



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

ADSORCIÓN DE MOLÉCULA O_2 EN CÚMULOS
METÁLICOS $AuAg$ SOPORTADOS EN MgO COMO
MODELO PARA EL ENTENDIMIENTO DE LA
CATÁLISIS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICO

P R E S E N T A :

CARLOS ALBERTO VITAL JOSÉ

TUTOR

DR. FERNANDO BUENDIA ZAMUDIO



CIUDAD UNIVERSITARIA, CIUDAD DE MÉXICO, 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

1. Datos del alumno

Vital

José

Carlos Alberto

5521917179

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias

Física

306041185

2. Datos del tutor

Dr.

Buendía

Zamudio

Fernando

3. Datos del presidente

Dra.

Beltrán

Sánchez

Marcela Regina

4. Datos del vocal

Dra.

Molina

Brito

Bertha

5. Datos del suplente

Dra.

Del Castillo

Vázquez

Roxana Mitzayé

6. Datos del suplente

Dr.

Miralrio

Pineda

Alan Joel

7. Datos del trabajo escrito

Adsorción de molécula O₂ en cúmulos metálicos AuAg soportados en MgO como modelo para el entendimiento de la catálisis

81 pp

2019

Agradecimientos

A la UNAM por los años de formación integral en los que crecí como ser humano.

A la doctora Marcela Beltrán por los conocimientos brindados, por el apoyo personal y académico, y por la confianza depositada en mí.

Al doctor Fernando Buendía por contribuir a mi formación, por la disposición y la guía durante la realización de este proyecto. Este logro fue posible gracias a él.

A Alina Tlaneci por compartir sus conocimientos cuando más lo necesité.

A Supercómputo UNAM y al personal técnico de cómputo del IIM.

A los miembros del jurado por el interés y la disposición al revisar este trabajo, y por sus valiosas observaciones.

A mis padres Fausta y Juan Carlos por el apoyo incondicional durante los tiempos difíciles y por el amor infinito.

A mis hermanos Emir, Felipe, Lidia, Ruth y Donovan por estar siempre a mi lado.

A mis amigos Alma, Gustavo, Aranza, Gabino, Mónica, Ray, Alberto, por las horas de ocio y estudio compartidas siempre con alegría.

A Andrea por el cariño y la empatía durante todo este trayecto.

Resumen

En el presente trabajo se realiza la búsqueda de mínimos en la superficie de energía potencial para cúmulos metálicos de oro y plata Au_mAg_n ($m + n = 6$) soportados en una superficie de óxido de magnesio con Centro F, con el fin de encontrar las estructuras más estables y cómo cambian las propiedades electrónicas cuando se aumenta el número de átomos de plata. La búsqueda fue realizada con el algoritmo genético MEGA (*Mexican Enhanced Genetic Algorithm*), que se sustenta en la teoría del funcional de la densidad, permitiendo calcular las configuraciones más estables cuyas energías potenciales son mínimas.

Para la optimización de las estructuras de cúmulos soportados, se define la estructura de la superficie de MgO ya que ésta es un factor que modifica las propiedades electrónicas. En este caso se usó una superficie MgO(100) con Centro F que es una vacancia de oxígeno. Luego, el algoritmo inicia con estructuras generadas aleatoriamente sobre la superficie de óxido de magnesio. Los cálculos de MEGA dependen de los parámetros DFT utilizados para VASP, de las operaciones y del número de ciclos a correr. La salida del algoritmo genético serán las coordenadas de las estructuras de mínima energía y su correspondiente densidad electrónica, entre otros datos. Una vez optimizadas las estructuras se adhiere aleatoriamente la molécula O_2 en distintas partes del cúmulo, relajando cada nueva estructura con un cálculo DFT y buscando el mínimo en la energía. La adsorción óptima será la de menor energía.

Se encontró que para los cúmulos mencionados, la carga transferida de los átomos a una molécula de oxígeno ocasiona que la distancia en la molécula aumente, propiciando la activación de la molécula O_2 en un estado superoxo que es considerado un precursor en reacciones de catálisis.

Índice general

Agradecimientos	II
Resumen	III
1. Introducción	1
2. Marco Teórico	5
2.1. Combinación lineal de orbitales atómicos	5
2.1.1. Molécula de Oxígeno O ₂	11
2.1.2. Molécula heteronuclear AB	13
2.1.3. Sólidos	14
2.1.4. Compuesto binario AB	19
2.1.5. MgO	20
2.2. Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)	23
2.2.1. La ecuación de Schrödinger	24
2.2.2. Aproximación de electrones no interactuantes	28
2.2.3. Principio variacional	29
2.2.4. Aproximación Hartree-Fock	33
2.2.5. Teoremas de Hohenberg-Kohn	34
2.2.6. El desarrollo de Kohn-Sham	38
2.2.7. Funcionales	41
3. Metodología	44
3.1. Algoritmo genético MEGA	44

3.1.1. Búsquedas globales	47
3.1.2. Cúmulos soportados	47
3.1.3. Búsqueda de mínimos globales para la adsorción de O_2	48
3.2. Parámetros DFT	49
3.2.1. Funcional PBEsol	50
3.2.2. Aproximación de las funciones de onda	50
3.2.3. VASP	51
3.3. Cantidades físicas	51
3.3.1. Energía de enlace por átomo para cúmulos en fase gas	52
3.3.2. Energía de exceso para cúmulos en fase gas	52
3.3.3. Energía de adsorción de molécula O_2	52
3.3.4. Transferencia de carga	53
4. Resultados	55
4.1. Cúmulos Au_mAg_n (fase gas).	56
4.2. Cúmulos Au_mAg_n/MgO (superficie prístina).	59
4.3. Cúmulos Au_mAg_n/MgO (Centro F).	60
4.4. Adsorción de O_2 en cúmulos Au_mAg_n (fase gas).	63
4.5. Adsorción de O_2 en cúmulos Au_mAg_n/MgO (superficie prístina).	66
4.6. Adsorción de O_2 en cúmulos Au_mAg_n/MgO (Centro F).	68
5. Conclusiones	74

Capítulo 1

Introducción

Actualmente los nanocúmulos son de gran interés debido a que presentan características muy diferentes a las de los sólidos tanto magnéticas, ópticas y catalíticas, entre otras. Esto significa que para estructuras en la nanoescala se presentan nuevas propiedades [1].

La diferencia esencial entre los cúmulos y sólidos radica en que la coordinación de un átomo en un sólido es mucho mayor debido a que tiene una gran cantidad de vecinos, mientras que en los cúmulos cada átomo tiene una coordinación mucho menor [2] pues hay un porcentaje considerable, del total de átomos, en la superficie. Los átomos superficiales de baja coordinación en partículas de tamaños reducidos, pueden presentar propiedades catalíticas diferentes a las de los sólidos debido a su baja coordinación. La diferencia en la coordinación tiene entonces como consecuencia que las propiedades electrónicas de sólido y cúmulo sean diferentes, y puesto que la distribución electrónica es la responsable de las propiedades de un material, entonces las propiedades observables de ambos sistemas son distintas, por ejemplo las ópticas, las propiedades magnéticas y las propiedades catalíticas.

Los metales nobles se caracterizan por ser poco reactivos químicamente debido a su electronegatividad, es decir, no reaccionan o reaccionan muy poco con otros compuestos químicos, como por ejemplo el oro o el platino. Un ejemplo de lo anterior es la baja oxidación de dichos metales en estado sólido. Sin embargo, los resultados de trabajos previos [3, 4] nos muestran que estos metales pueden ser más reactivos

en la nanoescala.

Los cúmulos de oro son de gran interés debido a que la configuración electrónica de átomo un oro termina con el orbital d lleno y el s semilleno ($5d^{10}6s^1$). Por otro lado los efectos relativistas generan la separación de estos orbitales, estos efectos son más notables en oro y en menor medida en plata y cobre. Para la plata (utilizada en el presente trabajo) ocurre algo análogo a la hibridación de orbitales en el oro, pero en menor proporción debido a que los efectos relativistas son menores. Los cúmulos de plata también han sido estudiados previamente [5, 6]. Las configuraciones electrónicas de oro y plata son análogas por lo que comparten propiedades similares. En algunos estudios se ha encontrado que en la nanoescala sus propiedades son parecidas para algunos casos, su configuración electrónica también termina con el orbital d lleno y el s semilleno ($4d^{10}5s^1$).

El descubrimiento de una alta actividad catalítica para nanocúmulos de oro [3, 7, 8] es lo que ha motivado este trabajo, así como trabajos previos en los que se estudian nanoaleaciones entre dos especies de átomos que no existen a nivel macro y que pueden tener una mayor capacidad de hacer catálisis como AuRh [4, 9]. Ambos metales, oro y plata, cambian sus propiedades al presentarse en cúmulos.

Los cúmulos en fase gas han sido estudiados previamente tanto neutros como cargados. Los resultados para estos sistemas muestran propiedades para la forma como la transición de estructuras bidimensionales a tridimensionales [1, 10].

Los cúmulos en superficie adquieren nuevas propiedades debido a su interacción con la misma [11]. La importancia de soportar un sistema en superficie es que con ello se evita que los cúmulos se pierdan en el ambiente o formen agregados.

Existen muchos trabajos previos para cúmulos depositados en superficies de óxidos metálicos, en este trabajo sólo se hace referencia a los más cercanos a este trabajo [2, 8, 9, 11, 12]. Algunos óxidos metálicos usados para soportar cúmulos son CeO_2 , TiO_2 y MgO entre otros [13, 14]. Particularmente este último, el óxido de magnesio, tiene una capacidad baja para oxidarse o reducirse, razón por la cual las propiedades de los cúmulos no se verán modificadas en gran medida [11], permitiendo conservar hasta cierto grado, las características de estos últimos.

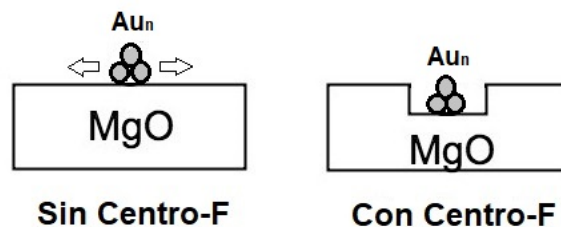


Figura 1.1: Representación de un *Centro F* que consiste en una vacancia de oxígeno en la superficie y que permite capturar un cúmulo de oro.

Cuando se deposita un cúmulo en una superficie prístina, la barrera de energía para que el cúmulo pase de un sitio a otro en la superficie es relativamente pequeña para evitar que los cúmulos formen agregados sobre esta; es decir los cúmulos tienen una alta movilidad en la superficie. Sin embargo, cuando se remueve un átomo de la red (*Centro F*) la barrera de energía ΔE aumenta [11]. Esto último propicia que los cúmulos sean atrapados (ver figura 1.1). En el presente trabajo se estudian cúmulos soportados en una superficie de óxido de magnesio (MgO) con *Centro F*, la carga que estos reciban (por oxidación de la superficie) genera cambios en sus propiedades y su geometría. Debido a que un cúmulo es muy pequeño, en él dominan los sitios de borde (poco coordinados). El cúmulo se reestructura en respuesta al adsorbato. Para poder entender y analizar las propiedades de los cúmulos soportados en una superficie, ya sea con o sin *Centro F*, es necesario proceder de la misma forma en que se han estudiado los cúmulos en fase gaseosa, encontrando los mínimos locales en la superficie de energía potencial [1]. Estudios previos corroborados experimentalmente nos muestran el cambio en la estructura y las propiedades de los cúmulos de oro soportados [2]. Si además el soporte es una superficie de óxido metálico entonces se puede tener estabilidad [15].

Para conocer las propiedades de los cúmulos soportados, es necesario conocer la geometría del sistema, dicha estructura es probablemente la de más baja energía en la superficie de energía potencial. Son muchos los métodos de búsqueda de mínimos globales, entre ellos se encuentran basic hopping, dinámica molecular y el algoritmo genético, entre otros. Este último es el utilizado en el presente trabajo.

Los cúmulos de oro son de especial interés debido a sus propiedades particulares, como la observación de estructuras planas en el régimen de cúmulos pequeños (hasta 13 átomos), debido a su configuración electrónica especial y sus efectos relativistas. Sus propiedades catalíticas se han estudiado previamente [3, 11, 16, 17]. Por otro lado, los cúmulos de plata también han sido estudiados en el pasado [6, 18]. Es importante notar la similitudes en las configuraciones electrónicas de ambos átomos que conlleva a similitudes en su comportamiento, por ejemplo, los cúmulos pequeños de plata también son bidimensionales aunque en menor medida (entre 4 y 8 átomos dependiendo de la carga) [11]. También se han encontrado propiedades catalíticas para los cúmulos de plata [19]. La combinación de estos dos elementos en la nanoescala ofrece la oportunidad de formar nanoaleaciones que podrían ser mejores candidatos para la catálisis [9, 11].

Capítulo 2

Marco Teórico

En este capítulo se abordará, desde el punto de vista de la mecánica cuántica, la formación de estados moleculares y bandas de energía de distintos sistemas con el objetivo de entender las propiedades de la molécula de oxígeno y la superficie utilizada, el óxido de magnesio. Se explican brevemente algunos conceptos fundamentales de estado sólido. Así mismo se desarrollarán brevemente las ideas detrás de la teoría del funcional de la densidad partiendo de la ecuación de Schrödinger.

Si un electrón está ligado de cualquier forma, su energía tiende a estar limitada a niveles discretos, si se trata de moléculas, o bandas si se trata de un sistema extendido como un sólido. De esta manera el electrón amarrado al núcleo de un átomo puede existir sólo en una serie de estados, con energías definidas en forma precisa. Este modelo de niveles de energía para el electrón es susceptible de extenderse a moléculas diatómicas y poliatómicas, así como a sólidos. La clave para dicha extensión es la superposición de niveles que tiene lugar cuando los átomos se unen para formar una molécula o un sólido [20].

2.1. Combinación lineal de orbitales atómicos

Las moléculas son más complejas que los átomos y tienen un mayor número de niveles porque el potencial está relacionado con la presencia de dos o más núcleos. Para una molécula excitada son tantas las transiciones posibles que los grupos de líneas

en los espectros moleculares pueden llegar a formar bandas. Se comienza entonces a estudiar un primer caso “sencillo” como lo es la molécula H_2 .

Sea $|\Psi\rangle$ la representación de un vector de estado de un electrón en una molécula. Si la molécula está conformada por dos hidrógenos aislados $|1\rangle$ denota el estado del electrón en el primer átomo mientras que $|2\rangle$ denota el estado en el segundo átomo. Puesto que queremos estudiar lo que sucede con los estados de dos átomos al superponerse, podemos comenzar con la molécula de hidrógeno, así podemos asumir que $|1\rangle$ y $|2\rangle$ son los estados base 1s característicos del hidrógeno. Sea E_f La energía del electrón en el estado 1s, entonces tenemos:

$$H_1|1\rangle = E_f|1\rangle \quad y \quad H_2|2\rangle = E_f|2\rangle \quad (2.1)$$

donde H_1 y H_2 son los Hamiltonianos para los átomos aislados 1 y 2. Si se asume que $|1\rangle$ y $|2\rangle$ forman una base adecuada en la que podemos expandir el estado base $|\Psi\rangle$ de la molécula de hidrógeno entonces:

$$|\Psi\rangle = c_1|1\rangle + c_2|2\rangle \quad (2.2)$$

en la cual c_1 y c_2 son los coeficientes de la combinación lineal de los estados. Para lo anterior se asumió que la base es ortonormal, lo cual no es válido si los átomos se acercan, pues de ser así los orbitales 1s se superponen, sin embargo las características esenciales se mantienen.

Para caracterizar el estado base de la molécula es necesario conocer c_1 , c_2 y la energía asociada. La ecuación de Schrödinger, similar a las ecuaciones 2.1, es:

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (2.3)$$

Sustituyendo 2.2 en 2.3 tenemos:

$$H|\Psi\rangle = H(c_1|1\rangle + c_2|2\rangle) = E(c_1|1\rangle + c_2|2\rangle) \quad (2.4)$$

Para resolver esta ecuación la proyectamos sobre los estados base $\langle 1|$ y $\langle 2|$:

$$\begin{aligned}\langle 1|H(c_1|1\rangle + c_2|2\rangle) &= \langle 1|E(c_1|1\rangle + c_2|2\rangle) \\ \langle 2|H(c_1|1\rangle + c_2|2\rangle) &= \langle 2|E(c_1|1\rangle + c_2|2\rangle)\end{aligned}\quad (2.5)$$

Puesto que $\langle i|H|j\rangle = H_{ij}$, podemos reescribir el sistema de ecuaciones de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}H_{11}c_1 + H_{12}c_2 &= Ec_1 \\ H_{21}c_1 + H_{22}c_2 &= Ec_2\end{aligned}\quad (2.6)$$

Usando el hecho de que $H_{11} \equiv E_0 \equiv H_{22}$ las ecuaciones 2.6 se reducen a:

$$\begin{aligned}E_0c_1 + H_{12}c_2 &= Ec_1 \\ H_{21}c_1 + E_0c_2 &= Ec_2\end{aligned}\quad (2.7)$$

Este sistema de ecuaciones puede verse como una ecuación diferencial matricial para el vector $\vec{c} = (c_1, c_2)$, se le conoce como ecuación secular. Al resolver con el determinante para encontrar los eigenvalores se llega a que:

$$E^2 - 2E_0E + E_0^2 - H_{12}H_{21} = 0 \quad (2.8)$$

Debido a que el hamiltoniano es un operador hermitiano (cada elemento es igual a su transpuesto conjugado), $H_{12} = H_{21}^*$, y a que tenemos orbitales reales 1s (la matriz H tiene elementos reales) se cumple que $H_{12} = H_{21} \equiv \beta$. Por lo anterior los eigenvalores que son las soluciones para la energía resultan ser:

$$\begin{aligned}E_b &= E_0 + \beta \\ E_a &= E_0 - \beta\end{aligned}\quad (2.9)$$

Una vez obtenidos los eigenvalores podemos encontrar el vector \vec{c} asociado a cada uno de estos y que representa los coeficientes del vector de estado $|\Psi\rangle$ descrito en la ecuación 2.2. Al normalizar, el vector correspondiente a E_b es:

$$|\Psi_b\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle + |2\rangle) \quad (2.10)$$

Mientras que el vector correspondiente a E_a es:

$$|\Psi_a\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle - |2\rangle) \quad (2.11)$$

Se observa que existen dos estados, correspondientes a los dos valores de energía obtenidos. Para caracterizar estos estados es necesario calcular β definida como H_{12} . Por otro lado sabemos que:

$$H_{12} = \langle 1|\hat{H}|2\rangle \quad (2.12)$$

Ahora, el hamiltoniano \hat{H} para un electrón en la molécula, ignorando la interacción entre electrones, es:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m}\nabla^2 + V_1(r) + V_2(r) \quad (2.13)$$

donde $V_1(r)$ y $V_2(r)$ son los potenciales electrostáticos del núcleo en el átomo 1 y en el átomo 2 respectivamente, al proyectar este hamiltoniano según la ecuación 2.12 obtenemos que:

$$H_{12} = \langle 1|V_2(r)|2\rangle \quad (2.14)$$

El potencial $V_2(r)$ es atractivo para el electrón y por lo tanto negativo. Así mismo $|1\rangle$ y $|2\rangle$ son estados 1s, nunca negativos. Por lo anterior se concluye que $\beta = H_{12}$ tiene un valor negativo.

Debido a lo anterior el estado $|\Psi_b\rangle$ tiene una energía $E_0 + \beta$ que es más baja (más negativa). Esta corresponde a una combinación simétrica de los estados base. Los dos electrones en la molécula H_2 ocupan este estado molecular con espín distinto. La contribución electrónica a la energía total es más baja en la molécula que en los dos átomos aislados [21]. $|\Psi_b\rangle$ es llamado **estado de enlace**. El estado molecular $|\Psi_a\rangle$ tiene energía $E_0 - \beta$ mayor que E_0 que corresponde a una combinación antisimétrica de los estados base. Un electrón ocupando este estado tiene una energía más alta que E_0 por lo que esta ocupación no permite el enlace. $|\Psi_a\rangle$ es llamado **estado de antienlace**. En la figura 2.1 se muestra la representación de los estados de enlace y antienlace, este primero es simétrico mientras que el segundo antisimétrico.

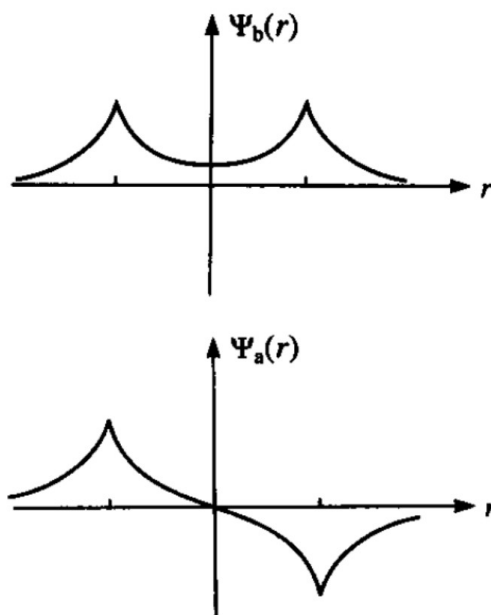


Figura 2.1: Representación de los estados de enlace (arriba) y antienlace (abajo) [21].

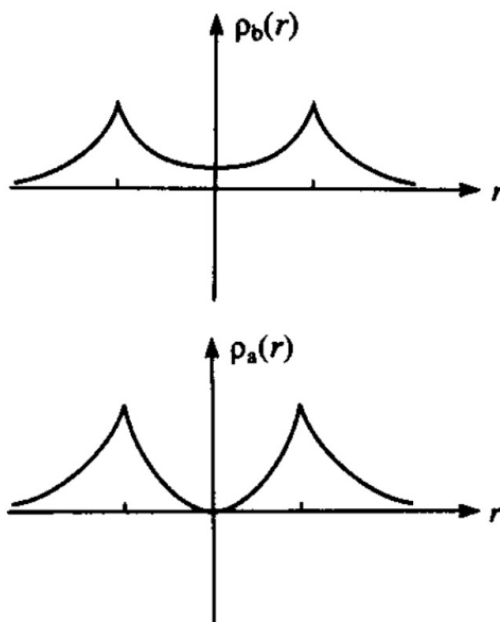


Figura 2.2: Densidad de probabilidad para el estado de enlace (arriba) y el estado de antienlace (abajo) [21].

La figura 2.2 muestra las densidades de probabilidad, cuyo cálculo se realiza con:

$$\rho(r) = \lim_{\delta r \rightarrow 0} \int_r^{r+\delta r} |\Psi(r)|^2 dr \quad (2.15)$$

en donde el límite representa una densidad de probabilidad local cuya condición es que al integrar en todo el espacio esta debe ser igual a la unidad.

En dichas densidades observamos que para el estado de enlace la carga se acumula en la región entre los átomos, pues la densidad de probabilidad siempre es distinta de cero en dicha región, mientras que para el estado de antienlace la densidad es cero, justo en el punto medio del enlace. Acumular carga entre los dos átomos permite el enlace debido a que existe atracción electrostática con ambos núcleos.

Los orbitales de enlace y antienlace para estados 1s son llamados σ y σ^* respectivamente. En la figura 2.2.a se representa la combinación lineal de orbitales moleculares en la molécula H_2 . El resultado es un enlace covalente con el orbital molecular σ lleno.

Esta interacción de transferencia de carga (que es un efecto mecánico cuántico completamente) conduce a un enlace fuerte de la molécula de hidrógeno, con una energía de disociación de 4.52 eV a una separación de 0.74 Å, como se muestra en la figura 2.2.b.

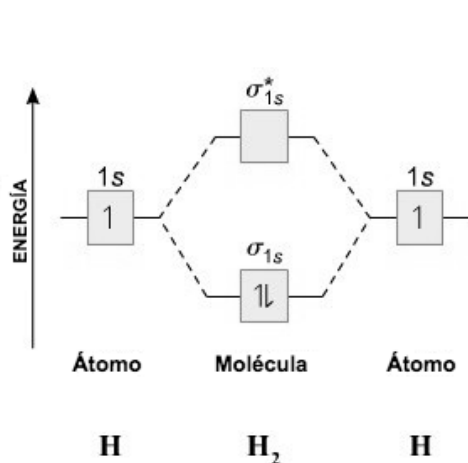


Figura 2.2.a

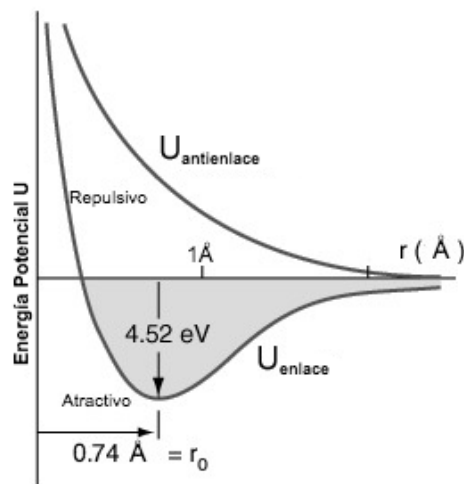


Figura 2.2.b

2.1.1. Molécula de Oxígeno O_2

La molécula de oxígeno ha sido estudiada en muchos trabajos con distintas perspectivas [22, 23]. En la figura 2.3 se muestra la participación orbital de los átomos de oxígeno en la formación de los orbitales moleculares. Los orbitales de la molécula son el resultado de la superposición y el llenado de los orbitales con los 12 electrones, 6 de cada átomo de oxígeno, a partir de los orbitales de energía más baja. El resultado es un doble enlace covalente característico de orbitales llenos (y de la cancelación de las contribuciones de los pares de orbitales σ y σ^* y π y π^*).

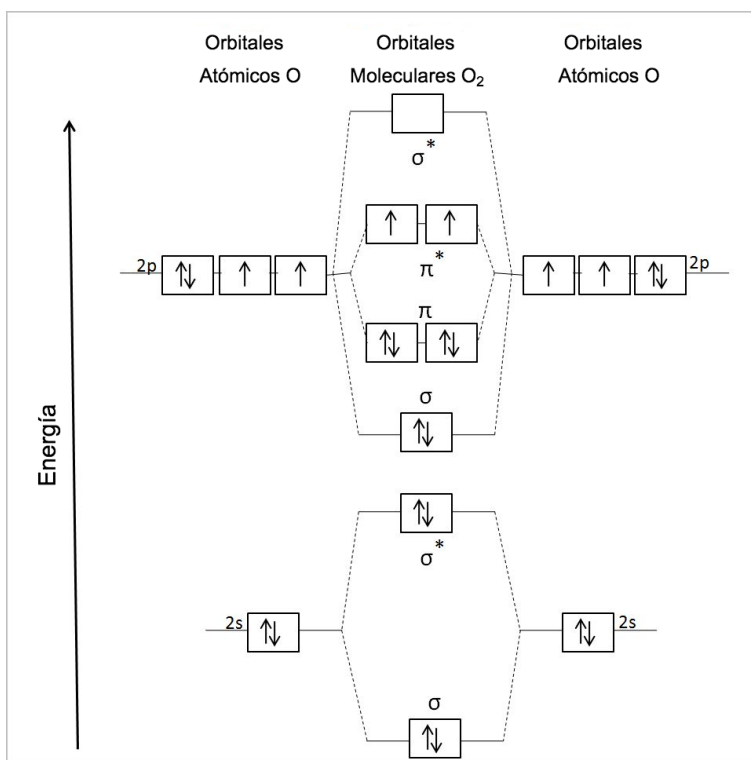


Figura 2.3: Combinación de orbitales moleculares del O_2

La energía de enlace del O_2 es aproximadamente 5.2 eV [2], es decir el enlace es relativamente fuerte. Como se observa en la figura 2.3, los electrones en el HOMO se encuentran desapareados, con espín hacia arriba, por lo que sería de esperarse que el oxígeno presente propiedades magnéticas a bajas temperaturas, hecho que ocurre y ha sido verificado experimentalmente [24].

El paso clave en las reacciones de oxidación de cúmulos soportados (de oro) es la

adsorción molecular del O_2 y la subsecuente activación del doble enlace de la molécula mediante la carga transferida del metal en el sustrato al orbital $1\pi^*$ del O_2 [8].

La unión de la molécula O_2 al cúmulo ocurre mediante el mecanismo conocido como *retrodonación*. Se observa que el LUMO de los cúmulos de oro soportado antes de la adsorción del O_2 comparte la simetría $1\pi^*$ de la molécula de O_2 [2]. Una alta superposición entre orbitales $1\pi^*$ conlleva a una alta energía de enlace.

La **activación de O_2** es un factor crucial en varios procesos industriales, como en la disolución de materiales, en reacciones de reducción con O_2 (ORR) o en la conversión de energía electroquímica. La reducción de O_2 en medios acuosos y solventes no acuosos es muy complicada, sin embargo, es posible activarla agregando natural o artificialmente energía derivada que transforma la molécula en una especie reactiva [25]. La reducción de O_2 a $O_2^{\bullet-}$ es considerada tanto un radical (\bullet) como un anión con carga -1. Algunos estudios han informado que $O_2^{\bullet-}$ o **superóxido**, como también es llamado, es relativamente reactivo. El $O_2^{\bullet-}$ de 17 electrones es uno de los iones paramagnéticos de grupo principal aislables y una de las muchas especies ORR intermedias. El término “superóxido” indica que el $O_2^{\bullet-}$ posee una reactividad relativamente alta, particularmente como agente oxidante e iniciador de reacciones radicales. Sus electrones no apareados son los responsables de esta alta reactividad que le permite oxidar otros compuestos como contaminantes orgánicos. La medición cuantitativa de este radical es difícil por su alta reactividad y corta vida media. Solo se pueden utilizar pocas técnicas de medición, como las reacciones químicas, el atrapamiento de espín o la detección directa [25]. El superóxido es paramagnético, ya que cuenta con un electrón no apareado y la distancia de enlace O-O, medida en superóxido de potasio (KO_2), es de 1.28\AA (para el estado peroxo O_2^{2-} esta distancia aumenta a 1.48\AA) [25]. Se ha mostrado en investigaciones previas que una transferencia parcial electrónica desde una superficie hasta la molécula puede activar el estado superoxo propiciando actividad catalítica [12].

2.1.2. Molécula heteronuclear AB

Se modelará ahora el comportamiento de una molécula compuesta por dos núcleos A y B distintos cuyas energías de estados base son distintas también ($E_A \neq E_B$). El tratamiento es análogo al desarrollado para la molécula de hidrógeno.

Podemos suponer nuevamente que $H_{12} = H_{21} \equiv \beta$, cumpliéndose también $\beta < 0$. Sin embargo los elementos de la matriz hamiltoniana ahora son E_A y E_B ($E_A > E_B$). Entonces el vector de estado es:

$$|\Psi\rangle = C_A|A\rangle + C_B|B\rangle \quad (2.16)$$

Usando la ecuación de Schrödinger llegamos al siguiente sistema:

$$\begin{aligned} (E_A - E)C_A + \beta C_B &= 0 \\ \beta C_A + (E_B - E)C_B &= 0 \end{aligned} \quad (2.17)$$

Al resolver el determinante nuevamente se llega a una ecuación cuadrática en E cuyos eigenvalores son:

$$\begin{aligned} E_b &= \varepsilon - (\Delta^2 + \beta^2)^{1/2} \\ E_a &= \varepsilon + (\Delta^2 + \beta^2)^{1/2} \end{aligned} \quad (2.18)$$

con ε y Δ tales que:

$$\varepsilon = \frac{E_A + E_B}{2}, \quad \Delta = \frac{E_A - E_B}{2} \quad (2.19)$$

E_b es la energía del estado de enlace mientras que E_a es la energía de antienlace. Se observa que si la diferencia de energías on-site incrementa, también aumenta la diferencia entre el estado de enlace y antienlace.

El hecho de que $E_A > E_B$ tiene como consecuencia que, en el estado de enlace, se vuelva energéticamente favorable la transferencia de carga del átomo A al átomo B [21]. Sustituyendo las ecuaciones 2.18 en 2.17 se llega a que las razones de carga transferida son:

$$\frac{C_A^2}{C_B^2} = \frac{1}{1 + 2x^2 + 2x(1 + x^2)^{1/2}} \quad (2.20)$$

$$\frac{C_A^2}{C_B^2} = \frac{1}{1 + 2x^2 - 2x(1 + x^2)^{1/2}} \quad (2.21)$$

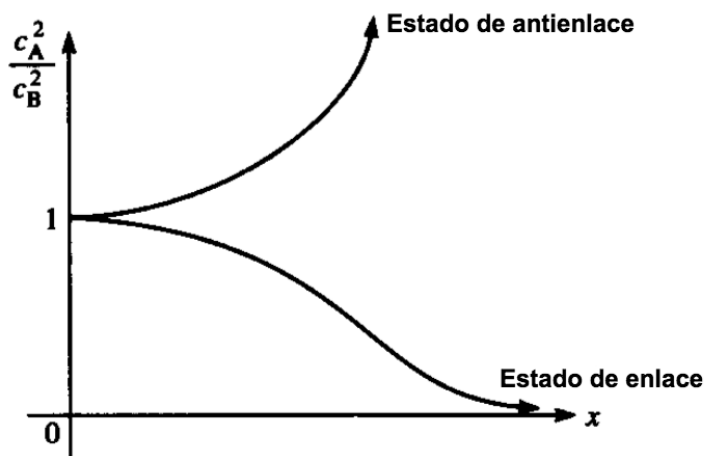


Figura 2.4: Transferencia de carga para una molécula heteronuclear AB. El eje vertical representa la razón de transferencia de carga. El eje horizontal representa el parámetro x relacionado con la diferencia de energías [21].

donde $x = \frac{\Delta}{\beta}$. La ecuación 2.20 representa la transferencia de carga para el estado de enlace en el que la carga se transfiere del átomo A al átomo B. La ecuación 2.21 representa el estado de antienlace en el cual la carga se transfiere del átomo B al átomo A. Se observa que si $x \rightarrow 0$ entonces $\frac{C_A^2}{C_B^2} \rightarrow 1$ por lo que el enlace sería completamente covalente.

Por otro lado, si $x \rightarrow \infty$ entonces $\frac{C_A^2}{C_B^2} \rightarrow 0$ para el estado de enlace y $\frac{C_A^2}{C_B^2} \rightarrow \infty$ para el estado de antienlace. Ambos casos indican que toda la carga sería transferida a un átomo, por lo que el enlace sería completamente iónico.

2.1.3. Sólidos

Es posible extender las consideraciones de las subsecciones anteriores a los sólidos cristalinos pensando en estos como moléculas muy grandes. Para entender lo que sucede con la superposición de orbitales en un sólido, primero consideremos una cadena infinita de átomos de hidrógeno como se muestra en la figura 2.5. Es decir, por simplicidad suponemos al sólido como una molécula lineal infinita, aunque en realidad estos son sistemas tridimensionales. Cada átomo de hidrógeno tiene asociado un estado s . Asumimos que el conjunto de estados de los N átomos forma una base completa que

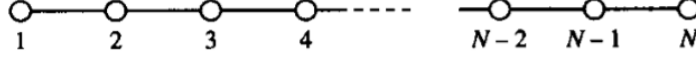


Figura 2.5: Cadena lineal de N átomos de Hidrógeno [21].

nos permite escribir el estado molecular $|\Psi\rangle$ como:

$$|\Psi\rangle = \sum_{j=1}^N C_j |j\rangle \quad (2.22)$$

donde el estado s en el átomo j es $|j\rangle$. Nuevamente es necesario encontrar los coeficientes C_j y la energía del estado molecular. Utilizando nuevamente la ecuación 2.2 y proyectando ahora en $\langle p|$ (como en la ecuación 2.4), con “ p ” una de las ubicaciones de los N átomos:

$$\sum_{j=1}^N C_j \langle p|H|j\rangle = E \sum_{j=1}^N C_j \langle p|j\rangle \quad (2.23)$$

Para resolver esta ecuación es necesario encontrar los elementos de matriz $\langle p|H|j\rangle$ y los elementos $\langle p|j\rangle$. Si se asume una base ortonormal ($\langle p|j\rangle = \delta_{ij}$), que los elementos diagonales de la matriz son tales que $\langle p|H|p\rangle \equiv \alpha$ y que los elementos de matriz entre átomos vecinos son iguales a β , entonces la ecuación 2.23 se reduce al sistema de N ecuaciones acopladas siguiente:

$$\beta C_{j-1} + \alpha C_j + \beta C_{j+1} = E C_j \quad (\text{para } p = j = 1, 2, \dots, N) \quad (2.24)$$

Observemos que $C_0 = C_{N+1} = 0$, pues los átomos 0 y $N+1$ no existen realmente. Dividiendo entre β , definiendo $x = \frac{E-\alpha}{\beta}$, proponiendo y sustituyendo $C_j = e^{i(j\theta)}$ se llega a a que:

$$x = 2\cos(\theta) \quad (2.25)$$

por lo que debido a que $\cos(\theta) = \cos(-\theta)$ entonces es posible escribir:

$$C_j = A e^{i(j\theta)} + B e^{-i(j\theta)} \quad (2.26)$$

Para determinar A y B se consideran las ecuaciones para $p = 1$ y $p = N$, con la primera se llega a que:

$$C_j = D \sin(j\theta) \quad (2.27)$$

donde D es una constante arbitraria ($D = 2iA$). Con la segunda ecuación ($p = N$) y usando 2.27 se llega a que:

$$\tan(N\theta) + \tan(\theta) = 0 \quad (2.28)$$

por lo que

$$\sin[(N + 1)\theta] = 0 \quad (2.29)$$

de donde

$$\theta = \frac{m\pi}{N + 1} \quad (m \text{ entero}) \quad (2.30)$$

Existen entonces N distintas soluciones pues $m = 1, 2, \dots, N$. De la definición de x se despeja la energía y se sustituye encontrando:

$$E = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{mj\pi}{N + 1}\right) \quad m = 1, 2, \dots, N \quad (2.31)$$

Denotamos $|\Psi^{(m)}\rangle$ al m-ésimo estado molecular cuyos coeficientes son $C_j^{(m)}$ con $j = 1, 2, \dots, N$. Y puesto que la constante $D^{(m)}$ queda determinada por la condición de normalización, se concluye que:

$$C_j^{(m)} = \left(\frac{2}{n + 1}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{mj\pi}{N + 1}\right) \quad (2.32)$$

La cadena está confinada entre dos átomos imaginarios cuyos coeficientes son nulos, esta suposición se hace para que las ecuaciones 2.24 tengan la misma forma para toda j y de esta forma la derivación de la energía sea completa (por ejemplo para electrones libres en una caja se demanda que el eigenestado sea cero fuera de la caja).

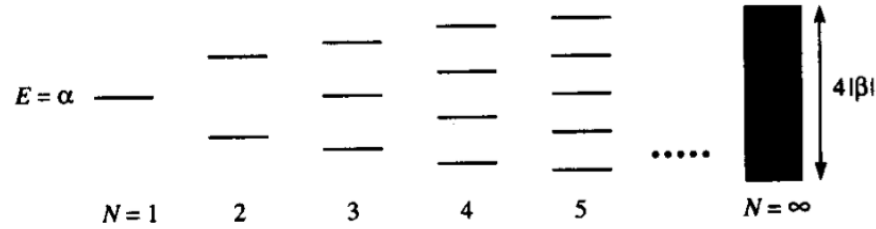


Figura 2.6: Espectro de eigenvalores para una cadena de átomos de hidrógeno. Se observa que cuando $N \rightarrow \infty$ se forma una banda centrada en $E = \alpha$ [21] .

Se observa que con $N = 2$ recuperamos la molécula H_2 para la cual $\alpha = E_0$. El hecho de que un sólido esté compuesto de N átomos implica que cada estado atómico se ha dividido en N estados. En la figura 2.6 se observa el espectro de eigenvalores (basado en la ecuación 2.31) para cadenas de 2, 3, 4, 5 y un número infinito de átomos de hidrógeno. A medida que el número de átomos aumenta el espesor del espectro tiende a $4|\beta|$. En el límite infinito la energía prohibida (gap) entre eigenvalores sucesivos se reduce a cero y la variable θ se vuelve una variable continua entre 0 y π . El espectro de eigenvalores es llamado **banda de energía**.

A medida que los átomos son acercados para formar una molécula lineal, el acoplamiento entre los átomos aumenta y los niveles de energía se dividen como se observa en la figura 2.7. Inicialmente (izquierda) se muestran los niveles de energía de la capa 3s de 2 átomos de sodio que se acercan, luego (en medio) se observan los niveles de energía de la capa 3s de 6 átomos de sodios que se acercan y finalmente (derecha) se presentan los niveles de energía de la capa 3s cuando un gran número de átomos de sodio se juntan en un sólido. La línea punteada representa el corte para cierta distancia entre los átomos. A dicha distancia se le conoce como distancia de red (lattice), que es la distancia donde la energía es mínima.

Las bandas de energía se llenan de acuerdo a una regla muy simple, los estados de menor energía se llenan primero, luego los que le siguen en energía. La energía del estado ocupado más alto recibe el nombre de nivel de Fermi E_F . La magnitud de la energía de Fermi depende del número de electrones por unidad de volumen dentro del sólido, ya que este determina cuantos electrones se ubican en cada banda. A 0K todos los estados hasta E_F están llenos y todos los estados sobre E_F se encuentran vacíos.

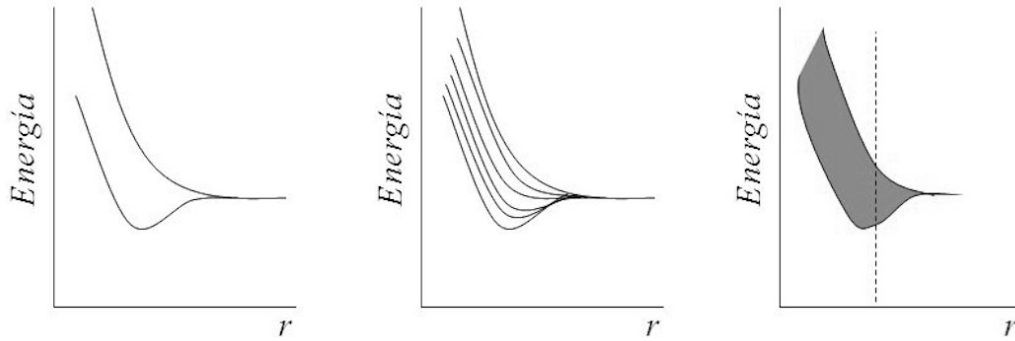


Figura 2.7: Formación de una banda de energía en función de la distancia interatómica para la capa 3s de átomos de sodio [20].

Sin embargo a temperaturas más elevadas la energía térmica provocará vacantes en ciertos estados bajo E_F , elevando algunos electrones a estados de energía sobre este nivel [20].

Los estados de energía permitida en cualquier banda son tantos y tan cercanos que forman entonces un espacio continuo de energía permitida. Si el electrón se mueve con una velocidad dada, tendrá una energía cinética E_c y por lo tanto un número de onda \mathbf{k} asociado. No obstante, los electrones en el sólido estarán sujetos a ciertas condiciones debido a la existencia de los intervalos de energías prohibidas entre las bandas. La energía $E(k)$ tiene que interrumpirse en estos intervalos pues se necesita una energía discreta considerable para que el electrón pueda saltarlos.

Considerando las propiedades ondulatorias del electrón se llega a que, como ondas, los electrones pueden ser difractados de acuerdo a la ley de difracción de Bragg, la cual indica que existe al menos una serie de valores de k para los cuales los electrones son difractados y no pasan libremente a través del cristal [20]. Este resultado es válido para electrones libres que inciden en el cristal o bien para electrones del cristal, por ejemplo de valencia. Para los electrones de un cristal, estos valores de k corresponden a las energías prohibidas en las estructuras de bandas, por lo que no pueden existir electrones que tengan estas energías [26]. Como consecuencia, el modelo de electrones libres se ve modificado interrumpiendo la relación entre k y E con intervalos de energía en los valores k de Bragg como se observa en la figura 2.8. A esta representación de valores de k se le conoce como **espacio \mathbf{k}** o **espacio recíproco**. Los electrones libres

considerados aquí son electrones exteriores de los átomos cuyos niveles forman las bandas, los electrones interiores no sufren perturbaciones y permanecen cerca de sus núcleos.

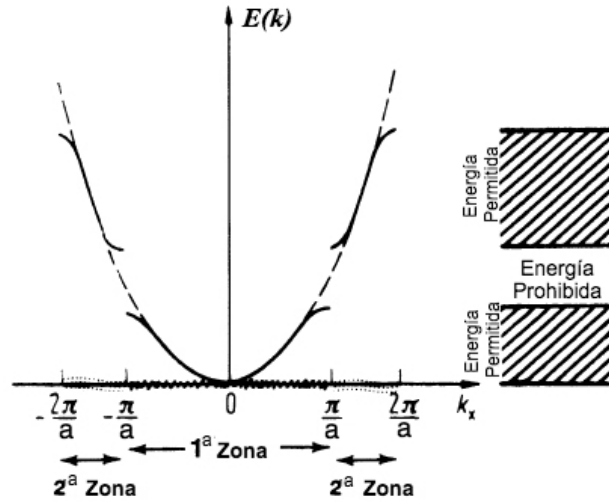


Figura 2.8: Efecto de la difracción de Bragg sobre $E(k)$. La inclinación de la curva es cero en los valores prohibidos de energía debido a los efectos de difracción. Asimismo, se muestran las primeras zonas de Brillouin para una red unidimensional en el espacio k [20].

La **zona de brillouin** es una representación tridimensional de los valores permisibles de \mathbf{k} . Como se observa en la figura 2.8, la región entre $-\frac{\pi}{a}$ y $\frac{\pi}{a}$ recibe el nombre de *primera zona de Brillouin*. Todos los estados electrónicos permitidos corresponden a vectores de onda \mathbf{k} que se encuentran dentro de las zonas de Brillouin [27]. El origen del espacio k es llamado **punto gamma** (Γ).

2.1.4. Compuesto binario AB

Si consideramos un anillo infinito de átomos A y B alternados, los elementos on-site de la matriz hamiltoniana son ε_A y ε_B con $\varepsilon_A > \varepsilon_B$, las integrales de salto son cero excepto entre vecinos contiguos para los cuales es β .

Existen ahora dos bandas de estados, una banda de estados de enlace entre las energías $\varepsilon - (\Delta^2 + 4\beta^2)^{\frac{1}{2}}$ y ε_B y una banda de estados de antienlace entre ε_A y

$\varepsilon + (\Delta^2 + 4\beta^2)^{\frac{1}{2}}$. Con ε y Δ definidos en la ecuación 2.19.

La densidad total de estados para el compuesto tiene contribuciones de los átomos A y B. Las densidades locales de estados $\eta_A(E)$ y $\eta_B(E)$ en los átomos A y B difieren reflejando las diferencias en las propiedades de los átomos libres A y B. Los centros de gravedad de estas densidades locales son ε_A y ε_B respectivamente (teorema de momentos) [21].

Los segundos momentos, que están relacionados con el ancho de las distribuciones de estados y por lo tanto con el ancho de las bandas de energía, para este sistema son

$$\mu_A^{(2)} = \mu_B^{(2)} = 2\beta^2 \quad (2.33)$$

como en el sistema infinito de un sólo tipo de átomos. Así los espesores de las densidades locales de estados son las mismas.

El tercer momento $\mu_A^{(3)}$ cuantifica el sesgo (asimetría con respecto a la distribución normal), mientras que el cuarto momento $\mu_A^{(4)}$ cuantifica la curtosis (amplitud con respecto a la distribución normal). Los dos momentos anteriores muestran que en un compuesto AB la ocupación se favorece o carga hacia uno de los componentes atómicos, lo cual indica transferencia de carga de un tipo de átomo a otro [21].

2.1.5. MgO

Los **Óxidos Metálicos** son un tipo de compuesto binario en cuyo caso se forma una banda de conducción y una de valencia. los espacios entre las bandas son llamados bandas prohibidas. En los sólidos semiconductores convencionales, es decir, los sistemas elementales (grupo del carbono), III-V y II-VI (como el MgO), el origen de la banda prohibida se deriva de la regla de octeto. Los electrones se agrupan en 8 para crear configuraciones de capa cerrada basadas en los orbitales atómicos s y p, como se ilustra en la figura 2.9 [28]. Como una tendencia general, la brecha de energía aumenta con la ionicidad entre los orbitales [28]. Esto también implica que la separación de los orbitales de enlace “colgantes” (*dangling bond orbitals* en inglés) aumente, acercándolos a las bandas. La presencia de interacciones adicionales con los

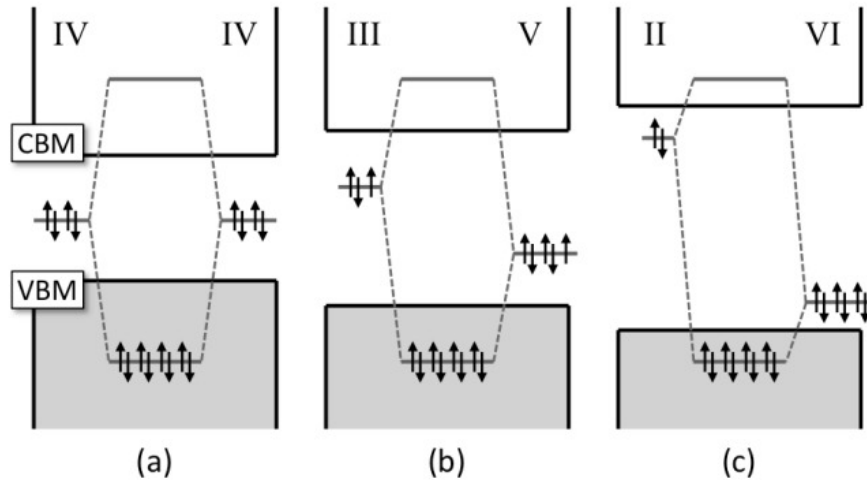


Figura 2.9: Modelo esquemático que ilustra como se forman las bandas de valencia y conducción debido a la hibridación entre orbitales atómicos s y p, abriendo una banda prohibida en (a) elemental, (b) III-V y (c) II-VI [28].

orbitales ocupados o no ocupados (por ejemplo orbitales d de metales de transición) da lugar a interacciones secundarias enlace-antienlace.

Un grupo principal de óxidos como el MgO o Al_2O_3 tienen un GAP muy grande por lo que son materiales aislantes [28]. Aunque por sí solo el magnesio cristalino sería un conductor, al agregar el oxígeno a la red la nueva superposición de orbitales formaría una brecha como la mostrada en la figura 2.9(c), donde el magnesio es del grupo IIA y el oxígeno del grupo VIA, conformando un material aislante.

El esquema de la figura 2.10 representa cualitativamente la combinación de orbitales atómicos en la formación de bandas de enlace (B. E.) y antienlace (B. A.) para el óxido de magnesio sólido. Debido a que el orbital del oxígeno $|O\rangle$ es más bajo en energía, su contribución de estados a la banda de enlace es mucho mayor que la del magnesio $|Mg\rangle$, por lo que en la combinación lineal el coeficiente correspondiente al oxígeno es mucho mayor que el coeficiente correspondiente al magnesio.

El **Centro F** (del alemán *farbzentrum*) es un tipo de defecto cristalográfico en el que una vacancia de un anión (como el oxígeno) es “ocupada” por uno o más electrones en un cristal (ver figura 2.11). Para el caso del óxido de Magnesio la vacancia será ocupada por dos electrones provenientes de los Magnesios.

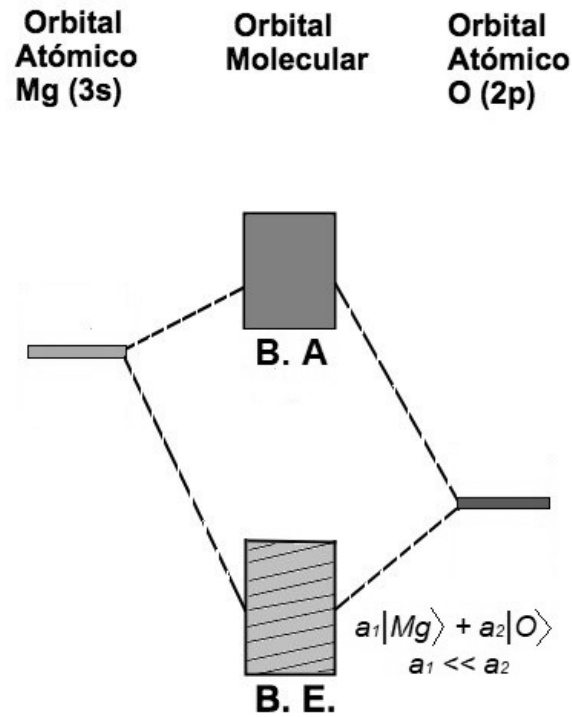


Figura 2.10: Combinación de orbitales atómicos en la formación de bandas de enlace (B. E.) y antienlace (B.A.) para el óxido de magnesio sólido. Debido a que el orbital del oxígeno es más bajo en energía, su contribución de estados a la banda de enlace es mucho mayor que la del magnesio.

Al generar la vacancia de oxígeno en la superficie, un estado $|Mg\rangle$ es posicionado entre las bandas B. E. y B. A. de la figura 2.10 que en este caso es ocupado por los electrones que suplen la vacancia. La utilidad de estos defectos para el soporte de cúmulos ha sido estudiada previamente [11, 16].

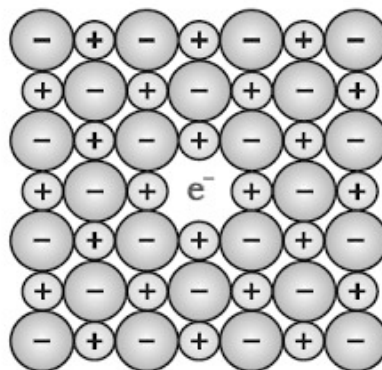


Figura 2.11: Representación de una superficie con Centro F.

Una superficie puede ser modelada haciendo un “corte” a un cristal en distintos planos de la red cristalina. Estos planos cristalográficos son usualmente caracterizados por los índices de Miller (h, k, l), que son los recíprocos de las intersecciones de dicho plano con los ejes X, Y, Z de la red real [27]. Así para una red cristalina cúbica como la del óxido de magnesio MgO, el plano (100) es equivalente al (010) y (001), pero representa una configuración distinta a la del plano (111) por ejemplo. En la figura 2.12 [29] se observa la configuración de una superficie de óxido de magnesio observando distintos planos en la red cristalina. Nótese que el remover un oxígeno en cada superficie tendría consecuencias distintas dado el distinto número de magnesios vecinos en cada uno.

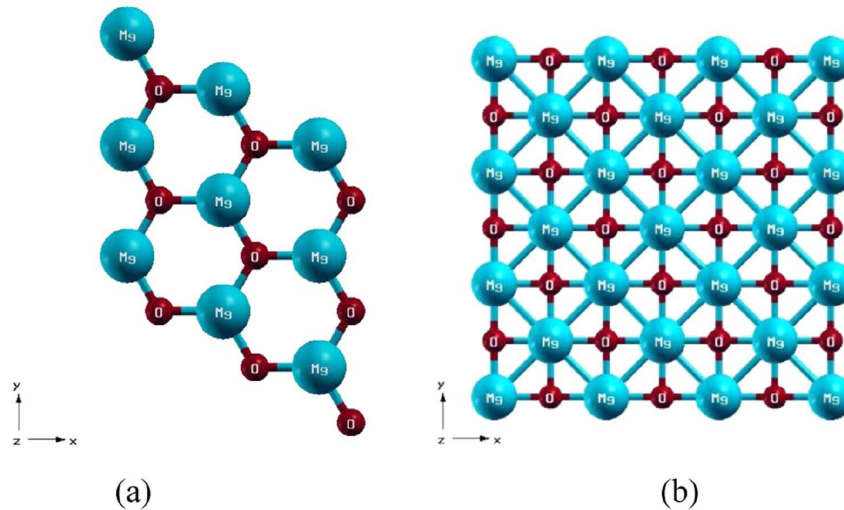


Figura 2.12: (a) Superficie MgO(111), (b) Superficie MgO(100) [29].

2.2. Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

La mecánica cuántica ha sido una base fundamental para entender el comportamiento de la naturaleza en escalas donde la física clásica encontró anomalías. Dentro de esta rama la ecuación de Schrödinger, usada en la sección anterior, es por excelencia la herramienta que permite develar los comportamientos cuánticos. Esta ecuación representa un modelo consolidado, sin embargo su alcance no puede extenderse más allá de sistemas simples como lo son átomos y moléculas, puesto que al aumentar el

número de elementos atómicos también aumenta el número de ecuaciones a resolver. La ecuación de Schrödinger permite describir un sistema cuántico caracterizándolo con su energía, el estado fundamental de dicho sistema será el que posea la mínima energía y por lo tanto será el estado más estable.

Con el objeto de investigar sistemas en la nanoescala es necesario modelar la interacción entre átomos con la mayor precisión posible. El número de interacciones a considerar depende del número de elementos del sistema, ya sean núcleos o electrones. Agregar un elemento al sistema implica nuevas interacciones que serán tan significativas al grado de inducir cambios estructurales en el sistema inicial. Esta dinámica escapa de los alcances de una simple ecuación de Schrödinger, por lo que serán necesarias otras formas de aproximar los estados de los sistemas poliatómicos.

2.2.1. La ecuación de Schrödinger

En la mecánica cuántica es la función de onda Ψ la que nos permite obtener toda la información de un sistema, ésta se calcula a partir de la ecuación de Schrödinger (no relativista) usada en las secciones anteriores. Utilizando el Hamiltoniano para una única partícula con energía cinética \hat{K} , energía potencial \hat{V} y m la masa del electrón se tiene:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r}, t) \quad (2.34)$$

Para este sistema la ecuación de Schrödinger (no relativista) dependiente del tiempo es:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r}, t) = \left[-\frac{\hbar}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r}, t)\right]\Psi(\vec{r}, t) \quad (2.35)$$

Cuando el hamiltoniano no depende del tiempo, la función de onda puede escribirse como el producto de una parte espacial y una temporal:

$$\Psi(\vec{r}, t) = \Psi(\vec{r})e^{-i\omega t} \quad (2.36)$$

De esta forma la ecuación queda reducida a:

$$\left[-\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}) \quad (2.37)$$

como se mencionó, el conocer la estructura electrónica de átomos, moléculas y en este caso cúmulos, nos permite conocer también las propiedades de estos sistemas, pues es dicha estructura electrónica la responsable de sus propiedades físicas y químicas. La ecuación 2.37 sirve para sistemas estacionarios donde las interacciones son independientes del tiempo.

Supóngase ahora un sistema de muchos átomos, que puede verse como un conjunto de n núcleos atómicos con masa M cargados positivamente, y m electrones con masa m_e ($M \gg m_e$) cuya carga es negativa. Es posible considerar núcleos y electrones como cargas puntuales interactuando entre sí eléctricamente. El hamiltoniano de este sistema incluye las contribuciones a la energía tanto de núcleos como de electrones y de las interacciones entre ambos:

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2} \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_i^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{iA} \frac{e^2 Z_A}{r_{iA}} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{A \neq B} \frac{e^2 Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (2.38)$$

donde M_A es la masa del núcleo en la posición \vec{r}_A , \vec{r}_i es la posición del i -ésimo electrón, e es la magnitud de la carga del electrón, $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$, $r_{AB} = |\vec{r}_A - \vec{r}_B|$ y $r_{iA} = |\vec{r}_i - \vec{r}_A|$. Los primeros dos términos corresponden a la energía cinética de núcleos y electrones respectivamente. Los restantes tres términos corresponde a las interacciones coulombianas electrón-núcleo, electrón-electrón y núcleo-núcleo en ese orden. Se tiene entonces una función de onda

$$\Psi = \Psi(\vec{R}, \vec{r}) \quad \text{con } R = \{\vec{R}_1 \dots \vec{R}_n\}, \quad r = \{\vec{r}_1 \dots \vec{r}_m\} \quad (2.39)$$

Esta dependencia de Ψ representa un problema prácticamente imposible de resolver sin antes hacer algunas aproximaciones.

Debido a que $M \gg m_e$ (la razón entre estas es de alrededor de 2×10^3) y a que las

interacciones coulombianas son similares en magnitud, el movimiento de los electrones es mucho mayor que el movimiento de los núcleos. Por esta razón podemos suponer que los electrones se encuentran en el estado fundamental con respecto a la configuración de los núcleos cuyas posiciones pueden considerarse fijas. Tomando entonces la energía cinética nuclear como cero y usando unidades atómicas ($m_e = e = \hbar = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1$), el hamiltoniano puede reescribirse como

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,A} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A \neq B} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (2.40)$$

El primer término (\hat{T}) representa el movimiento electrónico, el segundo término puede verse como un potencial externo (\hat{V}_{ext}), debido a los núcleos, actuando sobre los electrones. El tercer término (\hat{U}) es debido a la repulsión electrónica, mientras que el cuarto (\hat{V}_{NN}) es debido a la repulsión entre núcleos. Este último término, dado que los núcleos se consideran fijos, contribuye a la energía total como una constante, por lo que descartarlo de la ecuación no afecta la forma de la función de onda buscada. Omitiendo entonces la repulsión entre núcleos llegamos a

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_{r_i}^2 - \sum_{i,A} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.41)$$

ecuación que representa el hamiltoniano electrónico \hat{H}_e cuya expresión reducida es

$$\hat{H}_e = \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{U} \quad (2.42)$$

Esta aproximación que separa el movimiento nuclear del movimiento electrónico es conocida como aproximación de Born-Oppenheimer. Se observa que los operadores de energía cinética \hat{T} y de interacción electrónica \hat{U} son los mismos para cualquier sistema de partículas con interacción coulombiana. Entonces la forma de determinar si el sistema es átomo, molécula o sólido depende sólo del potencial externo \hat{V}_{ext} . De manera análoga el sistema de muchos cuerpos difiere del de un sólo cuerpo por el término \hat{U} .

La ecuación de Schrödinger correspondiente al hamiltoniano electrónico es

$$\hat{H}_e(\vec{r}, \vec{R})\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E_e(\vec{R})\Psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.43)$$

Dado que \hat{H}_e , para un sistema dado, depende únicamente de \hat{V}_{ext} , la ecuación 2.43 nos indica que la energía depende únicamente de las posiciones nucleares \vec{R} . Esto es suponiendo que los electrones se encuentran en su estado base con respecto a una configuración nuclear dada. Como consecuencia, existe una relación entre la energía del sistema E_e y la geometría de este representada por las configuraciones nucleares \vec{R} . A esta relación $E_e(\vec{R})$ se le conoce como **Superficie de Energía Potencial**. La figura 2.13 representa una superficie de energía potencial como función de la configuración geométrica de los sistemas.

Sin embargo una sencilla resolución de la ecuación de Schrödinger $H\Psi = E\Psi$ para sistemas de muchos electrones es actualmente imposible. Consideremos una molécula con N electrones en total, experimentalmente conocida. La función de onda para muchos electrones es un campo escalar complejo $\Psi(\vec{r}_1, \sigma_1; \dots \vec{r}_N, \sigma_N)$. La parte espacial depende de las $3N$ coordenadas de los electrones en un espacio cartesiano $3N$ dimensional. Para conocer el estado base de la función de onda, usando el principio variacional, se debe minimizar el elemento de matriz $\langle\Psi|H|\Psi\rangle/\langle\Psi|\Psi\rangle$ donde H es el Hamiltoniano [30]. Esto requiere una repetición impresionante de operaciones, lo cual ocupa demasiado tiempo. Entonces es prácticamente imposible encontrar el estado base de la función de onda de una molécula con N electrones mediante un método sencillo (sin mencionar que también hay estados excitados).

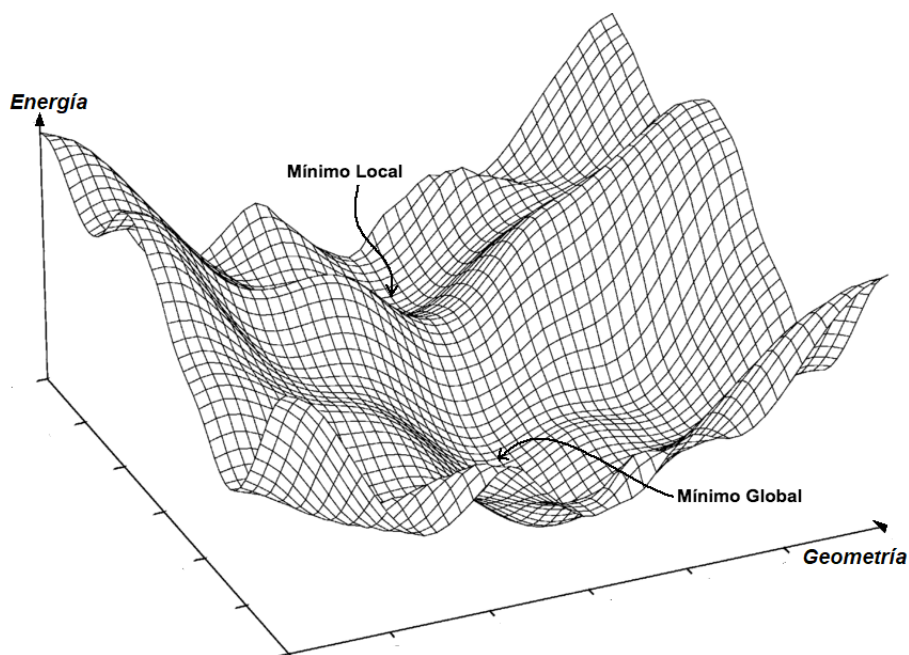


Figura 2.13: Superficie de Energía Potencial. La energía depende de la geometría del sistema, es decir de $3N$ coordenadas espaciales correspondientes a las posiciones atómicas (imagen modificada de [31]).

2.2.2. Aproximación de electrones no interactuantes

Generalmente el mínimo global de energía determina la geometría de una molécula, o la estructura de la red de un sólido así como todas sus vibraciones y rotaciones. Sin embargo, para grandes sistemas con N electrones la función de onda depende de las $3N$ coordenadas de estos. Observamos en este punto que, con una función de onda exacta del estado base, es fácil calcular la densidad de probabilidad del sistema:

$$n(\vec{r}) = \int d^3r' |\Psi(\vec{r}, \vec{r}')|^2 \quad (2.44)$$

La densidad de probabilidad nos indica que la probabilidad de encontrar un electrón en d^3r alrededor de \vec{r} es $n(\vec{r})d^3r$.

Para una molécula de H_2 en equilibrio, esto se vería como se mostró en la figura 2.2, en la cual se observa que el electrón puede encontrarse entre los núcleos donde el enlace químico fue formado.

Imaginemos un sistema de dos electrones no interactuantes en algún potencial $V_s(\vec{r})$, elegido de alguna manera para imitar al sistema electrónico verdadero (real). Debido a que los electrones no interactúan, sus coordenadas no están acopladas y sus funciones son un simple producto de funciones de onda de un electrón, llamadas orbitales, tales que:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_s(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (2.45)$$

donde

$$\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi_0(\vec{r}_1)\phi_0(\vec{r}_2) \quad (2.46)$$

Este es un conjunto de ecuaciones muy simple de resolver, pues hay únicamente 3 coordenadas. Incluso para muchos electrones, digamos N , aún se necesita resolver únicamente una ecuación 3-D ocupando las soluciones los primeros $N/2$ niveles, en comparación con las $3N$ coordenadas que surgen al resolver la ecuación de Schrödinger. Si se puede tener entonces un sistema no interactuante que imite al verdadero sistema, entonces se tendrá un problema computacional mucho más tratable para resolver.

La imitación o aproximación consiste en lo siguiente: si se piensa aproximar la función de onda real como un producto de orbitales sin interacción y entonces minimizamos la energía, encontraremos las ecuaciones que nos llevarán a un potencial efectivo $V_{eff}(\vec{r})$ [30].

2.2.3. Principio variacional

El método variacional es una aproximación que permite encontrar soluciones aproximadas al problema de eigenvalores $\hat{O}\phi(x) = \omega\phi(x)$, por lo que es válido para la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo $\hat{H}\phi = \varepsilon|\phi\rangle$ [32].

Dado el operador \hat{H} , existe un conjunto infinito $\{\phi_\alpha\}$ de soluciones exactas de la ecuación de Schrödinger, de modo que

$$\hat{H}|\phi_\alpha\rangle = \varepsilon_\alpha|\phi_\alpha\rangle \quad \alpha = 0, 1, \dots \quad (2.47)$$

con $\varepsilon_0 \leq \varepsilon_1 \leq \varepsilon_2 \leq \dots \leq \varepsilon_\alpha \leq \dots$

$\{\varepsilon_\alpha\}$ es discreto y dado que \hat{H} es hermitiano, los ε_α son reales y sus correspondiente funciones son ortonormales ($\langle \phi_\alpha | \phi_\beta \rangle = \delta_{\alpha\beta}$), entonces

$$\langle \phi_\alpha | \hat{H} | \phi_\beta \rangle = \varepsilon_\alpha \delta_{\alpha\beta} \quad (2.48)$$

Si las eigenfunciones de \hat{H} forman una base completa, cualquier función $|\bar{\phi}\rangle$ que satisfaga las mismas condiciones de frontera que la base $\{|\phi_\alpha\rangle\}$ puede ser escrita como una combinación lineal de esta

$$|\bar{\phi}\rangle = \sum_{\alpha} |\phi_\alpha\rangle c_\alpha = \sum_{\alpha} |\phi_\alpha\rangle \langle \phi_\alpha | \bar{\phi} \rangle \quad (2.49)$$

El **principio variacional** afirma que dada una función $|\bar{\phi}\rangle$ que satisface las condiciones de frontera apropiadas (nula en el infinito), entonces el valor esperado del hamiltoniano es una cota superior de la energía exacta del estado base, es decir

$$\langle \bar{\phi} | \hat{H} | \bar{\phi} \rangle \geq \varepsilon_0 \quad (2.50)$$

la igualdad se da cuando $|\bar{\phi}\rangle$ es idéntica a $|\phi_0\rangle$. Este principio es de suma importancia pues indica que la energía de una función de onda aproximada es siempre mayor que la energía del estado base ε_0 . De esta forma, al hacer aproximaciones la energía más baja corresponderá a la mejor función de onda [32].

Consideremos ahora la función de prueba $|\bar{\phi}\rangle$ normalizada que depende de un conjunto de parámetros, entonces el valor esperado del hamiltoniano será función de dichos parámetros, por lo que es necesario determinar los valores de estos para los cuales $\langle \bar{\phi} | \hat{H} | \bar{\phi} \rangle$ es un mínimo.

Considerando únicamente variaciones lineales de la función de prueba, es decir, si

$$|\phi\rangle = \sum_i c_i |\psi_i\rangle \quad (2.51)$$

donde $\{|\psi_i\rangle\}$ es un conjunto fijo de N funciones base (reales y ortonormales), encontrar

el conjunto óptimo de coeficientes $\{c_i\}$ se reduce a la diagonalización de una matriz. La representación matricial del operador hamiltoniano en la base $\{|\psi_i\rangle\}$ es una matriz \mathbf{H} de $N \times N$ con elementos

$$(\mathbf{H})_{ij} = H_{ij} = \langle \psi_i | \hat{H} | \psi_j \rangle \quad (2.52)$$

Como la función de prueba está normalizada y su base es ortonormal

$$\langle \bar{\phi} | \bar{\phi} \rangle = \sum_{ij} c_i c_j \langle \psi_i | \psi_j \rangle = \sum_i c_i^2 = 1 \quad (2.53)$$

entonces el valor esperado

$$\langle \bar{\phi} | \hat{H} | \bar{\phi} \rangle = \sum_{ij} c_i \langle \psi_i | \hat{H} | \psi_j \rangle c_j = \sum_{ij} c_i c_j H_{ij} \quad (2.54)$$

es una función de los coeficientes de expansión. El problema consiste en encontrar el conjunto de parámetros para los cuales $\langle \bar{\phi} | \hat{H} | \bar{\phi} \rangle$ es un mínimo (que acotara por arriba a ε_0), sin embargo no es tan simple resolver la ecuación

$$\frac{\partial}{\partial c_k} \langle \bar{\phi} | \hat{H} | \bar{\phi} \rangle = 0 \quad k = 1, 2, \dots, N \quad (2.55)$$

porque los N parámetros no son independientes debido a la condición de normalización, entonces únicamente $N-1$ coeficientes son independientes. Esto se resuelve por el método de multiplicadores de Lagrange cuya función es

$$\mathcal{L}(c_1, \dots, c_N, E) = \langle \bar{\phi} | \hat{H} | \bar{\phi} \rangle - E(\langle \bar{\phi} | \hat{H} | \bar{\phi} \rangle - 1) = \sum_{ij} c_i c_j H_{ij} - E(\sum_i c_i^2 - 1) \quad (2.56)$$

como sólo se “agrega” un cero a la ecuación 2.54, entonces el mínimo del valor esperado y de \mathcal{L} se da para los mismos valores de los coeficientes. De esta manera el coeficiente c_N es determinado por la condición de normalización y el multiplicador indeterminado E es tal que

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial c_k} = 0 \quad k = 1, 2, \dots, N-1, N \quad (2.57)$$

de donde se llega a que

$$\sum_j H_{ij}c_j - Ec_i = 0 \quad (2.58)$$

introduciendo un vector columna \vec{c} con elementos c_i

$$\mathbf{H}\vec{c} = E\vec{c} \quad (2.59)$$

que es el problema estándar de eigenvalores para la matriz \mathbf{H} . Dado que es una matriz simétrica, la ecuación puede resolverse dando N eigenvectores ortonormales \vec{c}_α y sus correspondientes eigenvalores E_α tales que $E_0 \leq E_1 \leq \dots \leq E_{N-1}$, por lo que introduciendo una matriz diagonal \mathbf{E} para estos eigenvalores y la matriz de eigenvectores \mathbf{C} con elementos $C_{i\alpha}$, las N relaciones de la ecuación 2.59 se escriben

$$\mathbf{H}\mathbf{C} = \mathbf{C}\mathbf{E} \quad (2.60)$$

Así, en lugar de encontrar una solución para $|\bar{\phi}\rangle$ y los coeficientes de expansión, hemos hallado N soluciones

$$|\bar{\phi}_\alpha\rangle = \sum_{i=1}^N C_{i\alpha}|\psi_i\rangle \quad \alpha = 0, 1, \dots, N-1 \quad (2.61)$$

Para encontrar el significado de las E 's observamos que

$$\langle \bar{\phi}_\beta | \hat{H} | \bar{\phi}_\alpha \rangle = \sum_{ij} c_{i\beta} \langle \psi_i | \hat{H} | \psi_j \rangle c_{j\alpha} = E_\alpha \delta_{\alpha\beta} \quad (2.62)$$

donde el eigenvalor E_α es el valor esperado del hamiltoniano con respecto a $|\bar{\phi}_\alpha\rangle$. En particular, el eigenvalor más bajo E_0 es la mejor aproximación posible a la energía del estado base de \hat{H} en el espacio expandido por las funciones base $\{|\psi_i\rangle\}$. Más aún, el principio variacional nos dice que $E_0 = \langle \bar{\phi}_0 | \hat{H} | \bar{\phi}_0 \rangle \geq \varepsilon_0$.

El significado de los eigenvalores E_α restantes es que $E_\alpha \leq \varepsilon_\alpha$, es decir, E_1 es una cota superior a la energía del primer estado excitado de \hat{H} , E_2 a la del segundo y así sucesivamente.

2.2.4. Aproximación Hartree-Fock

Hemos llegado a que el hamiltoniano de un sistema con varios electrones, en unidades atómicas, se encuentra descrito por la ecuación 2.41. Si definimos el hamiltoniano de un sólo electrón i como \hat{h}_i (energía cinética y potencial debido al núcleo) y la interacción coulombiana entre el electrón i y el electrón j como g_{ij} ($i \neq j$), entonces el hamiltoniano se reescribe como

$$\hat{H} = \sum_i \hat{h}_i + \sum_{i>j} g_{ij} \quad (2.63)$$

Para un sistema de N electrones la función de onda depende al menos de las $3N$ variables espaciales. La más simple función de onda antisimétrica que puede ser usada para describir el estado base Ψ_0 , es un simple determinante de Slater

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\dots\chi_N\rangle \quad (2.64)$$

Esta forma de la solución supone que cada χ_i es una función que satisface una ecuación de Schrödinger para el hamiltoniano de un electrón. El principio variacional establece que la mejor función de onda de esta forma funcional es aquella que proporciona la más baja energía posible, $E_0 = \langle\Psi_0|\hat{H}|\Psi_0\rangle$, donde \hat{H} es el Hamiltoniano electrónico completo. La flexibilidad funcional en la función de onda 2.64 está en la elección de los espín orbitales, por lo que minimizando el funcional E_0 con respecto a los espín-orbitales se llega a una ecuación llamada la **ecuación de Hartree-Fock** que determina los espín orbitales óptimos.

$$\hat{f}(i)\chi(\vec{x}_i) = \varepsilon\chi(\vec{x}_i) \quad (2.65)$$

Esta ecuación es una ecuación de eigenvalores, que se justifica por la subsección anterior, donde $\hat{f}(i)$ es el operador efectivo de un electrón llamado operador de Fock cuya forma es

$$\hat{f}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + v^{HF}(i) \quad (2.66)$$

donde el primer término es de energía cinética de dicho electrón y el segundo término es su interacción con los M núcleos. El término $v^{HF}(i)$ es el potencial aproximado experimentado por el i -ésimo electrón debido a la presencia de los restantes $N-1$ electrones, se le conoce como potencial de Hartree-Fock y es tal que

$$v^{HF}(i) = \sum_{i \neq j} \left[\int \chi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_j(2) d\vec{x}_2 \right] \chi_i + \delta_{m_s} \sum_{i \neq j} \left[\int \chi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(2) d\vec{x}_2 \right] \chi_j \quad (2.67)$$

El primero de los dos términos representa la interacción de Coulomb \mathcal{J}_{ij} , mientras que el segundo término es el término de intercambio \mathcal{K}_{ij} . El factor δ_{m_s} es una delta que es 1 para espín igual y 0 para espín distinto, esto quiere decir que hay interacción de intercambio sólo para electrones con mismo espín.

El problema de esta ecuación es que al resolver para χ_i aparecen los χ_j en la integral, lo que lo hace un sistema acoplado, sin embargo es posible resolverlo por aproximaciones sucesivas. El método también se conoce como de campo auto consistente (*self consistent field SCF*) [32]. La idea básica del método SCF es simple: haciendo una suposición inicial de espín-orbitales, se puede calcular un campo aproximado v^{HF} visto por cada electrón y luego resolver la ecuación 2.65 para un nuevo conjunto de espín orbitales. Usando estas nuevas funciones es posible obtener un nuevo campo repitiendo el procedimiento hasta encontrar auto consistencia (que la diferencia en el campo sea menor a cierta cota). La solución al problema de eigenvalores de Hartree-Fock es un conjunto $\{\chi_k\}$ de funciones ortonormales espín-orbitales con energías orbitales $\{\varepsilon_k\}$.

2.2.5. Teoremas de Hohenberg-Kohn

Volviendo a la ecuación 2.42 para el hamiltoniano electrónico ($\hat{H}_e = \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{U}$) descrito anteriormente, observamos que el potencial externo es el que determina la dinámica y energía del sistema electrónico.

Consideremos entonces un potencial externo en general como la suma de los po-

tenciales externos que experimenta cada partícula:

$$\hat{V}_{ext} = \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i) \quad (2.68)$$

Debido a lo anterior se considera que la función de onda ψ depende de v (que a su vez depende de \vec{r}) al igual que \hat{T} , \hat{U} y la energía E . Se dice entonces que todas las variables anteriores son funcionales del potencial externo. La ecuación de Schrödinger en términos de funcionales es:

$$\left(\hat{T}[v] + \hat{V}_{ext}[v] + \hat{U}[v] \right) \psi[v] = E[v] \psi[v] \quad (2.69)$$

Esta ecuación 2.69 nos dice que es el potencial v el que determina a la función de onda ψ y por lo tanto la energía del sistema. De esta manera el problema reside en hallar el potencial V_{ext} . Como este potencial depende de la configuración del sistema, y por lo tanto de la distribución de los electrones, Hohenberg y Kohn enunciaron un teorema que permite simplificar el problema.

Teorema 1: *el potencial (más allá de una constante arbitraria y de la normalización) está determinado por la densidad ρ del estado base [33].*

Este primer teorema nos dice que existe una correspondencia biunívoca entre densidad de estado y potencial externo pues $\hat{V}_{ext} = \hat{V}_{ext}[\rho]$. Además, no sólo el potencial externo es funcional de la densidad electrónica, sino también la función de onda del estado base $\psi_0 = \psi_0[\rho_0]$. El resultado puede extenderse al resolver la ecuación de eigenvalores para la energía E_0 que también será un funcional, así como cualquier observable \hat{O} :

$$\hat{O}[\rho] = \langle \psi[\rho] | \hat{O} | \psi[\rho] \rangle \quad (2.70)$$

En particular, el observable más importante en el caso de un sistema de átomos es la energía del estado base E_0 que corresponde al valor esperado del hamiltoniano. Dado un potencial externo $v(\vec{r})$, la energía E_0 puede escribirse como

$$E_0^v = E_0^v[\rho_0] = \langle \psi[\rho_0] | \hat{H} | \psi[\rho_0] \rangle = \langle \psi[\rho_0] | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}_{ext} | \psi[\rho_0] \rangle \quad (2.71)$$

Separando el hamiltoniano y usando la linealidad llegamos a que

$$E_0^v = \langle \psi[\rho_0] | \hat{T} + \hat{U} | \psi[\rho_0] \rangle + \int v(\vec{r}) \rho_0(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.72)$$

de donde se definen los funcionales de Hohenberg-Kohn y de energía respectivamente como

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = \langle \psi[\rho_0] | \hat{T} + \hat{U} | \psi[\rho_0] \rangle \quad (2.73)$$

$$E^v[\rho(\vec{r})] = \int v(\vec{r}) \rho_0(\vec{r}) d\vec{r} + F_{HK}[\rho(\vec{r})] \quad (2.74)$$

De las ecuaciones anteriores observamos que el funcional de Hohenberg-Kohn es independiente del potencial externo, por lo que es un funcional universal que es válido para cualquier sistema.

Hasta ahora el primer teorema de Hohenberg-Kohn nos dice que existe un funcional de la densidad electrónica que resuelve la ecuación de Schrödinger, reduciendo el número de variables, y que permite calcular la energía del estado base de un sistema. Sin embargo es necesario saber cómo encontrar dicho funcional ya que se demostró su existencia. El segundo teorema define una propiedad del funcional de la densidad que permitirá aproximarlos.

Teorema 2: *La densidad electrónica que minimiza la energía sobre todo el funcional es la densidad electrónica real, correspondiente a la solución completa de la ecuación de Schrödinger.*

Demostración: Dada la relación biunívoca entre la función de onda y el funcional de la densidad electrónica, cada función de onda de prueba Ψ' corresponde a una densidad de prueba ρ' . La energía del estado fundamental se obtiene usando el principio variacional como

$$E_0^v = \min_{\Psi'} \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle \quad (2.75)$$

La minimización puede llevarse en dos etapas, primero fijando una densidad de prueba $\rho'(\vec{r})$ y minimizando sobre el subconjunto de funciones de onda antisimétricas que

producen dicha densidad restringidas por las relaciones

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \quad (2.76)$$

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (2.77)$$

Las funciones de onda correspondiente a dicha densidad son Ψ_ρ^α , por lo que el mínimo restringido es

$$E^v[\rho'(\vec{r})] \equiv \min_\alpha \langle \Psi_\rho^\alpha | \hat{H} | \Psi_\rho^\alpha \rangle = \int v(\vec{r}) \rho'(\vec{r}) d\vec{r} + F[\rho'(\vec{r})] \quad (2.78)$$

Hasta este paso el resultado será Ψ'_0 que proporciona la menor energía para la densidad electrónica $\rho'(\vec{r})$. $F[\rho']$, que no depende del potencial externo, es el funcional universal relacionado con el funcional de Hohenberg-Kohn, de modo que

$$F[\rho'(\vec{r})] = \langle \Psi_\rho^\alpha | \hat{T} + \hat{U} | \Psi_\rho^\alpha \rangle \quad (2.79)$$

La siguiente etapa en la minimización consiste en quitar la restricción de la densidad fija y realizar la búsqueda sobre todas las densidades ρ'

$$E_0^v = \min_{\rho'} E^v[\rho'(\vec{r})] = \min_{\rho'} \left\{ \int v(\vec{r}) \rho'(\vec{r}) d\vec{r} + F[\rho'(\vec{r})] \right\} \quad (2.80)$$

Con este procedimiento se obtiene la energía si $\rho'(\vec{r})$ coincide con la densidad electrónica real (y si no hay degeneración de estados).

De esta manera la formulación de Hohenberg-Kohn del funcional de la densidad electrónica nos proporciona una herramienta que reduce el número de variables al considerar la densidad electrónica como variable. Sin embargo, pese a todo el formalismo de estas pruebas de existencia y unicidad, el método para construir la densidad electrónica fue desarrollado posteriormente por Kohn y Sham.

2.2.6. El desarrollo de Kohn-Sham

La formalidad de los teoremas de Hohenberg-Kohn es incuestionable, sin embargo, no es muy útil en la práctica para cálculos reales. Una forma de solución no analítica sería un método iterativo que parte de densidades de prueba que mejoran con cada paso. Las ecuaciones de Hartree Fock se basan en funciones de onda que son útiles por su enfoque iterativo.

Como se vio, la aproximación de Hartree supone que todo electrón se mueve en un potencial efectivo para una partícula [30], descrito como

$$v_H(\vec{r}) = -\frac{Z}{|\vec{r}|} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (2.81)$$

El primer término es el potencial de Coulomb de un núcleo con número atómico Z , mientras que el segundo término corresponde al potencial causado por la densidad electrónica media $\rho(\vec{r})$, que a su vez puede expresarse como

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{j=1}^M |\phi_j(\vec{r})|^2 \quad (2.82)$$

donde j corresponde a los M eigenvalores más chicos. Las interacciones con los N electrones están incluidas en el potencial. Esto como se mencionó al principio de la sección, convierte un problema $3N$ dimensional acoplado a N “problemas” 3 dimensionales de un sólo electrón que se mueve en un campo efectivo v_H cuya ecuación es

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_H(\vec{r}) \right] \phi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j \phi_j(\vec{r}) \quad j = 1, \dots, N \quad (2.83)$$

para resolver estas ecuaciones de forma iterativa por aproximaciones sucesivas, se define de manera aproximada una densidad electrónica $\rho(\vec{r})$ y con ello un potencial $v_H(\vec{r})$ que se usa para resolver la ecuación 2.83. Con la ecuación 2.82 se calculan las funciones de onda $\phi(\vec{r})$. Dicha expresión nos servirá para calcular la desviación en la energía de la ecuación de Hartree. El proceso se repite con densidades que cambian a cada paso hasta que la desviación sea menor a cierta cantidad definida previamente.

Retomando la formulación de Hohenberg-Kohn, es posible retomar las ecuaciones de Hartree obtenidas con el principio variacional. Basándose en el método de Hartree, Kohn y Sham aplicaron la teoría del funcional de la densidad al sistema de N electrones no interactuantes en un potencial externo [34].

Retomando las ecuaciones 2.78 y 2.79, el principio variacional para este sistema es

$$E^v[\rho'(\vec{r})] \equiv \int v(\vec{r})\rho'(\vec{r})d\vec{r} + T_s[\rho'(\vec{r})] \geq E \quad (2.84)$$

donde $T_s[\rho'(\vec{r})]$ es la energía cinética del sistema con densidad $\rho'(\vec{r})$, recordando que el término U de interacción es cero, y es tal que

$$T_s[\rho'(\vec{r})] = -\frac{1}{2} \sum_j^N \langle \phi_j | \nabla^2 | \phi_j \rangle \quad (2.85)$$

Se busca que la densidad de Hartree descrita por la ecuación 2.82 sea estacionaria con respecto a las variaciones de la densidad $\rho'(\vec{r})$ que mantengan invariante el número de electrones. Se implementa entonces el método variacional de multiplicadores de Lagrange (con conservación de partículas) buscando la densidad que minimiza la energía. Se llega a que la energía del estado fundamental es

$$E = \sum_{j=1}^N \varepsilon_j \quad (2.86)$$

mientras que la densidad electrónica es

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N |\phi_j(\vec{r})|^2 \quad (2.87)$$

Para poder incluir la interacción electrónica Kohn y Sham utilizaron el funcional universal F definido en la ecuación 2.73 conformado por la energía cinética y la interacción electrónica, de esta forma

$$F[\rho'(\vec{r})] \equiv T_s[\rho'(\vec{r})] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho'(\vec{r})\rho'(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\rho'(\vec{r})] \quad (2.88)$$

donde el primer término es la energía cinética para electrones no interactuantes y que es válido para electrones interactuantes. El segundo término es para la repulsión electrostática, parecido al término de Hartree-Fock en la ecuación 2.67, es llamado término de Hartree y denotado por \mathcal{J} . El tercer y último término es muy importante para la teoría DFT, es llamado **energía de intercambio y correlación**. Dada la definición del funcional universal F como energía cinética T más energía de interacción electrónica E_{ee} , la energía de intercambio y correlación E_{xc} queda definida como

$$E_{xc}[\rho'(\vec{r})] \equiv (T[\rho] - T_s[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - \mathcal{J}[\rho]) \quad (2.89)$$

Esta energía de intercambio y correlación es un funcional de la densidad electrónica que en la práctica sólo puede aproximarse; el buscar esa aproximación es el meollo de DFT [33].

Retomando la ecuación 2.88 para minimizar la energía con el principio variacional, se considera ahora un potencial efectivo v_{eff} , el de Hartree, pero que además incluye un **potencial de intercambio y correlación** v_{xc} de la forma

$$v_{eff}(\vec{r}) \equiv v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}) \quad (2.90)$$

Al minimizar se llega a que la forma del potencial v_{xc} es

$$v_{xc}(\vec{r}) \equiv \left. \frac{\delta E_{xc}[\rho'(\vec{r})]}{\delta \rho'(\vec{r})} \right|_{\rho'=\rho} \quad (2.91)$$

La importancia de esta formulación es que la densidad electrónica que minimiza se puede calcular de la misma forma iterativa que para un sistema de partículas no interactuantes moviéndose en un potencial externo, ahora v_{eff} . Las ecuaciones de Schrödinger correspondientes a cada partícula son

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\vec{r}) \right] \phi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j \phi_j(\vec{r}) \quad j = 1, \dots, N \quad (2.92)$$

mientras que la densidad queda definida como en la ecuación 2.82

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{j=1}^M |\phi_j(\vec{r})|^2 \quad (2.93)$$

Las ecuaciones 2.90, 2.92, 2.93 conforman las ecuaciones autoconsistentes de Kohn-Sham [35].

Finalmente la energía del sistema interactuante es

$$E = \sum_j \varepsilon_j + E_{xc}[\rho(\vec{r})] - \int v_{xc}(\vec{r})\rho(\vec{r}) - \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (2.94)$$

donde el primer término representa la energía de los electrones no interactuantes (energía cinética y de interacción con el núcleo)[34]. Esta ecuación puede verse como una generalización de la expresión hallada con el método de Hartree. obsérvese que si se desprecian los términos de intercambio y correlación se llega a la expresión de Hartree. De encontrarse la forma exacta de $E_{xc}[\rho]$ y $v_{xc}[\rho]$, la solución obtenida para la ecuación de Schrödinger sería exacta. No es así y la búsqueda de los funcionales ha dado pie a una rama de investigación. La figura 2.14 representa, en resumen, los pasos que se siguieron para llegar al desarrollo de Kohn-Sham.

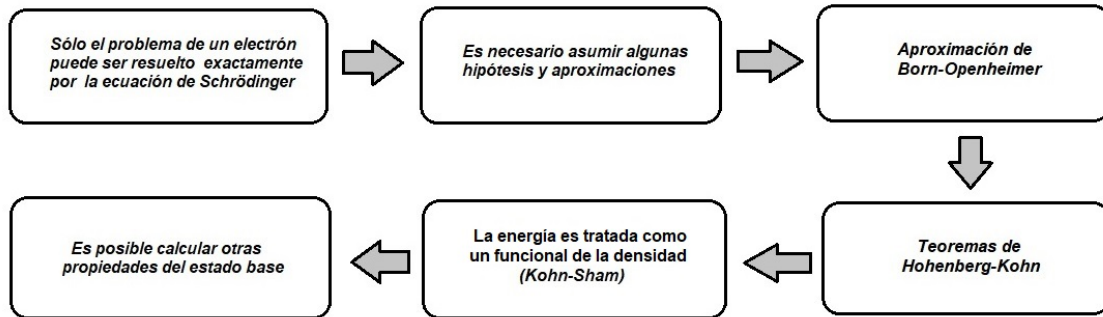


Figura 2.14: Pasos para el desarrollo de la teoría del funcional de la densidad DFT.

2.2.7. Funcionales

Ya que se introdujo el formalismo de Kohn-Sham para tratar cada contribución a la energía electrónica de un sistema atómico o molecular, se observa que es necesaria

la búsqueda de un funcional de la densidad que permita calcular cada contribución a la energía. Esto deja a la búsqueda del funcional de intercambio y correlación $E_{xc}[\rho]$ (que incluye las interacciones no clásicas y la energía cinética no contemplada en las aproximaciones) como la principal aproximación en los cálculos DFT. Aunque la existencia de este funcional está garantizada su forma es desconocida.

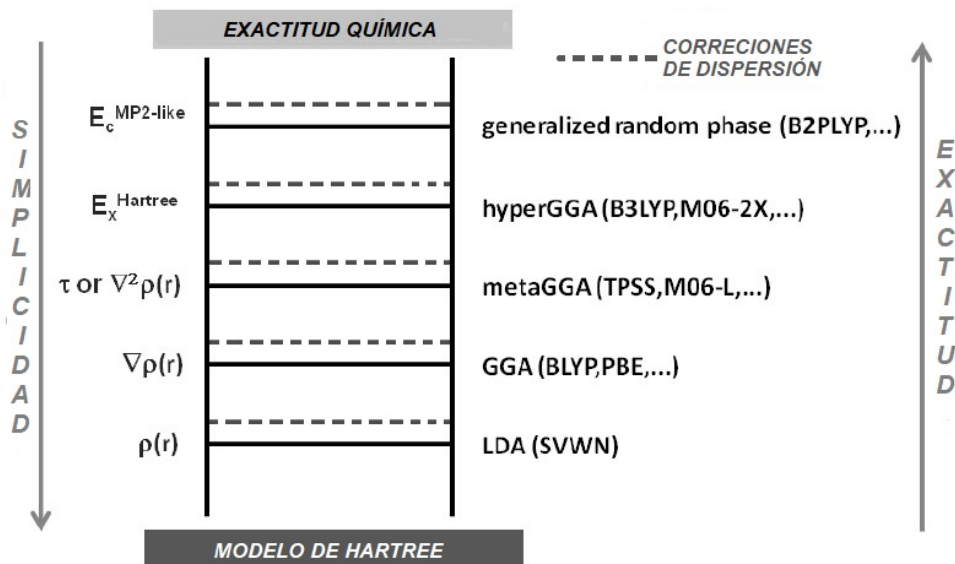


Figura 2.15: Tipos de funcionales según su simplicidad [36].

LDA es la *aproximación de densidad local*, donde se considera que para un gas uniforme de electrones la densidad electrónica se considera constante en todo el espacio, por lo que E_{xc} se aproxima localmente para dicho gas. Estrictamente LDA es válida para densidades que varían muy poco.

Uno de los métodos de aproximación del funcional de intercambio y correlación E_{xc} más conocidos utiliza, además de la densidad electrónica, el gradiente de esta $\nabla\rho$, por lo cual es llamado *aproximación de gradiente generalizado* (GGA), en la que

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\epsilon_{xc}(\rho)\nabla\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.95)$$

donde $\epsilon_{xc}(\rho)$ es la energía de correlación e intercambio por partícula para el gas electrónico homogéneo. Algunos de los funcionales de intercambio y correlación del

tipo GGA son *PW91*, *PBE*, *BLYP*, y *PBEsol*. este último ha sido utilizado para simular cúmulos metálicos, tanto en fase gas como soportados de manera eficiente [37, 38].

Existen también funcionales *metaGGA* que usan el Laplaciano de la densidad $\nabla^2\rho$. O funcionales híbridos que combinan cálculos con aproximaciones como Hartree-Fock entre otras, tal es el caso de B3LYP. Los funcionales híbridos son computacionalmente muy demandantes. Los cálculos con una u otra forma de funcionales GGA son menos demandantes y han demostrado ser mejores aproximaciones que *LDA* [13]. Las variaciones entre diferentes funcionales GGA puede ser vista como una incertidumbre intrínseca de estos métodos. La figura 2.15 muestra algunos funcionales para los cuales la simplicidad es inversamente proporcional a su exactitud. Para sistemas sólidos el funcional *PBEsol* ha demostrado gran eficiencia [9].

Capítulo 3

Metodología

En este capítulo se explica la metodología empleada para el estudio de los cúmulos bimetálicos soportados en MgO cristalino ($Au_mAg_n@MgO$), como se obtuvieron y cómo es su interacción con una molécula de O_2 . Se esquematiza primero el funcionamiento del algoritmo genético en general, que fue el método empleado para obtener las estructuras. Luego se desarrolla el procedimiento específico empleado para soportar el cúmulo en la superficie, finalmente se explica la forma de estudiar la adsorción de la molécula de oxígeno en el sistema soportado. Se incluyen además en el presente capítulo, las formas de calcular las cantidades físicas, una vez encontradas las estructuras de mínima energía, como son distancia interatómica, energía de adsorción, energía de enlace y carga transferida.

3.1. Algoritmo genético MEGA

El funcionamiento general del algoritmo genético MEGA (Mexican Enhanced Genetic Algorithm) se esquematiza en el diagrama de flujo de la figura 3.1 [39]. Este consta de dos partes principales: generación de estructuras y selección de estructuras.

En la primera parte, de **generación**, es necesario definir una población inicial en el pool, que puede ser generada por la minimización de estructuras aleatorias o bien usando estructuras previas [40]. Una vez que una estructura inicial ha sido generada o agregada al algoritmo, puede o no añadir una superficie, luego de lo cual realiza una

relajación DFT (si no ha sido realizada) llevando al candidato a su mínimo local o muy cerca de este y verificando que sus átomos estén enlazados examinando la energía de enlace. Una vez completado el pool inicial el algoritmo comienza las **operaciones** de apareamiento (para dos cúmulos) y mutación (para un cúmulo) para generar nuevos candidatos, esto permite explorar de una manera extensa y selectiva la superficie de energía potencial.

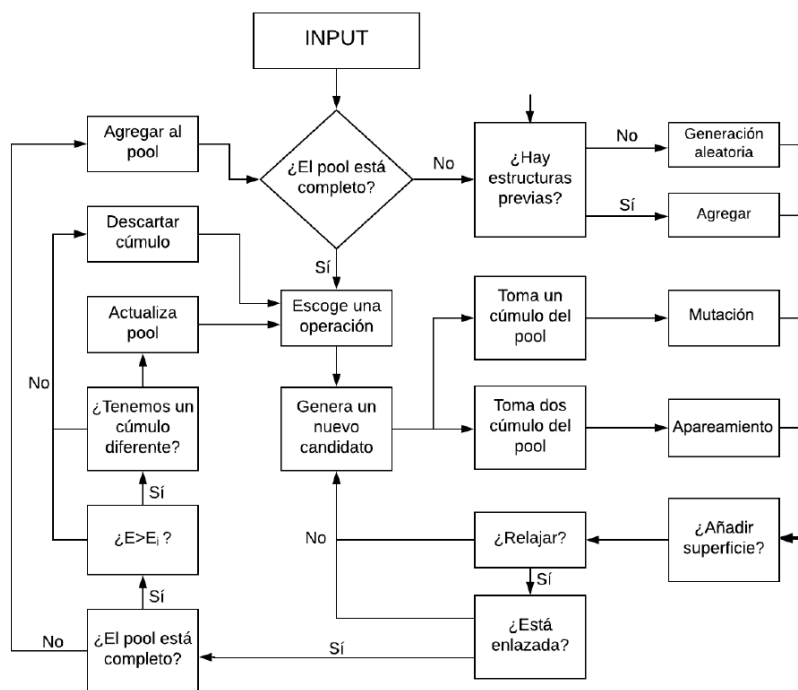


Figura 3.1: Diagrama de flujo para el funcionamiento del algoritmo genético MEGA

Cada nueva estructura es relajada con DFT entrando a la siguiente etapa, la de **selección**, que determinará si dicha estructura se agrega al pool o se descarta; si está enlazada es agregada en caso de tener una energía menor que la energía de algún cúmulo del pool y en caso de ser una estructura diferente a las ya generadas.

Si la estructura obtenida después de la relajación DFT no está enlazada, no es distinta o tiene una energía mayor, el algoritmo la descarta y genera un nuevo candidato con las operaciones de apareamiento o mutación ya mencionadas.

La relajación DFT a cada nuevo candidato se realiza con VASP. Este paso es el que consume la mayor parte del tiempo de cómputo ($\approx 99\%$) debido a su complejidad.

El algoritmo continua en proceso hasta que no encuentre cambios considerables en cierto número de ciclos (definido previamente), es decir, si después de n ciclos las estructuras en el pool no se ven modificadas dentro de cierto intervalo de forma y energía, MEGA se detiene.

El operador de **apareamiento** (*mate operator*) toma un par de cúmulos del pool de forma aleatoria y selecciona partes de cada cúmulo para unirlos. En este proceso el de más baja energía tiene más alta probabilidad de ser seleccionado.

Para las **mutaciones**, MEGA cuenta con varias operaciones implementados: *Homotop* sustituye un átomo por otro manteniendo la forma del cúmulo; *Move* toma una parte del cúmulo y la mueve cierta distancia al rededor de la posición dada; *Rotate* gira cierto número de átomos del cúmulo cambiándolos de posición; *Tunnel* mueve un átomo al otro lado del cúmulo; *Invert*, como lo indica su nombre, invierte el cúmulo.

Para cúmulos bimetálicos pequeños, como en el presente trabajo, se ha mostrado que el operador *homotop*, es más eficiente mientras que para monometálicos lo son *move* y *rotate* [2, 11].

Las estructuras obtenidas mediante operaciones a partir de cúmulos iniciales son llamadas “hijos” (*offspring*). Una vez obtenidos los hijos, se realiza la **relajación DFT** para llevar cada estructura a su mínimo local en la superficie de energía potencial. Si luego de relajar la energía obtenida está por debajo de la más alta energía de los cúmulos en el pool, MEGA realiza cálculos para geometrías similares. Con este proceso se obtienen eficientemente, además de la estructura de más baja energía, los isómeros cercanos en esta. Para el presente trabajo se programó que el algoritmo se detenga cuando las estructuras de más baja energía en el pool no cambian sustancialmente en 30 pasos. Para los cúmulos en fase gas se utiliza un pool inicial de 10 configuraciones mientras que para los cúmulos soportados el pool inicial es de 15 configuraciones. Las estructuras relevantes y las energías potenciales de los cúmulos Au_mAg_n con y sin la superficie fueron determinadas en las corridas del algoritmo genético usando el funcional *PBEsol* para VASP [41].

3.1.1. Búsquedas globales

Las condiciones bajo las que se realizó la búsqueda de mínimos por medio del algoritmo fueron establecidas en el *input* de MEGA. En este archivo se incluyen los elementos a usar, el número de átomos que conforman el cúmulo, las operaciones a utilizar, los porcentajes de mutación y apareamiento, el número de generaciones, la carga del cúmulo, y si se agrega una superficie o no. A partir de estas condiciones iniciales se corre el algoritmo.

Las condiciones iniciales a especificar para cúmulos en fase gas son: los elementos Au y Ag, el número de átomos de los cúmulos a estudiar igual a 6. El número de elementos en la población fue de 10 para fase gas. El porcentaje de mutación fue de 30% mientras que el porcentaje de apareamiento fue de 70% debido a que este último permite explorar extensamente la superficie de energía potencial, el número de generaciones fue de 100.

3.1.2. Cúmulos soportados

Para analizar los cúmulos soportados en la superficie cristalina MgO(100) con Centro F (Au_mAg_n/MgO), donde n es el número de átomos de plata y m el número de átomos de oro ($n + m = 6$), es necesario modelar primero la superficie y luego relajarla con DFT. El centro F es una vacancia de oxígeno en la red del MgO en la cual se soporta el cúmulo.

Se usó MEGA en combinación con un cálculo DFT de ondas planas (VASP) para encontrar sistemáticamente la estructura y energía de los cúmulos soportados.

Para estos sistemas soportados, la superficie de MgO(100) fue modelada con una superposición de 3 capas atómicas (*slab*) de 6x6 en la dirección XY, con un defecto de tipo Centro F en esta. Se usan únicamente 3 capas debido a que es una superficie muy estable. Se dejaron 10Å de vacío entre cada superficie en la dirección Z. Se fijó la capa inferior de la superficie para representar al sólido y se relajó la estructura para después soportar el cúmulo en esta.

La superficie fue relajada con DFT empleando únicamente el punto Γ de la zona

de Brillouin. La constante de red usada fue de 4.2\AA ($2d_{Mg-O}$), que coincide el valor experimental para el MgO en bulto [42]. Se empleó *PBEsol* como funcional de intercambio y correlación debido a que se observa en trabajos previos [11] que aumenta la precisión cuando se trata de sólidos. La energía de corte de las ondas planas se tomó como 400eV para tener una convergencia adecuada.

3.1.3. Búsqueda de mínimos globales para la adsorción de O_2

Una vez que fueron encontrados los mínimos de cúmulos soportados en MgO, se buscaron las estructuras de mínima energía con la molécula O_2 adsorbida. En la figura 3.2 se explica en general el proceso llevado a cabo para encontrar estas estructuras de cúmulos alojados en la superficie con Centro F y con la molécula O_2 adsorbida.

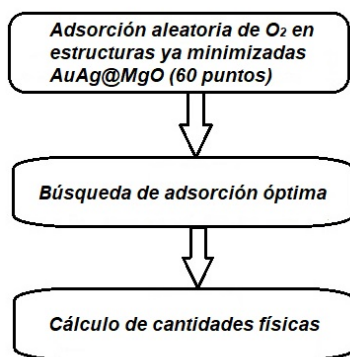


Figura 3.2: Diagrama en el que se representan los pasos generales a seguir para encontrar las estructuras óptimas con adsorción de la molécula de O_2 .

Una vez establecidas las estructuras óptimas para los cúmulos en Centro F en MgO(100), se depositó la molécula de manera aleatoria en 60 diversas ubicaciones del cúmulo, como ilustra la figura 3.3. Se usó una subrutina que posiciona la molécula en la vecindad de un átomo metálico revisando que no exista traslape entre los átomos del O_2 y otros átomos. Posterior a la variación en las ubicaciones de la molécula se realizó la relajación DFT, para cada nueva estructura *superficie-cúmulo-molécula*. Los cálculos DFT se realizaron con VASP que proporciona la energía de enlace E_{bond} para cada sistema. Luego se buscó la energía de enlace máxima $E_{bondMax}$ que corresponde

a la estructura óptima con la molécula adsorbida. Finalmente se calcularon las cantidades físicas del arreglo: transferencia de carga, energía de adsorción y distancias interatómicas correspondientes a las coordenadas de salida, entre otras. El cálculo de la energía de adsorción de la molécula O_2 y de las otras cantidades se detallará más adelante.

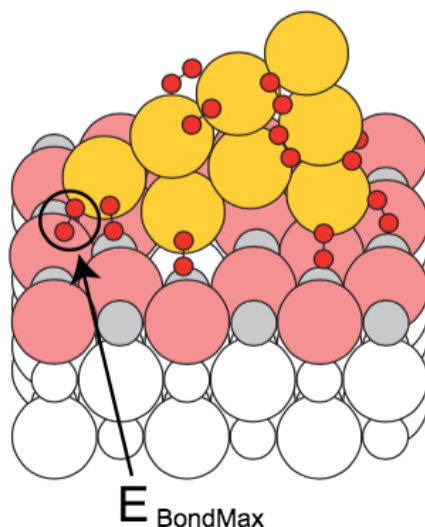


Figura 3.3: Ejemplo de colocación aleatoria de moléculas de oxígeno (en rojo) a un cúmulo de oro sobre una superficie. Se observa que la mejor adsorción es la que presenta una energía de enlace máxima [2].

3.2. Parámetros DFT

Como se menciona previamente, cada geometría nueva agregada a la población debe ser relajada con un cálculo DFT usando VASP. El programa debe resolver las ecuaciones de Kohn - Sham para los cual se deben considerar: el funcional a utilizar, la forma en que se representarán las funciones de onda y los pseudopotenciales en los que se incluyen los efectos relativistas.

3.2.1. Funcional PBEsol

Basándose en las ecuaciones de Kohn - Sham se debe encontrar la energía de intercambio y correlación E_{XC} como funcional de la densidad. Para el presente trabajo se usa un funcional tipo GGA llamado PBEsol. La razón es que este es uno de los funcionales más usados en la literatura mostrando ser eficiente para sistemas bidimensionales o tridimensionales como se ha visto en varios estudios [37, 38], como los que se estudian en esta tesis. Otro motivo para usar este funcional es que su eficiencia computacional es mejor que las de otros funcionales GGA. PBEsol es una mejora de PBE para sistemas periódicos como los estudiados en esta tesis.

3.2.2. Aproximación de las funciones de onda

Para resolver las ecuaciones de Kohn - Sham es necesario hacer aproximaciones en cuanto a la forma en la que se van a representar las funciones de onda. Esta representación puede hacerse a través de ondas planas, de funciones localizadas, Gaussianas o numéricas. La representación de funciones de base es una forma de representar los orbitales. Se usan STO (del inglés *Slater Type Orbital*) o bien GTO (del inglés *Gaussian Type Orbital*). Aunque esta forma de representar los orbitales requiere en un principio un número infinito de funciones de base (lo cual es computacionalmente imposible) se ha corroborado en estudios previos [9] que con cada paso en la minimización de una estructura, al agregar funciones base, la discrepancia disminuye considerablemente.

Para esta tesis se uso una **representación de ondas planas** para la solución de las ecuaciones de Khon-Sham. El conjunto de ondas planas permite representar los orbitales.

Las funciones de onda para un potencial periódico (como lo sería en un sólido o superficie) son el producto de una onda plana $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ por una función que posee la periodicidad T de la red cristalina $u_k(\mathbf{r}) = u_k(\mathbf{r} + \mathbf{T})$

$$\psi_k(\mathbf{r}) = u_k(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (3.1)$$

La periodicidad se incluye en el potencial $V(\mathbf{r})$ que sienten los electrones. Esto significa

que tanto la función de onda como su gradiente se repiten a lo largo de la celda computacional. La representación de ondas planas para la resolución de las ecuaciones de Kohn-Sham consiste en representar las funciones de onda utilizando una serie de Fourier y encontrar sus coeficientes.

En principio una serie de Fourier tiene un número infinito de términos, así que es necesario truncar la serie y utilizar un número finito de vectores del espacio recíproco. El conjunto de ondas incluidas en la representación de la función de onda se conoce como conjunto base, en este caso se usó el método PAW (del inglés *Projector Augmented Wave*) para ondas planas. La energía de corte E_c utilizada, que es la energía asociada a la onda plana más grande, fue de 400eV. Se usó este valor pues se considera que para tal energía la convergencia es buena [9, 41].

3.2.3. VASP

El programa VASP (*Viena AbInitio Simulation Package*) es utilizado para modelar materiales a escala atómica encontrando aproximaciones para la resolución de la ecuación de Schrödinger asociada a muchos cuerpos. VASP realiza cálculos mecánico cuánticos basados en DFT, Hartree Fock o combinando ambos métodos. Estudia sistemas periódicos usando ondas planas para ello. Permite relajar una estructura hasta encontrar la geometría con la energía más baja. Puede comenzar con geometrías que provienen de datos experimentales o bien con estructuras aleatorias. Para la investigación presente se realizaron cálculos DFT resolviendo las ecuaciones de Kohn - Sham usando para la representación de las funciones de onda una base de ondas planas y pseudopotenciales (densidad de carga electrónica, orbitales electrónicos y el potencial local). En este caso se usa GGA PBEsol.

3.3. Cantidades físicas

Una vez encontrada la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ es posible calcular, con base en una configuración dada, las distintas energías del sistema, como la de enlace y adsorción, además de las distancias interatómicas y la transferencia de carga. Para

la visualización y el análisis de las geometrías se utiliza el programa VESTA que permite calcular, entre varios parámetros, distancias interatómicas.

3.3.1. Energía de enlace por átomo para cúmulos en fase gas

Las energías de enlace por átomo pueden calcularse como:

$$E_b = - \left[\frac{E_{Au_mAg_n} - (mE_{Au} + nE_{Ag})}{N} \right] \quad (3.2)$$

donde $E_{Au_mAg_n}$ es la energía total del cúmulo Au_mAg_n . E_{Au} y E_{Ag} son las energías de los átomos solos (spin-polarizados) Au y Ag. El número total de átomos es $N = m + n = 6$.

3.3.2. Energía de exceso para cúmulos en fase gas

Para determinar la estabilidad de los cúmulos bimetálicos relativa a los cúmulos de oro y plata puros se calcula la energía de exceso ΔE definida como

$$\Delta E = - \left[E_{Au_mAg_n} - \frac{m}{N} E_{Au_N} - \frac{n}{N} E_{Ag_N} \right] \quad (3.3)$$

Esta cantidad se entiende como la energía del cúmulo bimetálico con respecto a los cúmulos puros del mismo tamaño, un valor positivo de ΔE indica que la mezcla es favorable sobre los cúmulos puros [43, 44].

3.3.3. Energía de adsorción de molécula O_2

La energía de adsorción $E_{ads}(gas)$ de la molécula O_2 para cúmulos en fase gas es la energía del cúmulo en fase gas con la molécula menos la energía del cúmulo en fase gas sin la molécula menos la energía de la molécula

$$E_{ads}(gas) = - [E_{Au_mAg_nO_2} - E_{Au_mAg_n} - E_{O_2}] \quad (3.4)$$

La energía de adsorción $E_{ads}(F)$ de la molécula O_2 para cúmulos soportados en

Centro F es la energía del cúmulo soportado con la molécula menos la energía del cúmulo soportado sin la molécula menos la energía de la molécula

$$E_{ads}(F) = - [E_{Au_m Ag_n @ MgO(F) O_2} - E_{Au_m Ag_n @ MgO(F)} - E_{O_2}] \quad (3.5)$$

La expresión 3.5 también es válida para cúmulos soportados en superficie prístina (sin Centro F) y representa la energía de adsorción de la molécula O_2 al sistema superficie-cúmulo.

Como referencia para las energías de adsorción se usó la energía del enlace de hidrógeno, que se considera débil si es menor a $5 \frac{kcal}{mol} = 0.22eV$ y fuerte si es superior a $15 \frac{kcal}{mol} = 0.65eV$ [45]. Se usa este enlace como referencia pues es característico de interacciones moleculares y juega un papel importante en la agregación molecular [45].

3.3.4. Transferencia de carga

R. Bader desarrolló una forma intuitiva de dividir las moléculas en átomos llamada *Quantum Theory of Atoms in Molecules* (QTAIM). Su definición de un átomo se basa únicamente en la densidad de carga electrónica. Bader usa lo que se llama superficies de flujo cero para dividir los átomos. Una superficie de flujo cero es una superficie bidimensional en la que la densidad de carga es mínima en dirección perpendicular a la superficie. Típicamente en los sistemas moleculares, la densidad de carga alcanza un mínimo entre dos átomos (y un máximo en las otras direcciones) de modo que este es un lugar natural para separar los átomos entre sí [46]. En la figura 3.4 se representa la densidad de carga alrededor de una molécula y el respectivo corte en el mínimo de ésta, donde se “separa” un átomo de otro. La teoría de Bader de los átomos en las moléculas a menudo es útil para el análisis de carga. Por ejemplo, la carga incluida dentro del volumen de Bader es una buena aproximación a la carga electrónica total de un átomo.

Debido a que el análisis de Bader parte de la densidad electrónica que idealmente es infinita, sin embargo computacionalmente es imposible cubrir el espacio completamente, por lo que es necesario detener los cálculos al llegar a cierta cota inferior. Esto

tiene como consecuencia que la carga sea una medida aproximada.

Para realizar el análisis de carga se usa el programa *Bader Charge Analysis*, del grupo Henkelman, cuya base es la densidad de carga arrojada por VASP [47].

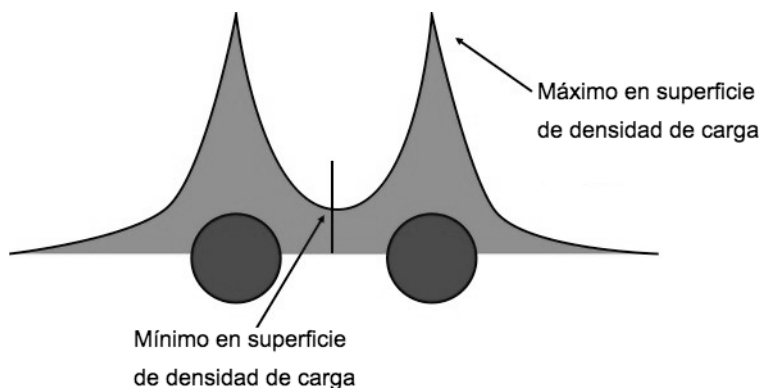


Figura 3.4: Bader propuso usó la densidad de carga para dividir el espacio dentro de los sistemas moleculares en volúmenes atómicos. Cada volumen de Bader contiene un sólo máximo de la densidad de carga y es separado de otros volúmenes por superficies en las que la densidad de carga es un mínimo normal a la superficie [46].

Capítulo 4

Resultados

En este capítulo se presentan las estructuras, de cúmulos bimetalicos Au_mAg_n con 6 átomos ($n + m = 6$), obtenidas mediante los cálculos del algoritmo genético MEGA [39]. Todas las estructuras fueron visualizadas con VESTA (Visualisation of Electronic and STructural Analysis). Se presentan primero los resultados para cúmulos en fase gas, en segundo lugar los resultados para cúmulos depositados en superficie prístina seguidos de los resultados para cúmulos en centro F. Para estas primeras tres secciones se presenta un análisis de geometría y distancias interatómicas por cúmulo, además de las energías de enlace por átomo para los primeros y de adsorción del cúmulo para los segundos y terceros. En la cuarta, quinta y sexta sección se presentan los resultados para cúmulos en fase gas con la molécula O_2 adsorbida, para cúmulos depositados en superficie prístina con la molécula O_2 adsorbida y para cúmulos depositados en Centro F con la molécula O_2 adsorbida, respectivamente. Para estos tres últimos sistemas se presenta un análisis de distancia interatómica en la molécula O_2 así como de transferencia de carga entre esta y el cúmulo. Se presentan asimismo las energías de adsorción de la molécula O_2 , para cúmulos en fase gas y soportados en superficie prístina y con Centro F.

4.1. Cúmulos Au_mAg_n (fase gas).

Las estructuras finales de los cúmulos en fase gas, obtenidos mediante los cálculos del algoritmo, se muestran en la tabla 4.1. Con cada estructura se muestran las distancias interatómicas promedio entre átomos del cúmulo; así como la energía de enlace por átomo E_b . Los efectos relativistas fueron considerados en el pseudopotencial.

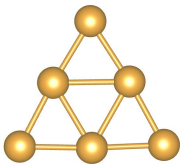
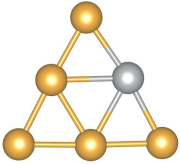
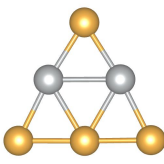
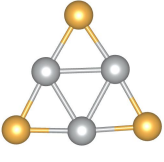
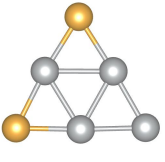
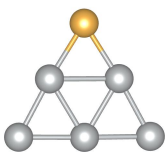
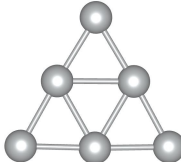
<p style="text-align: center;">Au_6</p>  <p style="text-align: center;">$\langle r_{Au-Au} \rangle = 2.63\text{\AA}$</p> <p style="text-align: center;">$E_b = 2.42eV$</p>	<p style="text-align: center;">Au_5Ag</p>  <p style="text-align: center;">$\langle r_{Au-Au} \rangle = 2.60\text{\AA}$ $\langle r_{Au-Ag} \rangle = 2.66\text{\AA}$</p> <p style="text-align: center;">$E_b = 2.38eV$</p>	<p style="text-align: center;">Au_4Ag_2</p>  <p style="text-align: center;">$\langle r_{Au-Au} \rangle = 2.56\text{\AA}$ $\langle r_{Ag-Ag} \rangle = 2.77\text{\AA}$ $\langle r_{Au-Ag} \rangle = 2.65\text{\AA}$</p> <p style="text-align: center;">$E_b = 2.32eV$</p>
<p style="text-align: center;">Au_3Ag_3</p>  <p style="text-align: center;">$\langle r_{Ag-Ag} \rangle = 2.75\text{\AA}$ $\langle r_{Au-Ag} \rangle = 2.59\text{\AA}$</p> <p style="text-align: center;">$E_b = 2.25eV$</p>	<p style="text-align: center;">Au_2Ag_4</p>  <p style="text-align: center;">$\langle r_{Ag-Ag} \rangle = 2.69\text{\AA}$ $\langle r_{Au-Ag} \rangle = 2.60\text{\AA}$</p> <p style="text-align: center;">$E_b = 2.13eV$</p>	<p style="text-align: center;">$AuAg_5$</p>  <p style="text-align: center;">$\langle r_{Ag-Ag} \rangle = 2.67\text{\AA}$ $\langle r_{Au-Ag} \rangle = 2.61\text{\AA}$</p> <p style="text-align: center;">$E_b = 2.01eV$</p>
	<p style="text-align: center;">Ag_6</p>  <p style="text-align: center;">$\langle r_{Ag-Ag} \rangle = 2.66\text{\AA}$</p> <p style="text-align: center;">$E_b = 1.88eV$</p>	

Tabla 4.1: Estructuras obtenidas para los cúmulos en fase gas, se muestran las distancias interatómicas promedio y la energía de enlace por átomo. Se observa que las estructuras son planas.

Se observa que para todos los casos los mínimos corresponden a configuraciones triangulares planas muy similares. Las distancias interatómicas promedio se van reduciendo para oro-oro y plata-plata a medida que aumenta el número de átomos de plata, este hecho puede ser un indicador de la transferencia de carga. La distancia oro-plata no sigue una tendencia clara, pero la final con un átomo de oro disminuye con respecto a la inicial con un átomo de plata. En general todas las distancias se mantienen dentro del intervalo de distancias para estos metales. Puede decirse que las geometrías planas son acordes con las geometrías para cúmulos puros que para el oro son planos hasta 11, 12 o 13 átomos y para la plata lo son hasta 8 átomos [11].

En la tabla 4.2 se muestran los cálculos de transferencia de carga dQ entre átomos de cada cúmulo en fase gas. La tabla muestra la carga ganada o perdida (en unidades de carga del electrón e) por cada átomo y el tipo de átomo. Se observa que hay una tendencia a ganar carga por parte de losoros y una tendencia a perder carga por parte de las platas. La carga fue calculada en valores absolutos, teniendo como referencia de carga neutra el número de electrones de valencia de cada átomo.

dQ [e]						
Au_6	Au_5Ag	Au_4Ag_2	Au_3Ag_3	Au_2Ag_4	$AuAg_5$	Ag_6
0.05	0.14	0.24	0.24	0.26	0.28	0.04
0.05	0.14	0.15	0.24	0.25	0.02	0.04
0.05	0.06	0.15	0.24	0.00	0.02	0.04
-0.08	-0.04	-0.01	-0.27	-0.18	-0.09	-0.07
-0.08	-0.05	-0.31	-0.27	-0.18	-0.17	-0.07
-0.08	-0.34	-0.32	-0.27	-0.25	-0.17	-0.08

Tabla 4.2: Transferencia de carga dQ entre átomos de cúmulos en fase gas. En amarillo se muestra para los átomos de oro mientras que en gris se muestra para los átomos de plata. Valores positivos indican que el átomo ganó carga y valores negativos indican que el átomo perdió carga.

En este análisis de cargas se observa que los átomos de plata muestran una tendencia a ceder carga mientras que los átomos de oro son más propensos a ganar carga. Este hecho es consistente con la diferencia en las electronegatividades de oro y plata, 2.4 y 1.9 respectivamente, que predice una transferencia de carga hacia el átomo Au.

La gráfica 4.1 muestra los resultados para la energía de exceso de los cúmulos

bimetálicos Au_mAg_n . En esta se observa que esta energía es positiva si el cúmulo se compone de ambos metales, hecho que nos indica que la formación de cúmulos bimetálicos se ve favorecida por sobre la formación de cúmulos puros. En particular el cúmulo Au_3Ag_3 es el más favorecido.

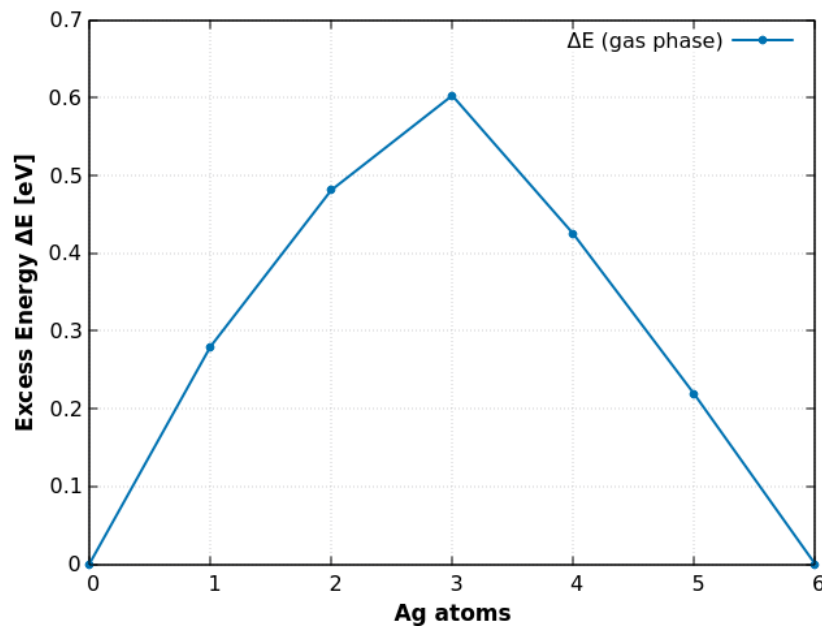


Figura 4.1: Energía de exceso ΔE para cúmulos bimetálicos Au_mAg_n en fase gas.

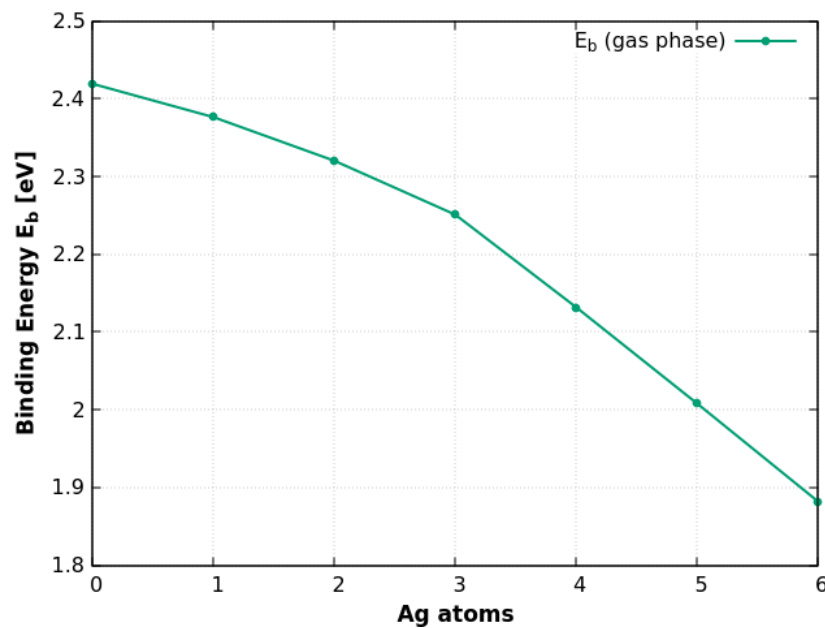


Figura 4.2: Energía de enlace E_b por átomo para cúmulos bimetálicos Au_mAg_n en fase gas

4.2. Cúmulos Au_mAg_n/MgO (superficie prístina).

Las estructuras finales de los cúmulos soportados en superficie prístina, obtenidos mediante los cálculos del algoritmo, se muestran en la tabla 4.3. Se presenta la energía de adsorción del cúmulo para cada estructura, las distancias interatómicas promedio entre átomos del cúmulo, la distancia cúmulo-superficie r_{CS} y la transferencia de carga al cúmulo. En esta parte se analizaron únicamente tres casos representativos, Au_6 , Au_3Ag_3 y Ag_6 , con el fin de comparar.

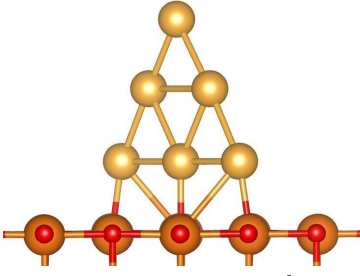
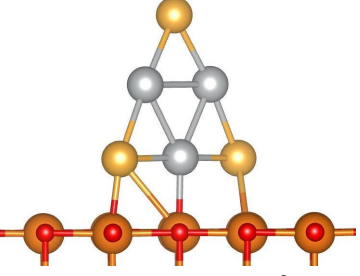
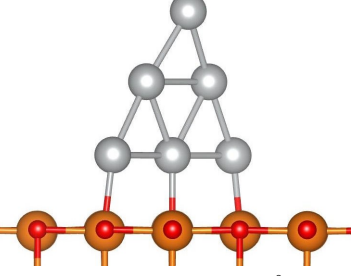
Au_6/MgO	Au_3Ag_3/MgO	Ag_6/MgO
 <p>$\langle r_{Au-Au} \rangle = 2.66\text{\AA}$</p> <p>$r_{CS} = 2.26\text{\AA}$</p> <p>$E_{ads} = 2.39eV$</p> <p>$dQ = 0.67e$</p>	 <p>$\langle r_{Ag-Ag} \rangle = 2.76\text{\AA}$</p> <p>$\langle r_{Au-Ag} \rangle = 2.62\text{\AA}$</p> <p>$r_{CS} = 2.33\text{\AA}$</p> <p>$E_{ads} = 1.90eV$</p> <p>$dQ = 0.52e$</p>	 <p>$\langle r_{Ag-Ag} \rangle = 2.67\text{\AA}$</p> <p>$r_{CS} = 2.35\text{\AA}$</p> <p>$E_{ads} = 1.60eV$</p> <p>$dQ = 0.34e$</p>

Tabla 4.3: Estructuras obtenidas para los cúmulos soportados en la superficie prístina de Óxido de Magnesio.

Se observan geometrías planas perpendiculares a la superficie, modificadas ligeramente con respecto a los cúmulos en fase gas pues las distancias interatómicas cambian ligeramente en promedio. Adicionalmente puede notarse que el cúmulo de oro está más enlazado a la superficie que el cúmulo bimetalico y que el cúmulo de plata, esto se observa en los enlaces representados y se ve reflejado en la energía de adsorción del cúmulo en la superficie. Con respecto a la energía de un enlace débil de hidrógeno, mencionada en la sección 3.3.3 se considera que entre el cúmulo y la superficie hay un enlace fuerte pues supera los 0.67 eV. La carga transferida dQ a los cúmulos es donada por la superficie aunque no supera la unidad.

4.3. Cúmulos Au_mAg_n/MgO (Centro F).

Las estructuras finales de los cúmulos soportados en Centro F obtenidos mediante los cálculos del algoritmo, se muestran en la tabla 4.4. En la tabla también se muestran las distancias interatómicas promedio entre átomos del cúmulo, la distancia cúmulo-superficie r_{CS} y la energía de adsorción E_{ads} del cúmulo a la superficie. Se observan cambios drásticos en las estructuras con respecto a la fase gas y a la superficie prístina pues en estos casos las geometrías son notoriamente tridimensionales. Se observa que el cúmulo de oro, pese al cambio evidente en la forma, conserva la bidimensionalidad. Curiosamente al comparar distancias interatómicas con aquellas de la fase gas, se observa que justamente para el oro estas no se modifican tanto como para los cúmulos con plata, en los que estas distancias aumentan notoriamente.

La grafica de la figura 4.3 muestra la transferencia de carga dQ de la superficie a los cúmulos conforme varía el número de átomos de plata. Se observa que todos los cúmulos ganan carga, sin embargo la máxima transferencia se da para el cúmulo de oro puro, lo cual se debe a la mayor electronegatividad del oro.

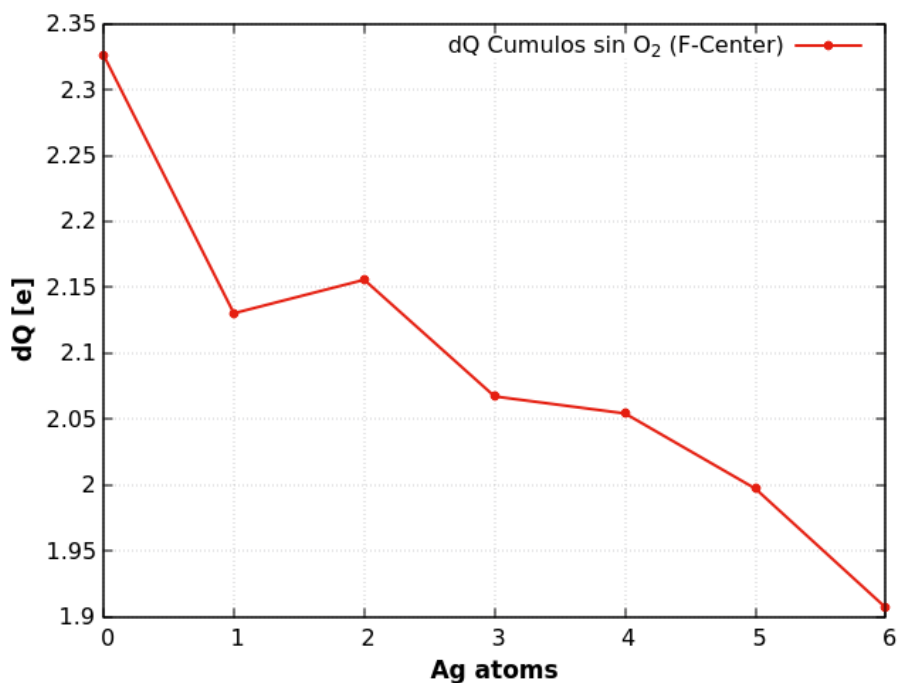


Figura 4.3: Carga transferida dQ a los cúmulos Au_mAg_n soportados en Centro F en función del número de átomos de plata.

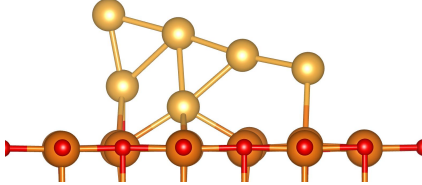
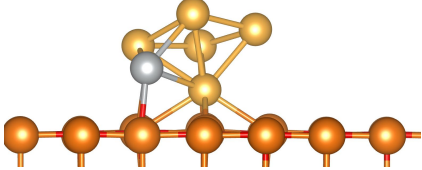
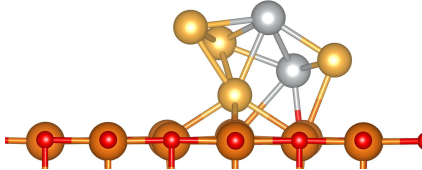
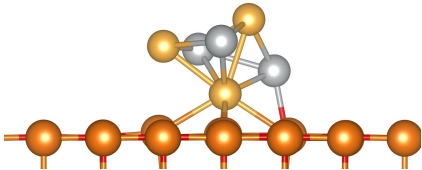
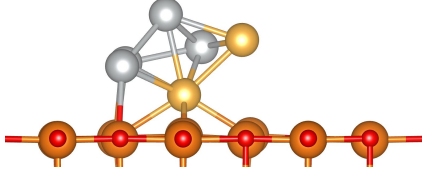
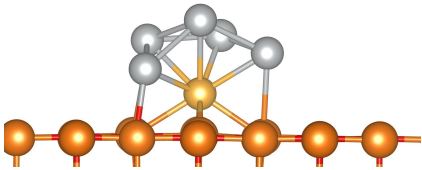
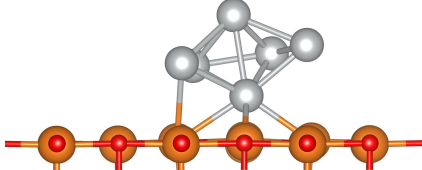
<p>$Au_6/MgO(F)$</p>  <p>$\langle r_{Au-Au} \rangle = 2.62 \text{ \AA}$</p> <p>$r_{CS} = 2.68 \text{ \AA}$ $E_{ads} = 4.40 \text{ eV}$</p>	<p>$Au_5Ag/MgO(F)$</p>  <p>$\langle r_{Au-Au} \rangle = 2.74 \text{ \AA}$</p> <p>$\langle r_{Au-Ag} \rangle = 2.73 \text{ \AA}$</p> <p>$r_{CS} = 2.69 \text{ \AA}$ $E_{ads} = 4.30 \text{ eV}$</p>
<p>$Au_4Ag_2/MgO(F)$</p>  <p>$\langle r_{Au-Au} \rangle = 2.79 \text{ \AA}$</p> <p>$\langle r_{Ag-Ag} \rangle = 2.79 \text{ \AA}$</p> <p>$\langle r_{Au-Ag} \rangle = 2.69 \text{ \AA}$</p> <p>$r_{CS} = 2.69 \text{ \AA}$ $E_{ads} = 4.24 \text{ eV}$</p>	<p>$Au_3Ag_3/MgO(F)$</p>  <p>$\langle r_{Au-Au} \rangle = 2.74 \text{ \AA}$</p> <p>$\langle r_{Ag-Ag} \rangle = 2.76 \text{ \AA}$</p> <p>$\langle r_{Au-Ag} \rangle = 2.73 \text{ \AA}$</p> <p>$r_{CS} = 2.69 \text{ \AA}$ $E_{ads} = 3.99 \text{ eV}$</p>
<p>$Au_2Ag_4/MgO(F)$</p>  <p>$\langle r_{Au-Au} \rangle = 2.70 \text{ \AA}$</p> <p>$\langle r_{Ag-Ag} \rangle = 2.72 \text{ \AA}$</p> <p>$\langle r_{Au-Ag} \rangle = 2.75 \text{ \AA}$</p> <p>$r_{CS} = 2.68 \text{ \AA}$ $E_{ads} = 4.06 \text{ eV}$</p>	<p>$AuAg_5/MgO(F)$</p>  <p>$\langle r_{Ag-Ag} \rangle = 2.71 \text{ \AA}$</p> <p>$\langle r_{Au-Ag} \rangle = 2.76 \text{ \AA}$</p> <p>$r_{CS} = 2.69 \text{ \AA}$ $E_{ads} = 4.06 \text{ eV}$</p>
<p>$Ag_6/MgO(F)$</p>  <p>$\langle r_{AgAg} \rangle = 2.74 \text{ \AA}$</p> <p>$r_{CS} = 2.74 \text{ \AA}$ $E_{ads} = 3.31 \text{ eV}$</p>	

Tabla 4.4: Estructuras obtenidas para los cúmulos soportados en la superficie de Óxido de Magnesio con Centro F, se muestran las distancias interatómicas promedio, las distancias cúmulo-superficie y la energía de adsorción del cúmulo. Se observan cambios significativos en comparación con la fase gaseosa.

Se observa que la transferencia de carga va desde $1.9e$ hasta $2.3e$. Es posible decir entonces que la transferencia de carga es de alrededor de $2e$. Esto se justifica por el hecho de que la vacancia de oxígeno deja disponibles 2 electrones en el Centro F. Que la transferencia rebase los $2e$ implica que la superficie también está donando carga además de la vacancia.

La tabla 4.5 muestra la energía de adsorción y carga transferida para cúmulos soportados en superficie con Centro F y para cúmulos soportados en la superficie prístina respectivamente.

Cúmulo	Centro F		Prístina	
	E_{ads} [eV]	dQ [e]	E_{ads} [eV]	dQ [e]
Au_6	4.40	2.33	2.39	0.67
Au_5Ag	4.30	2.13	-	-
Au_4Ag_2	4.24	2.16	-	-
Au_3Ag_3	3.99	2.07	1.90	0.52
Au_2Ag_4	4.06	2.05	-	-
$AuAg_5$	4.06	2.00	-	-
Ag_6	3.31	1.91	1.60	0.34

Tabla 4.5: Energía de adsorción E_{ads} y transferencia de carga dQ para cúmulos soportados en Centro F y superficie prístina. Se observa que en magnitud la energía es mayor para cúmulos soportados en la vacancia de oxígeno. Así mismo la transferencia de carga es mayor con la vacancia de oxígeno.

Primero es importante notar que con respecto a la energía de enlace por átomo E_b calculada en la fase gas, la energía de adsorción del cúmulo sobre la superficie prístina es similar lo cual indica que los átomos en contacto con la superficie se adsorben a la superficie sin defectos con fuerzas similares a las fuerzas con las que se enlazan sus átomos. Con respecto a los enlaces fuertes de hidrógeno (mayores a 0.67eV) es posible decir que las energías de adsorción en superficie con y sin vacancia representan enlaces fuertes.

El hecho de que la energía de adsorción para cúmulos soportados en Centro F sea mayor (cerca de 2eV) que la energía de adsorción para cúmulos en superficie prístina es muestra de la mayor capacidad del Centro F para anclar los cúmulos, lo que podría evitar su probable agregación en una superficie sin defectos. En la tabla 4.5 se muestra que la transferencia de carga entre la superficie y el cúmulo es mayor cuando existe la

vacancia de oxígeno y cuando la concentración de oro es mayor. Así, la transferencia es máxima para el cúmulo de oro puro y mínima para el cúmulo de plata puro, lo cual es acorde con la mayor capacidad que tiene el oro para ganar carga; además, como consecuencia, la energía de adsorción es máxima para el cúmulo de oro puro. Se observa entonces una relación entre la transferencia de carga al cúmulo y la energía de adsorción del mismo.

Finalmente se observa que, pese a la vacancia, los átomos Au y Ag no sustituyen al oxígeno, pues su radio atómico es mayor, pero se colocan “encima” de esta y equidistantes a los cuatro magnesios que rodean la vacancia (en promedio 2.69\AA).

4.4. Adsorción de O_2 en cúmulos Au_mAg_n (fase gas).

Las estructuras finales de los cúmulos en fase gas con adsorción de la molécula O_2 , obtenidos mediante los cálculos del algoritmo, se muestran en la tabla 4.6. En esta tabla se presenta la distancia interatómica de la molécula de oxígeno r_{OO} , la distancia entre la molécula O_2 y el cúmulo r_{OC} , la energía de adsorción de la molécula para cada estructura y el ángulo θ que forma la molécula con el átomo al que se adhiere (Au-O-O). Con respecto a las geometrías se observa, al igual que en el primer caso para cúmulos en fase gas, que las estructuras son bidimensionales por lo que estas no se ven afectadas por la presencia de la molécula O_2 . En la mayoría de los casos la molécula de oxígeno se enlaza en configuración atop con un átomo de oro formando un ángulo ($\approx 120^\circ$) y al igual que en la fase gas losoros siempre se colocan en las puntas.

La gráfica de la figura 4.4 muestra la distancia interatómica de la molécula de oxígeno unida a los cúmulos Au_mAg_n en fase gas. Se observa que hay una pequeña reducción en la distancia cuando los átomos de plata son agregados, esto significa que para los casos en fase gas, el cúmulo de oro puro favorece la separación de la molécula. Sin embargo, en todos los casos las distancias entre ambos oxígenos están en el intervalo $[1.25\text{\AA}, 1.26\text{\AA}]$, lo cual no representa un estado superoxo ni la activación de la molécula a pesar del aumento en la distancia cuya referencia es 1.2\AA .

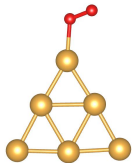
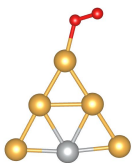
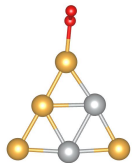
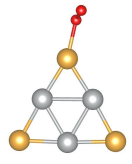
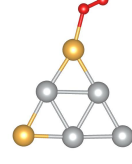
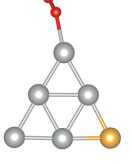
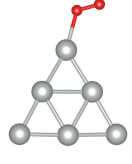
$Au_6 - O_2$  $r_{OO} = 1.26\text{\AA}$ $r_{OC} = 2.12\text{\AA}, \theta = 119^\circ$ $E_{ads} = 0.42\text{eV}$	$Au_5Ag - O_2$  $r_{OO} = 1.26\text{\AA}$ $r_{OC} = 2.14\text{\AA}, \theta = 123^\circ$ $E_{ads} = 0.39\text{eV}$	$Au_4Ag_2 - O_2$  $r_{OO} = 1.25\text{\AA}$ $r_{OC} = 2.15\text{\AA}, \theta = 123^\circ$ $E_{ads} = 0.37\text{eV}$
$Au_3Ag_3 - O_2$  $r_{OO} = 1.26\text{\AA}$ $r_{OC} = 2.15\text{\AA}, \theta = 119^\circ$ $E_{ads} = 0.28\text{eV}$	$Au_2Ag_4 - O_2$  $r_{OO} = 1.26\text{\AA}$ $r_{OC} = 2.22\text{\AA}, \theta = 122^\circ$ $E_{ads} = 0.28\text{eV}$	$AuAg_5 - O_2$  $r_{OO} = 1.26\text{\AA}$ $r_{OC} = 2.26\text{\AA}, \theta = 124^\circ$ $E_{ads} = 0.29\text{eV}$
	$Ag_6 - O_2$  $r_{OO} = 1.26\text{\AA}$ $r_{OC} = 2.20\text{\AA}, \theta = 122^\circ$ $E_{ads} = 0.29\text{eV}$	

Tabla 4.6: Estructuras obtenidas para los cúmulos en fase gas con adsorción de la molécula de oxígeno. En rojo se observa la molécula O_2 adsorbida por los cúmulos.

La gráfica de la figura 4.5 muestra la transferencia de carga entre los cúmulos y la molécula de oxígeno. Mientras el cúmulo cede carga (violeta) la molécula la gana (rojo) en función de la variación de átomos de plata. Se observa que son los cúmulos los que ceden carga a la molécula, siendo la transferencia mayor para el cúmulo de oro puro, seguido del cúmulo de plata puro. El hecho de que la distancia interatómica del O_2 sea mayor para el oro puro al igual que la transferencia de carga, sustenta la correlación entre ambas cantidades. La energía de adsorción de la molécula en los cúmulos se

puede observar en la figura 4.6. La adsorción es mayor en los primeros tres, siendo óptima para el cúmulo de oro puro, lo que justifica la mayor electronegatividad de este elemento. En comparación con la energía de enlace de hidrógeno fuerte ($> 0.67\text{eV}$), estas energías de adsorción pueden atribuirse a enlaces relativamente débiles.

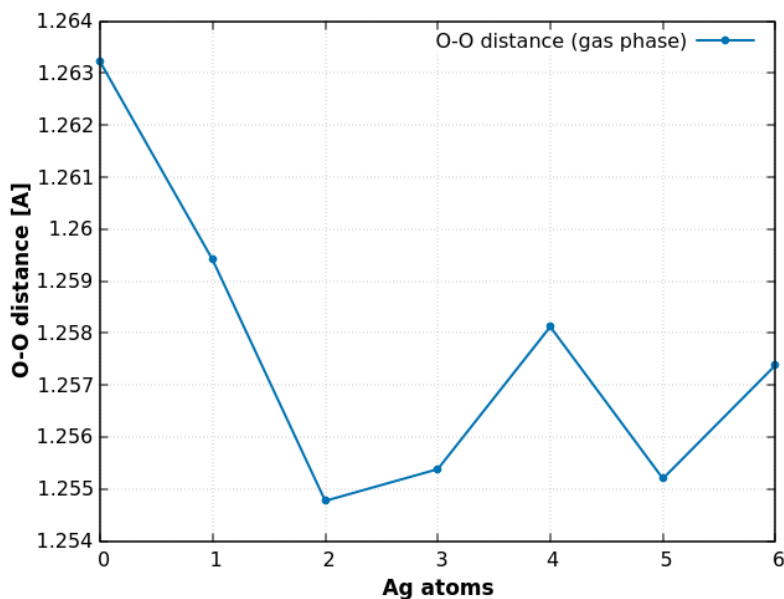


Figura 4.4: Distancia interatómica de la molécula de oxígeno O_2 unida a un cúmulo Au_mAg_n en fase gas, en función de los átomos de plata.

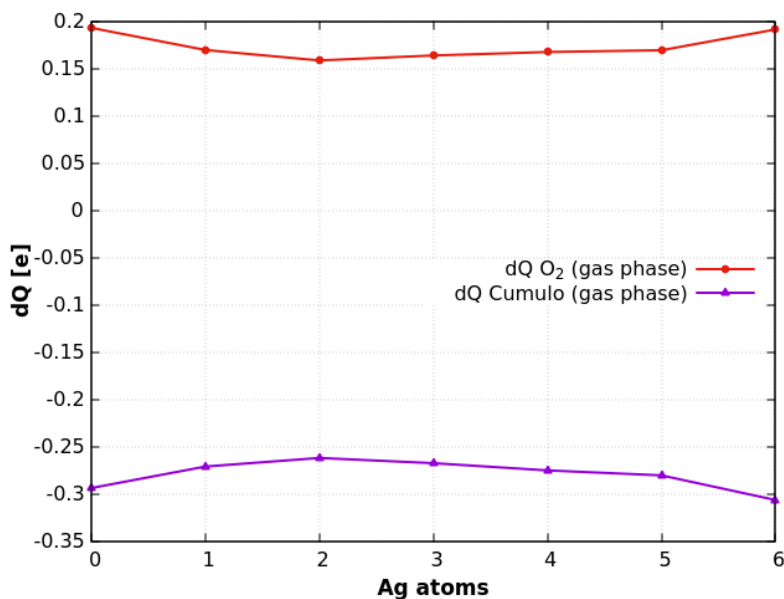


Figura 4.5: Transferencia de carga dQ entre la molécula O_2 y el cúmulo Au_mAg_n en fase gas, en función de los átomos de plata.

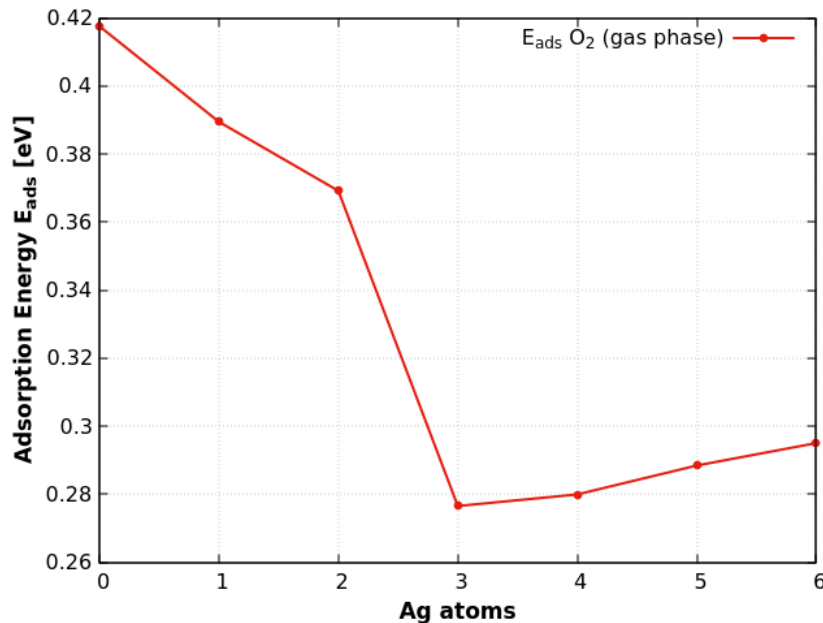


Figura 4.6: Energía de adsorción para la molécula de oxígeno O_2 en cúmulos de bimetalícos Au_mAg_n en fase gas, en función de los átomos de plata.

4.5. Adsorción de O_2 en cúmulos Au_mAg_n/MgO (superficie prístina).

Las estructuras finales de los cúmulos soportados en superficie prístina con adsorción de la molécula O_2 , obtenidos mediante los cálculos del algoritmo, se muestran en la tabla 4.7. Con cada estructura se presenta la distancia interatómica de la molécula de oxígeno r_{OO} , la distancia entre la molécula y el cúmulo depositado r_{OC} , la distancia entre la molécula y la superficie r_{OS} y la energía de adsorción E_{ads} de la molécula al sistema cúmulo-superficie. En esta parte se analizaron únicamente tres casos representativos, Au_6 , Au_3Ag_3 y Ag_6 , con el fin de comparar.

Se observa que los cúmulos conservan la bidimensionalidad como los dos primeros casos (fase gas y superficie prístina). Las distancias de la molécula de O_2 al cúmulo r_{OC} no se ven modificadas sustancialmente comparadas con las distancias r_{OC} para la fase gas, sin embargo, la distancia interatómica de la molécula sí aumenta considerablemente, superando la distancia mínima para el estado superoxo (1.28 Å).

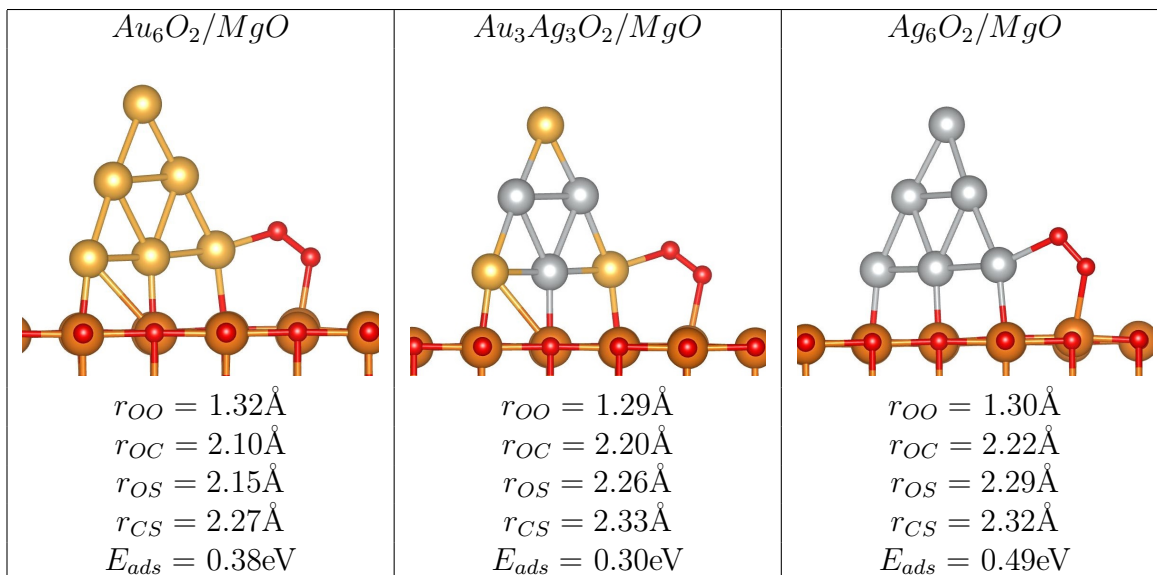


Tabla 4.7: Estructuras obtenidas para los cúmulos soportados en la superficie prístina de Óxido de Magnesio. En rojo se observa la molécula O_2 adsorbida en la interfase.

En estos sistemas se observa que pese a la obtención del estado superoxo en los tres casos, la energía de adsorción de la molécula (en la interfase) aumenta únicamente para el cúmulo de plata Ag_6 con respecto a la fase gas, sin sobrepasar los 0.5eV (enlaces relativamente débiles con respecto al enlace de hidrógeno). Lo que podría propiciar entonces el estado superoxo es la interacción entre la molécula O_2 y la superficie.

En la tabla 4.8 se presenta el análisis de transferencia de carga hacia la molécula O_2 , desde el cúmulo y desde la superficie prístina. En la última columna se observa la contribución de carga de la superficie que es una primera aproximación a la interacción entre la molécula y la superficie.

Cúmulo	dQ [e]				
	Prístina	Prístina y O_2		dQ $\rightarrow O_2$	
	Superficie \rightarrow Cúmulo	Superficie \rightarrow Cúmulo	$\rightarrow O_2$	dQ ₁ (Cúmulo)	dQ ₂ (Superficie)
Au₆	0.67	0.23	0.57	0.44	0.13
Au₃Ag₃	0.52	0.25	0.44	0.27	0.17
Ag₆	0.34	0.05	0.44	0.29	0.15

Tabla 4.8: Transferencia de carga dQ a la molécula O_2 desde el cúmulo (dQ_1) y desde la superficie prístina (dQ_2).

4.6. Adsorción de O_2 en cúmulos Au_mAg_n/MgO (Centro F).

Las estructuras finales de los cúmulos depositados sobre el Centro F con adsorción de la molécula O_2 se muestran en la tabla 4.9. En ésta se incluyen la distancia interatómica de la molécula O_2 r_{OO} , la distancia entre la molécula y el cúmulo r_{OC} , la distancia entre la molécula y la superficie r_{OS} , la distancia cúmulo-superficie r_{CS} (a 4 magnesios vecinos al Centro F) y la energía de adsorción de la molécula al sistema superficie-cúmulo. Con respecto a los cúmulos sobre Centro F sin molécula, no se observan cambios radicales en las geometrías, sólo se modifican algunos enlaces debido a la presencia de la molécula de oxígeno. Únicamente el cúmulo de oro puro conserva la bidimensionalidad. La distancia entre la molécula O_2 y el cúmulo r_{OC} es menor que para la fase gas y la superficie prístina lo cuál podría indicar a un enlace más fuerte entre la molécula y el cúmulo. Las energías de adsorción representan enlaces fuertes, salvo para el oro, relativos a un enlace fuerte de hidrógeno ($> 0.67\text{eV}$).

La gráfica de la figura 4.7 muestra la distancia interatómica de la molécula de oxígeno unida a los cúmulos Au_mAg_n depositados en la superficie de MgO con Centro F. Se observa que hay un aumento considerable en la distancia, en alrededor de 0.3\AA , al agregar átomos de plata, por lo que la molécula puede considerarse activada. En esta gráfica también se incluyen los resultados para fase gas y superficie prístina con el fin de contrastar los resultados.

La gráfica de la figura 4.8 muestra la transferencia de carga hacia los cúmulos (verde) y hacia la molécula de oxígeno (azul). Ambos componentes ganan carga desde la superficie en proporciones distintas conforme varía la concentración de plata. Algo muy importante es que al sumar la carga ganada por el cúmulo más la carga ganada por la molécula se obtienen valores muy cercanos a $2.3e$ en todos los casos. Esto significa que la carga donada por la superficie es, dentro de cierto margen, la misma. Y es de esperarse que sea cercana a $2e$, pues es la carga del Centro F. El hecho de que sea mayor a $2e$ significa que la superficie podría donar carga, indicando una probable interacción con el complejo $Au_mAg_n - O_2$.

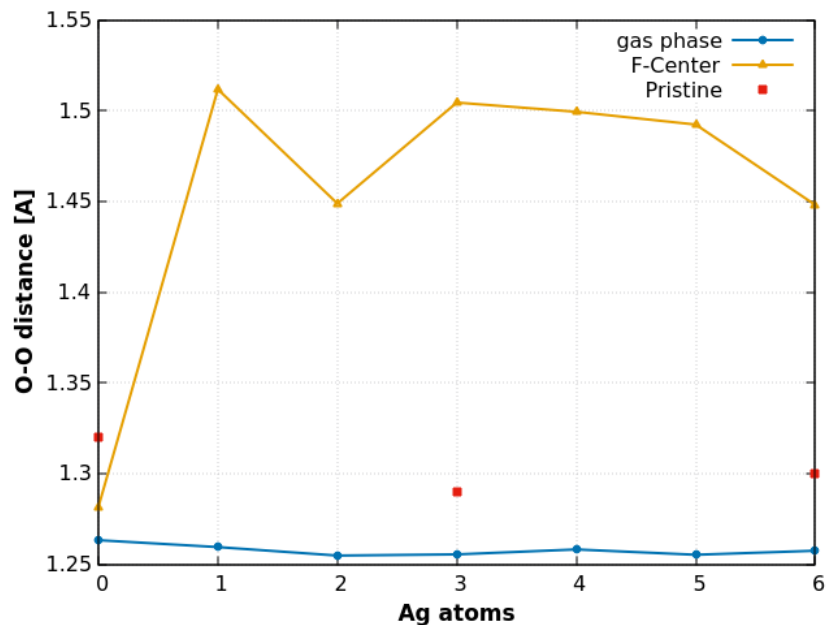


Figura 4.7: Distancia interatómica de la molécula de oxígeno O_2 unida a un cúmulo bimetalúco Au_mAg_n depositado en MgO con Centro F. En azul se muestran las distancias para cúmulos en fase gas.

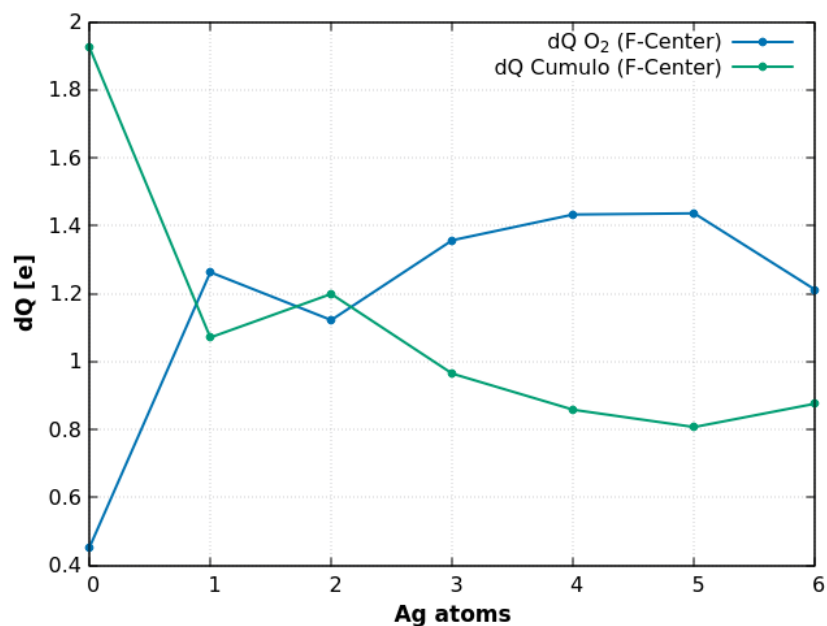


Figura 4.8: Transferencia de carga dQ para la molécula O_2 y el cúmulo Au_mAg_n soportado en MgO con Centro F. Ambos componentes ganan carga en distintas proporciones, para cúmulos con mayor concentración de plata se observa que la molécula gana más carga. En promedio la suma de cargas de molécula y cúmulo es $\Delta Q_{tot} = 2.3e$.

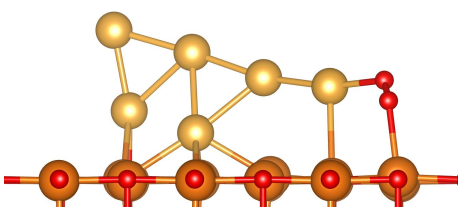
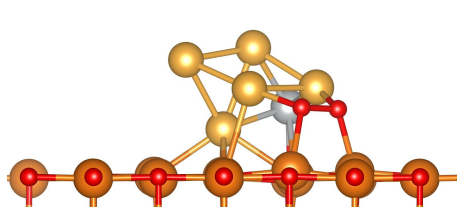
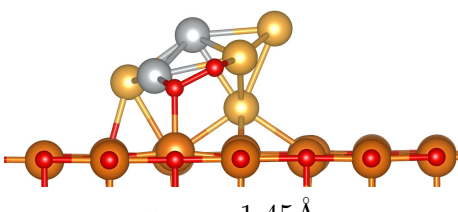
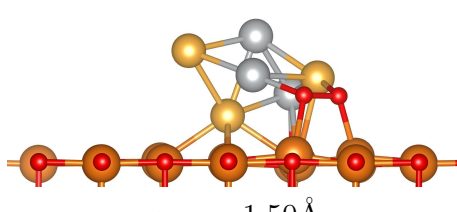
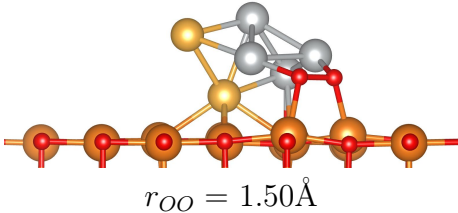
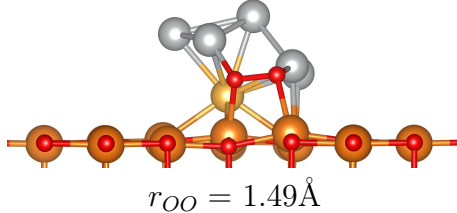
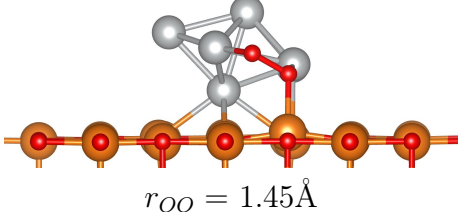
<p>$Au_6O_2/MgO(F)$</p>  <p> $r_{OO} = 1.28\text{\AA}$ $r_{OC} = 2.13\text{\AA}, r_{OS} = 2.41\text{\AA}$ $r_{CS} = 2.69\text{\AA}$ $E_{ads} = 0.49\text{eV}$ </p>	<p>$Au_5AgO_2/MgO(F)$</p>  <p> $r_{OO} = 1.51\text{\AA}$ $r_{OC} = 2.05\text{\AA}, r_{OS} = 2.15\text{\AA}$ $r_{CS} = 2.74\text{\AA}$ $E_{ads} = 1.51\text{eV}$ </p>
<p>$Au_4Ag_2O_2/MgO(F)$</p>  <p> $r_{OO} = 1.45\text{\AA}$ $r_{OC} = 2.00\text{\AA}, r_{OS} = 2.05\text{\AA}$ $r_{CS} = 2.72\text{\AA}$ $E_{ads} = 1.23\text{eV}$ </p>	<p>$Au_3Ag_3O_2/MgO(F)$</p>  <p> $r_{OO} = 1.50\text{\AA}$ $r_{OC} = 2.07\text{\AA}, r_{OS} = 2.13\text{\AA}$ $r_{CS} = 2.75\text{\AA}$ $E_{ads} = 1.67\text{eV}$ </p>
<p>$Au_2Ag_4O_2/MgO(F)$</p>  <p> $r_{OO} = 1.50\text{\AA}$ $r_{OC} = 2.09\text{\AA}, r_{OS} = 2.10\text{\AA}$ $r_{CS} = 2.75\text{\AA}$ $E_{ads} = 1.73\text{eV}$ </p>	<p>$AuAg_5O_2/MgO(F)$</p>  <p> $r_{OO} = 1.49\text{\AA}$ $r_{OC} = 2.08\text{\AA}, r_{OS} = 2.12\text{\AA}$ $r_{CS} = 2.75\text{\AA}$ $E_{ads} = 1.26\text{eV}$ </p>
<p>$Ag_6O_2/MgO(F)$</p>  <p> $r_{OO} = 1.45\text{\AA}$ $r_{OC} = 2.05\text{\AA}, r_{OS} = 2.04\text{\AA}$ $r_{CS} = 2.80\text{\AA}$ $E_{ads} = 1.20\text{eV}$ </p>	

Tabla 4.9: Estructuras obtenidas para los cúmulos soportados en la superficie de Óxido de Magnesio con Centro F. En rojo se observa la molécula O_2 adsorbida por estos.

En la tabla 4.10 se presentan los resultados para la energía de adsorción molecular para superficie con Centro F comparados con los resultados para superficie prístina. Se observa que la adsorción de la molécula es mayor en la superficie con la vacancia de oxígeno con respecto a la prístina. Las energías de adsorción de la molécula van desde 1.2 hasta 1.7 eV salvo para el cúmulo de oro puro donde es de 0.5 eV, no obstante estas energías superan por mucho a las energías de adsorción en fase gas y superficie prístina indicando que el Centro F favorece la adsorción de la molécula (y de los cúmulos como se vio anteriormente), siendo óptima para los cúmulos Au_3Ag_3 y Au_2Ag_4 .

Cúmulo	Centro F	Prístina
	$E_{ads}(O_2)$ [eV]	$E_{ads}(O_2)$ [eV]
Au_6	0.49	0.38
Au_5Ag	1.51	-
Au_4Ag_2	1.23	-
Au_3Ag_3	1.67	0.30
Au_2Ag_4	1.73	-
$AuAg_5$	1.26	-
Ag_6	1.20	0.49

Tabla 4.10: Energía de adsorción E_{ads} para la molécula O_2 en cúmulos depositados en Centro F y en superficie prístina.

En gráfica de la figura 4.9 se muestra el contraste de energías de adsorción entre cúmulos depositados en Centro F y cúmulos en fase gas, en rojo se observan las energías para cúmulos en fase gas y en violeta para cúmulos soportados. Esta gráfica 4.9 muestra que la adsorción de la molécula en el cúmulo se ve favorecida cuando los cúmulos son depositados en una superficie con vacancia de oxígeno.

Debe notarse también la similitud en la forma de las gráficas 4.7 (amarillo) y 4.8 (azul) que representan la distancia interatómica r_{OO} de la molécula de oxígeno y la carga dQ transferida a la misma respectivamente. Esta similitud en la forma refuerza el supuesto de que la activación de la molécula depende de la carga transferida a la misma.

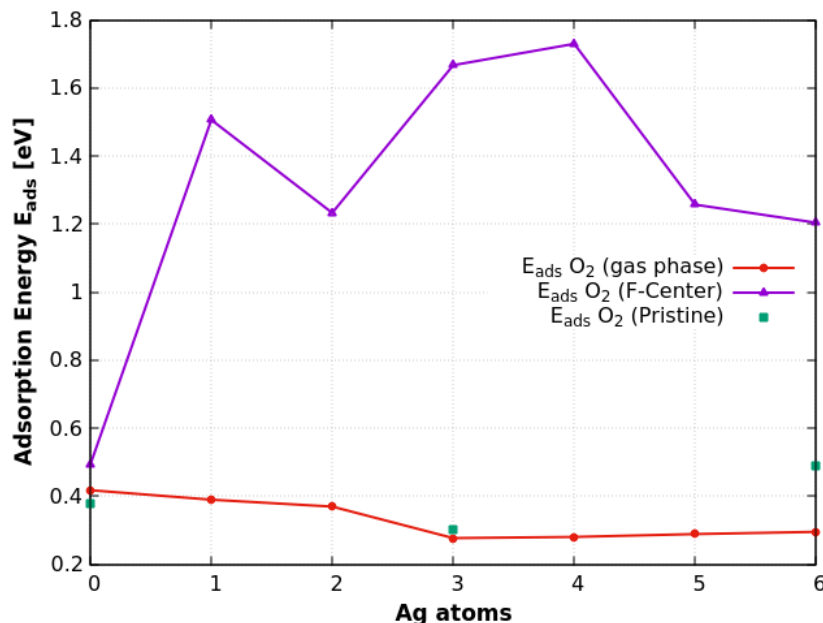


Figura 4.9: Energía de adsorción para la molécula de oxígeno O_2 en cúmulos bimetalicos Au_mAg_n depositados en MgO con Centro F (violeta). Energía de adsorción para la molécula de oxígeno O_2 en cúmulos de bimetalicos Au_mAg_n en fase gas (rojo).

En la tabla 4.11 se presenta el análisis de transferencia de carga hacia la molécula O_2 , desde el cúmulo y desde la superficie con Centro F. En la última columna se observa la contribución de carga de la superficie que es una primera aproximación a la interacción entre la molécula y la superficie que justifica el excedente de carga en la molécula O_2 .

Cúmulo	dQ [e]				
	Centro F	Centro F y O_2		dQ \rightarrow O_2	
	Superficie \rightarrow Cúmulo	Superficie \rightarrow Cúmulo	$\rightarrow O_2$	dQ ₁ (Cúmulo)	dQ ₂ (Superficie)
Au₆	2.32	1.93	0.45	0.39	0.06
Au₅Ag	2.13	1.07	1.26	1.06	0.20
Au₄Ag₂	2.16	1.20	1.12	0.96	0.16
Au₃Ag₃	2.07	0.96	1.36	1.11	0.25
Au₂Ag₄	2.05	0.86	1.43	1.19	0.24
AuAg₅	2.00	0.81	1.44	1.19	0.24
Ag₆	1.91	0.88	1.21	1.03	0.18

Tabla 4.11: Transferencia de carga dQ a la molécula O_2 desde el cúmulo (dQ_1) y desde la superficie con Centro F (dQ_2).

Finalmente, dadas las cantidades físicas estudiadas se observa que la superficie con Centro F es la responsable de donar carga al cúmulo y por consiguiente a la molécula. En ésta última, considerada muy estable por su doble enlace covalente, se da un aumento en la distancia interatómica que sobrepasa los 1.28 \AA necesarios para el estado superoxo. Dicho estado se considera como un radical en la literatura [25] y como precursor en complejas reacciones de catálisis. Entonces dadas las distancias observadas para la molécula O_2 debidas a la transferencia de carga desde la superficie (y a través del cúmulo), es posible considerar que la molécula se encuentra activada, bajo las condiciones dadas, y podría servir de intermediaria en reacciones de catálisis más complejas que requieran oxígeno (por ejemplo convertir CO en CO_2).

Hasta ahora la forma de obtener el superóxido ha sido por reducción en medios acuosos y solventes principalmente [25], por lo que el uso de cúmulos podría ser un nuevo método de obtención.

Capítulo 5

Conclusiones

Se encontró que las energías de adsorción de una molécula O_2 en cúmulos bimetálicos soportados en Centro F superan por aproximadamente 1eV a las energías de adsorción de la molécula en cúmulos en fase gas y soportados en superficie prístina, indicando que el Centro F favorece la adsorción de la molécula (y de los cúmulos como se vio anteriormente), siendo óptima para los cúmulos Au_3Ag_3 y Au_2Ag_4 .

Las distancias interatómicas calculadas para la molécula O_2 alcanzan los 1.50\AA en los cúmulos con adsorción óptima de la molécula. El hecho de que las distancias incrementen superando los 1.28\AA nos indica que la molécula alcanza el estado superoxo, quedando así activada para una posible reacción. Lo que propicia el estado superoxo de la molécula es la transferencia de carga del cúmulo a la molécula que es mayor para las estructuras Au_3Ag_3 y Au_2Ag_4 en las que se obtuvo una mayor distancia entre los oxígenos de la molécula O_2 .

Sobre la transferencia de carga desde la superficie a cúmulo y molécula se observa que siempre es un poco mayor a $2e$ indicando que la carga transferida se debe principalmente a los dos electrones que ocupan la vacancia de oxígeno. El exceso de carga en el complejo $Au_mAg_n - O_2$ podría deberse a una probable interacción con la superficie.

Debido a lo anterior, es posible decir que hay una relación entre la transferencia de carga y la activación de la molécula, donde la plata juega un papel importante permitiendo mejorar la activación, pues propicia la transferencia de carga hacia el

adsorbato.

La superficie de óxido de magnesio con vacancia de oxígeno es un soporte adecuado, debido a su estabilidad, para cúmulos bimetálicos Au_mAg_n que mejoran la adsorción de O_2 para su activación.

Los resultados obtenidos nos permiten entender el principio de pre-catálisis que es la activación de una molécula, que en principio es estable, para su posible disociación y reacción con otros compuestos. La activación de O_2 mediante el uso de cúmulos soportados podría ser un nuevo método de obtención del superóxido.

Todos estos resultados fueron logrados mediante la exploración intensiva de la superficie de la energía potencial gracias a la aplicación del algoritmo genético (MEGA-DFT), que permite encontrar los mínimos de energía de manera confiable para este tipo de sistemas. En el futuro se tiene contemplado el refinamiento de la búsqueda mediante desarrollo continuo de MEGA incluyendo conceptos de “machine learning”, con el fin de minimizar la cantidad de ciclos (DFT) que éste debe dar para encontrar un mínimo. Con esto realizado, será posible su aplicación en sistemas aún más realistas, como el estudio de reacciones de contaminantes como el CO, NO_x , etc.

Bibliografía

- [1] P. Gruene, B. Butschke, J. Lyon, D. M. Rayner, and A. Fielicke, “Far-IR Spectra of Small Neutral Gold Clusters in the Gas Phase,” *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 228, p. 337, 02 2014.
- [2] L. B. Vilhelmsen and B. Hammer, “Systematic Study of Au-6 to Au-12 Gold Clusters on MgO(100) F Centers Using Density-Functional Theory,” *Physical review letters*, vol. 108, p. 126101, 03 2012.
- [3] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, and N. Yamada, “Novel Gold Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide at a Temperature far Below 0 C,” *Chemistry Letters*, vol. 16, no. 2, pp. 405–408, 1987.
- [4] F. Buendía and M. R. Beltrán, “O₂ adsorption on Au_nRh_n = 1–5 neutral and charged clusters,” *The European Physical Journal D*, vol. 70, p. 73, Apr 2016.
- [5] L. F. L. Oliveira, N. Tarrat, J. Cuny, J. Morillo, D. Lemoine, F. Spiegelman, and M. Rapacioli, “Benchmarking Density Functional Based Tight-Binding for Silver and Gold Materials: From Small Clusters to Bulk,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 120, no. 42, pp. 8469–8483, 2016.
- [6] P. Acioli, S. Burkland, and S. Srinivas, “An exploration of the potential energy surface of the seven atom silver cluster and a carbon monoxide ligand,” *The European Physical Journal D*, vol. 66, 08 2012.

- [7] H. An, S. Kwon, H. Ha, H. Y. Kim, and H. M. Lee, “Reactive Structural Motifs of Au Nanoclusters for Oxygen Activation and Subsequent CO Oxidation,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 17, pp. 9292–9298, 2016.
- [8] Z. Duan and G. Henkelman, “O₂ activation at the au/mgo(001) interface boundary facilitates co oxidation,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, pp. 5486–5490, 2016.
- [9] F. Buendía, J. A. Vargas, M. R. Beltrán, J. B. A. Davis, and R. L. Johnston, “A comparative study of Au_mRh_n ($4 \leq m + n \leq 6$) clusters in the gas phase versus those deposited on MgO(100),” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, pp. 22122–22128, 2016.
- [10] P. V. Nhat, N. T. Si, J. Leszczynski, and M. T. Nguyen, “Another look at structure of gold clusters aun from perspective of phenomenological shell model,” *Chemical Physics*, vol. 493, pp. 140 – 148, 2017.
- [11] F. Buendía, J. A. Vargas, and M. R. Beltrán, “Stability of Au_mAg_n ($m+n = 1-6$) clusters supported on a F-center MgO(100) surface,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 20, pp. 30466–30474, 2018.
- [12] C. Zhang, B. Yoon, and U. Landman, “Predicted Oxidation of CO Catalyzed by Au Nanoclusters on a Thin Defect-Free MgO Film Supported on a Mo(100) Surface,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 129, no. 8, pp. 2228–2229, 2007. PMID: 17266316.
- [13] B. Hammer and J. Nørskov, “Theoretical surface science and catalysis-calculations and concepts,” in *Impact of Surface Science on Catalysis*, vol. 45 of *Advances in Catalysis*, pp. 71 – 129, Academic Press, 2000.
- [14] L. Molina and B. Hammer, “Theoretical study of co oxidation on au nanoparticles supported by mgo(100),” *Physical Review B*, vol. 69, pp. 155424–155424, 04 2004.
- [15] G. Barcaro and A. Fortunelli, “Structure and diffusion of small Ag and Au clusters on the regular MgO (100) surface,” *New Journal of Physics*, vol. 9, no. 22.

- [16] B. Yoon, H. Häkkinen, U. Landman, A. S. Wörz, J.-M. Antonietti, S. Abbet, K. Judai, and U. Heiz, “Charging Effects on Bonding and Catalyzed Oxidation of CO on Au₈ Clusters on MgO,” *Science*, vol. 307, no. 5708, pp. 403–407, 2005.
- [17] M. Mahladisa, L. Ackermann, and P. Ngoepe, “Structural properties of gold clusters at different temperatures,” *South African Journal of Science*, vol. 101, 09 2005.
- [18] K. Takahashi and L. Takahashi, “Data Driven Determination in Growth of Silver from Clusters to Nanoparticles and Bulk,” *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 10, 07 2019.
- [19] K.-i. Shimizu, K. Sawabe, and A. Satsuma, “Self-Regenerative Silver Nanocluster Catalyst for CO Oxidation,” *ChemCatChem*, vol. 3, no. 8, pp. 1290–1293, 2011.
- [20] R. M. Rose, *Electronic Properties*. New York: Wiley, first ed., 1968.
- [21] A. P. Sutton, *Electronic structure of materials*. New York: Oxford University Press, first ed., 1993.
- [22] W. E. Moffitt, “The Electronic Structure of the Oxygen Molecule,” *Proceedings of The Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 210, pp. 224–245, 12 1951.
- [23] F. G. Fumi and R. G. Parr, “Electronic States of Diatomic Molecules: The Oxygen Molecule,” *Chemical Physics - CHEM PHYS*, vol. 21, p. 19, 01 1953.
- [24] G. N. Lewis, “THE MAGNETISM OF OXYGEN AND THE MOLECULE O₄,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 46, no. 9, pp. 2027–2032, 1924.
- [25] M. Hayyan, M. A. Hashim, and I. M. AlNashef, “Superoxide Ion: Generation and Chemical Implications,” *Chemical Reviews*, vol. 116, no. 5, pp. 3029–3085, 2016. PMID: 26875845.
- [26] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*. New York: John Wiley, 6th ed., 1986.

- [27] N. Ashcroft and N. Mermin, *Solid State Physics*. Philadelphia: Saunders College, 1976.
- [28] S. Lany, “Semiconducting transition metal oxides,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 27, p. 36, jun 2015.
- [29] A. Akhtar, R. Pilevar Shahri, and R. Benam, “Investigating and Comparison of electronic and optical properties of MgO nanosheet in (100) and (111) structural directions Based on The Density Functional Theory,” *Physica B: Condensed Matter*, vol. 502, 08 2016.
- [30] F. Finocci, *Density Functional Theory for Beginners. Basic Principles and Practical Approaches*. Paris: Institut des NanoSciences de Paris (INSP) CNRS and University Pierre et Marie Curie, 2011.
- [31] G. Zamarbide, M. Estrada, M. Zamora, L. Torday, R. Enriz, F. Tomas-Vert, and I. Csizmadia, “An ab initio conformational study on captopril,” *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, vol. 666, pp. 599–608, 12 2003.
- [32] A. Szabo and N. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications, 1996.
- [33] K. Burke, *The ABC of DFT*. Irvine: Department of Chemistry, University of California, 2007.
- [34] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects,” *Phys. Rev.*, vol. 140, pp. A1133–A1138, Nov 1965.
- [35] W. Kohn, “Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 71, pp. 1253–1266, Oct 1999.
- [36] J. Gomes, J. L. Fajín, N. Cordeiro, C. Teixeira, P. Gomes, R. S. Pillai, G. Novell-Leruth, J. Toda, and M. Jorge, *Density functional treatment of interactions and chemical reactions at surfaces*, p. Density functional treatment of interactions and chemical reactions at surfaces. 03 2013.

- [37] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 3865–3868, Oct 1996.
- [38] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, “Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, p. 136406, Apr 2008.
- [39] J. A. Vargas, F. Buendía, and M. R. Beltrán, “New aun ($n = 27-30$) lowest energy clusters obtained by means of an improved dft–genetic algorithm methodology,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, no. 20, pp. 10982–10991, 2017.
- [40] L. B. Vilhelmsen and B. Hammer, “Supplemental Material for: A Systematic Study of Au-6 to Au-12 on MgO(100) F-centers,” *Physical review letters*, vol. 108, p. 126101, 03 2012.
- [41] F. Buendía, *Estudio de propiedades electrónicas y catalíticas de cúmulos bimetalícos (Au-Rh)*. PhD thesis, Instituto de Investigaciones en Materiales. Universidad Nacional Autónoma de México, 2018.
- [42] M. Moseler, H. Häkkinen, and U. Landman, “Supported Magnetic Nanoclusters: Soft Landing of Pd Clusters on a MgO Surface,” *Physical review letters*, vol. 89, p. 176103, 10 2002.
- [43] R. Ferrando, A. Fortunelli, and G. Rossi, “Quantum effects on the structure of pure and binary metallic nanoclusters,” *Phys. Rev. B*, vol. 72, p. 085449, Aug 2005.
- [44] M. Aslan and R. Johnston, “Pentameric PdAu and PdPt nanoparticles on the MgO(1 0 0) surface and their CO and O₂ adsorption properties,” *The European Physical Journal B*, vol. 91, p. 138, 07 2018.
- [45] T. Steiner, “The hydrogen bond in the solid state,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 41, no. 1, pp. 48–76, 2002.

- [46] W. Tang, E. Sanville, and G. Henkelman, “A grid-based bader analysis algorithm without lattice bias,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, p. 084204, jan 2009.
- [47] G. Henkelman, A. Arnaldsson, and H. Jónsson, “A fast and robust algorithm for bader decomposition of charge density,” *Computational Materials Science*, vol. 36, no. 3, pp. 354 – 360, 2006.