



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

PRINCIPIOS DE CATÁLISIS CON ÁTOMOS METÁLICOS SOPORTADOS EN SUPERFICIE

T E S I S

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**P R E S E N T A :
CARLOS ALBERTO VITAL JOSÉ**

**TUTOR PRINCIPAL
DRA. MARCELA REGINA BELTRÁN SÁNCHEZ
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES UNAM**

**COMITÉ TUTOR:
DRA. BERTHA MOLINA BRITO
FACULTAD DE CIENCIAS UNAM**

**DR. SERGUEI FOMINE
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES UNAM**

CIUDAD UNIVERSITARIA, CIUDAD DE MÉXICO, OCTUBRE DEL 2022



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE
MATERIALES

PRINCIPIOS DE CATÁLISIS CON ÁTOMOS METÁLICOS
SOPORTADOS EN SUPERFICIE

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A :

CARLOS ALBERTO VITAL JOSÉ

TUTOR PRINCIPAL

DRA. MARCELA REGINA BELTRÁN SÁNCHEZ
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES UNAM

COMITÉ TUTOR:

DRA. BERTHA MOLINA BRITO
FACULTAD DE CIENCIAS UNAM

DR. SERGUEI FOMINE
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES UNAM



CIUDAD UNIVERSITARIA, CIUDAD DE MÉXICO, 2022

1. Datos del alumno

Vital

José

Carlos Alberto

5521917179

Universidad Nacional Autónoma de México

Instituto de Investigaciones en Materiales

Maestría en Ciencia e Ingeniería de Materiales

306041185

Agradecimientos

Son tantos los agradecimientos que debo, por este trabajo que es más de ustedes que mío. Aclaro entonces que el orden de aparición no implica jerarquía.

A la doctora Marcela Beltrán por el apoyo y la guía durante estos años de aprendizaje, gracias por estar siempre presente.

A los miembros de mi comité tutor: Dra. Bertha Molina y Dr. Serguei Fomine.

Un agradecimiento especial a la doctora Bertha Molina por el tiempo dedicado a la revisión de este proyecto y por sus valiosas aportaciones.

A los miembros de mi jurado por la disposición y dedicación en la revisión de mi trabajo: Dra. Gabriela Díaz, Dr. Ignacio Garzón, Dra. Roxana Del Castillo y Dr. Alan Miralrio.

Un reconocimiento especial a la doctora Gabriela pues el haber tomado su curso de catálisis dio mucha luz a este proyecto.

Al doctor Fernando Buendía por su amistad y consejos, por esa capacidad de aclarar el camino cuando parece no haber salida.

Al CONACYT por el apoyo brindado tanto administrativa como económicamente para la realización de este proyecto (CVU: 649980).

A supercómputo UNAM y al personal de cómputo del IIM por su valiosa ayuda.

A mi familia, mis padres y hermanos, que siempre acompañan con cariño todos mis proyectos: Fausta, Juan Carlos, Emir, Felipe, Lidia, Ruth y Donovan.

A mis amigos, por esos días en que la charla fue aprendizaje y también un refugio para sobrevivir: Gaby, Citla, Andrés, Gus y todos sin excepción...

Finalmente, quiero agradecer a Andrea por el gran trabajo que realiza con Nadine todos los días sin descanso, siempre estaré en deuda con ambas.

Resumen

Mediante cálculos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT por sus siglas en inglés) se simuló la adsorción de las moléculas involucradas en la oxidación de monóxido de carbono sobre átomos metálicos no nobles, de la capa 3d, depositados en una superficie prístina de óxido de magnesio MgO(100), para modelar lo que sucede con éstas cuando interactúan con el sistema átomo-superficie, conocido en la literatura como catalizador de un sólo átomo o bien SAC (por *Single Atom Catalyst*). Para lo anterior, primero se simuló la adsorción de los metales en la superficie, desde el escandio (Sc) hasta el zinc (Zn), para modelar el catalizador. Posterior al modelado de la adsorción metálica en la superficie, se estudió la adsorción de moléculas modelo que son parte de la reacción de oxidación de monóxido de carbono: oxígeno molecular (O_2), oxígeno disociado (O-O), monóxido de carbono (CO), y dióxido de carbono (CO_2), aisladas e interactuando entre sí.

Para todos los sistemas se realizó un análisis energético (energías de adsorción), geométrico (longitud de enlace) y de transferencia de cargas con la finalidad de caracterizar las interacciones y la viabilidad de cada paso analizado para la reacción de oxidación. Cabe destacar que el mecanismo de reacción estudiado fue el de Langmuir-Hinshelwood, en el que un par de moléculas adsorbidas por el sistema interactúan sobre el adsorbente para formar un nuevo compuesto, en este caso el CO_2 . Particularmente para la adsorción de O_2 se verificó la activación de la molécula mediante el cálculo de frecuencias, adicional a la medición de la distancia y transferencia de carga, encontrándose un corrimiento característico de la activación.

Los resultados encontrados muestran que la reacción es viable energéticamente además de relativamente estable, para átomos de níquel (Ni) y cobre (Cu), en cuanto

a que impide la aglomeración y envenenamiento del catalizador, permitiendo que el CO se oxide a CO₂ y sea liberado en fase gas. Si bien el mecanismo estudiado es uno de varios posibles se considera que es una buena aproximación a los principios de la catálisis con este tipo de sistemas, los catalizadores de un sólo átomo, cuya comprensión se encuentra aún en proceso.

Los sistemas metálicos estudiados presentan una ventaja económica comparados con los llamados metales nobles. Así mismo el soporte representa una ventaja pues con este se reduce la aglomeración de los átomos en partículas más grandes que pierden sus propiedades catalíticas con el aumento del tamaño. Se espera que el presente estudio pueda ser extendido modificando diversos parámetros como la superficie, la especie catalítica, el tamaño del catalizador, las moléculas adsorbidas y el mecanismo de interacción. Así mismo podría implementarse el estudio de los orbitales del sistema minimizado, lo cual nos brindaría más información sobre las interacciones.

Índice general

Agradecimientos	II
Resumen	III
1. Introducción	1
2. Marco Teórico	10
2.1. Combinación lineal de orbitales atómicos	10
2.1.1. Molécula de Oxígeno O ₂	16
2.1.2. Molécula heteronuclear AB	18
2.1.3. Molécula de Monóxido de Carbono CO	20
2.1.4. Vibraciones moleculares	22
2.2. Sólidos	23
2.2.1. Compuesto binario AB	28
2.2.2. Óxidos metálicos	29
2.3. Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)	32
2.3.1. La ecuación de Schrödinger	33
2.3.2. Aproximación de electrones no interactuantes	36
2.3.3. Principio variacional	38
2.3.4. Aproximación Hartree-Fock	41
2.3.5. Teoremas de Hohenberg-Kohn	43
2.3.6. El desarrollo de Kohn-Sham	46
2.3.7. Funcionales	50

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	VI
3. Metodología	53
3.1. Oxidación del CO	54
3.2. Modelado de la superficie	55
3.3. Adsorción de átomos metálicos	56
3.3.1. Barrera de energía para los átomos en la superficie	57
3.4. Minimización de la adsorción molecular	57
3.4.1. Adsorción disociativa del O ₂	58
3.4.2. Simulación de la adsorción atómica.	59
3.5. Parámetros DFT	59
3.6. Cantidades físicas	61
4. Resultados	66
4.1. Adsorción de los átomos metálicos y su difusión en MgO(100)	66
4.2. Adsorción molecular sobre Metal/MgO(100)	70
4.2.1. Adsorción de O ₂ sobre Metal/MgO(100)	71
4.2.2. Adsorción de O ₂ disociado sobre Metal/MgO(100)	74
4.2.3. Activación de O ₂ sobre Metal/MgO(100)	76
4.2.4. Adsorción de CO sobre Metal/MgO(100)	76
4.2.5. Desorción de CO ₂ sobre Metal/MgO(100)	80
4.2.6. Diferencia de energía para la formación de CO ₂	83
5. Conclusiones	85
Bibliografía	86

Capítulo 1

Introducción

La nanociencia es una rama científica que busca comprender los fenómenos existentes y predecir propiedades novedosas en los sistemas a escalas nanométricas, que oscilan entre 1 y 100 nm, y la tecnología que la utiliza en aplicaciones prácticas como dispositivos, se llama nanotecnología [1]. Así, la nanotecnología es la capacidad de convertir la teoría de la nanociencia en aplicaciones útiles al observar, medir, manipular, ensamblar, controlar y fabricar materia a escala nanométrica [1]. Desde Feynman, la manipulación de la materia a nivel atómico y molecular ha sido un sueño que se ha venido cumpliendo desde finales del siglo pasado hasta nuestros días. A continuación se presentan brevemente algunos conceptos clave para el desarrollo del presente trabajo.

La nanoescala

En las últimas décadas los nanocúmulos han sido de gran interés debido a que presentan características muy diferentes a aquellas de los materiales en bulto, tanto magnéticas, ópticas y catalíticas, entre otras [2].

La diferencia esencial entre los cúmulos y sólidos en bulto 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 pues hay un porcentaje considerable, del total de átomos, en la superficie. Es por ello que los átomos superficiales en partículas de tamaños reducidos, pueden pre-

sentar propiedades catalíticas diferentes debido a su baja coordinación. La diferencia en la coordinación tiene entonces como consecuencia que las propiedades electrónicas de sólido y cúmulo sean distintas, y puesto que la distribución electrónica es la responsable de las propiedades de un material, entonces las propiedades observables de ambos sistemas son diferentes, por ejemplo las ópticas, las propiedades magnéticas y las propiedades catalíticas [3].

Un gran ejemplo de cambios en las propiedades son los metales nobles que en estado sólido 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. Los metales nobles son conocidos por su baja oxidación en estado sólido. Sin embargo, los resultados de trabajos previos nos muestran que estos metales pueden ser más reactivos en la nanoescala, incluso son más reactivos que muchos compuestos que en bulto se consideran reactivos [4, 5].

Con el actual crecimiento acelerado de las investigaciones en los nanomateriales, es inevitable mirar hacia atrás en el tiempo y darse cuenta de que éstos ya se preparaban y se usaban regularmente para la catálisis desde hace más de seis décadas. Evidentemente, con la resolución de las técnicas de caracterización disponibles en ese momento, no era posible visualizar partículas metálicas por debajo de cierta escala. Sin embargo, ya se podía inferir que las propiedades electrónicas de las partículas metálicas deberían cambiar fuertemente cuando van por debajo de 1 nm, como se muestra en la figura 1.1. Así pues, se podía esperar que las partículas subnanométricas interactuasen de manera diferente con los reactivos, mostrando una reactividad distinta con respecto a las nanopartículas más grandes [6].

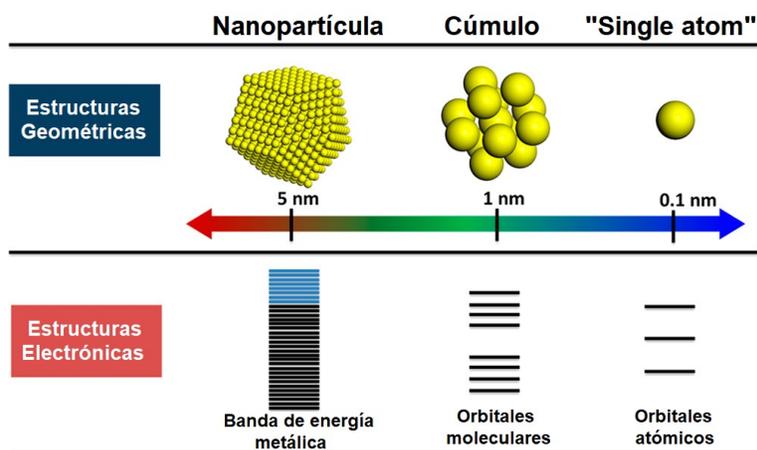


Figura 1.1: Esquemización de las estructuras electrónicas de las distintas escalas, nanométrica y subnanométrica, imagen modificada de [6].

En particular, los nanosistemas de interés para el presente trabajo son los catalizadores de un sólo átomo (SAC por sus siglas en inglés) que consisten en átomos dispersos atómicamente, sobre superficies sólidas, que son capaces de interactuar con moléculas y modificar sus propiedades. Entonces, debido a lo anterior es necesario definir en general qué son los catalizadores.

Catalizadores homogéneos y heterogéneos.

Un catalizador es una sustancia que incrementa la rapidez con la que se lleva a cabo una reacción química. Un catalizador modifica la cinética de la reacción en la que participa, ofreciendo un mecanismo alternativo con una energía de activación más baja, regenerándose en el último paso de la reacción [7]. Las características esenciales de un catalizador son:

- Especificidad: se refiere a la habilidad para catalizar un tipo determinado de reacciones químicas.
- Selectividad: efecto orientador de la reacción en una dirección preferente, una reacción será preferencial sobre otra.
- Estabilidad: es una medida de su tiempo de vida útil y de la producción, en cantidad de productos, que se puede generar en dicho tiempo.

La catálisis puede clasificarse como homogénea o heterogénea. En la **catálisis homogénea** el catalizador (átomos o moléculas) se encuentra en la misma fase que los reactivos (gas o líquido). Como ejemplo puede considerarse al ozono que se descompone naturalmente por la luz solar, pero en presencia de cloro gaseoso se acelera su descomposición.

La **catálisis heterogénea** el catalizador se encuentra en una fase distinta, por lo que la reacción se lleva a cabo en la superficie del catalizador sólido, y al menos uno de los reactivos debe adsorberse. Un ejemplo son los convertidores catalíticos de los autos que contienen catalizadores de metales de transición integrados en un soporte de fase sólida y que interactúan con los gases de escape para formar productos menos tóxicos [7].

Catalizadores de un sólo átomo

Los catalizadores metálicos depositados generalmente consisten en un conjunto de partículas metálicas con amplias distribuciones de tamaño y morfología irregular, y cada partícula metálica puede poseer múltiples sitios activos con diferentes desempeños. Tal heterogeneidad afecta la utilización eficiente de los sitios activos de metales y, por lo tanto, reduce la selectividad hacia un producto específico [8].

Hoy en día sabemos que el tamaño de las nanopartículas depositadas afecta el rendimiento catalítico de muchas reacciones, como la oxidación de CO [9] y la reducción de CO₂ [10]. Este fenómeno catalítico dependiente del tamaño ha sido investigado hasta uno de sus límites, pues se han desarrollado partículas atómicamente dispersas, es decir, de un solo átomo, que han mostrado una actividad y selectividad modificadas en relación con los cúmulos más grandes (<2nm) o las nanopartículas. Es importante destacar que los catalizadores atómicamente dispersos ofrecen una ventaja al lograr la máxima dispersión posible de metal en un soporte, haciendo que el uso de metales raros y costosos sea óptimo.

En algunos casos, se ha observado que los catalizadores atómicamente dispersos son más activos o selectivos que los nanocúmulos [11], en otros casos, los nanocúmulos muestran una actividad más alta que los catalizadores atómicamente dispersos [12].

Sin embargo, las diferencias en actividad y selectividad entre los nanocúmulos y sus equivalentes atómicamente dispersos no se comprenden bien para muchas reacciones, por lo que el estudio de estos sistemas ofrece un nuevo panorama para la investigación [13].

La catálisis de un solo átomo ha mostrado ser una técnica con un rendimiento excepcional por su notable actividad catalítica y selectividad. Como se mencionó, estos catalizadores contienen átomos individuales aislados dispersos y coordinados con los átomos de la superficie adsorbente. Maximizan la eficiencia atómica de los metales y proporcionan alternativa para ajustar la actividad y selectividad de reacciones catalíticas [14].

Los catalizadores de metales nobles depositados son los más utilizados en la industria, sin embargo, resultados previos muestran que algunos SAC de metales 3d exhiben un rendimiento catalítico superior para la evolución de algunas reacciones. Aunque no todos presentan la misma actividad, los resultados indican que los SAC's basados en ciertos metales 3d propician la reducción de algunas moléculas [11, 14].

Una de las grandes limitantes es que la fabricación de catalizadores de un solo átomo prácticos y estables sigue siendo un desafío importante porque, por lo general, los átomos individuales son demasiado móviles y fáciles de sinterizar en condiciones de reacción realistas, así que el uso de un material de soporte apropiado que interactúe fuertemente con las especies metálicas evitaría dicha sinterización [9].

Aunque la técnica “selección de masas - depósito suave” (*mass-selected soft-landing* en inglés) para generar cúmulos, o incluso átomos individuales, sobre soportes de óxido se utilizan para estudios fundamentales, resulta un método de fabricación costoso y de bajo rendimiento que no es adecuado para aplicaciones prácticas. Un enfoque más realista consiste en ajustar los métodos químicos convencionales para anclar átomos metálicos individuales en sitios especiales de los soportes de los óxidos [9]. Incluso ciertos defectos superficiales de los soportes podrían servir como sitios de anclaje para cúmulos metálicos e incluso átomos individuales [12].

Síntesis de catalizadores de un sólo átomo.

Como se muestra en la figura 1.2, existen diferentes tipos de SAC según la interacción químicas entre el átomo metálico individual y el soporte, que puede ser un óxido metálico, una superficie metálica, grafeno, etc. También pueden considerarse SAC's los metales de intercambio iónico depositados en materiales porosos como estructuras metal-orgánicas o MOFs (de *Metal-Organic Frameworks*) y zeolitas, así como complejos metal-orgánicos anclados a soportes [8].

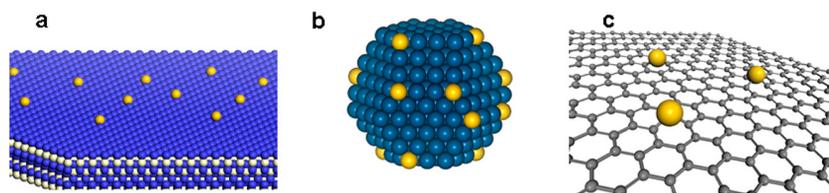


Figura 1.2: Diagrama esquemático que ilustra los diferentes tipos de SAC: átomos metálicos individuales depositados en (a) óxido metálico, (b) superficies metálica y (c) grafeno [8].

Ya se ha hablado del gran interés y potencial de los SAC, sin embargo, su preparación experimental y su caracterización son un desafío, por ejemplo, debido a la tendencia a la agregación de átomos de un solo metal. Durante mucho tiempo no estuvo claro si los catalizadores de un solo átomo podrían ser experimentalmente alcanzables, pero los avances tecnológicos recientes han hecho posible prepararlos y caracterizarlos [15].

Técnica selección de masas - depósito suave.

En la figura 1.3-A se ilustra esta técnica, consiste en la evaporación de una muestra sólida, seguida de la selección de partículas con respecto a su masa para finalizar con el depósito controlado de las partículas en el soporte. La técnica “selección de masas - depósito suave” es poderosa en la preparación de cúmulos metálicos depositados o incluso SAC, debido a su control exacto del tamaño de las especies metálicas mediante selectores de masa molecular o haces atómicos y a la regulación precisa de la estructura superficial del soporte, combinándolos con procedimientos de alto vacío. Sin embargo,

es un método de fabricación costoso y de bajo rendimiento que limita su amplia aplicación y claramente no es adecuado para aplicaciones industriales prácticas de catálisis heterogénea [8, 15].

Técnica química húmeda (*wet chemistry*).

En la figura 1.3-B se ilustra el enfoque de química húmeda. Se basa en materiales precursores que ya contienen especies metálicas de un solo átomo. El objetivo es anclar las especies metálicas en los soportes a través de una reacción química y evitar su agregación durante los procesos de postratamiento. Experimentalmente, el anclaje de complejos organometálicos mononucleares sobre soportes se puede lograr mediante la utilización de la coordinación entre los ligandos del complejo y los grupos superficiales de los materiales de soporte.

Se corre el riesgo de que las especies metálicas de un solo átomo se agreguen en partículas más grandes. Por lo tanto, una fuerte interacción metal-soporte es la clave para evitar la agregación de átomos individuales en la superficie. En este caso, los sitios de anclaje con especies superficiales del soporte como ligandos jugarán un papel esencial en la estabilización de átomos metálicos individuales. Dado que los sitios de anclaje en el soporte no siempre son abundantes, generalmente se requieren cargas bajas de metal con soportes de gran superficie para lograr los SAC [8].

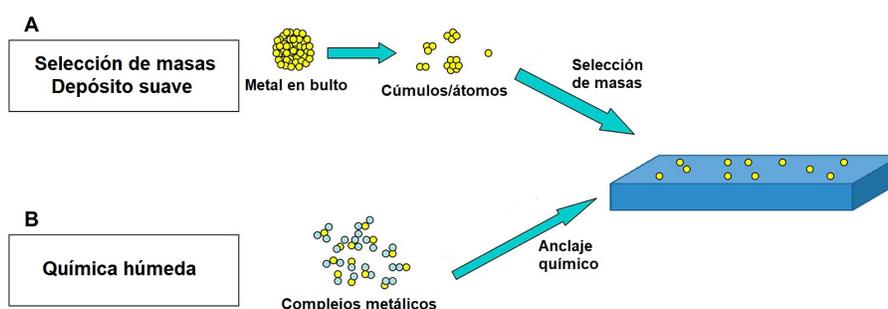


Figura 1.3: Métodos para preparar SAC: selección de masas - depósito suave (A) y química húmeda (B), imagen modificada de [8].

El monóxido de carbono

El monóxido de carbono (CO) se caracteriza médicamente por su toxicidad. En condiciones ambientales es un gas incoloro, inodoro e insípido, emitido como consecuencia de la combustión incompleta de combustibles fósiles. Estas características permiten que el CO aumente sin ser detectado a concentraciones altas y tóxicas. La intoxicación ocurre después de la inhalación de CO a través de los pulmones; Luego, el CO llega al torrente sanguíneo donde se une a la hemoglobina (Hb), formando carboxihemoglobina (COHb). La toxicidad del CO a menudo se atribuye a su afinidad mucho mayor (alrededor de 230 veces) por la Hb que la del oxígeno, lo que inhibe el transporte de oxígeno a los tejidos por parte de los glóbulos rojos. En consecuencia, la falta de oxígeno resultante en los tejidos (hipoxia) generalmente se considera responsable de la intoxicación y la muerte final [16]. La vida media del CO en la atmósfera, es de alrededor de 3 meses, por lo que el proceso de oxidación natural es lento para la formación de CO₂.

La oxidación de CO sobre catalizadores depositados en óxidos de metales es de gran interés para aplicaciones estacionarias (reducción de compuestos orgánicos volátiles (VOC)) y para la sustitución de metales nobles por catalizadores menos costosos. La oxidación catalítica del monóxido de carbono ha sido ampliamente estudiada por dos razones principales: a) CO es una molécula tóxica que debe eliminarse de los gases de escape y fuentes estacionarias; b) La oxidación de CO es una reacción simple ampliamente utilizada para evaluar la actividad catalítica de nuevos materiales [17].

Adicional a la investigación enfocada en la purificación de las emisiones de gases, la oxidación de CO es investigada ampliamente debido a su importancia en la purificación de gas para láseres de CO₂ de ciclo cerrado y detectores de CO. La oxidación selectiva de ésta molécula también es un paso clave en las aplicaciones de celdas de combustible, para eliminar CO del gas de reformado. Y finalmente la oxidación de CO también es un paso elemental en la reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS) para la obtención de hidrógeno [18].

En el presente estudio se buscó simular la oxidación del monóxido de carbono

sobre un catalizador de un sólo átomo, modelado mediante una superficie de óxido de magnesio con un átomo metálico de la capa 3d (metales de transición de la fila 4 de la tabla periódica) depositado en esta. Con la utilización de las especies atómicas no nobles mencionadas, como átomos dispersos en una superficie, se pretende estudiar la viabilidad de posibles sustitutos para los metales nobles que hoy en día son los protagonistas en muchos de los procesos catalíticos, lo que representa actualmente costos elevados y usos relativamente ineficientes debido a la aglomeración de las partículas.

Objetivos

El presente trabajo tiene como objetivos:

- Realizar una primera aproximación, teórico-computacional, a algunos de los principios básicos de una reacción de oxidación en un catalizador sólido, particularmente un catalizador de un sólo átomo.
- Explorar teóricamente la viabilidad del uso de átomos metálicos de la capa 3d, como catalizadores de un sólo átomo, para la reacción de oxidación del monóxido de carbono.

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 [19].

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:

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

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 [20]. $|\Psi_b\rangle$ 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 es antisimétrico.

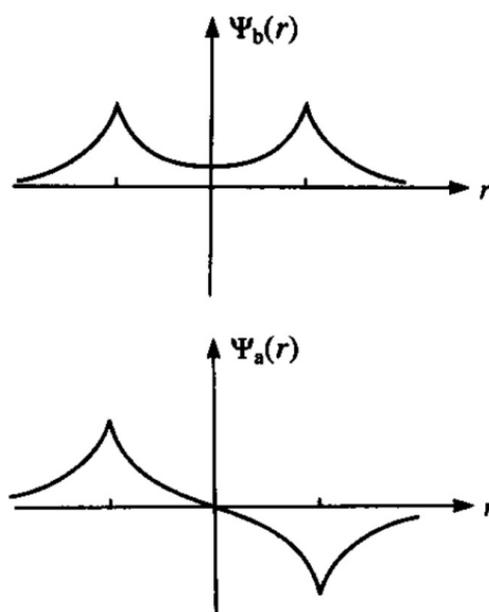


Figura 2.1: Representación de los estados de enlace (arriba) y antienlace (abajo) [20].

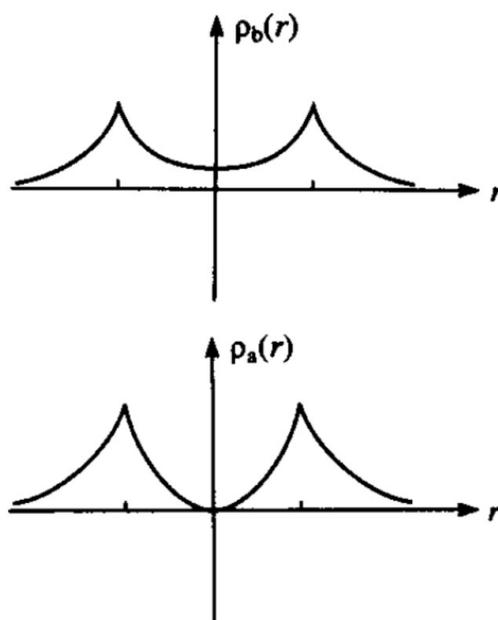


Figura 2.2: Densidad de probabilidad para el estado de enlace (arriba) y el estado de antienlace (abajo) [20].

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.

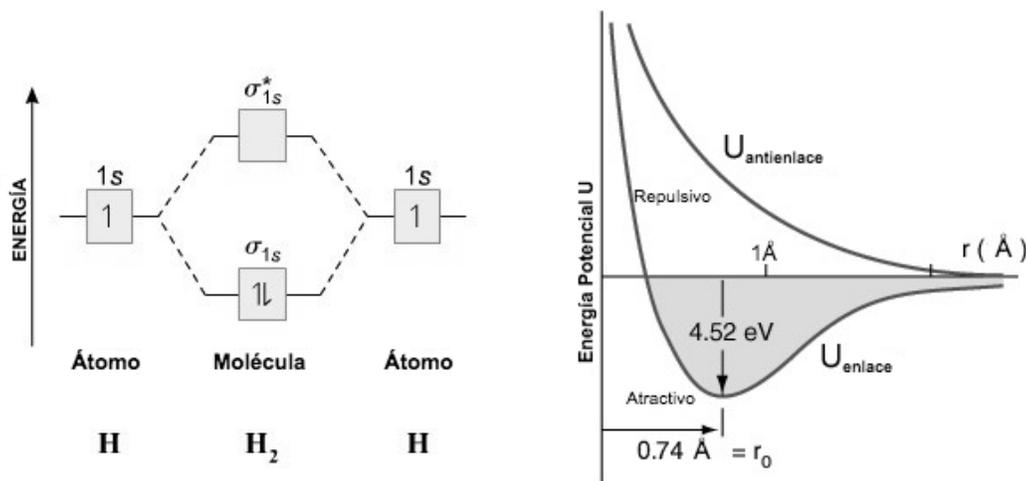


Figura 2.2.a: combinación lineal de orbitales en la molécula H_2

Figura 2.2.b: energía potencial vs distancia para la molécula H_2

2.1.1. Molécula de Oxígeno O_2

La molécula de oxígeno ha sido estudiada en muchos trabajos con distintas perspectivas [21, 22]. 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^*).

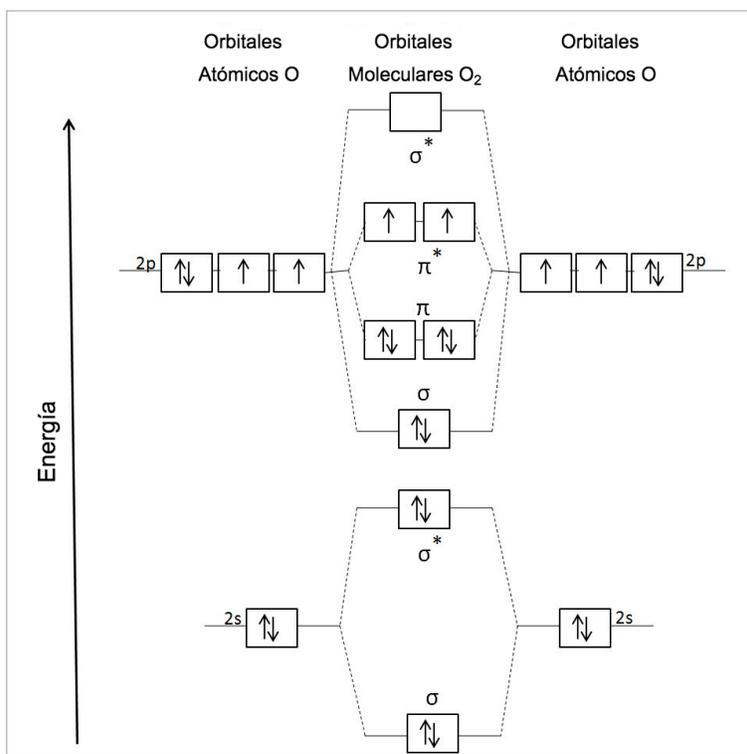


Figura 2.3: Combinación de orbitales moleculares del O_2 .

La energía de enlace del O_2 es aproximadamente 5.2 eV [3], es decir, el enlace es relativamente fuerte. Como se observa en la figura 2.3, los electrones en el orbital molecular ocupado más alto (HOMO por sus siglas en inglés) 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 [23].

El paso clave en las reacciones de oxidación de cúmulos metálicos depositados 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 [24].

La unión de la molécula O_2 al cúmulo ocurre mediante el mecanismo conocido como *retrodonación*. Si el orbital molecular desocupado más bajo (LUMO por sus siglas en inglés) de los cúmulos depositados antes de la adsorción del O_2 comparte la simetría $1\pi^*$ de la molécula de O_2 [3], puede esperarse una alta superposición entre orbitales $1\pi^*$ que 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 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 1.28Å (para el estado peroxo O_2^{2-} esta distancia aumenta a 1.48Å) [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 [26].

Activación de O₂

Además de la transferencia de carga hacia la molécula de O₂ y el consecuente incremento de la distancia de enlace, otra de las cantidades que definen la activación del O₂ (y en general de cualquier molécula) es la frecuencia vibracional.

Los espectros de vibración (ver figura 2.4) revelan pequeñas variaciones en la extensión de la activación del enlace O–O, por lo que el análisis de frecuencias es fundamental en la caracterización de la activación molecular [27].

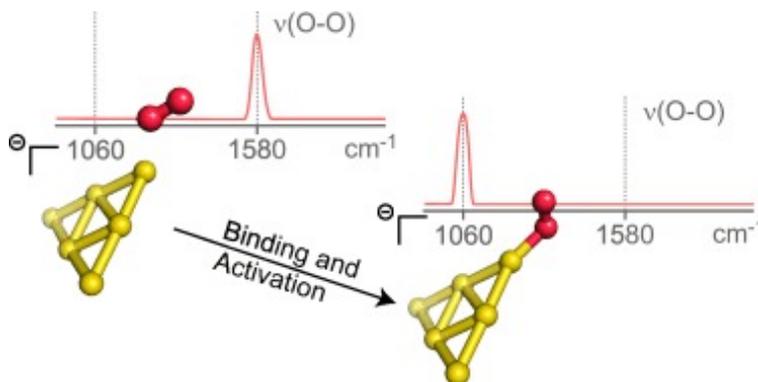


Figura 2.4: Espectro vibracional de la molécula O₂ en dos distintas circunstancias, fase gas (1580 cm⁻¹) y activada sobre un cúmulo metálico (1060 cm⁻¹) [27]

Un fuerte desplazamiento hacia el rojo en la frecuencia de estiramiento $\nu(\text{O-O})$ observada indica la formación del estado superoxo (O₂⁻). Este estado se forma espontáneamente en ciertos sistemas tras una transferencia de electrones [28].

2.1.2. Molécula heteronuclear AB

Se modela 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:

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

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

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

con ε y Δ tales que:

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

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 [20]. Sustituyendo las ecuaciones 2.18 en 2.17 se llega a que las razones de carga transferida son:

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

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

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.

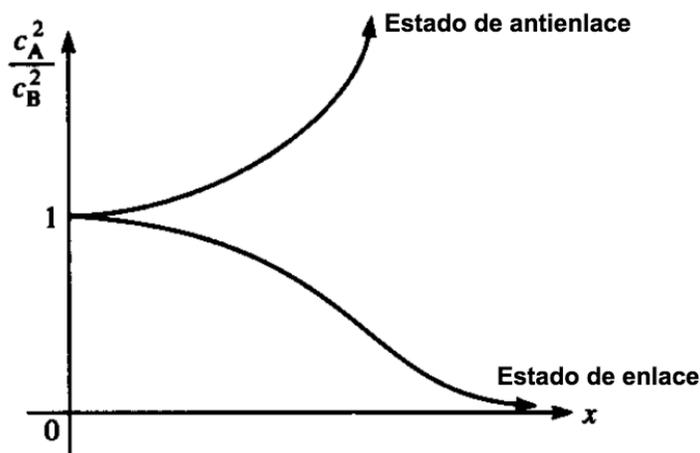


Figura 2.5: Transferencia de carga para una molécula heteronuclear AB. El eje vertical representa la razón de transferencia de carga. El eje horizontal representa el parámetro x relacionado con la diferencia de energías [20].

2.1.3. Molécula de Monóxido de Carbono CO

La molécula de CO es una molécula con tres estructuras resonantes, lo cual puede explicar sus excepcionales propiedades de adsorción y reactividad en superficies de óxidos y superficies metálicas [17].

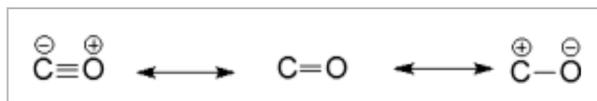


Figura 2.6: Estructuras resonantes del CO [17].

En la figura 2.6 podemos observar las tres estructuras, particularmente la estructura de la izquierda al tener un triple enlace deja dos electrones libres para cada átomo, por lo que es la más favorecida. Al ser absorbido en metales el CO actúa como donador de electrones a través del orbital $s\sigma^*$ principalmente localizado en C (ver figura 2.7), y como aceptor π , a través del orbital de antienlace $2\pi^*$ [17]. La molécula de monóxido de carbono se liga a los metales de transición mediante un par de electrones cedidos por el átomo de carbono. El CO puede estar coordinado con uno o varios átomos metálicos debido a la presencia de los orbitales π^* difusos, que se encuentran principalmente localizados en el átomo de carbono, y que pueden aceptar

carga de los átomos metálicos (proceso conocido como retrodonación) [29].

El CO es un compuesto estable y natural con el carbono en el inusual estado de oxidación 2^+ . La molécula tiene diez electrones de valencia, distribuidos entre tres enlaces y un par solitario en cada átomo, similar a la molécula de nitrógeno altamente estable (N_2). La energía de disociación del enlace CO (11.1 eV) es mayor que la del N_2 (9.8 eV). Sin embargo, la regla del octeto localiza las cargas formales en cada átomo de CO, de manera que la molécula adquiere un pequeño momento dipolar, lo cual la hace más reactiva que el N_2 no polar [16].

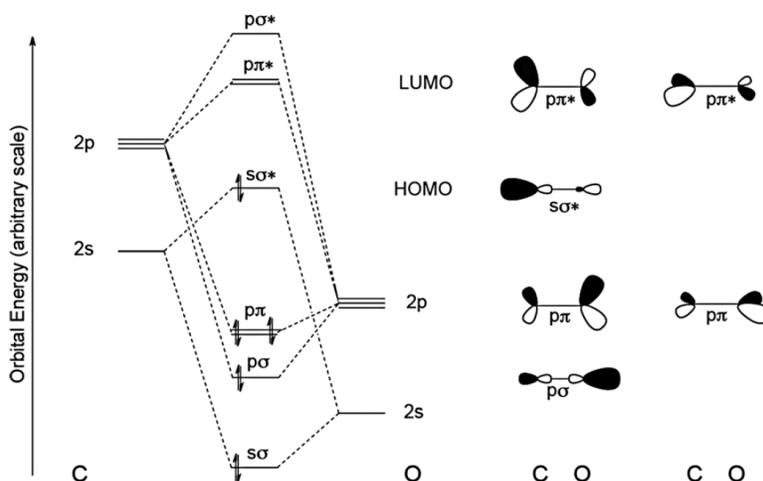
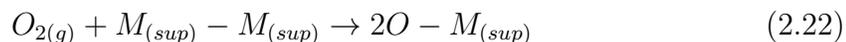


Figura 2.7: (Izquierda) Diagrama de orbitales moleculares del CO. (Derecha) Forma esquemática de los orbitales moleculares del CO [16]

En la figura 2.7 podemos observar el diagrama de orbitales moleculares para el CO con su respectiva ocupación electrónica. En este diagrama se indican el HOMO y LUMO que serán los responsables de la interacción de la molécula.

O_2 vs CO

Al contrario del CO, el oxígeno se adsorbe disociativamente en más metales a temperatura ambiente, lo cual requiere de dos átomos metálicos adyacentes:



donde $M_{(sup)} - M_{(sup)}$ representan un par de átomos metálicos superficiales adyacentes.

La adsorción disociativa de O_2 requiere de un entorno electrónico particular de sitios metálicos para el alojamiento del O, combinado con la presencia de pares libres de átomos metálicos superficiales, por lo tanto su adsorción en la superficie es más difícil. Sin embargo, a la inversa esto no es cierto; cuando el oxígeno es adsorbido primero, la molécula de CO siempre puede encontrar sitios de adsorción. Un paso importante en la oxidación del CO sería entonces la movilidad del CO adsorbido que pueda aproximarse a los átomos inmóviles de oxígeno. Así, barreras de reacción grandes para la movilidad del CO en ciertos metales podrían explicar la baja actividad de estos para la oxidación de CO [17].

2.1.4. Vibraciones moleculares

Las transiciones entre los estados vibracionales de una molécula se observan experimentalmente mediante espectroscopia infrarroja y Raman. Estas técnicas se pueden usar para determinar la estructura y el entorno de una molécula, ya que esos factores afectan las frecuencias vibratorias. Es necesario determinar qué movimiento vibracional corresponde a cada pico en el espectro, asignación que puede ser complicada debido a la gran cantidad de picos estrechamente espaciados que se presentan incluso para moléculas sencillas. Una forma de seleccionar los picos es apoyándose de simulaciones para calcular las frecuencias vibratorias de las moléculas [30, 31].

Diferentes movimientos de una molécula tendrán diferentes frecuencias: los elongamientos de enlace son las vibraciones de mayor energía, los movimientos angulares tienen una energía menor y los movimientos de torsión son aún más bajos. La descripción más simple de una vibración es un oscilador armónico que consiste en ver los enlaces como resortes, y péndulos en el caso angular. Un oscilador armónico se define porque la energía potencial es proporcional al cuadrado de la distancia desplazada desde una posición de equilibrio. En un tratamiento clásico de un objeto que vibra, el movimiento es más rápido en la posición de equilibrio y se detiene por completo por un instante en los puntos de inflexión, donde toda la energía es energía potencial. La probabilidad de encontrar el objeto es más alta en el punto de inflexión y más baja en el punto de equilibrio [30, 31].

Una descripción cuántica de un oscilador armónico usa la misma función de energía potencial, pero da resultados radicalmente diferentes, la energía está cuantizada. En una descripción cuántica, no hay puntos de inflexión. Existe cierta probabilidad de encontrar el objeto en cualquier desplazamiento, pero esa probabilidad se vuelve muy pequeña (disminuye exponencialmente) a grandes distancias. La vibración de las moléculas se describe mejor utilizando un enfoque mecánico cuántico. Las moléculas no se comportan de acuerdo con la descripción de un oscilador armónico. El estiramiento de enlaces se describe mejor mediante un potencial de Morse, sin embargo, la descripción del oscilador armónico es una aproximación relativamente buena para frecuencias bajas [30, 31].

Las frecuencias calculadas con métodos *ab initio* y una aproximación del oscilador armónico cuántico tienden a ser un 10% demasiado altas (debido a la diferencia entre un potencial armónico y el potencial real), excepto para las frecuencias muy bajas. Para una molécula diatómica, las energías del oscilador armónico cuántico se pueden obtener conociendo la segunda derivada de la energía con respecto a la longitud del enlace en la geometría de equilibrio. Antes de que se puedan calcular las frecuencias es necesario calcular la geometría de la molécula, ya que los modos de vibración normales están centrados en la geometría de equilibrio. Cuando se calcula una frecuencia negativa, indica que la geometría de la molécula corresponde a un máximo de energía potencial con respecto a las posiciones de los núcleos. El estado de transición de una reacción se caracteriza por tener una frecuencia negativa [30, 31].

2.2. 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 .



Figura 2.8: Cadena lineal de N átomos de Hidrógeno [20].

Asumimos que el conjunto de estados de los N átomos forma una base completa que nos permite escribir el estado molecular $|\Psi\rangle$ como:

$$|\Psi\rangle = \sum_{j=1}^N C_j |j\rangle \quad (2.23)$$

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:

$$\sum_{j=1}^N C_j \langle p|H|j\rangle = E \sum_{j=1}^N C_j \langle p|j\rangle \quad (2.24)$$

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:

$$\beta C_{j-1} + \alpha C_j + \beta C_{j+1} = E C_j \quad (\text{para } p = j = 1, 2, \dots, N) \quad (2.25)$$

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 que:

$$x = 2\cos(\theta) \quad (2.26)$$

Debido a que $\cos(\theta) = \cos(-\theta)$, entonces es posible escribir:

$$C_j = A e^{i(j\theta)} + B e^{-i(j\theta)} \quad (2.27)$$

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

$$C_j = D \sin(j\theta) \quad (2.28)$$

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

$$\tan(N\theta) + \tan(\theta) = 0 \quad (2.29)$$

por lo que

$$\sin[(N + 1)\theta] = 0 \quad (2.30)$$

de donde

$$\theta = \frac{m\pi}{N + 1} \quad (m \text{ entero}) \quad (2.31)$$

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

$$E = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{mj\pi}{N + 1}\right) \quad m = 1, 2, \dots, N \quad (2.32)$$

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:

$$C_j^{(m)} = \left(\frac{2}{n + 1}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{mj\pi}{N + 1}\right) \quad (2.33)$$

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).

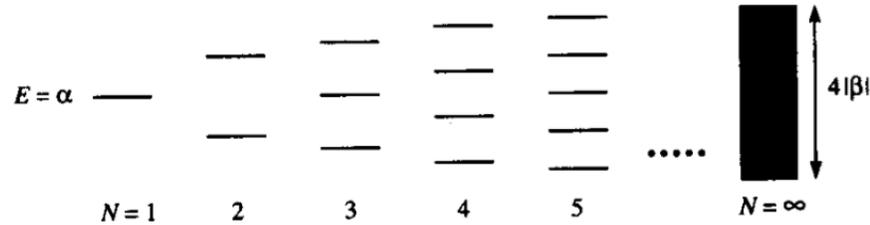


Figura 2.9: Espectro de eigenvalores para una cadena de átomos de hidrógeno. Se observa que cuando $N \rightarrow \infty$ se forma una banda centrada en $E = \alpha$ [20] .

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 2.9 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 2.10. 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.

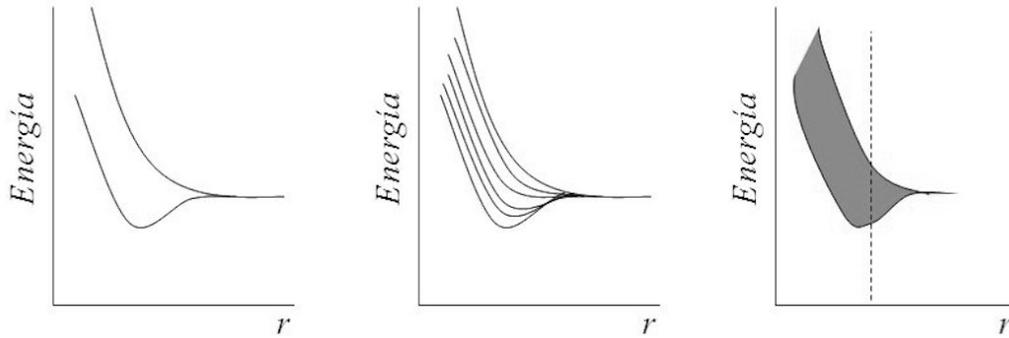


Figura 2.10: Formación de una banda de energía en función de la distancia interatómica para la capa 3s de átomos de sodio [19].

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 [19].

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 [19]. 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 [32]. 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 2.11. 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.

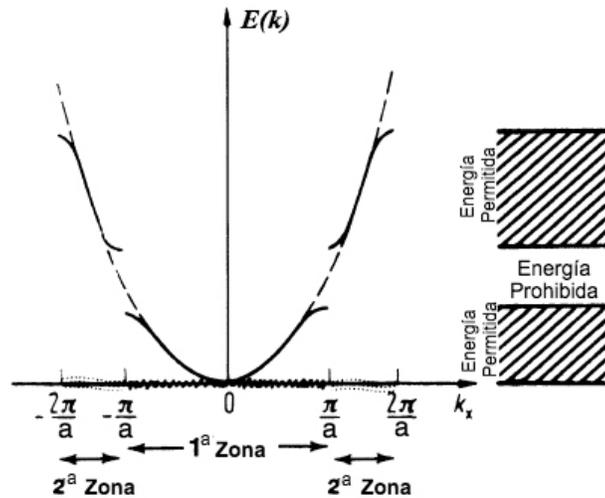


Figura 2.11: Efecto de la difracción de Bragg sobre $E(k)$. La inclinación de la curva es cero en los valores prohibidos de energía debido a los efectos de difracción. Asimismo, se muestran las primeras zonas de Brillouin para una red unidimensional en el espacio k [19].

La **zona de brillouin** es una representación tridimensional de los valores permisibles de \mathbf{k} . Como se observa en la figura 2.11, 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 [33]. El origen del espacio k es llamado **punto gamma** (Γ).

2.2.1. 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) [20].

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

$$\mu_A^{(2)} = \mu_B^{(2)} = 2\beta^2 \quad (2.34)$$

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 [20].

2.2.2. Óxidos metálicos

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 2.12 [34]. Como una tendencia general, la brecha de energía aumenta con la ionicidad entre los orbitales [34]. Esto también implica que la separación de los orbitales de enlace “suelos” (*dangling bond orbitals* en inglés) aumente, acercándolos a las bandas. La presencia de interacciones adicionales con los

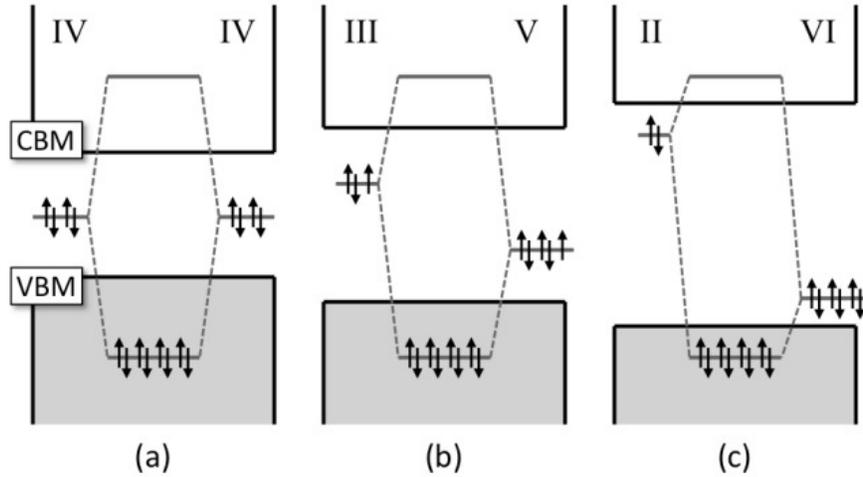


Figura 2.12: Modelo esquemático que ilustra como se forman las bandas de valencia y conducción debido a la hibridación entre orbitales atómicos s y p, abriendo una banda prohibida en (a) elemental, (b) III-V y (c) II-VI [34].

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 [34]. 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 2.12(c), donde el magnesio es del grupo IIA y el oxígeno del grupo VIA, conformando un material aislante.

El esquema de la figura 2.13 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.

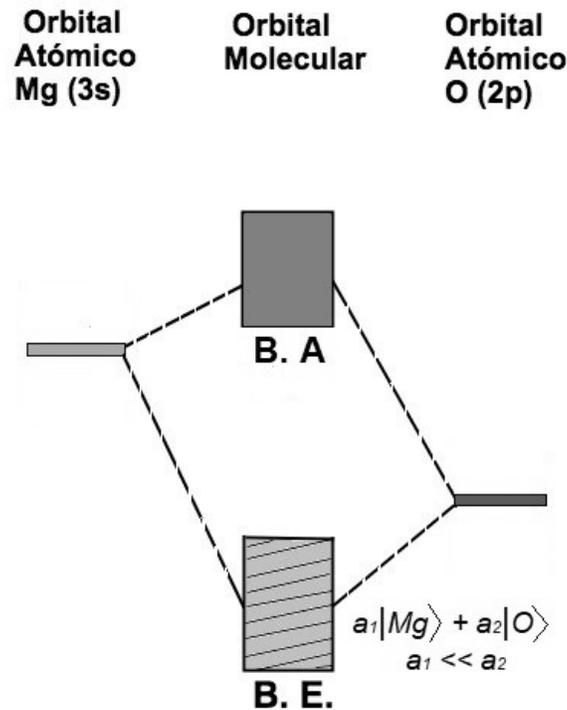


Figura 2.13: Combinación de orbitales atómicos en la formación de bandas de enlace (B. E.) y antienlace (B.A.) para el óxido de magnesio sólido. Debido a que el orbital del oxígeno es más bajo en energía, su contribución de estados a la banda de enlace es mucho mayor que la del magnesio.

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 [33]. 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 2.14 [35] 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.

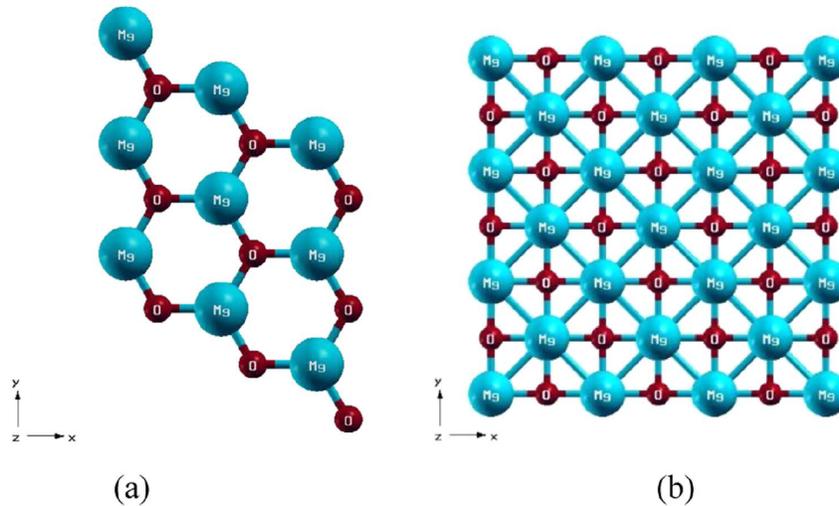


Figura 2.14: (a) Superficie MgO(111), (b) Superficie MgO(100) [35].

2.3. 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.

2.3.1. 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:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r}, t) \quad (2.35)$$

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

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r}, t) = \left[-\frac{\hbar}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r}, t)\right]\Psi(\vec{r}, t) \quad (2.36)$$

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

$$\Psi(\vec{r}, t) = \Psi(\vec{r})e^{-i\omega t} \quad (2.37)$$

De esta forma la ecuación queda reducida a:

$$\left[-\frac{\hbar}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})\right]\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}) \quad (2.38)$$

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 2.38 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:

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2} \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_i^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{iA} \frac{e^2 Z_A}{r_{iA}} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{A \neq B} \frac{e^2 Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (2.39)$$

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

$$\Psi = \Psi(\vec{r}_A, \vec{r}_i) \quad (2.40)$$

con \vec{r}_A y \vec{r}_i posiciones de núcleos y electrones respectivamente. 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, la velocidad de los electrones es mucho mayor que la velocidad 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

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

El primer término (\hat{T}) representa la energía cinética de los electrones, el segundo término puede verse como un potencial externo (\hat{V}_{ext}), generado por los núcleos y

actuando sobre los electrones. El tercer término (\hat{U}) representa 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

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_{r_i}^2 - \sum_{i,A} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.42)$$

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

$$\hat{H}_e = \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{U} \quad (2.43)$$

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

$$\hat{H}_e(\vec{r}, \vec{R})\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E_e(\vec{R})\Psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.44)$$

Dado que \hat{H}_e , para un sistema dado, depende únicamente de \hat{V}_{ext} , la ecuación 2.44 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 2.15 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 [36]. 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).

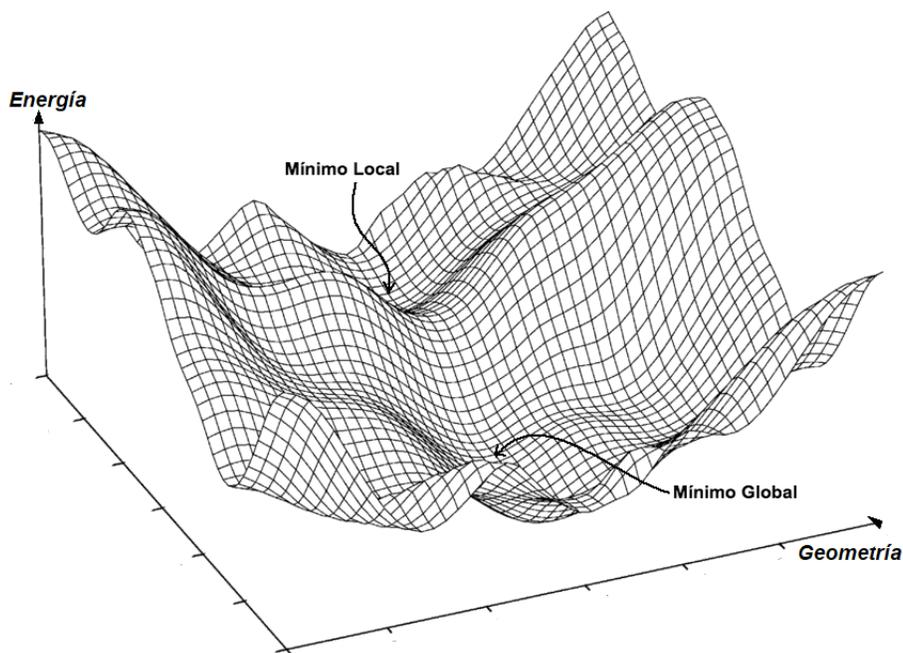


Figura 2.15: Superficie de Energía Potencial. La energía depende de la geometría del sistema, es decir, de $3N$ coordenadas espaciales correspondientes a las posiciones atómicas (imagen modificada de [37]).

2.3.2. Aproximación de electrones no interactuantes

Generalmente la geometría más estable de una molécula o un arreglo de átomos, determina el mínimo global de energía. Sin embargo, para grandes sistemas con N

electrones la función de onda depende de las $3N$ coordenadas de éstos. Observamos en este punto que, con una función de onda exacta del estado base, es fácil calcular la densidad de probabilidad del sistema:

$$n(\vec{r}) = \int d^3r' |\Psi(\vec{r}, \vec{r}')|^2 \quad (2.45)$$

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:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_s(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (2.46)$$

donde

$$\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi_0(\vec{r}_1)\phi_0(\vec{r}_2) \quad (2.47)$$

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 en tres variables, 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 $V_{eff}(\vec{r})$ [36].

2.3.3. 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 $\hat{H}\phi = \varepsilon|\phi\rangle$ [38].

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

$$\hat{H}|\phi_\alpha\rangle = \varepsilon_\alpha|\phi_\alpha\rangle \quad \alpha = 0, 1, \dots \quad (2.48)$$

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 correspondientes funciones son ortonormales ($\langle\phi_\alpha|\phi_\beta\rangle = \delta_{\alpha\beta}$), entonces

$$\langle\phi_\alpha|\hat{H}|\phi_\beta\rangle = \varepsilon_\alpha\delta_{\alpha\beta} \quad (2.49)$$

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

$$|\bar{\phi}\rangle = \sum_{\alpha} |\phi_\alpha\rangle c_\alpha = \sum_{\alpha} |\phi_\alpha\rangle \langle\phi_\alpha|\bar{\phi}\rangle \quad (2.50)$$

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

$$\langle\bar{\phi}|\hat{H}|\bar{\phi}\rangle \geq \varepsilon_0 \quad (2.51)$$

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 [38].

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 éstos 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

$$|\phi\rangle = \sum_i c_i |\psi_i\rangle \quad (2.52)$$

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 NxN con elementos

$$(\mathbf{H})_{ij} = H_{ij} = \langle\psi_i|\hat{H}|\psi_j\rangle \quad (2.53)$$

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

$$\langle\bar{\phi}|\bar{\phi}\rangle = \sum_{ij} c_i c_j \langle\psi_i|\psi_j\rangle = \sum_i c_i^2 = 1 \quad (2.54)$$

entonces el valor esperado

$$\langle\bar{\phi}|\hat{H}|\bar{\phi}\rangle = \sum_{ij} c_i \langle\psi_i|\hat{H}|\psi_j\rangle c_j = \sum_{ij} c_i c_j H_{ij} \quad (2.55)$$

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

$$\frac{\partial}{\partial c_k} \langle\bar{\phi}|\hat{H}|\bar{\phi}\rangle = 0 \quad k = 1, 2, \dots, N \quad (2.56)$$

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

$$\mathcal{L}(c_1, \dots, c_N, E) = \langle \bar{\phi} | \hat{H} | \bar{\phi} \rangle - E(\langle \bar{\phi} | \hat{H} | \bar{\phi} \rangle - 1) = \sum_{ij} c_i c_j H_{ij} - E(\sum_i c_i^2 - 1) \quad (2.57)$$

como sólo se “agrega” un cero a la ecuación 2.55, 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

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial c_k} = 0 \quad k = 1, 2, \dots, N - 1, N \quad (2.58)$$

de donde se llega a que

$$\sum_j H_{ij} c_j - E c_i = 0 \quad (2.59)$$

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

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

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 2.60 se escriben

$$\mathbf{H}\mathbf{C} = \mathbf{C}\mathbf{E} \quad (2.61)$$

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

$$|\bar{\phi}_\alpha\rangle = \sum_{i=1}^N C_{i\alpha} |\psi_i\rangle \quad \alpha = 0, 1, \dots, N - 1 \quad (2.62)$$

Para encontrar el significado de las E 's observamos que

$$\langle \bar{\phi}_\beta | \hat{H} | \bar{\phi}_\alpha \rangle = \sum_{ij} c_{i\beta} \langle \psi_i | \hat{H} | \psi_j \rangle c_{j\alpha} = E_\alpha \delta_{\alpha\beta} \quad (2.63)$$

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 [38].

Principio variacional en el contexto del modelado computacional.

Es importante destacar que en la búsqueda de la densidad electrónica se utiliza un método iterativo que parte de una base de funciones para aproximar la densidad electrónica, en este caso una base de funciones gaussianas. En este contexto el principio variacional nos garantiza que nuestras aproximaciones siempre estarán por encima de la energía del sistema real, de modo que podemos garantizar que una tendencia decreciente en la energía representa una mejora en la aproximación [38].

2.3.4. Aproximación Hartree-Fock

Hemos llegado a que el hamiltoniano de un sistema con varios electrones, en unidades atómicas, se encuentra descrito por la ecuación 2.42. 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

$$\hat{H} = \sum_i \hat{h}_i + \sum_{i>j} g_{ij} \quad (2.64)$$

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

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\dots\chi_N\rangle \quad (2.65)$$

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 2.65 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.

$$\hat{f}(i)\chi(\vec{x}_i) = \varepsilon\chi(\vec{x}_i) \quad (2.66)$$

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

$$\hat{f}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + v^{HF}(i) \quad (2.67)$$

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

$$v^{HF}(i) = \sum_{i \neq j} \left[\int \chi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_j(2) d\vec{x}_2 \right] \chi_i + \delta_{m_s} \sum_{i \neq j} \left[\int \chi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(2) d\vec{x}_2 \right] \chi_j \quad (2.68)$$

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*) [38]. 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 2.66 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 $\{\varepsilon_k\}$.

2.3.5. Teoremas de Hohenberg-Kohn

Volviendo a la ecuación 2.43 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 potenciales externos que experimenta cada partícula:

$$\hat{V}_{ext} = \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i) \quad (2.69)$$

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:

$$\left(\hat{T}[v] + \hat{V}_{ext}[v] + \hat{U}[v] \right) \psi[v] = E[v] \psi[v] \quad (2.70)$$

Esta ecuación 2.70 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 [39].*

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} :

$$\hat{O}[\rho] = \langle \psi[\rho] | \hat{O} | \psi[\rho] \rangle \quad (2.71)$$

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

$$E_0^v = E_0^v[\rho_0] = \langle \psi[\rho_0] | \hat{H} | \psi[\rho_0] \rangle = \langle \psi[\rho_0] | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}_{ext} | \psi[\rho_0] \rangle \quad (2.72)$$

Separando el hamiltoniano y usando la linealidad llegamos a que

$$E_0^v = \langle \psi[\rho_0] | \hat{T} + \hat{U} | \psi[\rho_0] \rangle + \int v(\vec{r}) \rho_0(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.73)$$

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

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = \langle \psi[\rho_0] | \hat{T} + \hat{U} | \psi[\rho_0] \rangle \quad (2.74)$$

$$E^v[\rho(\vec{r})] = \int v(\vec{r}) \rho_0(\vec{r}) d\vec{r} + F_{HK}[\rho(\vec{r})] \quad (2.75)$$

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

$$E_0^v = \min_{\Psi'} \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle \quad (2.76)$$

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

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \quad (2.77)$$

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (2.78)$$

Las funciones de onda correspondiente a dicha densidad son $\Psi_{\rho'}^\alpha$, por lo que el mínimo restringido es

$$E^v[\rho'(\vec{r})] \equiv \min_{\alpha} \langle \Psi_{\rho'}^\alpha | \hat{H} | \Psi_{\rho'}^\alpha \rangle = \int v(\vec{r}) \rho'(\vec{r}) d\vec{r} + F[\rho'(\vec{r})] \quad (2.79)$$

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

$$F[\rho'(\vec{r})] = \langle \Psi_{\rho'}^\alpha | \hat{T} + \hat{U} | \Psi_{\rho'}^\alpha \rangle \quad (2.80)$$

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

$$E_0^v = \min_{\rho'} E^v[\rho'(\vec{r})] = \min_{\rho'} \left\{ \int v(\vec{r}) \rho'(\vec{r}) d(\vec{r}) + F[\rho'(\vec{r})] \right\} \quad (2.81)$$

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.

2.3.6. 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 [36], descrito como

$$v_H(\vec{r}) = -\frac{Z}{|\vec{r}|} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (2.82)$$

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

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{j=1}^M |\phi_j(\vec{r})|^2 \quad (2.83)$$

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

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_H(\vec{r}) \right] \phi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j \phi_j(\vec{r}) \quad j = 1, \dots, N \quad (2.84)$$

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 2.84. Con la ecuación 2.83 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 [40].

Retomando las ecuaciones 2.79 y 2.80, el principio variacional para este sistema es

$$E^v[\rho'(\vec{r})] \equiv \int v(\vec{r})\rho'(\vec{r})d\vec{r} + T_s[\rho'(\vec{r})] \geq E \quad (2.85)$$

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

$$T_s[\rho'(\vec{r})] = -\frac{1}{2} \sum_j^N \langle \phi_j | \nabla^2 | \phi_j \rangle \quad (2.86)$$

Se busca que la densidad de Hartree descrita por la ecuación 2.83 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

$$E = \sum_{j=1}^N \varepsilon_j \quad (2.87)$$

mientras que la densidad electrónica es

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N |\phi_j(\vec{r})|^2 \quad (2.88)$$

Para poder incluir la interacción electrónica Khon y Sham utilizaron el funcional universal F definido en la ecuación 2.74, conformado por la energía cinética y la interacción electrónica, de esta forma

$$F[\rho'(\vec{r})] \equiv T_s[\rho'(\vec{r})] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho'(\vec{r})\rho'(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\rho'(\vec{r})] \quad (2.89)$$

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 2.68, 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

$$E_{xc}[\rho'(\vec{r})] \equiv (T[\rho] - T_s[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - \mathcal{J}[\rho]) \quad (2.90)$$

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 [39].

Retomando la ecuación 2.89 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

$$v_{eff}(\vec{r}) \equiv v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}) \quad (2.91)$$

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

$$v_{xc}(\vec{r}) \equiv \frac{\delta E_{xc}[\rho'(\vec{r})]}{\delta \rho'(\vec{r})} \Big|_{\rho'=\rho} \quad (2.92)$$

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

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\vec{r}) \right] \phi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j \phi_j(\vec{r}) \quad j = 1, \dots, N \quad (2.93)$$

mientras que la densidad queda definida como en la ecuación 2.83

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{j=1}^M |\phi_j(\vec{r})|^2 \quad (2.94)$$

Las ecuaciones 2.91, 2.93, 2.94 conforman las ecuaciones autoconsistentes de Kohn-Sham [41].

Finalmente la energía del sistema interactuante es

$$E = \sum_j \varepsilon_j + E_{xc}[\rho(\vec{r})] - \int v_{xc}(\vec{r})\rho(\vec{r}) - \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (2.95)$$

donde el primer término representa la energía de los electrones no interactuantes (energía cinética y de interacción con el núcleo) [40]. 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 2.16 representa, en resumen, los pasos que se siguieron para llegar al desarrollo de Kohn-Sham.

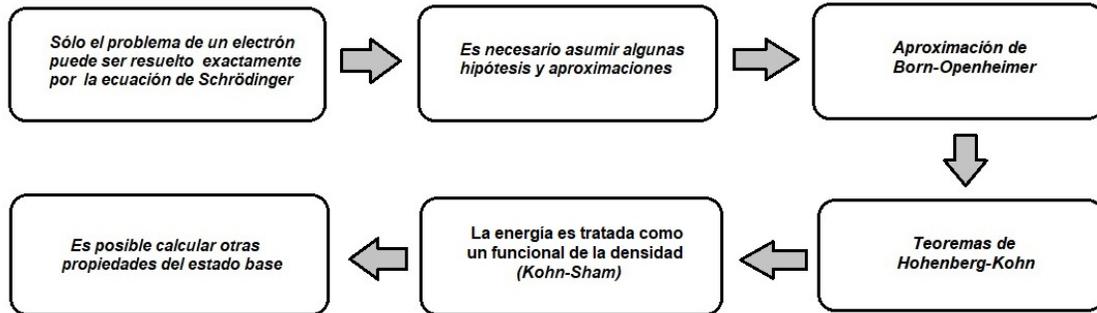


Figura 2.16: Pasos para el desarrollo de la teoría del funcional de la densidad DFT.

2.3.7. 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.

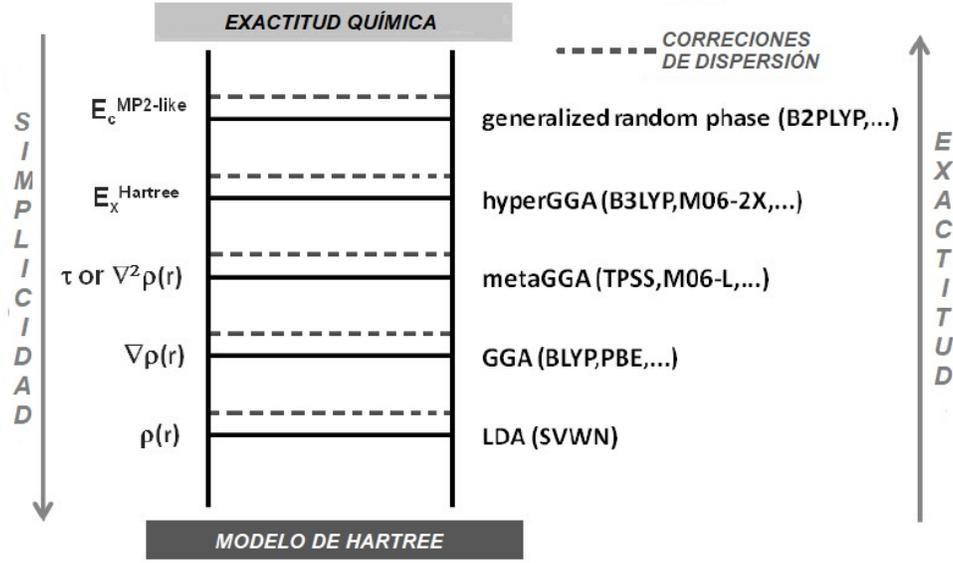


Figura 2.17: Tipos de funcionales según su simplicidad [42].

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 ésta $\nabla\rho$, por lo cual es llamado *aproximación de gradiente generalizado* (*GGA*), en la que

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho) \nabla\rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.96)$$

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 depositados de manera eficiente [43, 44].

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 computacionalmen-

te muy demandantes. Los cálculos con una u otra forma de funcionales GGA son menos demandantes y han demostrado ser mejores aproximaciones que *LDA* [45]. Las variaciones entre diferentes funcionales GGA puede ser vista como una incertidumbre intrínseca de estos métodos. La figura 2.17 muestra algunos funcionales para los cuales la simplicidad es inversamente proporcional a su exactitud. Para sistemas sólidos el funcional *PBEsol* ha demostrado gran eficiencia [46].

Capítulo 3

Metodología

En el presente capítulo se describen los detalles sobre el modelado de cada uno de los pasos involucrados en el análisis de la adsorción molecular de O_2 , CO y CO_2 sobre los sistemas atómicos depositados. Se presenta primero el modelado de la superficie seguido del modelado de la adsorción de los átomos metálicos. Una vez modelados los sistemas que representan al catalizador de un sólo átomo, se continúa con la adsorción molecular (y atómica) sobre éstos, independiente para O_2 , CO y CO_2 . Finalmente se presenta el modelado en conjunto de la adsorción molecular de una molécula en presencia de otra, por ejemplo, CO en presencia de O_2 o viceversa. El capítulo concluye describiendo la forma en la que se caracterizan los sistemas minimizados y las cantidades involucradas para ello.

Para todos los sistemas analizados en el presente estudio se usó un cálculo DFT de ondas planas mediante el paquete de simulación *ab initio* de Viena (VASP por sus siglas en inglés) para encontrar sistemáticamente la estructura de mínima energía potencial. De igual forma todas las relajaciones DFT fueron realizadas empleando únicamente el punto Γ de la zona de Brillouin. Se empleó un funcional de gradiente generalizado, *PBEsol* (de Perdew, Burke y Ernzerhof) como funcional de intercambio y correlación debido a que se observa en trabajos previos [47] que aumenta la precisión cuando se trata de sólidos y superficies. La energía de corte de las ondas planas se tomó como 400 eV para tener una convergencia adecuada.

3.1. Oxidación del CO

Durante el presente trabajo se modeló la oxidación del CO basada en el mecanismo Langmuir-Hinshelwood, como una serie de pasos que esencialmente son la adsorción independiente de las moléculas involucradas en una reacción catalítica y la consecuente interacción en la superficie. La figura 3.1 ilustra el mecanismo mencionado en el que la molécula de O_2 se adsorbe en la superficie, luego se disocia, posteriormente llega el CO y es adsorbido por la superficie, finalmente el CO interactúa con el sistema O-Metal formándose CO_2 que es liberado. Las ecuaciones 3.1, 3.2 y 3.3 describen de una manera simple el mecanismo mencionado (el símbolo * representa un sitio de adsorción). Aunque el mecanismo modelado es sólo una posibilidad de varias, hay evidencias sobre el hecho de que la oxidación de CO sucede luego de la previa adsorción disociativa de O_2 [48].

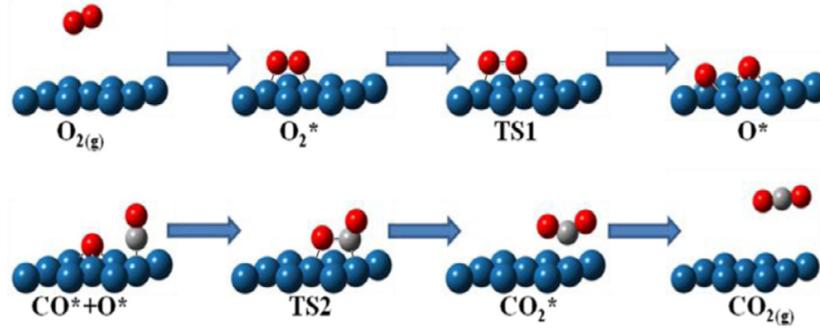


Figura 3.1: Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood para la oxidación de CO sobre una superficie [49].



Para analizar la viabilidad de la reacción de oxidación de CO sobre *single atoms* de la capa 3d depositados en Mg(100) se realizó el estudio de los estados metaestables de la reacción, así como la activación de O_2 que es el paso limitante en la reacción.

Primero se depositaron en el sistema Me/MgO(100) independientemente las moléculas O₂ y CO para su respectiva caracterización, en segundo lugar se simuló la adsorción de CO en presencia de O₂ para entender la interacción de una molécula con otra en presencia del sistema *single atom*, como tercer paso se simuló la adsorción de CO en presencia de O-O disociado y finalmente se simuló la desorción de CO₂ pues es el producto esperado en la reacción de oxidación del CO. La realización de todos los pasos anteriores es de suma importancia pues nos permite conocer el camino energético de la reacción y por lo tanto su viabilidad. Este análisis se realiza para cada especie metálica de la capa 3d.

3.2. Modelado de la superficie

Para analizar cualquier sistema depositado en una superficie, es necesario modelar primero la superficie y luego relajarla con DFT, en este caso mediante VASP.

Para estos sistemas depositados, la superficie de MgO(100) fue modelada con una superposición de 3 capas atómicas (*slab*) de 6x6 en la dirección XY. Se usan únicamente 3 capas debido a que es una superficie muy estable [50]. 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 depositar el átomo metálico en ésta. La constante de red usada fue de 4.2Å ($2d_{Mg-O}$), que coincide con el valor experimental para el MgO en bulto [51].

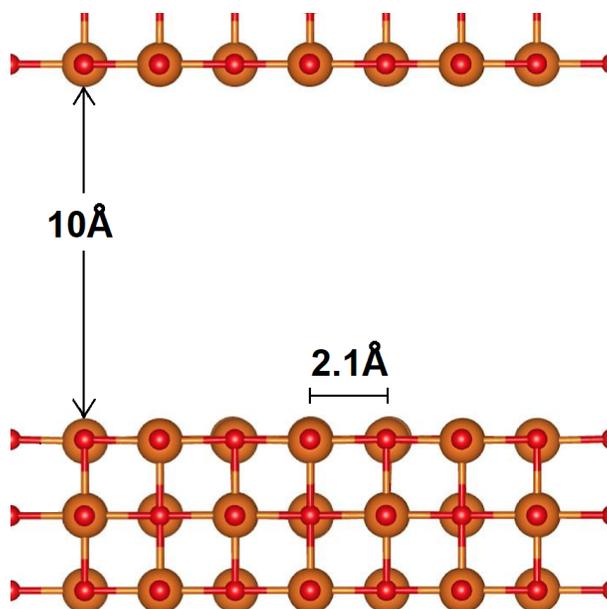


Figura 3.2: Modelado de la superficie: superposición de 3 capas atómicas con 10\AA de vacío y distancia interplanar de 2.1\AA

3.3. Adsorción de átomos metálicos

El sitio de adsorción utilizado fue un oxígeno en la red del MgO sobre el cuál se coloca el metal. La distancia inicial, previa a la minimización, entre el átomo metálico y la superficie, fue de 2.3\AA , valor cercano a la suma de los radios atómicos de oxígeno y metal.

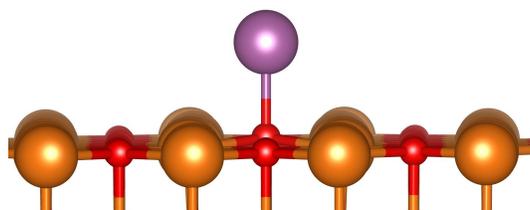


Figura 3.3: Modelado de la adsorción atómica en la superficie. Se observa que el sitio de adsorción es un oxígeno de la superficie.

3.3.1. Barrera de energía para los átomos en la superficie

Para estudiar la barrera de energía para que un átomo se mueva de un sitio de adsorción en la superficie a otro, se analizó la diferencia de energía de los átomos adsorbidos entre dos posiciones periódicas sobre la superficie, como se ilustra en la figura 3.4, dichas posiciones fueron *on-top* y *bridge*. Ésta barrera de energía da una idea de la probable agregación de los diferentes elementos sobre MgO(100) que en algunas estructuras subnanométricas reducen las propiedades catalíticas de los mismos. El método anterior se conoce como escaneo en la superficie de energía potencial en una dirección, destacando que para el presente trabajo se realizó únicamente para el níquel.

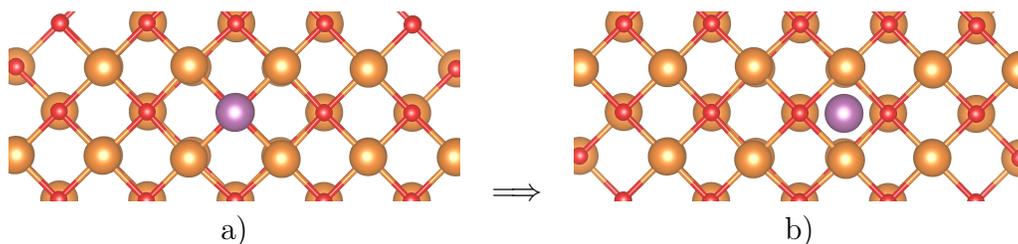


Figura 3.4: Configuraciones utilizadas para calcular la barrera de energía, a) átomo en posición *on-top* y b) átomo en posición *bridge*.

Es importante mencionar que se simuló el "trayecto" entre los dos estados analizados, con el objetivo de verificar que en ubicaciones intermedias no se encontrara un mínimo local. Dicho trayecto se analizó barriendo 5 ubicaciones entre el estado mostrado en la figura 3.4 a) y el estado mostrado en la figura 3.4 b).

3.4. Minimización de la adsorción molecular

Una vez que fueron relajados los sistemas metálicos depositados en MgO, se modeló la adsorción de las moléculas O₂, CO y CO₂. Cabe mencionar que las moléculas también deben ser modeladas con la misma metodología, por lo que sus simulaciones también fueron realizadas partiendo de parámetros de la literatura.

Los cálculos DFT se realizaron con VASP que proporciona la energía total para cada sistema. 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 las moléculas y de las otras cantidades se detallará más adelante.

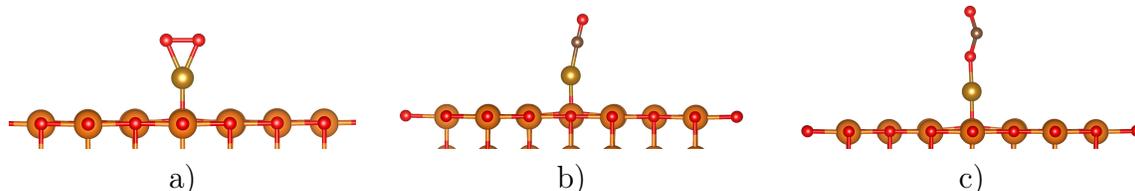


Figura 3.5: Simulación de la adsorción molecular: a) O₂ b) CO y c) CO₂. Es importante observar que las adsorciones fueron exploradas de distintas formas para cada molécula y aquí se presentan únicamente las geometrías de mínima energía.

3.4.1. Adsorción disociativa del O₂

La adsorción disociativa se simula modificando la geometría del sistema de modo que la relajación mecánico-cuántica converja a la disociación de la molécula. La configuración de la cual se partió para la disociación fue colocando los oxígenos a la altura del metal, casi colineales (a 166°) y cada oxígeno cercano a un magnesio de la superficie. Es importante observar que los oxígenos de la molécula disociada se colocan más cercanos al magnesio de la superficie que al oxígeno debido a que es de esperarse que oxígeno y magnesio interactúen, pues entre ellos existe una diferencia de electronegatividades y en la superficie el oxígeno ya se encuentra reducido.

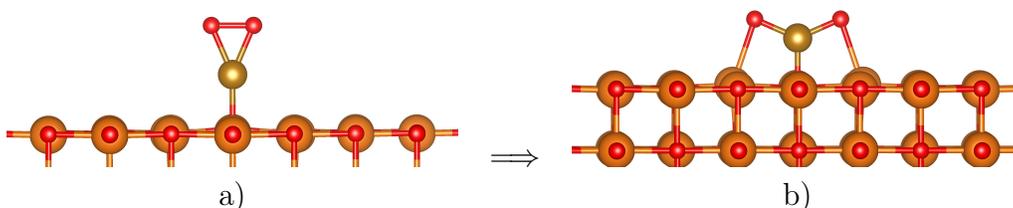


Figura 3.6: Simulación de la adsorción disociativa del O₂, a) configuración inicial y b) configuración final.

3.4.2. Simulación de la adsorción atómica.

El modelado de la adsorción atómica se realiza para representar el oxígeno que permanece luego de la desorción de CO_2 , se ilustra en la figura 3.7.

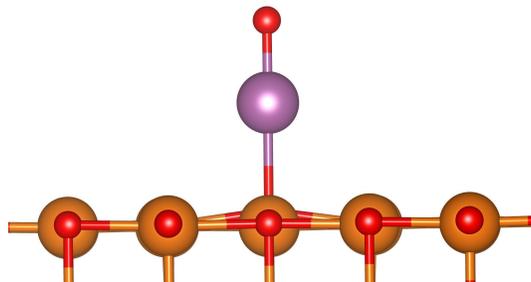


Figura 3.7: Simulación de la adsorción atómica que representa el oxígeno que permanece luego de que el CO_2 se desorbe.

Para este último paso se considera que el CO_2 fue desorbido y se encuentra en fase gas, por lo que la simulación sólo considera al átomo disociado que permanece en la superficie.

3.5. Parámetros DFT

Como se menciona previamente, cada una de las configuraciones que representan los pasos en la reacción modelada, debe ser relajada con un cálculo DFT mediante el paquete de simulación *ab initio* que en este caso fue VASP. El programa debe resolver las ecuaciones de Kohn - Sham para lo cual se deben definir como parámetros: 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. En el presente trabajo todo se modeló utilizando PBEsol como funcional, se utilizaron funciones de onda planas y los pseudopotenciales utilizados fueron los del mismo VASP, disponibles para cada elemento.

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 [43, 44] similares a 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.

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 [46] que con cada paso en la minimización de una estructura, al agregar funciones base, la discrepancia disminuye considerablemente.

Para esta tesis se usó 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 $u_k(\mathbf{r}) = u_k(\mathbf{r} + \mathbf{T})$

$$\psi_k(\mathbf{r}) = u_k(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (3.4)$$

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 Khon-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 400 eV. Se usó este valor pues se considera que para tal energía la convergencia es buena [46, 52].

VASP

El programa VASP (*Viena AbInitio Simulation Package*) se utiliza 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 el funcional de intercambio y correlación GGA PBEsol.

3.6. Cantidades físicas

Una vez encontrada la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ que minimiza la energía, es posible caracterizar el sistema con base en dicha configuración de mínima energía. Entre las cantidades observadas se tienen la energía potencial, la energía de enlace o adsorción,

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 y ángulos, partiendo de las geometrías de salida de VASP.

A continuación se describen con detalle el análisis energético y electrónico implementado.

Análisis energético

Hay tres parámetros principales que caracterizan las propiedades catalíticas de los SAC: la energía de enlace entre el átomo metálico y el sustrato, la barrera de difusión del átomo en el sustrato y la barrera de activación. Las dos primeras se relacionan con un rendimiento superior del catalizador, mientras que la barrera de activación debe ser lo suficientemente pequeña para permitir que la reacción se lleve a cabo [53].

El análisis energético nos ayuda a discriminar los sistemas que podrían verse favorecidos en diferentes entornos químicos y electrónicos e incluso en condiciones experimentales. Por ejemplo, la energía de adsorción E_{ads} se obtiene mediante la diferencia entre la energía de todo el complejo con sus componentes de la siguiente manera:

$$E_{ads}^{complejo} = E(complejo) - E(componente1) - E(componente2) \quad (3.5)$$

donde $E(complejo)$, $E(componente1)$ y $E(componente2)$ son las energías electrónicas totales de los sistemas descritos. Los componentes de los sistemas pueden ser átomos, moléculas, superficies u otro tipo de sistemas mixtos. El resultado de la diferencia es la energía que gana el sistema cuando se forma el complejo.

En nuestro caso, la energía de adsorción del átomo metálico individual (en adelante denotado "Me") en el sustrato se obtiene mediante la siguiente ecuación:

$$E_{ads}^{Me} = E(Me/MgO) - E(MgO) - E(Me) \quad (3.6)$$

mientras que la energía de adsorción molecular es:

$$E_{ads}^{mol} = E(mol - Me/MgO) - E(Me/MgO) - E(mol) \quad (3.7)$$

donde "mol" hace referencia a la molécula.

Para calcular la barrera de energía correspondiente a la posible difusión de los átomos metálicos en la superficie se modeló un estado de transición (TS de Transition State) entre sitios de adsorción, mediante el método NEB (de Nudged Elastic Band), de modo que la energía es:

$$E_{barrera} = E(Me/MgO)_{TS} - E(Me/MgO)_{inicial} \quad (3.8)$$

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 $15 \frac{kcal}{mol} = 0.65eV$ [54]. Se usa este enlace como referencia pues es característico de interacciones moleculares y juega un papel importante en la agregación molecular [54].

Análisis electrónico: transferencia de carga

Para calcular la transferencia de carga en cada uno de los sistemas se utilizó como aproximación el análisis de Bader. Dicho análisis actúa sobre la densidad de carga que VASP proporciona luego de la minimización [55]. La expresión general para la transferencia de carga ΔQ en una molécula ("mol") es:

$$\Delta Q = Q(mol)_{fasegas} - Q(mol)_{adsorbida} \quad (3.9)$$

La expresión anterior también es válida para la adsorción de un átomo. Cabe aclarar que aunque teóricamente la carga de una molécula es cero, en un análisis computacional como el presente, la carga es una aproximación numérica por lo que no siempre es un número entero exacto, lo cual justifica la relación anterior.

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 [55]. En la figura 3.8 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.

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 [56].

Análisis de frecuencias para la adsorción de O₂

Es posible utilizar VASP para simular el movimiento vibratorio de las moléculas. Con la finalidad de caracterizar la adsorción molecular de O₂ y debido a que la activación de dicha molécula es un paso clave para la oxidación del CO, se realizó un cálculo de frecuencias una vez que la molécula O₂ fue depositada y sus parámetros fueron relajados a la estructura de mínima energía.

La forma en la que VASP actúa es determinando la matriz hessiana (matriz de las segundas derivadas de la energía con respecto a las posiciones atómicas) y las

frecuencias vibratorias de un sistema. Para calcular la matriz hessiana se utilizan diferencias finitas, es decir, cada ion se desplaza en la dirección de cada coordenada cartesiana y, a partir de las fuerzas, se determina la matriz hessiana. El valor de referencia para la frecuencia vibracional de la molécula de oxígeno es 1620 cm^{-1} [57].

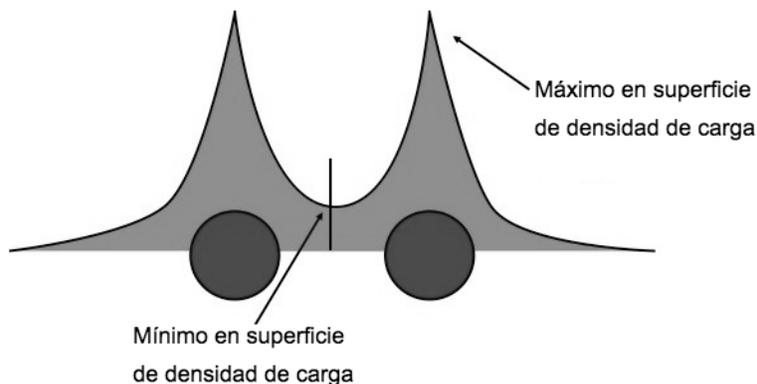


Figura 3.8: Bader propuso usar la densidad de carga para dividir el espacio dentro de los sistemas moleculares en volúmenes atómicos. Cada volumen de Bader contiene un sólo máximo de la densidad de carga y es separado de otros volúmenes por superficies en las que la densidad de carga es un mínimo normal a la superficie [55].

Capítulo 4

Resultados

4.1. Adsorción de los átomos metálicos y su difusión en MgO(100)

En todos los casos analizados la posición *on-top* fue favorecida sobre la posición *bridge* y el átomo metálico depositado evita la interacción con los cationes de Mg. Esto ya ha sido observado previamente [58]. En todos los casos la adsorción del metal se ve favorecida energéticamente, sin embargo, la magnitud de la interacción es diferente para cada átomo, desde el escandio hasta el zinc. Este comportamiento para la energía de adsorción, mostrado en la figura 4.1, es similar al encontrado por Neyman, et al [59].

Los átomos cuyos electrones completan los orbitales $3d$, Cu y Zn, o bien completan media capa $3d$, Cr y Mn, son los que tienen una menor energía de adsorción (0.64, 1.14, 1.26 y 0.21 eV respectivamente), por lo que presentan fisisorción con el sustrato. Por otro lado, los átomos con orbitales $3d$ escasamente ocupados, Sc y Ti, o con 6, 7 y 8 electrones, Fe, Co y Ni, presentan una adsorción fuerte (2.15, 1.88, 1.95, 1.91 y 2.22 eV respectivamente). Este comportamiento está relacionado con la donación entre los aniones de oxígeno en la superficie y los átomos metálicos con orbitales $3d$ vacíos. Esta tendencia para formar enlaces fuertes es acorde con el hecho de que los orbitales s y d del metal se hibridan a medida que los átomos interactúan con sólidos y que los orbitales híbridos se mezclan con los orbitales p del oxígeno superficial de modo que

los electrones 3d participan en el enlace químico [60]. Lo anterior se refuerza con el hecho de que los átomos de Fe, Co y Ni tienen más electrones 3d disponibles y por lo tanto muestran energías de adsorción más grandes.

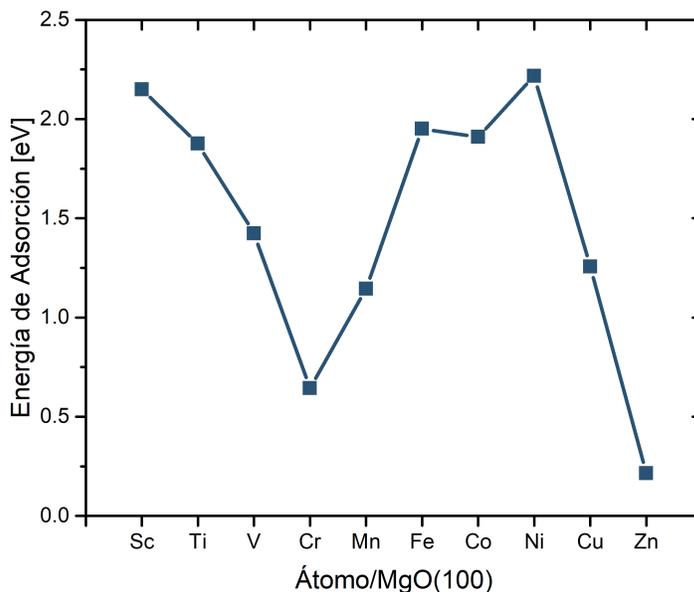


Figura 4.1: Energía de adsorción para metales 3d depositados en MgO.

Con respecto a la carga transferida, podemos observar en la figura 4.2 que ésta es negativa para los primeros 5 metales (pierden carga), mientras que para los restantes 5 ésta es positiva (ganan carga). La transferencia de carga es un fenómeno complejo que está relacionado por un lado con el par de electrones compartido desde el oxígeno, y por otro lado, con los electrones d compartidos con los estados desocupados del MgO. Sin embargo, la transferencia de carga es consistente con el hecho de que la electronegatividad incrementa conforme la capa $3d$ es ocupada, excepto para la capa semillena y la capa llena en las que la electronegatividad decrece, alcanzando un valor máximo en el níquel, tal como la transferencia de carga obtenida. Podemos afirmar entonces que la transferencia de carga hacia el adsorbato está correlacionada con la electronegatividad y el llenado de la capa 3d.

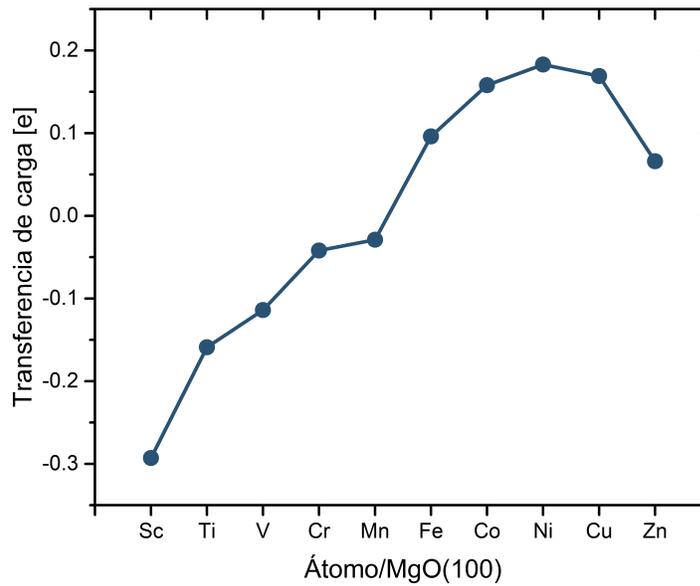


Figura 4.2: Transferencia de carga hacia el metal.

Para los cálculos de la barrera de difusión, en este caso la barrera de movilidad de los átomos metálicos entre un oxígeno y otro, se obtuvieron los resultados mostrados en la figura 4.3, en esta se observa que la energía de la barrera no sobrepasa 1 eV en todos los casos. En dicha gráfica se observa que los 3 sistemas con la mayor barrera de energía son Co, Fe y Ni con 0.52 eV, 0.67 eV y 0.81 eV respectivamente, siendo el sistema de níquel el que podría evitar en mayor medida el proceso de aglomeración.

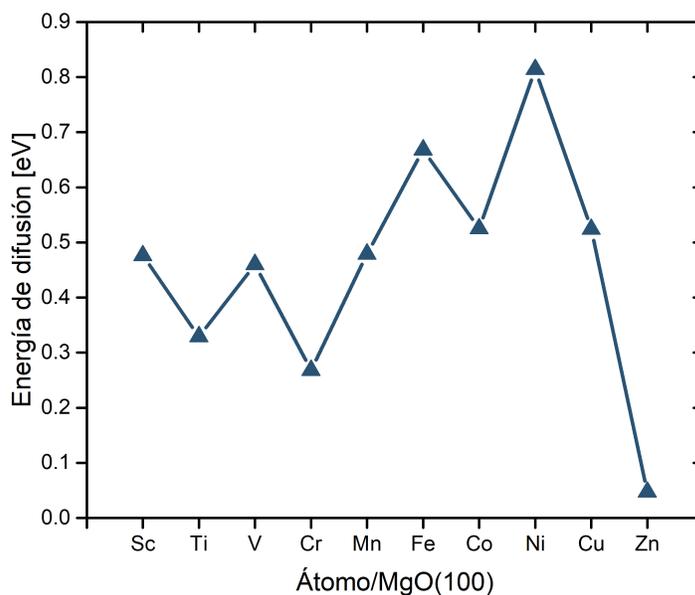


Figura 4.3: Energía de difusión para metales 3d sobre la superficie de MgO.

Verificación del estado de transición mediante pasos intermedios.

Con la finalidad de verificar que entre los estados representados en la figuras 3.4-a y 3.4-b no existiera un mínimo, se realizó la relajación de 6 estados intermedios a lo largo de la línea recta entre ambas ubicaciones del átomo metálico. Debido a que la movilidad del metal de oxígeno a oxígeno no es viable sobre los magnesios, se descartó esa posibilidad como estado de transición. Se obtuvieron las energías mostradas en la tabla 4.1.

Estado	Energía [eV]
Mínimo	0
Estado 1	0.022
Estado 2	0.092
Estado 3	0.214
Estado 4	0.395
Estado 5	0.616
Estado 6	0.819
Transición	0.814

Tabla 4.1: Energía relativa para los estados intermedios entre el mínimo y el de transición.

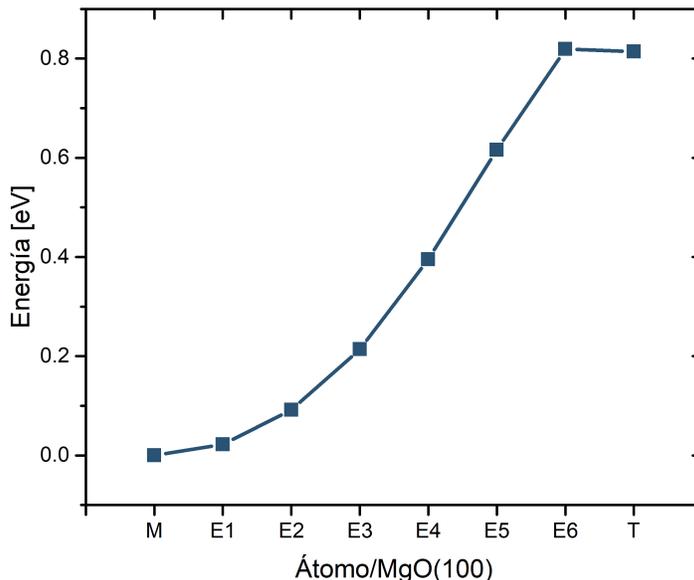


Figura 4.4: Escaneo unidireccional de la superficie de energía potencial, entre el mínimo (M) y el estado de transición (T), calculado para el sistema de níquel. Se observa un aumento gradual de la energía tal como se esperaría para un estado de transición.

Debido a que la energía crece regularmente entre un estado y otro, y dada la simetría del sistema (del otro lado empezaría a decrecer), podemos afirmar que el estado supuesto en un principio como de transición, sí es realmente de transición, pues se encuentra en un máximo local, por lo que representa una barrera para la difusión. Es necesario verificar que una de las frecuencias del sistema es imaginaria, para afirmar de modo contundente la transición, sin embargo, dicho cálculo excedía los tiempos y alcances de esta tesis.

4.2. Adsorción molecular sobre Metal/MgO(100)

En la figura 4.5 se observan a manera de síntesis los pasos analizados en la simulación de la reacción de oxidación del CO analizados. Como puede observarse, luego de la adsorción del O_2 existen dos formas de llegar a la interacción entre el O-O y el CO, que son: (1) la adsorción del CO y luego la disociación de O_2 o (2) la disociación del

O₂ y luego la adsorción de CO. Una vez dissociado el O₂ y adsorbido el CO, continúa la interacción entre ambos para la formación de CO₂.

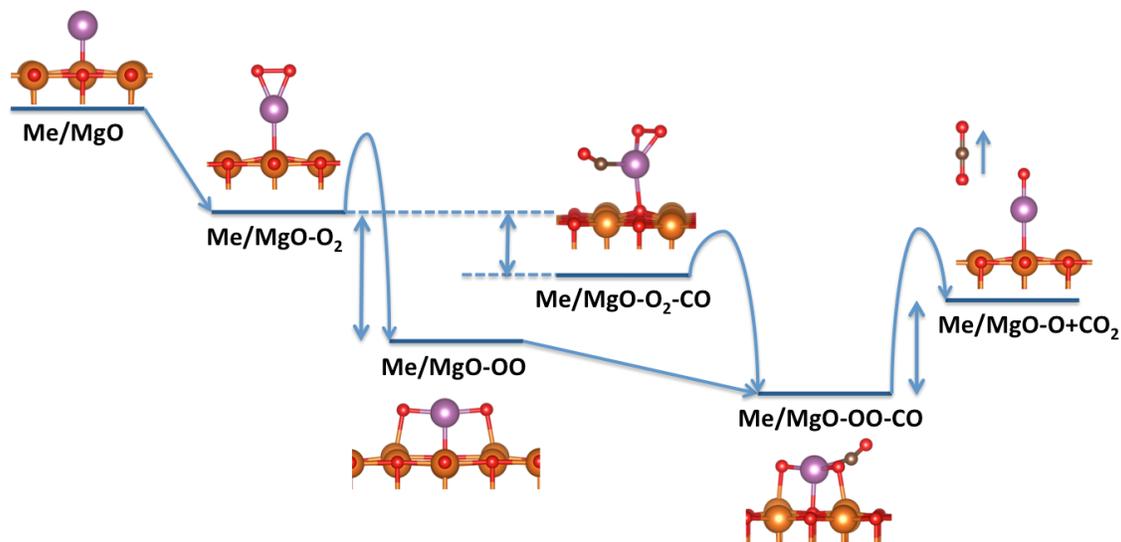


Figura 4.5: Camino energético para los pasos de la reacción de oxidación de la molécula de CO en un SAC de la capa 3d. Es importante observar que se calcularon los mínimos energéticos, dejando las barreras de transición para futuros cálculos.

4.2.1. Adsorción de O₂ sobre Metal/MgO(100)

La molécula de oxígeno es una molécula homonuclear que presenta un doble enlace y posee un orbital π de antienlace semilleno como HOMO. Esta característica da a la molécula un comportamiento paramagnético, además de darle la capacidad de atraer carga cuando interactúa con otros sistemas. Sin embargo, dicha carga transferida ocupa un orbital de antienlace que provoca el debilitamiento del enlace O-O. La molécula actúa como un atractor de carga, especialmente cuando interactúa con metales de transición que son buenos donadores de carga, esto podría provocar el paso de la molécula al estado peroxo o superoxo e incluso la activación espontánea de la molécula.

En la figura 4.6 y 4.7 (azul) podemos observar la energía de adsorción y la transferencia de carga hacia la molécula respectivamente. En ambos casos se da un comportamiento decreciente (tendencia similar a la encontrada por Xu [53]) con un ligero valor crítico en el manganeso que es cuando la semicapa 3d se llena. De estas dos gráficas

podemos inferir que el enlace entre la molécula y el átomo metálico está relacionado directamente con la oxidación del metal, esto es esperado, ya que los electrones de los átomos menos electronegativos se encuentran en orbitales muy altos en energía previo de la adsorción de la molécula. Una vez que la molécula es adsorbida, estos electrones son transferidos a los orbitales π del oxígeno que están semivacíos, y esta ganancia en energía se va reduciendo conforme incrementa la electronegatividad del átomo metálico.

La transferencia de carga ocupa el estado de antienlace del O_2 , debilitando así el enlace químico O-O. Este proceso es el origen de la disociación espontánea observada del O_2 adsorbido en el átomo. Como consecuencia, se tiene una mayor reactividad de estos átomos de oxígeno atómico separados comparada con la de la molécula de O_2 , y es probable que desempeñen un papel crucial en el proceso catalítico general [61].

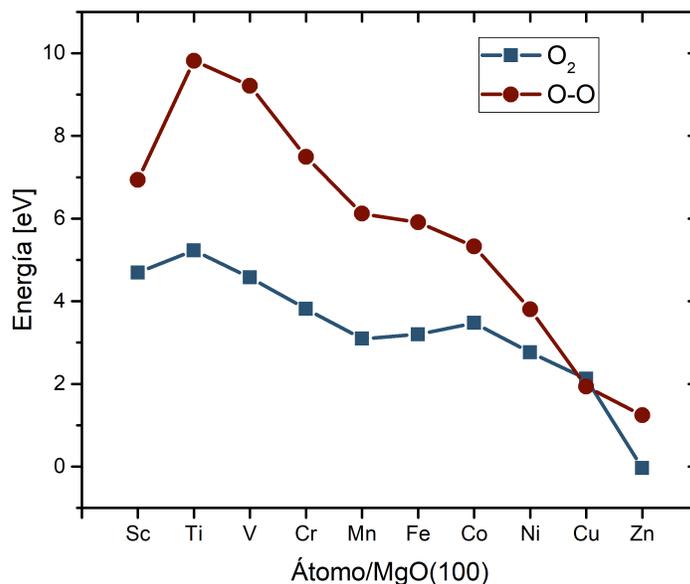


Figura 4.6: Energía de adsorción de O_2 en *single atom* metálico (azul) y oxígeno disociado O-O en *single atom* metálico (rojo).

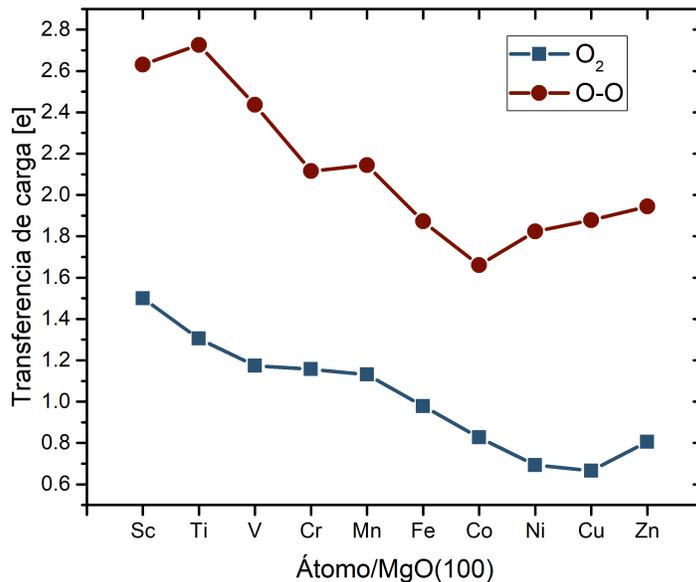


Figura 4.7: Transferencia de carga hacia la molécula O₂ (azul) y la molécula disociada (rojo).

En la figura 4.8 podemos observar la longitud de enlace de la molécula de oxígeno, dicha distancia incrementa en todos los casos con respecto al valor de referencia que es 1.21 Å para la molécula en fase gas. Se observa que todas las configuraciones rebasan la longitud de enlace requerida para el estado superoxo que es 1.28 Å. Sin embargo, no todos los sistemas rebasan los 1.48 Å necesarios para el estado peroxo.

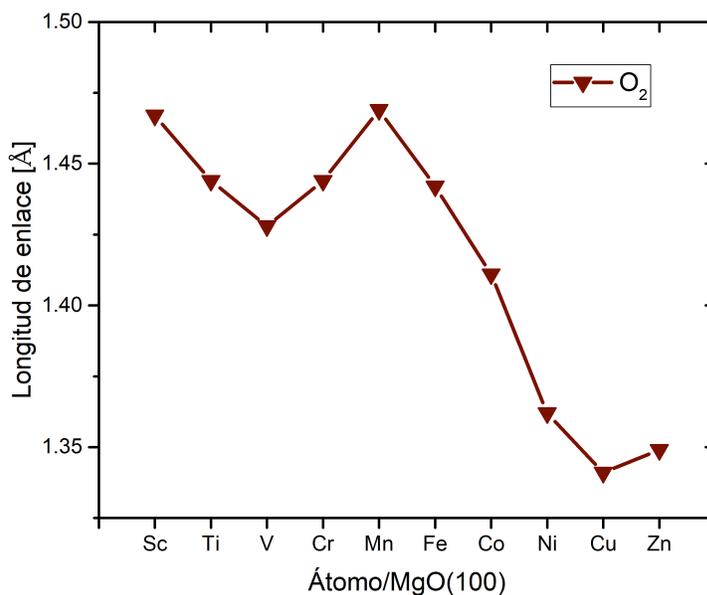


Figura 4.8: Longitud de enlace de O_2 adsorbida en el *single atom*.

Debido a que ninguno de estos sistemas disocia la molécula, podemos afirmar que ninguno de los SAC propuestos activa espontáneamente la molécula de O_2 . A diferencia de estos sistemas, se ha observado que la activación ocurre espontáneamente en algunos cúmulos depositados [61]. Es posible que dicho comportamiento no ocurra en los SACs debido al tamaño reducido de estos sistemas en los que los sitios de interacción son escasos.

4.2.2. Adsorción de O_2 disociado sobre Metal/MgO(100)

En la figura 4.6 podemos observar que la energía de adsorción para la molécula de oxígeno disociada sigue un comportamiento similar al de la adsorción de O_2 , en el que dicha energía es decreciente conforme el llenado de la capa, con un ligero pico en el Mn donde la semicapa se llena. Sin embargo, aunque la tendencia sea similar la magnitud es mucho mayor para el sistema disociado, pues es de esperarse una mayor interacción con los átomos individuales que con la molécula, este valor aumenta en 2.5 eV en promedio para los sistemas, a excepción de los últimos dos, Cu

y Zn. Lo anterior se verifica cuando comparamos la transferencia de carga mostrada en la figura 4.7, pues la transferencia de carga hacia los oxígenos es mayor cuando están disociados que cuando están enlazados formando la molécula. En este caso, la fuerza de la interacción está relacionada con la oxidación del átomo metálico. La estabilidad adquirida por este sistema es de importancia vital, ya que una estabilidad muy grande de este sistema implica la incapacidad de usar estos átomos metálicos en futuras reacciones.

Es importante observar que la impresión de que el escandio no obedece la tendencia mencionada se deba más a que no tiene mucha carga que ceder, ya que la interacción con la superficie también le quita carga. Por esto en ambos sistemas, molecular y disociado, se observa un aumento inicial del escandio al titanio.

En ambas magnitudes, energía de adsorción y transferencia de carga, observamos una tendencia a disminuir conforme se avanza en el llenado de la capa 3d con ligeros picos en el manganeso. Podemos afirmar que conforme la electronegatividad de los metales incrementa, la interacción de los sistemas O_2 -Me/MgO(100) y OO-Me/MgO(100) disminuye, reflejándose en la energía de adsorción y la transferencia de carga. Lo anterior se debe a que el oxígeno es muy electronegativo y al aumentar las electronegatividades de los metales la diferencia entre estas disminuye y por lo tanto la interacción.

Los sistemas con una energía de adsorción muy alta estarían altamente oxidados y los respectivos metales estarían envenenados, por lo que la oxidación de CO podría frenarse en este punto. Como referencia para la energía de adsorción de los oxígenos disociados, podemos comparar con la energía de adsorción de un oxígeno en la superficie de óxido de magnesio, considerando la superficie con una vacancia de oxígeno, entonces: $E_O = -\{E(MgO) - E(MgO_{vacancia}) - E(O)\} = 9.63 \text{ eV}$. Como se observa, la energía de adsorción de un oxígeno en la superficie supera considerablemente a los sistemas de níquel, cobre y zinc. Más adelante, al presentarse los resultados para la adsorción de CO_2 se abordará nuevamente la viabilidad de la desorción para evitar el envenenamiento del sistema.

4.2.3. Activación de O₂ sobre Metal/MgO(100)

Con respecto a la activación de la molécula O₂, se realizó un análisis de frecuencias considerando el hecho de que para caracterizar la activación de la molécula no basta con medir la distancia, sino que es necesario un análisis de frecuencias [27, 28]. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.2.

Catalizador	Frecuencia O ₂ [cm ⁻¹]	Corrimiento [cm ⁻¹]
Sc	924.22	739.25
Ti	975.85	687.62
V	965.02	698.45
Cr	979.09	684.38
Mn	888.53	774.94
Fe	936.69	726.78
Co	815.22	848.25
Ni	1145.93	517.54
Cu	1161.56	501.91
Zn	1058.45	605.02

Tabla 4.2: Frecuencias infrarrojas para la molécula O₂ adsorbida en el catalizador de un sólo átomo. Corrimiento con respecto a la frecuencia de la molécula sola, 1663.47 cm⁻¹.

Comparando los corrimientos con respecto al valor teórico (referencias [27, 28]), que es de 520cm⁻¹, podemos observar que los sistemas más cercanos a estos valores son los catalizadores de níquel y cobre, en los que podemos afirmar que con respecto a las frecuencias de vibración, la molécula de oxígeno se encuentra activada.

Como nota adicional, el corrimiento característico para el estado peroxo es de 690 cm⁻¹ según la referencia [27], valor que se observa para los átomos de titanio, vanadio y cromo.

4.2.4. Adsorción de CO sobre Metal/MgO(100)

El análisis para la adsorción de la molécula de CO fue realizado en tres diferentes caminos, con el Me/MgO(100) cuando la molécula de O₂ fue adsorbida de dos diferentes maneras y cuando la molécula O₂ fue disociada por el átomo metálico.

En la figura 4.9 podemos observar la energía de adsorción del CO. El comportamiento de esta cantidad difiere del observado para la molécula de O_2 , pues en estos sistemas se observa que la adsorción aumenta luego de alcanzar un mínimo local en el manganeso. Con respecto a esta cantidad, observamos que la mejor interacción ocurre para el cobalto y níquel con valores de 3.51 eV y 3.60 eV respectivamente.

Con respecto a la transferencia de carga mostrada en la figura 4.10, observamos que a diferencia de casos anteriores, no existe correlación tan clara con la electro-negatividad de los metales ni con el llenado de la capa d. Entonces la interacción electrónica debe obedecer a otro mecanismo.

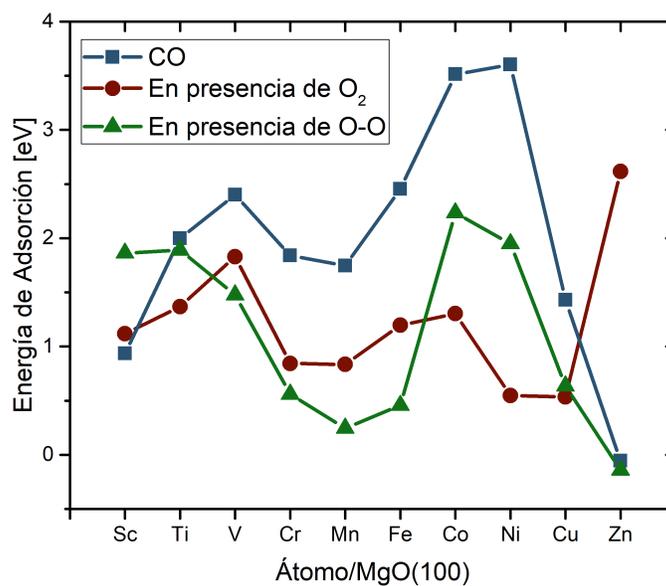


Figura 4.9: Energía de adsorción de CO sobre Me/MgO(100) (azul), CO sobre Me/MgO(100) en presencia de O_2 (rojo), y CO sobre Me/MgO(100) en presencia de O-O (verde).

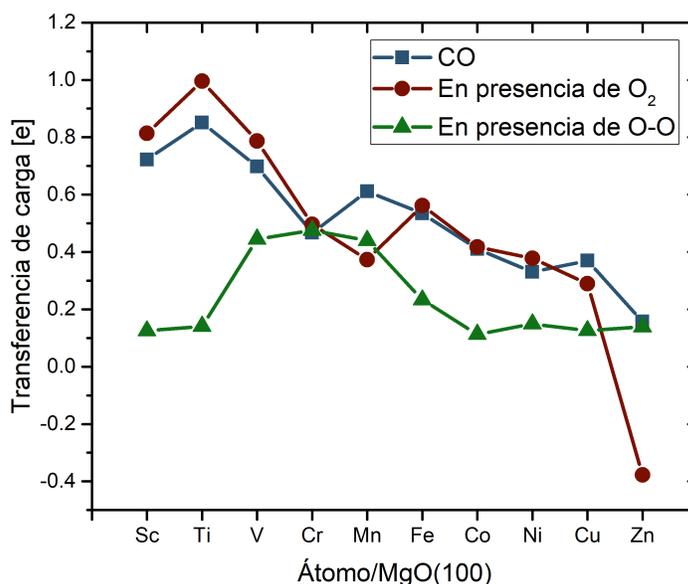


Figura 4.10: Carga transferida hacia el CO sobre Me/MgO(100) (azul), sobre Me/MgO(100) en presencia de O₂ (rojo), y sobre Me/MgO(100) en presencia de O-O (verde).

En la figura 4.11 podemos observar la longitud de enlace para la molécula de CO adsorbida en Me/MgO(100). Se observa que con respecto a la longitud en fase gas (1.13 Å) la longitud de enlace de la molécula CO adsorbida aumenta para todos los sistemas, alcanzando un valor máximo de 1.185 Å en el manganeso. Es importante observar que los valores máximos de longitud de enlace en la molécula se alcanzan cuando el cúmulo se encuentra en presencia de O₂. También se observa que para el sistema en presencia de O₂ la longitud de enlace se encuentra por encima de los otros dos sistemas hasta antes del manganeso, que es cuando la semicapa d se llena.

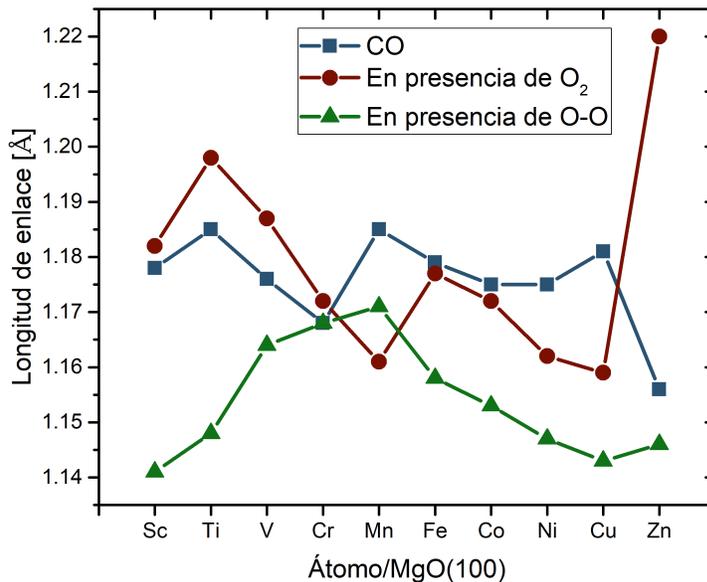


Figura 4.11: Longitud de enlace del CO sobre Me/MgO(100) (azul), sobre Me/MgO(100) en presencia de O₂ (rojo), y sobre Me/MgO(100) en presencia de O-O (verde).

En resumen, podemos observar que para el cobalto y níquel tenemos las energías de adsorción más grandes.

En la figura 4.9 podemos observar que la tendencia inicial en la adsorción de la molécula de CO cambia drásticamente en presencia de O₂ y O-O, aunque es destacable que en los tres casos (líneas azul rojo y verde), los sistemas alcanzan máximos relativos en el vanadio y en el cobalto.

Con respecto a la estabilidad del sistema Me/MgO(100), podemos analizar las energías de adsorción presentadas en la figura 4.9, en la que observamos que en general la estabilidad de la molécula de CO disminuye en presencia de O₂ y en presencia de O-O, lo cual se observa en el hecho de que las curvas para estos dos últimos casos se encuentran por debajo de la energía de adsorción de la molécula de CO sola, con excepciones en los extremos.

4.2.5. Desorción de CO₂ sobre Metal/MgO(100)

La molécula de CO₂ es el producto final en la oxidación del CO pero, una condición necesaria para el funcionamiento del catalizador atómicamente disperso es que dicho producto pueda desorberse y dejar libre al catalizador para un nuevo ciclo de funcionamiento.

Con respecto a la energía de adsorción mostrada, en la figura 4.12, podemos observar un comportamiento análogo al de los sistemas Me/MgO(100) y CO-Me/MgO(100), en el que esta magnitud decrece conforme se llena la primera semicapa 3d y luego de llenarse se observa un aumento con valores máximos en el Co y Ni. Obsérvese que para el sistema de zinc ésta energía es negativa por lo que la molécula estaría disociada.

En la figura 4.13 podemos observar el comportamiento en la transferencia de carga hacia la molécula de CO₂, en el que es evidente que esta magnitud va disminuyendo conforme se avanza en el llenado de la capa 3d. Es importante observar que aunque las transferencias de carga de O₂ y CO₂ tienen una tendencia similar y se encuentran en el mismo orden de magnitud, la diferencia entre sus energías de adsorción sí es significativa, esto es evidencia de que el mecanismo de interacción con el sistema Me/MgO(100) es muy distinto para cada molécula. Mientras que para la molécula de O₂ es una interacción de orbitales d y π^* , para la molécula de CO₂ la interacción es distinta (d y σ^*).

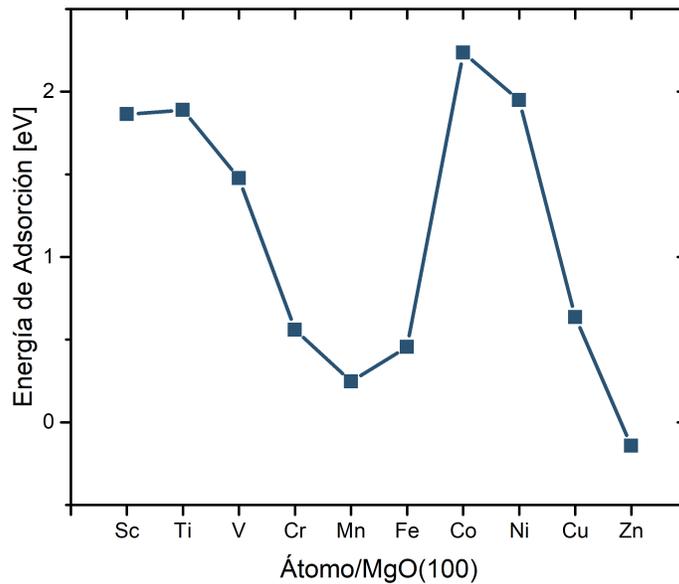


Figura 4.12: Energía de adsorción de la molécula de CO_2 sobre $\text{Me}/\text{MgO}(100)$.

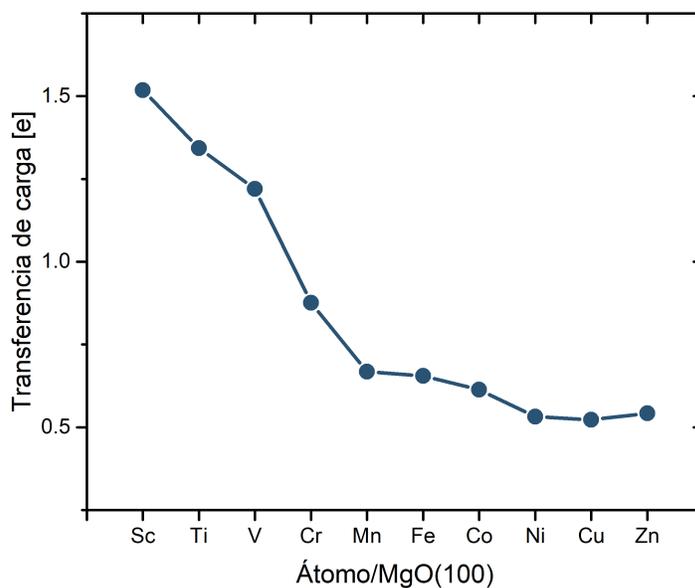


Figura 4.13: Carga transferida hacia la molécula de CO_2 desde el sistema $\text{Me}/\text{MgO}(100)$

Es importante observar al margen, que la gráfica 4.12 nos indica que la interacción

entre el metal y el CO_2 es mayor antes de la primera semicapa llena y antes de la segunda semicapa llena. Es importante observar que si la molécula de CO_2 tiene una energía de adsorción relativamente grande, entonces es muy probable que quede ligada al metal de forma que el sistema como catalizador quedaría contaminado. Los sistemas para los cuales la adsorción alcanza o supera los 1.5 eV son los átomos depositados Sc, Ti, V, Co y Ni.

Los mejores candidatos para la oxidación de CO son aquellos con la más baja energía de adsorción de CO_2 . Sin embargo, cuando la geometría del CO_2 se ve modificada, es necesario tener cuidado con las conclusiones pues el sistema se vuelve más complejo.

Adsorción de CO en presencia de oxígeno disociado para la formación de O_2 .

Retomando la discusión del apartado 4.2.2, en el que observamos que la energía de adsorción de un oxígeno disociado sobre el sistema metal-superficie es relativamente grande, aunque aún menor comparada con la energía de quimisorción en la superficie. Como es de esperarse, la energía de adsorción del átomo supera a la energía de adsorción de la molécula pues el sistema se vuelve más estable. Cabe mencionar que la desorción de un sólo oxígeno no es viable pues es imposible encontrar el oxígeno atómico en la naturaleza. Sin embargo, con la finalidad de ponderar la viabilidad de la desorción, que evita el envenenamiento del sistema metal-superficie, se calculó la energía de adsorción del CO_2 en presencia de un oxígeno disociado, tal y como se muestra en la figura 4.14, únicamente para los dos sistemas de más interés, níquel y cobre. Se encontró que para el sistema de níquel depositado, la energía de adsorción del CO_2 es de 0.41 eV, mientras que para el sistema de cobre depositado es de 0.21 eV. Estas energías son relativamente bajas y comparables con enlaces por puente de hidrógeno, por lo que bajo estas condiciones el envenenamiento no sucedería.

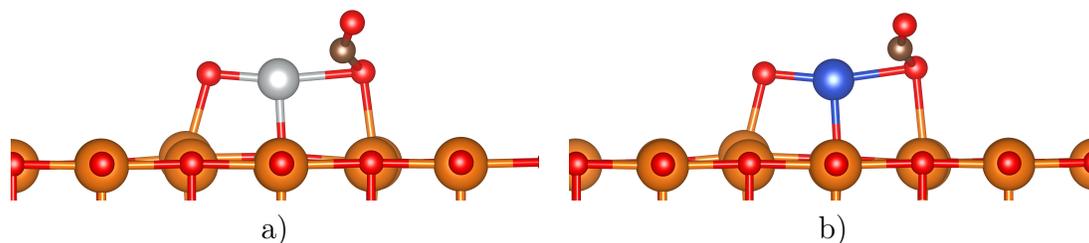


Figura 4.14: Simulación de la formación y desorción de CO_2 a partir del CO adsorbido en presencia de un oxígeno producto de la disociación de O_2 , a) para Ni y b) para Cu.

4.2.6. Diferencia de energía para la formación de CO_2

Finalmente, dados todos los resultados anteriores se calcula la diferencia de energía para la formación de CO_2 y O que se muestra en la figura 4.15. Esta energía fue calculada, únicamente para el paso final de la reacción, con la expresión 3.5 de la siguiente forma:

$$E' = E(\text{OO} - \text{CO})_{\text{depositado}} - \left[E(\text{O})_{\text{depositado}} + E(\text{CO}_2)_{\text{gas}} \right] \quad (4.1)$$

en donde el subíndice "depositado" hace referencia al *single atom* como soporte y el subíndice "gas" hace referencia a la molécula en fase gas. La expresión 4.1 nos indica qué tan viable es que el sistema de O_2 disociado y CO (OO-CO), se mantenga como tal sobre el soporte, es decir, qué tan favorable es que las moléculas se queden en el catalizador.

En la figura 4.15 podemos observar que para los sistemas cuya energía es positiva, la liberación de CO_2 no es favorable, por lo que para estos sistemas el catalizador de un sólo átomo permanecería envenenado. Por el contrario, para los sistemas que presentan una energía negativa significa que la formación y liberación de CO_2 es más favorable, tal es el caso del Ni y Cu, que indican ser los mejores candidatos.

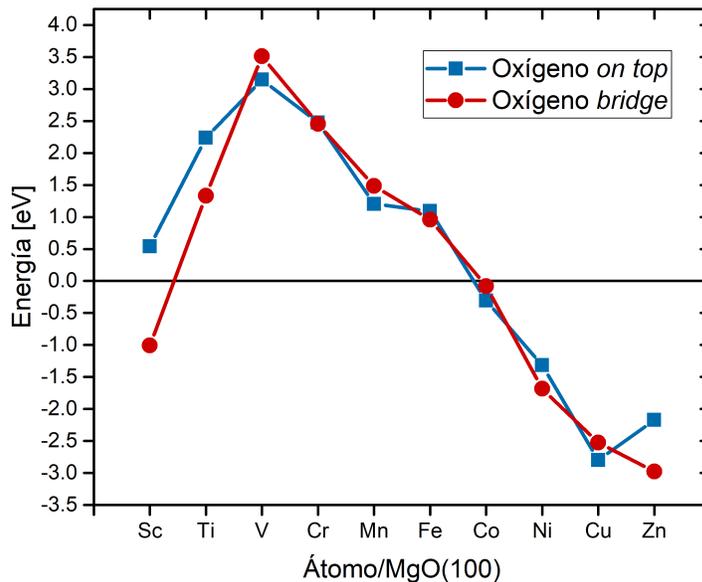


Figura 4.15: Energía de formación de CO_2 y O en el sistema metal-superficie.

Cabe destacar que el análisis se realizó para dos situaciones en las que la molécula de oxígeno es adsorbida, *on-top* y *bridge*, y en ambas la tendencia es similar.

Nota: Se descarta el Sc por la discrepancia en el signo, el Co porque la magnitud no es lo suficientemente considerable para afirmar que permite la formación del CO_2 , y el Zn debido a que en los análisis anteriores se sugiere que podría no estar adsorbido. Lo anterior también se refuerza con el hecho de que la distancia entre oxígeno y sustrato aumenta considerablemente hasta 2.4 \AA .

Capítulo 5

Conclusiones

Si bien los mecanismos de reacción e interacción son diversos y complejos, el presente trabajo es una aproximación a los principios básicos de una reacción de oxidación en un catalizador sólido, particularmente un catalizador de un sólo átomo.

Para que un catalizador como los analizados en la presente tesis, pueda funcionar de manera eficiente en la aplicación, es necesario cuidar varios factores:

- La adsorción del metal en el soporte debe ser lo suficientemente fuerte para evitar su difusión y agregación subsecuente en la superficie, es decir, se debe evitar la formación de partículas de tamaño cada vez mayor cuyas propiedades catalíticas se ven mermadas. Los sistemas metálicos con energías de adsorción, en la superficie, superiores a los 2 eV son Sc, Fe, Ni y Cu.
- Adicional a lo anterior, la barrera de difusión debe ser lo suficientemente grande para prevenir la movilidad de los metales en la superficie. Los sistemas que presentan una mayor barrera son el Ni, Fe, Co y Cu en orden decreciente.
- La adsorción molecular del oxígeno en el átomo metálico debe ser tal que el sistema metal-superficie transfiera carga a las molécula de O_2 luego de adsorberla, pero, la interacción no debe ser tan fuerte como para que los oxígenos envenen al catalizador. Los sistemas en los que la adsorción molecular y disociativa del oxígeno es menor son el Ni y Cu (descartándose el Zn pues no cumple con las dos condiciones anteriores).

- Una vez adsorbidas las moléculas, la oxidación del CO debe ser viable energéticamente, es decir, la desorción una vez formado el CO₂ debe ser posible, de modo que pueda liberarse de la superficie. Los sistemas que favorecen esto son Ni y Cu nuevamente (descartándose Co y Zn por no cumplir con todas las anteriores).
- Con respecto a la activación necesaria del O₂, los corrimientos en la frecuencia más cercanos al corrimiento característico de la activación de O₂ (a estado superoxo) lo presentan el Ni y Cu nuevamente.

Una vez listados los factores y selectos los sistemas óptimos para cada uno, podemos concluir que los mejores candidatos para posibilitar la oxidación del CO son los catalizadores de un sólo átomo de níquel y cobre, pues cumplen con las condiciones listadas arriba según los análisis energéticos y geométricos. Es importante mencionar que recientemente han sido publicados artículos que utilizan catalizadores de un sólo átomo con estas dos especies atómicas, lo cual refuerza lo encontrado en el presente trabajo [18, 62–65].

Finalmente, es necesario agregar, a manera de perspectivas, que el presente análisis puede extenderse a otros sistemas, ya sea con otra superficie, otras especies depositadas, otras moléculas adsorbidas, o bien otros mecanismos de reacción así como al cálculo de las barreras del mecanismo modelado. La presente tesis es únicamente una aproximación a los principios pero, el campo de investigación es muy extenso.

Bibliografía

- [1] S. Bayda, M. Adeel, T. Tuccinardi, M. Cordani, and F. Rizzolio, “The history of nanoscience and nanotechnology: From chemical–physical applications to nanomedicine,” *Molecules*, vol. 25, no. 1, 2020.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] L. Liu and A. Corma, “Metal catalysts for heterogeneous catalysis: From single atoms to nanoclusters and nanoparticles,” *Chemical Reviews*, vol. 118, no. 10, pp. 4981–5079, 2018. PMID: 29658707.
- [7] K. Chang, Raymond Goldsby, *Química*. McGraw-Hill Interamericana Editores, 2017.

- [8] X.-F. Yang, A. Wang, B. Qiao, J. Li, J. Liu, and T. Zhang, "Single-atom catalysts: A new frontier in heterogeneous catalysis," *Accounts of Chemical Research*, vol. 46, no. 8, pp. 1740–1748, 2013. PMID: 23815772.
- [9] B. Qiao, A. Wang, X. Yang, L. F. Allard, Z. Jiang, Y. Cui, J. Liu, J. Li, and T. Zhang, "Single-atom catalysis of CO oxidation using Pt₁/FeO_x," *Nature Chemistry*, vol. 3, no. 8, pp. 634–641, 2011.
- [10] J. C. Matsubu, V. N. Yang, and P. Christopher, "Isolated metal active site concentration and stability control catalytic CO₂ reduction selectivity," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 137, no. 8, pp. 3076–3084, 2015. PMID: 25671686.
- [11] C. Xu, A. Vasileff, Y. Zheng, and S.-Z. Qiao, "Recent progress of 3d transition metal single-atom catalysts for electrochemical CO₂ reduction," *Advanced Materials Interfaces*, vol. 8, no. 5, p. 2001904, 2021.
- [12] F. Doherty and B. R. Goldsmith, "Rhodium single-atom catalysts on titania for reverse water gas shift reaction explored by first principles mechanistic analysis and compared to nanoclusters," *ChemCatChem*, vol. 13, no. 13, pp. 3155–3164, 2021.
- [13] F. Doherty, H. Wang, M. Yang, and B. R. Goldsmith, "Nanocluster and single-atom catalysts for thermocatalytic conversion of CO and CO₂," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 10, pp. 5772–5791, 2020.
- [14] N. Cheng, L. Zhang, K. Doyle-Davis, and X. Sun, "Single-atom catalysts: From design to application," *Electrochemical Energy Reviews*, vol. 2, pp. 539–573, 12 2009.
- [15] U. Heiz, A. Sanchez, S. Abbet, and W.-D. Schneider, "Catalytic oxidation of carbon monoxide on monodispersed platinum clusters: each atom counts," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 121, no. 13, pp. 3214–3217, 1999.

- [16] C. C. Romão, W. A. Blättler, J. D. Seixas, and G. J. L. Bernardes, “Developing drug molecules for therapy with carbon monoxide,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, pp. 3571–3583, 2012.
- [17] S. Royer and D. Duprez, “Catalytic oxidation of carbon monoxide over transition metal oxides,” *ChemCatChem*, vol. 3, no. 1, pp. 24–65, 2011.
- [18] J.-X. Liang, X.-F. Yang, A. Wang, T. Zhang, and J. Li, “Theoretical investigations of non-noble metal single-atom catalysis: Ni₁/FeO_x for CO oxidation,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 6, pp. 6886–6892, 2016.
- [19] R. M. Rose, *Electronic Properties*. New York: Wiley, first ed., 1968.
- [20] A. P. Sutton, *Electronic structure of materials*. New York: Oxford University Press, first ed., 1993.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] 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.
- [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. 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.
- [27] A. P. Woodham, G. Meijer, and A. Fielicke, “Activation of molecular oxygen by anionic gold clusters,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 51, no. 18, pp. 4444–4447, 2012.
- [28] A. P. Woodham and A. Fielicke, “Superoxide formation on isolated cationic gold clusters,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 53, no. 25, pp. 6554–6557, 2014.
- [29] R. L. Johnston, *Atomic and Molecular Clusters*. Taylor & Francis, 2002.
- [30] D. Young, *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real World Problems*, pp. 49 – 59. 04 2002.
- [31] E. Lewars, *Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*. 01 2011.
- [32] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*. New York: John Wiley, 6th ed., 1986.
- [33] N. Ashcroft and N. Mermin, *Solid State Physics*. Philadelphia: Saunders College, 1976.
- [34] S. Lany, “Semiconducting transition metal oxides,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 27, p. 36, jun 2015.
- [35] 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.
- [36] 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.

- [37] 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.
- [38] A. Szabo and N. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications, 1996.
- [39] K. Burke, *The ABC of DFT*. Irvine: Department of Chemistry, University of California, 2007.
- [40] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects,” *Phys. Rev.*, vol. 140, pp. A1133–A1138, Nov 1965.
- [41] W. Kohn, “Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 71, pp. 1253–1266, Oct 1999.
- [42] 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.
- [43] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 3865–3868, Oct 1996.
- [44] 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.
- [45] 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.
- [46] 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.
- [47] 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.
- [48] B. L. M. Hendriksen and J. W. M. Frenken, “CO oxidation on pt(110): Scanning tunneling microscopy inside a high-pressure flow reactor,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 89, p. 046101, Jul 2002.
- [49] C.-J. Pan, M.-C. Tsai, W.-N. Su, J. Rick, N. G. Akalework, A. K. Agegnehu, S.-Y. Cheng, and B.-J. Hwang, “Tuning/exploiting strong metal-support interaction (smsi) in heterogeneous catalysis,” *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 74, pp. 154–186, 2017.
- [50] G. Pacchioni and H. Freund, “Electron transfer at oxide surfaces. the MgO paradigm: from defects to ultrathin films,” *Chemical Reviews*, vol. 113, no. 6, pp. 4035–4072, 2013. PMID: 23116191.
- [51] 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.
- [52] 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.
- [53] L. Xu, L.-M. Yang, and E. Ganz, “Mn–graphene single-atom catalyst evaluated for CO oxidation by computational screening,” *Theoretical Chemistry Accounts*, vol. 6137, p. 98, Jun 2018.
- [54] T. Steiner, “The hydrogen bond in the solid state,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 41, no. 1, pp. 48–76, 2002.

- [55] 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.
- [56] 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.
- [57] M. W. Urban, *Vibrational Spectroscopy of Molecules and Macromolecules on Surfaces*. John Wiley & Sons, Inc, 1993.
- [58] I. Yudanov, G. Pacchioni, K. Neyman, and N. Rösch, “Systematic density functional study of the adsorption of transition metal atoms on the MgO(001) surface,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 101, no. 15, pp. 2786–2792, 1997.
- [59] K. Neyman, C. Inntam, V. Nasluzov, R. Kosarev, and N. Rösch, “Adsorption of d-metal atoms on the regular MgO(001) surface: Density functional study of cluster models embedded in an elastic polarizable environment,” *Applied Physics A*, vol. 78, pp. 823–828, 2004.
- [60] S.-R. Liu, H.-J. Zhai, and L.-S. Wang, “s-d hybridization and evolution of the electronic and magnetic properties in small Co and Ni clusters,” *Phys. Rev. B*, vol. 65, p. 113401, Feb 2002.
- [61] K. Koizumi, K. Nobusada, and M. Boero, “Reducing the cost and preserving the reactivity in noble-metal-based catalysts: Oxidation of Co by Pt and Al–Pt alloy clusters supported on graphene,” *Chemistry – A European Journal*, vol. 22, no. 15, pp. 5181–5188, 2016.
- [62] D. Li, W. Li, and J. Zhang, “CO oxidation on atomic nickel/phosphorene nanosheet: An efficient single-atom catalyst,” *Molecular Catalysis*, vol. 510, p. 111626, 2021.
- [63] Y. Li, Z.-S. Wu, P. Lu, X. Wang, W. Liu, Z. Liu, J. Ma, W. Ren, Z. Jiang, and X. Bao, “High-valence nickel single-atom catalysts coordinated to oxygen sites for

- extraordinarily activating oxygen evolution reaction,” *Advanced Science*, vol. 7, no. 5, p. 1903089, 2020.
- [64] M. Jiang, J. Chen, Y. Gao, X. Lv, D. Yan, and H. Jia, “Using the interaction between copper and manganese to stabilize copper single-atom for CO oxidation.,” *Chemistry – A European Journal*, vol. 27, no. 35, pp. 9060–9070, 2021.
- [65] A. M. Abdel-Mageed, B. Rungtaweeworanit, M. Parlinska-Wojtan, X. Pei, O. M. Yaghi, and R. J. Behm, “Highly active and stable single-atom cu catalysts supported by a metal–organic framework,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 141, no. 13, pp. 5201–5210, 2019. PMID: 30852893.