



Reporte Proyecto de Investigación en Supercómputo 2016-2017

Nanocatálisis computacional Ab Initio

Proyecto SC16-1-IG-78

Responsable:

Dr. Lauro Oliver Paz Borbón

Investigador Asociado C, T.C (SNI 1)

Instituto de Física, UNAM

31 de Enero, 2017

Resumen.

Mis líneas de investigación se basan en el uso intensivo de supercómputo empleando metodologías de primeros principios, como lo es la Teoría de los Funcionales de la Densidad (ó DFT por sus siglas en inglés) para analizar el rol de substratos, particularmente óxidos metálicos, en las propiedades físico-químicas de pequeños cúmulos (clusters) y nanopartículas (NP's) mono- y bi- metálicas (i.e. Pt, Pd, Ni, Au) así como moléculas orgánicas - soportadas en superficies.

En particular, a lo largo del año 2016 los recursos de supercómputo en Miztli los hemos empleado en mi grupo para la implementación de un código de optimización global basado en Basin Hopping Monte Carlo (BH-DFT). Escrito en Python3.4 por mi estudiante de licenciatura (Andrés López Martínez), este ha sido eficientemente acoplado a uno de los softwares libres DFT periódico que se encuentran instalados en Miztli, como lo es Quantum Espresso.

Breve descripción de avances del proyecto SC16-1-IG-78 (2016-2017).

- Crecimiento de cúmulos (clusters) de platino (Pt) menores a 20 átomos soportados en la superficie de $\text{CeO}_2(111)$

```
1 #####
2 # Implementation of the Basin Hopping (BH) algorithm for
3 # structure optimization.
4 #
5 # Version 1.2 November 2016
6 #
7 # BH algorithm has been implemented using Python3.4;
8 # coupled to Quantum Espresso 5.2 (DFT code as calculator)
9 # It also works with newest QE version, 6.0
10 #
11 # Author : Andres Lopez Martinez (IF-UNAM)
12 # Advisor : Dr. Oliver Paz Borbon (IF-UNAM)
13 #
14 # Financial Support (PAPIIT-UNAM: Project IA102716
15 # Computational resources (Miztli-UNAM): SC15-1-IG-82
16 # SC16-1-IG-78
17 #
18 #
19 # Note: Output folders will be generated in current directory
20 #####
21
22 import glob
23 import os
24 import math
25 import random
26 import re
27 import sys
28 import datetime
29 from subprocess import *
```

Figura 1. Pagina GitHub (<https://github.com/andoresu47/Basin-Hopping>), donde nuestro programa de optimización BH-DFT puede ser descargado y acoplado rápidamente al software DFT, Quantum Espresso. Agradecimientos especiales se dan al apoyo computacional otorgado por este proyecto (SC16-1-IG-78) así como al proyecto anterior generador de la semilla de este código (SC15-1-IG-82).

Al momento, ya tenemos implementada y funcionando nuestra rutina (BH-DFT). Esta línea de investigación - métodos de optimización global - es parte vital de la tesis de licenciatura de mi alumno Andrés López Martínez, así como se convierte en una herramienta vital para el desarrollo de actuales y futuras líneas de investigación en mi grupo que dependen de técnicas de optimizaron para clusters y nanopartículas soportadas en superficies oxidas.



Figura 2. Diagrama de flujo de nuestra implementación de la rutina de optimización global Basin Hopping Monte Carlo (BH-DFT), acoplada al software libre DFT, Quantum Espresso.

Esta rutina de optimización global sido acoplada al software libre, Quantum Espresso, y nos permite realizar cálculos DFT periódicos (superceldas) para realizar una búsqueda sistemática de pequeños clusters de platino (Pt) sobre la superficie del óxido de cerio, CeO₂(111). Esta ya la tenemos disponible en el repositorio de software GitHub (<https://github.com/andoresu47/Basin-Hopping>), donde puede ser descargada para su instalación.

Cálculos realizados.

Nuestra rutina de optimización global (BH-DFT) consta de 4 pasos fundamentales para su eficiente implementación, como se explica en el diagrama en la Figura 1.

1. **Generación de una estructura (cluster) aleatoria sobre superficie:** Dependiendo del tamaño del sistema a estudiar, se generan vía Python las posiciones xyz aleatorias del cluster metálico sobre la superficie del óxido (la cual deber ser a priori construida). Se cuida que las posiciones entre átomos guarden distancias entre ellos del orden del tamaño de su enlace químico (aproximadamente 2.5 Angstroms para Pt-Pt). Esta estructura inicial, se relaja empleando DFT, al llamar a Quantum Espresso.

2. **Movimiento aleatorio xyz de estructuras soportadas:** Una vez relajada la primera estructura y asegurada su convergencia DFT (Quantum Espresso), se aplica un movimiento a todas sus posiciones xyz aleatorio de un factor de 0.6 Angstroms multiplicado por un número obtenido de una distribución normal entre (-1,1). Esto asegura que las posiciones en xyz sean desplazadas en cualquier dirección radial. Esto básicamente genera una nueva estructura - otro mínimo estructural en la superficie de energía hiperpotencial (PES) - que puede ser explorado.

3. **Criterio Monte Carlo de aceptación/rechazo:** La estructuras que sean relajadas al nivel DFT y converjan energéticamente, son sujetas a una evaluación Monte Carlo. Matemáticamente, este criterio va como la exponencial de la diferencia entre energías totales entre la estructura previa (E_i), y la que

acaba de converger (E_2), dividida entre la multiplicación de la constante de Boltzmann (k) y una temperatura (T) dada. Entre más alta sea esta temperatura (T) "ficticia", mayor es la probabilidad de que estructuras que sean energéticamente más inestables entren en la evaluación Basin Hopping. Esto es una analogía a dar grandes brinco energéticos en la superficie de energía hiperpotencial (PES) asegurando que vastas áreas sean exploradas. Computacionalmente implementado esto como un bucle (loop) - pasos Monte Carlo - nuestra rutina da pie a la exploración global de candidatos estructurales, es decir, los optimiza globalmente.

4. Almacenamiento de estructuras optimizadas: Al terminar los pasos Monte Carlo dados, nuestro programa almacena todas las estructuras encontradas por la rutina de optimización global en las carpetas correspondientes al sistema analizado para su posterior análisis.

Nuestros resultados, sobre los cuales estamos elaborando un manuscrito al momento, generan un entendimiento fundamental de este sistema sub-nanométrico desde un punto de vista de estructura geométrica/electrónica. Al momento, tenemos una versión de esta rutina BH-DFT trabajando eficientemente en la búsqueda de mínimos de clusters monometálicos de platino (Pt) sobre la superficie, menores a 10 átomos.

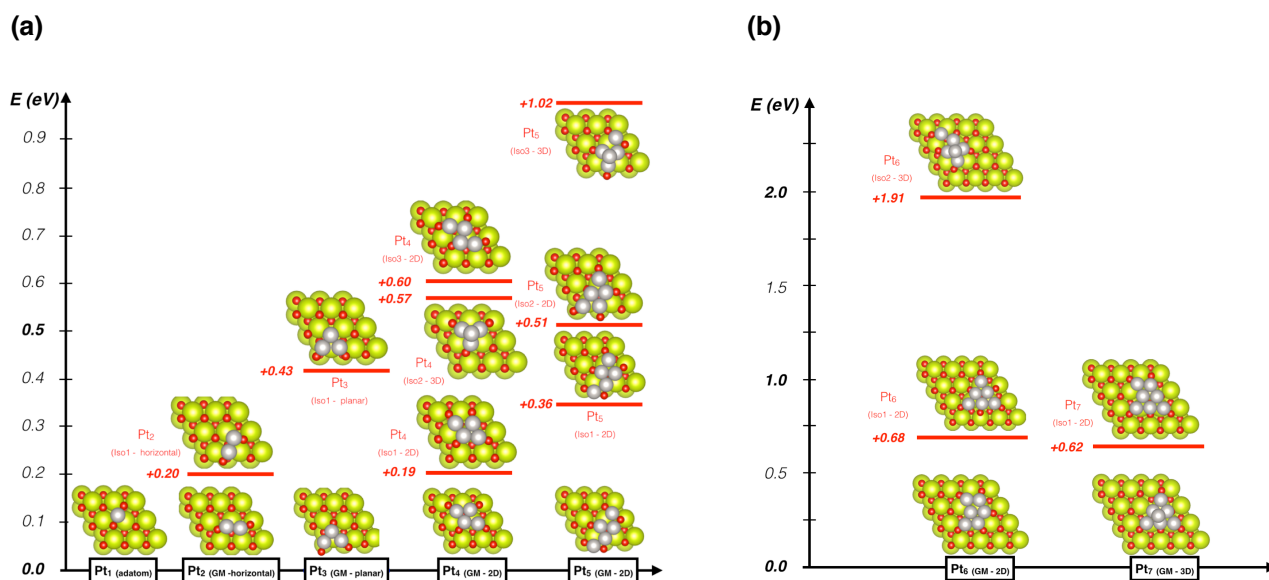


Figura 3. Mínimos de energía obtenidos mediante nuestras búsquedas de optimizaron global BH-DFT, para clusters de platino (Pt) soportados sobre la superficie de cerio CeO₂(111) para tamaños: (a) de 1 a 5 átomos, y (b) 6 y 7 átomos.

Lo que hicimos en nuestro proyecto Pt_N/CeO₂(111), con $N = 1$ a 7 átomos, fue correr aproximadamente unos 300 pasos BH-DFT para cada estructura. Esto nos permitió ubicar las configuraciones de mínima energía, así como isómeros (estructuras con el mismo número de átomos) de mayor energía. Estas se muestran en la Figura 3. Durante nuestros cálculos BH-DFT, 2 tamaños de superficie para CeO₂(111) fueron empleadas, esto con el fin de evitar interacciones espurias entre imágenes periódicas: una 3x3, con 3 tri-capas O-Ce-O, así como una 4x4, con un igual número de tri-capas.

Calculamos las energías de adsorción entre el cluster de platino (Pt) y el sustrato CeO₂(111). Estas varían desde 2.65 eV hasta 3.37 eV, indicando una fuerte interacción entre los cúmulos y el sustrato. En particular, con nuestra rutina de optimización BH-DFT aportamos nueva evidencia sobre el crecimiento bi-dimensional (2D) de estos cúmulos metálicos de Pt, debido a fuertes enlaces platino-oxígeno (Pt-O) que se dan con la superficie del óxido, ver Figura 3a. Así, hemos podido determinar que el límite de la tendencia de crecimiento planar de estos clusters se alcanza a los 6 átomos de platino (Pt₆). Para Pt₇, se da paso a una transición a tres dimensiones (3D) de estos clusters debido a la fortaleza de los enlaces entre átomos de platino (enlaces Pt-Pt) es mayor a la formación de enlaces Pt-O. Esta transición estructural 2D-3D estructuras queda descrita por la Figura 4.

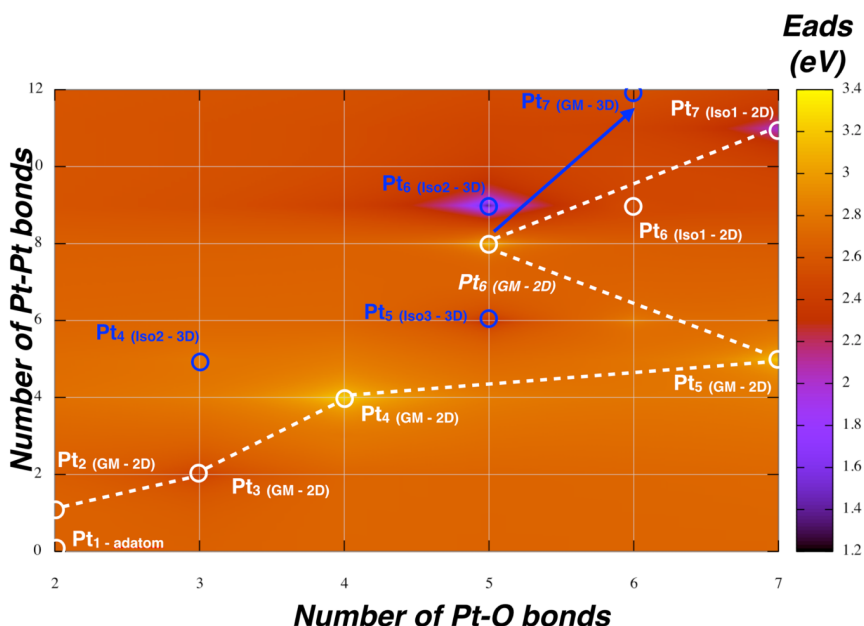


Figura 4. Mapa de energías de adsorción (E_{ads}), granizadas de acuerdo al número de enlaces Pt-Pt y Pt-O para ubicar la transición de 2D a 3D para clusters de platino (Pt) soportados sobre la superficie de cerio $\text{CeO}_2(111)$, para tamaños de 1 a 7 átomos.

Lo que indica la línea blanca puntada en la Figura 4 es una rápida maximización de los enlaces Pt-O conforme los clusters de platino incrementan su tamaño. El número máximo alcanzado de enlaces Pt-O es 12, para la configuración de mínima energía de Pt_5 . De aquí, se vuelve una competencia entre formar enlaces Pt-O con la superficie del óxido, o bien, dar lugar a una maximización de los enlaces internos Pt-Pt del cluster. Esto da lugar finalmente, a la transición tridimensional para Pt_7 , ver la fecha azul en Figura 4. Finalmente, estamos al momento en proceso de entender esta transición 2D - 3D desde un punto de vista de estructura electrónica. Para ello, estamos analizando las densidades de estado proyectadas (PDOS) sobre los orbitales que participan en la formación de enlaces entre los átomos de platino y la superficie del óxido. Esto es esencial para el desarrollo de nuevas funcionalidades del sistema Pt/ CeO_2 dentro de la catálisis heterogénea.

Software utilizado.

Quantum Espresso - versión 5.2 - para los cálculos DFT periódico, así como nuestra propia implementación en Python (versión 3.4) de la rutina de optimización global, Basin Hopping Monte Carlo (BH-DFT). Cabe recalcar que en nuestra implementación, es sumamente fácil trabajar con otros sustratos (e.g Al_2O_3 , TiO_2 , grafeno, entre otros), debido a que el usuario tiene que generar de entrada el input correspondiente a la superficie a usar. Una vez conocida el tamaño de la supercelda, y determinada el corte de la superficie a estudiar, el usuario tiene que ingresar las condiciones iniciales para generar los clusters mono- y bi- metálicos, sobre la superficie dada. Esto hace muy versátil a nuestro código para trabajar con problemas de optimización de estructuras en superficies. Finalmente, se acopla sin problema a nuevas versiones de Quantum Espresso.

En la siguiente liga Dropbox, hemos generado un rápido manual de como usar nuestro código:
<https://www.dropbox.com/s/ov0isb2fhtir40/BH-howtorun.pdf?dl=0>

Recursos utilizados.

Proyecto de Investigación Grande, IG16-1-IG-78 (850,000 horas-cpu hasta 28 de Febrero, 2017).

Lista de colaboradores.

Dr. Ignacio L. Garzón (IFUNAM, México), Dr. Alvaro Posada Amarillas (Universidad de Sonora, México) y el Dr. Henrik Grönbeck (Chalmers University of Technology, Suecia)

Lista de artículos publicados.

Junto con mis colaboradores, todos ellos expertos en cálculos de estructura electrónica DFT, así como con mi estudiante de licenciatura estamos trabajando en la escritura de este manuscrito.

Lista de alumnos graduados.

Mi estudiante de licenciatura (Andrés López Martínez, usuario Miztli "alm_a") ya terminó de realizar la implementación del código, y se encuentra al momento escribiendo su tesis. Se espera que durante este semestre termine su tesis y se gradúe.

Lista de congresos nacionales e internacionales.

Un avance de este proyecto fue presentado en la Primera Escuela de Invierno, "THIS: Theory of Hetero-Interfaces and Surfaces 2016", en la Universidad de Yonsei, Seúl, Corea del Sur. Esto como parte de una visita de trabajo al grupo del Dr. Aloysius Soon:

<http://yonseimtg.weebly.com/mtg-mice.html>

<http://yonseimtg.weebly.com/uploads/3/5/9/0/3590130/program.pdf>

http://yonseimtg.weebly.com/uploads/3/5/9/0/3590130/oliverpazborbon_lecturenotes.pdf