometría de adsorción para el grupo CH_3 en Pt(111). El ángulo del enlace C-O-H es de unos 111°, mientras que inicialmente era de 108° (véase la figura 5.2(b)).

Se realizó el estudio de la estructura electrónica para comprender el proceso de adsorción de metanol sobre PtCo(111). El orden del enlace (BO), la población de solapamiento (OP) y los cambios porcentuales con respecto a la superficie pura se enumeran en la Tabla 5.2. La geometría de adsorción final y los átomos involucrados en los OPs se indican en la Figura 5.2.

Puede verse en la Tabla 5.2 que las longitudes de los enlaces Co-Co tienen un pequeño incremento después de la adsorción de metanol. Un comportamiento

5. ADSORCIÓN DE METANOL SOBRE PTCO(111)

similar presentan las distancias Pt-Co excepto el Pt1-Co1, que se acorta luego de la interacción con el adsorbato debido al incremento de distancia Co1-Co2 y el movimiento del átomo Co1.

Enlace	OP			BO			Dist. Å	
	Antes	Después	Δ OP %	Antes	Después	Δ BO %	Antes	Después
Pt1-Pt2	0,578	0,580	+00,3	0,830	0,834	+00,5	2,540	2,539
Pt1-Pt3	0,578	0,575	-00,5	0,830	0,827	-00,4	2,540	2,541
Co1-Co2	0,291	0,264	-09,3	0,325	0,279	-14,1	2,538	2,571
Co1-Co3	0,297	0,261	-12,1	0,325	0,276	-15,1	2,541	2,550
Pt1-Co1	0,293	0,258	-11,9	0,320	0,273	-14,7	2,799	2,764
Pt1-Co3	0,408	0,396	-02,9	0,509	0,489	-03,9	2,583	2,591
Pt2-Co3	0,293	0,293	+00,0	0,320	0,319	-00,3	2,801	2,807
Pt3-Co1	0,408	0,364	-10,8	0,509	0,436	-14,3	2,584	2,600
Pt3-Co2	0,293	0,294	+00,3	0,320	0,320	00,0	2,802	2,873
O-C	0,803	0,737	-08,2	1,452	1,275	-12,2	1,429	1,444
O-H1	0,033	0,035	+06,1	0,044	0,037	-15,9	2,035	2,057
O-H2	0,028	0,028	+00,0	0,038	0,029	-23,7	2,110	2,102
O-H3	0,025	0,028	+12,0	0,038	0,029	-23,7	2,110	2,091
O-H4	0,552	0,466	-15,6	0,826	0,652	-21,1	0,972	0,979
C-H1	0,560	0,549	-02,0	0,843	0,834	-01,1	1,098	1,096
C-H2	0,578	0,555	-04,0	0,872	0,849	-02,6	1,105	1,100
C-H3	0,578	0,555	-04,0	0,873	0,848	-02,9	1,105	1,101
C-H4	0,038	0,040	+05,3	0,043	0,041	-04,6	1,963	2,010
Pt1-O	-	0,041	-	-	0,041	-	-	3,698
Pt3-O	-	0,046	-	-	0,045	-	-	3,198
Pt3-H4	-	0,080	-	-	0,080	-	-	2,682
Co1-O	-	0,535	-	-	0,810	-	-	2,238
Co1-C	-	0,012	-	-	0,012	-	-	3,492
Co1-H4	-	0,124	-	-	0,137	-	-	2,631
Co2-O	-	0,033	-	-	0,032	-	-	3,119
Co2-H4	-	0,057	-	-	0,058	-	-	2,949
Co3-O	-	0,039	-	-	0,039	-	-	3,855

Tabla 5.2: Orden de enlace (BO), población de soleamiento (OP) y cambio porcentual del OP respecto de la superficie pura, para el sistema $CH_3OH/PtCo(111)$ antes y después de la adsorción. La geometría se muestra en la Figura 5.2.

5. ADSORCIÓN DE METANOL SOBRE PTCO(111)

Por otro lado, las longitudes de los enlaces Pt-Pt no presentan cambios significativos. El BO de los enlaces Pt-Pt no presenta cambios significativos luego de la adsorción, lo que es consistente con la ausencia de cambios en las distancias y en sus cargas electrónicas. La variación más importante en el BO ocurre para el Pt3 con un 2,6 % (de 4,318 a 4,429); sin embargo, el BO total para Pt1 cambia de 4,316 a 4,304 (-0,3 %). El BO de los enlaces metal-Co presenta cambios de alrededor del -14 %.

El BO de Co-Co disminuye -14,1 % y -15,1 % para Co1-Co2 y Co1-Co3, respectivamente. El BO de los enlaces Pt-Co disminuye aproximadamente -14,7 % para Pt1-Co1 y -14,3 % para Pt3-Co1, mientras que el de Pt1-Co3 sólo disminuye aproximadamente -4,0 %. El máximo cambio corresponde al Co1, alrededor del 19 % (de 3,053 a 3,636), mientras que el Co3 experimenta una reducción de su BO total de sólo -1,4 % (de 3,053 a 3,009).

Considerando los átomos de la molécula de metanol, el BO total para el O cambia de 2,399 a 3,093 (28,9 %), para el C de 4,083 a 3,890 (-4,7 %), para H1 de 0,936 a 0,926 (-1,1 %), para H2 de 0,965 a 0,934 (-3,0 %), para H3 de 0,965 a 0,936 (-3,2 %) y para H4 (H del OH) de 0,879 a 1,002 (+ 14,0 %). El BO de todos los enlaces átomo-átomo de la molécula de metanol disminuye después de la adsorción, lo que es consistente con un aumento de las distancias de enlace. En el caso de los enlaces adsorbato-sustrato, los cambios de BO más significativos corresponden a Co1-O y Co1-H4 con 0,810 y 0,137, respectivamente (ver Tabla 5.2).

La reducción de BO (aumento) en un enlace átomo-átomo particular está vinculada al aumento (disminución) de la distancia entre átomos del enlace. La disminución en el valor de BO total de un átomo corresponde a un porcentaje negativo en la diferencia de cargas de Bader; es decir, a una disminución de la densidad de carga electrónica del átomo en referencia a su valor inicial.

Consideraciones similares a cerca del enlace se pueden interpretar a partir de cambios en el OP. El resultado principal es que la adsorción de metanol modifica la población de solapamiento de los átomos superficiales próximos a la ubicación final del adsorbato (véase la Tabla 5.2).

Del cálculo de las diferencias de cargas de Bader para el sistema $CH_3OH/PtCo$ se observa que los átomos más afectados son el Co1, el O y el C con una variación

5. ADSORCIÓN DE METANOL SOBRE PtCo(111)

del 32,0% (de -0,415 a -0,548), 45,0% (de 1,175 a 1,706) y -14,0% (de -0,670 a -0,571), respectivamente. El H4 (enlace OH) presenta un pequeño cambio (0,3%) y los átomos de H unidos al C no muestran variación de carga relevantes.

La Figura 5.3 muestra la redistribución de la densidad de carga del sistema (metanol + superficie) para el sitio de adsorción más favorable. La isosuperficie de diferencia de densidad de carga ($\Delta\rho$) se calculó utilizando la siguiente expresión:

$$\Delta\rho = \rho(CH_3OH/PtCo) - \rho(CH_3OH) - \rho(PtCo) \quad (5.6)$$

donde $\rho(PtCo)$ y $\rho(CH_3OH)$ son las densidades de carga previas a la adsorción, pero en las posiciones exactas que estas adquieren luego de la adsorción, y $\rho(CH_3OH/PtCo)$ es la densidad de carga total del sistema completo. Esta figura muestra que la densidad de carga transferida entre el adsorbato y el sustrato durante el proceso de adsorción es consistente con la diferencia de cargas de Bader y el análisis de BO. La transferencia de cargas parece ocurrir desde el átomo de C al de O y luego al de Co1 de la superficie.

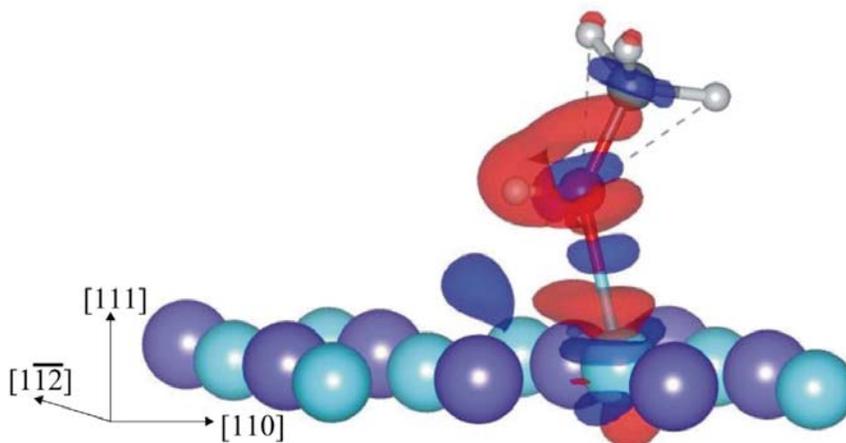


Figura 5.3: Vista de la distribución de carga alrededor del metanol adsorbido sobre PtCo(111). El color rojo indica carga positiva y el azul carga negativa.

La Figura 5.4 muestra las gráficas DOS antes (línea punteada) y después (línea llena) de la adsorción de metanol. Las curvas DOS Totales (ver Figura 5.4(a))

5. ADSORCIÓN DE METANOL SOBRE PtCo(111)

presentan pequeños picos a -22,3, -13,0 y -8,7 eV procedentes de la interacción con metanol. La región cercana al nivel de Fermi muestra una distribución de densidad de spin no uniforme, lo cual es una indicación de la naturaleza magnética de la superficie. La banda d de la superficie metálica parece ser más ancha después de la adsorción (véase la Figura 5.4(a)).

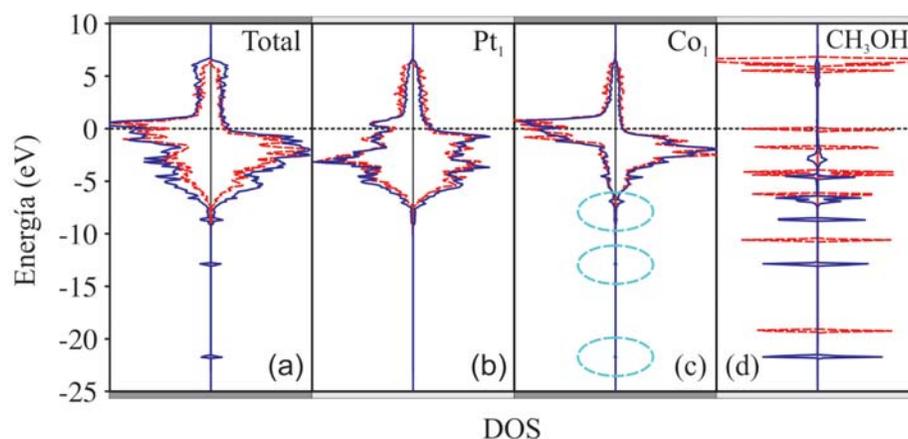


Figura 5.4: Curvas de DOS para el sistema $CH_3OH/PtCo(111)$ antes y después de la adsorción de la molécula. (a) Total, (b) proyectada sobre un átomo de Pt de la superficie, (c) proyectada sobre un átomo de Co y (d) proyectada sobre la molécula de metanol. La línea roja punteada indica la curva antes de la adsorción de la molécula. Los óvalos turquesa resaltan la interacción con el metanol.

Las curvas PDOS para los átomos de Pt y Co no presentan cambios significativos después de la adsorción excepto por los pequeños picos situados en -22,3, -13,0 y -8,7 eV en la PDOS de Co (véanse las Figuras 5.4(b) y 5.4(c)).

La Figura 5.4(d) muestra la curva PDOS de CH_3OH antes (línea punteada) y después (línea llena) de la adsorción. El cambio de la curva de línea llena (en azul) a energías más bajas indica que la molécula de metanol se estabiliza después de la adsorción. De las Figuras 5.4(c) y 5.4(d) se puede ver que la interacción adsorbato-superficie es principalmente a través del átomo de Co situado justo debajo de la molécula. Además, la concentración de carga alrededor del grupo oxidrilo y Co1

5. ADSORCIÓN DE METANOL SOBRE PTCO(111)

en la Figura 5.3 es consistente con la hibridización mostrada en la Figura 5.4.

Finalmente, las frecuencias de vibración para el metanol y para el enlace O-Co se muestran en la Tabla 5.3. Donde puede comprobarse que hay buen acuerdo entre los datos experimentales^[198] y los calculados para el metanol en esta configuración. Las frecuencias de vibración calculadas para el metanol adsorbido son similares a las reportadas para Pt(111)^[98] y Ru(0001)^[199] en configuración “Top”. Las bandas calculadas en el intervalo 1287 -1452 cm^{-1} corresponden a los modos de flexión C-H, mientras que aquellas de 2971 a 3582 cm^{-1} corresponden a bandas de estiramiento C-H y O-H. El modo de vibración localizado a 983 cm^{-1} corresponde al modo de estiramiento C-O en metanol. Las bandas de 1050 a 1287 cm^{-1} corresponden a los modos de flexión mixtos que consideran el movimiento de vibración en paralelo al plano de simetría del metanol (fuera del plano) y en fase y fuera de fase. Todas las frecuencias de vibración determinadas para el metanol presentan un corrimiento al rojo en comparación con la fase gaseosa.

	CH ₃ O(g) Exp. ^[198]	Pt(111)top HREELS ^[98]	Ru(0001)top GAUSSIAN ^[199]	Vacuum VASP	Top Co VASP
ν (O-H) “stretch”	3510	3714	3669,1	3832,1	3582,0
ν (CH ₃) “stretch”	2994	3101	3035,8	3063,6	3087,2
	2969	3067	2983,1	2998,5	3036,6
	2926	2989	2920,6	2942,0	2971,1
	2822				
δ_{as} (CH ₃) “bend”	1454	1426	1452,6	1456,7	1452,1
			1440,8	1445,1	1440,5
δ_s (CH ₃) “bend”			1403,4	1420,5	1418,3
ν (CH ₃ OH) “in phase”	1304	1274	1289,9	1315,6	1287,5
ν (CH ₃ OH) “out of plane”			1123,8	1130,1	1130,7
ν (CH ₃ OH) “out of phase”	1061	1057	1030,1	1045,8	1049,9
ν (CO) “stretch”	975	961	981,6	988,8	982,6
ν (Co-O)	-	-	-	-	250,0

Tabla 5.3: Frecuencias de vibración para el metanol (in cm^{-1}). (La nomenclatura utilizada es la misma que en la Ref. ^[199]).

La frecuencia calculada de Co-O es de 250 cm^{-1} , la cual es similar al valor reportado por Bigotto y col. ^[200].

5.4. Conclusiones

Se investigó en este capítulo la adsorción de metanol sobre PtCo(111). El sitio más estable es el “Top” sobre un átomo de Co con una energía de -0,92 eV (con la corrección de vdW). La molécula se adsorbe a una distancia de 2,24 Å sobre la superficie presentando una pequeña distorsión. El ángulo del enlace C-O-Co es de 142° y del C-O-H es de aproximadamente 111°. Los enlaces C-O y O-H muestran un pequeño estiramiento mientras que los enlaces C-H se acortan.

El BO de los enlaces metal-Co presentan cambios del -14 %. El mayor cambio total de BO para los átomos de Co corresponde al Co1, pero el Co3 experimenta una reducción de su BO total. El BO total para el átomo de O y para el de H unido a él, aumenta 28,9 % y 14,0 %, respectivamente.

La adsorción de metanol modifica la población de solapamiento de los átomos de la superficie próximos a la ubicación final del adsorbato. Se puede predecir una transferencia de carga del átomo de C al átomo O y luego al de Co1 de la superficie a partir de los cálculos computacionales, la cual puede ser observada en la Figura 5.3.

El resultado principal de este estudio es que la interacción del metanol con la superficie de PtCo es un proceso favorable. La magnitud de las variaciones en las distancias de los enlaces C-O y O-H y en el ángulo de enlace C-O-Co posterior a la adsorción indican que la adsorción de CH_3OH en PtCo(111) no es muy fuerte y requiere, por tanto, que se contemple la inclusión de la corrección proporcionada por la interacción de van der Waals.

Capítulo 6

Conclusiones Generales

En esta tesis se estudió el plano (111) de la aleación PtCo como posible catalizador en electrodos de celdas de combustible de metanol directa. En el proceso de caracterizar la superficie se analizó su potencialidad como material para adsorber compuestos contaminantes tales como benceno y/o monóxido de carbono.

Para el caso de la adsorción de benceno sobre la superficie (111) de PtCo FCT, analizada en el capítulo 3, el sitio más favorable resultó ser el “Bridge” Co-Co con un valor de -0,37 eV. Los resultados muestran corrimientos verticales significativos de los átomos de la superficie. Los ángulos de inclinación asimétricos del H van desde 17° con centro en el Pt hasta 30° con centro en el Co. Hay una gran interacción entre los orbitales del benceno y el fondo de la banda d de los átomos metálicos para el sitio “Bridge”. Los enlaces C-C y C-H se fortalecieron mientras que los enlaces metal-metal se debilitaron luego de la adsorción. Las frecuencias de vibración calculadas para el benceno adsorbido sufren un corrimiento hacia el rojo en comparación con la molécula libre en fase gaseosa.

En el capítulo 4 se ha estudiado la co-adsorción de *CO* y benceno, obteniéndose dos configuraciones favorables; en ambas la molécula de *CO* se ubica en un sitio “Top” sobre un átomo de Pt. De éstas la más favorable se obtiene con la molécula de benceno adsorbida en el sitio HCP (formado por dos átomos de Pt y un átomo de Co) y con la molécula de *CO* en el sitio “Top” sobre un átomo de Pt cercano. La mínima energía de adsorción es -1,62 eV. El otro sitio de adsorción considerado para el benceno, el sitio “Bridge”, presenta una energía de adsorción similar (-1,60 eV). Una importante deformación fue computada para los átomos

6. CONCLUSIONES GENERALES

de la superficie. Se detectó un ángulo de inclinación $C_{CO}-O$ para la molécula de monóxido de carbono, siendo de una magnitud similar para ambos casos considerados ($4,5^\circ$ y $3,23^\circ$). Se produce una hibridización significativa, haciendo evidente la interacción entre los orbitales del benceno y la parte superior de la banda d de los metales. El OP más significativo es el correspondiente al enlace $Pt-C_{CO}$. Se detecta una débil interacción entre el $H_{C_6H_6}$ y el C_{CO} . Las frecuencias de vibración calculadas para el benceno adsorbido son similares a las reportadas para la superficie Pt(111) con un corrimiento hacia el rojo en comparación con la fase gaseosa. Las frecuencias $Pt-C_{CO}$ y $C_{CO}-O$ obtenidas son similares a los valores experimentales.

En el capítulo 5 se investigó la adsorción de metanol. La interacción entre ésta molécula y la superficie PtCo(111) es un proceso favorable. El sitio de adsorción más estable es el sitio “Top” sobre un átomo de Co con una energía de $-0,92$ eV (con la corrección de vdW). La molécula se adsorbe a una distancia $O_{CH_3OH}-Co$ de $2,24$ Å sobre la superficie y presenta una pequeña distorsión después de la adsorción. El ángulo del enlace C-O-Co es de 142° mientras que el del enlace C-O-H es de aproximadamente 111° . Los enlaces C-O y O-H muestran un pequeño estiramiento en sus distancias mientras que los enlaces C-H se acortan. El BO de los enlaces metal-Co presentan cambios del -14% . El BO total para el átomo de O y para el de H unido a él aumenta $2,89\%$ y $14,0\%$, respectivamente. La adsorción de metanol modifica la población de solapamiento de los átomos de la superficie próximos a la ubicación final del adsorbato. Se puede predecir una transferencia de carga del átomo de C al átomo O y luego al de Co de la superficie debajo de éste. La magnitud de las variaciones en las distancias de los enlaces C-O y O-H y en el ángulo de enlace C-O-Co posterior a la adsorción indican que la adsorción de CH_3OH en PtCo(111) no es muy fuerte y requiere, por tanto, que se contemple la inclusión de la corrección de interacción de van der Waals.

De los resultados obtenidos en los capítulos 3 y 4 se puede concluir que la superficie estudiada ayudaría a minimizar las emisiones de los automoviles y reducir el daño medioambiental. En lo referido a celda de combustible de metanol directa, la aleación PtCo puede ser considerada como material para fabricar la capa catalítica del ánodo.

En todos los casos analizados el objetivo ha sido el intento de explicación de

6. CONCLUSIONES GENERALES

resultados experimentales de la literatura y la predicción de tendencias. Se destaca la concordancia de los cálculos obtenidos con otros a nivel DFT y la capacidad predictiva de los mismos. Esperamos en un futuro cercano seguir utilizando técnicas DFT para calcular problemas aún no resueltos y aplicar nuestra metodología de cálculo en cooperación con grupos experimentales de Argentina y el mundo.

Bibliografía

- [1] H. Schobert. *Chemistry of Fossil Fuels and Biofuels*. Cambridge University Press (2013). 2
- [2] A. McMichael, A. Woodward, & C. Muir. *Climate change and the health of nations : famines, fevers, and the fate of populations*. Oxford University Press (2017). 3
- [3] R. Heinberg. *Afterburn: society beyond fossil fuels*. New Society Publishers (2015). 4
- [4] J. K. Nørskov, F. Studt, F. Abild-Pedersen, & T. Bligaard. *Fundamental Concepts in Heterogenous Catalysis*. John Wiley & Sons (2010). 6, 9, 13
- [5] M. Che. *Nobel Prize in chemistry 1912 to Sabatier: Organic chemistry or catalysis?* *Catal. Today*, vol. 218-219(April):162–171 (2013). 6
- [6] A. J. Medford, A. Vojvodic, J. S. Hummelshøj, J. Voss, F. Abild-Pedersen, F. Studt, T. Bligaard, A. Nilsson, & J. K. Nørskov. *From the Sabatier principle to a predictive theory of transition-metal heterogeneous catalysis*. *J. Catal.*, vol. 328:36–42 (2015). 6
- [7] M. Prutton. *Introduction to Surface Physics*. Clarendon Press (1994). 9, 13
- [8] M.-C. Desjonquères & D. Spanjaard. *Concepts in Surface Physics*. Springer Berlin Heidelberg (1996). 13, 14

- [9] W. K. Kolasinski. *Surface Science: Foundations of Catalysis and Nanoscience*. Wiley (2002). 13
- [10] I. B. Bersuker. *Electronic structure and properties of transition metal compounds: introduction to the theory*. John Wiley & Sons (2010). 15
- [11] A. Zangwill. *Physics at Surface*. Cambridge University Press (1998). 15
- [12] E. Wimmer. *The growing importance of computations in materials science*. Materials Science-Poland (2005). 16
- [13] J. G. Lee. *Computational Materials Science - An Introduction*. CRC Press (2012). 16
- [14] D. Edlund. *Methanol fuel cell systems*. Pan Stanford Publishing Pte. Ltd. (2011). 19, 21
- [15] L. Wang, M. He, Y. Hu, Y. Zhang, X. Liu, & G. Wang. A “4-cell” modular passive DMFC (direct methanol fuel cell) stack for portable applications. *Energy*, vol. 82(0):229–235 (2015). 20
- [16] O. Barbera, A. Stassi, D. Sebastian, V. Baglio, & A. S. Aricò. *Direct Methanol Fuel Cell Stack Design and Test in the Framework of DURAMET Project*. *Adv. Sci. Technol.*, vol. 93:65–69 (2014).
- [17] J. Sarkar & S. Bhattacharyya. *Operating characteristics of transcritical CO₂ heat pump for simultaneous water cooling and heating*. *Arch. Thermodyn.*, vol. 33(4):23–40 (2012).
- [18] S.-C. Yao, X. Tang, C.-C. Hsieh, Y. Alyousef, M. Vladimer, G. K. Fedder, & C. H. Amon. *Micro-electro-mechanical systems (MEMS)-based micro-scale direct methanol fuel cell development*. *Energy*, vol. 31(5):636–649 (2006). 20, 31
- [19] M. T. M. Koper. *Fuel Cell Catalysis*. John Wiley & Sons (2009). 21
- [20] W. Yuan, H.-R. Xia, J.-Y. Hu, Z.-C. Zhang, & Y. Tang. *Study on a Vapor-Feed Air-Breathing Direct Methanol Fuel Cell Assisted by a Catalytic Combustor*. *J. Fuel Cell Sci. Technol.*, vol. 12(1):011002 (2015). 22

- [21] C. Hartnig & C. Roth. *Polymer Electrolyte Membrane and Direct Methanol Fuel Cell Technology: Volume 1: Fundamentals and Performance of Low Temperature Fuel Cells*. Woodhead Publishing (2012). 23
- [22] A. Rabis, P. Rodriguez, & T. J. Schmidt. *Electrocatalysis for Polymer Electrolyte Fuel Cells : Recent Achievements and Future Challenges*. ACS Catal., vol. 2:864–890 (2012). 23
- [23] J. Greeley & M. Mavrikakis. *Competitive Paths for Methanol Decomposition on Pt (111) Vibrational Frequencies of Surface Reaction Intermedi-*. J. Am. Chem. Soc., vol. 126(111):3910–3919 (2004). 23
- [24] J. Greeley & M. Mavrikakis. *A first-principles study of methanol decomposition on Pt(111)*. J. Am. Chem. Soc., vol. 124(24):7193–7201 (2002). 23, 32, 109, 110
- [25] A. Hamnett. *Mechanism and electrocatalysis in the direct methanol fuel cell*. Catal. Today, vol. 38(4):445–457 (1997). 24
- [26] M. J. Janik, C. D. Taylor, & M. Neurock. *First principles analysis of the electrocatalytic oxidation of methanol and carbon monoxide*. Top. Catal., vol. 46(3-4):306–319 (2007).
- [27] H. Liu, C. Song, L. Zhang, J. Zhang, H. Wang, & D. P. Wilkinson. *A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell*. J. Power Sources, vol. 155(2):95–110 (2006). 88
- [28] Y. Wang. *Nanomaterials for Direct Alcohol Fuel Cell*. Pan Stanford Publishing Pte. Ltd. (2017). 24, 25
- [29] J. H. Meng, C. A. Menning, M. B. Zellner, & J. G. Chen. *Effects of bimetallic modification on the decomposition of CH₃OH and H₂O on Pt/W(110) bimetallic surfaces*. Surf. Sci., vol. 604(21-22):1845–1853 (2010). 24, 30, 104
- [30] L. Zhao, S. Wang, Q. Ding, W. Xu, P. Sang, Y. Chi, X. Lu, & W. Guo. *The Oxidation of Methanol on PtRu(111): A Periodic Density Functional Theory Investigation*. J. Phys. Chem. C, vol. 119(35):20389–20400 (2015). 24

- [31] Y. Ishikawa, M. S. Liao, & C. R. Cabrera. *Oxidation of methanol on platinum, ruthenium and mixed Pt-M metals (M = Ru, Sn): A theoretical study*. Surf. Sci., vol. 463(1):66–80 (2000).
- [32] A. Aricò, V. Baglio, & V. Antonucci. *Direct Methanol Fuel Cells: History, Status and Perspectives*. WILEY-VCH (2009). 24
- [33] N. Jung, Y. H. Cho, M. Ahn, J. W. Lim, Y. S. Kang, D. Y. Chung, J. Kim, Y. H. Cho, & Y. E. Sung. *Methanol-tolerant cathode electrode structure composed of heterogeneous composites to overcome methanol crossover effects for direct methanol fuel cell*. Int. J. Hydrogen Energy, vol. 36(24):15731–15738 (2011). 25
- [34] R. Y. Hwang, Y. S. Byun, & O. H. Han. *Electrochemical phenomena in direct methanol fuel cells investigated by multiple NMR analyses of cathode and anode exhausts*. J. Electroanal. Chem., vol. 775:320–324 (2016). 25
- [35] A. Chen & P. Holt-Hindle. *Platinum-based nanostructured materials: Synthesis, properties, and applications*. Chem. Rev., vol. 110(6):3767–3804 (2010). 25, 29
- [36] J. I. Park, M. G. Kim, Y. W. Jun, J. S. Lee, W. R. Lee, & J. Cheon. *Characterization of superparamagnetic core-shell nanoparticles and monitoring their anisotropic phase transition to ferromagnetic solid solution nanoalloys*. J. Am. Chem. Soc., vol. 126(29):9072–9078 (2004). 25, 31, 89, 105
- [37] Z. Zhang, D. A. Blom, Z. Gai, J. R. Thompson, J. Shen, & S. Dai. *High-yield solvothermal formation of magnetic CoPt alloy nanowires*. J. Am. Chem. Soc., vol. 125(25):7528–7529 (2003).
- [38] Y. Qian, W. Wen, P. Adcock, Z. Jiang, N. Hakim, M. Saha, & S. Mukerjee. *PtM/C Catalyst Prepared Using Reverse Micelle Method for Oxygen Reduction Reaction in PEM Fuel Cells*. J. Phys. Chem. C, vol. 112(4):1146–1157 (2008).

- [39] J. C. Sotelo & J. M. Seminario. *Biatomic substrates for bulk-molecule interfaces: The PtCo-oxygen interface*. J. Chem. Phys., vol. 127(24):26–29 (2007). 25
- [40] M. De Santis, R. Baudoing-Savois, P. Dolle, & M. Saint-Lager. *Chemical ordering in the first stages of Co-Pt film growth on Pt(111)*. Phys. Rev. B, vol. 66(8):085412 – 085412–7 (2002). 26, 28, 31, 89, 105
- [41] S. J. Jenkins. *Aromatic adsorption on metals via first-principles density functional theory*. Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci., vol. 465(2110):2949–2976 (2009). 26, 27, 71, 89
- [42] M. Saeys, M. F. Reyniers, G. B. Marin, & M. Neurock. *Density functional study of benzene adsorption on Pt(111)*. J. Phys. Chem. B, vol. 106(30):7489–7498 (2002). 26, 27, 71, 89
- [43] J. Penuelas, P. Andreatza, C. Andreatza-Vignolle, H. C. Tolentino, M. De Santis, & C. Mottet. *Controlling structure and morphology of CoPt nanoparticles through dynamical or static coalescence effects*. Phys. Rev. Lett., vol. 100(11) (2008). 26, 28
- [44] J. Tsay & C. Shern. *Rotated incommensurate domains of Co ultrathin films on Pt(111)*. Surf. Sci., vol. 396(1-3):319–326 (1998). 26
- [45] M. C. Saint-Lager, R. Baudoing-Savois, M. De Santis, P. Dolle, & Y. Gauthier. *Thickness effect on alloying of ultrathin Co films on Pt(111): a real time and in situ UHV study with synchrotron x-ray diffraction*. Surf. Sci., vol. 418(3):485–492 (1998). 26, 28
- [46] W. L. Yim & T. Kluner. *Understanding of adsorption and catalytic properties of bimetallic Pt-Co alloy surfaces from first principles: Insight from disordered alloy surfaces*. J. Phys. Chem. C, vol. 114(15):7141–7152 (2010). 26, 29
- [47] G. Jacobs, J. A. Chaney, P. M. Patterson, T. K. Das, J. C. Maillot, & B. H. Davis. *Fischer-Tropsch synthesis*. J. Synchrotron Radiat., vol. 11(5):414–422 (2004). 26

- [48] L. Gucci, Z. Schay, G. Stefler, & F. Mizukami. *Bimetallic catalysis: CO hydrogenation over palladium-cobalt catalysts prepared by sol/gel method*. J. Mol. Catal. A Chem., vol. 141(1-3):177–185 (1999). 26, 29
- [49] J. H. Sinfelt. *Catalysis by Alloys and Bimetallic Clusters*. Acc. Chem. Res., vol. 10(17):15–20 (1977). 26, 28
- [50] J. H. Sinfelt. *Bimetallic Catalysts: Discoveries, Concepts, and Applications* (1983). 89
- [51] J. Rodriguez. *Physical and chemical properties of bimetallic surfaces*. Surf. Sci. Rep., vol. 24(7-8):223–287 (1996).
- [52] B. Hammer & J. K. Nørskov. *Electronic factors determining the reactivity of metal surfaces*. Surf. Sci., vol. 343(3):211–220 (1995). 26
- [53] D. W. Goodman. *Correlations between Surface Science Models and “Real-World” Catalysts*. J. Phys. Chem., vol. 100(31):13090–13102 (1996). 26, 28, 84, 85
- [54] V. Pallassana & M. Neurock. *Electronic Factors Governing Ethylene Hydrogenation and Dehydrogenation Activity of Pseudomorphic PdML/Re(0001), PdML/Ru(0001), Pd(111), and PdML/Au(111) Surfaces*. J. Catal., vol. 191(2):301–317 (2000).
- [55] J. G. Chen, C. A. Menning, & M. B. Zellner. *Monolayer bimetallic surfaces: Experimental and theoretical studies of trends in electronic and chemical properties*. Surf. Sci. Rep., vol. 63(5):201–254 (2008).
- [56] J. Greeley & M. Mavrikakis. *Alloy catalysts designed from first principles*. Nat. Mater., vol. 3(11):810–815 (2004).
- [57] H. H. Hwu, J. Eng, & J. G. Chen. *Ni/Pt(111) bimetallic surfaces: Unique chemistry at monolayer Ni coverage*. J. Am. Chem. Soc., vol. 124(4):702–709 (2002).

- [58] N. A. Khan, L. E. Murillo, & J. G. Chen. *Observation of novel low-temperature hydrogenation activity on Co/Pt(111) surfaces*. J. Phys. Chem. B, vol. 108(40):15748–15754 (2004).
- [59] J. R. Kitchin, J. K. Nørskov, M. A. Barteau, & J. G. Chen. *Role of strain and ligand effects in the modification of the electronic and chemical Properties of bimetallic surfaces*. Phys. Rev. Lett., vol. 93(15):4–7 (2004).
- [60] C. A. Menning, H. H. Hwu, & J. Chen. *Experimental and theoretical investigation of the stability of Pt-3d-Pt (111) bimetallic surfaces under oxygen environment*. J. Phys. Chem. B, vol. 110(31):15471–15477 (2006).
- [61] L. E. Murillo, A. M. Goda, & J. G. Chen. *Selective hydrogenation of the C=O bond in acrolein through the architecture of bimetallic surface structures*. J. Am. Chem. Soc., vol. 129(22):7101–7105 (2007). [28](#)
- [62] M. P. Humbert & J. G. Chen. *Correlating hydrogenation activity with binding energies of hydrogen and cyclohexene on M/Pt(111) (M = Fe, Co, Ni, Cu) bimetallic surfaces*. J. Catal., vol. 257(2):297–306 (2008). [26](#), [28](#)
- [63] A. Stassi, I. Gatto, G. Monforte, V. Baglio, E. Passalacqua, V. Antonucci, & A. S. Aricò. *The effect of thermal treatment on structure and surface composition of PtCo electro-catalysts for application in PEMFCs operating under automotive conditions*. J. Power Sources, vol. 208:35–45 (2012). [27](#), [32](#), [72](#), [106](#)
- [64] P. Gomez-Romero. *Hybrid organic-inorganic materials - in search of synergic activity*. Adv. Mater., vol. 13(3):163–174 (2001). [27](#), [71](#)
- [65] F. S. Tautz. *Structure and bonding of large aromatic molecules on noble metal surfaces: The example of PTCDA*. Prog. Surf. Sci., vol. 82(9-12):479–520 (2007).
- [66] H. Ihm, H. M. Ajo, J. M. Gottfried, P. Bera, & C. T. Campbell. *Calorimetric measurement of the heat of adsorption of benzene on Pt(111)*. J. Phys. Chem. B, vol. 108(38):14627–14633 (2004). [27](#), [71](#)

- [67] M. Saeys, M. Neurock, G. B. Marin, T. Hall, & V. Charlottes. *Density Functional Theory Analysis of Benzene (De)hydrogenation on Pt(111): Addition and Removal of the First Two H-Atoms*. J. Phys. Chem. B, vol. 107(111):3844–3855 (2003). 27, 71
- [68] C. Morin, D. Simon, & P. Sautet. *Trends in the Chemisorption of Aromatic Molecules on a Pt (111) Surface : Benzene , Naphthalene , and Anthracene from First Principles Calculations Trends in the Chemisorption of Aromatic Molecules on a Pt (111) Surface : Benzene , Naphthalene , and A.* (111):12084–12091 (2004). 28, 71, 72, 88
- [69] F. Mittendorfer, C. Thomazeau, P. Raybaud, & H. Toulhoat. *Adsorption of Unsaturated Hydrocarbons on Pd(111) and Pt(111): A DFT Study*. J. Phys. Chem. B, vol. 107(44):12287–12295 (2003). 27, 71
- [70] S. Lu, C. A. Menning, Y. Zhu, & J. G. Chen. *Correlating benzene hydrogenation activity with binding energies of hydrogen and benzene on co-based bimetallic catalysts*. ChemPhysChem, vol. 10(11):1763–1765 (2009). 28
- [71] R. Baudoing-Savois, P. Dolle, Y. Gauthier, M. C. Saint-Lager, M. De Santis, & V. Jahns. *Co ultra-thin films on Pt(111) and Co-Pt alloying: a LEED, Auger and synchrotron x-ray diffraction study*. J. Phys. Condens. Matter, vol. 11(43):8355–8375 (1999). 28
- [72] J. R. Kitchin, N. A. Khan, M. A. Barteau, J. G. Chen, B. Yakshinskiy, & T. E. Madey. *Elucidation of the active surface and origin of the weak metal-hydrogen bond on Ni/Pt(1 1 1) bimetallic surfaces: A surface science and density functional theory study*. Surf. Sci., vol. 544(2-3):295–308 (2003). 28
- [73] S. Lu, W. W. Lonergan, Y. Zhu, Y. Xie, & J. G. Chen. *Support effect on the low-temperature hydrogenation of benzene over PtCo bimetallic and the corresponding monometallic catalysts*. Appl. Catal. B Environ., vol. 91(3-4):610–618 (2009). 28
- [74] G. E. Batley, A. Ekstrom, & D. A. Johnson. *Studies of topochemical heterogeneous catalysis*. J. Catal., vol. 34(3):368–375 (1974). 29

- [75] M. J. Dees & V. Ponc. *The influence of sulfur and carbonaceous deposits on the selectivity and activity of Pt Co catalysts in hydrocarbon reactions.* J. Catal., vol. 119(2):376–387 (1989).
- [76] A. Khodakov, J. Lynch, D. Bazin, B. Rebours, N. Zanier, B. Moisson, & P. Chaumette. *Reducibility of Cobalt Species in Silica-Supported Fischer–Tropsch Catalysts.* J. Catal., vol. 168(1):16–25 (1997).
- [77] B. Y. F. Morales & B. M. Weckhuysen. *Promotion Effects in Co-based Fischer – Tropsch Catalysis.* Catalysis, vol. 19(1):1–40 (2006). 29
- [78] D. Schanke. *Study of Pt-promoted cobalt CO hydrogenation catalysts* (1996).
- [79] S. Vada, A. Hoff, E. ÁdnaneS, D. Schanke, & A. Holmen. *Fischer-Tropsch synthesis on supported cobalt catalysts promoted by platinum and rhenium.* Top. Catal., vol. 2(1-4):155–162 (1995). 29
- [80] Z. Zsoldos & L. Guzzi. *Structure and catalytic activity of alumina supported platinum-cobalt bimetallic catalysts. 3. Effect of treatment on the interface layer.* J. Phys. Chem., vol. 96(23):9393–9400 (1992). 29
- [81] S. Alayoglu, S. K. Beaumont, F. Zheng, V. V. Pushkarev, H. Zheng, V. Iablokov, Z. Liu, J. Guo, N. Kruse, & G. A. Somorjai. *CO₂ hydrogenation studies on Co and CoPt bimetallic nanoparticles under reaction conditions using TEM, XPS and NEXAFS.* Top. Catal., vol. 54(13-15):778–785 (2011). 29
- [82] Y. J. Mergler, A. Van Aalst, J. Van Delft, & B. E. Nieuwenhuys. *CO oxidation over promoted Pt catalysts.* Appl. Catal. B Environ., vol. 10(4):245–261 (1996). 29
- [83] A. Törnecrona, M. Skoglundh, P. Thormählen, E. Fridell, & E. Jobson. *Low temperature catalytic activity of cobalt oxide and ceria promoted Pt and Pd: -influence of pretreatment and gas composition.* Appl. Catal. B Environ., vol. 14(1-2):131–146 (1997).

- [84] P. Thormahlen. *Low-Temperature CO Oxidation over Platinum and Cobalt Oxide Catalysts*. J. Catal., vol. 188(2):300–310 (1999).
- [85] P. Broqvist. *A DFT Study on CO Oxidation over Co₃O₄*. J. Catal., vol. 210(1):198–206 (2002).
- [86] J. Jansson, A. E. C. Palmqvist, E. Fridell, M. Skoglundh, L. Osterlund, P. Thormahlen, & V. Langer. *On the catalytic activity of Co₃O₄ in low-temperature CO oxidation*. J. Catal., vol. 211(2):387–397 (2002).
- [87] M. J. Pollard, B. A. Weinstock, T. E. Bitterwolf, P. R. Griffiths, A. Piers Newbery, & J. B. Paine. *A mechanistic study of the low-temperature conversion of carbon monoxide to carbon dioxide over a cobalt oxide catalyst*. J. Catal., vol. 254(2):218–225 (2008). 29
- [88] F. Zheng, S. Alayoglu, V. V. Pushkarev, S. K. Beaumont, C. Specht, F. Aksoy, Z. Liu, J. Guo, & G. A. Somorjai. *In situ study of oxidation states and structure of 4 nm CoPt bimetallic nanoparticles during CO oxidation using X-ray spectroscopies in comparison with reaction turnover frequency*. Catal. Today, vol. 182(1):54–59 (2012). 29
- [89] Y. Gauthier, M. Schmid, S. Padovani, E. Lundgren, V. B. S, G. Kresse, Redinger, & P. Varga. *Adsorption Sites and Ligand Effect for CO on an Alloy Surface: A Direct View*. Phys Rev Lett, vol. 87(January 2016):36103 (2001). 29, 91, 94
- [90] D. Fenske, D. Greshnykh, S. Neuendorf, D. Hoogestraat, H. Borchert, & K. Al-Shamery. *Ligand effects observed for the adsorption of CO on Co-Pt alloys*. Surf. Sci., vol. 602(12):2101–2106 (2008). 30
- [91] C. Y. Niu, J. Jiao, B. Xing, G. C. Wang, & X. H. Bu. *Reaction mechanism of methanol decomposition on pt-based model catalysts: A theoretical study*. J. Comput. Chem., vol. 31(10):2023–2037 (2010). 30, 104
- [92] E. Antolini, J. R. C. Salgado, & E. R. Gonzalez. *The methanol oxidation reaction on platinum alloys with the first row transition metals: The case*

- of Pt-Co and -Ni alloy electrocatalysts for DMFCs: A short review.* Appl. Catal. B Environ., vol. 63(1-2):137–149 (2006). [30](#), [31](#), [32](#), [104](#), [105](#)
- [93] W. T. Cahyanto, A. A. B. Padama, M. C. S. Escaño, & H. Kasai. *Preferential sites for adsorption of methanol and methoxy on Pt and Pt-alloy surfaces.* Phys. Scr., vol. 85(1):015605 (2012). [30](#), [31](#), [32](#), [104](#), [105](#), [110](#)
- [94] A. Serov, T. Nedoseykina, O. Shvachko, & C. Kwak. *Effect of precursor nature on the performance of palladium-cobalt electrocatalysts for direct methanol fuel cells.* J. Power Sources, vol. 195(1):175–180 (2010). [31](#), [105](#)
- [95] P. Hernandez-Fernandez, M. Montiel, P. Ocón, J. L. G. Fierro, H. Wang, H. D. Abruña, & S. Rojas. *Effect of Co in the efficiency of the methanol electrooxidation reaction on carbon supported Pt.* J. Power Sources, vol. 195(24):7959–7967 (2010). [31](#), [32](#)
- [96] P. Hirunsit & P. B. Balbuena. *Surface atomic distribution and water adsorption on Pt-Co alloys.* Surf. Sci., vol. 603(6):912–920 (2009). [31](#), [32](#), [73](#), [75](#), [76](#), [77](#), [89](#), [91](#), [106](#)
- [97] J. Kua, W. a. Goddard, & W. a. G. Iii. *Oxidation of Methanol on 2nd and 3rd Row Group VIII Transition Metals (Pt , Ir , Os , Pd , Rh , and Ru): Application to Direct Methanol Fuel Cells Oxidation of Methanol on 2nd and 3rd Row Group VIII Transition Metals (Pt , Ir , Os , Pd , Rh , and Ru):* 10928–10941 (1999). [32](#), [105](#)
- [98] J. Greeley & M. Mavrikakis. *Competitive Paths for Methanol Decomposition on Pt(111).* J. Am. Chem. Soc., vol. 126(12):3910–3919 (2004). [32](#), [110](#), [115](#)
- [99] W. Luo & A. Asthagiri. *Density functional theory study of methanol steam reforming on Co(0001) and Co(111) surfaces.* J. Phys. Chem. C, vol. 118(28) (2014). [32](#), [109](#), [110](#)
- [100] F. Mehmood, J. Greeley, P. Zapol, & L. a. Curtiss. *Comparative Density Functional Study of Methanol Decomposition on Cu(4) and Co(4) Clusters.* J. Phys. Chem. B, 14458–14466 (2010). [32](#)

- [101] Z. Jiang, B. Wang, & T. Fang. *A theoretical study on the complete dehydrogenation of methanol on Pd (100) surface*. Appl. Surf. Sci., vol. 364:613–619 (2016). [32](#)
- [102] X. K. Gu & W. X. Li. *First-principles study on the origin of the different selectivities for methanol steam reforming on Cu(111) and Pd(111)*. J. Phys. Chem. C, vol. 114(49):21539–21547 (2010). [32](#)
- [103] Z. Jiang, S. Guo, & T. Fang. *Theoretical investigation on the dehydrogenation mechanism of CH₃OH on Cu (100) surface*. J. Alloys Compd., vol. 698:617–625 (2017). [32](#)
- [104] A. S. Moura, J. L. C. Fajín, A. S. S. Pinto, M. Mandado, & M. N. D. S. Cordeiro. *Competitive Paths for Methanol Decomposition on Ruthenium: A DFT Study*. J. Phys. Chem. C, vol. 119(49):27382–27391 (2015). [32](#), [110](#)
- [105] T. H. Upton. *Theoretical studies of the decomposition of methanol on Ni(100)*. J. Vac. Sci. Technol., vol. 20(3):527–531 (1982). [32](#)
- [106] W. K. Chen, S. H. Liu, M. J. Cao, Q. G. Yan, & C. H. Lu. *Adsorption and dissociation of methanol on Au(1 1 1) surface: A first-principles periodic density functional study*. J. Mol. Struct. THEOCHEM, vol. 770(1-3):87–91 (2006). [32](#)
- [107] O. Skoplyak, C. A. Menning, M. A. Barteau, & J. G. Chen. *Experimental and theoretical study of reactivity trends for methanol on CoPt (111) and NiPt (111) bimetallic surfaces*. J. Chem. Phys., vol. 127(11) (2007). [32](#)
- [108] H. Huang, Y. Fan, & X. Wang. *Low-defect multi-walled carbon nanotubes supported PtCo alloy nanoparticles with remarkable performance for electrooxidation of methanol*. Electrochim. Acta, vol. 80:118–125 (2012). [32](#)
- [109] J. R. Kitchin, K. Reuter, & M. Scheffler. *Alloy surface segregation in reactive environments: First-principles atomistic thermodynamics study of Ag₃ Pd(111) in oxygen atmospheres*. Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys., vol. 77(7):1–12 (2008). [32](#), [91](#)

- [110] D. Yuan, X. Gong, & R. Wu. *Decomposition pathways of methanol on the PtAu(111) bimetallic surface: A first-principles study*. J. Chem. Phys., vol. 128(6) (2008). [32](#), [110](#)
- [111] E. Schrödinger. *An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules*. Physical Review, vol. 28(6):1049–1070 (1926). [33](#)
- [112] I. Levine. *Quantum chemistry* (2000). [34](#), [41](#)
- [113] A. Szabo & O. Neil. *Modern Quantum Chemistry Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Courier Corporation (2012). [34](#), [37](#), [41](#)
- [114] M. Born. *Das Adiabatenprinzip in der Quantenmechanik*. Z Physik, vol. 40(3):167–192 (1927). [35](#)
- [115] D. R. Hartree. *The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field Part III Term values and intensities in series an optical spectra*. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, vol. 24(03):426–437 (1928). [36](#)
- [116] V. Fock. *Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems*. Zeitschrift Für Physik, vol. 61(1-2):126–148 (1930). [37](#)
- [117] R. G. Parr & W. Yang. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, vol. 16 of *International series of monographs on chemistry*. Oxford University Press (1989). [38](#), [39](#)
- [118] D. Sholl. *DFT A Practical Introduction*. [41](#)
- [119] E. Fermi. *Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprieta dell' atomo*. Rend. R. Acc. Naz. dei Lincei, vol. 6:602–607 (1927). [41](#)
- [120] L. H. Thomas. *The calculation of atomic fields*. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, vol. 23(05):542–548 (1927). [41](#)
- [121] P. Hohenberg & W. Kohn. *Inhomogeneous Electron Gas*. Physical Review, vol. 136(3B):B864–B871 (1964). [44](#), [45](#), [49](#)

- [122] W. Kohn & L. J. Sham. *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. Physical Review, vol. 140(4A):A1133—A1138 (1965). 47
- [123] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Peder-son, D. J. Singh, & C. Fiolhais. *Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation*. Physical Review B, vol. 46(11):6671–6687 (1992). 49
- [124] J. P. Perdew & Y. Wang. *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy*. Physical Review B (1992). 49
- [125] J. P. Perdew, K. Burke, & M. Ernzerhof. *Generalized Gradient Approximation Made Simple*. Phys. Rev. Lett., vol. 77(18):3865–3868 (1996). 50, 74
- [126] C. Lee, W. Yang, & R. G. Parr. *Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density*. Physical Review B (1988). 50
- [127] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 6th ed. (1986). 51
- [128] S. Froyen. *Brillouin-zone integration by Fourier quadrature: Special points for superlattice and supercell calculations*. Physical Review B, vol. 39(5):3168–3172 (1989). 55
- [129] J. Moreno & J. M. Soler. *Optimal meshes for integrals in real- and reciprocal-space unit cells*. vol. 45(24):891–898 (1992). 55
- [130] H. J. Monkhorst & J. D. Pack. *Special points for brillouin-zone integrations*. Phys. Rev. B, vol. 13(12):5188–5192 (1976). 55
- [131] D. Vanderbilt. *Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism*. Phys. Rev. B, vol. 41(11):7892–7895 (1990). 58, 73
- [132] R. J. Hoffmann. *Solids and surfaces: A Chemist’s view of bonding in extended structures*. Solids and Surfaces, 1–145 (1988). 61

- [133] W. Koch & M. C. Holthausen. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, vol. 3 (2001). 62
- [134] L. Pauling. *Atomic Radii and Interatomic Distances in Metals*. J. Am. Chem. Soc., vol. 69(3):542–553 (1947). 66
- [135] T. A. Manz & N. G. Limas. *Introducing DDEC6 atomic population analysis: Part 1. Charge partitioning theory and methodology*. RSC Advances, vol. 6:47771–47801 (2016). 66, 67
- [136] W. L. Cao, C. Gatt, P. J. Macdougall, & R. F. W. Bader. *On the presence of non-nuclear attractors in the charge distributions of Li and Na clusters*. Chem. Phys. Lett., vol. I(5):380–385 (1987). 66
- [137] S. G. Dale, A. Otero-De-La-Roza, & E. R. Johnson. *Density-functional description of electrines*. Phys. Chem. Chem. Phys. Phys. Chem. Chem. Phys., vol. 16(16):14584–14593 (1458).
- [138] V. Luaña, M. A. Blanco, A. Costales, P. Mori-Sánchez, & M. A. Pendás. *Topology and properties of the electron density in solids*. Quantum Theory Atoms Mol. From Solid State to DNA Drug Des., 207–229 (2007). 66
- [139] T. J. Giese & D. M. York. *Contracted auxiliary Gaussian basis integral and derivative evaluation*. J. Chem. Phys., vol. 128(2008):064104 (2015). 67
- [140] R. J. Wheatley. *Gaussian multipole functions for describing molecular charge distributions*. Mol. Phys., vol. 79(3):597–610 (1993).
- [141] S. Cardamone, T. J. Hughes, & P. L. A. Popelier. *Multipolar electrostatics*. Phys. Chem. Chem. Phys., vol. 16:10367–10387 (2014).
- [142] A. J. Stone. *Distributed multipole analysis : Stability for large basis sets*. J. Chem. Theory Comput., vol. 1:1128–1132 (2005).
- [143] D. M. Elking, G. Andre, J.-p. Piquemal, T. A. Darden, C. Hill, & N. Carolina. *Gaussian multipole model (GMM)*. J. Chem. Theory Comput., vol. 6:190–202 (2010). 67

- [144] D. R. Lide. *Electronegativity, in CRC handbook of chemistry and physics*. CRC Press (2007-2008). 67
- [145] L. Pauling. *The nature of the chemical bond. IV. the energy of single bonds and the relative electronegativity of atoms*. J. Am. Chem. Soc., vol. 481(1931):3570–3582 (1932). 67
- [146] N. G. Limas & T. A. Manz. *Computationally designed tandem direct selective oxidation using molecular oxygen as oxidant without coreductant*. RSC Adv., vol. 6:45727–45747 (2016). 67
- [147] T. A. Manz & N. G. Limas. *Introducing DDEC6 atomic population analysis: Part 2. Computed results for a wide range of periodic and nonperiodic materials*. RSC Adv., vol. 6:47771–47801 (2016). 67
- [148] S. Grimme. *Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections*. J. Comput. Chem., vol. 25(12):1463–1473 (2004). 69
- [149] S. Grimme. *Density functional theory with London dispersion corrections*. Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci., vol. 1(2):211–228 (2011).
- [150] S. Grimme. *Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction*. J. Comput. Chem., vol. 27(15):1787–1799 (2006). 69
- [151] B. H. Cooper & B. B. L. Donnison. *Aromatic saturation of distillates: An overview*. Appl. Catal. A Gen., vol. 137(2):203–223 (1996). 71
- [152] A. Stanislaus & B. H. Cooper. *Aromatic Hydrogenation Catalysis: A Review*. Catal. Rev., vol. 36(1):75–123 (1994). 71
- [153] L. Xiong & A. Manthiram. *Effect of Atomic Ordering on the Catalytic Activity of Carbon Supported PtM (M=Fe, Co, Ni, and Cu) Alloys for Oxygen Reduction in PEMFCs*. J. Electrochem. Soc., vol. 152(4):A697 (2005). 73, 106

- [154] W. B. Pearson. *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys: International Series of Monographs on Metal Physics and Physical Metallurgy, Volume 4* (2013). 73, 89
- [155] G. Kresse & J. Hafner. *Ab initio molecular dynamics for liquid metals*. Phys. Rev. B, vol. 47(1):558–561 (1993). 73
- [156] G. Kresse & J. Furthmüller. *Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set*. Phys. Rev. B, vol. 54(16):11169–11186 (1996).
- [157] G. Kresse & J. Furthmüller. *Efficiency of *ab-initio* total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set*. Comput. Mater. Sci., vol. 6(1):15–50 (1996). 73
- [158] J. Perdew, J. Chevary, S. Vosko, K. Jackson, M. Pederson, D. Singh, & C. Fiolhais. *Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation*. Phys. Rev. B, vol. 46(11):6671–6687 (1992). 73
- [159] J. D. Pack & H. J. Monkhorst. *special points for Brillouin-zone integrations a reply*. Phys. Rev. B, vol. 16(4):1748–1749 (1977). 73, 90
- [160] R. F. W. Bader. *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*. Clarendon Press. Oxford (1994). 73, 90
- [161] R. Hoffmann. *Solid & Surface: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures*. 74, 90, 107
- [162] P. Ordejón, E. Artacho, & J. M. Soler. *Self-consistent order- N density-functional calculations for very large systems*. Phys. Rev. B, vol. 53(16):R10441—R10444 (1996). 74, 90
- [163] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejon, & D. Sanchez-Portal. *The SIESTA method for *ab initio* order- N materials simulation* (2001). 74, 90

- [164] J. Junquera, Ó. Paz, D. Sanchez-Portal, & E. Artacho. *Numerical atomic orbitals for linear-scaling calculations*. Phys. Rev. B, vol. 64(23):235111 (2001). [74](#), [85](#)
- [165] S. Boys & F. Bernardi. *The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors*. Mol. Phys., vol. 19(4):553–566 (1970). [74](#)
- [166] N. Troullier & J. L. Martins. *Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. II. Operators for fast iterative diagonalization*. Phys. Rev. B, vol. 43(11):8861–8869 (1991). [74](#)
- [167] L. Kleinman & D. M. Bylander. *Efficacious form for model pseudopotentials*. Phys. Rev. Lett., vol. 48(20):1425–1428 (1982). [74](#)
- [168] A. Dannenberg, M. E. Gruner, A. Hucht, & P. Entel. *Surface energies of stoichiometric FePt and CoPt alloys and their implications for nanoparticle morphologies*. Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys., vol. 80(24):1–15 (2009). [75](#), [91](#), [110](#)
- [169] P. Bechthold, S. Ardenghi, V. C. Schwindt, E. A. Gonzalez, P. V. Jasen, V. Orazi, M. E. Pronsato, & A. Juan. *Benzene adsorption on PtCo(1 1 1): A DFT study*. Appl. Surf. Sci., vol. 282(111):17–24 (2013). [75](#), [91](#), [95](#), [96](#)
- [170] K. Pussi, M. Lindroos, J. Katainen, K. Habermehl-Ćwirzeń, J. Lahtinen, & A. P. Seitsonen. *The C₆H₆ adsorption structure on Co{0001}: A combined tensor LEED and DFT study*. Surf. Sci., vol. 572(1):1–10 (2004). [78](#), [80](#), [81](#)
- [171] C. Morin, D. Simon, & P. Sautet. *Density-Functional Study of the Adsorption and Vibrational Spectra of Benzene Molecules on Pt(111)*. J. Phys. Chem. B, vol. 107(13):2995–3002 (2003). [78](#), [79](#), [80](#), [81](#), [82](#), [86](#), [102](#), [103](#)
- [172] L. Barzen, M. Tombers, C. Merkert, J. Hower, & G. Niedner-Schatteburg. *Benzene activation and H/D isotope effects in reactions of mixed cobalt platinum clusters: The influence of charge and of composition*. Int. J. Mass Spectrom., vol. 330-332:271–276 (2012). [78](#)

- [173] F. Mittendorfer & J. Hafner. *Density-functional study of the adsorption of benzene on the (111), (100) and (110) surfaces of nickel*. Surf. Sci., vol. 472(1-2):133–153 (2001). [80](#)
- [174] S. Yamagishi, S. J. Jenkins, & D. A. King. *Symmetry and site selectivity in molecular chemisorption: Benzene on Ni{111}*. J. Chem. Phys., vol. 114(13):5765–5773 (2001). [80](#)
- [175] A. Wander, G. Held, R. Q. Hwang, G. S. Blackman, M. L. Xu, P. de Andres, M. A. Van Hove, & G. A. Somorjai. *A diffuse LEED study of the adsorption structure of disordered benzene on Pt(111)*. Surf. Sci., vol. 249(1-3):21–34 (1991). [81](#)
- [176] E. a. Gonzalez, P. V. Jasen, J. Pierini, G. Brizuela, & A. Juan. *THE CO-ADSORPTION OF BENZENE AND CO ON Co(0001)*. Surf. Rev. Lett., vol. 16(5):749–755 (2009). [82](#), [102](#)
- [177] G. Sun, J. Kürti, P. Rajczy, M. Kertesz, J. Hafner, & G. Kresse. *Performance of the Vienna ab initio simulation package (VASP) in chemical applications*. J. Mol. Struct. THEOCHEM, vol. 624:37–45 (2003). [84](#), [85](#)
- [178] A. M. Gardner & T. G. Wright. *Consistent assignment of the vibrations of monosubstituted benzenes*. J. Chem. Phys., vol. 135(11):1–18 (2011). [84](#), [85](#)
- [179] V. Demers-Carpentier & P. H. McBreen. *Surface Vibrational Spectroscopy Study of Benzene and 2,2,2-Trifluoroacetophenone on Pt(111)*. J. Phys. Chem. C, vol. 115(14):6513–6520 (2011). [84](#), [85](#), [102](#), [103](#)
- [180] S. Lehwald, H. Ibach, & J. E. Demuth. *Vibration spectroscopy of benzene adsorbed on Pt(111) and Ni(111)*. Surf. Sci., vol. 78(3):577–590 (1978). [86](#), [102](#)
- [181] Y. Shao, J. Liu, Y. Wang, & Y. Lin. *Novel catalyst support materials for PEMfuelcells: current status and future prospects*. J. Mater. Chem., vol. 19(1):46–59 (2009). [88](#)

- [182] N. Tian, Z. Y. Zhou, & S. G. Sun. *Platinum metal catalysts of high-index surfaces: from single-crystal planes to electrochemically shape-controlled nanoparticles*. J. Phys. Chem. C, vol. 112(50):19801–19817 (2008). 88
- [183] E. G. Seebauer, A. C. F. Kong, & L. D. Schmidt. *Adsorption and desorption of NO, CO and H₂ on Pt (111): Laser-induced thermal desorption studies*. Surf. Sci., vol. 176:134–156 (1986). 93, 102
- [184] J. Lahtinen, J. Vaari, & K. Kauraala. *Adsorption and structure dependent desorption of CO on Co(0001)*. Surf. Sci., vol. 418:502–510 (1998). 93
- [185] M. Tsuda & H. Kasai. *Ab initio study of alloying and straining effects on CO interaction with Pt*. Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys., vol. 73(15):1–8 (2006). 94, 102, 103
- [186] P. V. Jasen, G. Brizuela, Z. Padin, E. A. Gonzalez, & A. Juan. *Benzene and carbon monoxide co-adsorption on Pt(111): a theoretical study*. Appl. Surf. Sci., vol. 236(1-4):394–405 (2004). 102
- [187] H. Steininger, S. Lehwald, & H. Ibach. *On the adsorption of CO on Pt(111)*. Surf. Sci., vol. 123(2-3):264–282 (1982). 102, 103
- [188] B. Braunschweig, D. Hibbitts, M. Neurock, & A. Wieckowski. *Electrocatalysis: A direct alcohol fuel cell and surface science perspective*. Catal. Today, vol. 202(1):197–209 (2013). 104, 105
- [189] S. Litster & G. McLean. *PEM fuel cell electrodes*. J. Power Sources, vol. 130(1-2):61–76 (2004). 105
- [190] N. G. Limas & T. A. Manz. *Introducing DDEC6 atomic population analysis: part 2. Computed results for a wide range of periodic and nonperiodic materials*. RSC Adv., vol. 6(51):45727–45747 (2016). 105, 107
- [191] T. A. Manz & N. G. Limas. *Introducing DDEC6 atomic population analysis: part 1. Charge partitioning theory and methodology*. RSC Adv., vol. 6(53):47771–47801 (2016). 105, 107

- [192] S. Koh, J. Leisch, M. F. Toney, & P. Strasser. *Structure-activity-stability relationships of Pt-Co alloy electrocatalysts in gas-diffusion electrode layers*. J. Phys. Chem. C, vol. 111(9):3744–3752 (2007). 106
- [193] S. Koh, C. Yu, P. Mani, R. Srivastava, & P. Strasser. *Activity of ordered and disordered Pt-Co alloy phases for the electroreduction of oxygen in catalysts with multiple coexisting phases*. J. Power Sources, vol. 172(1):50–56 (2007). 106
- [194] M. J. Buerger. *A handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys.*, vol. 115 (1961). 106
- [195] S. Grimme. *Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction*. J. Comput. Chem., vol. 27(15):1787–1799 (2006). 106, 107
- [196] R. Dronskowski. *Computational Chemistry of Solid State Materials: A Guide for Materials Scientists, Chemists, Physicists and others* (2007). 107
- [197] W. Liu, J. Carrasco, B. Santra, A. Michaelides, M. Scheffler, & A. Tkatchenko. *Benzene adsorbed on metals: Concerted effect of covalency and van der Waals bonding*. Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys., vol. 86(24):1–6 (2012). 110
- [198] B. A. Sexton. *Methanol decomposition on platinum (111)*. Surf. Sci., vol. 102(1):271–281 (1981). 115
- [199] P. Gazdzicki, P. Uvdal, & P. Jakob. *Adsorption of intact methanol on Ru(0001)*. J. Chem. Phys., vol. 130(22):1–10 (2009). 115
- [200] A. Bigotto, V. Galasso, & G. De Alti. *Infrared spectra and normal vibrations of cobalt(II), nickel(II) and palladium(II) complexes with N,N'-ethylenebis(acetylacetonimine)*. Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc., vol. 28(8):1581–1591 (1972). 115

Publicaciones Realizadas

Las publicaciones de las investigaciones llevadas a cabo directamente relacionadas con esta tesis se listan a continuación:

1. **“Benzene adsorption on PtCo(111): A DFT Study”**
P. Bechthold, S. Ardenghi, E.A. González, P. Jasen, **V. Orazi**, M.E. Pronsato, A. Juan.
Applied Surface Science vol. 282 (2013) p. 17-24 IF= 3,48
2. **“DFT study of benzene and CO co-adsorption on PtCo(111)”**
V. Orazi, J.S. Ardenghi, P. Bechthold, P.V. Jasen, M.E. Pronsato, E.A. González.
Applied Surface Science vol. 289 (2014) p. 502-510 IF= 3,48
3. **“DFT study of methanol adsorption on PtCo(111)”**
V. Orazi, P. Bechthold, P.V. Jasen, R. Faccio, M.E. Pronsato, E.A. González.
Applied Surface Science vol. 420 (2017) p. 383-389 IF= 3,48

Otras publicaciones realizadas en el marco de las investigaciones llevadas a cabo con la beca doctoral:

- 4 **“DFT study of β -D-glucose adsorption on single-walled carbon nanotubes decorated with platinum. A bonding analysis”**
A.J. González Fá, **V. Orazi**, E. A. González, A. Juan and I. López-Corral
Applied Surface Science 423 (2017) p. 542-548.
- 5 **“The role of Ga in the acetylene adsorption on PdGa intermetallic”**
M. Sandoval, P. Bechthold, **V. Orazi**, E. A. González, A. Juan, P. V. Jasen.
Applied Surface Science 435 (2018) p. 568-573.

6. PUBLICACIONES REALIZADAS

Presentaciones a Congresos Internacionales derivadas de las investigaciones realizadas en el marco del doctorado:

- 1 “Estudio DFT del efecto del cubrimiento de Se en la estructura electrónica de Fe(110)”**
P. Bechthold, M. Sandoval, P. Jasen, E. González, **V. Orazi**, A. Juan.
96 Reunión AFA 2011/ XII Reunión de la Sociedad Uruguaya de Física
Montevideo, Uruguay, 20-23 Septiembre de 2011.
- 2 “Estudio DFT de la adsorción de nH sobre el intermetálico PdGa”**
P. Jasen, P. Bechthold, **V. Orazi**, E. González, A. Juan.
XXIII Congreso Iberoamericano de Catálisis.
Santa Fé, Argentina, 2-7 de Septiembre de 2012
- 3 “The co-adsorption of CO and Benzene on PtCo(111): A DFT Study”**
P. Bechthold, P. Jasen, **V. Orazi**, M.E. Pronsato, E.A. González, A. Juan.
International Vacuum conferences and International Conference on nanoscience and technology IVC-19/ICSS-15 and ICN+T 2013
Paris, Francia, 9-13 Septiembre de 2013.
- 4 “Estudio DFT de la adsorción de benceno sobre PtCo(111)”**
V. Orazi, E.A. González, P. Jasen, A. Juan
Primer Congreso Internacional Científico y Tecnológico De La Provincia De Buenos Aires
La Plata, Buenos Aires, 19-20 Septiembre 2013.
- 5 “Charged defects on MgH₂ doped with Nb: DFT Study”**
A. Juan, F. Gaztañaga , C. R. Luna, M. G. Sandoval , **V. Orazi**, P. Jasen
HyDEM 2016 Hydrides as Energy Materials Conference
Aarhus, Dinamarca, 1-3 de Junio 2016.
- 6 “The Methanol Adsorption on PtCo(111): A DFT Study”**
V. Orazi, E.A. Gonzalez, V.Cardoso Schwindt, P. Bechthold, L. Sourrouille, J.S. Ardenghi, P.V. Jasen
NANOENERGY 2016, 3rd International Conference on Nanotechnology,

6. PUBLICACIONES REALIZADAS

Nanomaterials & Thin Film for Energy Applications
Liverpool, UK, 27–29 July 2016.

- 7 “Methanol Adsorption on PtCo(111). A DFT Study”
V. Orazi, P. Bechthold, E.A. González, P.V. Jasen, A. Juan
2nd International Conference on Applied Surface Science (ICASS)
Dalian, China, 12-15 Junio 2017.

Presentaciones a Congresos Nacionales derivadas de las investigaciones realizadas en el marco del doctorado:

- 8 “Estudio DFT del efecto del cubrimiento de Se en la estructura electrónica de Fe(110)”
A. Juan, E. González, P. Bechthold, M. Sandoval, P. Jasen, V. Orazi
XII Reunión de la Sociedad Uruguaya de Física/ 96 Reunión AFA 2011
Montevideo, Uruguay, 20-23 de Septiembre 2011.
- 9 “Estudio de la adsorción de hidrógeno sobre superficies bimetálicas PdGa”
P. Bechthold, P. Jasen, E. González, V. Orazi y A. Juan
FyQS V- Quinto Encuentro de Física y Química de Superficies
Rosario, Santa Fé, 27-29 Octubre de 2011
- 10 “Estudio de la adsorción de benceno sobre PtCo (111)”
E. González, P. Jasen, V. Orazi, P. Bechthold y A. Juan
Quinto Encuentro de Física y Química de Superficies
Rosario, Santa Fé, 27-29 de Octubre 2011
- 11 “Estudio DFT de la adsorción de benceno sobre PtCo(111)”
E. González, P. Jasen, V. Orazi, P. Bechthold, A. Juan
FyQS V – Quinto Encuentro de Física y Química de Superficies
Rosario, Santa Fe, 27-29 Octubre de 2011.
- 12 “Estudio DFT de la adsorción de CO en PdGa(110)”
P. Bechthold, S. Ardenghi, V. Orazi, J. Marchetti, E. González, P. Jasen
97 Reunión AFA 2012
Villa Carlos Paz, Córdoba, Santa Fe, 25-28 Septiembre 2012.

6. PUBLICACIONES REALIZADAS

- 13 “Estudio DFT de la adsorción de CO en PdGa (110) ”**
P. Bechthold, S. Ardenghi, **V. Orazi**, J. Marchetti, E. Gonzalez, P. Jasen
97ª Reunion Nacional de la Asociación Física Argentina
Villa Carlos Paz, Córdoba, 25-28 de Septiembre de 2012
- 14 “Estudio DFT de la adsorción de nH sobre el intermetálico Pd-Ga”**
P. Bechthold, **V. Orazi**, P. Jasen, E. González,, A. Juan
VII Jornadas Abiertas de Física 2012 – Depto. De Física, UNS
Bahía Blanca, Buenos Aires, 19-20 de Noviembre de 2012.
- 15 “Estudio DFT de la adsorción de nH sobre el intermetálico Pd-Ga”**
P. Bechthold, **V. Orazi**, P. Jasen, E. González, A. Juan
VII Jornadas Abiertas de Física 2012 – Depto. De Física, UNS
Bahía Blanca, Buenos Aires, 19-20 de Noviembre de 2012.
- 16 “Estudio teórico del efecto del hidrógeno sobre superficies de bajo índice del intermetálico PdGa”**
P. Bechthold, **V. Orazi**, V. Cardoso Shwindt, J.S. Ardenghi, E.A. González,
P. Jasen
98 Reunión AFA 2013
San Carlos de Bariloche, Río Negro, 24-27 Septiembre 2013.
- 17 “DFT Study of Benzene and CO co-adsorption on PtCo(111)”**
V. Orazi, P.V. Jasen, M.E. Pronsato, E.A. González
III Workshop Nacional Sobre Celdas De Combustible (CCAr III)
Bahía Blanca, Buenos Aires, 5 y 6 Junio 2014.
- 18 “Efecto de la adsorción de Se en las propiedades magnéticas de superficies de Fe de bajo índice”**
V. Cardoso Shwindt, **V. Orazi**, P. Bechthold, J.S. Ardenghi, E. González,
P. Jasen, A. Juan
99 Reunión AFA 2014
Tandil, Buenos Aires, 22-25 Septiembre 2014

6. PUBLICACIONES REALIZADAS

- 19 “Estructura electrónica y enlace de la aleación FeSiAl DO3”
V. Cardoso Schwindt, **V. Orazi**, E. A. González, A. Juan, P.V. Jasen
X REUNION ANUAL – CRISTALOGRAFIA 2014
Mar del Plata, 28-31 Octubre 2014.
- 20 “Adsorción de metanol en PtCo(111)”
V. Orazi, V. Cardoso Schwindt, J.S. Ardenghi, A. Juan, E. González
XV Encuentro: Superficies y Materiales Nanoestructurados, NANO 2015
Rosario, Santa Fe, 13–15 de Mayo 2015.