



**ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**CARRERA FÍSICA**

**ANÁLISIS DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE CLÚSTERS**

**BIMETÁLICOS COBRE (Cu) – PLATINO (Pt) EN LA**

**DESCOMPOSICIÓN DEL AMONIACO (NH<sub>3</sub>):**

**UN ESTUDIO AB-INITIO**

**Trabajo de Integración Curricular**

**Tipo:** Proyecto de Investigación

Presentado para optar al grado académico de:

**FÍSICA**

**AUTORA:**

**CAMILA ALEJANDRA GONZÁLEZ QUEVEDO**

Riobamba - Ecuador

2023



**ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**CARRERA FÍSICA**

**ANÁLISIS DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE CLÚSTERS  
BIMETÁLICOS COBRE (Cu) – PLATINO (Pt) EN LA  
DESCOMPOSICIÓN DEL AMONIACO (NH<sub>3</sub>):  
UN ESTUDIO AB-INITIO**

**Trabajo de Integración Curricular**

**Tipo:** Proyecto de Investigación

Presentado para optar al grado académico de:

**FÍSICA**

**AUTORA:** CAMILA ALEJANDRA GONZÁLEZ QUEVEDO

**DIRECTOR:** DR. JIRÍ SVOZILÍK

**CODIRECTOR:** DR. JOSÉ MEJÍA (UNIVERSIDAD CATÓLICA DE CHILE)

Riobamba - Ecuador

2023

© 2023, Camila Alejandra González Quevedo

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento, siempre y cuando se reconozca el Derecho de autor.

Yo, Camila Alejandra González Quevedo declaro que el presente Trabajo de Integración Curricular es de mi autoría y los resultados del mismo son auténticos. Los textos en el documento que provienen de otras fuentes están debidamente citados y referenciados.

Como autora, asumo la responsabilidad legal y académica de los contenidos de este Trabajo de Integración Curricular; el patrimonio intelectual pertenece a la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo.

Riobamba, 08 de diciembre de 2023



**Camila Alejandra González Quevedo**

**172253062-1**

**ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**  
**CARRERA FÍSICA**

El Tribunal del Trabajo de Integración Curricular certifica que: el Trabajo de Integración Curricular: Tipo: Proyecto de Investigación, **ANÁLISIS DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE CLÚSTERS BIMETÁLICOS COBRE (Cu) – PLATINO (Pt) EN LA DESCOMPOSICIÓN DEL AMONIACO (NH<sub>3</sub>): UN ESTUDIO AB-INITIO**, realizado por la señorita **CAMILA ALEJANDRA GONZÁLEZ QUEVEDO**, ha sido minuciosamente revisado por los Miembros del Tribunal de Trabajo de Integración Curricular, el mismo que cumple con los requisitos científico, técnicos, legales, en tal virtud el Tribunal autoriza su presentación.

**FIRMA**

**FECHA**

Dr. Arquímedes Xavier Haro Velastegui \_\_\_\_\_



2023-12-08

**PRESIDENTE DE TRIBUNAL**

Dr. Jirí Svozilík



2023-12-08

**DIRECTOR DEL TRABAJO DE  
INTEGRACIÓN CURRICULAR**

Dr. Daniel Alejandro Lagos Llaguno



2023-12-08

**ASESOR DEL TRABAJO DE  
INTEGRACIÓN CURRICULAR**

## **DEDICATORIA**

Quiero dar las gracias a mi familia (mis hermanos y sobrinos perrunos), amigos, a todos los que me acompañaron en este viaje llamado "titulación", y dedicarle todo este trabajo a mi Morita que estuvo a mi lado con sus ronroneos, arañadas, maullidos, sustos y lamiditas. Aún sin saber lo que pienso sé que ella me apoya cada segundo de mi vida, desde que llegó a este mundo. Es mi inspiración todos los días.

Camila

## ÍNDICE DE CONTENIDO

|                               |      |
|-------------------------------|------|
| ÍNDICE DE TABLAS .....        | viii |
| ÍNDICE DE ILUSTRACIONES ..... | ix   |
| RESUMEN .....                 | xi   |
| ABSTRACT .....                | xii  |
| INTRODUCCIÓN .....            | 1    |

### CAPÍTULO I

|               |   |          |
|---------------|---|----------|
| <b>1.</b>     | <b>PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN.....</b>               | <b>3</b> |
| <b>1.1.</b>   | <b>Planteamiento del Problema.....</b>              | <b>3</b> |
| <i>1.1.1.</i> | <i>Problema General de Investigación .....</i>      | <i>3</i> |
| <i>1.1.2.</i> | <i>Problemas específicos de Investigación .....</i> | <i>3</i> |
| <b>1.2.</b>   | <b>Objetivos .....</b>                              | <b>4</b> |
| <i>1.2.1.</i> | <i>Objetivo General.....</i>                        | <i>4</i> |
| <i>1.2.2.</i> | <i>Objetivos Específicos .....</i>                  | <i>4</i> |
| <b>1.3.</b>   | <b>Justificación .....</b>                          | <b>4</b> |
| <i>1.3.1.</i> | <i>Justificación Teórica .....</i>                  | <i>4</i> |
| <i>1.3.2.</i> | <i>Justificación Técnica.....</i>                   | <i>5</i> |

### CAPÍTULO II

|               |  |          |
|---------------|--|----------|
| <b>2.</b>     | <b>MARCO TEÓRICO.....</b>                    | <b>6</b> |
| <b>2.1.</b>   | <b>Amoníaco.....</b>                         | <b>6</b> |
| <i>2.1.1.</i> | <i>Clúster Bimetálicos .....</i>             | <i>7</i> |
| <i>2.1.2.</i> | <i>Clúster Cobre Cu6 - Platino Pt6 .....</i> | <i>7</i> |

### CAPÍTULO III

|                |  |          |
|----------------|--|----------|
| <b>3.</b>      | <b>MARCO METODOLÓGICO .....</b>                  | <b>8</b> |
| <b>3.1.</b>    | <b>Métodos de Simulación Ab-initio .....</b>     | <b>8</b> |
| <i>3.1.1.</i>  | <i>DFT.....</i>                                  | <i>8</i> |
| <i>3.1.1.1</i> | <i>Teoría del Funcional de la Densidad .....</i> | <i>8</i> |
| <b>3.2.</b>    | <b>Principios del DFT.....</b>                   | <b>9</b> |

|        |   |    |
|--------|---|----|
| 3.2.1. | <i>Teorema de Hohenberg-Khon</i> .....                    | 9  |
| 3.2.2. | <i>Ecuaciones de Kohn-Sham</i> .....                      | 10 |
| 3.2.3. | <i>VASP</i> .....   | 12 |
| 3.3.   | <b>Teoría de puntos críticos</b> .....                    | 14 |
| 3.3.1. | <i>QTAIM (Quantum Theory of Atoms in Molecules)</i> ..... | 14 |
| 3.3.2. | <i>CRITIC2</i> .....                                      | 18 |

#### CAPÍTULO IV

|        |  |    |
|--------|--|----|
| 4.     | <b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....                        | 20 |
| 4.1.   | <b>Cálculo de puntos críticos</b> .....                    | 20 |
| 4.2.   | <b>Molécula de Amoníaco</b> .....                          | 22 |
| 4.3.   | <b>Molécula de Hidrógeno</b> .....                         | 27 |
| 4.4.   | <b>Molécula de Nitrógeno</b> .....                         | 31 |
| 4.5.   | <b>Clúster Cobre-Platino</b> .....                         | 35 |
| 4.5.1. | <i>Cálculos de los sitios de adsorción</i> .....           | 37 |
| 4.6.   | <b>Clúster Cu6-Pt6 y la molécula de amoníaco NH3</b> ..... | 38 |
| 4.6.1. | <i>Cálculo de la barrera de energía</i> .....              | 44 |

#### CAPÍTULO V

|  |                            |    |
|--|----------------------------|----|
|  | <b>CONCLUSIONES</b> .....  | 48 |
|  | <b>RECOMENDACIÓN</b> ..... | 49 |
|  | <b>BIBLIOGRAFÍA</b>        |    |



## ÍNDICE DE TABLAS

|                    |   |    |
|--------------------|---|----|
| <b>Tabla 4-1:</b>  | Distancias entre átomos - átomos y átomos - puntos críticos de la molécula de amoníaco. ....  | 23 |
| <b>Tabla 4-2:</b>  | Ángulos entre el átomo de nitrógeno y los átomos de hidrógeno de la molécula de amoníaco. ....  | 23 |
| <b>Tabla 4-3:</b>  | Resultado del análisis de Bader para la molécula de amoníaco. ....  | 25 |
| <b>Tabla 4-4:</b>  | Resultados del programa Critic2 para la molécula de amoníaco. ....  | 26 |
| <b>Tabla 4-5:</b>  | Distancias y ángulos de la molécula de hidrógeno. ....  | 28 |
| <b>Tabla 4-6:</b>  | Resultado del análisis de Bader para la molécula de hidrógeno. ....   | 29 |
| <b>Tabla 4-7:</b>  | Resultados del programa Critic2 para el BCP del H <sub>2</sub> .....  | 29 |
| <b>Tabla 4-8:</b>  | Distancias y ángulos de la molécula de nitrógeno. ....  | 31 |
| <b>Tabla 4-9:</b>  | Resultado del análisis de Bader para la molécula de nitrógeno. ....   | 33 |
| <b>Tabla 4-10:</b> | Resultados del programa Critic2 para el BCP del N <sub>2</sub> .....  | 33 |
| <b>Tabla 4-11:</b> | Resultado del análisis de Bader para el clúster Cu <sub>6</sub> -Pt <sub>6</sub> .....  | 36 |
| <b>Tabla 4-12:</b> | Resumen de cada molécula y el átomo en donde más adsorción sufrió la misma en el clúster Cu <sub>6</sub> -Pt <sub>6</sub> .....   | 38 |
| <b>Tabla 4-13:</b> | Resumen de datos como distancias y ángulos del Clúster Cu <sub>6</sub> -Pt <sub>6</sub> .....   | 42 |
| <b>Tabla 4-14:</b> | Resumen de datos como distancias y ángulos de la molécula de amoníaco NH <sub>3</sub> adsorbida en el Cluster Cu <sub>6</sub> -Pt <sub>6</sub> .....                                      | 43 |
| <b>Tabla 4-15:</b> | Resumen de datos como distancias y ángulos de la molécula de nitrógeno N <sub>2</sub> adsorbida en el clúster Cu <sub>6</sub> -Pt <sub>6</sub> .....                                      | 43 |
| <b>Tabla 4-16:</b> | Resumen de datos como distancias y ángulos de la molécula de hidrógeno H <sub>2</sub> adsorbida en el Clúster Cu <sub>6</sub> -Pt <sub>6</sub> .....                                      | 44 |
| <b>Tabla 4-17:</b> | Energías, en eV, obtenidas por VASP para cada molécula aislada (col 2), adsorbida en Pt <sub>2</sub> del clúster Cu <sub>6</sub> Pt <sub>6</sub> (col 3) y la energía adsorbida Eads..... | 45 |

## ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

|                          |  |    |
|--------------------------|--|----|
| <b>Ilustración 3-1:</b>  | Clasificación de puntos críticos a partir de los autovalores de la <b>matriz Hessiana</b> .....  | 16 |
| <b>Ilustración 3-2:</b>  | Ejemplo de una molécula con dos átomos. Donde el área de color verde representa la densidad de carga con dos picos con un máximo en la superficie de la densidad de carga y un valle siendo este último un mínimo en la superficie de la densidad de carga. .... | 18 |
| <b>Ilustración 4-1:</b>  | <i>Script</i> para el cálculo de puntos críticos para la molécula de amoníaco NH <sub>3</sub> .....  | 22 |
| <b>Ilustración 4-2:</b>  | Puntos críticos dentro de la molécula de amoníaco (NH <sub>3</sub> ) .....   | 22 |
| <b>Ilustración 4-3:</b>  | Resumen de Critic2 para la molécula de amoníaco.....   | 24 |
| <b>Ilustración 4-4:</b>  | (a) Isosuperficie 0.03 de la densidad de carga y (b) isosuperficie 0.83 del laplaciano de la densidad de carga, de la molécula de amoníaco. El color amarillo representalos valores positivos y el color celeste valores negativos. Graficada en VESTA.....      | 26 |
| <b>Ilustración 4-5:</b>  | Laplaciano de la molécula de amoníaco con una vista en 2D por los vectores de red. Graficado en VESTA.....   | 27 |
| <b>Ilustración 4-6:</b>  | Puntos críticos que se ubican en la molécula de hidrógeno (H <sub>2</sub> ). Graficada en VESTA.....   | 28 |
| <b>Ilustración 4-7:</b>  | Resumen del programa Critic2 para la molécula de hidrógeno .....   | 28 |
| <b>Ilustración 4-8:</b>  | (a) Isosuperficie 0.16 de la densidad de carga y (b) isosuperficie 0.35 del Laplaciano de la densidad de carga, de la molécula de hidrógeno. El color amarillo representa valores positivos y el color celeste valores negativos. Graficada en VESTA.....        | 30 |
| <b>Ilustración 4-9:</b>  | El Laplaciano de la molécula de hidrógeno (H <sub>2</sub> ) con contornos. Graficada en VESTA. ....  | 31 |
| <b>Ilustración 4-10:</b> | El Laplaciano de la molécula de hidrógeno (H <sub>2</sub> ) desde un punto de vista Birds-Eye. Graficada en VESTA.....   | 32 |
| <b>Ilustración 4-11:</b> | Puntos críticos de la molécula de nitrógeno (N <sub>2</sub> ). Graficado en VESTA .....  | 32 |
| <b>Ilustración 4-12:</b> | Resumen de los puntos críticos de la molécula de nitrógeno (N <sub>2</sub> ). .....  | 33 |
| <b>Ilustración 4-13:</b> | (a) Isosuperficie 0.38 de la densidad de carga, e (b) isosuperficie 1.12 del Laplaciano de la densidad de carga, de la molécula de nitrógeno. El color amarillo representa valores positivos y el color celeste valores negativos. Graficado en VESTA .....      | 34 |
| <b>Ilustración 4-14:</b> | Laplaciano de la molécula de nitrógeno (N <sub>2</sub> ) en formato 2D. Graficado en VESTA.....  | 34 |

|  |    |
|--|----|
| <b>Ilustración 4-15:</b> Resumen de los puntos críticos y suma de <i>Poincaré-Hopf</i> del Clúster (Cu <sub>6</sub> -Pt <sub>6</sub> ). Realizado en el <i>software</i> Critic2..... | 35 |
| <b>Ilustración 4-16:</b> Puntos críticos del Clúster (Cu <sub>6</sub> -Pt <sub>6</sub> ). Graficado en VESTA .....   | 35 |
| <b>Ilustración 4-17:</b> Densidad de carga del cluster (Cu <sub>6</sub> -Pt <sub>6</sub> ). Graficado en VESTA .....   | 37 |
| <b>Ilustración 4-18:</b> Laplaciano del clúster (Cu <sub>6</sub> -Pt <sub>6</sub> ). Graficado en VESTA.....   | 37 |
| <b>Ilustración 4-19:</b> Puntos críticos de la molécula de amoníaco NH <sub>3</sub> adsorbida en el clúster (Cu <sub>6</sub> -Pt <sub>6</sub> ). Graficado en VESTA.....             | 38 |
| <b>Ilustración 4-20:</b> Densidad de carga de la molécula de amoníaco NH <sub>3</sub> adsorbida en el clúster (Cu <sub>6</sub> -Pt <sub>6</sub> ). Graficado en VESTA.....           | 38 |
| <b>Ilustración 4-21:</b> Laplaciano de la molécula de amoníaco NH <sub>3</sub> adsorbida en el clúster (Cu <sub>6</sub> -Pt <sub>6</sub> ). Graficado en VESTA .....                 | 39 |
| <b>Ilustración 4-22:</b> Puntos críticos de la molécula de hidrógeno H <sub>2</sub> adsorbida en el clúster (Cu <sub>6</sub> -Pt <sub>6</sub> ). Graficado en VESTA .....            | 39 |
| <b>Ilustración 4-23:</b> Densidad de carga de la molécula de hidrógeno H <sub>2</sub> adsorbida en el clúster (Cu <sub>6</sub> -Pt <sub>6</sub> ). Graficado en VESTA.....           | 39 |
| <b>Ilustración 4-24:</b> Laplaciano de la molécula de hidrógeno H <sub>2</sub> adsorbida en el clúster (Cu <sub>6</sub> -Pt <sub>6</sub> ). Graficado en VESTA .....                 | 40 |
| <b>Ilustración 4-25:</b> Puntos críticos de la molécula de nitrógeno N <sub>2</sub> adsorbida en el clúster (Cu <sub>6</sub> -Pt <sub>6</sub> ). Graficado en VESTA .....            | 40 |
| <b>Ilustración 4-26:</b> Densidad de carga de la molécula de nitrógeno N <sub>2</sub> adsorbida en el clúster (Cu <sub>6</sub> -Pt <sub>6</sub> ). Graficado en VESTA.....           | 41 |
| <b>Ilustración 4-27:</b> Laplaciano de la molécula de nitrógeno N <sub>2</sub> adsorbida en el clúster (Cu <sub>6</sub> -Pt <sub>6</sub> ). Graficado en VESTA .....                 | 41 |
| <b>Ilustración 4-28:</b> Energía de formación, tomando como referencia N <sub>2</sub> , de cada molécula en la trayectoria catalítica de la reducción de nitrógeno a amoníaco. ....  | 46 |
| <b>Ilustración 4-29:</b> Energía de formación, tomando como referencia N <sub>2</sub> , de cada molécula en la trayectoria catalítica de la reducción de nitrógeno a amoníaco. ....  | 47 |

## RESUMEN

La problemática central se relacionó con las emisiones de gases de efecto invernadero derivadas del empleo de combustibles fósiles en la vida diaria y el transporte. Para avanzar hacia una economía verde basada en el amoníaco como fuente renovable de hidrógeno y almacenamiento de energía, se buscó la reducción directa del nitrógeno a amoníaco mediante catalizadores, centrándose en el clúster bimetalico  $\text{Cu}_6\text{Pt}_6$ . El estudio se enfocó en la descomposición del amoníaco en nitrógeno, analizando la actividad catalítica del clúster Cu-Pt, sitios de adsorción y barrera de energía. Comprendiendo los mecanismos de adsorción y la energía necesaria, se emplearon cálculos ab-initio como la teoría del funcional de densidad para entender la estructura y energía de átomos en la descomposición del amoníaco. Se buscó determinar la actividad en el clúster Cu-Pt, con aplicaciones en energía y ambiente, contribuyendo al amoníaco verde y reduciendo los combustibles fósiles. La investigación confirmó la relevante actividad catalítica del clúster, abriendo posibilidades como vector energético. Se profundizó en la estructura molecular del amoníaco y nitrógeno, identificando sitios de adsorción en el clúster  $\text{Cu}_6\text{Pt}_6$ . Los cálculos de barrera de energía guiaron el diseño de catalizadores eficaces. En resumen, respaldaron el uso de clústers bimetalicos Cu-Pt en la producción de amoníaco, promoviendo la sostenibilidad ambiental y teniendo impactos positivos en la industria.

**Palabras clave:** <AMONÍACO>, <NITRÓGENO>, <CLÚSTER>, <COBRE>, <PLATINO>, <HIDRÓGENO>, <PUNTOS CRÍTICOS>, <CATALÍTICO>.



21-12-2023

2284-DBRA-UPT-2023

## ABSTRACT

The central problem was related to greenhouse gas emissions derived from the use of fossil fuels in daily life and transportation. To move towards a green economy based on ammonia as a renewable source of hydrogen and energy storage was sought the direct reduction of nitrogen to ammonia through catalysts, focusing on the Cu<sub>6</sub>Pt<sub>6</sub> bimetallic cluster. The study focused on the decomposition of ammonia into nitrogen, analyzing the catalytic activity of the Cu-Pt cluster, adsorption sites and energy barrier. Understanding the adsorption mechanisms and the energy required, ab-initio calculations such as density functional theory were used to understand the structure and energy of atoms in the decomposition of ammonia. It sought to determine the activity in the Cu-Pt cluster with applications in energy and the environment, contributing to green ammonia and reducing fossil fuels. The research confirmed the relevant catalytic activity of the cluster, opening possibilities as an energy vector. The molecular structure of ammonia and nitrogen was delved into, identifying adsorption sites in the Cu<sub>6</sub>Pt<sub>6</sub> cluster. Energy barrier calculations guided the design of effective catalysts. In summary, they supported the use of Cu-Pt bimetallic clusters in ammonia production, promoting environmental sustainability and having positive impacts on the industry.

**Keywords:** <AMMONIA>, <NITROGEN>, <CLUSTER>, <COPPER>, <PLATINUM>, <HYDROGEN>, <CRITICAL POINTS>, <CATALYTIC>.

21-12-2023

2284-DBRA-UPT-2023



Lic. Luis Armando Quishpe Hipo, Mgs.  
C.I. 0102801016  
DOCENTE INGLES CARRERA DE FISICA

## INTRODUCCIÓN

¿Puede el amoníaco ser la clave en la transición hacia una economía más sostenible y con bajas emisiones de carbono, siendo un vector energético eficiente y seguro para el almacenamiento y transporte de hidrógeno?

El amoníaco es una de las moléculas más usadas como fertilizante químico desde hace más de un siglo aproximadamente, a través del cual se lleva nitrógeno a las plantas. Actualmente, nos encontramos con una sociedad de creciente conciencia sobre el cambio climático y prácticas más sostenibles, la producción de amoníaco ha adoptado una gran importancia.

La búsqueda de métodos más limpios y eficientes para la fabricación de amoníaco se ha convertido en un objetivo fundamental para la industria y la investigación. Esto es porque la producción sostenible de amoníaco no solo contribuiría a la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero, sino que también tendría un impacto positivo en el suelo y el agua, así como en la seguridad alimentaria a escala global.

Sin embargo, la fabricación de amoníaco hoy en día se realiza por medio del proceso de *Haber-Boch*, el cual es un proceso que conlleva altas temperaturas, gasta mucha energía, y contamina el medio ambiente, es por eso que se busca generar procesos limpios en la fabricación del amoníaco. Un método para alcanzar esta meta es por medio de la electroquímica, en donde se busca reducir nitrógeno a amoníaco sin usar mucha energía y en medios acuosos de forma que sea más respetuosa con el medio ambiente.

Por otro lado, el hidrógeno es un portador de energía versátil que, cuando se quema, no emite gases de efecto invernadero ya que su único subproducto es el agua. No obstante, la manipulación y transporte del hidrógeno puro presenta desafíos considerables debido a su alta inflamabilidad. Esto ha impulsado la exploración de vectores energéticos alternativos que sean más seguros y convenientes para el transporte y almacenamiento. El amoníaco se ha convertido en una opción viable como vector de hidrógeno. El amoníaco contiene hidrógeno en su estructura y, a diferencia del hidrógeno puro, es más seguro de manipular y transportar, ya que no es inflamable en las mismas condiciones. Esto lo convierte en una opción viable para el transporte de hidrógeno en aplicaciones que van desde vehículos hasta sistemas de energía a gran escala.

Además, se están realizando investigaciones sobre la utilización del amoníaco como combustible. Esta aplicación tiene el potencial de reducir las emisiones contaminantes y facilitar la transición hacia una movilidad más ecológica y sostenible. Además, se están investigando baterías que

funcionan con amoníaco como alternativa a las baterías tradicionales. Dicha tecnología podría abrir paso a nuevas posibilidades en el almacenamiento de energía y la electrificación de sistemas energéticos. Por eso, es importante conocer a profundidad el comportamiento del amoníaco en diversas situaciones.

Es esencial comprender la estructura molecular del amoníaco para identificar los cambios que experimenta durante la catálisis en superficies, como aquellas presentes en los electrodos de celdas electroquímicas. Esto implica un análisis detallado de la distribución de electrones y la geometría, con el fin de comprender mejor la interacción del amoníaco con las superficies utilizadas como electrodos en las celdas electroquímicas.

El amoníaco en presencia de catalizadores como los clústers bimetalicos de cobre y platino es esencial para optimizar los procesos de producción y almacenamiento de amoníaco.

El objetivo principal de esta tesis es investigar y comprender la actividad catalítica de clústers bimetalicos de cobre y platino en la descomposición del amoníaco en condiciones específicas. Como objetivos secundarios, caracterizar la estructura del clúster  $\text{Cu}_6\text{-Pt}_6$ . Estudiar la cinética de la reacción de descomposición del amoníaco en presencia del clúster. Identificar los sitios de adsorción de amoníaco, nitrógeno e hidrógeno en el clúster. Y, por último, determinar la barrera de energía para la descomposición del amoníaco.

## CAPÍTULO I

### 1. PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN

#### 1.1. Planteamiento del Problema

En la actualidad existe un problema sumamente importante en nuestro diario vivir, la cual tiene una estrecha relación con el medio ambiente, estas son las emisiones de gases de efecto invernadero o GEI (Gases de Efecto Invernadero), debido al uso de combustibles fósiles en el transporte terrestre y en la actividad diaria humana. En los últimos años se han llevado a cabo aplicaciones tanto en el transporte pesado como en la generación y almacenamiento de energía, pero usando procesos que consumen mucha energía. Para obtener una economía verde basada en el amoníaco se requiere encontrar una reducción directa del dióxido de nitrógeno a amoníaco apoyados por materiales que activen catalíticamente esta transformación.

De esta manera se busca el almacenamiento transportable de energía y una fuente renovable de hidrógeno partiendo del amoníaco, ya que, es un portador y proveedor de energía de hidrógeno. La producción a escala de amoníaco puede reemplazar una fracción primordial del consumo actual del combustible líquido. Por lo tanto, lo que se propone en el presente trabajo de investigación es el estudio de la descomposición del amoníaco en nitrógeno, utilizando como soporte catalítico el clúster bimetalico  $\text{Cu}_6\text{Pt}_6$ .

##### *1.1.1. Problema General de Investigación*

¿Cómo se desarrolla la actividad catalítica de clústers bimetalicos cobre Cu platino Pt en la descomposición del amoníaco  $\text{NH}_3$ ?

##### *1.1.2. Problemas específicos de Investigación*

¿Cómo es la transformación de la estructura de la molécula de amoníaco, y de la molécula de nitrógeno? ¿Cuáles son los sitios de adsorción de amoníaco, nitrógeno y del hidrógeno dentro de un clúster de  $\text{Cu}_6\text{Pt}_6$ ? ¿Cuál es la barrera de energía dentro de la descomposición de amoníaco a nitrógeno?



## **1.2. Objetivos**

### ***1.2.1. Objetivo General***

Analizar la actividad catalítica de clústers bimetálicos cobre-platino en la descomposición del amoníaco.

### ***1.2.2. Objetivos Específicos***

Estudiar la estructura de la molécula del amoníaco y de la molécula de nitrógeno.

Hallar los sitios de adsorción del amoníaco, del nitrógeno e hidrógeno en el clúster de  $\text{Cu}_6\text{Pt}_6$ .

Calcular la barrera de energía para la descomposición de amoníaco a nitrógeno.

## **1.3. Justificación**

### ***1.3.1. Justificación Teórica***

Para lograr la reducción del di nitrógeno en amoníaco se debe entender los mecanismos de adsorción de las moléculas sobre la superficie catalítica, así como también la energía necesaria para sobrepasar la barrera de energía en la transformación  $\text{N}_2\text{-NH}_3$ . Una manera de investigar estos mecanismos físicos es utilizando métodos de cálculos ab-initio como los proporcionados por la teoría del funcional de la densidad o DFT (Density Functional Theory) por sus siglas en inglés. Dichos cálculos nos proveen resultados de la estructura geométrica y electrónica de átomos que permiten interpretar el comportamiento cuántico del sistema estudiado, y también obtener las energías involucradas en las diferentes congelaciones atómicas que posibilitan aclarar el mecanismo catalítico detallado en la descomposición de cualquier molécula, como el amoníaco. Se requiere conocer si las moléculas involucradas son activas en el clúster Cu-Pt, ya que de esta manera la reacción química sería prometedora en aplicaciones energéticas y medioambientales. A partir de los cálculos en DFT se pueden conocer de manera más específica la deshidrogenación del amoníaco el cual puede ser almacenado para combustible, que se lo suele llamar amoníaco verde. El propósito del presente trabajo es conocer más a fondo la actividad catalítica de clústers bimetálicos Cu-Pt en la descomposición del amoníaco para que en un futuro sea aplicado en la disminución de combustibles fósiles y en la industria de las energías renovables como fin práctico a largo plazo.

### ***1.3.2. Justificación Técnica***

VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) (Kresse G., 1993) es un software de simulación de estructura electrónica y dinámica molecular, el cual se requiere para modelar sistemas químicos y materiales como lo son los clústers Cu-Pt, las moléculas de amoniac, nitrógeno e hidrógeno. Dicho software se basa en el método de los funcionales de densidad (DFT), el cual es un método teórico que permite calcular la distribución de electrones en un sistema a partir de la solución de la ecuación de Schrödinger para el sistema (HAFNER, et al, 2007). Utiliza una variedad de algoritmos para calcular propiedades de los materiales como la estructura cristalina donde se usa un algoritmo llamado relajación estructural, que consiste en iterativamente ajustar la posición de los átomos hasta que las fuerzas entre los átomos sean lo suficientemente pequeñas; las propiedades térmicas utilizando el método de dinámica molecular, donde se integran las ecuaciones del movimiento para los átomos en el sistema; y las propiedades electrónicas se encuentran a partir de la densidad de carga obtenida por cálculos auto consistentes de las ecuaciones de Khon-Sham. Por otro lado, es necesario realizar un estudio en Critic2 (Roza, et al, 2014), el cual es un programa de análisis de estructura cristalina y estructuras de electrones que pueden ser utilizados en conjunto con otras herramientas de simulación como VASP anteriormente descrito. Critic2 permite analizar la estructura cristalina de un material y calcular una variedad de propiedades cristalográficas, como el grupo espacial, el número de electrones de valencias y los vectores de red, de igual manera calcula propiedades electrónicas, como los niveles de energía de los electrones y la densidad de estados. Al tener una interfaz amigable y una amplia variedad de funciones, facilita la visualización y el análisis de los datos generados por VASP.

La herramienta más importante del presente trabajo de investigación es la computadora utilizada para realizar el estudio correspondiente, esta debe ser de alto rendimiento por las características del sistema y la gran cantidad de electrones involucrados. En esta investigación se utilizaron los servidores del Instituto de Física de la Pontificia Universidad Católica de Chile (PUC) que se accedieron remotamente gracias al convenio existente entre la PUC y la ESPOCH. Una de sus características principales de estos servidores son los 64 Cores disponibles para realizar cálculos simultáneamente, es decir, permite que varios procesos se ejecuten al mismo tiempo, lo que aumenta la velocidad de procesamiento y la eficiencia.

## CAPÍTULO II

### 2. MARCO TEÓRICO

#### 2.1. Amoníaco

Actualmente el amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) es considerado un portador de energía conveniente para la transición a fuentes de energía más limpias y sostenibles (MALLOUPPAS, y otros, 2022). A diferencia de los combustibles fósiles, la combustión del amoníaco no emite dióxido de carbono, sino solo agua y nitrógeno. Igualmente, el amoníaco es una molécula abundante y de fácil alcance, lo cual lo hace sugerente para la producción de energía a gran escala (Kurien; Mittal, 2022). En el área de la física y química computacional, el uso del amoníaco como combustible ha sido objeto de investigación durante varias décadas, pero la mayoría de los estudios se han centrado en su uso en motores de combustión interna o en células

de combustible (Wang; Ni, & Jiao, 2022). Recientemente, se ha prestado más atención a la producción sostenible de amoníaco utilizando fuentes de energía renovables en un proceso conocido como “amoníaco verde” o “amoníaco renovable” (Rouwenhorst, et al. 2022).

Los antecedentes de este tema se remontan a la década de 1970, cuando se propuso por primera vez el uso del amoníaco como combustible (Guo, & Chen, 2021).

Desde entonces, ha habido un interés creciente en la producción y uso sostenible del amoníaco, particularmente en la última década debido a la conciencia sobre la necesidad de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero y la dependencia de los combustibles fósiles (YAO et al., 2022). La descomposición catalítica del amoníaco ha sido un área destacada de interés en la búsqueda de soluciones sostenibles. El proceso implica la descomposición del amoníaco en presencia de un catalizador, como platino o hierro, para formar compuestos de nitrógeno e hidrógeno. Otra forma de descomposición catalítica es la reacción de reformado con vapor, en la que el amoníaco reacciona con el vapor de agua para producir dióxido de nitrógeno, vapor de agua e hidrógeno, y es catalizada por un metal del Grupo VIII de la tabla periódica, como el níquel o el cobre (Gezerman, 2022). Además de su uso como combustible y descomposición catalítica, el amoníaco puede actuar como catalizador en diversas reacciones de hidrogenación, actuando como aceptor de protones que facilita la adición de hidrógeno a las moléculas reactivas. Por ejemplo, el reformado catalítico de amoníaco se lleva a cabo a alta temperatura y presión en presencia de un catalizador de platino (Pt), lo que resulta en la descomposición del amoníaco en nitrógeno e hidrógeno (Shi, 2023).

### **2.1.1. Clúster Bimetálicos**

Los clústers bimetálicos son moléculas compuestas por dos o más metales diferentes unidos químicamente. Dichos metales se encuentran en una estructura tridimensional y suelen tener propiedades únicas debido a la interacción entre los diferentes elementos metálicos. Por lo general, se utilizan en una variedad de aplicaciones, como la catálisis, la sensibilización de la detección de gas, y la síntesis de materiales (ZHU et al., 2022). La actividad catalítica de los clústers bimetálicos se debe a la presencia de dos o más metales diferentes en una sola molécula, lo que permite una mayor flexibilidad en la selección de sitios activos para catalizar una reacción específica (IMBIHL,). Además, la interacción entre los diferentes metales en el clúster puede mejorar la estabilidad y la selectividad de la catálisis. Los clústers bimetálicos han sido utilizados como catalizadores en una variedad de reacciones químicas, por ejemplo, los clústers bimetálicos de Au-Pt son conocidos por ser excelentes catalizadores para la oxidación de compuestos orgánicos, mientras que los clústers bimetálicos de Cu-Au son eficientes para la síntesis de compuestos orgánicos (ZHU et al., 2022).

### **2.1.2. Clúster Cobre Cu<sub>6</sub> - Platino Pt<sub>6</sub>**

Es una molécula compuesta por los metales cobre (Cu) y platino (Pt) unidos. El tipo de enlace entre los dos metales varía dependiendo de las condiciones de síntesis y el tipo de ligandos utilizados para unirlos. Pueden tener propiedades únicas, como el almacenamiento de energía y una alta actividad catalítica debido a la interacción entre los metales y la estructura tridimensional, de igual manera pueden ser estables a altas temperaturas y en medios corrosivos, lo cual los hace útiles en aplicaciones de alta temperatura y medio ambientes corrosivos (Mejía López, 2022). La actividad catalítica de los clústers de Cu-Pt se debe a la presencia de dos metales diferentes (Cu y Pt) en una sola molécula. El cobre actúa como un sitio activo para la transferencia de electrones y el platino actúa como un sitio de adsorción para los reactivos, lo que permite una mayor flexibilidad en la selección de sitios activos para catalizar una reacción específica. Además, la interacción entre los diferentes metales en el clúster puede mejorar la estabilidad y la selectividad de la catálisis (CHE, et al., 2019).

## CAPÍTULO III

### 3. MARCO METODOLÓGICO

#### 3.1. Métodos de Simulación Ab-initio

En términos de la ciencia de los materiales, la física y la química computacional, el Método Abinitio es un conjunto de simulaciones computacionales que utilizan la teoría de la mecánica-cuántica para describir las interacciones entre electrones y núcleos atómicos. Dichas simulaciones han obtenido una gran importancia en la física del estado sólido, la química y la ciencia de los materiales, ya que proporcionan una comprensión más profunda de los materiales y la capacidad de diseñar nuevos materiales para tecnologías futuras (HAFNER, 2008).

El método Ab-initio utilizado para el presente trabajo utiliza una aproximación conocida como "*Teoría del Funcional de Densidad*" o por sus siglas en inglés DFT (se usa sus siglas para referirnos al mismo en todo el documento). Dentro del DFT se resuelven las ecuaciones de Schrödinger de manera numérica (Mouri, et al. 2014). El objetivo del DFT es utilizar la densidad electrónica del sistema como variable fundamental en lugar de la función de onda completa, por lo cual se simplifica considerablemente los cálculos y hace que el método Abinitio sea mucho más eficaz y eficiente, es decir, reduce el cálculo del sistema de muchos electrones a un sistema de un solo electrón, con la finalidad de que los cálculos sean más factibles computacionalmente (Hafner; Hafner, 2007).

Dicho método *ab initio* proporciona resultados precisos y detallados sobre la estructura y las propiedades de los materiales. Sin embargo, también tiene sus limitaciones debido a la dificultad computacional de los cálculos para sistemas grandes y complejos.

##### 3.1.1. DFT

###### 3.1.1.1 Teoría del Funcional de la Densidad

La teoría de la funcional de la densidad (DFT) es una técnica teórica basada en la mecánica cuántica que permite calcular las propiedades de los sistemas, como la estructura electrónica, las propiedades mecánicas, eléctricas y magnéticas, entre otras (Narasimhan, 2019). El DFT es una técnica de cálculo ab initio, es decir, no requiere información previa sobre el sistema, más bien parte de las ecuaciones fundamentales de la mecánica cuántica. El DFT se basa en la idea de que cualquier sistema puede ser descrito mediante una función de la densidad electrónica ( $\rho$ ), la cual es la distribución de los electrones en el espacio. El DFT es un poderoso método computacional

que se puede utilizar para analizar la actividad catalítica del amoníaco. Para analizar la actividad catalítica del amoníaco mediante DFT, primero se debe configurar el sistema en un software de simulación de mecánica cuántica adecuado. Esto implicaría definir la geometría de las moléculas involucradas en la reacción, así como cualquier otro parámetro relevante, como la temperatura y la presión, etc. Una vez que el sistema está configurado, puede realizar cálculos de DFT para determinar la superficie de energía potencial de la reacción. Esto proporcionará información sobre los diferentes estados de transición e intermedios involucrados en la reacción, así como la energía de activación requerida para que la reacción se lleve a cabo (Majumdar, & Roy, 2022).

## 3.2. Principios del DFT

### 3.2.1. Teorema de Hohenberg-Kohn

Este teorema establece que la energía del estado fundamental de un sistema de electrones es un funcional único de la densidad electrónica  $\rho$  del sistema  $E = E[\rho] \equiv \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle$ . Es decir, dada una configuración atómica, se puede calcular la densidad electrónica de su estado fundamental minimizando su respectiva energía con respecto a  $\rho$  (Hohenberg; Kohn, 1964). El teorema implica que  $\rho$  se puede considerar como la función que representa el estado cuántico del sistema, lo que significa que todas las otras propiedades del sistema pueden ser calculadas a partir de ella. El teorema se divide en dos partes, el primer teorema de Hohenberg-Kohn establece que para cada configuración de electrones existe una única función de densidad electrónica asociada a ella.

$$E[\rho] = F[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.1)$$

En la Eq. 3.1, el funcional de Hohenberg-Kohn  $F[\rho]$  es un funcional universal que depende solamente de la distribución electrónica del sistema; mientras que  $V_{ext}(\vec{r})$  es cualquier potencial externo que sienten los electrones, por ejemplo, el potencial creado por los iones en un material. El segundo teorema establece el mínimo del funcional  $E[\rho]$  se obtiene cuando  $\rho$  es la densidad del estado fundamental asociada al potencial externo  $V_{ext}(\vec{r})$ .

$$F[\rho'] = \int V_{ext}(\vec{r}) \rho'(\vec{r}) d\vec{r} \geq E[\rho] \quad (3.2)$$

Es importante detallar que el primer teorema de Hohenberg y Kohn prohíbe que dos sistemas diferentes tengan la misma densidad, pero no garantiza que, dada una densidad  $\rho$ , exista al menos un sistema con esa densidad. En tal caso, tanto el funcional  $E[\rho]$  como el  $F[\rho]$  quedarían indefinidos (Hohenberg, & Kohn, 1964).

### 3.2.2. Ecuaciones de Kohn-Sham

Las ecuaciones de Kohn-Sham son ecuaciones diferenciales que describen cómo evoluciona la densidad electrónica del sistema en el tiempo. Estas ecuaciones son similares a las ecuaciones de Schrödinger y se utilizan para calcular la densidad electrónica y la energía del sistema. Específicamente, las ecuaciones de Kohn-Sham son ecuaciones auto-consistentes que se derivan a partir de la minimización de la energía libre con respecto a la densidad electrónica. La energía libre es una medida de la estabilidad del sistema, y su minimización con respecto a la densidad electrónica permite calcular la configuración estable del sistema (Garza, 2018). En el esquema de Kohn y Sham se usa como referencia un sistema de partículas independientes y la interacción electrón-electrón clásica, conocida como potencial de Hartree (VH). De esta manera, el funcional de Hohenberg-Kohn, se puede escribir como:

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] = T_s + V_H + (T - T_s + V_{ee} - V_H) \quad (3.3)$$

donde  $T_s$  es la energía cinética del sistema de electrones no interactuantes. A partir de la ecuación anterior se define al funcional de intercambio y correlación como  $E_{xc} = T - T_s + V_{ee} - V_H$ , o sea como la energía que representa el efecto de la interacción de electrones interactuantes más el efecto cuántico en el potencial Coulombiano. Por tanto, el funcional universal de Hohenberg-Kohn dentro del contexto de Kohn-Sham, tiene la siguiente forma:

$$F[\rho] = T_s[\rho] + V_H[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (3.4)$$

La energía total del sistema,  $E_{KS}$ , tiene la expresión:

$$E_{KS}[\rho] = T_s[\rho] + V_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int d\vec{r} (\rho)V_{ext}(\vec{r}) \quad (3.5)$$

El funcional de intercambio y correlación debe ser tal que la densidad electrónica que minimiza a la energía de Kohn-Sham es igual a la densidad electrónica del estado basal (Garza, 2018). Los orbitales que minimizan la energía deben satisfacer las ecuaciones de Kohn-Sham:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{KS}^{effect}\right) x_i(\vec{r}) = \epsilon_i x_i(\vec{r}) \quad (3.6)$$

### Aproximaciones

El cálculo exacto del funcional de intercambio y correlación, es por ello que se utilizan aproximaciones en su lugar. Algunas de las aproximaciones más comunes son la aproximación de la densidad local (LDA) y la aproximación de gradiente generalizado (GGA) (Narasimhan, 2019).

*Aproximación de la densidad local* En la aproximación LDA se asume que la energía de intercambio y correlación es localmente igual a la energía de intercambio y correlación de un gas homogéneo de electrones no interactuantes,  $E_{xc}^{hom}[\rho]$ , que tiene el mismo valor de la densidad electrónica:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = E_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] \quad (3.7)$$

Kohn y Sham analizan dos casos en esta aproximación. Para el primer caso, consideraron que la densidad de electrones varía lentamente. Esto da como resultado una densidad correcta del orden de  $\nabla^2$ , inclusive, y se obtiene una respuesta exacta para el caso de variación lenta. Sin embargo, el LDA falla para sistemas muy densos, es decir, cuando se aplica el LDA a sistemas muy densos se observa que cerca de la superficie de las moléculas, donde los orbitales KS se solapan, conduce a resultados erróneos. Cabe destacar que el LDA es útil para "*bulk metal systems*", más no para los cálculos de superficie (Narasimhan, 2019). Por lo tanto, la aproximación LDA es computacionalmente eficiente y da resultados precisos para sistemas de baja densidad.

### Aproximación de gradiente generalizado

Algunos de los sistemas reales no son homogéneos y presentan un paisaje de densidad variable. La aproximación de gradiente generalizado o por sus siglas en inglés (GGA) capta la densidad de electrones y su variación en un punto determinado. Bajo la condición del GGA, la energía de intercambio-correlación  $E_{xc}[\rho]$  es el funcional no sólo de la densidad electrónica  $\rho(\vec{r})$  sino también del gradiente de la densidad electrónica  $\vec{\nabla}\rho(\vec{r})$ , su expresión matemática:

$$E_{xc}^{GGA} = \int f_{xc}(\rho_\alpha, \rho_\beta, \vec{\nabla}\rho_\alpha, \vec{\nabla}\rho_\beta) d\vec{r} \quad (3.8)$$

con  $\alpha$  y  $\beta$  índices que discrimina el espín de los electrones. El GGA supera las desventajas del LDA, como la sobre estimación de las energías de enlace, que da lugar a un aumento de la



constante de red y a una disminución de las energías de cohesión. Los funcionales GGA más utilizados son el PW91 (Perdew Wang 91) y el PBE (Perdew, Burke y Ernzerhof). El PW91 se ha aplicado popularmente en varios cálculos. Sin embargo, el PW91 tiene algunas desventajas; muestra ondulaciones espurias en el funcional de intercambio-correlación tanto a densidades de electrones altas como bajas (Zhang et al., 2022). El funcional PBE presenta una versión GGA simplificada y mejorada. Este funcional ha demostrado ser computacionalmente eficiente para el cálculo de superficies y es uno de los más utilizados en la actualidad (Narasimhan, 2019).

Otra versión de PBE, RPBE, es útil para cálculos de enlaces de hidrógeno o adsorción. Se considera uno de los mejores funcionales para calcular el EB de adsorbentes en superficies de catalizadores.

### 3.2.3. VASP

VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) (Kresse, 1993), es un paquete de mecánica cuántica para simulaciones de materiales a escala atómica, el cual usa una base de ondas planas para representar las funciones de onda, y utiliza pseudopotenciales para representar las interacciones electrón núcleo. Además, tiene implementado el proyector PAW (Projector Augmented Wave) para aproximarse a un cálculo *all-electron*. El código utiliza técnicas iterativas rápidas para la diagonalización del Hamiltoniano DFT y permite realizar cálculos de energía total y optimizaciones estructurales para sistemas con miles de átomos (Kresse, 1993).

La metodología principal usada por VASP es la teoría del funcional de la densidad (DFT), de igual manera permite el uso de métodos que implementan correcciones a la teoría del funcional de la densidad y una evaluación exacta del estado fundamental en cada paso de la dinámica molecular (KRESSE, 1993). VASP calcula una solución aproximada a la ecuación de Schrödinger de muchos cuerpos, ya sea dentro de la teoría funcional de la densidad (DFT), resolviendo las ecuaciones de Kohn-Sham (KS), o dentro de la aproximación de Hartree-Fock (HF), resolviendo las ecuaciones de Roothaan (Hafner, 2008). También se implementan funcionales híbridos que mezclan la aproximación Hartree-Fock con la teoría funcional de la densidad. Además, VASP dispone de métodos de funciones de Green basados en la teoría de perturbaciones de muchos cuerpos; por ejemplo, el método GW (Lee, 2011).

En VASP, las cantidades centrales, como los orbitales de un electrón, la densidad de carga electrónica y el potencial local, se expresan en conjuntos de bases de onda plana. Las interacciones entre los electrones y los iones se describen utilizando pseudopotenciales que conservan la norma o ultrasuaves (Kresse, 1993). Para determinar el estado base electrónico, el

VASP utiliza técnicas eficaces de diagonalización de matrices iterativas, como el método de minimización de residuos con inversión directa del subespacio iterativo (RMM-DIIS) o los algoritmos de Davidson bloqueados (Kresse, 1993). Dichos algoritmos se combinan con las densidades de Broyden y Pulay para acelerar el ciclo de auto consistencia. Una de las herramientas usadas para el presente trabajo es la Relajación de la estructura "para el estudio de las estructuras moleculares de NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> y el clúster Cu<sub>6</sub>Pt<sub>6</sub>, usando esta herramienta obtenemos la relajación usando el gradiente conjugado, Quasi-Newton o dinámica molecular amortiguada (Samuel; Gandhi, 2011).

Para el caso de los cálculos auto consistentes VASP implementa los funcionales de correlación de intercambio con la formulación de Khon-Sham (KS) de DFT.

$$E_{tot}^{KS-DFT} = -\frac{1}{2} \sum_i \int \psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) d^3r - \sum_a \int \frac{Z_A}{|\vec{r}-\vec{R}_A|} \rho(\vec{r}) d^3r + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r d^3r' + E_{xc} + \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \quad (3,9)$$

donde los términos de la derecha representan la energía cinética de electrones no interactuantes, la energía de atracción de electrones-núcleos, la energía de repulsión clásica de electrones de Coulomb, la energía de correlación de intercambio y la energía de repulsión de núcleos. Los orbitales  $\psi_i$  y la densidad electrónica  $\rho = \sum_i |\psi_i|^2$ , que se utilizan para evaluar  $E_{tot}^{KS-DFT}$ , se obtienen resolviendo las ecuaciones de KS de forma auto consistente:

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r' + v_{xc}(\vec{r}) \right) \psi_i(\vec{r}) = \epsilon \psi_i(\vec{r}) \quad (3,10)$$

La precisión de las propiedades calculadas depende de las aproximaciones utilizadas para Exc y vxc, las cuales son los funcionales de energía de correlación de intercambio y el potencial, respectivamente. De igual manera VASP implementa algunas aproximaciones para el intercambio y la correlación como la aproximación de densidad local (LDA), la aproximación de gradiente generalizada (GGA), la meta-GGA y la híbrida (Zhang et al., 2022).

Los cálculos de DFT para el presente trabajo se llevan a cabo utilizando el paquete de simulación Vienna Ab initio (VASP). Por lo tanto, los archivos de entrada en VASP realizados son:

POSCAR: contienen información sobre la posición de los átomos en el sistema considerado.

POTCAR: contiene los datos funcionales de PP y de correlación de intercambio

INCAR: contiene la información relativa a la fuerza de convergencia, momento magnético, smearing, correcciones dipolares, etc.

KPOINTS: son los puntos de muestreo en la primera zona de Brillouin.

Las posiciones atómicas del estado fundamental, las distancias de enlace, la energía total y los momentos magnéticos se obtienen a partir de la salida generada por el cálculo VASP a través de un script de desarrollo propio.

### 3.3. Teoría de puntos críticos

#### 3.3.1. QTAIM (*Quantum Theory of Atoms in Molecules*)

La teoría cuántica de átomos en moléculas o por sus siglas en inglés (QTAIM) se enfoca en el análisis de la función de densidad electrónica para identificar y caracterizar los enlaces químicos y otros fenómenos relacionados con la estructura molecular, como son los puntos críticos de la función de densidad electrónica (Matta; Boyd, 2007). El análisis topológico de la densidad electrónica está dominada por las fuerzas de atracción de los núcleos. Desde un punto de vista matemático, un punto crítico en la densidad electrónica representa un punto en el espacio en el que las primeras derivadas de dicha densidad desaparecen.

$$\vec{\nabla}_{\rho} = \hat{i} \frac{\partial \rho}{\partial x} + \hat{j} \frac{\partial \rho}{\partial y} + \hat{k} \frac{\partial \rho}{\partial z} \rightarrow \begin{cases} = \vec{0} & (\text{En los puntos críticos y en el } \infty) \\ \text{Generalmente } \neq 0 & (\text{En el resto de puntos}) \end{cases} \quad (3.11)$$

donde el vector cero significa que cada derivada individual en el operador gradiente  $\vec{\nabla}$ , es igual a cero y no sólo su suma. Dicho gradiente en el contexto de este trabajo es un vector que apunta en la dirección en la cual  $\rho$  experimenta mayor tasa de aumento y magnitud en esa dirección (Matta; Boyd, 2007). Por lo tanto, el máximo en la posición de un núcleo representa un tipo de punto crítico, un punto crítico nuclear (NCP, por sus siglas en inglés). Debido al tamaño finito de los núcleos atómicos en cálculos químicos cuánticos, las propiedades de la función (potencial y densidad electrónica) tienen cambios abruptos y no pueden describirse de manera suave o continua, por lo cual las derivadas en esos puntos hacen que no sean definidas. Por ende, desde un punto matemático formal, un NCP no es un punto crítico verdadero, sin embargo, los máximos nucleares se comportan topológicamente como puntos críticos.

Ahora para poder discriminar entre mínimos, máximos y puntos de ensilladura vamos a considerar las segundas derivadas. Existen nueve segundas derivadas de  $\rho(\vec{r})$  que se encuentran en la "Matriz Hessiana", la cual, cuando se evalúa en un punto crítico ubicado en  $r_c$ , se expresa de la

siguiente manera:

$$H(\vec{r}_c) = \begin{pmatrix} \frac{\delta^2 \rho}{\delta x^2} & \frac{\delta^2 \rho}{\delta x \delta y} & \frac{\delta^2 \rho}{\delta x \delta z} \\ \frac{\delta^2 \rho}{\delta y \delta x} & \frac{\delta^2 \rho}{\delta y^2} & \frac{\delta^2 \rho}{\delta y \delta z} \\ \frac{\delta^2 \rho}{\delta z \delta x} & \frac{\delta^2 \rho}{\delta z \delta y} & \frac{\delta^2 \rho}{\delta z^2} \end{pmatrix}_{\vec{r}=\vec{r}_c} \quad (3.12)$$

La matriz Hessiana puede ser diagonalizable debido a que es real y simétrica. La diagonalización de  $H(\vec{r}_c)$  es equivalente a la rotación del sistema de coordenadas  $\vec{r}(x, y, z) \rightarrow \vec{r}(x', y', z')$  superponiendo los nuevos ejes  $x', y', z'$  con los ejes de curvatura principal del punto crítico. La rotación del sistema de coordenadas se logra debido a una transformación unitaria,  $\vec{r}' = \vec{r}U$ , donde  $U$  es una matriz unitaria construida a partir de un set de tres ecuaciones de autovalores  $Au_i = \lambda_i u_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) en donde  $u_i$  es el vector columna (autovector)  $i$ -ésimo en  $U$  (Matta; Boyd, 2007). Una transformación similar  $U^{-1}HU = \eta$  puede transformar la Hessiana en una forma diagonal:

$$\eta = \begin{pmatrix} \frac{\delta^2 \rho}{\delta x'^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\delta^2 \rho}{\delta y'^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2 \rho}{\delta z'^2} \end{pmatrix}_{\vec{r}=\vec{r}_c} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix} \quad (3.13)$$

En donde  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$  son las curvaturas de la densidad con respecto a los tres ejes principales  $x, y, z$ . La traza de la matriz Hessiana es invariante a las rotaciones del sistema de coordenadas, dicha traza de la matriz Hessiana de la densidad se conoce como el Laplaciano de la densidad  $\nabla^2 \rho(\vec{r})$  y, cuando  $x = x', y = y', z = z'$ , obtenemos:

$$\nabla^2 \rho(\vec{r}) \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} \rho(\vec{r}) = \frac{\delta^2 \rho(\vec{r})}{\lambda_1} + \frac{\delta^2 \rho(\vec{r})}{\lambda_2} + \frac{\delta^2 \rho(\vec{r})}{\lambda_3} \quad (3.14)$$

Desde un punto de vista físico representan una característica topológica en el sistema, o en la molécula de estudio, que se puede observar en tres puntos:

1. Densidad Electrónica: denota la posición de átomos al igual de la geometría de la misma, la estructura electrónica del sistema, enlaces del sistema (covalente o iónico).
2. Gradiente de densidad: representa las trayectorias de la variación de la densidad electrónica como los denominados caminos de enlace de un átomo a otro.
3. Laplaciano de la densidad: se mide la curvatura de las densidades electrónicas en donde existe concentración o defecto de carga, es decir, la diferencia de la densidad en dicho punto con respecto a la media de la densidad en su entorno.

Los puntos críticos de la densidad electrónica se clasifican de acuerdo a su rango ( $\omega$ ) y firma ( $\sigma$ ). El rango es el número de curvaturas distintas de cero de  $\rho$  en el punto crítico. Un punto crítico que tiene  $\omega < 3$  es matemáticamente inestable y desaparecerá bajo pequeñas perturbaciones de la densidad causadas por el movimiento nuclear. La presencia de un puntocrítico ( $\omega < 3$ ) indica un cambio en la topología de la densidad y, por lo tanto, un cambio en la estructura molecular. Por esta razón, los puntos críticos con  $\omega < 3$  generalmente no se encuentran en distribuciones de carga en equilibrio y casi siempre se encuentra  $\omega = 3$ . La firma es la suma algebraica de los signos de las curvaturas, es decir, cada una de las tres curvaturas contribuye  $\pm 1$  dependiendo de si es una curvatura positiva o negativa (Matta; Boyd, 2007). Existen cuatro tipos de puntos críticos estables que tienen tres autovalores distintos de cero.

- $(3, -3)$  Tres curvaturas negativas:  $\rho$  es un máximo local.
- $(3, -1)$  Dos curvaturas negativas:  $\rho$  es un máximo en el plano definido por los autovectores correspondientes, pero es un mínimo a lo largo del tercer eje que es perpendicular a este plano.
- $(3, +1)$  Dos curvaturas positivas:  $\rho$  es un mínimo en el plano definido por los autovectores correspondientes y un máximo a lo largo del tercer eje que es perpendicular a este plano.
- $(3, +3)$  Tres curvaturas positivas:  $\rho$  es un mínimo local.

Los puntos críticos, citados arriba, se identifican de la siguiente manera:  $(3, -3)$  nuclear critical point por sus siglas en inglés (NCP),  $(3, -1)$  bond critical point por sus siglas en inglés (BCP),  $(3, +1)$  ring critical point por sus siglas en inglés (RCP),  $(3, +3)$  cage critical point por sus siglas en inglés (CCP).

Se puede visualizar de mejor manera en la siguiente figura:

|          | + | - | etiqueta |         | + | - | etiqueta |
|----------|---|---|----------|---------|---|---|----------|
| nuclear: | 0 | 3 | $(3,-3)$ | enlace: | 1 | 2 | $(3,-1)$ |
| anillo:  | 2 | 1 | $(3,1)$  | jaula:  | 3 | 0 | $(3,3)$  |

**Ilustración 3-1:** Clasificación de puntos críticos a partir de los autovalores de la matriz Hessiana

Realizado por: González, C, 2023.

El número y el tipo de punto crítico que pueden coexistir en una molécula debe seguir estrictamente la siguiente relación topológica:

$$\eta_{NCP} - \eta_{BCP} + \eta_{RCP} - \eta_{CCP} = \begin{cases} 1 & (\text{moléculas aisladas}) \\ 0 & (\text{cristales infinitos}) \end{cases} \quad (3.15)$$

Donde  $n$  denota el número del tipo de punto crítico (CP). La primera igualdad se conoce como la relación de Poincaré-Hopf (PH) y se aplica a sistemas finitos aislados, como una molécula; la segunda igualdad se conoce como la ecuación de Morse y se aplica en casos de retículas periódicas infinitas (Matta; Boyd, 2007).

**Puntos Críticos de Enlace.** Denominados puntos de ensilladura de primer orden, se encuentran en el límite entre dos átomos enlazados. Representan la ubicación de la mayor acumulación de densidad electrónica en la región de los átomos enlazados. Conllevan información sobre la estabilidad y la fuerza de enlace químico. En la localización de puntos se busca el punto donde la función de la densidad electrónica tiene una derivada de primer orden igual a cero y una matriz Hessiana negativa definida. Físicamente se pueden describir algunos aspectos como la energía de enlace en la cual se puede estimar de la densidad de carga electrónica en el BCP, el mismo refleja la cantidad de carga compartida entre los átomos enlazados o se puede entender como la energía necesaria para romper el enlace químico.

**Puntos Críticos Nucleares.** Un NCP generalmente se encuentra cerca de la posición del núcleo atómico el cual es un punto máximo en la densidad electrónica. Nos permite determinar la geometría molecular y la estructura 3D de la molécula en estudio.

**Puntos Críticos de Anillo.** Estos puntos críticos RCP representan regiones nulas en la densidad electrónica y distribución de carga electrónica. Por lo general corresponden a sistemas aromáticos, estructuras planares en moléculas, pueden indicar la presencia de interacciones electrónicas particulares, como la deslocalización de electrones en sistemas aromáticos o la formación de enlaces  $\pi$ .

**Puntos Críticos de Jaula.** En el caso de los CCP estos se encuentran en presencia ya sea dentro de una jaula formado por varios puntos críticos de anillo en la molécula o alrededor de la misma, es decir, una distribución semejante a una jaula tridimensional. Están relacionados con la presencia de estructuras moleculares en forma de jaula (compuestos orgánicos o materiales cristalinos), se generan geoméricamente por la disposición de átomos que generan espacios vacíos dentro de la estructura.

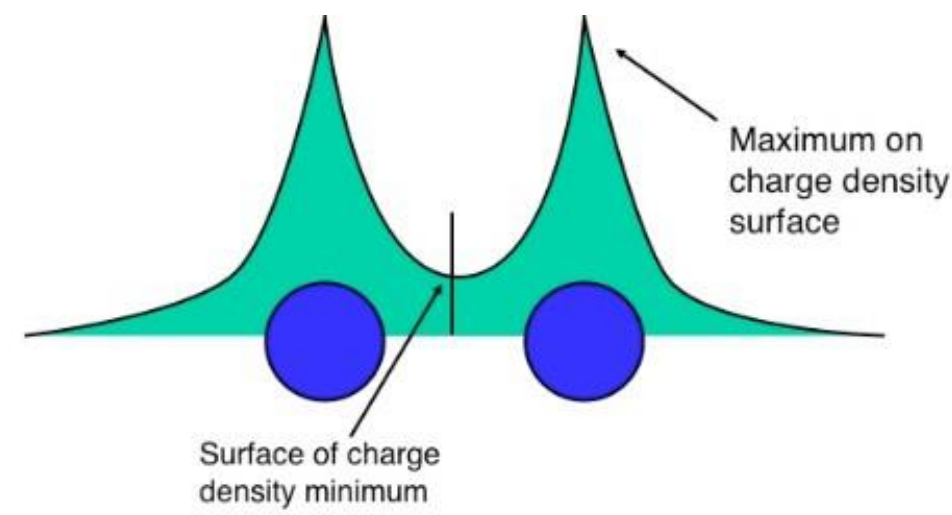
### Bader Charge Analysis

Richard Bader de la Universidad McMaster, desarrollo una forma intuitiva de dividir las moléculas en átomos denominada Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas o QTAIM por sus siglas en inglés, lo cual describimos anteriormente en el capítulo. Bader emplea lo que se denominan superficies de flujo cero para dividir los átomos. Una superficie de flujo cero es una superficie bidimensional en la cual la densidad de carga es mínima perpendicular a la superficie.

Generalmente en sistemas moleculares, la densidad de carga alcanza un mínimo entre átomos y es ahí donde se puede dar lugar una separación entre átomos (HENKELMANGROUP,), como se puede visualizar de mejor manera en la siguiente figura:

#### 3.3.2. CRITIC2

Critic2 es un programa para el análisis de resultados de cálculo mecánico cuántico en moléculas y sólidos periódicos, el cual se usó para el cálculo de puntos críticos en las moléculas de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}$ ,  $\text{NH}_2$  y el clúster  $\text{Cu}_6\text{Pt}_6$ . En (Roza; Johnson; Luaña, 2014) describen a los puntos de ensilladura de primer orden de la densidad electrónica (BCP) como la definición de un enlace químico dentro del contexto que se explica en el QTAIM, de igual manera expresan que el valor de la densidad electrónica en el BCP se puede utilizar para medir la fuerza relativa de un enlace, y el valor del Laplaciano en el BCP permite distinguir una interacción covalente de una interacción de capa cerrada.



**Ilustración 3-2:** Ejemplo de una molécula con dos átomos. Donde el área de color verde representa la densidad de carga con dos picos con un máximo en la superficie de la densidad de carga y un valle siendo este último un mínimo en la superficie de la densidad de carga.

**Realizado por:** González, C, 2023.

Para la localización de los puntos críticos (CP) el algoritmo de Critic2 sigue los siguientes pasos: en primera instancia son necesarias las posiciones exactas de los CP de un campo. Cuando se encuentra la celda de *Wigner-Seitz* (WS), se dividen en tetraedros y por simetría se reduce la celda a la de "*Wigner-Seitz irreducible*" (IWS); dichos tetraedros únicos en simetría se subdividen recurrentemente un número de veces definido por el usuario (por lo general una o dos veces) y los vértices, aristas, caras y el interior del conjunto final de tetraedros se usan como puntos iniciales para la búsqueda de *Newton-Raphson* (Roza; Johnson; Luaña, 2014), todo este procedimiento se lo realiza usando la palabra clave AUTO, la cual trabaja con el método de Newton, partiendo de un conjunto de puntos de inicio en el sistema, conocidos como semillas. Para aplicar el método de Newton, es necesario conocer las derivadas primera y segunda de la densidad electrónica. Si la densidad se proporciona de forma analítica y se pueden calcular con precisión el gradiente y la Hessiana, el método de Newton suele encontrar todos los puntos críticos en el sistema y solo falla en casos donde se requieren más semillas o cuando aparecen puntos críticos falsos en la región. El método de Newton se basa en un algoritmo en donde se aproxima una raíz o solución mediante una serie de iteraciones, es decir, busca los puntos críticos donde el gradiente de la función es igual a cero (Roza, 2022).

El programa usa de manera predeterminada el método de interpolación para la densidad de todos los electrones all-electron. Este método se basa en la interpolación spline poliarmónica combinada con una función de suavizado y se puede acceder mediante la opción SMOOTHRHO de la palabra clave LOAD, la cual se usa para leer el campo de un archivo externo. La interpolación spline poliarmónica trabaja modelando la energía potencial en un sistema molecular, es decir, realiza una función suave que se ajusta a los puntos de datos y sus derivadas hasta cierto orden. Para el caso del presente trabajo, se utilizó el método tricúbico desde VASP. Critic2 trabaja con distintos paquetes ab initio, para el caso de VASP se debe seguir la siguiente metodología: La densidad de todos los electrones en VASP se puede obtener usando la etiqueta LAECHG en el archivo INCAR. VASP escribe dos archivos: AECCAR0 y AECCAR2, que contienen la densidad del núcleo y la densidad de electrones de valencia reconstruida en la cuadrícula, respectivamente. La densidad de todos los electrones se obtiene como la suma de los dos campos (Roza, 2022).



## CAPÍTULO IV

### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente estudio se trabajó bajo tres aspectos importantes para el desarrollo de los cálculos que se discutirán a lo largo de este capítulo.

Como primer aspecto, que se aborda en esta investigación, es el análisis electrónico y topológico de las moléculas que pueden intervenir durante la reducción electroquímica del nitrógeno a amoníaco. Para realizar este análisis es esencial el cálculo de puntos críticos de la densidad de carga, y que toda la teoría cuántica de los átomos en las moléculas (QTAIM) se basa en sus propiedades. Esto para nosotros es importante para entender los cambios que existen cuando las moléculas son adsorbidas en el clúster.

Como segundo aspecto tenemos el estudio y la identificación de los sitios de adsorción, para lo cual es importante de igual manera los puntos críticos para analizar la densidad electrónica en la molécula de amoníaco y nitrógeno en específico, así vamos a conocer su estructura electrónica y su comportamiento químico.

Del mismo modo calculamos los sitios de adsorción para identificarlos en la superficie del clúster, de tal forma que entendamos como el amoníaco se une a la superficie y cómo se produce la descomposición, ya que, está directamente relacionado con la actividad catalítica.

El tercer aspecto se basa en la comparación de las energías obtenidas de las diferentes moléculas que podrían participar en la reducción del nitrógeno, que nos dará indicaciones de cómo sería la termodinámica de la reacción catalítica, y el cálculo de barreras de energía de la transformación más probable encontrada. Estos cálculos servirán como indicadores de la eficiencia de la reacción catalítica.

A continuación, se presentan los resultados de los puntos críticos para cada molécula y el clúster  $\text{Cu}_6\text{Pt}_6$ . Luego se mostrarán los cálculos de los sitios de adsorción de cada molécula sobre la superficie del clúster; por último, discutiremos el resultado del cambio de los puntos críticos de las moléculas en sus sitios de adsorción para culminar con las conclusiones y recomendaciones.

#### 4.1. Cálculo de puntos críticos

Para el cálculo de los puntos críticos se usó el programa Critic2 y el paquete de VASP,

anteriormente descritos.

El programa de Critic2 lo usamos en conjunto con VASP para realizar el análisis topológico de la densidad electrónica a partir del Laplaciano de la densidad electrónica, donde la matriz Hessiana nos proporciona información de puntos máximos, mínimos y puntos de ensilladura.

Dentro del archivo “INCAR” personalizamos la etiqueta “ENCUT”, el cual especifica la energía de corte para la expansión en ondas planas establecida en eV. Si se coloca una energía cut off de cierto valor, obtenemos cuantos vectores  $k$  se están utilizando, es decir, cuantos son los términos que se usan en la expansión; por lo tanto, mientras mayor sea el valor de “ENCUT”, mayor será la precisión de los cálculos. Por otro lado, para las integrales se debe tener un mallado (NGX, NGY, NGZ), establece el número de puntos usados en el cálculo de las transformadas rápidas de Fourier (FFT Fast Fourier Transform) a lo largo de cada vector de red. Mientras más fina la malla obtendremos mejores integrales, por ende, mayor será la precisión, sin embargo, aumentará el costo computacional y principalmente más memoria RAM. Así se controla la precisión del cálculo de los archivos “AECCAR0” y “AECCAR2”. La relación entre la etiqueta “ENCUT” y el mallado se debe al hecho de que para escoger el valor de NGX, NGY o NGZ, estos se deben configurar de acuerdo al modo de “precisión” solicitado (PREC) y el corte de energía cinética de onda plana “ENCUT”. Para el caso de este trabajo se optó por usar un *PREC Accurate* que es igual a ( $2 \times G_{cut}$ ), usando la siguiente fórmula:

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2}{2m_e} G^2 cut \quad (4.1)$$

donde  $E_{cut}$  indica la etiqueta “ENCUT” y  $G^2$  es el valor de NGX, NGY y NGZ.

VASP reescribe los archivos “AECCAR0” y “AECCAR2” con la etiqueta “LAECHG”, los cuales contienen información sobre la densidad de carga.

Por ejemplo, dentro del archivo “AECCAR0” se encuentra la distribución de carga debida a los núcleos atómicos en un sistema, es decir, la suma de distribuciones de carga en forma de funciones Gaussianas o Pseudopotenciales centrados en cada núcleo. Así mismo, el archivo “AECCAR2” contiene información sobre la densidad de carga electrónica de valencia en la región externa de un átomo o sistema molecular.

Una vez obtenidos ambos archivos los ingresamos en el programa Critic2 usando el método de interpolación para la densidad *all electron*, que es la suma de los dos campos de densidad del núcleo (AECCAR0) más la densidad de electrones de valencia (AECCAR2), por medio de un *script* para así analizar la densidad electrónica y obtener los puntos críticos del sistema.

```

1 molecule AECCAR0
2
3 # Calculate the reconstructed all-electron density as the sum of core
4 # and valence densities
5 load AECCAR0
6 load AECCAR2
7 load as "$1+$2" id pcnh3 smoothrho
8 reference pcnh3
9
10 # Find the critical points
11 auto

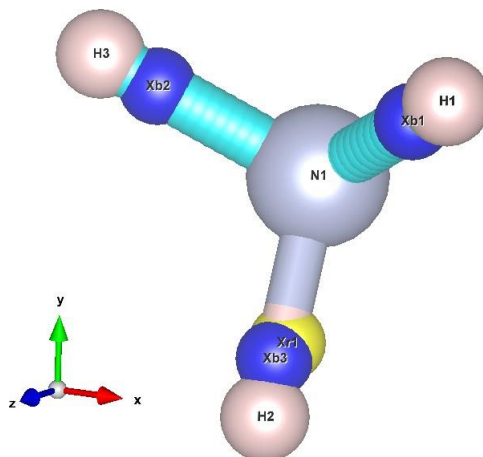
```

**Ilustración 4-1:** Script para el cálculo de puntos críticos para la molécula de amoníaco NH<sub>3</sub>

Realizado por: González, C, 2023.

## 4.2. Molécula de Amoníaco

Como se redactó en el capítulo 3.3, donde se describen brevemente los cuatro archivos de entrada en VASP, una de las más importantes es el archivo INCAR donde se especificó un ENMAX o energía de corte de **620 eV** y un mallado de **NGX=204, NGY=224 y NGZ=238**. Utilizando estos parámetros se hizo una relajación del sistema en VASP, dando como resultado la siguiente figura realizada en el programa VESTA, donde se encuentran los puntos críticos de la molécula de amoníaco.



**Ilustración 4-2:** Puntos críticos dentro de la molécula de amoníaco (NH<sub>3</sub>)

Realizado por: González, C, 2023.

Las esferas de color azul con la etiqueta (Xb) representan los puntos críticos de enlace BCP (*Bonding Critical Point*) por sus siglas en inglés. En la figura se presentan tres BCP, cada uno en un enlace de la molécula, que conecta el átomo de nitrógeno con cada átomo de hidrógeno que componen la molécula de amoníaco. Así mismo, en los enlaces del nitrógeno (N<sub>1</sub>) al hidrógeno (H3) las pequeñas esferas de color celeste representan los puntos críticos de camino (Xz) o (*Path Critical Point*) los mismos indican el camino de enlace entre un átomo y BCP. De igual manera, la figura presenta una esfera de color amarillo denominada punto de anillo o RCP (*Ring Critical Point*) por sus siglas en inglés. En la Tab. 4.1 se encuentran los datos de las distancias entre átomos

- átomos y átomos - puntos críticos y en la Tab. 4.2 los ángulos entre los átomos de hidrógeno y nitrógeno:

**Tabla 4-1:** Distancias entre átomos - átomos y átomos - puntos críticos de la molécula de amoníaco.

| Átomos y Puntos Críticos | Distancia (Å) |
|--------------------------|---------------|
| N1 - H1                  | 1.02          |
| N1 - H2                  | 1.02          |
| N1 - H3                  | 1.02          |
| N1 - BCP1 (H1)           | 0.75          |
| N1 - BCP3 (H2)           | 0.78          |
| N1 - BCP2 (H3)           | 0.75          |
| N1 - RCP1 (H2)           | 0.69          |

Realizado por: González, C, 2023.

**Tabla 4-2:** Ángulos entre el átomo de nitrógeno y los átomos de hidrógeno de la molécula de amoníaco.

| Átomos       | Ángulo (°) |
|--------------|------------|
| H2 - N1 - H3 | 106.55     |
| H3 - N1 - H1 | 106.56     |
| H1 - N1 - H2 | 106.55     |
| H3 - H1 - H2 | 59.99      |
| H3 - H2 - H1 | 60         |
| H2 - H3 - H1 | 59.99      |

Realizado por: González, C, 2023.

En la Fig. 4.2 podemos observar que desde el átomo N1 central al átomo H1 existe una línea de interacción atómica o por sus siglas en inglés (AIL), la cual conecta el BCP (b1) con dos núcleos para este caso el N1 con el H1 y por lo tanto  $\rho$  es máxima, esto sucede parados de los enlaces de la molécula de  $\text{NH}_3$  donde se encuentran BCPs. En el límite en el que las fuerzas sobre los núcleos se vuelven infinitesimalmente pequeñas, una (AIL) se convierte en un camino de enlace, aunque no necesariamente en un enlace químico (Jenkins; et al. 2013).

Un caso especial es el enlace de  $\text{N}_1\text{-H}_2$  donde se encuentra el BCP (b3) que está acompañado de un RCP, el cual impide que se estructure un AIL correctamente. Los caminos de enlace usualmente son lineales pero en estructuras con deficiencia de electrones y/o enlaces fácilmente

rompibles, pueden tener un grado significativo de curvatura (Jenkins, et al. 2013), como es el caso del enlace N1-H2 que tiene el BCP, donde el ángulo entre N1- H2-b3 es de 6,06°, mientras que los otros enlaces de N1-H1-b1 y N1-H3-b2 tienen ángulo de 0,52°.

A continuación, se presenta un resumen de los puntos críticos del cálculo realizado en Critic2:

```
Critical point list, final report (non-equivalent cps)
Topological class (n|b|r|c): 4(4) 5(5) 3(3) 1(1)
Poincare-Hopf sum: 1
```

| ncp | type   | Cpname  | position (ang_) |             |             | name | f              | grad           | lap             |
|-----|--------|---------|-----------------|-------------|-------------|------|----------------|----------------|-----------------|
| 1   | (3,-3) | nucleus | -3.18136000     | -3.52782000 | -3.61294400 | H    | 4.79869965E-01 | 0.00000000E+00 | -2.11404895E+01 |
| 2   | (3,-3) | nucleus | -3.99999600     | -4.94568000 | -3.61329600 | H    | 4.78432519E-01 | 0.00000000E+00 | -1.94460910E+01 |
| 3   | (3,-3) | nucleus | -4.81864600     | -3.52782000 | -3.61294400 | H    | 4.79866069E-01 | 0.00000000E+00 | -2.11389677E+01 |
| 4   | (3,-3) | nucleus | -3.99999600     | -4.00032000 | -3.99976000 | N    | 2.08547770E+02 | 0.00000000E+00 | -1.30134901E+07 |
| 5   | (3,-1) | bond    | -3.39681260     | -3.65222139 | -3.71211251 | b1   | 3.37073812E-01 | 2.58693222E-15 | -1.54005310E+00 |
| 6   | (3,-1) | bond    | -4.60318740     | -3.65222139 | -3.71211251 | b2   | 3.37073812E-01 | 1.59459507E-15 | -1.54005316E+00 |
| 7   | (3,-1) | bond    | -4.00000000     | -4.71259123 | -3.68090044 | b5   | 3.35680168E-01 | 3.14567992E-14 | 1.76447063E+00  |
| 8   | (3,-1) | bond    | -2.63499766     | -6.76011494 | -0.17880814 | b4   | 1.55088984E-07 | 5.66045389E-13 | -3.14076552E-05 |
| 9   | (3,-1) | bond    | -2.70052368     | -2.07730079 | 0.81263447  | b3   | 5.06081995E-08 | 1.82292547E-16 | -1.73664963E-05 |
| 10  | (3,1)  | ring    | -4.00000000     | -4.66320085 | -3.77981743 | r1   | 3.35322469E-01 | 1.04074711E-14 | 5.39617258E+00  |
| 11  | (3,1)  | ring    | -4.00000000     | -4.75415508 | -3.91940942 | r2   | 1.30579619E-02 | 7.38681350E-13 | 1.12972614E+02  |
| 12  | (3,1)  | ring    | -3.76871022     | -2.41273697 | 0.41771581  | r3   | 1.17704386E-07 | 1.77987264E-16 | 1.73424885E-03  |
| 13  | (3,3)  | cage    | -1.36504903     | -1.77366240 | 0.17006832  | c1   | 3.11868630E-08 | 7.43748404E-14 | 1.38788093E-05  |

### Ilustración 4-3: Resumen de Critic2 para la molécula de amoníaco

Realizado por: González, C, 2023.

En donde el número y tipo de puntos críticos se muestran al inicio del resumen del programa (4 NCP, 5 BCP, 3 RCP y 1 CCP), y la suma de *Poincaré-Hopf* es igual a uno satisfaciendo la Ec. (3.15). Se dice que la topología está probablemente completa. Para el análisis que se dará más adelante ignoramos los puntos críticos espurios: b4, b5, r3 y c1, debido a que se encuentran fuera de la molécula como se puede ver en su posición.

En el contexto de la densidad los enlaces b1 y b2 presentan mayor densidad ( $3,3707 \times 10^{-01}$ ) que el enlace b3, esto quiere decir que los enlaces de b1 y b2 son enlaces covalentes directos, el enlace de b3 pertenece al espacio intersticial debido a su densidad  $5 \times 10^{-08}$ . La baja densidad en b3 es debido a la presencia de dos RCP muy cercanos al BCP #3. La presencia de tres BCP que se encuentran en los límites entre dos átomos, en este caso los átomos de hidrógeno enlazados al átomo de nitrógeno central, esto nos indica que en dichas regiones existe mayor acumulación de densidad electrónica, o sea, representan enlaces covalentes (Otero, 2011).

Se realizó un cálculo de análisis de Bader, pero antes de discutirlo se da algunas definiciones importantes sobre el Laplaciano de la densidad electrónica, ya que, proporciona evidencia de la localización de los pares solitarios:

- Si  $\nabla^2\rho < 0$ : la densidad de carga es localmente concentrada.
- Si  $\nabla^2\rho > 0$ : la densidad de carga es localmente empobrecida.

En el análisis de Bader se define un átomo de la molécula usando las superficies de flujo cero de la densidad de carga (i.e las superficies en el que la densidad de carga es mínima perpendicular a

la superficie). El código de Bader nos da tres archivos, los cuales contienen información sobre la carga electrónica contenida dentro del volumen de Bader, la cual es una buena aproximación a la carga electrónica total de un átomo. El cálculo de la valencia de un átomo se realiza restando el número de electrones de valencia (**ZVAL** que se encuentra en elPOTCAR), menos la carga encerrada dentro del volumen de Bader, que se encuentra en el archivo **ACF.dat** que arroja el mismo código de Bader. El número de electrones de valencia utilizando en nuestros cálculos es de 1 para el átomo de hidrógeno y de 5 para el átomo de nitrógeno. Para la escritura de la carga encerrada dentro del volumen de Bader usaremos la etiqueta  $C_b$ , el volumen de Bader como  $V_b$  y para la valencia del átomo, que también lo llamaremos carga atómica neta de Bader  $C_{b_{net}}$ . La Tab. 4.3 muestra estas cantidades para el caso de la molécula de amoníaco.

**Tabla 4-3:** Resultado del análisis de Bader para la molécula de amoníaco.

| Átomo | ZVAL | $C_b$ | $V_b$   | $C_{b_{net}}$ |
|-------|------|-------|---------|---------------|
| H1    | 1.00 | 0.60  | 863.83  | + 0.40        |
| H2    | 1.00 | 0.65  | 1065.90 | + 0.35        |
| H3    | 1.00 | 0.60  | 875.30  | + 0.4         |
| N1    | 5.00 | 6.08  | 554.98  | - 1.08        |

Realizado por: González, C, 2023.

A partir de los datos de la carga atómica neta de Bader  $C_{b_{net}}$ , se observa una transferencia fraccionaria de carga desde los volúmenes atómicos de los átomos de hidrógeno hacia el volumen atómico del átomo de nitrógeno. Esto significa que existe hibridización entre los orbitales de los átomos H con los orbitales del átomo N, es decir, los enlaces son covalentes. Esto está de acuerdo con lo ya mencionado en el análisis de los puntos críticos.

Se puede obtener una mayor información desde los puntos críticos considerando magnitudes como el valor del Laplaciano ( $\nabla^2(\rho)$ ), los autovalores de la matriz Hessiana ( $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ ), la elipticidad ( $\epsilon$ ) y la densidad ( $\rho$ ), los cuales se muestra en la Tab. 4.4

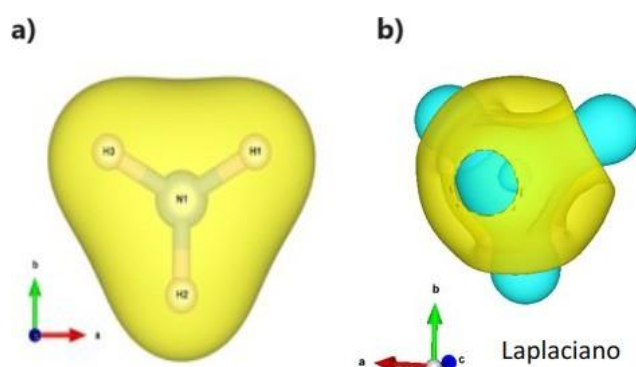
En términos del Laplaciano para el BCP1, BCP2, BCP3, todos son menores a cero, por lo tanto, la densidad en esos puntos críticos está localmente concentrada. La elipticidad de BCP1, BCP2 y BCP3 es menor a 0.1, pero la elipticidad de BCP3 es un poco más alto que el resto, lo que quiere decir que no están asociados con carácter de enlace  $\pi$ , sin embargo, aunque puede tener aromaticidad no es suficiente para decir que es una molécula aromática. Además, eso explica el hecho de que exista un RCP en ese sitio, debido a que los RCP están generalmente asociados con moléculas aromáticas.

**Tabla 4-4:** Resultados del programa Critic2 para la molécula de amoníaco.

| CP   | $\rho$   | $\nabla^2(\rho)$ | $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$    | $\epsilon$ |
|------|----------|------------------|--------------------------------------|------------|
| BCP1 | 0.34     | -1.54            | -1,28, -1,25, 0,99                   | 0.02       |
| BCP2 | 0.34     | -1.54            | -1,28, -1,25, 0,99                   | 0.02       |
| BCP3 | 5.06E-08 | -1.74E-05        | -1,06E - 05, -1,04E - 05, 3,63E - 06 | 2.23E-02   |
| RCP  | 0.34     | 5.40             | -2,57, 0,73, 7,24                    | no aplica  |

Realizado por: González, C, 2023.

El caso de la molécula de  $\text{NH}_3$  es un objeto topológico cuántico bidimensional (2-Dqt) (JENKINS; LIU; KIRK, 2013), debido a la inexistencia de CCP pero con la presencia de RCP. En la Fig. 4.4 se representa una isosuperficie de densidad de carga de la molécula de amoníaco (Fig. 6a) y su Laplaciano (Fig. 6b):

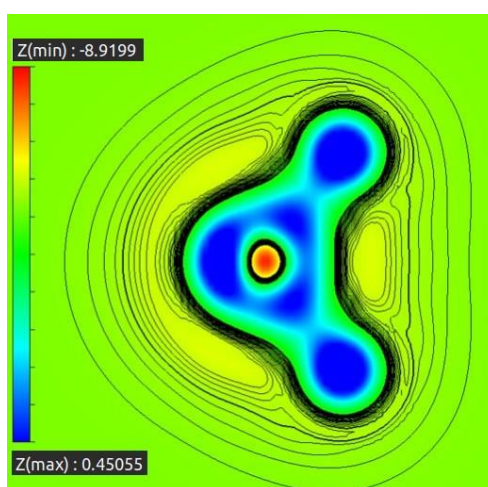


**Ilustración 4-4:** (a) Isosuperficie 0.03 de la densidad de carga y (b) isosuperficie 0.83 del laplaciano de la densidad de carga, de la molécula de amoníaco. El color amarillo representalos valores positivos y el color celeste valores negativos. Graficada en VESTA

Realizado por: González, C, 2023.

Se puede observar desde la Fig. 6a que existe mayor concentración de carga electrónica tanto en los enlaces H-N como en el núcleo N, debido a la transferencia de carga mencionada anteriormente. Además, desde la Fig. 6b observamos que el Laplaciano es más negativo en los sitios atómicos, es decir, en estos sitios la carga negativa es concentrada debido a que la energía potencial es dominante (con respecto a la energía cinética). Numéricamente observamos que es más negativo en el átomo de nitrógeno, lo que significa que esta región será más reactiva a donar electrones (nucleofílica) al interactuar con una superficie electrofílica ( $\nabla^2\rho > 0$  localmente empobrecida). La Fig. 4.5 representa una vista en un plano 2D, del Laplaciano de la Fig. 6b, haciendo un corte

en los átomos de hidrógeno H1-N1-H3. Vemos un color azul muy concentrado en los átomos nucleares y muy cerca se encuentran los puntos críticos de enlace (puntos de ensilladura). Las densidades más bajas son los caminos de enlace desde los átomos de hidrógeno hacia el átomo de nitrógeno central. El átomo de nitrógeno central se ve con un color más rojizo-anaranjado, esto se debe a que su carga es mucho mayor a las cargas de los hidrógenos. Alrededor del nitrógeno central podemos observar cómo se crea un "círculo" de color azul y celeste, esto es debido a los caminos de enlace, donde hay más concentración de azul al lado izquierdo del nitrógeno central se ubica el hidrógeno H2 el cual tiene características un poco variables a comparación de los otros dos hidrógenos, al tener una presencia de un BCP y un RCP, ambos puntos de ensilladura, la densidad tiene un espacio mucho mayor y se observa el "casarón" de la densidad electrónica negativa como en la Fig. 6b.



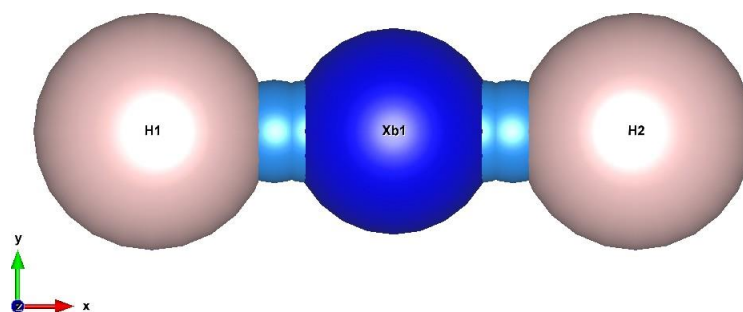
**Ilustración 4-5:** Laplaciano de la molécula de amoníaco con una vista en 2D por los vectores de red. Graficado en VESTA

Realizado por: González, C, 2023.

### 4.3. Molécula de Hidrógeno

En el caso de la molécula de Hidrógeno el análisis será muy sencillo, pero no simple. Dentro del archivo INCAR de la molécula de hidrógeno se especificó un ENMAX o energía de corte de 450 eV y un mallado de NGX=200, NGY=200 y NGZ=200. A partir de los valores determinados se realizó una relajación del sistema en VASP, obteniendo la estructura mostrada en la Fig. 4.6.





**Ilustración 4-6:** Puntos críticos que se ubican en la molécula de hidrógeno ( $H_2$ ).

Graficada enVESTA

Realizado por: González, C, 2023.

Se observa que existe un solo punto crítico y es el de enlace, representado con una esfera de color azul y con etiqueta (Xb). El único BCP presente en la molécula conecta ambos átomos de hidrógeno; así mismo las esferas más pequeñas de color celeste representan a los puntos críticos de camino. En la Tab. 4.5 se muestra las distancias y ángulos de átomos y puntos críticos. A partir de la Tab. 4.5 y la Fig. 4.6 podemos deducir que el único BCP presente se encuentra en el centro entre ambos átomos de hidrógeno, por lo tanto, su densidad es homogénea en la molécula.

**Tabla 4-5:** Distancias y ángulos de la molécula de hidrógeno.

| Átomos y Puntos Críticos | Distancia (Å) | Ángulo ( $\Phi$ ) |
|--------------------------|---------------|-------------------|
| H1 - H2                  | 0.75          |                   |
| H1 - BCP1                | 0.38          |                   |
| H2 - BCP1                | 0.38          |                   |
| H1 - b1 - H2             |               | 179.96            |

Realizado por: González, C, 2023.

De igual manera existe una línea de interacción atómica (AIL) que conecta el BCP con los dos átomos de hidrógeno. Con respecto al ángulo que se tomó en cuenta, esta confirma la ubicación del BCP en la molécula de hidrógeno, ya que el ángulo entre el átomo de hidrógeno 1, el BCP 1 y el átomo de hidrógeno 2, forman un ángulo de 179.96, por lo tanto, el BCP en el enlace de la molécula de hidrógeno se encuentra *alineada* con ambos átomos. La Fig. 4.7 muestra el resumen de los puntos críticos del cálculo realizado en el programa Critic2:

```
* Critical point list, final report (non-equivalent cps)
Topological class (n|b|r|c): 2(2) 1(1) 0(0) 0(0)
Poincare-Hopf sum: 1
# ncp type CPname position (ang_) name f |grad| lap
1 (3,-3) nucleus -0.37504500 -2.50000500 -2.50000500 H 4.56103908E-01 0.00000000E+00 -1.42357021E+01
2 (3,-3) nucleus 0.37504500 -2.50000500 -2.50000500 H 4.56102693E-01 0.00000000E+00 -1.42302292E+01
3 (3,-1) bond -0.00018144 -2.50163433 -2.50163002 b1 2.65229365E-01 4.98714823E-15 -5.98301139E-01
```

**Ilustración 4-7:** Resumen del programa Critic2 para la molécula de hidrógeno

Realizado por: González, C, 2023.

La suma de *Poincaré-Hopf* igual a uno indica un resultado satisfactorio en el cálculo de los puntos críticos. La Tab. 4.6., muestra el análisis de Bader para la molécula H<sub>2</sub>.

**Tabla 4-6:** Resultado del análisis de Bader para la molécula de hidrógeno.

| Átomo | ZVAL | C <sub>b</sub> | V <sub>b</sub> | C <sub>b</sub> <sub>net</sub> |
|-------|------|----------------|----------------|-------------------------------|
| H1    | 1.00 | 1.03           | 1744.24        | - 0.03                        |
| H2    | 1.00 | 0.97           | 1630.76        | + 0.03                        |

**Realizado por:** González, C, 2023.

Se observa que prácticamente no existe una transferencia de carga entre los dos átomos H, i.e, este enlace es covalente, lo que está de acuerdo con resultados experimentales. Los datos del análisis topológico para el punto crítico de enlace que se encuentra en la molécula de hidrógeno son mostrados en la Tabla. 4.7.

**Tabla 4-7:** Resultados del programa Critic2 para el BCP del H<sub>2</sub>

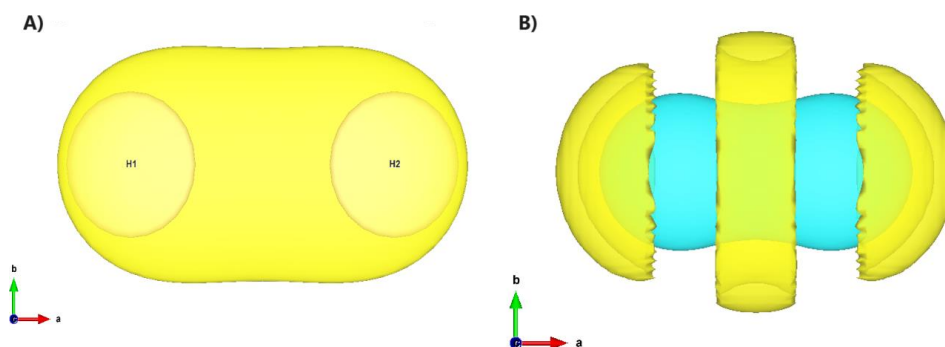
| $\rho$ | $\nabla^2(\rho)$ | $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ | $\epsilon$ |
|--------|------------------|-----------------------------------|------------|
| 0.27   | -1.25            | -0,92, -0,91, 0,59                | 0.01       |

**Realizado por:** González, C, 2023.

El valor negativo del Laplaciano nos dice que la densidad está localmente concentrada, y la elipticidad menor a 0.1 indica que no se encuentra ni se asocia ningún enlace  $\pi$ , o sea, no tiene alta aromaticidad; es por eso que no existe ningún punto crítico de anillo.

La densidad de carga de la molécula de hidrógeno se muestra en la Fig.4.8A, donde se ve una densidad homogénea alrededor de los átomos de hidrógeno, sin ninguna perturbación o variación en la densidad por el punto crítico antes presentado.

La Fig. 4.8B muestra el Laplaciano de la densidad. Se puede observar que una densidad positiva se sitúa en los límites de ambos átomos de hidrógeno y en el centro de la molécula donde se encuentra el BCP y, como el punto crítico es un punto de ensilladura, se puede ver una densidad máxima positiva (amarillo) y una densidad mínima negativa (celeste), lo que confirma que nuestro cálculo es correcto.

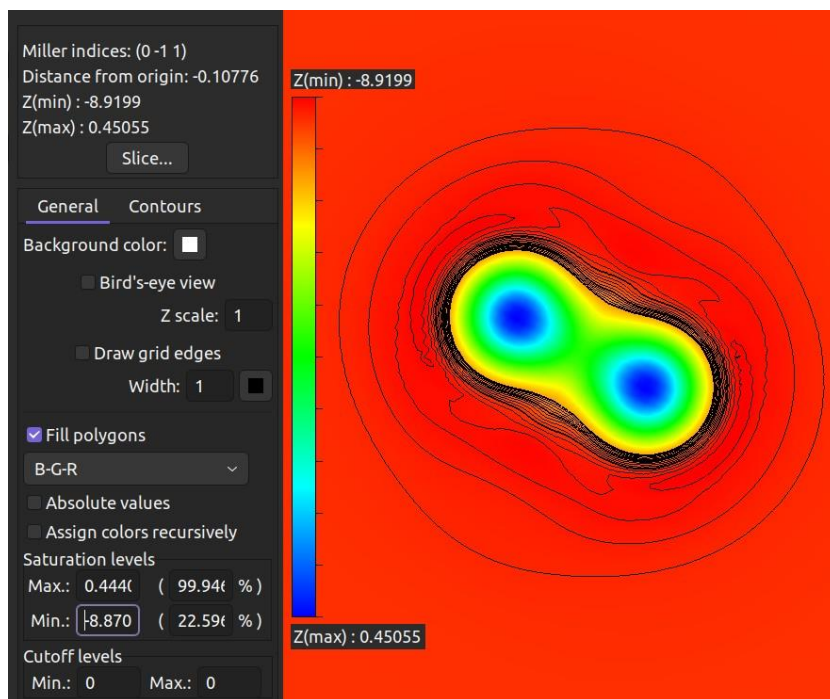


**Ilustración 4-8:** (a) Isosuperficie 0.16 de la densidad de carga y (b) isosuperficie 0.35 del Laplaciano de la densidad de carga, de la molécula de hidrógeno. El color amarillo representavalores positivos y el color celeste valores negativos. Graficada en VESTA

**Realizado por:** González, C, 2023.

Así mismo vemos una densidad negativa alrededorde ambos átomos de hidrógeno; esto se debe al punto crítico de enlace ubicado en el centro.En la Fig. 4.9 se observa una gráfica del Laplaciano de la molécula de hidrógeno, en 2D, con los contornos respectivos que nos ofrece el programa VESTA. Aquí las zonas decolor rojo representan una densidad máxima que encierra todo el sistema H-H, las zonas de color amarillo y verde son densidades máximas que van disminuyendo acorde se vanacercando a los átomos centrales que son ambos hidrógenos; como podemos ver en el centroexiste una zona máxima pero al mismo tiempo mínima, que se puede interpretar mejor en laacumulación de las líneas de contorno en la zona "recta" de la gráfica, donde se ven "curvascon punta" no tan puntiagudos, que muestra la variabilidad de la densidad por la presencia del BCP.

Hemos realizado un gráfico (Fig. 4.10) donde se muestra el Laplaciano de la densidadde la molécula de hidrógeno para comprender mejor la Fig. 4.9. Aquí observamos los puntosmínimos de la densidad alrededor de los átomos de hidrógeno pero estos están encerrados en una densidad máxima como se muestra en la Fig. 4.8B, y se ve una zona del tipo de ensilladura justamente en el centro (verde) que se debe a la presencia del BCP de la molécula.



**Ilustración 4-9:** El Laplaciano de la molécula de hidrógeno ( $H_2$ ) con contornos. Graficada en VESTA.

Realizado por: González, C, 2023.

#### 4.4. Molécula de Nitrógeno

Con respecto a la molécula de nitrógeno, al igual que la molécula de hidrógeno se escribió en el archivo INCAR una energía de corte de 450 eV con un mallado de  $NGX = 200$ ,  $NGY = 200$ ,  $NGZ = 200$ , así tenemos como resultado la Fig. 4.11.

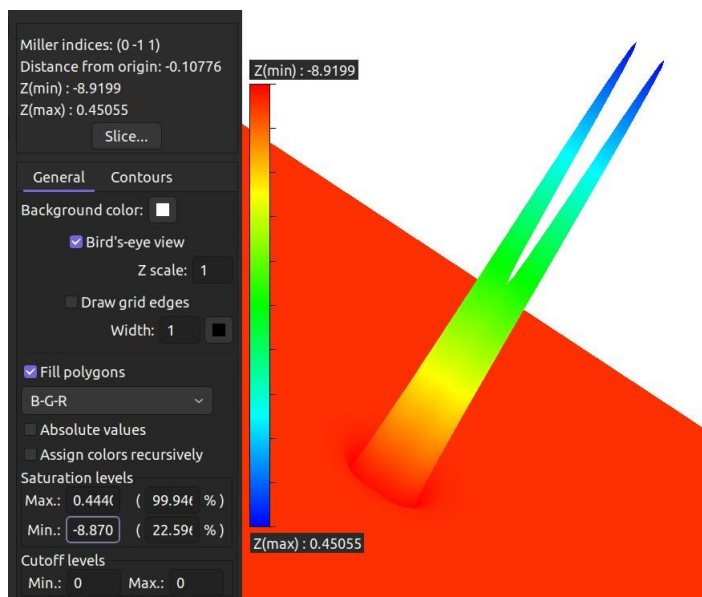
Se observa que existe un solo punto crítico de enlace representado con una esfera de color azul y etiqueta (Xb). Dicho punto crítico conecta ambos átomos de nitrógeno; de igual manera las esferas de color celeste representan los puntos de camino. En la Tab. 4.8 se muestra las distancias, ángulos y puntos críticos.

**Tabla 4-8:** Distancias y ángulos de la molécula de nitrógeno.

| Átomos y Puntos Críticos | Distancia (Å) | Ángulo ( $\Phi$ ) |
|--------------------------|---------------|-------------------|
| N1 - N2                  | 1.11          |                   |
| N1 - BCP1                | 0.41          |                   |
| N2 - BCP1                | 0.70          |                   |
| N1 - BCP1 - N2           |               | 171.36            |

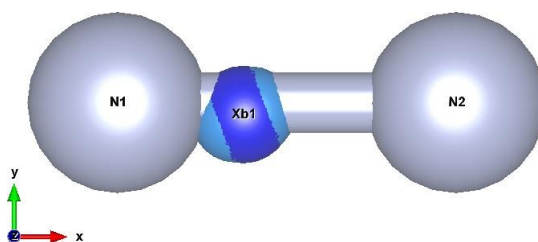
Realizado por: González, C, 2023.

De acuerdo a la Tab. 4.8, hay un ligero desplazamiento del BCP hacia el N1, alejado



**Ilustración 4-10:** El Laplaciano de la molécula de hidrógeno ( $H_2$ ) desde un punto de vista Birds-Eye. Graficada en VESTA

Realizado por: González, C, 2023.



**Ilustración 4-11:** Puntos críticos de la molécula de nitrógeno ( $N_2$ ). Graficado en VESTA

Realizado por: González, C, 2023.

por  $0.15 \text{ \AA}$  del centro del sistema, por lo tanto, su densidad va a variar un poco. De acuerdo al ángulo, observamos una variación de aproximadamente  $9^\circ$ , es decir, el BCP en el enlace de la molécula de nitrógeno no se encuentra alineado con ambos átomos, tiene una ligera desviación hacia el N1 y un poco por debajo del enlace de ambos átomos de nitrógeno. La Fig. 4.12 muestra un resumen del programa Critic2:

En la Fig. 4.12 se reporta, además de 2 NCP's y un BCP, un punto crítico de anillo (RCP) y un punto crítico de jaula (CCP), con la suma de Poincaré-Hopf igual a uno indicando que la topología está probablemente completa.

La Tabla 4.9, muestra el análisis de Bader para la molécula  $N_2$ .

Se observa que no existe una transferencia de carga entre ambos átomos N, por lo tanto,

```
* Critical point list, final report (non-equivalent cps)
Topological class (n|b|r|c): 2(2) 1(1) 1(1) 1(1)
Poincare-Hopf sum: 1
# ncp   type   CPname   position (ang_)   name   f           |grad|   Lap
1   (3,-3) nucleus -2.50000300 -2.50000300 -2.50000300   N   1.78360141E+02  0.00000000E+00 -1.09776109E+07
2   (3,-3) nucleus -1.38661600 -2.50000300 -2.50000300   N   2.06375485E+02  0.00000000E+00 -1.28665068E+07
3   (3,-1) bond -2.08591564 -2.53882510 -2.50626119   b1  6.84214476E-01  2.50115757E-13 -2.80456650E+01
4   (3,1) ring -1.25301695 -0.64826994 -0.81582078   r1  3.68303733E-05  7.79874628E-13  6.41142598E-02
5   (3,3) cage -1.76055482 -2.50212784 -2.50162242   c1  3.87593989E-01  7.95986020E-13  1.70460875E+03
```

**Ilustración 4-12:** Resumen de los puntos críticos de la molécula de nitrógeno (N<sub>2</sub>).

Realizado por: González, C, 2023.

**Tabla 4-9:** Resultado del análisis de Bader para la molécula de nitrógeno.

| Átomo | ZVAL | C <sub>b</sub> | V <sub>b</sub> | C <sub>bnet</sub> |
|-------|------|----------------|----------------|-------------------|
| N1    | 5.00 | 5.02           | 637.88         | - 0.02            |
| N2    | 5.00 | 4.98           | 693.12         | + 0.02            |

Realizado por: González, C, 2023.

este es un enlace covalente lo que está de acuerdo con resultados previamente reportados. Los datos del análisis topológico para el punto crítico de enlace que se encuentra en la molécula de nitrógeno son mostrados en la Tab. 4.10.

**Tabla 4-10:** Resultados del programa Critic2 para el BCP del N<sub>2</sub>

| $\rho$ | $\nabla^2(\rho)$ | $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ | $\epsilon$ |
|--------|------------------|-----------------------------------|------------|
| 0.27   | -28.05           | -26,54, -5,29, 3,79               | 4.02       |

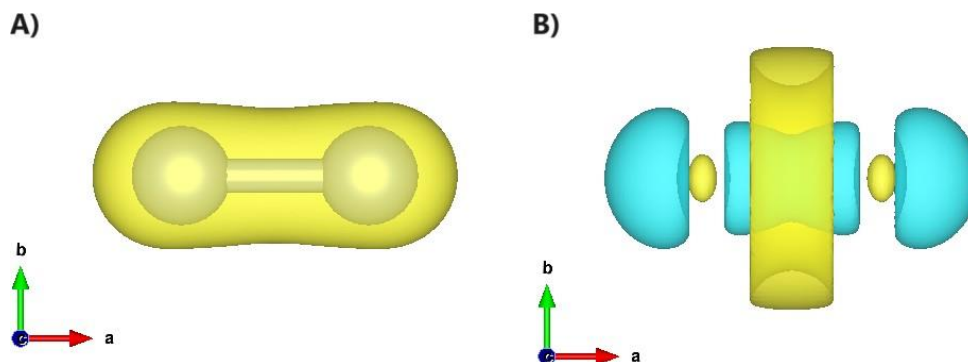
Realizado por: González, C, 2023.

El valor del Laplaciano es negativo entonces la densidad está localmente concentrada en el BCP. La elipticidad es mayor a 0.1, por lo tanto, se le puede asociar a un enlace. La densidad de carga de la molécula de nitrógeno se muestra en la Fig. 4.13A, donde se ve una densidad homogénea alrededor de los átomos de nitrógeno y una pequeña cuenca que se forma en el centro de ambos átomos N, esto debido al punto crítico antes presentado.

El Laplaciano de la densidad, graficado en la Fig. 4.13B, muestra una densidad positiva (amarilla) en el centro de la molécula formando un anillo y una densidad negativa (celeste) en el centro que representa concentración de carga y que se asocia al fuerte enlace covalente que posee esta molécula. Estas características se pueden apreciar también en la Fig. 4.14 que representa el Laplaciano de la densidad en un plano que contiene los dos átomos N.

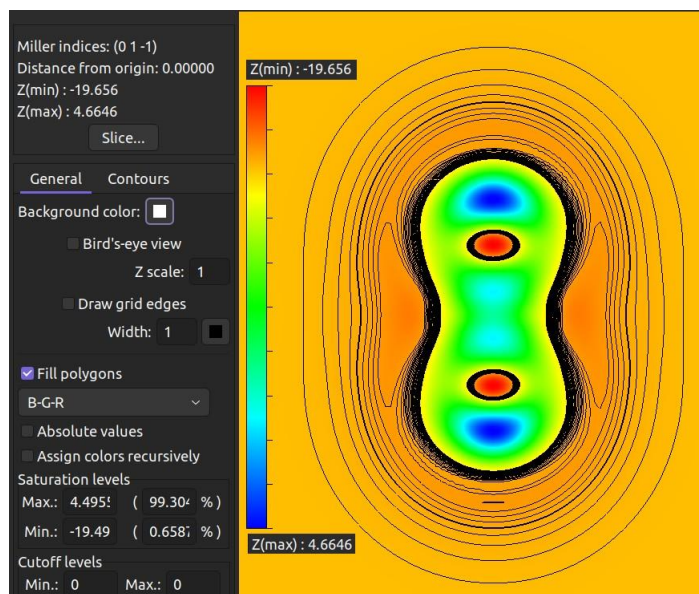
El análisis topológico de la molécula nitrógeno descrita anteriormente, lleva a la conclusión de

que  $N_2$  es una molécula fuertemente covalente y que posee una estructura toroidal alrededor del enlace N-N. Esto está de acuerdo con lo reportado por Yépez (YÉPEZ, 2019): "cuatro de los cinco electrones de valencia del nitrógeno están comprometidos en el enlace N-N y ya que esta molécula es diamagnética, los dos electrones restantes se unen formando una estructura toroidal de par solitario alrededor del enlace N-N. Este anillo se produce en el punto medio entre los nitrógenos enlazados".



**Ilustración 4-13:** (a) Isosuperficie 0.38 de la densidad de carga, e (b) isosuperficie 1.12 del Laplaciano de la densidad de carga, de la molécula de nitrógeno. El color amarillo representa valores positivos y el color celeste valores negativos. Graficado en VESTA

Realizado por: González, C, 2023.



**Ilustración 4-14:** Laplaciano de la molécula de nitrógeno ( $N_2$ ) en formato 2D. Graficado en VESTA

Realizado por: González, C, 2023.

#### 4.5. Clúster Cobre-Platino

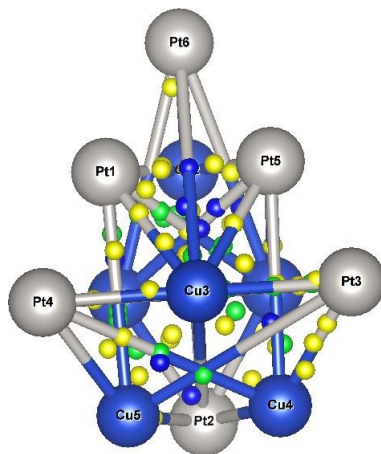
En el caso del clúster no se incluirá una gráfica del resumen del *software* Critic2 debido al amplio contenido de datos, sin embargo, en la Fig. 4.15 se muestra el número de BCP igual a 30, RCP igual a 54 y por último los CCP con 37; de igual manera la suma de Poincaré-Hopf es igual a uno, de acuerdo a la Eq. 3.15.

```
* Critical point list, final report (non-equivalent cps)
Topological class (n|b|r|c): 14(14) 30(30) 54(54) 37(37)
Poincare-Hopf sum: 1
```

**Ilustración 4-15:** Resumen de los puntos críticos y suma de *Poincaré-Hopf* del Clúster (Cu<sub>6</sub>-Pt<sub>6</sub>). Realizado en el *software* Critic2

**Realizado por:** González, C, 2023.

Los puntos críticos del clúster son graficados en la Fig. 4.16 y el número de puntos críticos BCP, RCP y CCP, reportados en la Fig. 4.15, se redujo eliminando los puntos espurios que se encontraban fuera del enlace o que se acumulaban en zonas donde no era coherente con respecto a la teoría cuántica de átomos en moléculas del Capítulo 3.4.1. Vemos bastante simetría en el clúster, la distancia entre el átomo de platino (Pt<sub>4</sub>) y el platino (Pt<sub>3</sub>) es de 4,97 Å y desde el platino (Pt<sub>6</sub>) y el platino (Pt<sub>2</sub>) es de 6,22 Å.



**Ilustración 4-16:** Puntos críticos del Clúster (Cu<sub>6</sub>-Pt<sub>6</sub>). Graficado en VESTA

**Realizado por:** González, C, 2023.

Según la Tabla 4.11, en el que se muestra el análisis de Bader, existe una pequeña transferencia fraccionaria de carga entre los átomos, lo que significa la existencia de hibridación y enlaces covalentes entre ellos.

La densidad de carga, que se muestra en la Fig. 4.17, indica que los átomos de platino tienen



mucha más densidad que los átomos de cobre; esto es debido a que el volumen de los átomos Pt son mayores que el de los Cu.

Además, el Laplaciano de la densidad de carga del clúster (Fig. 4.18), muestra formas amorfas (color celeste) alrededor de los átomos de platino que significan valores negativos de esta magnitud, y esferas amarillas alrededor de los átomos de cobre que indican valores positivos del Laplaciano.

**Tabla 4-11:** Resultado del análisis de Bader para el clúster Cu<sub>6</sub>-Pt<sub>6</sub>

| Átomo | ZVAL  | C <sub>b</sub> | C <sub>b<sub>net</sub></sub> |
|-------|-------|----------------|------------------------------|
| Cu1   | 11.00 | 11.06          | - 0.06                       |
| Cu2   | 11.00 | 11.02          | - 0.02                       |
| Cu3   | 11.00 | 11.13          | - 0.13                       |
| Cu4   | 11.00 | 10.85          | + 0.15                       |
| Cu5   | 11.00 | 10.96          | + 0.04                       |
| Cu6   | 11.00 | 11.10          | - 0.10                       |
| Pt1   | 10.00 | 9.80           | + 0.20                       |
| Pt2   | 10.00 | 9.96           | + 0.04                       |
| Pt3   | 10.00 | 10.01          | - 0.01                       |
| Pt4   | 10.00 | 10.11          | - 0.11                       |
| Pt5   | 10.00 | 10.08          | - 0.08                       |
| Pt6   | 10.00 | 9.94           | + 0.06                       |

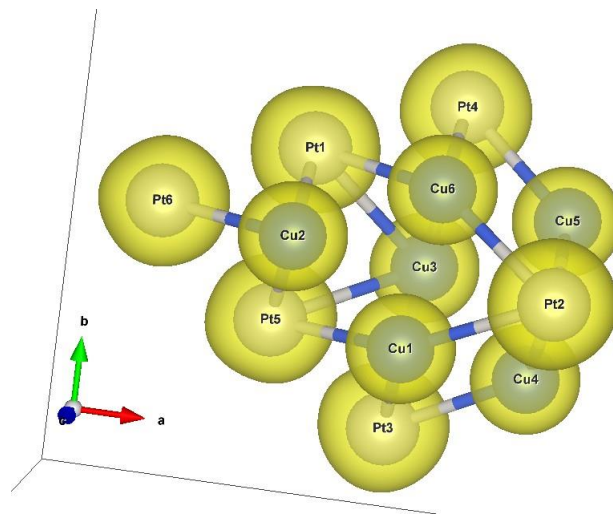
Realizado por: González, C, 2023.

Se ve además una peculiaridad, dentro de estas esferas amarillas se encuentran unas esferas más pequeñas de un color celeste, por lo tanto, en las zonas donde se encuentran los átomos de cobre una densidad positiva recubre una densidad de menor magnitud, negativa; mientras que en las zonas de los platinos la densidad negativa tiene magnitudes del tipo de picos altos y valles, es por eso su forma no simétrica y amorfa. Desde un punto de vista de la adsorción de las moléculas en este clúster, esto indica que zonas nucleofílicas se encuentran en los átomos de Pt, y zonas electrofílicas en los átomos de Cu. Por lo tanto, las moléculas de amoníaco tendrán mayor probabilidad de ser adsorbidas en los átomos de platino enlazándose por el lado del nitrógeno.

#### 4.5.1. Cálculos de los sitios de adsorción

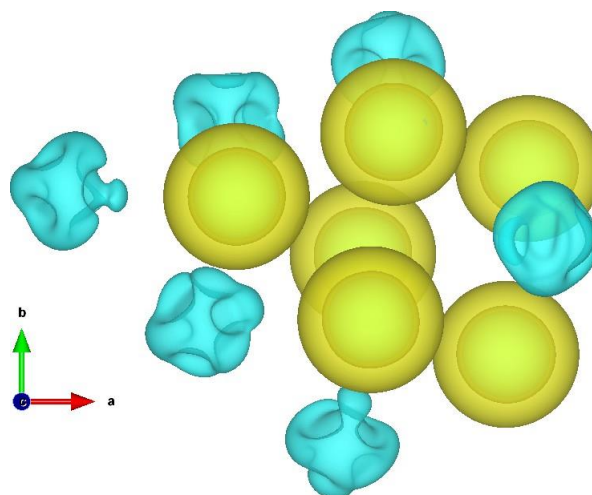
A continuación, se presentarán los gráficos de los puntos críticos, la densidad de carga y el Laplaciano de la densidad de carga, posteriormente se hará una tabla de las distancias y ángulos de las posiciones de las moléculas cuando se adsorben en el clúster con su energía correspondiente.

A modo de resumen se presenta una tabla (Tab. 4.12) con las moléculas y el átomo del clúster donde menor energía de adsorción tuvo, es decir, donde más adsorción hubo en estas interacciones.



**Ilustración 4-17:** Densidad de carga del cluster (Cu<sub>6</sub>-Pt<sub>6</sub>). Graficado en VESTA

Realizado por: González, C, 2023.



**Ilustración 4-18:** Laplaciano del clúster (Cu<sub>6</sub>-Pt<sub>6</sub>). Graficado en VESTA

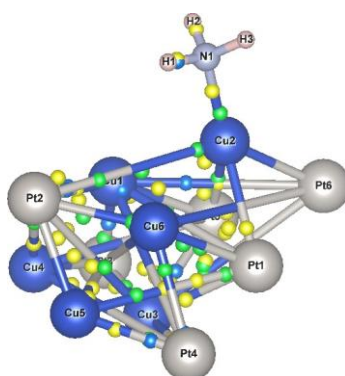
Realizado por: González, C, 2023.

**Tabla 4-12:** Resumen de cada molécula y el átomo en donde más adsorción sufrió la misma en el clúster Cu<sub>6</sub>-Pt<sub>6</sub>.

| Molécula        | Átomo del clúster | Energía de Adsorción (eV) |
|-----------------|-------------------|---------------------------|
| NH <sub>3</sub> | Cu2               | -1.11                     |
| N <sub>2</sub>  | Pt6               | -0.66                     |
| H <sub>2</sub>  | Pt6               | -0.85                     |

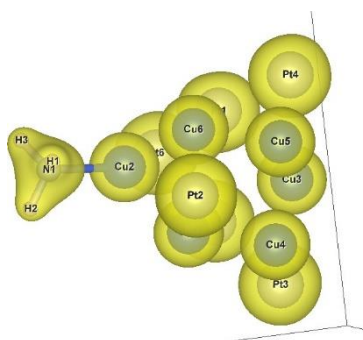
Realizado por: González, C, 2023

#### 4.6. Clúster Cu<sub>6</sub>-Pt<sub>6</sub> y la molécula de amoníaco NH<sub>3</sub>



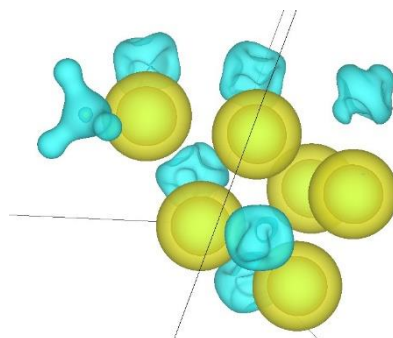
**Ilustración 4-19:** Puntos críticos de la molécula de amoníaco NH<sub>3</sub> adsorbida en el clúster (Cu<sub>6</sub>-Pt<sub>6</sub>). Graficado en VESTA

Realizado por: González, C, 2023.



**Ilustración 4-20:** Densidad de carga de la molécula de amoníaco NH<sub>3</sub> adsorbida en el clúster (Cu<sub>6</sub>-Pt<sub>6</sub>). Graficado en VESTA

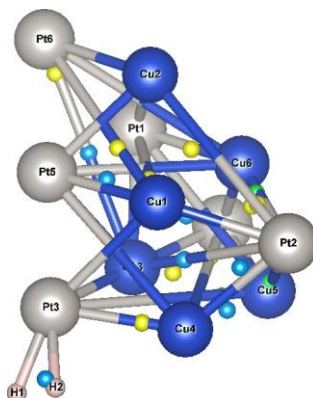
Realizado por: González, C, 2023.



**Ilustración 4-21:** Laplaciano de la molécula de amoníaco  $\text{NH}_3$  adsorbida en el clúster  $(\text{Cu}_6\text{-Pt}_6)$ . Graficado en VESTA

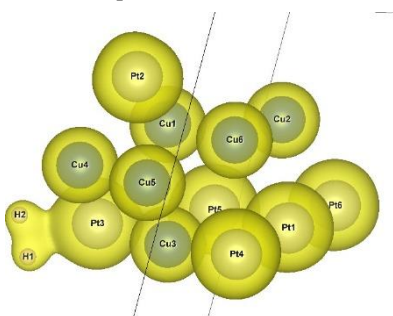
Realizado por: González, C, 2023.

### Clúster $\text{Cu}_6\text{-Pt}_6$ y la molécula de hidrógeno $\text{H}_2$



**Ilustración 4-22:** Puntos críticos de la molécula de hidrógeno  $\text{H}_2$  adsorbida en el clúster  $(\text{Cu}_6\text{-Pt}_6)$ . Graficado en VESTA

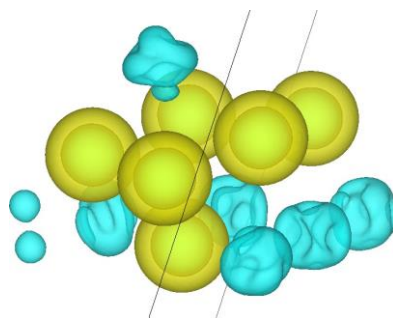
Realizado por: González, C, 2023.



**Ilustración 4-23:** Densidad de carga de la molécula de hidrógeno  $\text{H}_2$  adsorbida en el clúster  $(\text{Cu}_6\text{-Pt}_6)$ . Graficado en VESTA

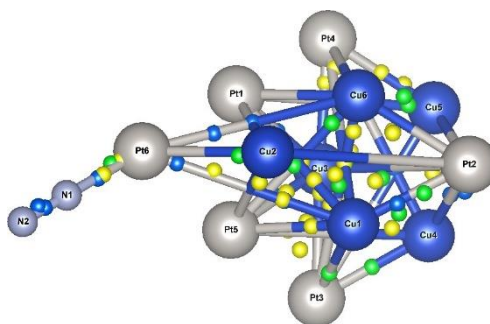
Realizado por: González, C, 2023.

## Clúster Cu<sub>6</sub>-Pt<sub>6</sub> y la molécula de nitrógeno N<sub>2</sub>



**Ilustración 4-24:** Laplaciano de la molécula de hidrógeno H<sub>2</sub> adsorbida en el clúster (Cu<sub>6</sub>-Pt<sub>6</sub>). Graficado en VESTA

**Realizado por:** González, C, 2023.



**Ilustración 4-25:** Puntos críticos de la molécula de nitrógeno N<sub>2</sub> adsorbida en el clúster (Cu<sub>6</sub>-Pt<sub>6</sub>). Graficado en VESTA

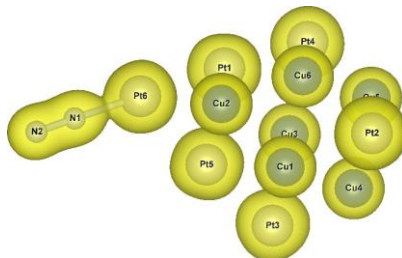
**Realizado por:** González, C, 2023.

En la molécula NH<sub>3</sub> adsorbida en el clúster Cu<sub>6</sub>Pt<sub>6</sub>, mostrada en la Fig. 4.19, se observan que al momento de que la molécula se adsorbe en el clúster, existe un aumento de RCP's, tanto en cada enlace entre el nitrógeno central con los hidrógenos, como en el enlace entre un nitrógeno y el átomo Cu<sub>2</sub>, de igual manera en toda la estructura del clúster hay un aumento de RCP's y disminución de BCP's.

Como se muestra en la Fig. 4.4., la zona donde se encuentra el nitrógeno actúa como un átomo nucleófilo al ceder un electrón al Cu<sub>2</sub> que actúa en este caso como un átomo electrófilo, debido a que la densidad del nitrógeno es negativa y la densidad del Cu<sub>2</sub> es positiva y por ende es un enlace covalente.

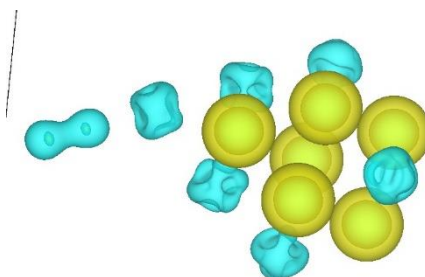
En el caso de la molécula de hidrógeno (Fig. 4.22) podemos observar una disminución de puntos críticos a comparación de la Fig. 4.19, por ejemplo en el enlace entre el átomo H<sub>2</sub> y el átomo Pt<sub>3</sub>

existe un solo punto crítico de enlace, de igual manera en ciertos enlaces entre átomos de cobre y platino observamos BCP's y una escasez de CCP's, eso también se debe a la baja fluencia de RCP's en el sistema.



**Ilustración 4-26:** Densidad de carga de la molécula de nitrógeno  $N_2$  adsorbida en el clúster  $(Cu_6-Pt_6)$ . Graficado en VESTA

**Realizado por:** González, C, 2023.



**Ilustración 4-27:** Laplaciano de la molécula de nitrógeno  $N_2$  adsorbida en el clúster  $(Cu_6-Pt_6)$ . Graficado en VESTA

**Realizado por:** González, C, 2023.

En la Fig. 4.23 vemos la zona en donde se está adsorbiendo la molécula de hidrógeno con el átomo de platino (Pt3). Si la comparamos con la Fig. 4.24, observamos que tanto la densidad de la molécula de hidrógeno como la del átomo de platino son negativas, mientras que los átomos de cobre siguen teniendo su densidad positiva que encierra otra densidad negativa. Por la cercanía se observa en la densidad, confirmamos que la molécula se adsorbe bastante bien en el platino (Pt3). A comparación con la molécula de amoníaco vemos que los Laplacianos de ambas moléculas son negativos al momento de adsorberse en el clúster, ya sea a un platino o a un cobre, simplemente su Laplaciano al ser “mixto” independientemente, este tiende a ser negativo cuando está en interacción con otro sistema, en este caso, en presencia del clúster cobre - platino.

Habiendo analizado los casos del clúster y la adsorción de las moléculas de amoníaco e hidrógeno; el caso de la molécula de nitrógeno es muy parecida a la del hidrógeno, al ser una molécula con dos átomos este se adsorbe de mejor manera en el platino (Pt6), pero en este caso en particular tenemos más puntos críticos en el sistema que en el caso de la molécula de hidrógeno, pero no los suficientes como en la molécula de amoníaco.

A partir de las gráficas de la Fig. 4.26 y la Fig. 4.27 vemos como la molécula de nitrógeno tiene una densidad negativa al igual que el hidrógeno y en el análisis de los puntos críticos escrito en el capítulo anterior, resultó que ambas moléculas tenían una densidad netamente positiva y una segunda derivada de esta densidad mixta entre positiva y negativa. Ahora para ambos casos vemos que en el Laplaciano estas densidades son netamente negativas y son atraídas con una mayor absorbancia a átomos con densidad negativa. De la Fig. 4.25., observamos que la molécula de nitrógeno se adsorbe de manera perpendicular al platino a diferencia del hidrógeno que se adsorbe en paralelo ambos átomos perpendiculares al platino. Vemos la existencia de 3 BCP, uno en el enlace entre  $N_1 - Pt_6$  y dos en el enlace  $N_1 - N_2$ .

Como resumen se presenta a continuación una tabla con las distancias entre ciertos átomos que le dan la estructura geométrica del clúster.

**Tabla 4-13:** Resumen de datos como distancias y ángulos del Clúster  $Cu_6-Pt_6$

| CLÚSTER   |               |                 |                    |
|-----------|---------------|-----------------|--------------------|
| Átomos    | Distancia (Å) | Átomos          | Ángulos ( $\Phi$ ) |
| Cu5 - Cu4 | 2.45          | Cu1 - Pt3 - Cu4 | 54.93              |
| Pt1 - Pt5 | 2.66          | Cu6 - Pt4 - Cu5 | 54.94              |
| Pt4 - Pt3 | 4.97          | Cu2 - Pt5 - Pt6 | 57.39              |
| Pt6 - Pt2 | 6.22          | Cu2 - Pt1 - Pt6 | 57.38              |
| Cu1 - Cu6 | 2.48          | Cu5 - Pt2 - Cu4 | 58.90              |

Realizado por: González, C, 2023.

De igual manera la Tab. 4.13, muestra los datos del clúster más la interacción de cada molécula, para así tener una mejor comprensión de cuáles y como son los cambios que sufre el clúster de cobre - platino al tener una molécula que se está adsorbiendo en el mismo en distintas partes, sin embargo, para no extender el trabajo, solo se extrajeron los datos de los sitios con menor energía como se propuso en la Tab. 4.12.

**Tabla 4-14:** Resumen de datos como distancias y ángulos de la molécula de amoníaco NH<sub>3</sub>adsorbida en el Cluster Cu<sub>6</sub>-Pt<sub>6</sub>

| CLÚSTER - NH <sub>3</sub> |               |                 |             |
|---------------------------|---------------|-----------------|-------------|
| Átomos                    | Distancia (Å) | Átomos          | Ángulos (Φ) |
| Cu5 - Cu4                 | 2.45          | Cu1 - Pt3 - Cu4 | 55.07       |
| Pt1 - Pt5                 | 2.63          | Cu6 - Pt4 - Cu5 | 55.14       |
| Pt4 - Pt3                 | 4.98          | Cu2 - Pt5 - Pt6 | 58.50       |
| Pt6 - Pt2                 | 6.32          | Cu2 - Pt1 - Pt6 | 58.50       |
| Cu1 - Cu6                 | 2.45          | Cu5 - Pt2 - Cu4 | 59.10       |

Realizado por: González, C, 2023.

A partir de estos datos afirmamos que el clúster sufrió muy pocos cambios en su estructura geométrica cuando el amoníaco se adsorbe en el cobre (Cu<sub>2</sub>), donde fue la posición en la que menor energía de adsorción tuvo. Como se observa el cambio en el contexto de distancias tuvo una variabilidad de  $\pm 0,01$  y  $\pm 0,03$  Å. Y para el caso de los ángulos vemos una variabilidad de  $\pm 1^\circ$ .

**Tabla 4-15:** Resumen de datos como distancias y ángulos de la molécula de nitrógeno N<sub>2</sub>adsorbida en el clúster Cu<sub>6</sub>-Pt<sub>6</sub>

| CLÚSTER - N <sub>2</sub> |               |                 |             |
|--------------------------|---------------|-----------------|-------------|
| Átomos                   | Distancia (Å) | Átomos          | Ángulos (Φ) |
| Cu5 - Cu4                | 2.46          | Cu1 - Pt3 - Cu4 | 54.80       |
| Pt1 - Pt5                | 2.61          | Cu6 - Pt4 - Cu5 | 55.77       |
| Pt4 - Pt3                | 4.98          | Cu2 - Pt5 - Pt6 | 57.81       |
| Pt6 - Pt2                | 6.30          | Cu2 - Pt1 - Pt6 | 59.26       |
| Cu1 - Cu6                | 2.47          | Cu5 - Pt2 - Cu4 | 59.13       |

Realizado por: González, C, 2023.

Para el caso de la molécula de nitrógeno, vemos una variabilidad, al igual que en el amoníaco, de  $\pm 0,01$  Å,  $\pm 0,03$  Å y  $\pm 0,08$  Å en ciertas distancias como del (Pt6-Pt2). Así mismo para los ángulos una variabilidad  $\pm 1^\circ$  y  $\pm 2^\circ$ , por ejemplo, para el ángulo de (Cu2-Pt1-Pt6) su diferencia es de  $+2^\circ$ , es decir, que los átomos Cu2 y Pt6 se distanciaron haciendo que el clúster se estirará de manera horizontal.



**Tabla 4-16:** Resumen de datos como distancias y ángulos de la molécula de hidrógeno H<sub>2</sub> adsorbida en el Clúster Cu<sub>6</sub>-Pt<sub>6</sub>

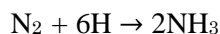
| CLÚSTER - H <sub>2</sub> |               |                 |             |
|--------------------------|---------------|-----------------|-------------|
| Átomos                   | Distancia (Å) | Átomos          | Ángulos (Φ) |
| Cu5 - Cu4                | 2.46          | Cu1 - Pt3 - Cu4 | 53.85       |
| Pt1 - Pt5                | 2.66          | Cu6 - Pt4 - Cu5 | 55.33       |
| Pt4 - Pt3                | 5.03          | Cu2 - Pt5 - Pt6 | 56.34       |
| Pt6 - Pt2                | 6.22          | Cu2 - Pt1 - Pt6 | 57.61       |
| Cu1 - Cu6                | 2.47          | Cu5 - Pt2 - Cu4 | 59.28       |

Realizado por: González, C, 2023.

De igual manera vemos el caso de variabilidad con la adsorción de la molécula de hidrógeno, en casos como la distancia entre (Pt<sub>4</sub>-Pt<sub>3</sub>) varió 1Å, la cual hizo que todo el clúster se expandiera de manera horizontal. Así mismo, para los ángulos hubo una variabilidad de  $\pm 1^\circ$ .

#### 4.6.1. Cálculo de la barrera de energía

Para ver si nuestro sistema, el clúster bimetalico Cu<sub>6</sub>Pt<sub>6</sub>, puede servir como un buen electrodo en la reducción de nitrógeno a amoníaco debemos calcular la energía que utilizaría la conversión como productos iniciales y finales de la reacción.



Esta reacción puede ser directa o a través de productos intermedios, dependiendo de con que trayectoria catalítica se tiene la menor barrera de energía.

Desde un punto de vista experimental, como se indicó en la introducción de esta tesis, la celda electroquímica contiene un medio acuoso que bajo los potenciales de trabajo ( $\sim 1$  V), este medio contiene protones disponibles (átomos de hidrógeno) en gran cantidad. Entonces lo que debemos buscar es que la energía gastada en la trayectoria catalítica para obtener el producto final (NH<sub>3</sub>) sea del orden de 1 eV y lo menor posible. Como tenemos átomos H disponibles podemos pensar, como primera aproximación, que estos átomos se enlazan a cada subproducto hasta formar el amoníaco adsorbido en el electrodo, y por lo tanto vamos a analizar la energética en la siguiente secuencia de reacciones:

Al realizar este cálculo debemos además tomar en cuenta que al final también quisiéramos desacoplar el NH<sub>3</sub> desde el electrodo (el clúster) y por lo tanto la energía de adsorción de esta molécula en el clúster queremos que sea la menor posible. Entre todos los sitios de adsorción del

Cu<sub>6</sub>Pt<sub>6</sub>, que hemos estudiado en esta tesis, la menor energía de adsorción del NH<sub>3</sub> se obtuvo en el Pt2 del clúster con un valor de 0.87 eV (que está dentro del orden de magnitud de la energía de operación de las celdas electroquímicas actuales). En la Tabla 4.17 se muestra las energías de cada una de estas moléculas en estados aislados y adsorbidos en el clúster.

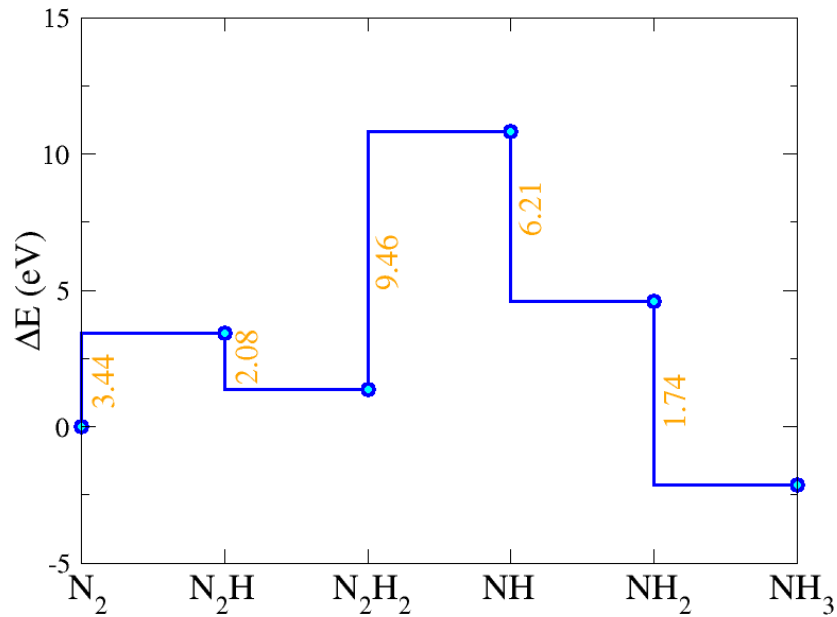
Lo primero que podemos observar de los datos de la tabla 4.17, es que la magnitud de la energía de adsorción del N<sub>2</sub> es menor que 1 eV, lo que significaría que esta molécula estaría adsorbiéndose y disociándose del sitio Pt2. Sin embargo, si un átomo H se enlaza a ésta su energía de adsorción es mayor que 1 eV (2.85 eV para N<sub>2</sub>H) quedándose fijo en el sitio.

**Tabla 4-17:** Energías, en eV, obtenidas por VASP para cada molécula aislada (col 2), adsorbida en Pt2 del clúster Cu<sub>6</sub>Pt<sub>6</sub> (col 3) y la energía adsorbida E<sub>ads</sub>

| Molécula                      | Prístino (eV) | Adsorbido (eV) | E <sub>ads</sub> (eV) |
|-------------------------------|---------------|----------------|-----------------------|
| N <sub>2</sub>                | -16.629169    | -60.083301     | -0.619142             |
| N <sub>2</sub> H              | -16.578296    | -62.265449     | -2.852163             |
| N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | -22.041002    | -65.917671     | -1.041679             |
| NH                            | -6.2923817    | -53.918509     | -4.7911373            |
| NH <sub>2</sub>               | -12.783475    | -58.839354     | -3.220889             |
| NH <sub>3</sub>               | -19.538082    | -63.247594     | -0.874522             |

Realizado por: González, C, 2023.

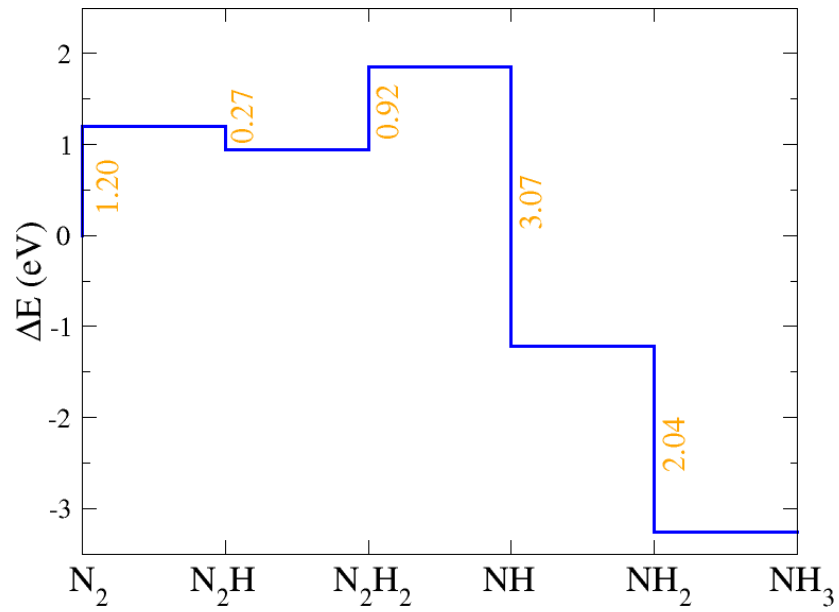
La Figura 4.28 muestra las barreras de energía (líneas verticales) que se necesitaría para realizar la trayectoria catalítica sin el electrodo (o sea con moléculas aisladas), tomando como referencia la energía de N<sub>2</sub>. Se obtiene que la energía que se necesitaría darle al sistema en este caso es de 9.46 eV (mucho mayor que lo mencionado anteriormente) que se requiere para pasar desde N<sub>2</sub>H<sub>2</sub> a 2NH.



**Ilustración 4-28:** Energía de formación, tomando como referencia N<sub>2</sub>, de cada molécula en la trayectoria catalítica de la reducción de nitrógeno a amoníaco.

**Realizado por:** González, C, 2023.

Por otro lado, la Figura 4.29 muestra las barreras de energía (líneas verticales) que se necesitaría para realizar la trayectoria catalítica con un electrodo compuesto de clústers Cu<sub>6</sub>Pt<sub>6</sub>, tomando como referencia la energía de N<sub>2</sub> adsorbida en el clúster. Se obtiene que la energía que se necesitaría darle al sistema en este caso es de 1.20 eV, del mismo orden de magnitud que se usa en las celdas electroquímicas. Esta energía se necesita para pasar de N<sub>2</sub> a N<sub>2</sub>H. A partir de este resultado podemos decir que la actividad catalítica del clúster de cobre - platino en la reducción de nitrógeno a amoníaco puede ser eficiente.



**Ilustración 4-29:** Energía de formación, tomando como referencia N<sub>2</sub>, de cada molécula en la trayectoria catalítica de la reducción de nitrógeno a amoníaco.

**Realizado por:** González, C, 2023.

## CAPÍTULO V

### CONCLUSIONES

- Luego de realizar una investigación detallada sobre la actividad catalítica de los clústers de cobre y platino ( $\text{Cu}_6\text{Pt}_6$ ) en la descomposición del amoníaco, nuestros resultados demuestran de manera concluyente que el clúster posee una actividad catalítica significativa en la reacción de descomposición del amoníaco, el mismo proporciona nuevas oportunidades para su uso como vector energético. Este hallazgo respalda la viabilidad de utilizar estos catalizadores en la búsqueda de métodos más eficientes y sostenibles para la producción de amoníaco.
- Nuestro estudio detallado de la estructura de la molécula del amoníaco y de la molécula de nitrógeno ha demostrado información importante sobre la disposición de los átomos y las características de enlace en dichas moléculas. Hemos observado cómo la estructura de la molécula de amoníaco cambia durante la reacción de descomposición para formar nitrógeno.
- Hemos identificado con éxito los sitios de adsorción del amoníaco, el nitrógeno y el hidrógeno en el clúster bimetalico de  $\text{Cu}_6\text{Pt}_6$ . Esta información es fundamental para comprender cómo se lleva a cabo la interacción entre las moléculas de amoníaco y el clúster catalítico, lo que contribuye a la optimización de las condiciones de reacción y al diseño de catalizadores más eficaces.
- Mediante cálculos, determinamos la barrera de energía asociada a la descomposición del amoníaco. Este cálculo influye en la eficiencia de la reacción y proporcionan una guía fundamental para el diseño y la optimización de catalizadores en futuras aplicaciones industriales.
- Los resultados de nuestros objetivos de investigación respaldan la viabilidad de utilizar clústers bimetalicos de cobre y platino como catalizadores en la reducción de nitrógeno a amoníaco. Estos hallazgos tienen el potencial de impactar positivamente en la industria y la sostenibilidad ambiental, ofreciendo una vía más limpia y eficiente para la producción de amoníaco y la generación de hidrógeno.

## **RECOMENDACIÓN**

- Se recomienda llevar este proceso al laboratorio para corroborar que los resultados obtenidos en las simulaciones son los adecuados para obtener un paso más en el desarrollo del amoníaco como un vector energético y en la producción de métodos más ecológicos y sostenibles con el medio ambiente.

## BIBLIOGRAFÍA

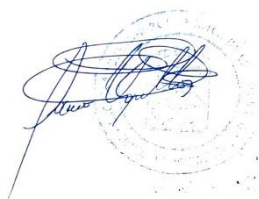
1. Che, C., et al. *Theoretical study on the structural, thermal and phase stability of ptcu alloy clusters*. Journal of Cluster Science, 2019.
2. Garza, J. *El método de Kohn-Sham*. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, 2018. [en línea]. [Consulta: 2023-07-11] Disponible en: [http://www.fqt.izt.uam.mx/Profes/JGO/Edo\\_sol\\_Puebla/Kohn\\_Shram\\_video.pdf](http://www.fqt.izt.uam.mx/Profes/JGO/Edo_sol_Puebla/Kohn_Shram_video.pdf)
3. Gezerman, A. O. *A critical assessment of green ammonia production and ammonia production technologies*. *Kemija u Industriji*, 2022.
4. Guo, J., & Chen, P. *Ammonia history in the making*. v. 4, p. 734–735, 09 2021 [en línea]. [Consulta: 2023-06-20] Disponible en: <https://www.nature.com/articles/s41929-021-00676-0>
5. Hafner, J. *Abinitio simulations of materials using vasp: Densityfunctional theory and beyond*. *ChemInform*, 2008.
6. Hafner, J., & Hafner, J. *Materials simulations using vasp a quantum perspective to materials science*. Computer Physics Communications, 2007.
7. HENKELMANGROUP. *Code: Bader Charge Analysis* [en línea]. [Consulta: 2023-07-11] Disponible en: <https://theory.cm.utexas.edu/henkelman/code/bader/>
8. Hohenberg, P., et al Kohn, W. *Inhomogeneous electron gas*. *Physical Review*, v. 136, p. B864–B871, 11 1964.
9. Imbihl, R. *Bimetallic clusters*. Catalysis from A to Z.
10. Jenkins, S., et al. *A bond, ring and cage resolved poincaré–hopf relationship for isomerisation reaction pathways*. *Molecular Physics, Taylor & Francis*, v. 111, n. 20, p. 3104–3116, 2013.
11. Kresse, G. *The VASP Manual - Vaspwiki*. 1993 [en línea]. [Consulta: 2023-08-

14]Disponible en: [https://www.vasp.at/wiki/index.php/The\\_VASP\\_Manual](https://www.vasp.at/wiki/index.php/The_VASP_Manual)

12. Kurien, C., & Mittal, M. *Review on the production and utilization of green ammonia as an alternate fuel in dual-fuel compression ignition engines*. Energy Conversion and Management, 2022.
13. Lee, J. G. *Computational materials science: An introduction*. null, 2011.
14. Majumdar, S., & ROY, A. K. *Recent advances in cartesian-grid dft in atoms and molecules*. *Frontiers in chemistry*, 2022.
15. Mallouppas, G, et al. *A review of the latest trends in the use of green ammonia as an energy carrier in maritime industry*. Energies, 2022.
16. Matta, C. F., & Boyd, R. J. *The Quantum Theory of Atoms in Molecules*. [S.l.]: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2007.
17. Mejía, J., et al. *Low-energy configurations of pt6cu6 clusters and their physical-chemical characterization: a high-accuracy dft study*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2022.
18. Mourik, T., et al. *Density functional theory across chemistry, physics and biology*. Philosophical Transactions of the Royal Society A, 2014.
19. Narasimhan, S. *Computational materials design using dft databases and descriptors*. Advances in the Chemistry and Physics of Materials, 2019.
20. Otero, A. *Bonding and binding in solids. computational developments and applications*. null, 2011.
21. Rouwenhorst, K. H. R., et al. 19212021: *A century of renewable ammonia synthesis*. Sustainable Chemistry [en línea], v. 3, p. 149171, 06 2022. Disponible en: <https://www.mdpi.com/2673-4079/3/2/11/htm>
22. Roza, A. Otero-de-la. *Finding critical points and reconstruction of electron densities on grids*. *Journal of Chemical Physics*, 2022.



23. Roza, A., et al. *A program for real-space analysis of quantum chemical interactions in solids*. Computer Physics Communications, 2014.
24. Samuel, E. I., & Gandhi, I. *Materials science and engineering a*. null, 2011.
25. Shi, J.; et al. *A prompt decarbonization pathway for shipping: Green hydrogen, ammonia, and methanol production and utilization in marine engines*. Atmosphere, 2023.
26. Wang, B., et al. *Green ammonia as a fuel*. Science Bulletin, 2022.
27. Yao, d., et al. *Electrocatalytic green ammonia production beyond ambient aqueous nitrogen reduction*. Chemical Engineering Science, 2022.
28. Yépez, O. *Picometer toroidal structures found in the covalent bond*. PROGRESS IN PHYSICS, v. 15, p. 3, 2019.
29. Zhang, R., et al. *Theoretical calculation of toxic/radioactive metal ion capture by novel nanomaterials* [en línea]. p. 313–379, 01 2022. [Consulta: 2023-07-19]. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9780323854849000042>
30. Zhu, Y., et al. *Pt/cu bimetallic stratiform nanocrystal cluster hierarchical frameworks: Robust catalyst for hydrolyzing ammonia borane to generate hydrogen*. Advanced Materials Interfaces, 2022.





epoch

Dirección de Bibliotecas y  
Recursos del Aprendizaje

UNIDAD DE PROCESOS TÉCNICOS Y ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO Y  
DOCUMENTAL

REVISIÓN DE NORMAS TÉCNICAS, RESUMEN Y

**BIBLIOGRAFÍA** Fecha de entrega: 08 / 01 / 2024

|   |
|---|
| <b>INFORMACIÓN DEL AUTOR/A (S)</b>  |
| <b>Nombres – Apellidos:</b> Camila Alejandra González Quevedo                                   |
| <b>INFORMACIÓN INSTITUCIONAL</b>  |
| <b>Facultad:</b> Ciencias   |
| <b>Carrera:</b> Física  |
| <b>Título a optar:</b> Física   |
| <b>f. Analista de Biblioteca responsable:</b> Ing. CPA. Jhonatan Rodrigo Parreño Uquillas. MBA. |

2284-DBRA-UPT-2023