



Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo

Instituto de **C**iencias **B**ásicas e **I**ngeniería

Área Académica de Química

**“Determinación de Sitios Activos en superficies
altamente ordenadas (Cu, Ag y Pt) con diferentes
orientaciones.”**

TESIS

**Que para obtener el Título de
Licenciada en Química**

Presenta

Alhelí Ponce Rodríguez

Asesor: Dr. Luís Humberto Mendoza Huizar

Pachuca de Soto Hidalgo, Abril 2007

Agradecimientos

*Cuando un proyecto es el sueño de un grupo de personas comprometidas,
tiene que convertirse en realidad...*

Este documento es fruto de un trabajo colectivo en el que intervinieron muchas personas que, de una u otra forma, han contribuido a la elaboración de esta Tesis. Sea ésta la oportunidad para hacer un reconocimiento público a su compromiso, colaboración y apoyo, ya que sin su ayuda este sueño no se hubiera materializado. Por lo que quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todas ellas. Y de forma especial quiero agradecer su valiosa ayuda a:

Mis padres, por enseñarme que la perseverancia y el esfuerzo son el camino para lograr objetivos.

Mi Asesor de Tesis Dr. Luís Humberto Medoza Huizar, por su generosidad científica y valiosas críticas al discutir los resultados de esta investigación. Ya que estas aportaciones han sido muy fructíferas para este trabajo, y si algo hay bueno en él, mucho es suyo.

Mis maestros, por su generosidad al brindarme la oportunidad de recurrir a su capacidad y experiencia científica en un marco de confianza, afecto y amistad.

Mi Universidad, mi segundo hogar, por darme las bases que me permitieron realizar este trabajo y de la cual me llevo gratos recuerdos.

Esa persona especial, que no necesita ser nombrada para saber quien es, por apoyarme, comprenderme, ayudarme, enseñarme tantas cosas... gracias a ti muchas cosas se hicieron posibles.

Y finalmente quiero agradecer al Proyecto CONACYT **J 46308-Q** por la infraestructura facilitada para realizar el presente trabajo de Tesis. También agradezco al Proyecto CONACYT **J 46308-Q** por la beca para realizar esta Tesis de licenciatura.

Gracias a ustedes esto fue una experiencia rica e integral, tanto en lo profesional como en lo personal.

Por todo, mi eterna gratitud.



El presente trabajo de investigación se realizó bajo la dirección del Dr. Luis Humberto Mendoza Huizar en el Laboratorio de Electroquímica del Centro de Investigaciones Químicas de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

La investigación se realizó gracias al financiamiento de CONACYT 2004 (Ref. J-46308 Q), del proyecto **“Síntesis de monocapas de cobalto por medios electroquímicos y su caracterización estructural y electrónica utilizando microscopía SEM, STM y diseño molecular asistido por computadora”** y por la beca otorgada **9893 (ID beca)** para obtener el grado de Licenciatura

Parte de este trabajo ha sido publicado en:

A. Ponce Rodríguez, L.H. Mendoza Huizar. **“Influencia de la pasivación de valencias insaturadas “dangling bonds” en la modificación de sitios activos en superficies monocristalinas”**. Rev. Soc. Quím. Mex. (Número especial 3) **2005**, 49 México, D.F. ISSN 0583-7693 pp 76.

Parte de este trabajo ha sido presentado en:

El Segundo Encuentro De Química Inorgánica 2005, con el trabajo intitulado **“Influencia de la pasivación de valencias insaturadas “dangling bonds” en la modificación de sitios activos en superficies monocristalinas”**. Pachuca Hgo., México 24 de Junio del 2005.

OBJETIVOS

Con base a los antecedentes generales, los objetivos del presente trabajo son:

OBJETIVO GENERAL

Determinar la localización de sitios activos y algunas de las propiedades electrónicas que exhiben las superficies monocristalinas macroscópicas de cobre, plata y platino; modelando estas, como cúmulos de tamaño finito.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- **Saturación de Valencia de Borde**

- I. **D**eterminar la distancia de enlace que da los mejores resultados al saturar las valencias en el borde del cúmulo de Cu, Ag y Pt.
- II. Realizar un proceso de calibración para seleccionar el tamaño de cúmulo finito de Cu, Ag y Pt, que reproduzca las propiedades de las superficies en la orientación (111), (110) y (100).
- III. **D**eterminar la localización de sitios activos de Cu, Ag y Pt, de las superficies en la orientación (111), (110) y (100).

- **Incremento en el tamaño de Cúmulo**

- I. Realizar un proceso de calibración para seleccionar el nivel de teoría cuántica adecuada para realizar el estudio.
- II. Realizar un proceso de calibración para seleccionar el tamaño de cúmulo finito de Cu, Ag y Pt, que reproduzca las propiedades de las superficies en la orientación (111), (110) y (100).
- III. **D**eterminar la localización de sitios activos de Cu, Ag y Pt, de las superficies en la orientación (111), (110) y (100).

Índice

Lista de Tablas

Lista de Figuras

Introducción

Capítulo 1 Antecedentes

1.1	Definición de superficie	1
1.2	Importancia de las superficies metálicas	2
1.2.1	Superficies de plata, cobre y platino	3
1.2.1.1	Cobre	3
1.2.1.2	Plata	4
1.2.1.3	Platino	4
1.3	Clasificación de las superficies metálicas de acuerdo a su estructura	5
1.3.1	Características de la Celda Unitaria	6
1.4	Celda Electrónica Unitaria	7
1.5	Clasificación de Superficies Metálicas de acuerdo a su orientación cristalográfica	7
1.6	Reactividad que exhiben las superficies de acuerdo a su orientación y estructura	
1.6.1	El Gap	9
1.6.2	Función Trabajo	9
1.7	Técnicas Teóricas para el estudio de superficies	10
	Referencias	12

Capítulo 2 Fundamentos Teóricos

2.1	Introducción	13
2.2	Ecuación de Schrödinger	13
2.3	El Hamiltoniano molecular	14
2.4	La aproximación Born-Oppenheimer	15
2.5	Método Hartree-Fock	15
2.5.1	Aproximación de Orbital Molecular	15
2.5.2	Bases Numéricas	16
2.5.2.1	Funciones Hidrogenoides	17
2.5.2.2	Funciones de Slater	18
2.5.2.3	Funciones Gaussianas	18

2.5.3 Método Semiempíricos	20
2.5.4 Superficies de Energía Potencial	21
2.5.5 Pseudopotenciales	23
2.6 Teoría de Funcionales de la Densidad	24
2.6.1 El Funcional Universal	24
2.6.2 El Teorema de Hohenberg y Kohn	25
2.6.3 Parámetros de Reactividad derivados de TFD	26
2.7 Propiedades Electrónicas	27
2.7.1 Optimización de Geometría	27
2.7.1.1 Puntos estacionarios	27
2.7.1.2 Punto Enhilladura	28
2.7.1.3 Estado de transición	28
2.8 Funcionales Híbridos	28
Referencias	29

Capítulo 3 Metodología General

3.1 Introducción	31
3.2 Metodología	31
3.2.1 Modelos utilizados	
3.2.1.1 Considerando condiciones periódicas a la frontera	32
3.2.1.2 Considerando el tamaño del cúmulo	33
3.3 Recursos computacionales	34
Referencias	34

Capítulo 4 Influencia de la Saturación de Valencias en la Determinación de Propiedades Electrónicas de Superficies Utilizando Cúmulos de Tamaño Finito

4.1 Introducción	35
4.2 Metodología	36
4.3 Resultados y Discusiones	36
4.3.1 Cobre	37
4.3.2 Plata	41
4.3.3 Platino	44
4.4 Conclusiones	46
Referencias	46

Capítulo 5 Influencia del Incremento en el Tamaño de Cúmulo en la Determinación de Propiedades Electrónicas de Superficies Utilizando Cúmulos de Tamaño Finito.

5.1	Introducción	47
5.2	Metodología	47
5.3	Resultados y Discusiones	49
5.3.1	Orientación (100)	
5.3.1.1	Cobre	49
5.3.1.2	Plata	52
5.3.1.3	Platino	55
5.3.2	Orientación (110)	
5.3.2.1	Cobre	59
5.3.2.2	Plata	61
5.3.2.3	Platino	64
5.3.3	Orientación (111)	
5.3.3.1	Cobre	67
5.3.3.2	Plata	69
5.3.3.3	Platino	72
5.4	Conclusiones	76
	Referencias	76

Capítulo 6 Conclusiones Generales 77

Perspectivas

Apéndice

A	Proceso de Calibración para Cu (100)	i
B	Proceso de Calibración para Ag (100)	ii
C	Proceso de Calibración para Pt (100)	iii
D	Proceso de Calibración para Cu (110)	iv
E	Proceso de Calibración para Ag (110)	v
F	Proceso de Calibración para Pt (110)	vi
G	Proceso de Calibración para Cu (111)	vii
H	Proceso de Calibración para Ag (111)	viii
I	Proceso de Calibración para Pt (111)	ix

Lista de Tablas

Tabla	Página	
1.1	Sistemas cristalinos y redes de Bravais	5
1.2	Características de la celda unitaria	6
3.1	Cúmulos de tamaño finito de estructura fcc, como modelos de las superficies a) 100, b) 110 y c) 111	33
4.1	Valores de energía de Gap para Cobre (100) en el nivel de teoría HF/LANL1MB <i>saturando valencias de borde</i>	39
4.2	Porcentaje de error obtenido en la Función Trabajo teórica, para Cobre (100) con un nivel de teoría HF/LANL1MB <i>saturando valencias de borde</i>	40
4.3	Valores de energía de Gap para Plata (100) en el nivel de teoría HF/LANL1MB <i>saturando valencias de borde</i>	42
4.4	Porcentaje de error obtenido en la Función Trabajo teórica, para Plata (100) con un nivel de teoría HF/LANL1MB <i>saturando valencias de borde</i>	42
4.5	Valores de energía de Gap para Platino (100) en el nivel de teoría HF/LANL1MB <i>saturando valencias de borde</i>	44
4.6	Porcentaje de error obtenido en la Función Trabajo teórica, para Platino (100) con un nivel de teoría HF/LANL1MB <i>saturando valencias de borde</i>	44
5.1	Valores de energía de Gap para Cobre (100) en el nivel de teoría B3LYP/LANL1MB <i>incrementando en tamaño de cúmulo</i>	50
5.2	Porcentaje de error obtenido en la Función Trabajo teórica, para Cobre (100) con un nivel de teoría B3LYP/LANL1MB <i>aumentando el tamaño de cúmulo</i>	50
5.3	Valores de energía de Gap para Plata (100) en el nivel de teoría HF/LANL1MB <i>incrementando en tamaño de cúmulo</i>	53
5.4	Porcentaje de error obtenido en la Función Trabajo teórica, para Plata (100) con un nivel de teoría HF/LANL1MB <i>aumentando el tamaño de cúmulo</i>	53
5.5	Valores de energía de Gap para Platino (100) en el nivel de teoría HF/LANL1MB <i>incrementando en tamaño de cúmulo</i>	56
5.6	Porcentaje de error obtenido en la Función Trabajo teórica, para Platino (100) con un nivel de teoría HF/LANL1MB <i>aumentando el tamaño de cúmulo</i>	56
5.7	Valores de energía de Gap para Cobre (110) en el nivel de teoría HF/LANL1MB <i>incrementando en tamaño de cúmulo</i>	59

5.8	Porcentaje de error obtenido en la Función Trabajo teórica, para Cobre (110) con un nivel de teoría HF/LANL1MB <i>aumentando el tamaño de cúmulo</i>	59
5.9	Valores de energía de Gap para Plata (110) en el nivel de teoría HF/LANL1MB incrementando en tamaño de cúmulo	62
5.10	Porcentaje de error obtenido en la Función Trabajo teórica, para Plata (110) con un nivel de teoría HF/LANL1MB <i>aumentando el tamaño de cúmulo</i>	62
5.11	Valores de energía de Gap para Platino (110) en el nivel de teoría HF/LANL1MB <i>incrementando en tamaño de cúmulo</i>	64
5.12	Porcentaje de error obtenido en la Función Trabajo teórica, para Platino (110) con un nivel de teoría HF/LANL1MB <i>aumentando el tamaño de cúmulo</i>	65
5.13	Porcentaje de error obtenido en la Función Trabajo teórica, para Cobre (111) con un nivel de teoría HF/LANL1MB <i>aumentando el tamaño de cúmulo</i>	67
5.14	Porcentaje de error obtenido en la Función Trabajo teórica, para Cobre (111) con un nivel de teoría HF/LANL1MB <i>aumentando el tamaño de cúmulo</i>	67
5.15	Valores de energía de Gap para Plata (111) en el nivel de teoría HF/LANL1MB <i>incrementando en tamaño de cúmulo</i>	70
5.16	Porcentaje de error obtenido en la Función Trabajo teórica, para Plata (111) con un nivel de teoría HF/LANL1MB <i>aumentando el tamaño de cúmulo</i>	70
5.17	Valores de energía de Gap para Platino (111) en el nivel de teoría HF/LANL1MB <i>incrementando en tamaño de cúmulo</i>	73
5.18	Porcentaje de error obtenido en la Función Trabajo teórica, para Platino (111) con un nivel de teoría HF/LANL1MB <i>aumentando el tamaño de cúmulo</i>	73

Lista de Figuras

Figura	Página	
1.1	Aspecto de una superficie recién formada al observarla con un microscopio óptico	1
1.2	Sistema cúbico (<i>aaa</i>)	8
1.3	Superficies de un sistema cúbico (<i>100</i>)	8
1.4	Superficies de un sistema cúbico; a) (<i>110</i>) y b) (<i>111</i>)	9
2.1	Superficie de energía potencial	22
3.1	Modelos de cúmulos fcc de superficies de metales en orientación (<i>100</i>), saturando las valencias de borde	32
4.1	Superficie de energía potencial para una celda unitaria de cobre (<i>100</i>) con un nivel de teoría HF/LANL1MB	37
4.2	Superficie de energía potencial para dos celdas unitarias de cobre (<i>100</i>) con un nivel de teoría HF/LANL1MB	38
4.3	Superficie de energía potencial para cuatro celdas unitarias de cobre (<i>100</i>) con un nivel de teoría HF/LANL1MB	39
4.4	Mapeos del HOMO sobre una isosuperficie de densidad ($\rho = 0.002 \text{ e/ u.a.}^3$) con un nivel de teoría HF/LANL1MB para Cobre (<i>100</i>) saturando valencias de borde	40
4.5	Mapeos del LUMO sobre una isosuperficie de densidad ($\rho = 0.002 \text{ e/ u.a.}^3$) con un nivel de teoría HF/LANL1MB para Cobre (<i>100</i>) saturando valencias de borde	41
4.6	Mapeos del HOMO sobre una isosuperficie de densidad ($\rho = 0.002 \text{ e/ u.a.}^3$) con un nivel de teoría HF/LANL1MB para Plata (<i>100</i>) saturando valencias de borde	42
4.7	Mapeos del LUMO sobre una isosuperficie de densidad ($\rho = 0.002 \text{ e/ u.a.}^3$) con un nivel de teoría HF/LANL1MB para Plata (<i>100</i>) saturando valencias de borde	43
4.8	Mapeos del HOMO sobre una isosuperficie de densidad ($\rho = 0.002 \text{ e/ u.a.}^3$) con un nivel de teoría HF/LANL1MB para Platino (<i>100</i>) saturando valencias de borde	45
4.9	Mapeos del LUMO sobre una isosuperficie de densidad ($\rho = 0.002 \text{ e/ u.a.}^3$) con un nivel de teoría HF/LANL1MB para Platino (<i>100</i>) saturando valencias de borde	45
5.1	Modelos utilizados para simular la superficie de los metales estudiados al incrementar el tamaño del cúmulo en su orientación (<i>100</i>)	48
5.2	Modelos utilizados para simular la superficie de los metales estudiados al incrementar el tamaño de cúmulo en su orientación (<i>110</i>)	48
5.3	Modelos utilizados para simular la superficie de los metales estudiados al incrementar el tamaño de cúmulo en su orientación (<i>111</i>)	49
5.4	Mapeos del HOMO sobre una isosuperficie de densidad ($\rho = 0.002 \text{ e/ u.a.}^3$) con un nivel de teoría B3LYP/LANL1MB para Cobre (<i>100</i>) incrementando el tamaño de cúmulo	51
5.5	Mapeos del LUMO sobre una isosuperficie de densidad ($\rho = 0.002 \text{ e/ u.a.}^3$) con un nivel de teoría B3LYP/LANL1MB para Cobre (<i>100</i>) incrementando el tamaño de cúmulo	52
5.6	Mapeos del HOMO sobre una isosuperficie de densidad ($\rho = 0.002 \text{ e/ u.a.}^3$) con un nivel de teoría HF/LANL1MB para Plata (<i>100</i>) incrementando el tamaño de cúmulo	54
5.7	Mapeos del LUMO sobre una isosuperficie de densidad ($\rho = 0.002 \text{ e/ u.a.}^3$) con un nivel de teoría HF/LANL1MB para Plata (<i>100</i>) incrementando el tamaño de cúmulo	55

5.8	Mapeos del HOMO sobre una isosuperficie de densidad ($\rho= 0.002$ e/ u.a. ³) con un nivel de teoría HF/LANL1MB para Platino (100) incrementando el tamaño de cúmulo	57
5.9	Mapeos del LUMO sobre una isosuperficie de densidad ($\rho= 0.002$ e/ u.a. ³) con un nivel de teoría HF/LANL1MB para Platino (100) incrementando el tamaño de cúmulo	58
5.10	Mapeos del HOMO sobre una isosuperficie de densidad ($\rho= 0.002$ e/ u.a. ³) con un nivel de teoría HF/LANL1MB para Cobre (110) incrementando el tamaño de cúmulo	60
5.11	Mapeos del LUMO sobre una isosuperficie de densidad ($\rho= 0.002$ e/ u.a. ³) con un nivel de teoría HF/LANL1MB para Cobre (110) incrementando el tamaño de cúmulo	61
5.12	Mapeos del HOMO sobre una isosuperficie de densidad ($\rho= 0.002$ e/ u.a. ³) con un nivel de teoría HF/LANL1MB para Plata (110) incrementando el tamaño del cúmulo	63
5.13	Mapeos del LUMO sobre una isosuperficie de densidad ($\rho= 0.002$ e/ u.a. ³) con un nivel de teoría HF/LANL1MB para Plata (110) incrementando el tamaño del cúmulo	64
5.14	Mapeos del HOMO sobre una isosuperficie de densidad ($\rho= 0.002$ e/ u.a. ³) con un nivel de teoría HF/LANL1MB para Platino (110) incrementando el tamaño del cúmulo	65
5.15	Mapeos del LUMO sobre una isosuperficie de densidad ($\rho= 0.002$ e/ u.a. ³) con un nivel de teoría HF/LANL1MB para Platino (110) incrementando el tamaño del cúmulo	66
5.16	Mapeos del HOMO sobre una isosuperficie de densidad ($\rho= 0.002$ e/ u.a. ³) con un nivel de teoría HF/LANL1MB para Cobre (111) incrementando el tamaño de cúmulo	68
5.17	Mapeos del LUMO sobre una isosuperficie de densidad ($\rho= 0.002$ e/ u.a. ³) con un nivel de teoría HF/LANL1MB Cobre (111) incrementando el tamaño de cúmulo	69
5.18	Mapeos del HOMO sobre una isosuperficie de densidad ($\rho= 0.002$ e/ u.a. ³) con un nivel de teoría HF/LANL1MB para Plata (111) incrementando el tamaño de cúmulo	71
5.19	Mapeos del LUMO sobre una isosuperficie de densidad ($\rho= 0.002$ e/ u.a. ³) con un nivel de teoría HF/LANL1MB para Plata (111) incrementando el tamaño de cúmulo	72
5.20	Mapeos del HOMO sobre una isosuperficie de densidad ($\rho= 0.002$ e/ u.a. ³) con un nivel de teoría HF/LANL1MB para Platino (111) incrementando el tamaño de cúmulo	74
5.21	Mapeos del LUMO sobre una isosuperficie de densidad ($\rho= 0.002$ e/ u.a. ³) con un nivel de teoría HF/LANL1MB para Platino (111) incrementando el tamaño de cúmulo	75

Introducción

En los últimos años se ha logrado un avance importante en la comprensión de los aspectos y fenómenos fundamentales involucrados en el estudio de superficies. En estos fenómenos, la determinación de los sitios activos es de vital importancia, por lo que su estudio es trascendental para entender la reactividad de tales superficies.

Recientemente, ha sido posible la determinación de estos sitios utilizando formalismos capaces de describir fenómenos que ocurren a escala superficial. Sin embargo, la mayoría de estos formalismos hacen referencia a propiedades termodinámicas y mecánicas, que pueden ser ajustadas a diferentes modelos y enseguida extrapolar dicha situación para tratar de explicar la estructura atómica de la materia. Tales métodos han sido efectivos para explicar propiedades tales como: energías de sublimación, constantes elásticas, constantes de equilibrio en el enrejado, formación de vacancias, calores de solución en aleaciones binarias, entre otras. Sin embargo, estos métodos no son capaces de predecir la reactividad en sólidos debido a que no consideran los efectos cuánticos involucrados a nivel electrónico. Con base en lo anterior, es posible inferir que existen dos formas de determinar los sitios activos: una experimental y la otra teórica. La forma experimental involucra el análisis de datos experimentales, en donde estos se ajustan a modelos matemáticos y termodinámicos, de donde es posible, por medio de ajustes determinar los sitios activos.

La metodología teórica (cuántica) incluye simulaciones computacionales en donde la superficie se representa con base a un modelo (cúmulos de tamaño finito). La diferencia entre un método y otro radica principalmente en las limitaciones de cada uno de ellos. Los modelos termodinámicos al medir cantidades macroscópicas adicionan cierto error a las medidas, de tal forma que cuando se hace la extensión a un nivel microscópico, los errores pueden ser bastante grandes al tratar de predecir propiedades de tipo electrónico. A este respecto, la principal ventaja de los métodos cuánticos radica en que las propiedades obtenidas a un nivel electrónico deben convergir a las propiedades macroscópicas, no siendo totalmente válido lo contrario. Una desventaja de los métodos teóricos para simular los sistemas macroscópicos (superficies) son los actuales límites computacionales, particularmente cuando se realizan cálculos tipo *ab initio*.

En este trabajo, se ha considerado una nueva forma de determinar estos sitios activos en superficies optimizando los recursos computacionales existentes. Una forma de optimizar estos recursos consiste en considerar a un sólido como una molécula muy grande y suponer que varios procesos, tales como la adsorción de átomos y/o moléculas son fenómenos localizados. Bajo esta aproximación llega a ser claro que el modelo de cúmulo de tamaño finito puede ser un buen punto de inicio para una descripción teórica de los fenómenos superficiales. En tal aproximación de cúmulos, la superficie o la parte interna de un sólido puede ser simulada por un número pequeño de átomos. Si incluimos cada vez más y más átomos, la descripción llegará a ser más segura. Sin embargo, el tiempo de cálculo y la cantidad de memoria requerida incrementa rápidamente conforme el sistema crece. Por lo tanto, muy pronto los cálculos reales alcanzan sus límites prácticos.

En el presente proyecto se propone disminuir el tamaño de la celda electrónica unitaria, empleando dos métodos diferentes para predecir las mismas propiedades electrónicas:

1. El método de saturación de valencias. Con este método será posible predecir las propiedades electrónicas de sistemas macroscópicas de una manera más fácil, rápida y económica reduciendo los efectos de borde que le dan reactividad adicional al modelo.
2. El método de incremento de tamaño del cúmulo. Con este método los modelos de cúmulo de tamaño finito se diseñaron con un nuevo algoritmo que permite realizar cúmulos de una manera más fácil y que maximiza la simetría de los sistemas para que de esta manera el tiempo de cálculo y la predicción sean mejores.

Capítulo 1

Antecedentes

1.1 Definición de superficie

El concepto intuitivo de que precisamente donde termina un cuerpo hay una superficie, es una idealización que cuando los detalles microscópicos son visibles deja de ser práctica. Ya que lo que hay más allá de esa superficie puede ser otro cuerpo, un líquido o la atmósfera, que pueden estar interaccionando con ella. Otra posible definición de superficie es, los puntos que delimitan un cuerpo. Pero al mirar microscópicamente esas delimitaciones muestran que la forma de la superficie es muy complicada o el concepto muy difícil de aplicar. Un ejemplo de esto es la superficie de un diamante o del hielo. La superficie de un diamante puede parecer una frontera uniforme y lisa que separa la región donde la luz es contenida hasta que encuentra su salida para producirnos esa sensación brillante. Pero ni en el diamante ni en el hielo subsiste la imagen de tersura al pasar al examen microscópico: muchos átomos se encuentran fuera de lugar, se forman terrazas, y se pueden observar huecos y discontinuidades. La figura 1.1 muestra el aspecto microscópico de una superficie recién formada en un cristal de sulfuro de cadmio.

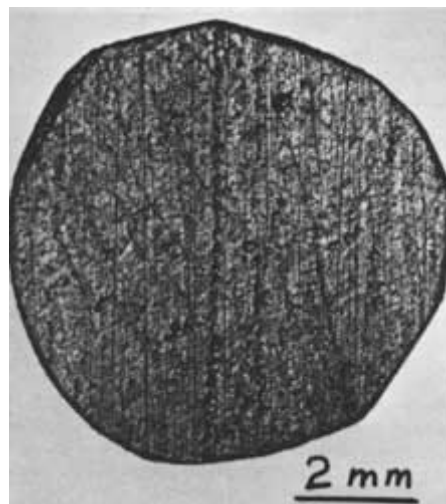


Figura 1.1. Aspecto de una superficie recién formada al observarla con un microscopio óptico de baja resolución. La fisura central mide unos 0.15 mm, más o menos la distancia de surco a surco de un disco de larga duración (LP acetato)¹

Para fines prácticos en este trabajo, la superficie es definida como el límite de una fase. Donde es posible determinar los sitios activos de los metales de transición empleados (Cu, Ag y Pt), un sitio activo es la región, en este caso de la superficie metálica, con mayor probabilidad de que ocurra una reacción química. En esta tesis se determinan los sitios activos susceptibles a ataques electrofílicos y nucleofílicos de los metales estudiados.

Si se observa por suficiente tiempo una superficie en contacto con otra fase, se notará como se forman moléculas de sustancias nuevas; entonces la superficie estará poblada de imperfecciones: la región que separa al cuerpo del resto del Universo, tiene una forma complicada a la que llamamos interface¹.

Esta interface es la cara del cuerpo (que de aquí en adelante consideraremos sólido) que da al exterior. Sin embargo, es necesario penetrar mucho en el sólido antes de que pueda observarse el paisaje que se ve en el sólido macroscópico. Una característica de este último es que de cualquier punto se ve el mismo entorno (esta región de características uniformes es lo se llama una fase). La interfase comprende toda la región de cambio paulatino desde el medio exterior hasta llegar al sólido macroscópico, ya que antes de cruzar la interface en dirección al sólido macroscópico también se presentan cambios: el medio exterior siente la presencia del sólido y las moléculas de aquél se sienten atraídas o repelidas por éste.

1.3 Importancia de las superficies metálicas

Podría pensarse que el estudio sistemático de los materiales sólidos se inició en sus superficies, pero no es así; a pesar de que muchos de los fenómenos que percibimos de manera inmediata se dan, donde termina el sólido, primero se estudiaron las propiedades del interior. Resulta que estudiar la superficie es más difícil en general. Sólo hasta que ciertas técnicas evolucionaron en los últimos años, se empezaron a develar las propiedades y a aparecer una enorme riqueza de fenómenos interesantes propios de las superficies.¹

Es evidente que los metales tienen muchas propiedades físicas que son bastante diferentes de las otras sustancias sólidas. Aunque existen excepciones para cada uno de ellos, se pueden citar las siguientes propiedades características de los metales, como una clase: 1) alta reflectividad, 2) alta conductividad eléctrica, 3) alta conductividad térmica y 4) propiedades mecánicas, como la resistencia y la ductilidad. Es preciso derivar la explicación de estas propiedades y su variación entre uno y otro metal, de la naturaleza estructural y electrónica del mismo².

El estudio de las propiedades magnéticas, ópticas, químicas, etc., de esa región tan particular de los sólidos que es la superficie, así como la preparación de muestras y el desarrollo de técnicas especiales capaces de obtener información de las superficies, han mantenido ocupados a muchos investigadores en el mundo. Estas investigaciones han explicado desde porque se oxida el hierro al estar en contacto con la atmósfera, el concepto del cuanto introducido por Planck, para explicar determinadas propiedades o porque una orientación (111) de Pt es más favorable para la adsorción de CO y CN como catalizador que la (110) o (100)^{3,4}.

El estudio de las superficies es de gran importancia para un gran número de industrias por ejemplo permitió ayudar a una empresa francesa, fabricante de artículos deportivos, al diseño de los esquís más rápidos del mundo¹. Para cumplir con esta meta se han puesto a trabajar especialistas en materiales y en recubrimientos. Las características pretendidas en un esquí son varias. En primer lugar se desea que su cuerpo sea ligero y tenga resistencia y elasticidad. Que la superficie de contacto con la nieve, la suela, se deslice fácilmente. Además, deben eliminarse, en la medida de lo posible, las vibraciones que se producen a altas velocidades. Donde la tecnología empleada viene de muchos lados: estudio de modos normales (en el proceso de eliminación de vibraciones), estudio de materiales (en búsqueda de ligereza, resistencia y elasticidad), problemas de superficies (en el proceso de reducción del coeficiente de rozamiento esquí-nieve), etc.

Y que decir de la fabricación de nuevos materiales usando la pasivación⁵ que se refiere a la formación de una película relativamente inerte, sobre la superficie de un material (frecuentemente un metal), que lo enmascara en contra de la acción de agentes externos. Este es un proceso de gran importancia técnica, en especial en la formación de cuerpos cerámicos y en metalurgia.

En muchos casos, la formación de esta película pasivante es espontánea cuando el metal entra en contacto con el agente externo. Un ejemplo clásico es el aluminio. Cuando una superficie de este metal entra en contacto con el aire ambiental, la parte más externa del objeto se oxida espontáneamente para formar una capa transparente e impermeable de alúmina Al_2O_3 tipo cerámica, muy congruente y adherente. Por esta razón, aunque el aluminio es termodinámicamente muy reactivo, la capa pasivante lo protege de manera muy efectiva en contra de la corrosión a condiciones ordinarias. Para lograr la corrosión de este metal se requieren ácidos minerales o un determinado sobrepotencial electroquímico. Otro caso típico es el acero⁶ inoxidable. Como resultado de sus contenidos de cromo, esta aleación forma naturalmente una capa de óxido de algunos Angstrom de espesor y de esta forma queda protegido contra muchos agentes corrosivos, encontrando amplio uso en la industria y la vida diaria.

Los casos anteriores son ejemplos de la vida diaria con los que intentamos ilustrar, lo interesante y complejo de los fenómenos que se dan en ese lugar llamado superficie; y cómo la investigación básica puede ayudar a entenderlos. Los ejemplos mencionados muestran también la importancia tecnológica que tienen los procesos superficiales, motor que mueve la gran actividad científica en la fisicoquímica de superficies.

1.2.1 Superficies de plata, cobre y platino

Las superficies de plata, cobre y platino tienen importancia científica y tecnológica debido a su gran aplicación en la fabricación de productos de uso cotidiano como lo son: dispositivos eléctricos y electrónicos, herramientas, catalizadores en la formación de intermediarios de reacción en procesos industriales de diversos ámbitos, para la producción de fármacos, entre otras, por lo que su estudio es de vital importancia.

La simulación teórica de procesos químicos sobre superficies se plantea como una alternativa para obtener información, que no es fácilmente accesible a través de técnicas experimentales. A continuación se hace referencia a algunas de las investigaciones más importantes de los metales referidos en la presente tesis.

1.2.1.1 Cobre

Es uno de los metales más importantes desde el punto de vista industrial ya que presenta una conductividad eléctrica y térmica muy alta, sólo superada por el oro en conductividad térmica y la plata en conductividad eléctrica, siendo su principal ventaja su bajo costo en comparación con los metales anteriormente mencionados.

Debido a que la función trabajo es una propiedad electrónica fundamental de una superficie metálica sensible a las condiciones en las que se encuentre la superficie. La determinación de estos valores experimentalmente como teórico - cuánticos han sido de gran importancia. Estos valores están entre 3.9 y 5.29 eV. Para

Hodges & Scout¹⁹ el valor es de 3.9 eV, para Lang & Hohn²⁰ es de 4.1 eV y para Skriver & Rosengard el valor teórico de la función trabajo es de 5.26 eV

1.2.1.2 Plata

Es un metal de transición blanco y brillante. Presenta las mayores conductividades térmica y eléctrica de todos los metales. Entre sus variadas aplicaciones, este metal se emplea en la fabricación de monedas, joyería, como catalizador, en electricidad y electrónica, cada vez más.

Tiene la conductividad eléctrica más alta de todos los metales, incluso superior a la del cobre (el conductor por excelencia) pero su mayor precio ha impedido que se utilice de forma masiva en aplicaciones eléctricas. Sin embargo es muy utilizado en:

- Catálisis de reacciones de oxidación, por ejemplo, en la producción de formaldehído a partir de metanol y aire.
- Aleaciones para soldadura, contactos eléctricos y baterías eléctricas plata-cinc y plata-cadmio de alta capacidad.

En la literatura se reportan estudios teórico-cuánticos de la distribución de sitios activos electrofílicos y nucleofílicos sobre superficies de plata con orientación (100). A partir de cálculos Hartree-Fock y de la Teoría de los Funcionales de la Densidad, en los que este método ha dado muy buenos resultados para predecir que los sitios electrofílicos son extendidos. Y que los sitios nucleofílicos se localizaron en posiciones en el hueco⁹.

En virtud de que la cara cristalina expuesta influye sobre el valor de la función trabajo, debido a que la intensidad de la capa doble eléctrica en la superficie depende de la concentración de núcleos iónicos positivos superficiales², se realizó un estudio de la tendencia de reactividad en Au y Ag según su orientación; en el que mediante la función trabajo que presentaron los metales estudiados se llegó a la conclusión de que el parámetro aumenta de la siguiente manera, (111)>(100)>(110)¹⁰.

1.2.1.3 Platino

Es un metal de transición blanco grisáceo, precioso, pesado, maleable y dúctil; resistente a la corrosión y no se disuelve en la mayoría de los ácidos, pero sí en agua regia, es atacado lentamente por el ácido clorhídrico (HCl) en presencia de aire.

Es bastante utilizado como catalizador de reacciones. En la literatura se reportan un gran número de investigaciones de este metal como lo son:

El estudio de la adsorción y reactividad de radical (CN) y (CO) sobre superficies de Pt (111), donde el fenómeno de quimisorción es explicado por la distribución de la densidad electrónica y la proyección de orbitales moleculares de metal y la especie a adsorber⁴.

El análisis de la estructura y mecanismo de enlace de (CN) sobre Pt (111) ha arrojado que el modo de adsorción depende de la geometría del (CN), esto fue analizado por la Teoría de Funcionales de la Densidad que arrojó datos de geometría, energía de adsorción y frecuencias vibracionales que permiten deducir el modo preferente de adsorción de la especie¹¹.

Usando cálculos provenientes de la Teoría de funcionales de la densidad, se ha investigado la hidrogenación enantioselectiva del piruvato metílico (P. M.) al lactato metílico sobre Pt (111)¹².

Durante la década de los 60's se observó por primera vez que algunos compuestos de platino tienen capacidad de inhibir la división celular incluyendo, significativamente, la proliferación de las células. Esto ha originado una gran cantidad de estudios fundamentales y clínicos de la química del platino¹⁵.

1.3 Clasificación de las superficies metálicas de acuerdo a su estructura²

Los sólidos pueden dividirse principalmente en materiales amorfos y cristalinos. Estos últimos tienen como característica distintiva que se pueden describir por la repetición de una estructura mínima de átomos a la que se denomina celda unitaria. Por ejemplo, un cubo con un átomo en cada uno de sus ocho vértices nos producirá, al repetirlo en todas direcciones (sin rotarlo) un cristal del que se dice que tiene simetría cúbica. El número de esas figuras que por repetición generarán cristales ideales es finito: hay catorce tipos de mallas en tres dimensiones. En los nodos de estas redes infinitas construidas por repetición de una de esas figuras, se acomodan los átomos de diversas especies químicas. Dependiendo de la figura básica, del número de especies químicas y sus concentraciones, pueden tenerse varios estados ordenados.

Las *Redes de Bravais* o celdas unitarias, son las estructuras más pequeñas que por repetición o traslación en todas direcciones construyen al sólido completo. En función de los parámetros de la celda unitaria, longitudes de sus lados y ángulos que forman, se distinguen 7 sistemas cristalinos, ver Tabla 1.1.

Tabla 1.1 Sistemas cristalinos y redes de Bravais².

Sistema	Longitudes axiales y ángulos	Red de Bravais	Símbolo de la red
Cúbico	Tres ejes iguales a ángulos rectos $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple	P
		Centrado en cuerpo	I
		Centrado en caras	F
Tetragonal	Tres ejes a ángulos rectos, dos iguales $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple	P
		Centrado en cuerpo	I
Ortorrómbico	Tres ejes diferentes a ángulos rectos $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple	P
		Centrado en cuerpo	I
		Centrado en las bases	C
Romboédrico*	Tres ejes iguales con la misma inclinación $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Simple	R
		Centrado en cuerpo	I
		Centrado en las bases	C
Hexagonal	Tres ejes iguales con la misma inclinación a 120° , el tercer eje a ángulos rectos $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	Simple	P
Monoclínico	Tres ejes distintos, un par a ángulos rectos $a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	Simple	P
		Centrado en las bases	C
Triclínico	Tres ejes distintos, con distintas inclinaciones y ninguno a ángulos rectos $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma$	Simple	P

Como se puede observar en la Tabla 1.1, para determinar completamente la estructura cristalina elemental de un sólido, además de definir la forma geométrica de la red, es necesario establecer las posiciones en la celda de los átomos o moléculas que forman el sólido cristalino; lo que se denominan puntos reticulares. Las alternativas son las siguientes:

P: Celda primitiva o simple en la que los puntos reticulares son sólo los vértices del paralelepípedo.

F: Celda centrada en las caras, que tiene puntos reticulares en las caras, además de los vértices. Si sólo tienen puntos reticulares en las bases, se designan con las letras A, B o C según sean las caras que tienen los dos puntos reticulares.

I: Celda centrada en el cuerpo que tiene un punto reticular en el centro de la celda, además de los vértices.

R: Primitiva con ejes iguales y ángulos iguales ó hexagonal doblemente centrada en el cuerpo, además de los vértices.

Combinando los 7 sistemas cristalinos con las disposiciones de los puntos de red mencionados, se obtendrían 28 redes cristalinas posibles.

Los metales estudiados (Cu, Ag y Pt), son sistemas cristalinos cúbicos de cara centrada (fcc).

1.3.1 Características de la Celda Unitaria

En el caso más sencillo, a cada punto de red le corresponderá un átomo, pero en estructuras más complicadas, como materiales cerámicos y compuestos, cientos de átomos pueden estar asociados a cada punto de red formando celdas unitarias extremadamente complejas. En el primer caso, pueden obtenerse diversas características de la red cristalina (ver Tabla 1.2) tales como:

- **Parámetro de red [A(R)].** Es posible determinar el valor del parámetro de red (longitud de los lados de la celda unitaria) sin más que localizar en la celda la dirección a lo largo de la cual los átomos entran en contacto. A estas direcciones se las denomina *direcciones compactas*.
- **Número de coordinación.** Es el número de átomos que se encuentran en contacto con un átomo en particular, o el número de átomos más cercanos. El máximo es 12.
- **Factor de empaquetamiento.** Fracción del espacio de la celda unitaria ocupada por los átomos, suponiendo que éstos son esferas sólidas.

Tabla 1.2. Características de la celda unitaria²

ESTRUCTURA	A (R)	NÚMERO DE COORDINACIÓN	FACTOR DE EMPAQUETAMIENTO	EJEMPLOS
Cúbica simple (CS)	$a = 2r$	6	0,52	---
Cúbica centrada en el cuerpo (CC)	$a = 4r/\sqrt{3}$	8	0,68	Fe, Ti, W, Mo, Nb, Ta, K, Na, V, Cr, Zr
Cúbica centrada en las caras (CCC)	$a = 4r/\sqrt{2}$	12	0,74	Fe, Cu, Al, Au, Ag, Pb, Ni, Pt
Hexagonal compacta (HC)	$a = 2rc = 1,633a$	12	0,74	Ti, Mg, Zn, Be, Co, Zr, Cd

En el caso de Cu, Ag y Pt por tener estructura cúbica centrada en las caras, el número de coordinación que presentan es 12 en todos los casos y su parámetro de red es: Cobre 3.61 Å, Plata 4.09 Å y Platino 3.92 Å.

1.4 Celda Electrónica Unitaria⁸.

Recientemente se ha reportado un nuevo concepto, análogo al de celda unitaria, el cual se ha denominado celda electrónica unitaria (CEU). Esta CEU corresponde a un cúmulo de tamaño finito el cual está formado por un número mínimo de átomos que mantienen un patrón estructural (cristalográfico); que es capaz de reproducir la estructura del sólido y al mismo tiempo permite modelar ciertas propiedades electrónicas particulares de un sólido o una superficie. Esta CEU puede obtenerse a partir de un proceso de calibración, el que consiste en determinar las propiedades electrónicas, a partir de un número entero de celdas unitarias distribuidas en el espacio con la máxima simetría. Así, se obtienen las propiedades electrónicas de 1 celda unitaria, enseguida la de 2, la de 4, la de 6, hasta que las propiedades a analizar convergen al mismo valor. Por ejemplo, si el valor de la función trabajo tiene el mismo valor en el cúmulo representado por 2 y 4 celdas unitarias, el tamaño mínimo de cúmulo que permite predecir el valor de la función trabajo en este caso, es el cúmulo de dos celdas. Por lo tanto, la celda electrónica unitaria que predice esta propiedad es un cúmulo de dos celdas unitarias⁸.

Una desventaja del procedimiento anterior para determinar la celda electrónica unitaria, lo constituye los límites computacionales actuales para determinar el tamaño de la celda electrónica unitaria, sobre todo cuando el tamaño del cúmulo es muy grande.

Una alternativa, poco analizada aún, lo constituye el método de saturación de valencias. Este procedimiento consiste que, en lugar de aumentar el tamaño del cúmulo que permitirá obtener la celda electrónica unitaria, fijamos un tamaño de cúmulo pequeño y la reactividad adicional en los bordes de este se compensa utilizando átomos que se unen a las valencias “colgantes” de los átomos del borde.

1.5 Clasificación de Superficies Metálicas de acuerdo a su orientación cristalográfica²

La orientación de una superficie puede definirse como: el plano que corta la estructura cristalográfica principal del sólido para identificar una superficie. Es posible asignar este plano a través de tres números (Índices de Miller) relacionados con las intersecciones del plano, con cada uno de los ejes cartesianos. El procedimiento que asigna los Índices de Miller se ve simplificado si se considera sólo un sistema de cristal cúbico (que tiene una celda unitaria cúbica con las dimensiones $a \times a \times a$), donde a en este caso tomará el valor de 1, como se muestra en la Figura 1.3.

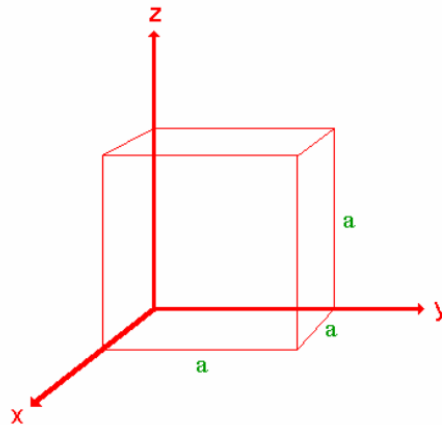


Figura 1.2 Sistema cúbico (aaa)

Este procedimiento se ilustra para la superficie (100) y consiste en; identificar los ejes que corta el plano de la superficie, y asignar así, sus coordenadas, dando el valor de 0 a los ejes paralelos a la intersección. En este caso el valor que corresponde es "a", para los ejes que corte el plano de la superficie como se ilustra en la figura 1.4 y las coordenadas son (a00).

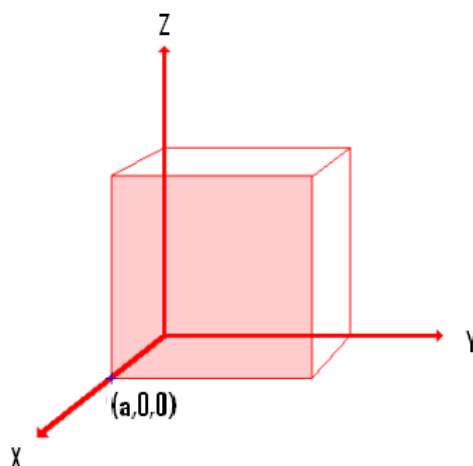


Figura 1.3 Superficies de un sistema cúbico (100). La región sombreada simula la superficie.

A continuación estas coordenadas se convierten en coordenadas fraccionarias dividiéndolas por la respectiva dimensión de la celda, que en este caso es "a", por lo tanto las coordenadas de la superficie son (100)

Este procedimiento se sigue para las superficies (110) y (111) que se muestran en la figura 1.5.

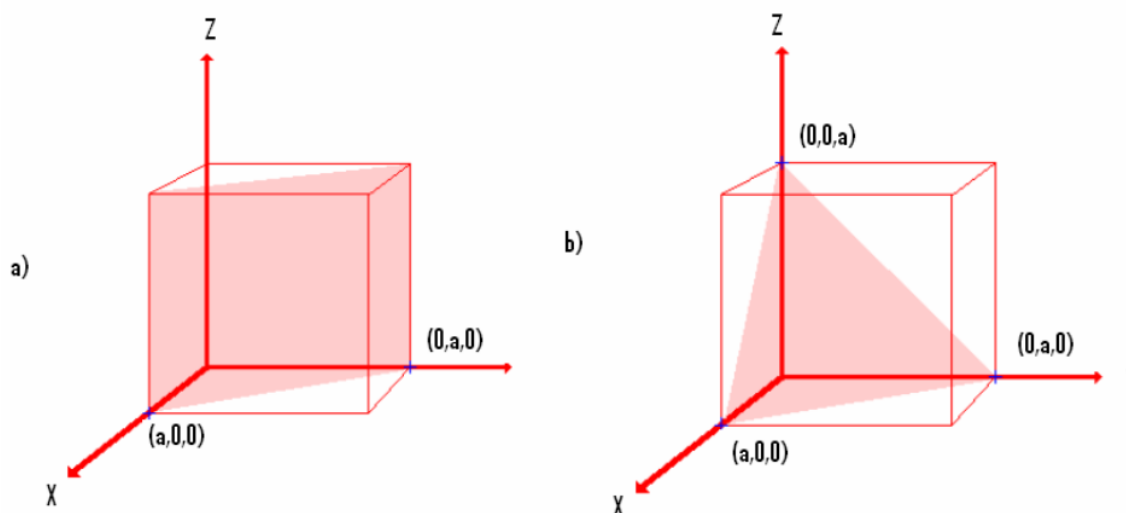


Figura 1.4 Superficies de un sistema cúbico; a) *Sistema cúbico (110)* y b) *Sistema Cúbico (111)*. La región sombreada simula la superficie.

Ya que la reactividad de un sistema es modificada por el plano que corta la estructura cristalográfica principal del sólido para identificar una superficie, en este trabajo se analizan las 3 orientaciones (100), (110) y (111) de Cu, Ag y Pt; con la finalidad de distinguir la ubicación de sitios activos del metal en sus diversas orientaciones.

1.6 Reactividad que exhiben las superficies de acuerdo a su orientación y estructura²

1.6.1. El Gap

En un cálculo Hartree-Fock donde los efectos de relajación (optimización del anión y el catión, con respecto al neutro) son despreciables, la dureza se puede aproximar como la diferencia entre el HOMO y LUMO⁹. La dureza del sistema esta relacionada con su reactividad, entre más grande es el valor del Gap más duro es el sistema y menos reactivo³.

1.6.2 Función Trabajo

La función trabajo Φ de la superficie uniforme de un metal, se define como la energía potencial de un electrón entre el nivel del vacío y el nivel de Fermi. El nivel del vacío es la energía de un electrón en reposo, en un punto suficientemente lejos en el exterior o fuera de la superficie de modo que pueda despreciarse la fuerza electrostática sobre el electrón. El nivel de Fermi es el potencial electroquímico de los electrones del metal. Por lo que la Función trabajo se define como la energía umbral para la emisión fotoeléctrica en cero absoluto. En un cálculo Hartree-Fock de cúmulos de tamaño finito la función Trabajo se puede relacionar con la energía del HOMO⁹.

1.7 Técnicas Teóricas para el estudio de superficies

El estudio teórico de la reactividad de superficies de metales de transición ha sido analizado por la distribución de densidad electrónica y, se concluye que la estabilidad en la adsorción esta dada por la donación de densidad electrónica en puntos específicos de la superficie¹⁴

Se ha reportado en la literatura diferentes metodologías teóricas orientadas al estudio de superficies metálicas. Dentro de estas las más utilizadas corresponden a:

- a) Supercelda
- b) Átomo embebido
- c) Dinámica molecular,
- d) Cúmulos de tamaño finito.

El *método de la supercelda* consiste en determinar la función de onda de un sistema que consta en capas de átomos y espacios variables entre estas capas. Este método de cálculo es una generalización del Método de Desarrollo en Ondas Planas y permite determinar tanto la relación de dispersión como el perfil de intensidad de las ondas.

Por otro lado el *método de átomo embebido*¹⁶ es una técnica de Simulación por Computadora donde la interacción atómica se representa mediante diferentes modelos de potenciales de átomo embebido (EAM) los cuales reproducen propiedades de los materiales en cuestión. Las interacciones atómicas se representan por potenciales del tipo átomo embebido (EAM). Estos potenciales ajustan exactamente las constantes elásticas, la energía de cohesión y la energía de formación de la vacancia¹⁷.

Otro método importante para estudio de superficies metálicas es el *método de dinámica molecular*¹⁸ que es una técnica de simulación computacional para estudiar las propiedades de sistemas de muchas partículas tanto en equilibrio como fuera de equilibrio. La evolución temporal del sistema de partículas, que interactúan mediante cierto potencial, se calcula por integración numérica de las ecuaciones de movimiento. Es una excelente aproximación para muchos materiales. A excepción de elementos ligeros donde es necesario tomar en cuenta los efectos cuánticos.

Por otro lado método de *cúmulos de tamaño finito* considera a un sólido como una molécula muy grande y supone que varios procesos, tales como la adsorción de átomos y/o moléculas son fenómenos localizados, por lo que esta aproximación puede ser un buen punto de inicio para la descripción teórica de los fenómenos superficiales. Ya que en tal aproximación de cúmulos, la superficie o la parte interna de un sólido puede ser simulado por un número pequeño de átomos lo que nos ayuda a no alcanzar rápidamente los límites computacionales prácticos para realizar cálculos reales y permite obtener buenos resultados.

La simulación de una superficie empleando *cúmulos de tamaño finito* ofrece ventajas sobre las otras técnicas tales como: las propiedades electrónicas (función trabajo, energía del Gap, dureza, blandura, etc.) obtenidas a nivel microscópico deben convergir a las propiedades macroscópicas, son sencillos de modelar y son computacionalmente viables.

Un ejemplo claro de estos avances, es el estudio teórico cuántico de la distribución de sitios activos, (electrofílicos y nucleofílicos) sobre superficies de oro con orientación (100). Con el modelo de cúmulo de tamaño finito se definió la celda

electrónica unitaria (CEU) para dicho metal como un cúmulo de seis celdas unitarias, que permiten reproducir algunas propiedades electrónicas de la superficie macroscópica de Au (100)⁸.

Para hacer este tipo de predicciones el modelo de cúmulo ha sido ampliamente utilizado, ya que permite describir aspectos locales de la química de la superficie.¹³

En diversas investigaciones los valores obtenidos para los estudios realizados permiten explicar y predecir resultados experimentales como: función trabajo, Gap, localización de sitios activos para ataques electrofílicos y nucleofílicos, definición de la celda electrónica unitaria para algunos metales de transición entre otras propiedades. El estudio de estos fenómenos se ha activado gracias a las potentes técnicas experimentales, que se han desarrollado en el ámbito de la Ciencia de las Superficies, y que han permitido conocer mejor la estructura atómica, propiedades electrónicas de las superficies y los mecanismos elementales de diversos procesos que ocurren en ellas. Además la creciente capacidad de cálculo de las computadoras actuales, permiten hacer simulaciones de procesos complejos, sin embargo, aunque la tecnología avanza a pasos gigantescos la principal desventaja de los métodos existentes son los límites computacionales, ya que de ser posibles este tipo de cálculos resultan demasiado costosos y en algunos casos los resultados obtenidos son alejados de la realidad. De ahí la gran importancia del estudio de superficies como una herramienta útil en un amplio campo de investigación ya sea catálisis heterogénea, desarrollo de nuevo materiales eléctricos, electrodos entre otros.

No obstante para la mayoría de las computadoras actuales aun resulta prohibitivo analizar algunos sistemas. Utilizando el modelo de cúmulo de tamaño finito⁹, ha sido posible determinar algunas propiedades electrónicas en metales de transición. Basados en este concepto en el presente proyecto se propone disminuir el tamaño de la celda electrónica unitaria, empleando el método de saturación de valencias de borde y por otro lado el método de incremento de tamaño de cúmulo. Con este método es posible predecir las propiedades electrónicas de sistemas macroscópicos de una manera más fácil, rápida y económica.

Por lo tanto en esta tesis trabajamos en el desarrollo de nuevos métodos que permitan abordar el cálculo en sistemas de tamaño medio y grande, ya que la mayoría de las computadoras actuales no son capaces de determinar las propiedades electrónicas de sistemas macroscópicos. Por lo que se hace necesario proponer un nuevo método que permita la determinación de estas propiedades, tal como la distribución de sitios activos, dureza, blandura, etc. de una manera más fácil, rápida y económica que sea una herramienta para el desarrollo de nueva investigación en el ámbito de las superficies y el desarrollo de nuevos materiales específicamente los construidos a base de cobre, plata y platino.

REFERENCIAS

1. F. Mejía Lira y J. Móran López, *“El Encanto de las Superficies”*, Fondo Cultural Económica. Primera impresión 1995, México, DF.
2. F.A Cotton y G. Wilkinson *“Química Inorgánica Avanzada”*, Ed. Limusa S.A. de C.V. Novena Edición, 2001
3. N. Levine. *“Quantum Chemistry”*. Prentice-Hall, Upper Saddle River, 2000
4. F. Ample, D. Curulla, F. Fuster, A. Clotet y J. M. Ricart. *“Adsorption of CO and CN₂ on transition metal surfaces: a comparative study of the bonding mechanism”*. Surface Science 497 (2002) 139–154
5. D.J. McKay; *“The direct electrorefining of copper matte”*, JOM, 44-48 (1993)
6. ASTM A 380-99, *“Standard Practice for Cleaning, Descaling, and Passivation of Stainless Steel Parts, Equipment and Systems”*
7. C. Kittel, *“Introduction to Solid State Physics”*. Ed. Wiley, New York, 1976.
8. L.H. Mendoza-Huizar, M. Palomar-Pardave, J. Robles *“A theoretical quantum study on the distribution of electrophilic and nucleophilic active sites on the Au (100) surface modeled as finite clusters”* Journal of Molecular Structure (Theochem), 679(2004) 187-194.
9. C.H. Rios-Reyes, R.L. Camacho-Mendoza y L.H. Mendoza-Huizar *“A theoretical quantum on the distribution of electrophilic and nucleophilic active sites on Ag (100) surfaces modeled as Finite Clusters”* J. Mex. Chem. Soc. 2006, 50(1), 31-39
10. S. Trasatti. *“Systematic trends in the crystal face specificity of interfacial parameters: the cases of Ag and Au”*. I. Electroanal. Chem., 329 (1992) 231-246
11. Ample, Anna Clotet y J. M. Ricart *“Structure and bonding mechanism of cyanide adsorbed on Pt(1 1 1)”*. Surface Science 558 (2004) 111–121
12. E. Rauls y B. Hammer. *“The role of the chiral modifier on the enantioselective hydrogenation of methyl pyruvate on Pt(111)”*. Catalysis Letters Vol. 106, Nos. 3–4, February 2006
13. F. Ample, J.M. Ricart, A. Clotet, D. Curulla, J.W. Niemantsverdriet, Chem. Phys. Lett. 385 (2004) 52.
14. R.A. van Santen. *“Reactivity of transition-metal surfaces”*. Catalysis Letters 16 (1992) 59-69
15. T.A. Connors y J.J. Roberts, *“Platinum Coordination Complexes in Chemotherapy”* Springer, 1974; B. Rosenberg y colaboradores, Cancer Chemother. Rep., 1975, 59, 287-589.
16. Daw, M. S., y Baskes, M. I., *“Embedded-Atom Method: Derivation and Application to Impurities, Surfaces, and Other Defects in Metals”*, Phys. Rev. B 29, 6443-6453, 1984
17. Finnis, M. W. y Sinclair, J. E., *“A Simple Empirical N-Body Potential for Transition Metals”*, Philos. Mag. A 50, 45-55, 1984.
18. J. Rojas, *“Introducción a la Dinámica Molecular”*, Escuela Andina de Física, Lima-Perú 2004
19. Hodges & Scout, Phys. Rev B7, 73(1972)
20. Lang & Kohn, Phys. Rev. B1,4555 (1970)

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos

2.1 Introducción

La aplicación de la mecánica cuántica a los problemas de la química es lo que conocemos como la Química Cuántica. La influencia de la química cuántica es manifestada en todas las áreas de la química. Por otro lado la fisicoquímica utiliza la mecánica cuántica para calcular (con ayuda de mecánica estadística) propiedades termodinámicas (como entropía, capacidad calorífica) de los gases; para interpretar espectros moleculares, lo que permite la determinación experimental de propiedades moleculares (longitud de enlace y ángulo de enlace, diferencia de energía entre isómeros conformacionales, etc.): para calcular propiedades moleculares teóricamente, estados de transición de las reacciones; lo que permite estimar constantes de velocidad; para comprender las fuerzas intermoleculares; y para estudiar el enlace en los sólidos. Así, los químicos orgánicos usan la mecánica cuántica para calcular propiedades de intermediarios de reacción, mecanismos de reacción, analizar espectros RMN, entre otros. Los bioquímicos estudian conformaciones de moléculas biológicas, de enlaces enzima-sustrato y de solvatación de moléculas biológicas con ayuda de estudios mecanocuánticos.

En la actualidad, existe un gran número de programas computacionales para realizar cálculos químico-cuánticos moleculares. Estos programas están diseñados para satisfacer las necesidades químicas de diferentes áreas. Estos programas se basan en la resolución de la ecuación de Schrödinger; por lo que en esta sección se especifican algunos conceptos al respecto.

2.2 Ecuación de Schrödinger³

La ecuación que describe la dinámica de sistemas microscópicos, como átomos y moléculas, es la ecuación de Schrödinger

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + V \right\} \psi(\vec{r}, t) = \frac{i\hbar}{2\pi} \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (2.1)$$

esta ecuación tiene la forma de una ecuación de onda y surge de la dualidad de comportamiento (i.e. como partícula y como onda) que presentan las partículas microscópicas. La función de onda del sistema (Ψ), no es un observable, sino una construcción matemática con la que puede obtenerse la función,

$$|\Psi|^2 = \Psi \Psi^* \quad (2.2)$$

que se interpreta como la densidad de probabilidad de distribución de las partículas en el espacio. Esta función, a diferencia de Ψ , sí es un observable. La ecuación (2.1) incluye el tiempo. En caso que la energía potencial V no dependa de éste, es posible simplificar la función de onda, escribiéndola como un producto de una función que depende sólo de las coordenadas de las partículas y otra que depende del tiempo, i.e.

$$\psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r})\chi(t) \tag{2.3}$$

Introduciendo la expresión (2.3) en la (2.1) es posible obtener dos ecuaciones independientes (una para la función espacial y otra para la función temporal). De ellas, la más importante es la ecuación que describe el comportamiento de la función de onda independiente del tiempo,

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \tag{2.4}$$

donde E aparece como la constante de separación de las dos ecuaciones en distintas variables, representa la energía total del sistema, y \hat{H} es el operador Hamiltoniano del sistema, que se define en unidades atómicas como:

$$\hat{H} = \frac{1}{2}\nabla^2 + V \tag{2.5}$$

2.3 El Hamiltoniano molecular³

Para un sistema molecular, la función de onda depende de las coordenadas de todas las partículas en el sistema. Núcleos y electrones intervienen en el Hamiltoniano molecular (los núcleos se consideran, al igual que los electrones, partículas puntuales sin estructura interna), pero por comodidad en la notación y para luego discutir la aproximación Born-Oppenheimer, es usual denominar r al vector de las 3n coordenadas de los n electrones y R al vector de las 3N coordenadas de los N núcleos. Los elementos individuales de estos vectores serán denotados como r_i y R_i respectivamente.

El Hamiltoniano molecular se expresa como la suma de un operador de energía cinética y otro de energía potencial, i.e.

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V \tag{2.6}$$

En forma explícita los dos operadores tienen, en unidades atómicas, la forma,

$$\hat{T} = -\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_{\mathbf{k}}^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_{\mathbf{k}}^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_{\mathbf{k}}^2}\right) - \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{I}}M_{\mathbf{I}}\left(\frac{\partial^2}{\partial X_{\mathbf{I}}^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_{\mathbf{I}}^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_{\mathbf{I}}^2}\right) \tag{2.7}$$

donde M y Z representan la masa y el número atómico de los núcleos. Los dos términos en el operador de energía cinética representan respectivamente la energía cinética de los electrones y los núcleos, mientras que los tres términos del operador de energía potencial; (siguiente ecuación), representan respectivamente la atracción electrón-núcleo, y las repulsiones electrón-electrón y núcleo-núcleo:

$$\hat{V} = -\sum_{\mathbf{I}}\sum_{\mathbf{k}}\frac{Z_{\mathbf{I}}}{|\mathbf{r}_{\mathbf{k}} - \mathbf{R}_{\mathbf{I}}|} + \sum_{\mathbf{I}}\sum_{\mathbf{J}}\frac{1}{|\mathbf{r}_{\mathbf{I}} - \mathbf{r}_{\mathbf{J}}|} + \sum_{\mathbf{I}}\sum_{\mathbf{M}}\frac{Z_{\mathbf{I}}Z_{\mathbf{M}}}{|\mathbf{R}_{\mathbf{I}} - \mathbf{R}_{\mathbf{M}}|} \tag{2.8}$$

2.4 La aproximación Born-Oppenheimer³

Núcleos y electrones participan en las ecuaciones que se han mostrado hasta el momento. Sin embargo, la masa de los núcleos es mucho mayor que la masa de los electrones. Lo que esto implica es que los electrones reaccionan rápidamente ante cualquier cambio de la configuración nuclear y que, por lo tanto, la distribución electrónica dentro de un sistema molecular dado depende esencialmente de la posición de los núcleos y no de su velocidad. En otras palabras, básicamente los electrones se mueven en una superficie de energía potencial generada por los núcleos.

Matemáticamente, lo anterior implica la posibilidad de separar ambos movimientos y así podemos escribir la función de onda del sistema como,

$$\psi_{\text{total}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi_{\text{el}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \chi_{\text{nuc}}(\mathbf{R}) \quad (2.9)$$

donde la notación $(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ implica que la función de onda electrónica depende paramétricamente de la posición de los núcleos. Introduciendo la expresión (2.9) en la ecuación de Schrödinger molecular, podemos obtener las ecuaciones en la aproximación de Born-Oppenheimer.

2.4 Método Hartree-Fock

2.5.1 Aproximación de Orbital Molecular³

A partir de la ecuación (2.8) puede verse que la energía potencial incluida en el Hamiltoniano electrónico tiene un término que es independiente de las coordenadas electrónicas (la repulsión nuclear), un término que depende solamente de las coordenadas de un único electrón (la atracción electrón-núcleo) y un término que depende de las coordenadas de todas las parejas de electrones (repulsión interelectrónica). Desde el punto de vista físico, esto implica que en lugar de considerar que los electrones interactúan uno-a-uno mediante un potencial coulombico, consideramos que los electrones mantienen interacción promedio con todos los otros electrones del sistema. Matemáticamente, esto equivale a la ecuación (2.10),

$$\sum_i^n \sum_{j < i}^n \hat{H}_{ij}^2 = \sum_i^n \hat{V}_i^{av} \quad (2.10)$$

y, por lo tanto, podemos escribir el hamiltoniano total del sistema, en la aproximación de los núcleos fijos, en la siguiente forma,

$$\hat{H}_{\text{tot}} = \hat{H}_{\text{el}} + \sum_{a < b}^{\text{núcleos}} \frac{Z_a Z_b}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b|} \quad (2.11)$$

donde, el hamiltoniano electrónico lo podemos escribir como

$$\hat{H}_{el} = \sum_i^n (\hat{H}_i^l + \hat{V}_i^{av}) = \sum_i^n \hat{F}_i \quad (2.12)$$

introduciendo así el operador de Fock \hat{F} . La parte monoeléctronica exacta del hamiltoniano contiene sólo la energía cinética y la interacción del electrón con todos los N núcleos del sistema, en la forma.

$$\hat{H}_i^l = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{a=1}^N \frac{Z_a}{|R_a - r_i|} \quad (2.13)$$

Por lo tanto,

$$\hat{F}(1) = \frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{a=1}^N \frac{Z_a}{|R_a - r_1|} + \hat{V}_1^{av} \quad (2.14)$$

En el método de Hartree-Fock

$$\hat{V}_1^{av} = \sum_{j=1}^n (\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)) \quad (2.15)$$

donde $\hat{J}_j(1) = \int \varphi_j^*(2) r_{12}^{-1} \varphi_j(2) d\vec{r}_2$ es el operador de Coulomb y el de intercambio \hat{K}_j se define por $\hat{K}_j(1) \varphi_i(1) = \int \varphi_j^*(2) r_{12}^{-1} \varphi_i(2) \varphi_j(1) d\vec{r}_2$ donde los $\{\varphi_i\}$ son espín orbitales moleculares (Funciones de onda monoeléctronicas)

Lo que se ha hecho con la ecuación (2.10) es transformar el problema de tal manera que ahora los operadores de Fock dependen (formalmente) sólo de una partícula. Es claro que la evaluación del potencial promedio V_{av} depende de todos los electrones del sistema y que, debemos realizar el procedimiento descrito para determinarlo. Por el momento, notemos que ahora tenemos el operador de Fock dividido en partes formalmente monoeléctronicas, no sucede lo mismo con la función de onda, por lo que debemos ahora analizar su forma y como representarla para sacar provecho de la nueva forma del operador Fock. Esto se logra justamente si la función de onda multielectronica es un determinante de los espín orbitales $\{\varphi_i\}$. Puede demostrarse que entonces el problema a resolver está dado por las ecuaciones pseudo Schrödinger monoeléctronicas (ecuaciones de Hartree-Fock),

$$\hat{F} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (2.16)$$

donde los $\{\varphi_i\}$ son los espín orbitales que se determinan computacionalmente con las energías orbitales $\{\varepsilon_i\}$

2.5.2 Bases Numéricas ⁷

Entre los modelos matemáticos utilizados para representar la estructura electrónica de sistemas microscópicos uno de los más valiosos es el método de Hartree-Fock⁴. El problema más grande, a ser resuelto, en este método es la selección de las funciones matemáticas que serán usadas para representar los orbitales de Hartree-Fock. Una de las sugerencias más importantes al método fue formalizado por J. J. Roothaan a través de la técnica que quedó popularizada como el método de la

combinación lineal de orbitales atómicos o funciones base⁵. Aunque el modelo de Hartree-Fock-Roothaan se volvió computacionalmente atractivo, para que represente correctamente los orbitales moleculares es necesario contemplar:

- a) ¿Qué funciones matemáticas pueden ser usadas como conjunto de base? Y
- b) ¿Cuántas funciones base deben ser utilizadas para representar apropiadamente el sistema en estudio?

Para obtener una solución apropiada se ha revisado la literatura⁶. Observando que normalmente son consideradas tres estrategias para orientar la selección en relación al tipo y número de funciones de base:

- 1 Las funciones de base deben llevar en consideración la facilidad de corrección con relación al sistema en que esta siendo utilizado, así como propiciar la obtención de propiedades físicas compatibles con las observadas experimentalmente.
- 2 El cálculo Hartree-Fock no debería presentar dependencia significativa con relación al número de funciones base.
- 3 La selección por el tipo y número de funciones de base también es orientada por un aspecto puramente computacional: la determinación de todas las integrales necesarias para el cálculo de cualquier propiedad del sistema debe obtenerse sin mucha dificultad.

La idea inicial del Método Hartree-Fock fue expresar los orbitales moleculares en un desarrollo sobre orbitales atómicos. Sin embargo, esto no es necesario y actualmente se emplean dos tipos de funciones base, las funciones de Slater (exponenciales) y las funciones gaussianas. Ambas basadas en las Funciones Hidrogenoides.

2.5.2.1 Funciones Hidrogenoides

Una vez que estas funciones se habían obtenido como una solución exacta de la ecuación de Schrödinger para átomos monoeléctricos y estas correspondían a las funciones orbitales para esos átomos con carga nuclear Z las funciones hidrogenoides en coordenadas polares se presentan como:

$$\chi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (2.17)$$

Las funciones $Y_{lm}(\Phi, \Theta)$ corresponden a los armónicos esféricos conocidos, L son los polinomios asociados de Laguerre, n y l son números enteros denominados números cuánticos y Z la carga nuclear. Las funciones hidrogenoides forman un conjunto de base ortogonal con una gran dificultad de resolver eficientemente ciertas integrales de energía por lo que no fueron muy aplicadas. Las funciones hidrogenoides corresponden a las soluciones de la ecuación de Schrödinger cuando el potencial presenta la forma

$$R_{nl}(r) = r^l \exp\left(-\frac{Zr}{n}\right) \beta_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{n}\right) \quad (2.18)$$

2.5.2.2 Funciones de Slater

Uno de los primeros casos de funciones base con buenos resultados, en el sentido de simplificar la determinación de las integrales de energía fueron las funciones tipo Slater. Estas funciones presentan una cierta semejanza con las funciones hidrogenoides. Su representación matemática corresponde a:

$$R_n(r, \zeta) r^{n-1} \exp(-\zeta r) \quad (2.19)$$

Las funciones de Slater son empleadas fundamentalmente en los métodos semiempíricos.

Una desventaja de las funciones de Slater es que no permiten una resolución analítica y rápida de las integrales de dos electrones de más de un centro o todavía las integrales de atracción nuclear de tres centros.

2.5.2.3 Funciones Gaussianas

Para resolver el problema de la solución analítica de las integrales de energía, las funciones del tipo gaussiana (Gaussian Type Orbitals - GTO) fueron introducidas. Las funciones gaussianas pueden representarse en coordenadas polares por:

$$R_n(r, \alpha) = N(r, \alpha) r^{n-1} \exp(-\alpha r^2) \quad (2.20)$$

Al sustituirse la función radial

$$N(n, \alpha) = 2^{(n+1)} \alpha^{\frac{2n+1}{4}} [(2n-1)!!]^{\frac{1}{2}} (2\pi)^{-1/4} \quad (2.21)$$

Los parámetros α son determinados en función de algún criterio a ser definido. Además del factor de normalización existe otra diferencia entre la función radial de Slater y la función radial gaussiana, que es el término exponencial que en la función gaussiana se encuentra elevado al cuadrado. Lo que introduce una importante propiedad que puede enunciarse como: el producto de dos o más funciones gaussianas será siempre una función gaussiana.

Las funciones gaussianas, Así como las funciones de Slater, también pueden ser representadas en términos de las coordenadas cartesianas y consecuentemente son llamadas gaussianas cartesianas y expresadas por:

$$X_{lmn}(x, y, z; \alpha) = N(l, m, n; \alpha) x^l y^m z^n \exp(-\alpha r^2) \quad (2.23)$$

En esta expresión $(l, m, n; \alpha)$ es la constante de normalización para las funciones gaussianas en coordenadas cartesianas, x , y y z son las coordenadas electrónicas cartesianas y l , m y n son conjuntos de números enteros mayores o iguales a cero.

Las funciones gaussianas que se emplean como funciones base reciben usualmente el nombre de primitivas y a partir de ellas pueden formarse combinaciones lineales fijas que se llaman funciones contraídas.

Los conjuntos de funciones base pueden clasificarse con determinados nombres de acuerdo al número y tipo de funciones que incluyan

- *Base mínima (MBS)*

Contiene exactamente el número necesario de funciones para representar los orbitales atómicos ocupados de los átomos en las moléculas (i.e. 1 para el H, 5 para C, O, etc)

- *Base Doble Zeta (DZ)*

Contiene exactamente dos veces el número de funciones de la MBS (para el H, por ejemplo, contiene 2 funciones 1s)

- *Base "Split-Valence" (DZV)*

Es una MBS para los electrones del core de un átomo y una DZ para los electrones de la capa de valencia

- *Base extendida*

Contiene cualquier número mayor de 2 funciones para cada orbital atómico. Los ejemplos incluyen la Triple Zeta (TZ) y Cuádruple Zeta (QZ).

- *Base DZ con Polarización (DZP)*

Incluye una base DZ para los orbitales atómicos de core y de valencia e incluye funciones de polarización, es decir, funciones que no están ocupadas en el estado fundamental del átomo considerado, pero que permiten la polarización de la densidad electrónica hacia las zonas del enlace en la molécula. Estas funciones tienen momento angular superior a la de la última función de la capa de valencia (funciones 2p para el H, 3d para los elementos de la primera fila, etc)

- *Bases con funciones difusas.*

Estas bases están construidas como las bases normales, pero incluyen funciones con el mismo número angular que las ocupadas pero con exponentes mas pequeños. Estas funciones son llamadas difusas porque se extienden a zonas lejanas al núcleo. Sirven para representar la densidad electrónica en aniones, complejos débiles y estados excitados de moléculas.

La elección del conjunto de base para un cálculo cualquiera no es trivial. Involucra no solamente la mejor representación posible de la distribución electrónica de un sistema, sino también los recursos computacionales disponibles. El compromiso entre estos dos aspectos normalmente dirigen la elección. Considerándose una situación idealmente computacional, se puede decir que conjuntos de base mas grandes y conteniendo mayor diversidad de tipos de funciones de base (s, p, d, ...) tienden a representar de manera más adecuada la distribución electrónica. En la práctica, se observa que en algunos casos, el uso de bases muy extensas tienden a producir resultados a nivel Hartree-Fock que difieren más significativamente de los datos experimentales, que aquellos producidos por bases más modestas.

2.5.3 Método Semiempíricos⁹

Todos estos métodos semiempíricos se caracterizan por la consideración de diversas simplificaciones en el operador de Fock y en la adición de ciertos parámetros.

Ya se ha visto el método de Hartree-Fock, en el que el cálculo de la forma del orbital implica la evaluación de las integrales mono y bielectrónicas.

En estos métodos se busca:

- Simplicidad para poder aplicarlos a moléculas moderadamente grandes sin necesidad de un gran tiempo de cálculo.
- Se procura mantener el esquema SCF en la obtención de la función de onda.
- Se pretende tener en cuenta el menor número posible de electrones, pero siempre aquellos de interés químico, los de la capa de valencia.

Existen grandes dificultades para utilizar métodos *ab initio* en el estudio de moléculas o sistemas de tamaño mediano y grande, por lo que se desarrollaron otros métodos aproximados, los semiempíricos y los de Mecánica Molecular para tratar estos grandes sistemas.

Un ejemplo de esto es el popular y sencillo método de Hückel, o el del Orbital Molecular del Electrón Libre (FE MO)¹⁰, pero de mayor interés son los que surgieron a partir del método de Pariser-Parr-Pople (PPP) que tienen en común la aproximación ZDO (Zero Differential Overlap- Solapamiento nulo), y que son aplicables a cualquier sistema molecular, y no sólo las moléculas conjugadas planas, como es el caso de los anteriores¹⁰⁻¹¹.

Todos los métodos que parten de la aproximación ZDO entre orbitales atómicos situados en diferentes centros o átomos, quedan muy simplificados en sus integrales bielectrónicas ya que las integrales tri- y tetra-céntricas son nulas. Quedando la matriz Fock expresada como:

$$F_{\mu\gamma}^{RHF} = H_{\mu\gamma}^o + \sum \lambda \sigma P_{\lambda\sigma} [2(\mu\lambda | \nu\sigma) - (\lambda\mu | \nu\sigma)] \quad (2.22)$$

$$\approx F_{\mu\nu}^{ZDO} = H_{\mu\gamma}^o + 2\delta_{\mu\nu} \sum \lambda P_{\lambda\lambda} (\mu\lambda | \mu\lambda) - P_{\nu\mu} (\mu\nu | \mu\nu) \quad (2.23)$$

Sin embargo aún depende de los coeficientes. Por esta razón, los métodos derivados de la aproximación ZDO se deben resolver en forma autoconsistente.

En general estos métodos utilizan el conjunto de funciones de base mínima (s, p_x, p_y, p_z).

El método CNDO (complete neglect of differential overlap) está basado en la aproximación ZDO. Utiliza una función auxiliar atómica tipo Slater (STO) para cada orbital atómico de la capa de valencia.

Con estas aproximaciones, el método CNDO permitió estudiar moléculas mayores que con el método Hartree-Fock. Sin embargo las diferentes parametrizaciones del método CNDO generan una atracción muy fuerte entre los átomos que forman a las moléculas, produciendo distancias de enlace muy cortas y energías de disociación muy grandes

El método INDO (intermediate neglect of differential overlap) ya toma en cuenta la contribución de espín en las integrales entre funciones del mismo átomo, incluyendo explícitamente términos de intercambio.

En 1975 se propuso el método MINDO/3 (modified INDO). Este método usa la aproximación NDDO que retiene integrales entre funciones del mismo átomo. Debido a esta modificación, el método requiere de calcular muchas integrales que con la aproximación ZDO. La parametrización utilizó más datos experimentales que los métodos previos (geometrías, calores de formación y datos espectroscópicos) y se incluyó una rutina para realizar la optimización de geometría.

El método HF, se utilizó en este estudio para considerar los efectos relativistas que presentan los sistemas.

2.5.4 Superficies de Energía Potencial

A partir de la aproximación de Born-Oppenheimer obtenemos la energía electrónica en función de la posición de los núcleos. Representando la energía electrónica en función de la posición de los átomos obtenemos una superficie de energía potencial. La superficie de energía potencial nos proporciona toda la información sobre la estabilidad de nuestro sistema y su reactividad¹⁷.

En la siguiente figura se ilustra una superficie de energía potencial donde se muestran los puntos energéticos por los que se pasa al realizar una optimización de geometría pasando por el estado inicial (R) los puntos de transición (TS) hasta llegar al producto (P). La maximización o minimización pueden darse alternada o simultáneamente pero la estructura final debe permanecer en un punto estacionario del espacio.

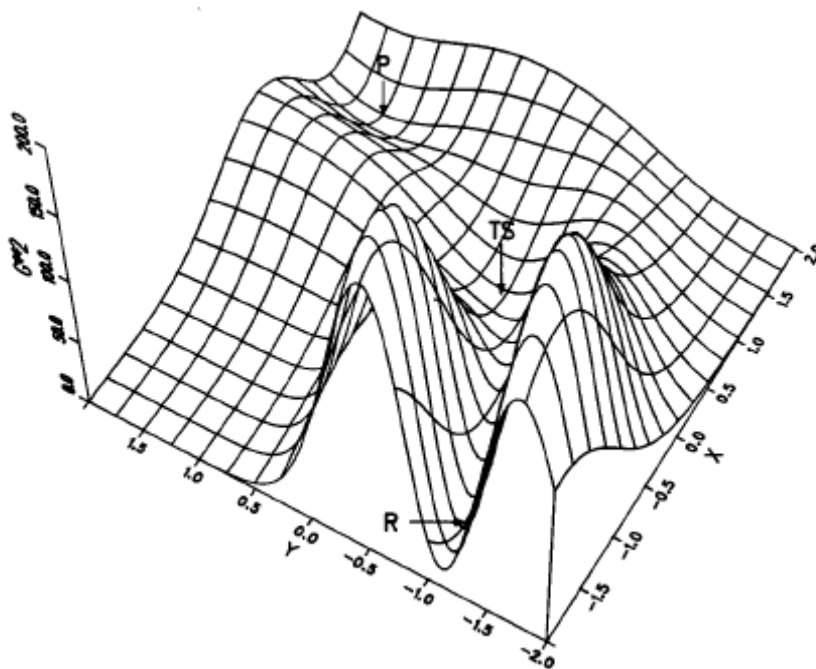


Figura 2.1. Superficie de energía potencial que muestra los puntos energéticos en una optimización de geometría.

Sin embargo, calcular la superficie de energía potencial para todas las coordenadas de un sistema implica un alto coste computacional cuando empezamos a tener un cierto número de grados de libertad y por ello habitualmente sólo se localizan los puntos más interesantes.

La fuerza sobre los átomos es el gradiente de la energía con las coordenadas de los átomos y se puede calcular numéricamente a partir de desplazamientos pequeños sobre la geometría o analíticamente a partir del teorema de Hellmann- Feynman¹⁵.

Los puntos estacionarios son puntos particulares sobre la superficie de potencial. En estos puntos la fuerza sobre los átomos es nula o lo que es lo mismo, el gradiente de la energía es cero. Los mínimos en energía son puntos estacionarios donde la fuerza sobre los átomos es nula y cualquier movimiento en una dirección va a incrementar la energía. Corresponden a situaciones estables de nuestro sistema y por ello es interesante su localización. Para obtener los mínimos de energía existen distintos métodos de minimización como los gradientes conjugados, “steepest descent” o Quasy-Newton¹⁶. Otro tipo de punto estacionario interesante son los puntos de silla o puntos estacionarios de orden uno.

Estos puntos son mínimos de energía en todas las direcciones normales menos en una que es un máximo. Esta situación tiene un gran interés, pues representa el punto de más alta energía sobre el camino de reacción de más baja energía que conecta dos mínimos.

Las superficies de energía potencial son de vital importancia en este trabajo, ya que permiten determinar los modelos propuestos más estables energéticamente; usando el método de saturación de valencias.

2.5.5 Pseudopotenciales

Existen dos tipos diferentes de base según la cantidad de funciones con las que se represente cada orbital:

- Base mínima: Representa cada orbital atómico mediante una sola función.
- Base extendida: Representa cada orbital atómico mediante más de una función. Así, las llamadas bases doble- ζ representan cada orbital con dos funciones, las triple- ζ lo representan con tres, etc.

A menudo, para realizar cálculos moleculares es necesario añadir a estos conjuntos de base funciones de polarización y funciones difusas para describir aquellos orbitales atómicos que no están ocupados en el estado fundamental del átomo, pero que pueden ser importantes en la descripción del sistema.

Cuando se estudian metales de transición, considerar todos los electrones de forma explícita supone un gran coste computacional. No obstante, las propiedades de estos sistemas dependen principalmente de los electrones de valencia. Debido a esto, los dos tipos de métodos que hacen esto: el uso de pseudopotenciales y la aproximación *frozen core*. Estos métodos dan una buena descripción con un menor coste computacional.

Los métodos que utilizan la aproximación *frozen core* (core congelado) introducen las funciones de los orbitales de capa interna, pero no optimizan sus coeficientes. De alguna manera es posible decir que se congelan los orbitales internos (el *core*).

Los métodos basados en pseudopotenciales consideran que los electrones internos de los átomos no se ven afectados por la presencia de otros átomos. Así, es posible reemplazar por un pseudopotencial monoeléctrico. Se han desarrollado diferentes formalismos para representar los pseudopotenciales. Los más utilizados hoy en día con metales de transición son los desarrollados por Hay y Wadt¹⁸.

Los pseudo-potenciales efectivos (effective core potentials) de Hay-Wadt (n+1) incluyen una capa extra de electrones más allá de lo que tradicionalmente son disponibles en los pseudo-potenciales. Sólo consideran los electrones de valencia moviéndose en el potencial generado por el núcleo y los electrones del core (core congelado).

Pasan del Hamiltoniano:

$$H = \sum_i^{n_e} \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i < j}^{n_e} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.35)$$

al de pseudopotenciales:

$$H^{ps} = \sum_i^{n_v} \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_i^{ps} \right) + \sum_{i < j}^{n_v} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.36)$$

A partir de estos dos hamiltonianos se construyen los operadores de Fock correspondientes, separando la parte de valencia del primero, que es a la que se ajusta el pseudopotenciales para obtener V^{ps} .

Se suelen utilizar unos pseudopotenciales sin nodos en la parte interna del core, dado esos nodos complican mucho el calculo, y lo que se pretende es que los resultados (pseudo-orbitales) de la capa de valencia si sean los más próximos a los HF en la zona de valencia.

El nombre de pseudo-potenciales viene del cambio de orbitales de valencia con nodos a pseudo-orbitales sin nodos.

Hay varias aproximaciones, la más utilizada es la forma semi-local¹⁹

$$V^{ps} = -\frac{Z}{r} + \sum_l V_l(r) P_l \quad (2.37)$$

donde $V_l(r)$ es una función de r y P_l representa el proyector sobre los armónicos esféricos de simetría l .

o, la no-local:

$$V^{ps} = -\frac{Z}{r} + \sum_{p,q} C_{pq} | f_p \rangle \langle f_q | \quad (2.38)$$

siendo f_j un conjunto de funciones gaussianas.

2.6 Teoría de Funcionales de la Densidad ¹²

2.6.1 El Funcional Universal

Desde los comienzos de la Química Cuántica se pensó en utilizar la densidad electrónica para obtener toda la información posible sobre la estructura de un sistema, ya que esta es algo que se puede detectar experimentalmente, con la ventaja de que la densidad depende únicamente de las tres coordenadas del espacio, mientras que la función de onda depende de las coordenadas de cada una de las N partículas que componen mi sistema.

A pesar de ser un planteamiento antiguo, sólo en los últimos años se ha generalizado su utilización, fundamentada en el teorema de Hohenberg-Kohn y desarrollada a partir de las ecuaciones de Kohn-Sham.

Un funcional es una función cuya variable es otra función. El conjunto de funciones admisibles F constituye el *dominio* del funcional $F[\Phi]$.

Con lo que podemos deducir que, *la energía de un sistema es un funcional de la función de onda,*

$$E = E[\Psi] = \int \Psi(x_1, \dots, x_N) \hat{H} \Psi^*(x_1, \dots, x_N) dx_1 \dots dx_N \quad (2.24)$$

El dominio del funcional $E[\Psi]$ es el espacio de Hilbert de funciones antisimétricas con cuadrado integrable.

2.6.2 El Teorema de Hohenberg y Kohn

Pierre Hohenberg y Walter Kohn¹⁴ nos dice que la energía de un sistema de N electrones es un funcional de su densidad electrónica.

$$E_0 = E_v(\rho_0) = \int \rho_0(r) v(r) dr + F[\rho_0] \quad (2.25)$$

donde el funcional $F[\rho_0]$ es independiente del potencial externo.

En primer lugar demuestran que *si tenemos dos estados no degenerados de dos sistemas de N electrones cuyos potenciales externos difieren en más de una constante, sus funciones deben ser distintas.*

El primer teorema de Hohenberg y Kohn establece que sus respectivas densidades electrónicas no pueden ser iguales ya que *no puede haber dos sistemas diferentes con la misma densidad electrónica en su estado fundamental.* Aquí, "diferentes" significa que difieren en más de una constante.

Debido a que dos sistemas de N electrones descritos por operadores Hamiltonianos cuyos respectivos potenciales externos difieren en más de una constante no pueden tener estados fundamentales con la misma densidad electrónica. Esto es, salvo una constante aditiva, el potencial externo queda determinado por la densidad electrónica del estado fundamental.

La forma habitual de expresar lo anterior es, *la energía es un funcional de la densidad electrónica,*

$$E = E[\rho] \equiv \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \quad (2.26)$$

Ahora podemos definir el funcional de la densidad $F[\rho]$ como *la suma de la energía cinética y de repulsión bielectrónica del estado fundamental de un sistema con densidad ρ ,* es decir,

$$F[\rho] = E[\rho] - \int v(r) \rho(r) dr \quad (2.27)$$

2.6.3 Parámetros de Reactividad derivados de TFD¹⁴

De la teoría de funcionales de la Densidad (TFD), Parr y Yang mostraron que los sitios en especies químicas con valores mayores de la Función Fukui ($f(r)$) presentan una mayor reactividad. La función Fukui esta definida como:

$$f(r) = \left(\frac{\delta \rho(r)}{\delta N} \right) v \quad (2.28)$$

Donde ρ es la densidad electrónica, N es el número de átomos y v es el potencial externo ejercido por lo núcleos.

Aquí existen 2 aproximaciones para evaluar la Función Fukui utilizando

- a) Mapeos del orbital frontera, y
- b) La blandura local

a) Mapeos de HOMO y LUMO

En la primer aproximación, $f(r)$ puede ser relacionada con el orbital frontera dentro de la aproximación del core congelado. Esta aproximación considera que cuando se lleva acabo un variación de electrones el orbital frontera es el unico que se ve afectado así que cuando N incrementa a $N+dN$ tenemos:

$$f^-(r) \cong \phi_H^*(r) \phi_H(r) = \rho_H(r) \quad (2.29)$$

donde $(r)_H$ es la densidad electrónica del orbital molecular más alto ocupado (HOMO).

Cuando N disminuye a $N-dN$

$$f^+(r) \cong \phi_L^*(r) \phi_L(r) = \rho_L(r) \quad (2.30)$$

Donde $(r)_L$ es la densidad electrónica del orbital más bajo desocupado (LUMO)

$f^-(r)$ - Muestras los sitios más factibles para ataques electrofílicos mientras que $f^+(r)$ + corresponde un ataque nucleofílico.

Estas aproximaciones, en términos del orbital frontera, son validas porque se fundamentan en las propiedades de estado.

b) Blandura Local

Esta segunda aproximación es posible para definir la función Fukui atómica en el sitio como:

$$f_j^- = q_j(N) - q_j(N-1) \quad (2.31)$$

$$f_j^+ = q_j(N+1) - q_j(N) \quad (2.32)$$

Para un ataque electrófilico f_j^- , o un nucleofílico f_j^+ en la molécula respectivamente. En esta ecuación q_j es la carga atómica cerca del sitio atómico j en estado neutro (N), aniónico (N+1) o catiónico (N-1) de la especie química. Por lo que podemos entender la blandura local como:

$$s(r) = Sf(r), \quad (2.33)$$

$$S = \left(\frac{1}{1-A} \right) \quad (2.34)$$

donde S es la blandura global del sistema, I es el primer potencial de ionización y A es la afinidad electrónica.

2.7 Propiedades Electrónicas

2.7.1 Optimización de Geometría

La forma en que varía la energía con pequeños cambios en la estructura molecular está dado por la superficie de energía potencial, por tanto la superficie de energía potencial es la relación matemática entre la estructura molecular y la energía resultante. Para una molécula diatómica, sólo podemos variar la distancia internuclear, por lo que la energía genera una curva; para sistemas más grandes, la superficie tiene tantas dimensiones como grados de libertad internos tenga la molécula.

La optimización de geometría intenta localizar un mínimo de energía en la superficie de energía potencial, y así conseguir la estructura de equilibrio de un sistema molecular. Entonces, lo que se busca es donde el gradiente de energía el cero, pero esto no sólo ocurre para los mínimos, también para los puntos de ensilladura.

Los algoritmos de optimización calculan el gradiente de energía (hacia donde decrece más rápidamente la energía), hasta conseguir un punto estable y luego calculan la segunda derivada, para hallar la matriz de las constantes de fuerza (matriz Hessiana). Estas constantes de fuerzas especifican la curvatura de la superficie en un punto, con lo cual se puede obtener información adicional.

La superficie de energía potencial de un sistema permite investigar la transformación del esqueleto nuclear, ya sea en una reacción química, en un arreglo conformacional o para el estudio de las propiedades vibro-rotacionales del sistema. Existen 3 temas relacionados con las superficies de energía potencial que tiene mucha importancia en química:

1. Localización de puntos estacionarios
2. Localización de puntos silla
3. Estados de transición
- 4.

2.7.1.1 Puntos Estacionarios

Para un punto estacionario existe una multitud de posibilidades según los signos de los valores propios de la matriz Hessiana. En particular, un punto para el

cual todos los valores propios sean positivos implica que nos encontramos en presencia de un mínimo de la $E(q)$. Este mínimo no es necesariamente el más bajo posible en la superficie, por lo cuál se le llama mínimo local. El mínimo local más bajo en toda la superficie de energía potencial, será el mínimo global del sistema. Los mínimos locales en una superficie de energía potencial corresponden en químico-física a estructuras estables del sistema químico, es decir, la estructura como tal de un sistema corresponde a su mínimo global, mientras que los isómeros que pueda presentar corresponden a sus mínimos locales.

2.7.1.2 Punto Ensilladura

Se le llama a todos los puntos estacionarios tales que algunos de los valores propios de la matriz Hessiana sean positivos y otros negativos. El orden del punto silla está dado por el número de valores propios de la matriz Hessiana, por lo cual el punto silla de primer orden que mencionamos antes tiene un solo valor propio negativo. Es fácil demostrar que entre dos valores mínimos existe un punto ensilladura de primer orden y, en general estos puntos ensilladura se asocian a los estados de transición en la Teoría del Estado de Transición.

2.7.1.3 Estado de transición

Como ya se había señalado que los estados de transición se asocian al punto ensilladura de primer orden existente entre dos valores mínimos. Sin embargo es importante mencionar que el verdadero estado de transición para una transformación química es el máximo de la energía en el camino que conecta los mínimos, pero no en la Superficie de Energía Potencial, sino en la superficie de energía libre. En forma general se utilizan el término estado de transición en lugar de punto de ensilladura de primer orden.

2.8 Funcionales Híbridos⁹

B3LYP (Becke 3 Parameter Hybrid Functionals) Son tres funcionales híbridos, que incluyen una combinación de correlación HF y DFT. Este funcional tiene la forma propuesta por Becke en 1993.

$$A^* E_x^{Slater} + (1 - A)^x E_x^{HF} + B^x \Delta E_x^{Becke} + E_c^{vwn} + C^* \Delta E_c^{non-local} \quad (2.39)$$

donde A, B y C son las constantes determinadas por Becke ajustadas.

Usa correlación no local proveniente de la expresión LYP, y el funcional VWN III para la correlación local. Desde que LYP incluye ambos términos (local y no local), la correlación actualmente utilizada es:

$$C^* E_c^{LYP} + (1 - C)^* E_c^{VWN} \quad (2.40)$$

En otras palabras, VWN es usada para incluir el exceso de correlación local requerida desde que LYP contiene esencialmente el término local equivalente a VWN.

REFERENCIAS

1. L.H. Mendoza-Huizar, M. Palomar-Pardave, J. Robles "A theoretical quantum study on the distribution of electrophilic and nucleophilic active sites on the Au (100) surface modeled as finite clusters" *Journal of Molecular (Theochem)* 679 (2004) 187-194.
2. Jena, B. K. Rao, and N. Khana. "Physics and Chemistry of Small Clusters", Ed. Plenum, New York, 1987.
3. L.H. Mendoza Huizar. Tesis Doctoral. Universidad de Guanajuato. 2002
4. L.A. Curtiss, K. Raghavachari, P.C. Redfern, and J.A. Pople. *J. Chem. Phys.*, 112(3):1125-1132, 2000.
5. L.A. Curtiss, K. Raghavachari, P.C. Redfern, V. Rassolov, and J.A. Pople. *J. Chem. Phys.*, 109(18):7764-7775, 1998.
6. S.T. Epstein. "The Variational Method in Quantum Chemistry". Academic-Press, Inc, London, 1974.
7. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J. A. Pople. Gaussian94, Revision D.4. Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 1995.
8. G. Schaftenaar and J.H. Noordik. "Molden: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures". *J. Comput.-Aided Mol. Design*, 14:123-134, 2000.
9. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, Jr. J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz,

- I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople. Gaussian98, Revision A.7. Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 1998.
10. I.N. Levine. "Quantum Chemistry". Prentice-Hall, Upper Saddle River, 2000.
11. J.J.P. Stewart. "Mopac: A semiempirical molecular orbital program". J. of Computer-Aided Molecular Design, 4(1):1-105, 1990
12. W. Koch and M.C. Holthausen. "A Chemist's Guide to Density Functional Theory". Wiley-VCH, Weinheim, Federal Republic of Germany, 2000.
13. P. Hohenberg and W. Kohn. "Inhomogeneous electron gas". Phys. Rev. B, 136:864-, 1964.
14. Parr R.G., Yang W., "Density-Functional Theory of Atoms and Molecules", Oxford University Press, New York, 1989.
15. R. P. Feynman, *Phys. Rev.* 56 (1939) 340.
16. T. Schlick, "Reviews in Computational Chemistry", VCH Publishers, Vol. III (1992) 1.
17. H. Bernhard Schlegel, "Optimization of equilibrium geometries and transition structures" Ed. K.P. Paeley, 1987
18. P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **82**, 299 (1985)
19. M. Krauss and W. Stevens, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **35**, 357 (1984).

Capítulo 3

Metodología General

3.1 Introducción

La simulación de una superficie empleando *cúmulos de tamaño finito* ofrece ventajas sobre las otras técnicas teóricas.

Debido a que al considerar a un sólido como una molécula muy grande y suponer que varios procesos, tales como la adsorción de átomos y/o moléculas son fenómenos localizados, esta aproximación puede ser un buen punto de inicio para la descripción teórica de los fenómenos superficiales. Ya que en tal aproximación de cúmulos, la superficie o la parte interna de un sólido puede ser simulado por un número pequeño de átomos lo que nos ayuda a no alcanzar rápidamente los límites prácticos para realizar cálculos reales y permite obtener buenos resultados.

Dado lo anterior en el presente trabajo, hemos decidido emplear esta técnica.

3.2 Metodología

Se analizó la distribución de sitios activos para las superficies, (100), (110) y (111), utilizando los índices de reactividad provenientes de la Teoría de funcionales de la Densidad.

Una desventaja de los métodos teóricos para simular los sistemas macroscópicos (superficies) son los actuales límites computacionales particularmente cuando se realizan cálculos tipo *ab initio*. Sin embargo en este trabajo se ha considerado una nueva forma de determinar estos sitios activos en superficies optimizando los recursos computacionales existentes; esta forma consistió en estudiar la influencia del proceso de relajación considerando a un sólido como una molécula muy grande y se supuso que varios procesos, tales como la adsorción de átomos o moléculas son fenómenos localizados.

Para llevar acabo la determinación de sitios activos se consideraron 2 casos:

- por medio de cálculos mecano cuánticos considerando la influencia de la saturación de valencias en el borde.
- por medio de cálculos mecano cuánticos considerando la influencia del tamaño de cúmulo.

Considerando saturación de valencias en el borde

Se determinaron las propiedades electrónicas de los sistemas altamente orientados saturando las valencias de borde con átomos de Hidrógeno en 5 caras de los modelos para que la cara insaturada simule la superficie. Esté procedimiento se llevo acabo en los 3 metales a estudiar y se llevó acabo un proceso de relajación en el cual se modificaba la distancia de enlace H-Metal.

Considerando el tamaño del cúmulo

Se determinaron las propiedades electrónicas de los sistemas altamente orientados incrementando el tamaño de cúmulo de 1, 2, 4 y 6 celdas unitarias hasta encontrar la celda electrónica unitaria y así predecir las propiedades electrónicas. Los modelos fueron realizados utilizando un nuevo algoritmo, que reduce el tiempo de cálculo¹.

3.2.1 Modelos utilizados

Artículo I. 3.2.1.1 Considerando condiciones periódicas a la frontera

La distribución de sitios activos se determinó utilizando como modelos, cúmulos de tamaño finito 1, 2 y 4 celdas unitarias de estructura FCC utilizando datos cristalográficos reportados en la literatura² manteniendo la geometría fija de los cúmulos durante todos los cálculos teóricos en su orientación 100.

Como se muestra en la figura 3.11 en los diversos tamaños de cúmulo se dejó insaturada una cara del modelo para que esta simule la superficie y se hizo un proceso de relajación haciendo variar la distancia (que en la figura se ilustra como d) de enlace entre el metal y el átomo de saturación que en todos los casos fue Hidrógeno.

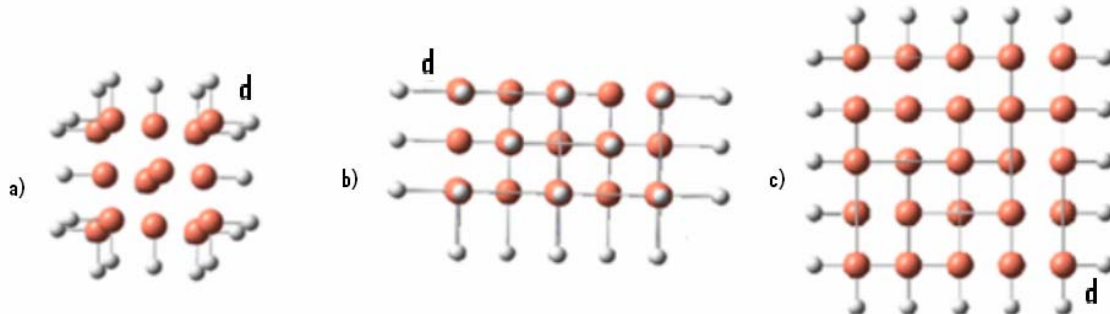


Figura 3.1 Cúmulos de tamaño finito de estructura fcc, como modelos de a) Superficie de una celda unitaria, b) superficie de dos celdas unitarias y c) superficie de cuatro celdas unitarias saturando las valencias de borde con átomos de Hidrógeno de los metales en orientación 100 en cinco caras del cúmulo.

Los modelos solo se realizaron hasta considerar 4 celdas unitarias debido a que en la literatura se reporta que para el oro la celda electrónica unitaria³ corresponde a un modelo con 6 celdas unitarias. Y debido a que este metal corresponde al mismo grupo del Cu y Ag que nosotros estudiamos esperábamos presentar el mismo comportamiento que el Au por lo que se considero que el incrementar el tamaño de celda no era práctico ya que el objetivo era minimizar el tiempo de cálculo para obtener propiedades electrónicas.

3.2.1.2 Considerando el tamaño del cúmulo

La distribución de sitios activos se determinó utilizando como modelos, cúmulos de tamaño finito de estructura cubica de cara centrada *fcc* (*cubic centred face*) utilizando datos cristalográficos manteniendo la geometría fija durante todos los cálculos teóricos en sus orientaciones (100), (110) y (111) como se muestra en la Tabla 3.1.

La superficie monocristalina de los metales analizados fue modelada con cúmulos de tamaño finito de 1, 2 4 y 6 celdas unitarias en base a datos cristalográficos reportados². Todos los cálculos fueron *single point* o de estructura congelada...

Tabla 3.1. Cúmulos de tamaño finito de estructura fcc, como modelos de las superficies a) 100, b) 110 y c) 111.

ORIENTACIÓN	CÚMULO	NO. DE ÁTOMOS
(100)		38
(110)		48
(111)		32

Se analizaron los datos para obtener la celda electrónica unitaria de Cu, Ag y Pt. Se analizó la distribución de los sitios activos para las superficies, (100), (110) y (111), utilizando los índices de reactividad provenientes de la Teoría de los Funcionales de la Densidad, tal como la función Fukui (el HOMO en la aproximación de core congelado), en donde estos parámetros fueron calculados mediante un proceso de calibración para conocer la importancia que tiene los efectos relativistas y la correlación electrónica, así como el número de electrones considerados para realizar los cálculos sobre estos sistemas. Los niveles de teoría utilizados fueron: HF/LANL1MB, HF/LANL2DZ, B3LYP/LANL1MB y B3LYP/LANL2DZ en todos los casos.

3.3 Recursos computacionales

Utilizamos estaciones de Trabajo Silicon Graphics OCTANE con 2 procesadores R10000 y memoria 384 MB, un cluster Beowulf con 6 procesadores de 2.4 GHz cada uno, con 1GB de RAM y un cluster Beowulf con 14 procesadores de 3.0 GHz cada uno, con 1GB de RAM para todos los cálculos

Para hacer los modelos de saturación de valencias los modelos fueron realizados con base a datos cristalográficos y modelados en Gaussian 98 ver. A.11 y visualizados con Gauss View V.2.08 y Spartan.

Para los modelos de la influencia de tamaño del cúmulo los modelos fueron realizados con el programa desarrollado en nuestro grupo de investigación. Los cálculos se realizaron con Gaussian 98 ver. A.11 y se visualizaron con Spartan,

Para analizar la influencia de adsorción de modelaron sistemas de 4 celdas unitarias. Los cálculos se realizaron con Gaussian 98 ver. A.11 y se visualizaron con Spartan.

REFERENCIAS

1 L.H. Mendoza Huizar, "Quantum calculations of Copper, Silver and Gold surfaces, with (100) and (110) orientation, modeled as finite clusters' size. A skill to reduce the calculation time", WSEAS TRANSACTIONS on MATHEMATICS. Issue 2, Volume 6, February 2007. pp. 296-302. ISSN. 1109-2769.

2. C. Kittel, "Introducción a la Física del Estado Sólido", Reverte, Barcelona, 1976.

3. L.H. Mendoza-Huizar, M.Palomar-Pardave, J. Robles " A theoretical quantum study on the distribution of electrophilic and nucleophilic active sites on the Au (100) surface modeled as finite clusters" Journal of Molecular Structure (Theochem), 679(2004) 187-194

Capítulo 4

Influencia de la Saturación de Valencia en la Determinación de Propiedades Electrónicas de Superficies Utilizando Cúmulos de Tamaño Finito.

4.1 Introducción

La interface es la cara del sólido que da al exterior, sin embargo, es necesario penetrar mucho en el sólido antes de que pueda observarse el entorno que se ve en el interior, (una característica de este último es que de cualquier punto se ve el mismo entorno) debido a que los átomos que están en el borde del sistema añaden reactividad adicional a todo el sistema por ser enlaces covalentes rotos. En la naturaleza, estos átomos estarían rodeados por un gran número de átomos dentro del empaquetamiento atómico del sistema. Por esta razón para hacer una buena predicción de los fenómenos que suceden a nivel macroscópico; las técnicas computacionales necesitan incrementar el número de átomos que están en el empaquetamiento. Para que de esta manera sea posible simular fenómenos que suceden en la superficie, despreciando la reactividad adicional que le dan los átomos de borde al sistema.

La metodología teórica incluye simulaciones computacionales en donde la principal ventaja de los datos arrojados por esta técnica, es que las propiedades obtenidas a nivel electrónico deben convergir a las propiedades macroscópicas. En base a esto, podemos observar que para que dichos datos convergan es necesario incrementar considerablemente el tamaño del cúmulo y, esto es una desventaja del método con los límites computacionales actuales, ya que si incluimos cada vez más y más átomos, la descripción llegará a ser más segura, sin embargo el tiempo de cálculo y la cantidad de memoria requerida incrementará considerablemente a medida que el número de electrones se incrementa.

Para minimizar el número de átomos necesarios (y así el número de electrones) y de esta forma minimizar el tiempo de cálculo y cantidad de memoria requerida necesarios para llegar a la celda electrónica unitaria¹ (CEU), se consideró la reactividad adicional que dan las valencias instauradas de borde (*dangling bonds*). Estas se presentan cuando a un átomo le falta un átomo vecino al cual pueda enlazarse, esto es, son enlaces covalentes rotos. Tales enlaces son defectos que interrumpen el flujo de electrones modificando así la reactividad del sistema.

Por lo tanto en este trabajo se estudió la influencia del proceso de relajación de los sistemas, mediante la saturación de valencias de borde con átomos de Hidrógeno para pasivar la reactividad que adicionan los átomos de borde al sistema.

4.2 Metodología

La distribución de sitios activos se determinó utilizando como modelos, cúmulos de tamaño finito de 1, 2 y 4 celdas unitarias de estructura fcc en su orientación (100). Los cálculos se realizaron basados en datos cristalográficos² y manteniendo la geometría fija de los cúmulos.

Debido a que el propósito de saturar las valencias es, pasivar la reactividad adicional que se encuentra en los bordes del cúmulo y, al mismo tiempo disminuir el tiempo de cálculo las valencias de borde se saturaron con átomos de hidrógeno. Este átomo se seleccionó debido a la ventaja de contar con un solo electrón, ya que el costo computacional aumenta exponencialmente a medida que el número de electrones aumenta.

En todos los modelos estudiados se saturaron solamente 5 caras del cúmulo, como se muestra en la figura 3.1, de esta manera la cara insaturada modela la superficie del cúmulo y es ahí donde se estudian los efectos que tienen los átomos de Hidrógeno en la superficie.

Al saturar las valencias de borde con átomos de Hidrógeno a diferentes distancias, que en la figura 3.1 se indica con la letra d, se llevó a cabo un proceso de relajación para determinar la estructura que mejor representara al sólido.

A partir de cálculos Hartree-Fock, la teoría de funcionales de la densidad y los pseudopotenciales de Hay and Wadt (LANL1MB)¹. Se analizaron los datos para obtener la celda electrónica unitaria de Cu, Ag y Pt. La celda electrónica unitaria puede obtenerse a partir de un proceso de relajación, el que consiste en determinar las propiedades electrónicas a partir de un número entero de celdas unitarias distribuidas en el espacio con la máxima simetría. Así, se obtienen las propiedades electrónicas de 1 celda unitaria, enseguida la de 2, la de 4, la de 6, hasta que las propiedades a analizar convergen al mismo valor. Así, por ejemplo, si el valor de la función trabajo tiene el mismo valor en el cúmulo representado por 2 y 4 celdas unitarias, el tamaño mínimo de cúmulo que permite predecir el valor de la función trabajo en este caso, es el cúmulo de dos celdas. Por lo tanto, la celda electrónica unitaria (tamaño mínimo de cúmulo) que predice esta propiedad es un cúmulo de dos celdas unitarias.

4.3 Resultados y Discusiones

Para hacer el estudio de propiedades electrónicas en los modelos estudiados, fue necesario hacer un proceso de relajación para obtener la superficie de energía potencial. Dicho proceso consistió en variar la distancia existente entre el átomo metálico de borde y el átomo que satura sus valencias de borde, que en todos los casos fue el hidrógeno. La distancia se varió entre 0.97 y 2.72 Å, con intervalos de 0.5 Å para todos los metales estudiados. Se consideraron estas distancias para verificar que el modelo predijera mejor las propiedades reportadas en la literatura. Las propiedades electrónicas que se estudiaron fueron: El GAP, la Función Trabajo Φ y los mapeos de HOMO y LUMO.

4.3.1 Cobre

Al obtener la superficie de energía potencial para los modelos de cobre representados en la Figura 3.1, se obtuvo el siguiente resultado para una celda unitaria (ver fig 4.1),

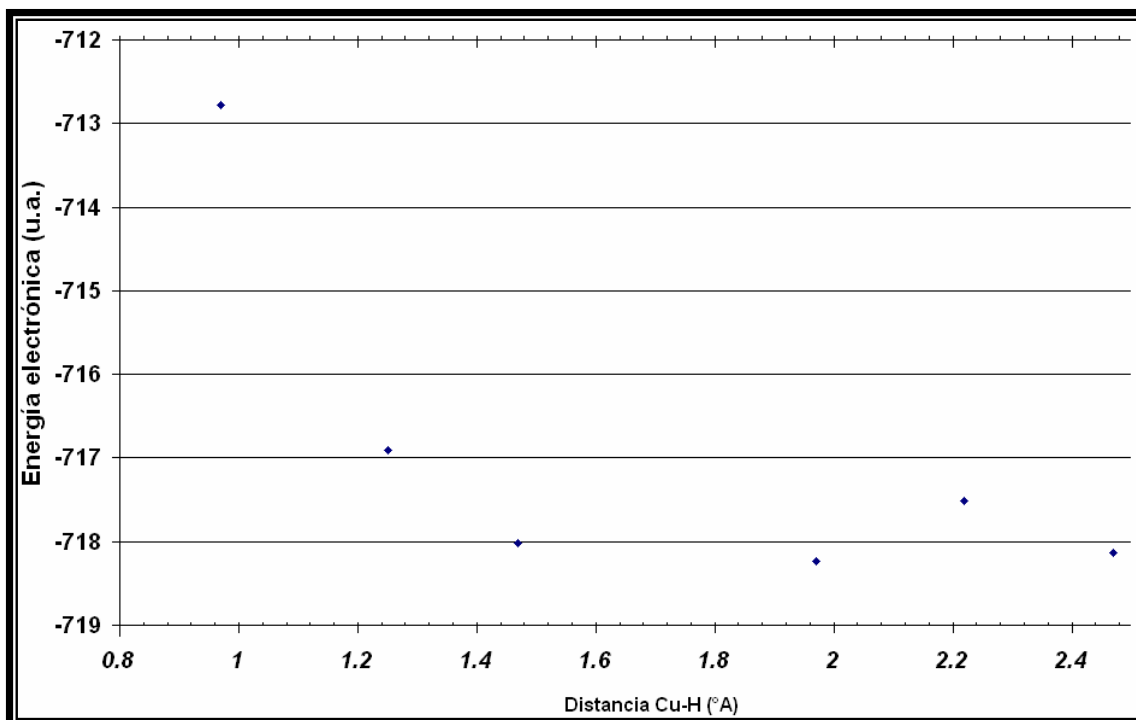


Figura 4.1. Superficie de energía potencial donde se grafica distancia átomo de hidrógeno⁰ (Å) contra energía electrónica (u.a.) para una celda unitaria de cobre con un nivel de teoría HF/LANL1MB

A partir de la grafica anterior, es posible observar que, la distancia óptima entre los átomos de cobre y los átomos de hidrógeno que saturan las 5 caras del modelo para una celda unitaria, se encuentra en 1.97 Å ya que este modelo presenta el menor valor energético obtenido, esto es, el valor más negativo de todos lo modelos propuestos; y por lo anterior este modelo sería el más probable de existir en la naturaleza.

Para el modelo de dos celdas unitarias (ver fig 3.1), se observan los siguientes resultados que se presentan en la figura 4.2

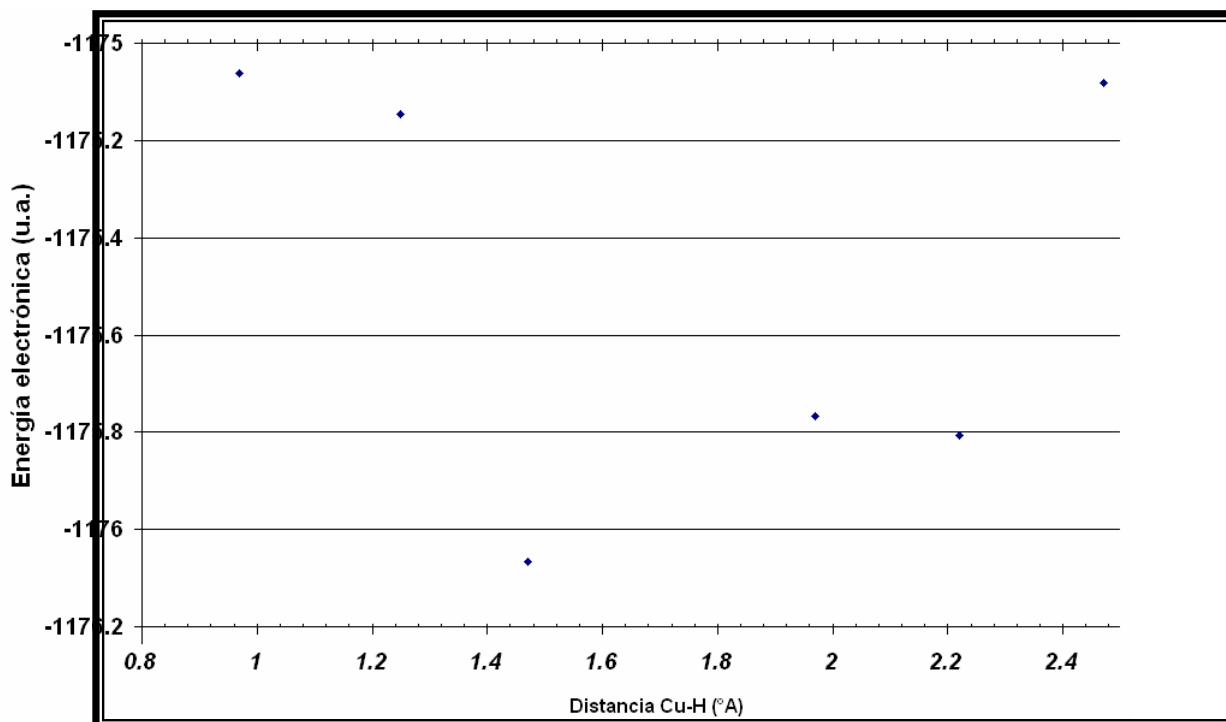


Figura 4.2. Superficie de energía potencial donde se grafica distancia átomo de hidrógeno⁰ (Å) contra energía electrónica (u.a.) para dos celdas unitarias de cobre con un nivel de teoría HF/LANL1MB

En la figura 4.2, se pueden observar dos puntos con menor valor energético, esto es, con valores más negativos energéticamente. Estos valores se encuentran en 1.47 y 2.22⁰ Å. Sin embargo, el modelo que tiene la distancia entre el átomo de cobre y el átomo de hidrogeno que satura sus valencias de borde, en un valor de 1.47⁰ Å resulta ser el modelo con la distancia optima; ya que este arroja el valor más negativo energéticamente, lo que indica ser el más estable y factible de existir en la naturaleza.

En el caso de los modelos de 4 celdas unitarias (ver fig 3.1) los resultados se muestran en la figura 4.3.

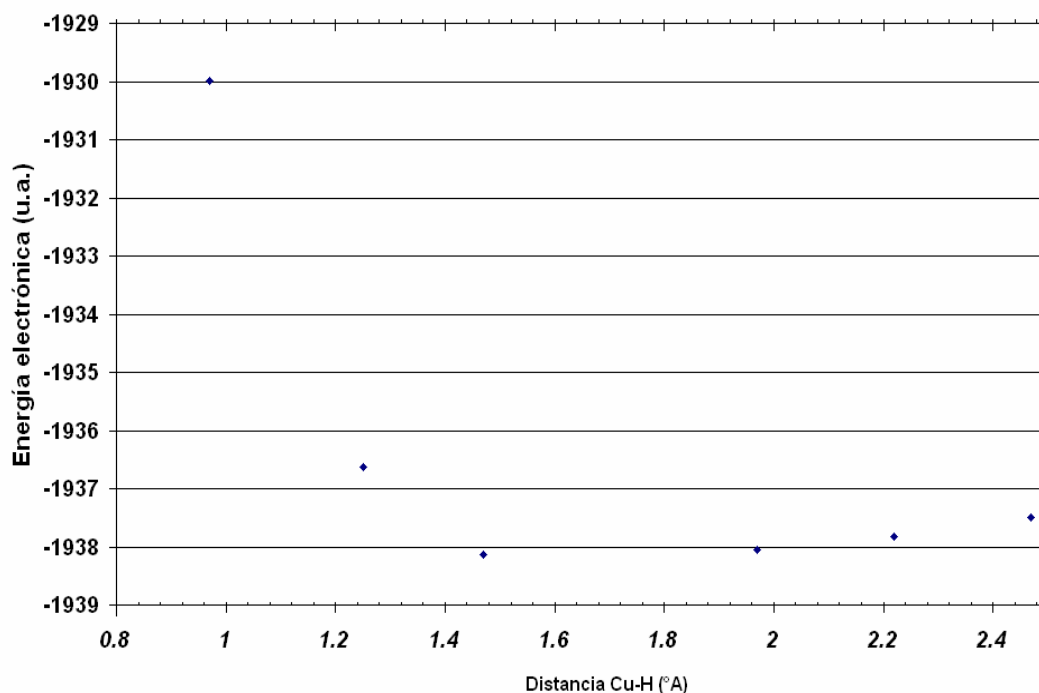


Figura 4.3. Superficie de energía potencial donde se grafica distancia átomo de hidrógeno (Å) contra energía electrónica (u.a.) para cuatro celdas unitarias de cobre con un nivel de teoría HF/LANL1MB

En esta gráfica anterior es posible observar que nuevamente el valor óptimo de distancia entre Cu-H es de 1.47 Å; por presentar el valor de energía electrónica más negativo, por lo que se puede decir que, este modelo resulta ser el más estable y factible de existir en la naturaleza.

Debido a que los valores no se modifican de manera considerable con los modelos de 1.47 Å y 1.97 Å como distancia de enlace Cu-H en los tres tamaños de cúmulo estudiados, se considera que la distancia óptima es de 1.47 Å por ser los más estables energéticamente.

La **energía del Gap** (E_g) refleja la reactividad del sistema así que, es posible esperar que a medida que se incrementa el tamaño de cúmulo encontraremos valores del Gap que convergen entre si; para que de esta manera sea posible hablar de una celda electrónica unitaria (CEU). Contrario a esto al hacer el análisis de los modelos propuestos (ver Fig. 3.1) los valores obtenidos no convergen a ningún valor como se muestra en la tabla 4.1.

Tabla 4.1 Valores de energía de Gap para Cobre en el nivel de teoría HF/LANL1MB

No. Átomos de Cobre	(E_g) eV
14	2.506
28	2.133
32	1.523

En base a los resultados anteriores se puede decir, que en este caso no se encontró la CEU que representa la energía del Gap. Y se concluye que la saturación de valencias

con átomos de Hidrógeno y los tamaños de cúmulo utilizados no son un buen modelo para predecir el Gap de celdas de Cu con un nivel de teoría HF/LANL1MB.

La **función trabajo** es diferente para cada sistema y orientación. Para el caso del Cobre (100) el valor experimental reportado² es de 4.59 eV. En la tabla 4.2 se muestran los porcentajes de error que presentaron los modelos empleados (ver Fig. 3.1).

Tabla 4.2 Porcentaje de error obtenido en la Función Trabajo teórica, para Cobre con respecto al valor experimental. Todos los cálculos se realizaron en el nivel de teoría HF/LANL1MB

No. Átomos de Cobre	Φ eV obtenida	% error de la Φ
14	7.18	56.50
28	6.27	36.70
32	7.35	60.06

Como se puede observar en la tabla 4.2, el porcentaje de error es menor para el modelo de dos celdas unitarias; sin embargo este porcentaje de error es relativamente grande para poder decir que la CEU que predice la función trabajo del cobre es este modelo. Por esta razón podemos concluir que nuestros modelos no reproducen la función trabajo del cobre (100) con un nivel de teoría HF/LANL1MB.

Por otro lado, para poder decir que un modelo predice un sitio activo, es necesario que las posiciones de ataque sean repetitivas conforme se incrementa el tamaño del cúmulo.

En la Figura 4.4 se muestran los **mapeos del HOMO** sobre una isosuperficie de densidad electrónica, para los modelos estudiados (ver Fig. 3.1) con un nivel de teoría HF/LANL1MB. Este tipo de mapeos es una buena herramienta para determinar los sitios activos para ataques electrofílicos de acuerdo a la ecuación (2.59). Las zonas rojas (claras) indican bajos valores de HOMO, y las zonas azules (obscuras) indican un valor alto.

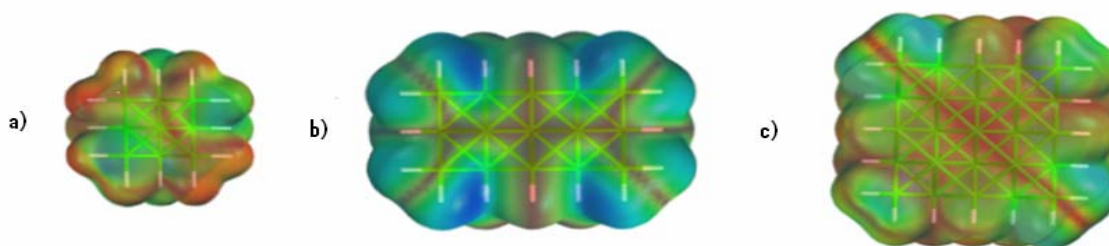


Figura 4.4 Mapeos del HOMO para Cu (100) sobre una isosuperficie de densidad ($\rho = 0.002$ e/ u.a.³) con un nivel de teoría HF/LANL1MB. Las zonas claras indican bajos valores de HOMO, y las zonas oscuras indican un valor alto. Modelos utilizados a) 1 celda unitaria (14 átomos), b) 2 celdas unitarias (23 átomos) y c) 4 celdas unitarias (38 átomos)

En la figura 4.4 es posible observar, que no existe ninguna periodicidad en la localización de los sitios con mayor valor de HOMO al incrementar el tamaño del cúmulo, ya que en el caso del modelo de una celda unitaria (a), esta región se encuentra en la parte lateral del modelo, esto es que tiene una mayor probabilidad de sufrir un ataque electrofílico en la zona donde se encuentran los átomos de Hidrógeno, este resultado no indica el comportamiento de la superficie. En el modelo que simula la

superficie de dos celdas unitarias (b), encontramos que la reactividad se desplaza a la superficie en la posición de los huecos; pero siempre influenciada por los átomos de Hidrogeno de las caras contiguas. Y finalmente el modelo de 4 celdas unitarias (c), marca una ausencia de reactividad en la superficie y solo un poco de reactividad en los átomos de Hidrógeno. Por esta razón podemos concluir que nuestros modelos con un nivel de teoría HF/LANL1MB no son capaces de determinar los sitios activos para ataques electrofílicos.

En la Figura 4.5 se muestran los **mapeos del LUMO** sobre una isosuperficie de densidad para los modelos estudiados (ver Fig. 3.1) con un nivel de teoría HF/LANL1MB. Las zonas rojas (claras) indican bajos valores de LUMO, y las zonas azules (oscuras) indican un valor alto.

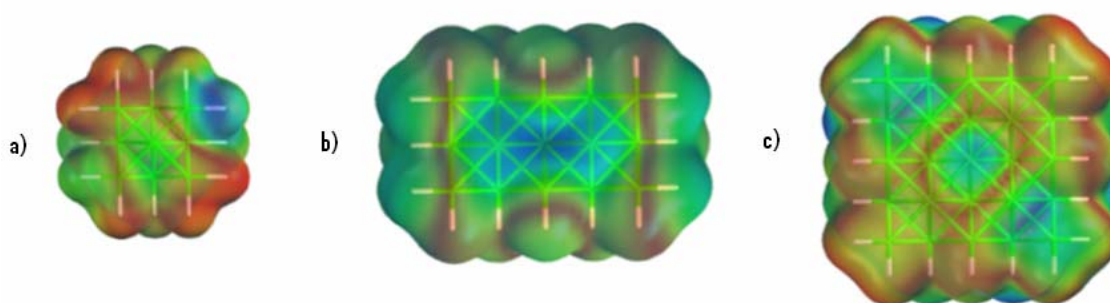


Figura 4.5 Mapeos del LUMO para Cu (100) sobre una isosuperficie de densidad ($\rho = 0.002$ e/ u.a.³) con un nivel de teoría HF/LANL1MB. Las zonas claras indican bajos valores de LUMO, y las zonas oscuras indican un valor alto. Modelos utilizados a) 1 celda unitaria (14 átomos), b) 2 celdas unitarias (23 átomos) y c) 4 celdas unitarias (38 átomos)

En la figura anterior, se puede observar que no hay una periodicidad en los mapeos, ya que en los 3 modelos empleados la reactividad se distribuye de diferente manera. En el caso de la superficie de 1 celda unitaria (a), los sitios de mayor reactividad están localizados sobre los átomos de Hidrogeno; mientras en el modelos de dos celdas unitarias (b) el sitio nucleofílico se extiende sobre los átomos centrales de la superficie. Y en el caso del modelo de 4 celdas unitarias (c), la reactividad se encuentra localizada sobre el átomo central del sistema y en pequeñas porciones de los huecos de la superficie.

Por lo que es posible concluir que los modelos y el nivel de teoría empleados, no son capaces de predecir la localización de sitios activos para ataques nucleofílicos para el cobre.

4.3.2 Plata

En el proceso de relajación del hidrógeno de los modelos de Plata (ver Fig 3.1), se encontró que para reproducir con un menor porcentaje de error la Función trabajo en los 3 tamaños de modelos (14, 23 y 38 átomos); la distancias de enlace entre el Hidrogeno y átomo metálico es de 1.64 \AA . Lo que concuerda con los datos de energías electrónicas de cada sistema con el mismo número de átomos, ya que a esta distancia los modelos presentan un menor valor energético en todos los casos; lo que indica que los modelos con esta distancia entre átomo de hidrógeno y átomo de plata son los más estables de los modelos planteados.

La **energía del Gap** representa la dureza y reactividad del sistema del sistema. Y el comportamiento que mostró la plata se presenta en la Tabla 4.3 que muestra los valores del gap obtenidos con un nivel de teoría HF/LANL1MB.

Tabla 4.3 Valores de energía de Gap para Plata en el nivel de teoría HF/LANL1MB

No. Átomos De Plata	(E_g) eV
14	2.341
23	1.548
38	0.051

Como se pudo observar en la tabla anterior, la Energía Gap disminuye lo que muestra que el modelo al incrementar su tamaño se hace mas reactivo. Sin embargo los datos arrojados no convergen entre si; por lo que podemos concluir que nuestros modelos con un nivel de teoría HF/LANL1MB no permiten la determinación de la CEU para la energía del Gap.

El valor experimental reportado² para la **Función Trabajo** de la Plata (100) es de 4.64 eV. En la tabla 4.4 se muestran los porcentajes de error que presentaron los modelos empleados (ver Fig. 3.1).

Tabla 4.4 Porcentaje de error en la Función Trabajo para Plata HF/LANL1MB

No. Átomos de Plata	Φ eV obtenida	% error de Φ
14	7.173	54.592
23	5.985	28.995
38	6.682	44.019

Como se pudo observar en la tabla anterior los porcentajes de error entre la Función trabajo obtenida y la reportada son muy grandes, por lo que se puede decir que los modelos y el nivel de teoría utilizado no permiten determinar la CEU de la Función Trabajo para la Plata (100).

Para la localización de sitios activos se realizaron mapeos de densidad electrónica. En la Figura 4.4 Se muestran los mapeos del HOMO sobre una isosuperficie de densidad para los modelos de Plata estudiados (ver Fig. 3.1) con un nivel de teoría HF/LANL1MB. Este tipo de mapeos permiten determinar los sitios susceptibles a ataques electrofílicos. Las zonas rojas (claras) indican bajos valores de HOMO, y las zonas azules (oscuras) indican un valor alto.

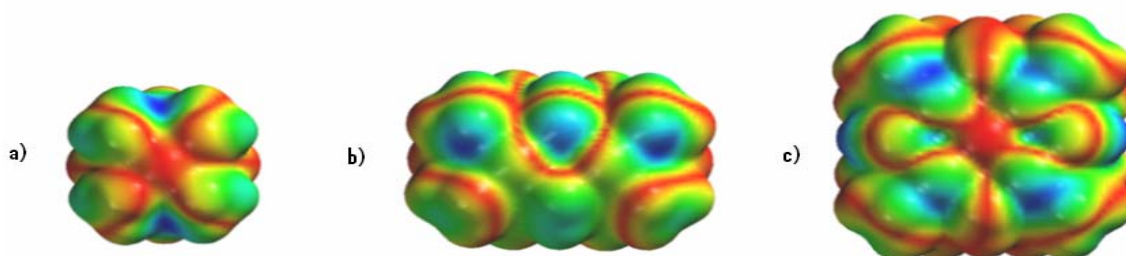


Figura 4.6 Mapeos del HOMO para Ag (100) sobre una isosuperficie de densidad ($\rho= 0.002$ e/ u.a.³) con un nivel de teoría HF/LANL1MB. Las zonas claras indican bajos valores de HOMO, y las zonas oscuras indican un valor alto. Modelos utilizados a) 1 celda unitaria (14 átomos), b) 2 celdas unitarias (23 átomos) y c) 4 celdas unitarias (38 átomos)

Como se puede ver en la figura anterior, los mapeos del HOMO no presentan ninguna periodicidad a medida que se incrementa el tamaño del cúmulo, ya que en todos los modelos la ubicación de los sitios con una mayor probabilidad de encontrar densidad electrónica es diferente. En el caso de una celda unitaria (a), la reactividad está en el hueco cercano a los átomos de hidrógeno; mientras que en el caso del modelo con dos celdas unitarias (b), la reactividad se presenta sobre 3 átomos de plata de la región superior de la superficie. Y finalmente en el caso del modelo de 4 celdas unitarias (c), la reactividad se localiza en la región de puente de la superficie.

Por lo anterior es posible concluir que estos modelos con un nivel de teoría HF/LANL1MB, no permiten la determinación de sitios activos susceptibles a ataques electrofílicos para Plata (100).

En la Figura 4.7 se muestran los mapeos del LUMO sobre una isosuperficie de densidad para los modelos de Plata (100) estudiados (ver Fig. 3.1). Las zonas rojas (claras) indican bajos valores de LUMO, y las zonas azules (oscuras) indican un valor alto.

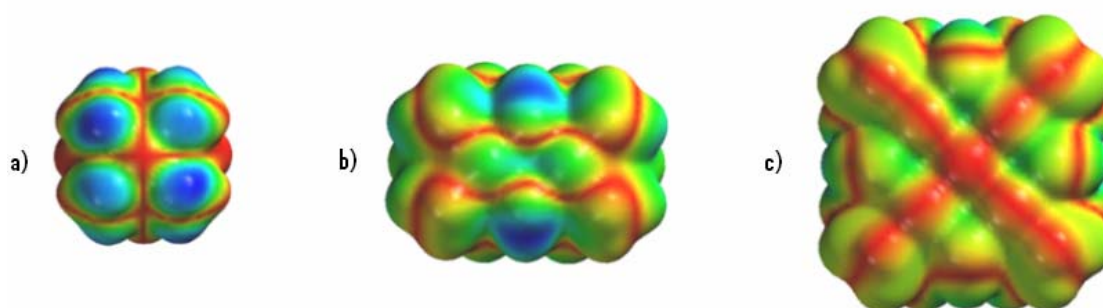


Figura 4.7 Mapeos del LUMO para Ag (100) sobre una isosuperficie de densidad ($\rho = 0.002$ e/ u.a.³) con un nivel de teoría HF/LANL1MB. Las zonas claras indican bajos valores de LUMO, y las zonas oscuras indican un valor alto. Modelos utilizados a) 1 celda unitaria (14 átomos), b) 2 celdas unitarias (23 átomos) y c) 4 celdas unitarias (38 átomos)

En la figura anterior, se puede observar una marcada diferencia entre la distribución de los sitios con mayor valor de LUMO, lo que indica que no hay una periodicidad alguna en los mapeos de densidad del LUMO en los 3 modelos. En el caso de la superficie de 1 celda unitaria (a), los sitios de mayor reactividad están localizados sobre 4 átomos de Plata de la superficie; mientras en el modelos de dos celdas unitarias (b), el sitio nucleofílico está localizado sobre los dos átomos de Plata de la región central de la superficie. Y en el caso del modelo de 4 celdas unitarias (c) la reactividad no es visible en la superficie.

Por lo que se concluye que, los modelos y el nivel de teoría utilizados no son capaces de predecir la localización de sitios activos para ataques nucleofílicos en Plata (100).

4.3.3 Platino

En el proceso de relajación la distancia Hidrógeno – átomo de Platino que presentó un porcentaje de error menor en relación a la función trabajo y, una menor energía electrónica (por lo tanto mayor estabilidad) fue de 1.59 \AA en los 3 modelos planteados (ver Fig 3.1).

Valores pequeños de la **energía del Gap** representan una mayor reactividad. En este caso los modelos planteados (ver Fig. 3.1) arrojan resultados en los que la Energía del Gap disminuye a medida que el sistema se hace más grande, por lo que la reactividad del sistema aumenta. Sin embargo estos datos no convergen a ningún valor, como se puede ver en la tabla 4.5.

Tabla 4.5 Valores de energía de Gap para Platino en un nivel de teoría HF/LANL1MB

<i>No. Átomos De Platino</i>	<i>(E_g) eV</i>
14	4.294
23	4.001
38	3.034

Como los datos arrojados no convergen entre si podemos es posible concluir que, los modelos propuestos con un nivel de teoría HF/LANL1MB no permiten la determinación de la CEU para la energía del Gap.

El valor experimental reportado² de la **Función Trabajo** para el Platino (100) es de 4.52 eV. En la tabla 4.6 se muestran los porcentajes de error que presentaron los modelos empleados (ver Fig. 3.1).

Tabla 4.6 Porcentaje de error en la Función Trabajo para Platino en un nivel de teoría HF/LANL1MB

<i>No. Átomos de Platino</i>	<i>Φ eV obtenida</i>	<i>% error de Φ</i>
14	7.690	70.141
23	7.342	62.430
38	6.567	45.297

Como se pudo observar en la tabla anterior los porcentajes de error entre la Función trabajo obtenida y la reportada son muy grandes, por esta razón es posible decir que los modelos y el nivel de teoría utilizados no permiten determinar la CEU de la Función Trabajo para la Platino (100).

En la Figura 4.8 se muestran los **mapeos del HOMO** sobre una isosuperficie de densidad para los modelos de Platino estudiados (ver Fig. 3.1) con un nivel de teoría HF/LANL1MB. Las zonas rojas (claras) indican bajos valores de HOMO, y las zonas azules (obscuras) indican un valor alto.

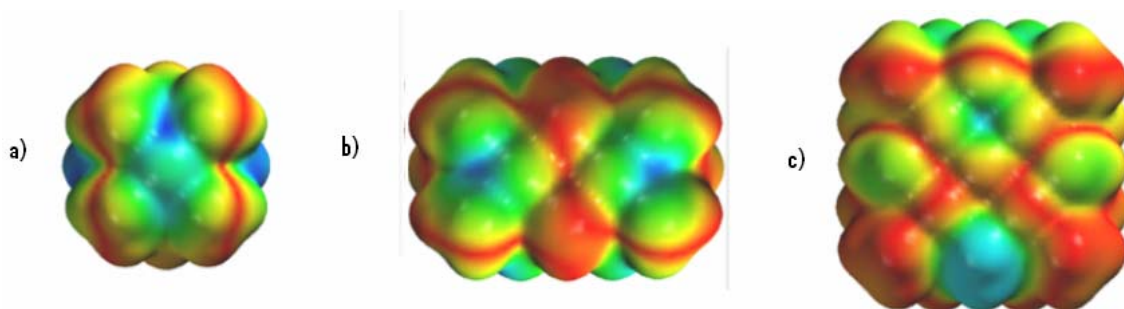


Figura 4.8 Mapeos del HOMO para Pt (100) sobre una isosuperficie de densidad ($\rho = 0.002$ e/ u.a.³) con un nivel de teoría HF/LANL1MB. Las zonas claras indican bajos valores de HOMO, y las zonas oscuras indican un valor alto. Modelos utilizados a) 1 celda unitaria (14 átomos), b) 2 celdas unitarias (23 átomos) y c) 4 celdas unitarias (38 átomos).

En la figura anterior, los mapeos del HOMO no presentan ninguna periodicidad al incrementar el tamaño del cúmulo, ya que en todos los modelos la ubicación de los sitios con una mayor probabilidad de encontrar densidad electrónica es diferente. En el caso de una celda unitaria (a), la reactividad está en el hueco cercano a los átomos de hidrógeno; mientras que en el caso del modelo con dos celdas unitarias (b), la reactividad se presenta sobre 3 átomos de plata de la región superior de la superficie. Y finalmente en el caso del modelo de 4 celdas unitarias (c), la reactividad se localiza en los huecos de la superficie.

Con lo anterior es posible concluir que los modelos propuestos y nivel de teoría HF/LANL1MB no permiten la determinación de sitios activos susceptibles a ataques electrofílicos para Plata (100).

En la Figura 4.9 se muestran los **mapeos del LUMO** para los modelos de Platino (100) propuestos (ver Fig. 3.1). Las zonas rojas (claras) indican bajos valores de LUMO, y las zonas azules (oscuras) indican un valor alto.

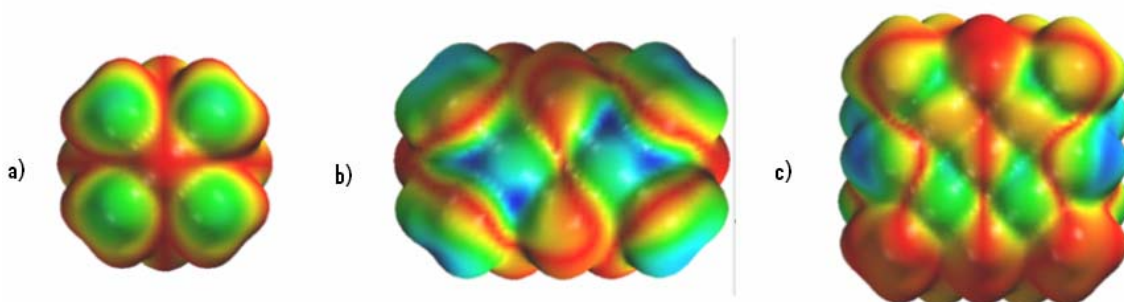


Figura 4.9 Mapeos del LUMO para Pt (100) sobre una isosuperficie de densidad ($\rho = 0.002$ e/ u.a.³) con un nivel de teoría HF/LANL1MB. Las zonas claras indican bajos valores de LUMO, y las zonas oscuras indican un valor alto. Modelos utilizados a) 1 celda unitaria (14 átomos), b) 2 celdas unitarias (23 átomos) y c) 4 celdas unitarias (38 átomos)

En la figura 4.9 se puede observar una marcada diferencia entre la distribución de los sitios con mayor valor de LUMO, lo que indica que no hay periodicidad alguna en los mapeos de densidad del LUMO en los 3 modelos. En el caso de la superficie de 1 celda unitaria (a), no se presenta un sitio localizado de mayor reactividad; mientras que en el modelos de dos celdas unitarias (b), el sitio nucleofílico está localizado en la región de puente de la región central de la superficie. Y en el caso del modelo de 4

celdas unitarias (c), la reactividad no es visible en la superficie sino sobre los átomos de hidrógeno de las caras laterales a la superficie.

Por estas razones se concluye que los modelos y el nivel de teoría usados no permiten predecir la localización de sitios activos para ataques nucleofílicos del Platino (100).

4.4 Conclusiones

En la literatura⁴ se reporta que la distancia de enlace Metal – Hidrógeno es entre 1.5 y 1.7 Å⁰. Los modelos de Cu, Ag y Pt que en el proceso de relajación fueron seleccionados como los que predecía de una mejor manera las propiedades estudiadas, cayeron en los intervalos de enlace antes mencionados. Por esta razón es posible decir que estos modelos pueden representar lo que sucede en la naturaleza.

Sin embargo, es posible que el átomo de Hidrógeno no es un buen átomo de saturación de valencias de borde por sus características electrónicas o su tipo de orbitales; posiblemente le impiden bloquear la reactividad de los orbitales “d” que tienen los metales de transición estudiados, lo que impide que los resultados arrojados por nuestros modelos no predigan las propiedades electrónicas de los sólidos.

Para predecir propiedades electrónica de sistemas altamente orientados de Cu, Ag y Pt (100), el modelo de saturación de valencias no es una buena opción, ya que utilizando átomos de Hidrógeno como átomos de saturación estos modelos no reproducen el Gap, la función trabajo y los mapeos del HOMO y LUMO no presentan periodicidad en ninguno de los casos con un nivel de teoría HF/LANL1MB.

Referencias

1. L.H. Mendoza-Huizar, M. Palomar-Pardave, J.Robles “A *theoretical quantum study on the distribution of electrophilic and nucleophilic active sites on the Au (100) surface modeled as finite clusters*” Journal of molecular (Thochem) 679 (2004) 187-194.
2. C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*. Ed. Wiley, New York, 1976.
3. C.H. Rios-Reyes, R.L. Camacho-Mendoza and L.H. Mendoza-Huizar. “A *theoretical quantum study of the distribution of electrophilic and nucleophilic active sites on Ag(100) surfaces modeled as Finite Clusters*” J.Mex.Chem Soc. 2006, 50(1), 31-39.
4. F.A Cotton y G. Wilkinson “*Química Inorgánica Avanzada*”, Ed. Limusa S.A. de C.V. Novena Edición, 2001

Capítulo 5

Influencia del Incremento en el Tamaño de Cúmulo en la Determinación de Propiedades Electrónicas de Superficies Utilizando Cúmulos de Tamaño Finito.

5.1 Introducción

La principal ventaja de la metodología teórica que incluye simulaciones computacionales es, que los datos arrojados deben convergir a las propiedades macroscópicas. Una manera para simular fenómenos que suceden en la superficie es, incrementando el tamaño del cúmulo. Este método desprecia la reactividad adicional que le dan los átomos de borde al sistema, debido a que los átomos más internos están rodeados por muchos átomos dentro del empaquetamiento atómico del sistema y, de esta manera desde cualquier punto se ve el mismo entorno y se minimizan los errores que puede adicionar los átomos de borde en los resultados.

Como se ha mencionado para tener buenas predicciones es necesario incrementar considerablemente el tamaño del cúmulo y, esto es una desventaja, ya que si incluimos cada vez más y más átomos, la descripción llegará a ser más segura, sin embargo el tiempo de cálculo y la cantidad de memoria requerida incrementará considerablemente a medida que el número de electrones se aumente. Para resolver este problema en este trabajo se utilizó un nuevo algoritmo para la construcción de cúmulos que simulan superficies monocristalinas¹; con estas nuevas estructuras con máxima simetría se obtuvo una reducción importante en el tiempo de cálculo. Este algoritmo hace una optimización de las coordenadas de los núcleos, donde las funciones base son centradas; disminuyendo de esta manera las operaciones involucradas durante los cálculos cuánticos.

5.2 Metodología

La distribución de sitios activos para Cu, Ag y Pt se determinó utilizando como modelos, cúmulos de tamaño finito de 1, 2, 4 y 6 celdas unitarias de estructura fcc en su orientación (100), (110) y (111) modelados con un nuevo algoritmo¹. Los modelos empleados se ilustran en la Figura 5.1, 5.2 y 5.3 respectivamente. Los cálculos se realizaron basados en datos cristalográficos² y manteniendo la geometría fija de los cúmulos.

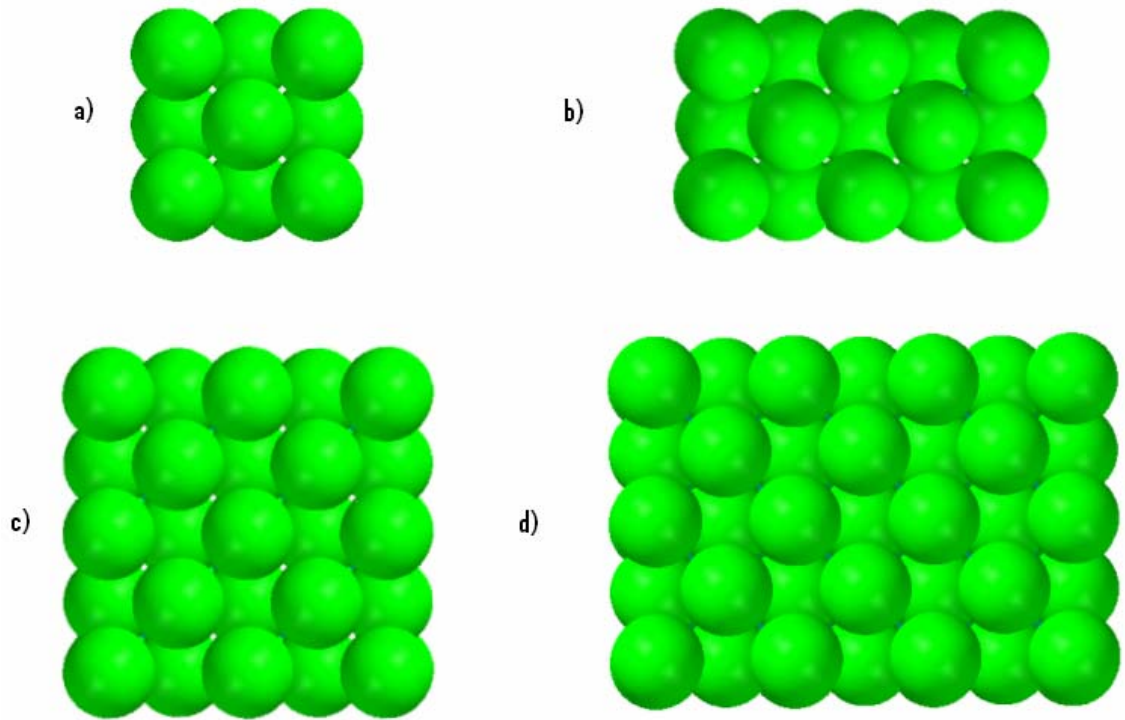


Figura 5.1 Modelos utilizados para simular la superficie de los metales estudiados en su orientación (100), a) Superficie de una celda unitaria (14 átomos), b) Superficie de dos celdas unitarias (23 átomos), c) Superficie de 4 celdas unitarias (38 átomos) y d) Superficie de 6 celdas unitarias (53 átomos).

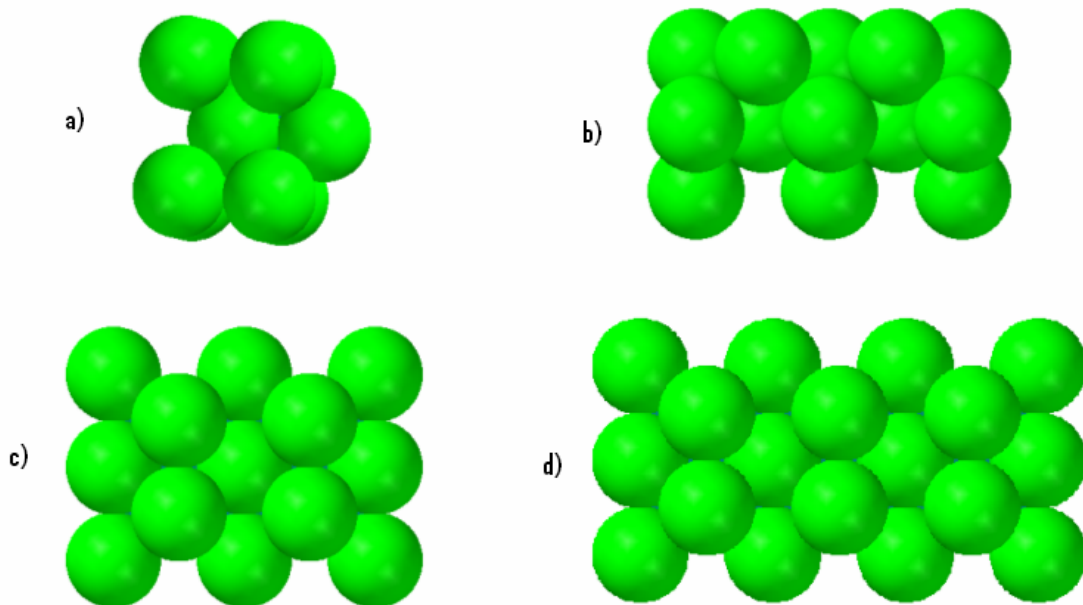


Figura 5.2 Modelos utilizados para simular la superficie de los metales estudiados en su orientación (110), a) Superficie de una celda unitaria (10 átomos), b) Superficie de dos celdas unitarias (16 átomos), c) Superficie de 4 celdas unitarias (26 átomos) y d) Superficie de 6 celdas unitarias (36 átomos).

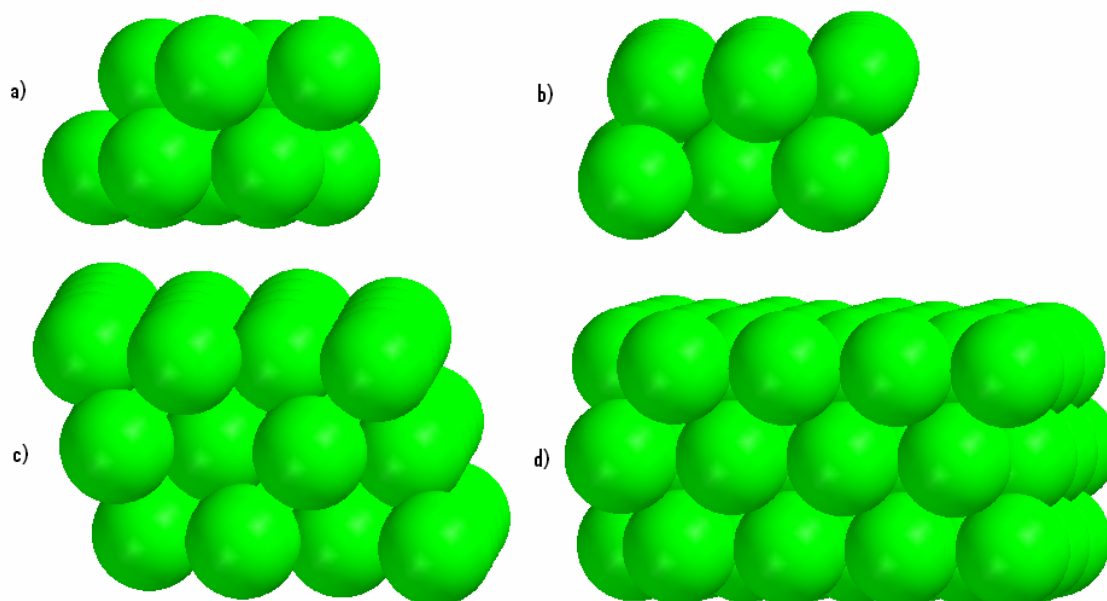


Figura 5.3 Modelos utilizados para simular la superficie de los metales estudiados en su orientación (111), a) Superficie de una celda unitaria (12 átomos), b) Superficie de dos celdas unitarias (24 átomos), c) Superficie de 4 celdas unitarias (48 átomos) y d) Superficie de 6 celdas unitarias (72 átomos).

A partir de cálculos Hartree-Fock, la teoría de funcionales de la densidad y los pseudopotenciales de Hay and Wadt (LANL1MB)³. Se analizaron los datos para obtener la celda electrónica unitaria de Cu, Ag y Pt. Se analizó la distribución de los sitios activos para las superficies, (100), (110) y (111), utilizando los índices de reactividad provenientes de la Teoría de los Funcionales de la Densidad, tal como la función Fukui (el HOMO en la aproximación de core congelado), en donde estos parámetros fueron calculados mediante un proceso de calibración para conocer la importancia que tiene los efectos relativistas y la correlación electrónica, así como el número de electrones considerados para realizar los cálculos sobre estos sistemas. Los niveles de teoría utilizados fueron: HF/LANL1MB, HF/LANL2DZ, B3LYP/LANL1MB y B3LYP/LANL2DZ en todos los casos.

5.3 Resultados y Discusiones

Con la finalidad de encontrar la CEU y la distribución de sitios activos en Cu, Ag y Pt; las propiedades electrónicas que se estudiaron fueron: El GAP, la Función Trabajo Φ y los mapeos de HOMO y LUMO. Para determinar el nivel de teoría que fue el óptimo para hacer estos estudios se consideró; el porcentaje de error con respecto a la propiedad estudiada y el tiempo de cálculo.

5.3.1 Orientación (100)

5.3.1.1 Cobre

En el proceso de calibración que se llevo acabo a los modelos estudiados (ver fig. 5.1) se puede concluir que, los efectos relativistas y el incremento en el número de electrones considerados para los cálculos; no afectan demasiado el cálculo de las propiedades de interés (ver apéndice A). Sin embargo la correlación electrónica si influye por lo que el nivel de Teoría que se seleccionó como el que predice de una mejor manera los sistemas es B3LYP/LANL1MB.

La reactividad del sistema esta relacionada con la **Energía del Gap** (E_g), los resultados obtenidos de cobre se muestran en la siguiente tabla (Tabla 5.1).

Tabla 5.1 Valores de energía de Gap para Cobre (100) en el nivel de teoría B3LYP/LANL1MB

<i>No. de Átomos de Cobre</i>	<i>(E_g) eV</i>
14	1.606
23	0.813
38	0.270
53	0.665

En este caso aunque la Energía del Gap tiende a disminuir, lo que indica que se hace más reactivo, los valores no convergen a un valor; por esta razón se concluye que los modelos empleados y el nivel de Teoría B3LYP/LANL1MB no permiten precisar la CEU capaz de determinar la energía del Gap para Cu (100).

La **Función Trabajo** (Φ) es una propiedad que varía según la orientación de cada metal, en el caso de Cu (100), el valor experimental reportado en la literatura² es 4.59 eV. En la tabla 5.2 se muestran los porcentajes de error que presentaron los modelos empleados.

Tabla 5.2 Porcentaje de error obtenido en la Función Trabajo teórica, para Cobre (100) con respecto al valor experimental. Todos los cálculos se realizaron en el nivel de teoría B3LYP/LANL1MB

<i>No. de Átomos de Cobre</i>	<i>Φ eV Obtenida</i>	<i>% error de la ϕ</i>
14	4.429	3.502
23	4.322	5.849
38	3.826	16.652
53	3.887	15.319

Como se puede observar en la tabla 5.2 el porcentaje de error respecto a la función trabajo obtenida es menor para el modelo de 4 celdas unitarias; sin embargo este valor no converge con el porcentaje de error que se obtiene de 6 celdas unitarias. Además este valor aunque es el más pequeño de los modelos, no es tan pequeño para considerar que este modelo represente la CEU que puede determinar la función trabajo para Cobre (100).

Para determinar los sitios activos susceptibles a ataques electrofílicos en la figura 5.4 se muestran los **mapeos del HOMO** sobre una isosuperficie de densidad electrónica, para los modelos estudiados (ver Fig. 5.1) con un nivel de teoría B3LYP/LANL1MB. Las zonas rojas (claras) indican bajos valores de HOMO, y las zonas azules (oscuras) indican un valor alto.

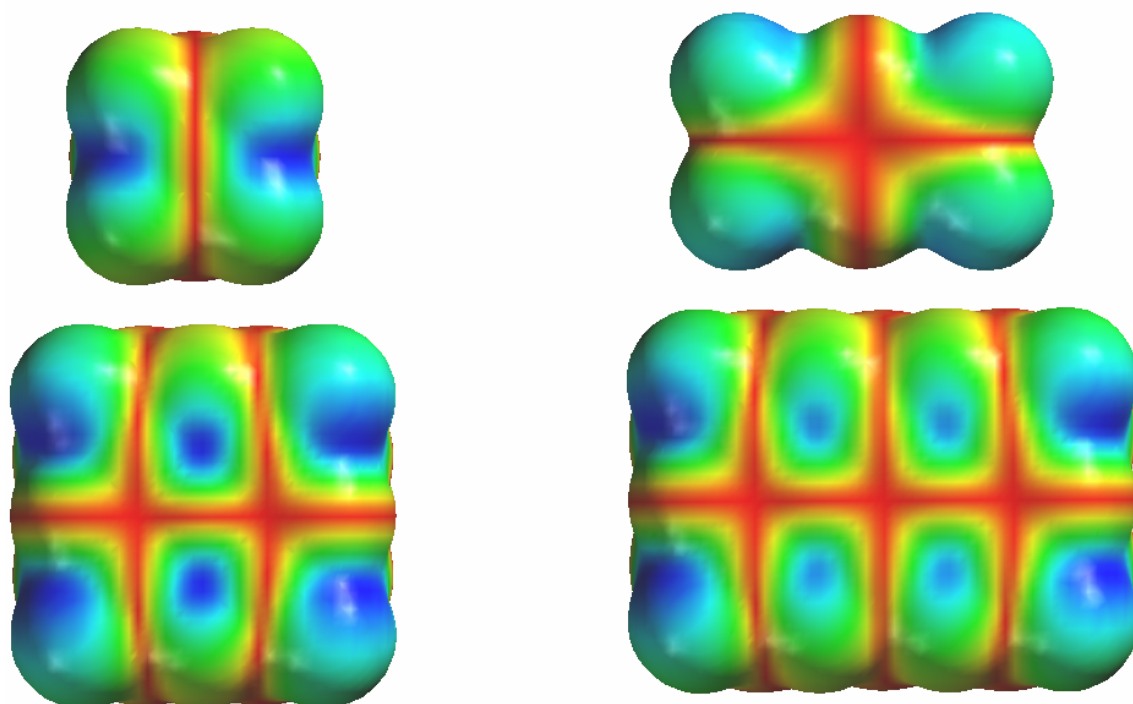


Figura 5.4 Mapeos del HOMO para Cu (100) sobre una isosuperficie de densidad ($\rho = 0.002$ e/ u.a.³) con un nivel de teoría B3LYP/LANL1MB. Las zonas claras indican bajos valores de HOMO, y las zonas oscuras indican un valor alto. Modelos utilizados a) 1 celda unitaria (14 átomos), b) 2 celdas unitarias (23 átomos), c) 4 celdas unitarias (38 átomos) y d) 6 celdas unitarias (53 átomos)

En la figura 5.4 se puede observar que al incrementar el tamaño del cúmulo la distribución de sitios con mayor valor del HOMO hay periodicidad, ya que en el modelo de una celda unitaria (a), esta región con mayor probabilidad de sufrir ataques electrofílicos se encuentra en el hueco; en el modelos de dos celdas unitarias (b), la región con mayor valor del HOMO esta localizada en la misma región aunque esta más desplazada sobre el átomo central; mientras que para los modelos de 4 y 6 celdas unitarias (c) y (d) respectivamente esta región se encuentra localizada en los huecos del sistema en ambos casos. Por lo que se concluye que la CEU que puede determinar los sitios susceptibles a ataques electrofílicos para Cu (100) es el modelo de 4 celdas unitarias (c) con un nivel de teoría B3LYP/LANL1MB.

Por otro lado en la Figura 5.5 se muestran los **mapeos del LUMO** sobre una isosuperficie de densidad para los modelos estudiados (ver Fig. 5.1) con un nivel de teoría B3LYP/LANL1MB. Las zonas rojas (claras) indican bajos valores de LUMO, y las zonas azules (oscuras) indican un valor alto.

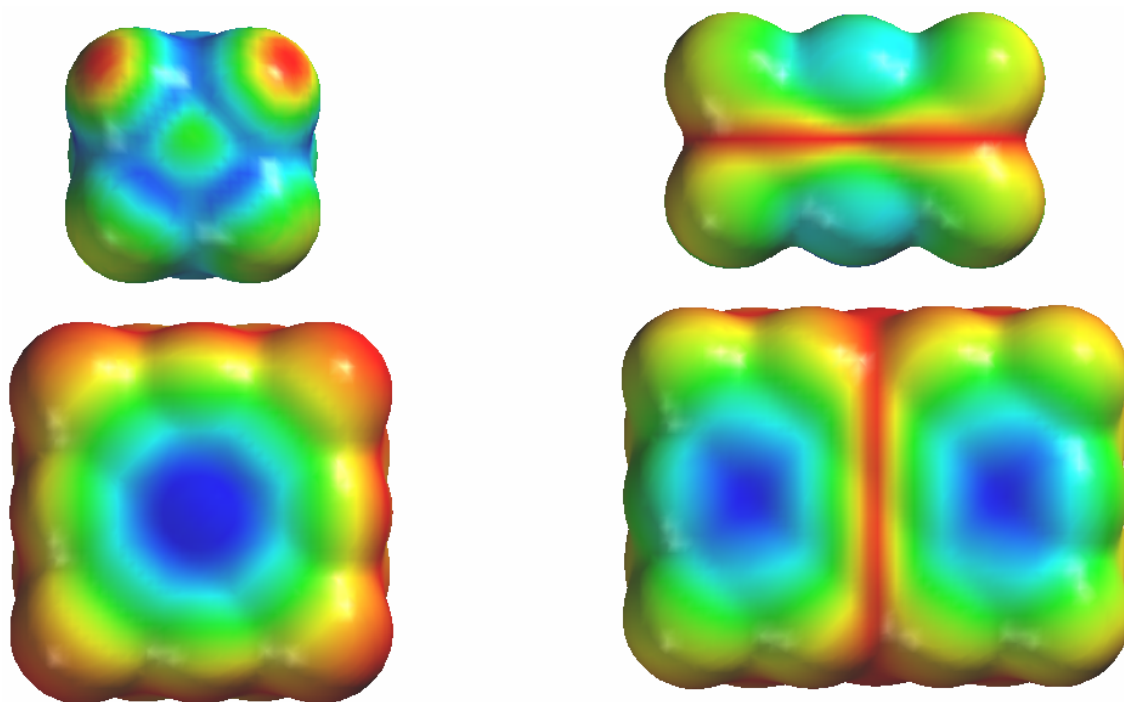


Figura 5.5 Mapeos del LUMO para Cu (100) sobre una isosuperficie de densidad ($\rho = 0.002$ e/ u.a.³) con un nivel de teoría B3LYP/LANL1MB. Las zonas claras indican bajos valores de LUMO, y las zonas oscuras indican un valor alto. Modelos utilizados a) 1 celda unitaria (14 átomos), b) 2 celdas unitarias (23 átomos), c) 4 celdas unitarias (38 átomos) y d) 6 celdas unitarias (53 átomos)

En la figura anterior, se puede observar que existe una periodicidad en los mapeos del LUMO, ya que en los modelos de mayor tamaño la distribución de reactividad está localizada en el hueco. En el modelo de una celda unitaria (a), la mayor reactividad está localizada en los huecos; mientras que en el modelo de dos celdas unitarias (b) un valor relativamente alto del LUMO se localiza sobre los átomos centrales superior e inferior; en el modelo de cuatro celdas unitarias (c) se observa una reactividad que se extiende sobre el átomo central del modelo de la superficie. Y finalmente el modelo de 6 celdas unitarias (d), la reactividad mantiene el mismo comportamiento del modelo de 4 celdas unitarias, la única diferencia es que ahora el sistema se divide en dos partes con el mismo comportamiento de extender la reactividad en el átomo central de cada una de estas regiones.

Por lo que es posible concluir que la CEU que predice la localización de sitios activos susceptibles a ataques nucleofílicos de los modelos empleados de Cu (100) con un nivel de teoría B3LYP/LANL1MB, es el modelo de 4 celdas unitarias. El sitio activo se localizó en la región central del modelo.

5.3.1.2 Plata

En el proceso de calibración para Plata (100) (ver fig 5.1) se puede observar que, la correlación electrónica y el incremento en el número de electrones considerados para el cálculo de las propiedades estudiadas; no afecta considerablemente los resultados obtenidos (ver apéndice B). Sin embargo el tiempo de cálculo se incrementa considerablemente al utilizarse estos factores. Por esta razón se determinó que, el nivel de teoría adecuado para hacer las mejores predicciones de las propiedades electrónicas de interés en un mínimo de tiempo es HF/LANL1MB.

El análisis de la reactividad de los modelos empleados (ver fig. 5.1), se llevó a cabo en base al comportamiento de la **Energía del Gap** (E_g). En la tabla 5.3 se muestran los resultados de los modelos empleando un nivel de Teoría HF/LANL1MB.

Tabla 5.3 Valores de energía de Gap para Plata (100) en el nivel de teoría HF/LANL1MB

<i>No. de Átomos de Plata</i>	<i>(E_g) eV</i>
14	4.535
23	2.844
38	2.178
53	2.637

La tabla presenta un comportamiento oscilante en la energía del Gap, esto es que no existe una tendencia a disminuir energéticamente. Por otro lado los valores no convergen a un mismo valor; esto imposibilita la determinación de la CEU que permita predecir las Energía del Gap con los modelos empleados, para Plata (100) con un nivel de teoría HF/LANL1MB.

La **Función Trabajo (ϕ)** reportada² para la Plata (100) es de 4.64 eV. El comportamiento que presentaron los modelos utilizados para el estudio se muestran en la Tabla 5.4; así como el porcentaje de error que representan los valores obtenidos en relación con el valor experimental reportado.

Tabla 5.4 Porcentaje de error obtenido en la Función Trabajo teórica, para Plata (100) con respecto al valor experimental. Todos los cálculos se realizaron en el nivel de teoría HF/LANL1MB

<i>No. de Átomos de Plata</i>	<i>ϕ eV obtenida</i>	<i>% error de la ϕ</i>
14	4.668	0.593
23	4.088	11.905
38	3.644	21.466
53	3.862	16.759

En la tabla 5.4, se puede observar que el modelo de 1 celda unitaria tiene el menor porcentaje de error de la Función Trabajo obtenida con relación al valor experimental reportado. Sin embargo debido a que al incrementar el tamaño del cúmulo los porcentajes de error no convergen a un valor cercano a este valor, no es posible decir que este modelo sea la CEU que prediga la Función Trabajo de la Plata (100) analizada con un nivel de teoría HF/LANL1MB.

En la figura 5.6 se muestran los **mapeos del HOMO** sobre una isosuperficie de densidad electrónica, para los modelos estudiados (ver Fig. 5.1) con un nivel de teoría HF/LANL1MB. Las zonas rojas (claras) indican bajos valores de HOMO, y las zonas azules (oscuras) indican un valor alto. Este código de colores nos facilita la determinación de sitios con una mayor susceptibilidad a sufrir ataques electrofílicos.

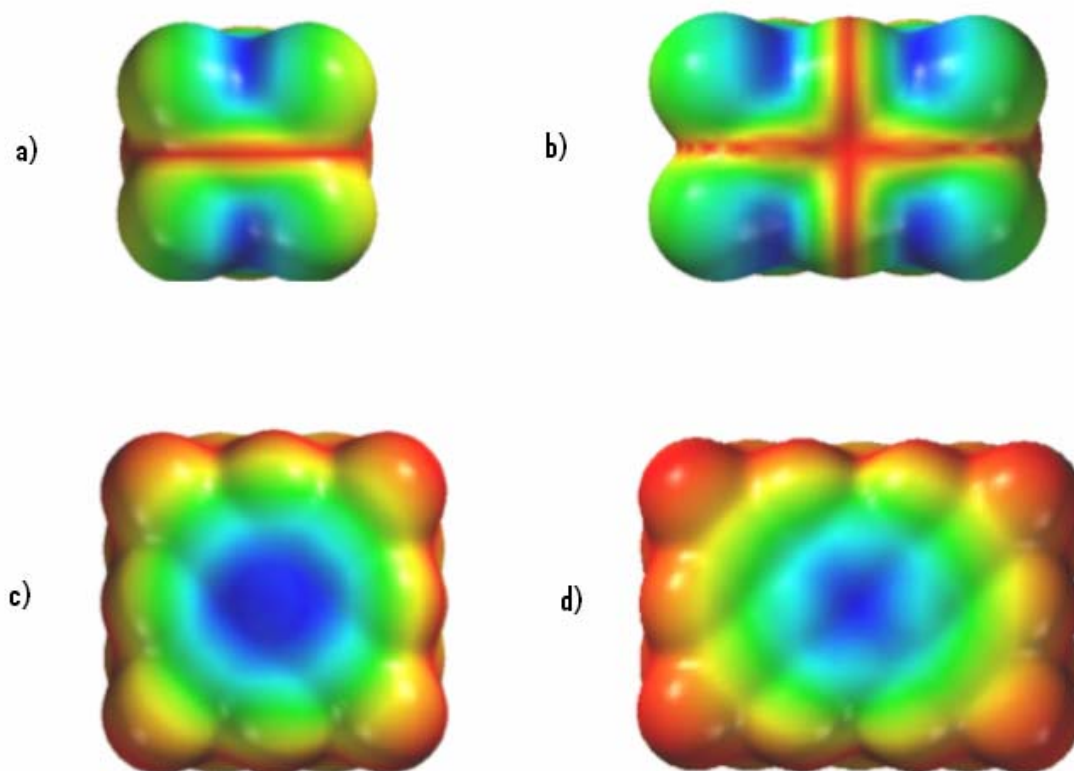


Figura 5.6 Mapeos del HOMO para Ag (100) sobre una isosuperficie de densidad ($\rho = 0.002$ e/ u.a.³) con un nivel de teoría HF/LANL1MB. Las zonas claras indican bajos valores de HOMO, y las zonas oscuras indican un valor alto. Modelos utilizados a) 1 celda unitaria (14 átomos), b) 2 celdas unitarias (23 átomos), c) 4 celdas unitarias (38 átomos) y d) 6 celdas unitarias (53 átomos)

En la Figura 5.6, se puede observar claramente que la ubicación del sitio con mayor probabilidad de sufrir un ataque electrofílico es en el hueco; en el modelo de una celda unitaria (a) y dos celdas unitarias (b), el mayor valor del HOMO se encuentra en el hueco los átomos superiores e inferiores. En el caso de los modelos de 4 celdas unitarias (c) y 6 celdas unitarias (d), el mayor valor del HOMO se extiende sobre los átomos centrales de ambos sistemas de manera idéntica.

Por lo que se puede concluir que la CEU que predice la localización del sitio con mayor probabilidad de sufrir un ataque electrofílico; es el modelo de 4 celdas unitarias (c), con un nivel de teoría HF/LANL1MB

Para determinar la ubicación de sitios activos para ataques nucleofílicos en la Figura 5.7 se muestran los **mapeos del LUMO** sobre una isosuperficie de densidad para los modelos estudiados (ver Fig. 5.1) con un nivel de teoría HF/LANL1MB. Las zonas rojas (claras) indican bajos valores de LUMO, y las zonas azules (oscuras) indican un valor alto.

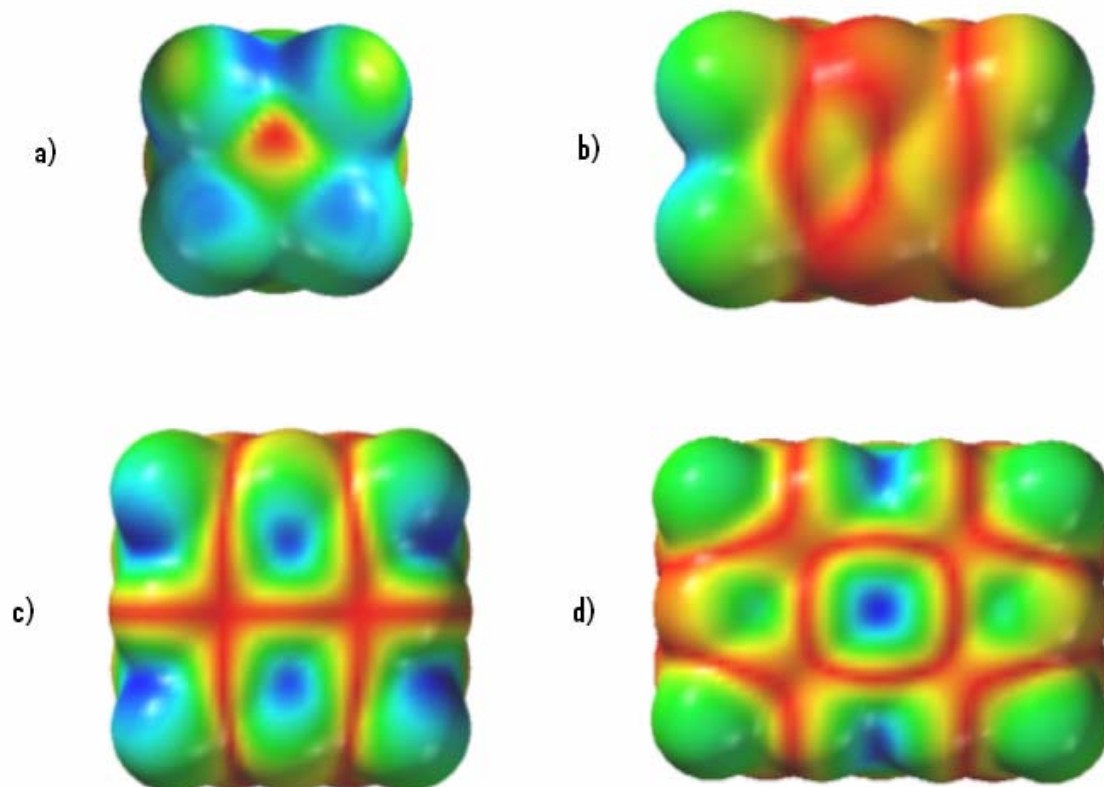


Figura 5.7 Mapeos del LUMO para Ag (100) sobre una isosuperficie de densidad ($\rho = 0.002$ e/ u.a.³) con un nivel de teoría HF/LANL1MB. Las zonas claras indican bajos valores de LUMO, y las zonas oscuras indican un valor alto. Modelos utilizados a) 1 celda unitaria (14 átomos), b) 2 celdas unitarias (23 átomos), c) 4 celdas unitarias (38 átomos) y d) 6 celdas unitarias (53 átomos).

En la figura anterior, se observa que existe o no existe una periodicidad en los mapeos del LUMO, ya que en los modelos empleados la distribución de reactividad es diferente. En el modelo de una celda unitaria (a), la mayor reactividad está localizada sobre los átomos; mientras que en el modelo de dos celdas unitarias (b) un valor relativamente alto del LUMO se localiza sobre los átomos de las caras laterales a la superficie; en el modelo de cuatro celdas unitarias (c) se observa una reactividad que se ubica en los huecos de la superficie. Y finalmente el modelo de 6 celdas unitarias (d), la reactividad está localizada únicamente en los huecos centrales de la superficie.

Dado lo anterior se concluye que, con los modelos empleados y el nivel de Teoría HF/LANL1MB; no es posible determinar la CEU que prediga la localización de sitios activos a ataques nucleofílicos.

5.3.1.3 Platino

En el proceso de calibración que se llevó a cabo a los modelos estudiados (ver fig. 5.1) se determinó que, la correlación y el incremento en el número de electrones considerados en los cálculos; no son factores que incrementen de manera considerable la precisión de los resultados obtenidos para las propiedades que nos interesan (ver apéndice C). Por lo que el nivel de teoría que se seleccionó como el que predice de una mejor manera los sistemas de platino es HF/LANL1MB.

Para estudiar como se ve influenciado el comportamiento de la reactividad del sistema se estudió **Energía del Gap** (E_g). Los resultados obtenidos para Platino se muestran en la siguiente tabla (Tabla 5.5).

Tabla 5.5 Valores de energía de Gap para Platino (100) en el nivel de teoría HF/LANL1MB

<i>No. de Átomos de Platino</i>	<i>(E_g) eV</i>
14	1.33253
23	1.80418
38	1.39726
53	1.67198

En este caso los valores obtenidos no convergen a ningún valor a medida que se aumenta el tamaño del cúmulo, por está razón se concluye que los modelos y el nivel de teoría empleados no permiten determinar la CEU que representa la energía del Gap para Pt (100).

La **Función Trabajo** (Φ) reportado en la literatura⁴ para Pt (100) es 4.52 eV. En la tabla 5.6 se muestran los porcentajes de error que presentaron los modelos empleados.

Tabla 5.6 Porcentaje de error obtenido en la Función Trabajo teórica, para Platino (100) con respecto al valor experimental. Todos los cálculos se realizaron en el nivel de teoría HF/LANL1MB

<i>No. de Átomos de Platino</i>	<i>Φ eV Obtenida</i>	<i>% error de la ϕ</i>
14	4.953	7.911
23	5.278	14.987
38	4.747	3.419
53	4.897	6.696

Como se observa en la tabla 5.6, el modelo que tiene un menor porcentaje de error, respecto a la función trabajo obtenida es el modelo de 4 celdas unitarias; sin embargo este modelo no se puede considerar como la CEU que predice la Función Trabajo para Pt (100). Porque este porcentaje de error es relativamente grande y el incrementar el tamaño del cúmulo los valores obtenidos no convergen a este valor. Por esto se concluye que no es posible determinar la CEU que prediga la Función Trabajo para Pt (100) con los modelos planteados y el nivel de teoría HF/LANL1MB.

En la Figura 5.8 se muestran los **mapeos del HOMO** sobre una isosuperficie de densidad para los modelos de Platino estudiados (ver Fig. 5.1) con un nivel de teoría HF/LANL1MB. Las zonas rojas (claras) indican bajos valores de HOMO, y las zonas azules (oscuras) indican un valor alto

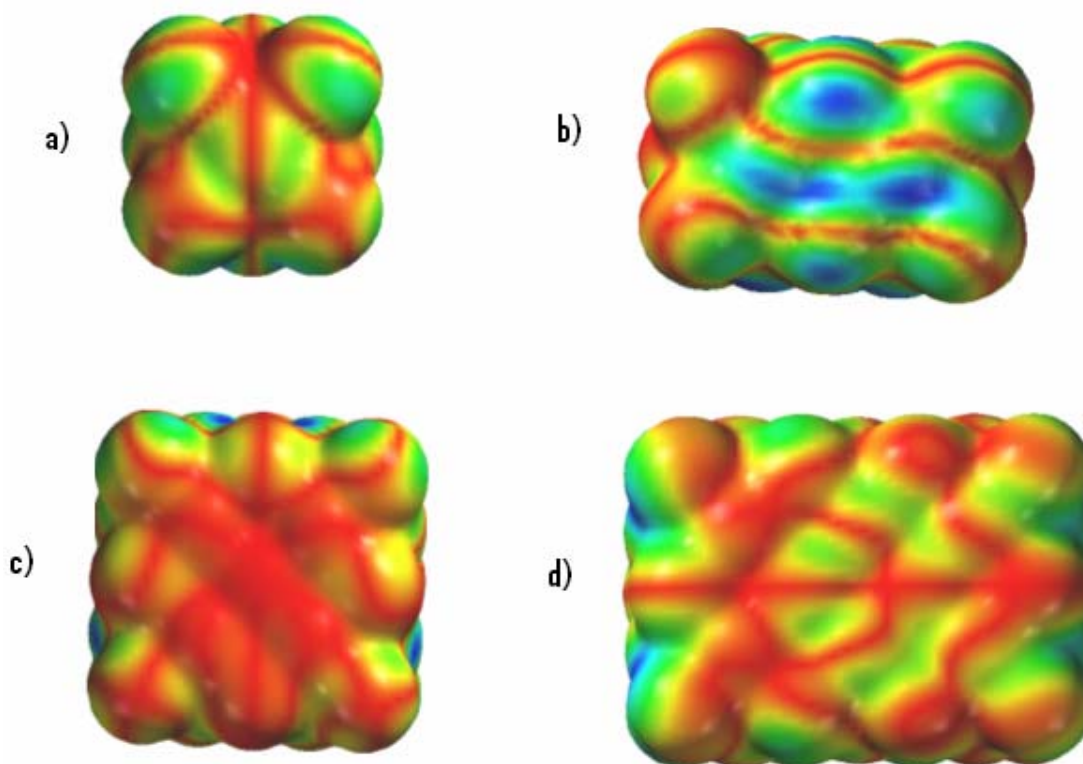


Figura 5.8 Mapeos del HOMO para Pt (100) sobre una isosuperficie de densidad ($\rho = 0.002$ e/ u.a.³) con un nivel de teoría HF/LANL1MB. Las zonas claras indican bajos valores de HOMO, y las zonas oscuras indican un valor alto. Modelos utilizados a) 1 celda unitaria (14 átomos), b) 2 celdas unitarias (23 átomos), c) 4 celdas unitarias (38 átomos) y d) 6 celdas unitarias (53 átomos).

En la figura 5.8 no se presenta ninguna periodicidad en la ubicación de los sitios con un valor mayor del HOMO, en el modelo de 1 celda unitaria (a), no hay una región localizada con mayor valor del HOMO; en el modelo de 2 celdas unitarias (b), la reactividad se encuentra sobre los átomos centrales del sistema; en el modelo de 4 celdas unitarias (c), la reactividad se desplaza sobre átomos laterales de la superficie; y finalmente el modelo de 6 celdas unitarias (d) la reactividad esta localizada en los huecos de las caras laterales a la superficie. Lo anterior indica que es necesario aumentar el tamaño de cúmulo para obtener periodicidad en la distribución de sitios activos susceptibles a sufrir un ataque electrofílico.

En la Figura 5.9 se muestran los **mapeos del LUMO** para los modelos de Platino (100) propuestos (ver Fig. 5.1). Las zonas claras indican bajos valores de LUMO, y las zonas oscuras indican un valor alto.

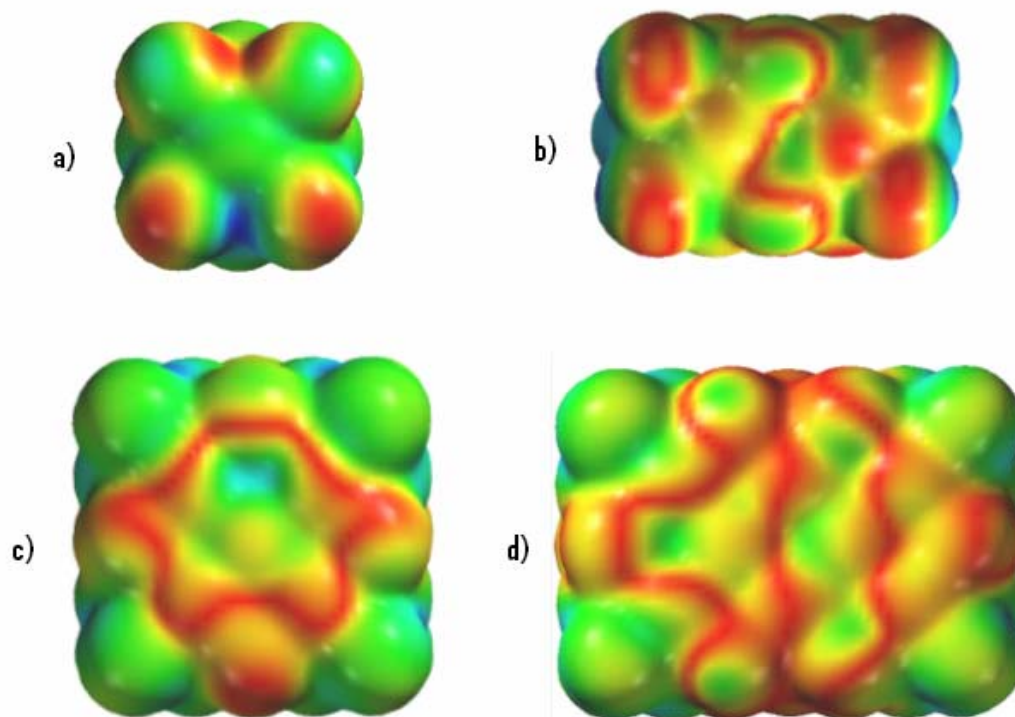


Figura 5.9 Mapeos del LUMO para Pt (100) sobre una isosuperficie de densidad ($\rho = 0.002 \text{ e/u.a.}^3$) con un nivel de teoría HF/LANL1MB. Las zonas claras indican bajos valores de LUMO, y las zonas oscuras indican un valor alto. Modelos utilizados a) 1 celda unitaria (14 átomos), b) 2 celdas unitarias (23 átomos), c) 4 celdas unitarias (38 átomos) y d) 6 celdas unitarias (53 átomos).

En la figura anterior al igual que en el caso del mapeos del HOMO, los mapeos del LUMO de los modelos no presentan periodicidad en la localización de los sitios activos, susceptibles a ataques en este caso nucleofílicos. Ya que en todos los casos lo sitios con mayor probabilidad de sufrir este tipo de ataques se desplazo a los huecos de las caras laterales a la superficie; mientras que en la superficie modelada no se presento en ninguno de los casos un valor alto de LUMO. Por esto se llega a la conclusión de que es necesario incrementar el tamaño de los modelos empleados para determinar la CEU que prediga los sitios susceptibles a ataques nucleofílicos en Platino (100).

5.3.2 Orientación (110)

5.3.2.1 Cobre

En el proceso de calibración se observó que, el número de átomos y la correlación electrónica no son factores que influyen de manera considerable en los resultados obtenidos del análisis de Cobre (110) (ver apéndice D), por lo que se determinó que el nivel de teoría adecuado para este estudio es HF/LANL1MB.

Para analizar como se comporta la reactividad de los modelos empleados (ver figura 5.2) se analizó la energía del Gap (E_g), y los resultados se muestran en la Tabla (5.7),

Tabla 5.7 Valores de energía de Gap para Cobre (110) en el nivel de teoría HF/LANL1MB

<i>No. de Átomos de Cobre</i>	<i>(E_g) eV</i>
10	3.832
16	3.269
26	3.511
36	3.036

En este caso en la tabla 5.7 observa que, aunque los valores de **Energía del Gap** son muy próximos entre sí no se converge a un valor, además los valores son fluctuantes, esto es que no presentan una tendencia a disminuir; por estas razones se llega a la conclusión de que, con los modelos empleados y el nivel de teoría HF/LANL1MB no es posible determinar la CEU; que prediga la energía del Gap para Cobre (110).

La **Función Trabajo** (ϕ) reportada² para Cobre (110) es 4.48 eV. El análisis de datos arroja así como el porcentaje de error entre valores obtenidos y el reportado se presenta en la tabla 5.8.

Tabla 5.8 Porcentaje de error obtenido en la Función Trabajo teórica, para Cobre (110) con respecto al valor experimental. Todos los cálculos se realizaron en el nivel de teoría HF/LANL1MB.

<i>No. de Átomos De Cobre</i>	<i>ϕ eV Obtenida</i>	<i>% error de la Φ</i>
10	4.337	3.197
16	4.104	8.382
26	4.511	0.682
36	3.947	11.898

Como se puede ver en la tabla anterior, el modelo que predice con un menor porcentaje de error la función trabajo reportada es el de 4 celdas unitarias. Sin embargo este modelo no puede determinarse como la CEU que predice la Función trabajo de Cobre (110); debido a que al incrementar el tamaño del cúmulo el porcentaje de error incrementa considerablemente. Por lo que se llega a la conclusión de que los modelos y el nivel de teoría HF/LANL1MB, no permiten determinar la CEU para la función trabajo de Cobre (110)

Para determinar los sitios activos susceptibles a ataques electrofílicos se realizaron los mapeos del HOMO para los modelos estudiados (ver fig 5.2). A continuación en la figura 5.10 se muestran los **mapeos del HOMO** sobre una isosuperficie de densidad con un nivel de teoría HF/LANL1MB. Las zonas claras indican bajos valores de HOMO, y las zonas oscuras indican un valor alto.

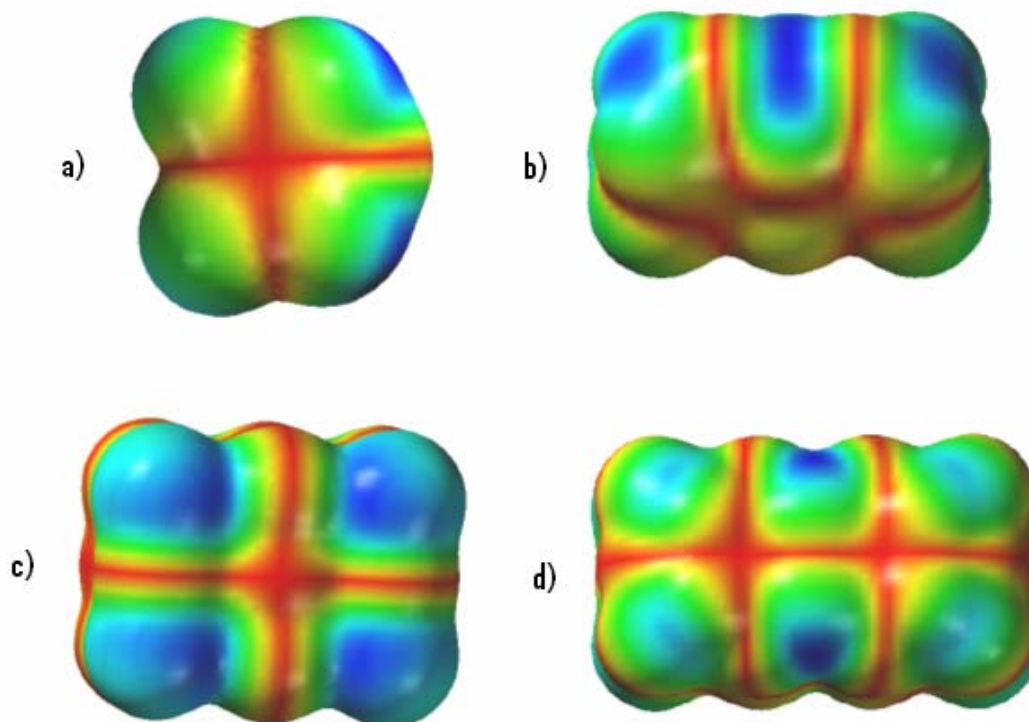


Figura 5.10 Mapeos del HOMO para Cu (110) sobre una isosuperficie de densidad ($\rho = 0.002$ e/ u.a.³) con un nivel de teoría HF/LANL1MB. Las zonas claras indican bajos valores de HOMO, y las zonas oscuras indican un valor alto. Modelos utilizados a) 1 celda unitaria (10 átomos), b) 2 celdas unitarias (16 átomos), c) 4 celdas unitarias (26 átomos) y d) 6 celdas unitarias (36 átomos).

Los mapeos del HOMO de la figura anterior, no reflejan periodicidad en la localización de la distribución de la densidad electrónica, ya que los sitios con mayor valor del HOMO están ubicados en posiciones distintas, por ejemplo en el modelo de 1 celda unitaria (a) la localización de la densidad electrónica está en los huecos de la superficie; en el modelo de 2 celdas unitarias (b), la reactividad está nuevamente en los huecos de la superficie; mientras que en el modelo de 4 celdas unitarias (c) la reactividad se encuentra sobre los átomos de la superficie. Y finalmente en el modelo de 6 celdas unitarias (d) el mayor valor del HOMO está en las posiciones de puente entre la capa de átomos de la superficie y la inferior.

Por lo anterior se concluye que el tamaño de los modelos empleados y el nivel de teoría HF/LANL1MB debe ser incrementado para que sea posible determinar la CEU capaz de predecir los sitios activos a un ataque electrofílico.

Para determinar los sitios activos susceptibles a un ataque nucleofílico se determinaron los **mapeos del LUMO** sobre una isosuperficie de densidad con un nivel de teoría HF/LANL1MB. Las zonas rojas (claras) indican bajos valores de LUMO, y las zonas azules (oscuras) indican un valor alto. Estos mapeos se muestran en la figura 5.11.

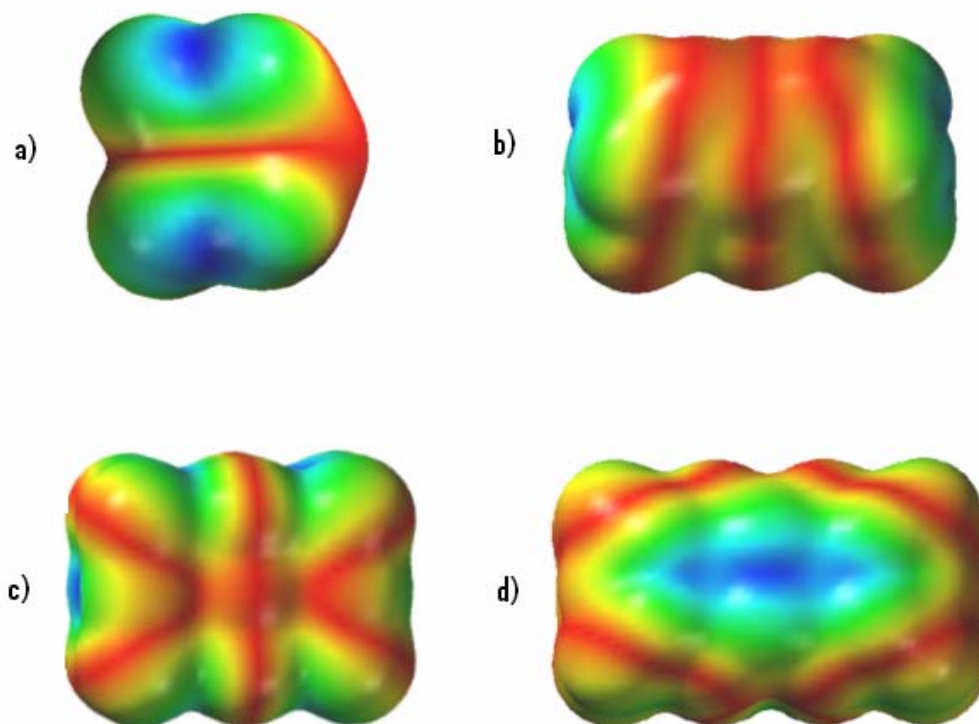


Figura 5.11 Mapeos del LUMO para Cu (110) sobre una isosuperficie de densidad ($\rho = 0.002$ e/ u.a.³) con un nivel de teoría HF/LANL1MB. Las zonas claras indican bajos valores de LUMO, y las zonas oscuras indican un valor alto. Modelos utilizados a) 1 celda unitaria (10 átomos), b) 2 celdas unitarias (16 átomos), c) 4 celdas unitarias (26 átomos) y d) 6 celdas unitarias (36 átomos)

En la figura anterior, se observa que no hay una distribución de sitios activos a ataques nucleofílicos que sea periódica a medida que se incrementa el tamaño del cúmulo; ya que en el modelo de 1 celda unitaria (a), la reactividad se presenta en el puede de los átomos laterales a la superficie; en el modelo de dos celdas unitarias (b), la reactividad se desplaza nueva mente a las caras laterales a la superficie, pero ahora en los huecos; este comportamiento se mantiene en el modelo de 4 celdas unitarias (c). Finalmente en el modelo de 6 celdas unitarias (d), esta reactividad se extiende sobre el hueco que existe entre los átomos centrales de la superficie.

Lo anterior justifica que, el tamaño de los modelos empleados y el nivel de teoría HF/LANL1MB debe ser aumentado para poder determinar la CEU que, prediga los sitios activos susceptibles a un ataque nucleofílico en Cu (110)

5.3.2.2 Plata

Los efectos de correlación y un incremento en el número de electrones considerado en los cálculos (ver apéndice E); no resultaron ser factores que contribuyan de manera importante en una buena predicción de propiedades electrónicas de interés para estos modelos. Por esta razón el nivel de teoría que se consideró el óptimo para el estudio fue HF/LANL1MB.

La **Energía del Gap** (E_g) en este caso presento el siguiente comportamiento que se muestra en la Tabla 5.9.

Tabla 5.9 Valores de energía de Gap para Plata (110) en el nivel de teoría HF/LANL1MB

<i>No. de Átomos de Plata</i>	<i>(E_g) eV</i>
10	3.499
16	3.144
26	5.244
36	2.903

Como se puede observar los resultados obtenidos en la Tabla 5.9, no presentan ninguna tendencia y, los valores no convergen a un valor común; por estas razones es imposible determinar que alguno de los modelos utilizados para el estudio con un nivel de teoría HF/LANL1MB, pueda ser la CEU que prediga el comportamiento del Gap para Ag (110).

La **Función Trabajo** (ϕ) reportada para Plata (110) es de 4.52 eV, en base a este dato reportado en la literatura², se determinó el porcentaje de error de la función trabajo obtenida de los resultados que presentaron los modelos estudiados (ver Fig 5.2) con un nivel de teoría HF/LANL1MB. Estos resultados se presentan en la Tabla 5.10.

Tabla 5.10 Porcentaje de error obtenido en la Función Trabajo teórica, para Plata (110) con respecto al valor experimental. Todos los cálculos se realizaron en el nivel de teoría HF/LANL1MB.

<i>No. de Átomos de Plata</i>	<i>ϕ eV obtenida</i>	<i>% error de ϕ eV</i>
10	4.203	7.002
16	3.989	11.744
26	4.246	6.070
36	3.831	15.247

En la Tabla 5.10, se muestran valores de la Función Trabajo obtenida muy alejados del valor experimental reportado. Debido a que los porcentajes de error obtenidos son demasiado grandes y no presentan una tendencia a disminuir, hasta llegar a valores muy pequeños; no es posible determinar la CEU que prediga la Función Trabajo de Plata (110) con los modelos y el nivel de teoría empleados.

Los **mapeos del HOMO** sobre una isosuperficie de densidad con un nivel de teoría HF/LANL1MB, se presentan en la figura 5.12. Las zonas rojas (claras) indican bajos valores de HOMO, y las zonas azules (oscuras) indican un valor alto.

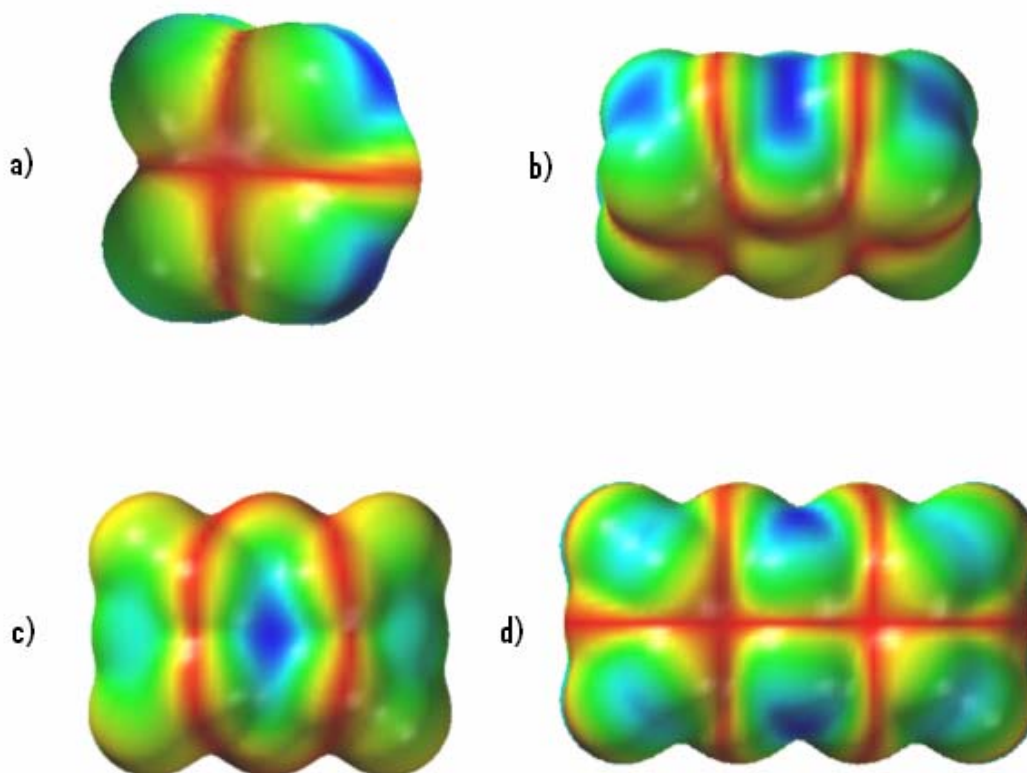


Figura 5.12 Mapeos del HOMO para Ag (110) sobre una isosuperficie de densidad ($\rho = 0.002$ e/ u.a.³) con un nivel de teoría HF/LANL1MB. Las zonas claras indican bajos valores de HOMO, y las zonas oscuras indican un valor alto. Modelos utilizados a) 1 celda unitaria (10 átomos), b) 2 celdas unitarias (16 átomos), c) 4 celdas unitarias (26 átomos) y d) 6 celdas unitarias (36 átomos).

En la Figura anterior, los sitios activos para un ataque electrofílico no presentan una periodicidad en su localización, esto es que los sitios con un mayor valor de HOMO están ubicados en posiciones diferentes a medida que se incrementa el tamaño del cúmulo. En el modelo de una celda unitaria (a), el sitio con mayor valor del HOMO está en los huecos de la superficie; en el modelo de 2 celdas unitarias (b), este comportamiento se mantiene; mientras que en el modelo de 4 celdas unitarias (c), el sitio activo se encuentra localizado con mayor intensidad en el hueco que existe entre los 4 átomos de la superficie y, con menor intensidad en los huecos que los rodean. Y finalmente en el modelo de 6 celdas unitarias (d), estos sitios activos están ubicados la posición de puente entre los dos átomos centrales de la capa superficial y la capa inferior a esta.

Por este comportamiento se puede concluir que, es necesario incrementar el tamaño de los modelos utilizados con el nivel de Teoría HF/LANL1MB; para que de esta manera sea posible determinar la CEU que prediga los sitios activos para ataques electrofílicos de Ag (110).

En la Figura 5.13 se presentan los **mapeos del LUMO** sobre una isosuperficie de densidad con un nivel de teoría HF/LANL1MB. Las zonas rojas (claras) indican bajos valores de LUMO, y las zonas azules (oscuras) indican un valor alto.

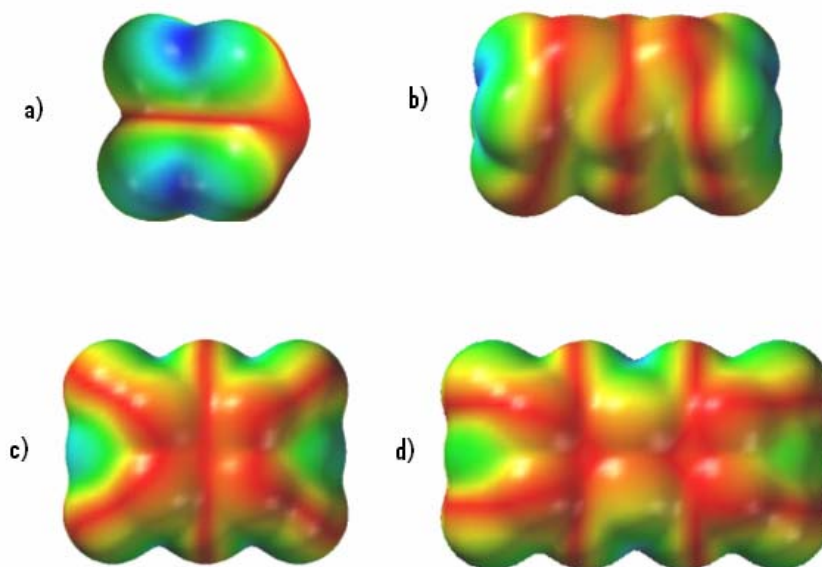


Figura 5.13 Mapeos del LUMO para Ag (110) sobre una isosuperficie de densidad ($\rho = 0.002$ e/ u.a.³) con un nivel de teoría HF/LANL1MB. Las zonas claras indican bajos valores de LUMO, y las zonas oscuras indican un valor alto. Modelos utilizados a) 1 celda unitaria (10 átomos), b) 2 celdas unitarias (16 átomos), c) 4 celdas unitarias (26 átomos) y d) 6 celdas unitarias (36 átomos).

En este caso se puede observar que, a medida que se incrementa el tamaño del cúmulo la reactividad no está localizada en la superficie, ya que en todos los casos esta reactividad se presenta en la posición de puente entre los átomos de las caras laterales a la superficie, por lo anterior se concluye que los modelos y el nivel de teoría empleados no permiten determinar la CEU que prediga el comportamiento de los sitios activos susceptibles a ataques nucleofílicos para Ag (110) y que una posible solución para determinarlos es incrementar el tamaño de modelo, para que de esta manera se pasiven los efecto de borde.

5.3.2.3 Platino

En el proceso de calibración realizado a los modelos empleados (ver Fig. 5.2), para el estudio de propiedades electrónicas se pudo observar que, la correlación electrónica y el incremento en el número de electrones considerados para el análisis de las propiedades que nos interesan; no afectan demasiado al cálculo (ver apéndice F) Por esta razón el nivel de Teoría seleccionado como el que predice de mejor manera en menor tiempo es HF/LANL1MB.

Para analizar la reactividad de los modelos de Pt (110), se analizó la **Energía del Gap** (E_g). Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.11.

Tabla 5.11 Valores de energía de Gap para Platino (110) en el nivel de teoría HF/LANL1MB

No. de Átomos de Platino	(E_g) eV
10	2.501
16	1.460
26	3.016
36	0.748

Los valores obtenidos de E_g no presentan ninguna tendencia y tampoco convergen entre sí a un valor; por esta razón es posible llegar a la conclusión de que, los modelos empleados y el nivel de teoría HF/LANL1MB no permiten determinar la CEU que prediga esta propiedad.

La **Función Trabajo** (ϕ) reportada² para Pt (110) es de 4.52 eV. En la Tabla 5.12 se muestra un comparativo entre la Función Trabajo obtenida y el porcentaje de error de estos valores con respecto al valor experimental reportado.

Tabla 5.12 Porcentaje de error obtenido en la Función Trabajo teórica, para Platino (110) con respecto al valor experimental. Todos los cálculos se realizaron en el nivel de teoría HF/LANL1MB

No. de Átomos de Platino	Φ eV Obtenida	% error de ϕ
10	5.534	22.442
16	5.305	17.375
26	5.714	26.414
36	3.403	24.719

En el caso de la tabla anterior, todos los modelos tienen porcentajes de error de la Función Trabajo obtenida con relación al valor experimental reportado. Por esta razón se concluye que los modelos utilizados y el nivel de Teoría no permiten determinar la CEU que prediga esta propiedad.

Para determinar los sitios activos susceptibles a ataques electrofílicos se realizaron los **mapeos del HOMO** para los modelos estudiados (ver fig 5.2). En la figura 5.14 se muestran estos mapeos sobre una isosuperficie de densidad con un nivel de teoría HF/LANL1MB. Las zonas rojas (claras) indican bajos valores de HOMO, y las zonas (azules) oscuras indican un valor alto.

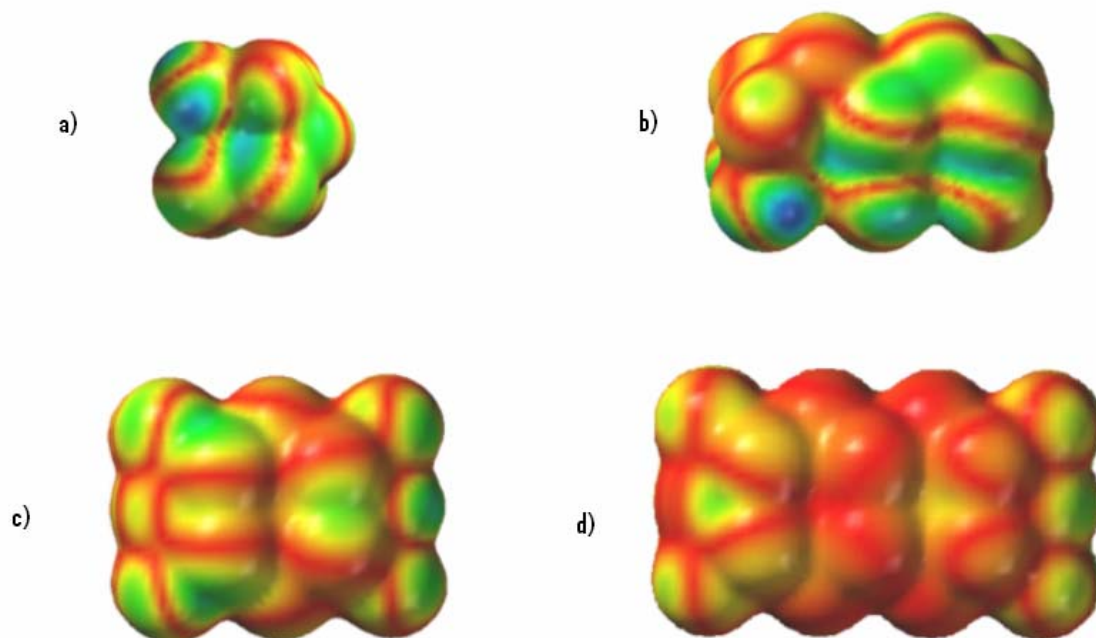


Figura 5.14 Mapeos del HOMO para Pt (110) sobre una isosuperficie de densidad ($\rho = 0.002$ e/ u.a.³) con un nivel de teoría HF/LANL1MB. Las zonas claras indican bajos valores de HOMO, y las zonas oscuras indican un valor alto. Modelos utilizados a) 1 celda unitaria (10 átomos), b) 2 celdas unitarias (16 átomos), c) 4 celdas unitarias (26 átomos) y d) 6 celdas unitarias (36 átomos).

En este caso la localización de los sitios con mayor probabilidad de sufrir un ataque electrofílico no presenta periodicidad en los modelos estudiados. En el modelos de una celda unitaria (a), la reactividad se desplaza las caras laterales a la superficie; en el modelo de 2 celdas unitarias (b) la superficie no presenta reactividad y solo existe un poco de reactividad sobre átomos de las caras laterales a la superficie; en el modelo de 4 celdas unitarias (c) y 6 celdas unitarias (d), la reactividad no está localizada en ninguna posición de los modelos.

Dado lo anterior se concluye que, los el tamaño de los modelos propuestos con el nivel de teoría utilizado; debe aumentar para permitir la determinación de la CEU que prediga la localización de los sitios más susceptibles a ataques electrofílicos.

Para determinar los sitios activos con mayor probabilidad de sufrir un ataque nucleofílico se determinaron los **mapeos del LUMO** sobre una isosuperficie de densidad con un nivel de teoría HF/LANL1MB. Las zonas claras indican bajos valores de LUMO, y las zonas oscuras indican un valor alto. Estos mapeos se muestran en la figura 5.15.

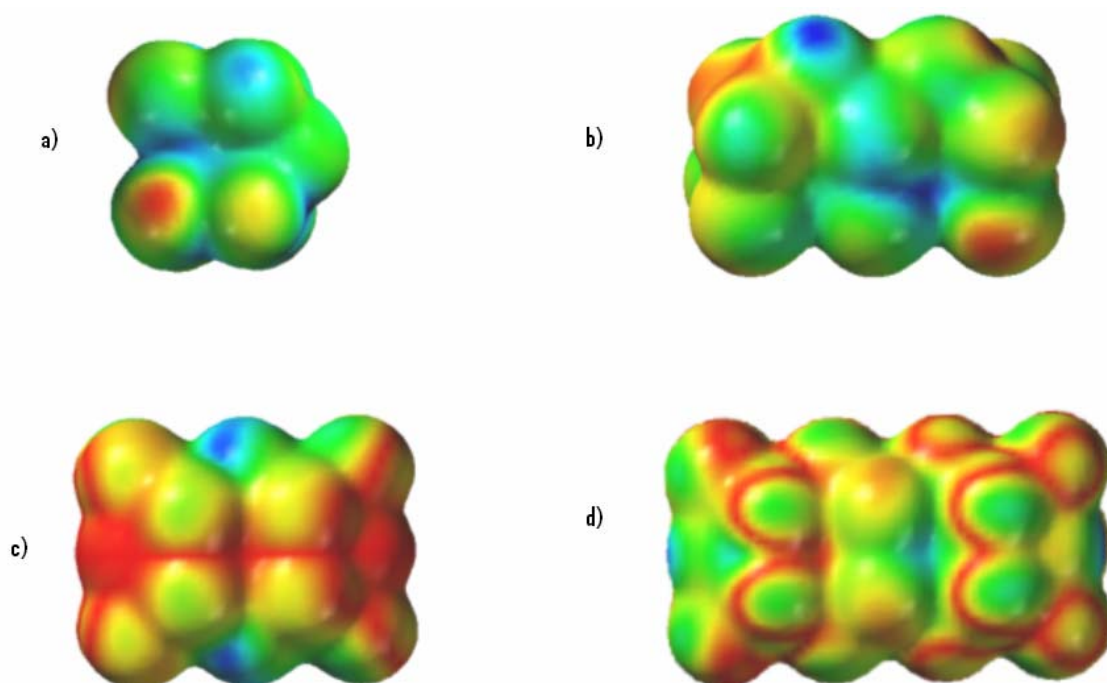


Figura 5.15 Mapeos del LUMO para Pt (110) sobre una isosuperficie de densidad ($\rho = 0.002$ e/ u.a.³) con un nivel de teoría HF/LANL1MB. Las zonas claras indican bajos valores de LUMO, y las zonas oscuras indican un valor alto. Modelos utilizados a) 1 celda unitaria (10 átomos), b) 2 celdas unitarias (16 átomos), c) 4 celdas unitarias (26 átomos) y d) 6 celdas unitarias (36 átomos).

Como se puede observar no existe una periodicidad en la localización de los sitios activos con mayor probabilidad de sufrir un ataque nucleofílico, debido a que en todos los modelos esta reactividad esta localizada en regiones diferentes. En el modelos de una celda unitaria (a), sobre la superficie no se tiene un valor elevado de LUMO, sin embargo estos sitios están localizados en los huecos de la cara lateral a la superficie; en el modelo de dos celdas unitarias (b) la reactividad está localizada sobre un átomo de la superficie y en los huecos de las caras laterales a la superficie; en el modelo de 4 celda unitarias (c), la mayor reactividad está localizada sobre los átomos centrales de las caras laterales a la superficie. Y finalmente en el modelo de 6 celdas unitarias (d), existe un poco de reactividad sobre los átomos centrales de las caras laterales y en el hueco que forman los átomos de la superficie.

Debido a que en la superficie no fue posible localizar sitios activos para ataque nucleofílicos; se puede concluir que, es necesario incrementar el tamaño de los modelos empleados con HF/LANL1MB como nivel de teoría; el nivel de teoría para poder predecir la localización de estos sitios activos.

5.3.3 Orientación (111)

5.3.3.1 Cobre

El nivel de Teoría HF/LANL1MB fue seleccionado como el mejor para los modelos utilizados (ver Fig. 5.3). Esto debe a que se observó que, la correlación electrónica y el incremento en el número de electrones considerado para los cálculos (verga apéndice G); son factores que no afectan demasiado al cálculo de las propiedades de interés. Además este nivel de teoría resultó ser el más rápido.

Los resultados de la **Energía Gap (E_g)** que arrojaron los modelos de Cu (111) se presentan en la Tabla 5.13.

Tabla 5.13 Valores de energía de Gap para Cobre (111) en el nivel de teoría HF/LANL1MB

<i>No. de Átomos de Cobre</i>	<i>(E_g) eV</i>
12	4.557
24	3.397
48	2.844
72	2.653

En este caso, la Energía del Gap presenta una tendencia a disminuir en los modelos, esto es, a ser más reactivos a medida que se incrementa el tamaño del cúmulo. Sin embargo estos valores no convergen a un valor entre sí; por esta razón no es posible determinar la CEU que prediga la Energía del Gap, con los modelos y el nivel de Teoría utilizados en los cálculos.

En la Tabla 5.14 se indica el porcentaje de error entre la **Función Trabajo (ϕ)** obtenida y el valor experimental reportado² que es 4.98 eV.

Tabla 5.14 Porcentaje de error obtenido en la Función Trabajo teórica, para Cobre (111) con respecto al valor experimental. Todos los cálculos se realizaron en el nivel de teoría HF/LANL1MB

<i>No. de Átomos de Cobre</i>	<i>ϕ eV Obtenida</i>	<i>% error de la ϕ</i>
12	4.948	0.633
24	4.245	14.762
48	4.036	18.946
72	4.024	19.197

En la Tabla 5.14, se puede observar que a medida que se incrementa el tamaño del cúmulo, los porcentajes de error aumentan considerablemente. Debido a que estos valores no convergen con el valor obtenido para el modelo de una celda unitaria (que es que presenta un menor porcentaje de error), no se puede determinar como la CEU que predice el comportamiento de la Energía del Gap; con los modelos y el nivel de Teoría empleados para el análisis.

En la Figura 5.16 se muestran los **mapeos del HOMO** sobre una isosuperficie de densidad para los modelos de Cobre estudiados (ver Fig. 5.3) con un nivel de teoría HF/LANL1MB. Las zonas rojas (claras) indican bajos valores de HOMO, y las zonas azules (obscuras) indican un valor alto

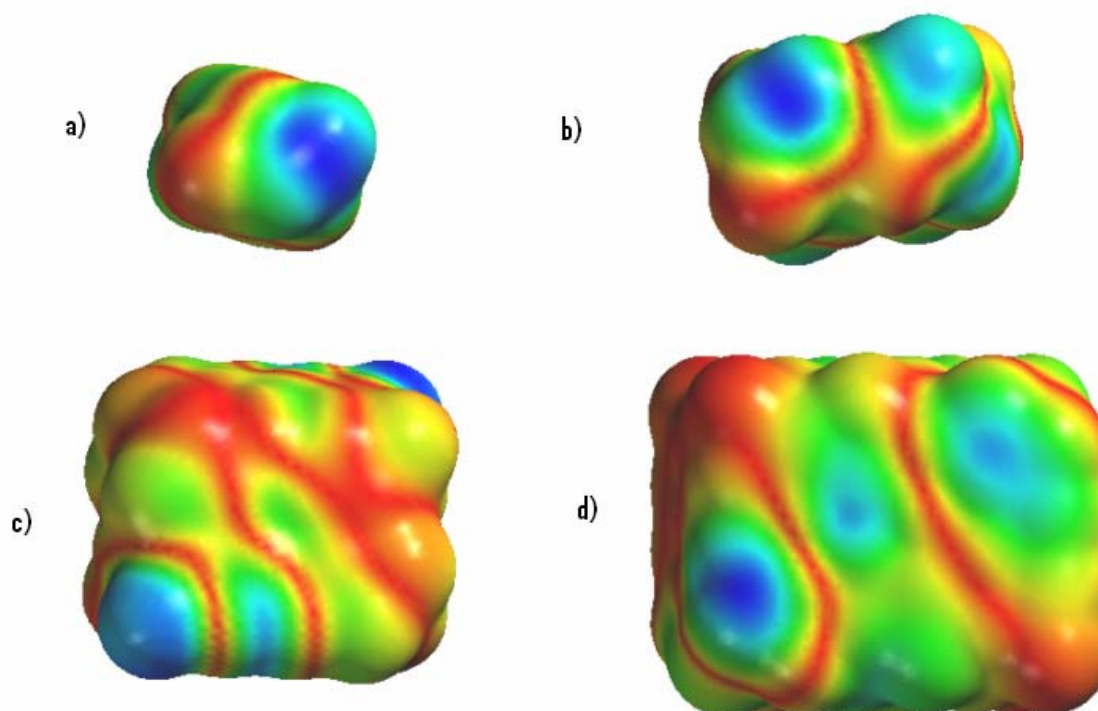


Figura 5.16 Mapeos del HOMO para Cu (111) sobre una isosuperficie de densidad ($\rho = 0.002$ e/ u.a.³) con un nivel de teoría HF/LANL1MB. Las zonas claras indican bajos valores de HOMO, y las zonas oscuras indican un valor alto. Modelos utilizados a) 1 celda unitaria (12 átomos), b) 2 celdas unitarias (24 átomos), c) 4 celdas unitarias (48 átomos) y d) 6 celdas unitarias (72 átomos).

En la figura 5.16 se observa que, no existe periodicidad en los sitios con mayor valor del HOMO en los modelos empleados. En el caso de una celda unitaria (a), la reactividad está localizada sobre el átomo de la capa inferior a la superficie, en el modelo de dos celdas unitarias (b), la mayor reactividad está localizada en el puente formado entre un átomo de la superficie y un átomo de la capa inferior; en el modelo de 4 celdas unitarias (c), la mayor reactividad está localizada sobre un átomo de borde de la superficie. Finalmente, en el modelo de 6 celdas unitarias (d), la reactividad está localizada en el hueco existente entre la capa de átomos de la superficie y la capa inferior a esta. El hecho de que la reactividad se desplace a los extremos denota que los modelos empleados se ven afectados por los efectos de borde que le dan una reactividad adicional al sistema.

Por lo anterior no es posible determinar la CEU que prediga las posiciones más susceptibles a un ataque electrofílico; con los modelos y el nivel de teoría utilizados para Cu (111). Por esto se concluye que es necesario aumentar el tamaño de cúmulo para lograrlo.

En la Figura 5.17 se muestran los **mapeos del LUMO** para los modelos de Platino (111) propuestos (ver Fig. 5.3), para determinar los sitios nucleofílicos. Las zonas rojas (claras) indican bajos valores de LUMO, y las zonas azules (obscuras) indican un valor alto.

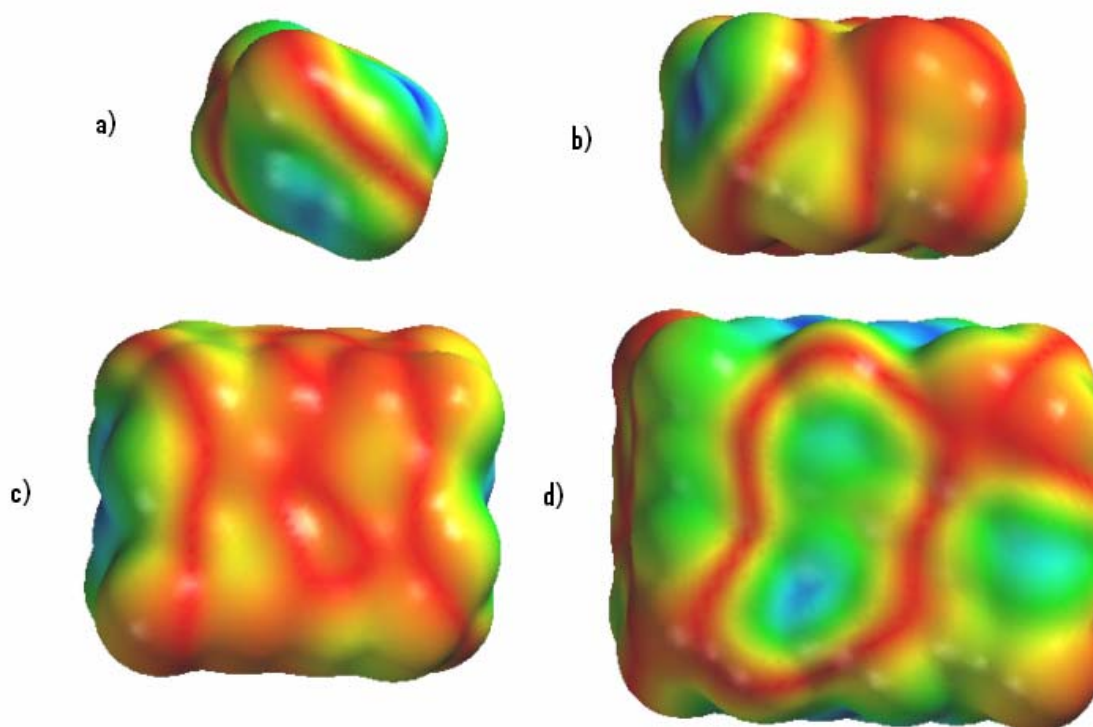


Figura 5.17 Mapeos del LUMO para Cu (111) sobre una isosuperficie de densidad ($\rho = 0.002$ e/ u.a.³) con un nivel de teoría HF/LANL1MB. Las zonas claras indican bajos valores de LUMO, y las zonas oscuras indican un valor alto. Modelos utilizados A) 1 celda unitaria (12 átomos), B) 2 celdas unitarias (24 átomos), C) 4 celdas unitarias (48 átomos) y D) 6 celdas unitarias (72 átomos)

Como se puede observar en la figura anterior, los efectos de borde están dando reactividad adicional a los modelos empleados, por esta razón la localización de los sitios con mayor valor del LUMO está localizada en todos los casos sobre los átomos que forman las caras laterales a la superficie. Solamente el modelo de 6 celdas unitarias (d) presentó un poco de mayor reactividad sobre los átomos de la superficie.

Por estas razones no se puede determinar a ninguno de los modelos como la CEU; que prediga los sitios reactivos a ataques nucleofílicos para Cu (111) utilizando el nivel de Teoría HF/LANL1MB. Con lo que se cree necesario incrementar el tamaño del modelo empleado para lograr la periodicidad en la distribución de estos sitios activos.

5.3.3.2 Plata

En el proceso de calibración para los modelos de Plata (111) (ver Fig. 5.3), se seleccionó el nivel de teoría HF/LANL1MB como el que presentaba los mejores resultados en menor tiempo (ver apéndice H), lo anterior, debido a que la correlación electrónica y el incremento en el número de electrones no afectan de manera considerable al cálculo de las propiedades de interés.

El comportamiento de la reactividad en base a la **Energía del Gap** (E_g); que exhibe la superficie al incrementar el tamaño del cúmulo se presenta en la Tabla 5.15.

Tabla 5.15 Valores de energía de Gap para Plata (111) en el nivel de teoría HF/LANL1MB

<i>No. de Átomos de Plata</i>	<i>(E_g) eV</i>
13	4.167
24	3.002
48	2.107
72	2.432

En la tabla anterior se observa que, medida que se incrementa el tamaño de modelo, los cúmulos se hacen más reactivos, ya que la Energía del Gap disminuye. Sin embargo estos valores no convergen a un valor en común, por esta razón no es posible plantear a alguno de los modelos empleados como la CEU que prediga el comportamiento del Gap; con los modelos y el nivel de teoría utilizados para este análisis.

La **Función Trabajo (ϕ)** reportada² para la Plata (111) es de 4.74 eV, el comportamiento que presentaron los modelos empleados para este análisis; así como el porcentaje de error que representan estos valores con relación al reportado, se presentan en la Tabla 5.16.

Tabla 5.16 Porcentaje de error obtenido en la Función Trabajo teórica, para Plata (111) con respecto al valor experimental. Todos los cálculos se realizaron en el nivel de teoría HF/LANL1MB

<i>No. de Átomos de Plata</i>	<i>ϕ eV Obtenida</i>	<i>% error de la ϕ</i>
13	4.764	0.497
24	4.070	14.142
48	3.633	23.358
72	3.825	19.301

En la tabla 5.16, es posible observar que, los valores obtenidos son muy alejados al valor experimental reportado a medida que se incrementa el tamaño del cúmulo; y aunque el modelo de una celda unitaria es el que presenta el porcentaje de error más pequeño, no es posible determinarlo como la CEU que predice la energía del Gap para Plata (111), debido a que los valores arrojados por tamaños de cúmulo más grande no convergen a este valor.

Para determinar los sitios activos susceptibles a ataques electrofílicos se realizaron los mapeos del HOMO para los modelos estudiados (ver fig 5.3). A continuación (figura 5.18) se muestran los **mapeos del HOMO** sobre una isosuperficie de densidad con un nivel de teoría HF/LANL1MB. Las zonas rojas (claras) indican bajos valores de HOMO, y las zonas azules (oscuras) indican un valor alto.

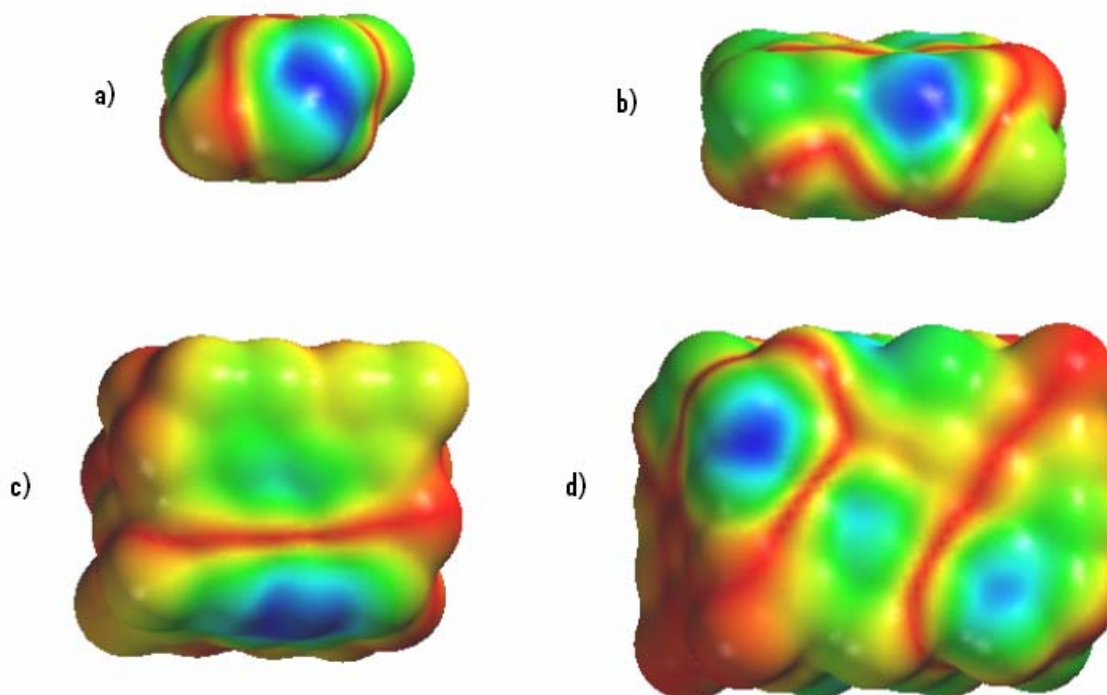


Figura 5.18 Mapeos del HOMO para Ag (111) sobre una isosuperficie de densidad ($\rho = 0.002$ e/ u.a.³) con un nivel de teoría HF/LANL1MB. Las zonas claras indican bajos valores de HOMO, y las zonas oscuras indican un valor alto. Modelos utilizados a) 1 celda unitaria (12 átomos), b) 2 celdas unitarias (24 átomos), c) 4 celdas unitarias (48 átomos) y d) 6 celdas unitarias (72 átomos)

En este caso la localización de los sitios con mayor probabilidad de sufrir un ataque electrofílico no presenta periodicidad en los modelos estudiados. En el modelos de una celda unitaria (a), la reactividad está localizada en la región de puente de la superficie; en el modelo de 2 celdas unitarias (b) la superficie exhibe una mayor reactividad sobre un átomo de la superficie; en el modelo de 4 celdas unitarias (c), el mayor valor del HOMO está extendida sobre los átomos de la parte inferior y alcanza un poco de la capa inferior a la superficie. Y el modelo de 6 celdas unitarias (d), la reactividad está ubicada sobre algunos átomos en el borde del modelo. En los 2 casos anteriores el hecho de que la reactividad este localizada en átomo de borde; se relaciona con la reactividad adicional que le dan los *dangling bonds* al sistema.

Debido a que no hay periodicidad en la localización de los sitios activos a ataques electrofílicos se puede concluir que, en base a los modelos y el nivel de teoría utilizados en el análisis, es necesario realizar cálculos con tamaños mayores de cúmulo para determinar la CEU que prediga su ubicación en Ag (111).

En la Figura 5.19 se presentan los **mapeos del LUMO** sobre una isosuperficie de densidad con un nivel de teoría HF/LANL1MB. Las zonas rojas (claras) indican bajos valores de LUMO, y las zonas azules (oscuras) indican un valor alto.

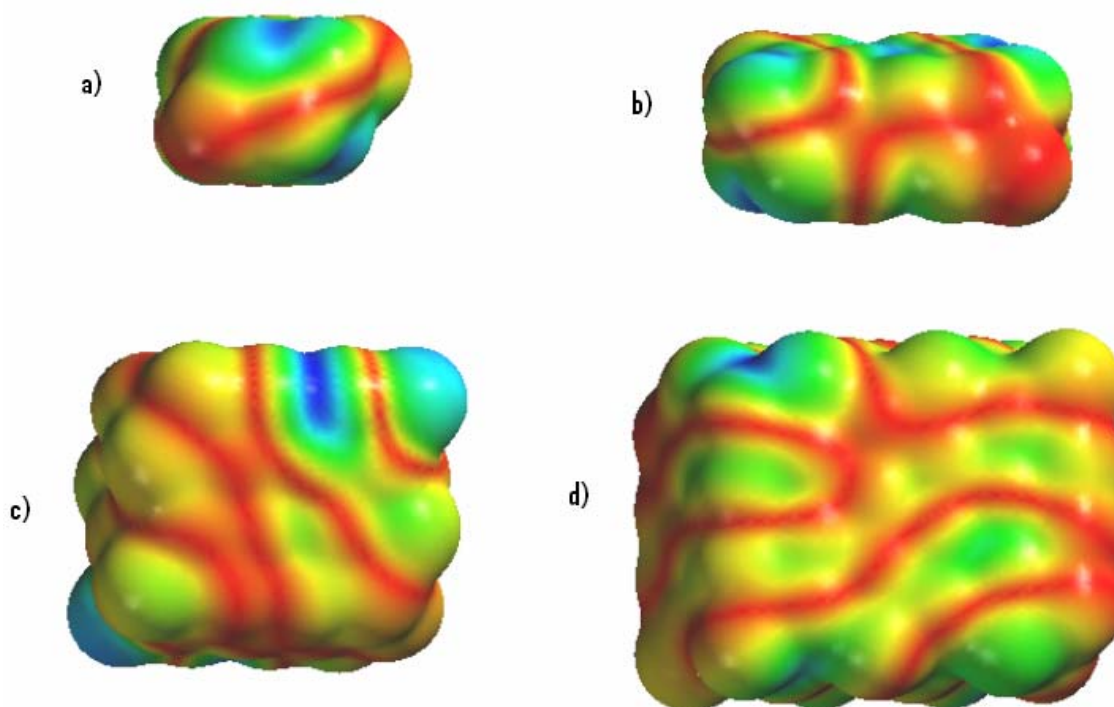


Figura 5.19 Mapeos del LUMO para Ag (111) sobre una isosuperficie de densidad ($\rho = 0.002$ e/ u.a.³) con un nivel de teoría HF/LANL1MB. Las zonas claras indican bajos valores de LUMO, y las zonas oscuras indican un valor alto. Modelos utilizados a) 1 celda unitaria (12 átomos), b) 2 celdas unitarias (24 átomos), c) 4 celdas unitarias (48 átomos) y d) 6 celdas unitarias (72 átomos)

En este caso la figura 5.19 muestra que, la reactividad de los sistemas está localizada en diferentes regiones. En el modelo de 1 celda unitaria (a), el mayor valor del HOMO está en el hueco de la cara lateral a la superficie; en el modelo de 2 celdas unitarias (b), la reactividad sigue la misma tendencia de verse afectada por los efectos de borde, ya que la reactividad está localizada en los huecos de las caras laterales a la superficie; en el modelo de 4 celdas unitarias (c) la mayor reactividad está en las caras laterales de la superficie, sin embargo sobre los átomos de borde de la superficie se localiza un poco de mayor reactividad. Y finalmente en el modelo de 6 celdas unitarias (d), la reactividad está ubicada en los huecos de borde de las caras laterales a la superficie de los modelos.

Debido a que los efectos de borde dan reactividad a los sistemas, y contribuyen localizando en estas regiones el mayor valor de HOMO, no es posible determinar la CEU que prediga los sitios con mayor probabilidad de sufrir ataques electrofílicos en la superficie de Plata (111), con los modelos y el nivel de teoría empleados. Por lo que es necesario aumentar el tamaño de los modelos empleados.

5.3.3.3 Platino

En el proceso de calibración realizado a los modelos de Platino (111) (ver Fig. 5.3), la correlación electrónica y el incremento del número de electrones considerados para los cálculos; no son factores que afecten considerablemente al cálculo de propiedades de interés (ver apéndice I). por esta razón el nivel de teoría HF/LANL1MB, se seleccionó como el que dio los mejores resultados en un menor tiempo.

Para estudiar como se ve influenciado el comportamiento de la reactividad del sistema con el incremento del tamaño del cúmulo, se estudió **Energía del Gap** (E_g). Los resultados obtenidos para Platino se muestran en la siguiente tabla (Tabla 5.17).

Tabla 5.17 Valores de energía de Gap para Platino (111) en el nivel de teoría HF/LANL1MB

<i>No. Átomos de Platino</i>	<i>(E_g) eV</i>
14	4.689
24	3.995
48	2.025
72	2.701

En la tabla anterior se puede observar que, en los modelos de 1, 2 y 4 celdas unitarias la energía del Gap tiende a disminuir, haciendo que los cúmulos se hagan más reactivos. Sin embargo en el modelo de 6 celdas unitarias, el valor no converge con los valores obtenidos de modelos de menor tamaño. Por lo que se concluye que con los modelos y nivel de teoría utilizados, no es posible determinar la CEU que describe el comportamiento de la energía del Gap para Pt (111).

La **Función Trabajo** (ϕ) reportada² para Pt (111) es de 4.52 eV. En la Tabla 5.18 se muestra un comparativo entre la Función Trabajo obtenida y el porcentaje de error de estos valores con respecto al valor experimental reportado.

Tabla 5.18 Porcentaje de error obtenido en la Función Trabajo teórica, para Platino (111) con respecto al valor experimental. Todos los cálculos se realizaron en el nivel de teoría HF/LANL1MB.

<i>No. Átomos de Platino</i>	<i>Φ eV Obtenida</i>	<i>% error de la ϕ</i>
14	6.526	44.377
24	5.682	25.704
48	5.252	16.184
72	5.244	16.021

En el caso de la tabla 5.18, todos los valores obtenidos de la Función Trabajo son muy alejados del valor experimental reportado. Por esta razón no es posible determinar la CEU que prediga la Función Trabajo para Pt (111), con los modelos y el nivel de teoría utilizados para el análisis,

En la Figura 5.20 se presentan los **mapeos del LUMO** sobre una isosuperficie de densidad con un nivel de teoría HF/LANL1MB. Las zonas rojas (claras) indican bajos valores de LUMO, y las zonas azules (obscuras) indican un valor alto.

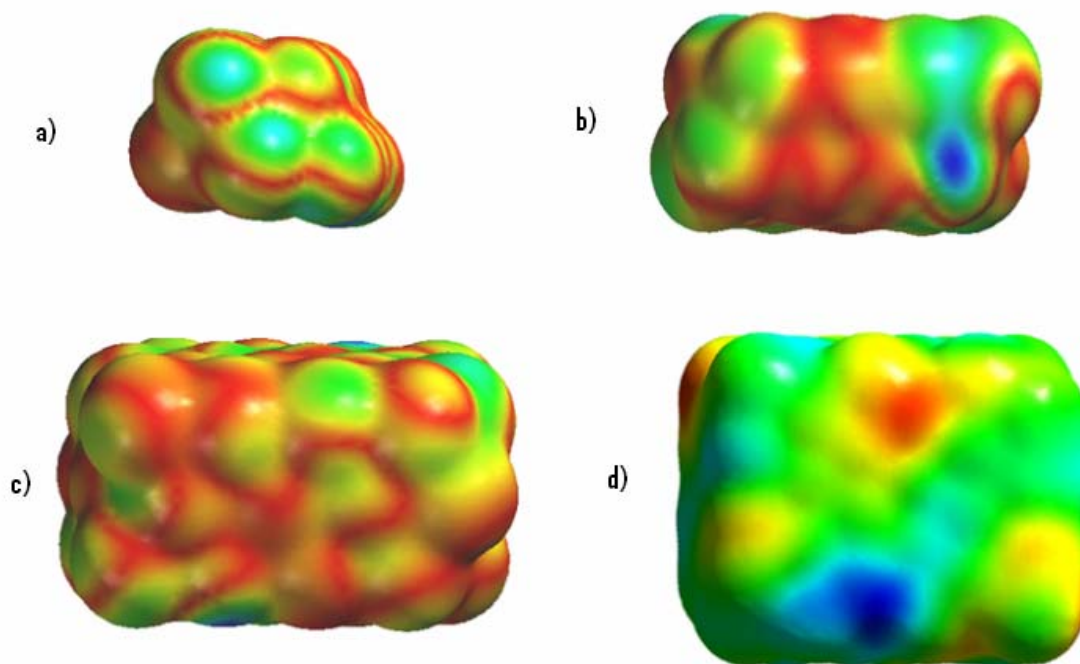


Figura 5.20 Mapeos del HOMO para Pt (111) sobre una isosuperficie de densidad ($\rho = 0.002$ e/ u.a.³) con un nivel de teoría HF/LANL1MB. Las zonas claras indican bajos valores de HOMO, y las zonas oscuras indican un valor alto. Modelos utilizados a) 1 celda unitaria (12 átomos), b) 2 celdas unitarias (24 átomos), c) 4 celdas unitarias (48 átomos) y d) 6 celdas unitarias (72 átomos)

En la figura anterior se observa que, no existe periodicidad en la ubicación de sitios activos susceptibles a ataques electrofílicos. En el modelo de una celda unitaria (a), sólo existe una pequeña región donde el valor del HOMO es alto y esta región se encuentra sobre los átomos de la superficie; en el modelo de dos celdas unitarias (b), la reactividad está localizada solamente sobre un átomo de borde en la superficie; en el modelo de 4 celdas unitarias (c), no existen regiones con un valor alto del HOMO sobre la superficie. Y finalmente en el modelo de 6 celdas unitarias (d), la reactividad está localizada sobre los átomos de borde en la parte inferior central del modelo.

Debido a lo anterior es necesario hacer modelos más grandes para que sea posible determinar la CEU para Pt (111), con alguno de los modelos propuestos con el nivel de teoría HF/LANL1MB. Ya que los efectos de borde están dando reactividad adicional al sistema imposibilitando así la localización de sitios activos susceptibles a ataques electrofílicos.

Para determinar los sitios activos susceptibles a un ataque nucleofílico se determinaron los **mapeos del LUMO** sobre una isosuperficie de densidad con un nivel de teoría HF/LANL1MB. Las zonas rojas (claras) indican bajos valores de LUMO, y las zonas azules (oscuras) indican un valor alto. Estos mapeos se muestran en la figura 5.21.

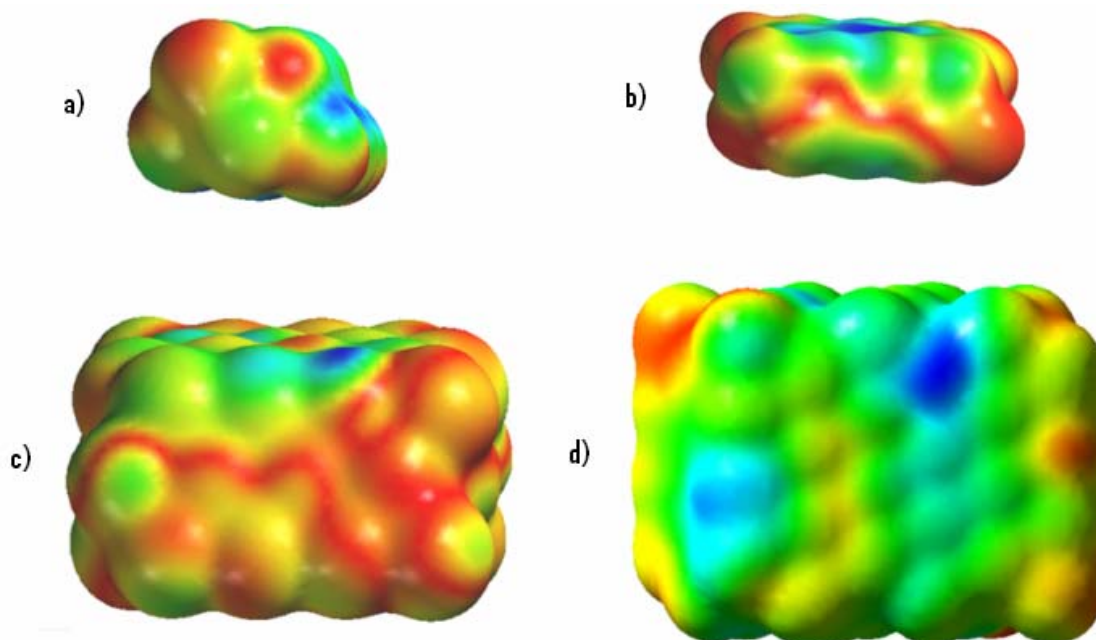


Figura 5.21 Mapeos del LUMO para Pt (111) sobre una isosuperficie de densidad ($\rho = 0.002$ e/ u.a.³) con un nivel de teoría HF/LANL1MB. Las zonas claras indican bajos valores de LUMO, y las zonas oscuras indican un valor alto. Modelos utilizados a) 1 celda unitaria (12 átomos), b) 2 celdas unitarias (24 átomos), c) 4 celdas unitarias (48 átomos) y d) 6 celdas unitarias (72 átomos)

En la figura 5.21, nuevamente la reactividad adicional que dan los átomos de borde, no permiten localizar los sitios activos para ataques nucleofílicos. En la figura se puede observar que, la ubicación de regiones con mayor valor del LUMO es diferente a medida que se incrementa el tamaño de cúmulo. En el modelo de 1 celda unitaria (a), la reactividad está en el hueco ubicado entre la superficie y la capa de átomos inferior a esta; en el modelo de dos celdas unitarias (b), la reactividad se extiende nuevamente en el hueco existente la capa de átomos de la superficie y la capa inferior a esta; en el modelo de 4 celdas unitarias (c) en los átomos que modelan la superficie no existe reactividad, sin embargo existe una pequeña región sobre los átomos de borde que presentan un valor alto de LUMO. El modelo de 6 celdas unitarias (d), presenta dos regiones con un valor alto de LUMO, sin embargo están ubicadas sobre átomos de borde lo que no refleja el comportamiento de la superficie por la reactividad adicional que tienen estas posiciones.

Lo anterior permite llegar a la conclusión de que con los modelos con el nivel de teoría empleados, deben ser de un mayor tamaño, para que de esta manera sea posible determinar la CEU, que permita predecir la localización de sitios activos a ataques nucleofílicos para Pt (111).

5.4 Conclusiones

En los modelos empleados para el estudio de Cu (100), la correlación electrónica influye en el cálculo de las propiedades de interés. Por esta razón el nivel de teoría B3LYP/LANL1MB, es el que mejor predice las propiedades en un menor tiempo. Para la Energía del Gap y la Función trabajo no fue posible determinar la CEU. Sin embargo el modelo de 4 celdas unitarias permite predecir los sitios activos susceptibles a un ataque electrofílico (ubicado en el hueco) y a un ataque nucleofílico (localizado sobre el átomo central).

Para los modelos de Ag (100) la correlación electrónica y el incremento en el número de electrones considerados para el cálculo de las propiedades estudiadas no afecta los resultados obtenidos. Por esta razón el nivel de teoría presenta mejores predicciones en menor tiempo fue HF/LAL1MB. En este caso, los modelos propuestos no permiten encontrar la CEU para: la energía del Gap, la Función Trabajo y la determinación de sitios activos para ataques nucleofílicos. Sin embargo, si permite determinar que la CEU que predice la localización del sitio activo para un ataque electrofílico; es el modelo de 4 celdas unitarias.

Aunque para Pt (100), el nivel de teoría HF/LANL1MB es el que mejor predice las propiedades de interés; en el estudio no se pudo determinar la CEU para ninguna de las propiedades estudiadas. Se considera que el tamaño de los modelos no es suficientemente grande para despreciar los efectos de borde. Y por esta razón no es posible determinar estas propiedades.

En la orientación (110) y (111) de los tres metales estudiados (Cu, Ag y Pt), la correlación electrónica y el incremento en el número de electrones considerados para el cálculo de las propiedades estudiadas; no afecta considerablemente los resultados obtenidos. Por esta razón se determinó que, el nivel de teoría adecuado para hacer las mejores predicciones de las propiedades electrónicas de interés, en un mínimo de tiempo es HF/LANL1MB. Sin embargo, con el tamaño de todos los modelos utilizados la reactividad adicional que dan los átomos de borde, no permiten determinar la CEU que predigan la energía del Gap, la Función Trabajo y la localización de sitios activos para ataques electrofílicos y nucleofílicos. Por lo que se considera que es necesario incrementar el tamaño de cúmulo así como el número de capas atómicas para pasivar esta reactividad adicional.

Referencias

1. L.H. Mendoza Huizar, "Quantum calculations of Copper, Silver and Gold surfaces, with (100) and (110) orientation, modeled as finite clusters' size. A skill to reduce the calculation time", WSEAS TRANSACTIONS on MATHEMATICS. Issue 2, Volume 6, February 2007. pp. 296-302. ISSN. 1109-2769.
2. C. Kittel, "Introducción a la Física del Estado Sólido", Reverte, Barcelona, 1976
3. L.H. Mendoza-Huizar, M.Palomar-Pardave, J. Robles " A theoretical quantum study on the distribution of electrophilic and nucleophilic active sites on the Au (100) surface modeled as finite clusters" Journal of Molecular Structure (Theochem), 679(2004) 187-194.
4. F.A Cotton y G. Wilkinson "Química Inorgánica Avanzada", Ed. Limusa S.A. de C.V. Novena Edición, 2001

Capítulo 6

Conclusiones Generales

Para predecir propiedades electrónicas de sistemas altamente orientados de Cu, Ag y Pt (100), los modelos propuestos utilizando la saturación de valencias de borde, no son una buena opción. Debido a que utilizando átomos de Hidrógeno como átomos de saturación, el átomo de Hidrógeno no es un buen átomo de saturación de valencias de borde por sus características electrónicas o su tipo de orbitales.

Los modelos empleados no reproducen el Gap, la función trabajo y los mapeos del HOMO y LUMO no presentan periodicidad en ninguno de los casos con un nivel de teoría HF/LANL1MB. Por lo que es necesario aumentar el tamaño de los modelos; para que sea posible hacer predicciones más cercanas a los valores reportados.

Al incrementar el tamaño de cúmulo, el modelo de 4 celdas unitarias, empleados para el estudio de Cu (100) con un nivel de Teoría B3LYP/LANL1MB, es el que mejor predice las propiedades en un menor tiempo. Para la Energía del Gap y la Función trabajo no fue posible determinar la CEU. Sin embargo este modelo permite predecir los sitios activos susceptibles a un ataque electrofílico (ubicado en el hueco) y a un ataque nucleofílico (localizado sobre el átomo central).

El modelo propuesto de 4 celdas unitarias de Ag (100), estudiado con el nivel de teoría HF/LAL1MB presenta las mejores predicciones en menor tiempo. Y aunque no permite encontrar la CEU para: la energía del Gap, la Función Trabajo y la determinación de sitios activos para ataques nucleofílicos.; si permite determinar que la CEU que predice la localización del sitio activo para un ataque electrofílico. Esta región se extiende sobre los átomos centrales del sistema.

En la orientación (110) y (111) de Cu, Ag y Pt de todos los tamaños de cúmulo y niveles de teoría empleados, la reactividad adicional que dan los átomos de borde, no permite determinar la CEU que prediga la energía del Gap, la Función Trabajo y la localización de sitios activos para ataques electrofílicos y nucleofílicos. Por lo que se considera que es necesario incrementar el tamaño de cúmulo así como el número de capas atómicas para pasivar esta reactividad adicional que dan al sistema.

Perspectivas

Saturación de Valencias

Debido a que los modelos utilizados, no permitieron hacer una predicción adecuada de las propiedades estudiadas; para la determinación de la CEU de Cu, Ag y Pt. Se considera que es necesario utilizar otros átomos que saturen las valencias de borde; para que de esta manera sea posible pasivar la reactividad adicional que estas últimas dan al sistema.

Se cree factible que átomos más grandes que el empleado (Hidrógeno), estos átomos podrían ser Be o Litio; ya que debido a su tamaño pueden ser capaces de bloquear la reactividad de los orbitales "d" de los metales estudiados. Así como, el uso de niveles de teoría superiores pueden dar mejores resultados.

Incremento en el Tamaño del Cúmulo

Para las propiedades a las que no se pudo determinar la CEU, se considera necesario hacer modelos de cúmulo de mayor número de átomos. Ya que de esta manera, los efectos de borde pueden ser pasivados debido a que los átomos en el interior se encuentran en un ambiente homogéneo; y por lo tanto los resultados tendrán un comportamiento más cercano al reportado microscópicamente.

Apéndice A

En el proceso de calibración para **Cu (100)**, la selección del nivel de teoría más adecuado para describir al sistema se basó en determinar el menor porcentaje de error de la función trabajo obtenida y su relación al tiempo de cálculo (*ver tabla inferior*). Con un nivel de teoría HF/LANL1MB el modelo con menor porcentaje de error fue el modelo de 38 átomos, para HF/LANL2DZ el modelo de 23 átomos, para B3LYP/LANL1MB el modelo de 14 átomos y para B3LYP/LANL2DZ el modelo de 14 átomos. Se puede concluir que, los efectos relativistas y el incremento en el número de electrones considerados para los cálculos; no afectan demasiado el cálculo de las propiedades de. Sin embargo la correlación electrónica si influye por lo que el nivel de Teoría que se seleccionó como el que predice de una mejor manera los sistemas es **B3LYP/LANL1MB** en un menor tiempo. Además este es el único nivel de teoría que presenta periodicidad en la posición susceptible a ataques electrofílicos y nucleofílicos.

Φ reportada **4.59 eV**

A.1 Proceso de Calibración para **Cu (100)** con nivel de teoría **HF/LANL1MB**

No. de Átomos	Energía Electrónica (u.a.)	$E_{(q)}$ (eV)	ϕ eV	% error de la ϕ obtenida	Tiempo de Cálculo (seg.)	Exponente
14	-37.907	9.116	10.032	118.572	20	1.135
23	-706.124	4.735	4.907	6.898	90	1.435
38	-706.102	3.255	4.428	3.520	1159	1.940
53	-1916.862	2.804	4.122	10.187	7230	2.238

A.2 Proceso de Calibración para **Cu (100)** con nivel de teoría **HF/LANL2DZ**

No. de Átomos	Energía Electrónica (u.a.)	$E_{(q)}$ (eV)	ϕ eV	% error de la ϕ obtenida	Tiempo de Cálculo (seg.)	Exponente
14	-2730.176	4.265	4.782	4.184	600	2.424
23	-2729.984	3.364	4.475	2.501	720	2.098
38	-7410.593	3.180	4.208	8.320	57060	3.011
53	-10335.872	3.124	4.106	10.548	250140	3.131

A.3 Proceso de Calibración para **Cu (100)** con nivel de teoría **B3LYP/LANL1MB**

No. de Átomos	Energía Electrónica (u.a.)	$E_{(q)}$ (eV)	ϕ eV	% error de la ϕ obtenida	Tiempo de Cálculo (seg.)	Exponente
14	-732.573	1.606	4.429	3.502	32	1.313
23	-732.492	0.813	4.322	5.849	107	1.490
38	-1988.707	0.270	3.826	16.652	1504	2.011
53	-2773.879	0.665	3.887	15.319	14407	2.412

A.4 Proceso de Calibración para **Cu (100)** con nivel de teoría **B3LYP/LANL2DZ**

No. de Átomos	Energía Electrónica (u.a.)	$E_{(q)}$ (eV)	ϕ eV	% error de la ϕ obtenida	Tiempo de Cálculo (seg.)	Exponente
14	-2746.556	1.485	4.581	0.190	108	1.774
23	-2746.160	0.814	4.536	1.185	1504	2.333
38	-7455.290	0.573	4.238	7.668	11220	2.564

Apéndice B

En el proceso de calibración para **Ag (100)**, la selección del nivel de teoría más adecuado para describir al sistema se basó en determinar el menor porcentaje de error de la función trabajo obtenida y su relación al tiempo de cálculo (*ver tabla inferior*). En todos los niveles de teoría el modelo que presentó el menor porcentaje de error fue el modelo de 14 átomos y es posible concluir que la correlación electrónica y el incremento en el número de electrones considerados para el cálculo de las propiedades estudiadas; no afecta considerablemente los resultados. Sin embargo el tiempo de cálculo se incrementa considerablemente al utilizarse estos factores. Por esta razón se determinó que, el nivel de teoría adecuado para hacer las mejores predicciones de las propiedades electrónicas de interés en un mínimo de tiempo es **HF/LANL1MB**. Además este es el único nivel de teoría que presenta periodicidad en la posición susceptible a ataques electrofílicos.

Φ reportada 4.64 eV

B.1 Proceso de Calibración para **Ag (100)** con nivel de teoría **HF/LANL1MB**

No. de Átomos	Energía Electrónica (u.a.)	$E_{(q)}$ (eV)	ϕ eV	% error de la ϕ obtenida	Tiempo de Cálculo (seg.)	Exponente
14	-523.717	4.535	4.668	0.593	21	1.157
23	-823.017	2.844	4.088	11.905	290	1.808
38	-1421.689	2.178	3.644	21.466	1982.6	2.087
53	-1983.012	2.637	3.862	16.759	8460	2.278

B.2 Proceso de Calibración para **Ag (100)** con nivel de teoría **HF/LANL2DZ**

No. de Átomos	Energía Electrónica (u.a.)	$E_{(q)}$ (eV)	ϕ eV	% error de la ϕ obtenida	Tiempo de Cálculo (seg.)	Exponente
14	-2028.682	3.930	4.633	0.151	139	1.870
23	-3187.911	3.124	4.178	9.947	3040	2.558
38	-5506.423	2.050	3.544	23.623	25247	2.787
53	-7680.083	5.220	3.810	17.887	9522.4	2.307

B.3 Proceso de Calibración para **Ag (100)** con nivel de teoría **B3LYP/LANL1MB**

No. de Átomos	Energía Electrónica (u.a.)	$E_{(q)}$ (eV)	ϕ eV	% error de la ϕ obtenida	Tiempo de Cálculo (seg.)	Exponente
14	-543.075	1.577	4.273	7.913	65	1.582
23	-853.444	0.244	3.740	19.397	1067	2.224
38	-1474.280	0.290	3.717	19.895	3000	2.201
53	-2056.345	0.668	3.765	18.851	18420	2.474

B.4 Proceso de Calibración para **Ag (100)** con nivel de teoría **B3LYP/LANL2DZ**

No. de Átomos	Energía Electrónica (u.a.)	$E_{(q)}$ (eV)	ϕ eV	% error de la ϕ obtenida	Tiempo de Cálculo (seg.)	Exponente
14	-2041.246	1.490	4.616	0.521	600	2.424
23	-3207.693	0.069	3.773	18.687	7260	2.835
38	-5540.807	0.211	4.009	13.593	38760	2.904

Apéndice C

En el proceso de calibración para **Pt (100)**, la selección del nivel de teoría más adecuado para describir al sistema se basó en determinar el menor porcentaje de error de la función trabajo obtenida y su relación al tiempo de cálculo (*ver tabla inferior*). Con un nivel de teoría HF/LANL1MB el modelo con menor porcentaje de error fue el modelo de 38 átomos, para HF/LANL2DZ el modelo de 38 átomos, para B3LYP/LANL1MB el modelo de 14 átomos y para B3LYP/LANL2DZ el modelo de 23 átomos. Con lo que se determina que, la correlación y el incremento en el número de electrones considerados en los cálculos; no son factores que incrementen de manera considerable la precisión de los resultados obtenidos para las propiedades que nos interesan. Por lo que el nivel de Teoría que se seleccionó como el que predice de una mejor manera los sistemas de platino es **HF/LANL1MB** en un menor tiempo.

Φ reportada **4.52 eV**

C.1 Proceso de Calibración para **Pt (100)** con nivel de teoría **HF/LANL1MB**

No. de Átomos	Energía		% error de la ϕ		Tiempo de Cálculo (seg.)	Exponente
	Electrónica (u.a.)	$E_{(q)}$ (eV)	ϕ eV	obtenida		
14	-366.542	1.333	4.953	7.911	29.3	1.280
23	-602.457	1.804	5.278	14.987	1140	2.245
38	-996.139	1.397	4.747	3.419	3960	2.277
53	-1389.556	1.672	4.897	6.696	26785.7	2.568

C.2 Proceso de Calibración para **Pt (100)** con nivel de teoría **HF/LANL2DZ**

No. de Átomos	Energía		% error de la ϕ		Tiempo de Cálculo (seg.)	Exponente
	Electrónica (u.a.)	$E_{(q)}$ (eV)	ϕ eV	obtenida		
14	-1654.817	4.199	6.754	47.153	300	2.161
23	-2718.792	1.405	4.527	1.363	5760	2.762
38	-4492.184	1.444	4.604	0.302	38160	2.900
74	-8748.646	0.966	5.096	11.034	26460	2.366

C.3 Proceso de Calibración para **Pt (100)** con nivel de teoría **B3LYP/LANL1MB**

No. de Átomos	Energía		% error de la ϕ		Tiempo de Cálculo (seg.)	Exponente
	Electrónica (u.a.)	$E_{(q)}$ (eV)	ϕ eV	obtenida		
14	-382.915	0.015	5.019	9.351	900	2.578
23	-692.236	0.215	5.376	17.126	840	2.147
38	-1039.889	0.030	5.241	14.181	5700	2.377
74	-2025.281	0.479	5.211	13.535	33046.6	2.418

C.4 Proceso de Calibración para **Pt (100)** con nivel de teoría **B3LYP/LANL2DZ**

No. de Átomos	Energía		% error de la ϕ		Tiempo de Cálculo (seg.)	Exponente
	Electrónica (u.a.)	$E_{(q)}$ (eV)	ϕ eV	obtenida		
14	-1668.235	0.215	4.922	7.241	4200	3.161
23	-2740.928	0.629	4.687	2.121	9360	2.916
38	-4528.877	0.399	4.821	5.025	59520	3.022

Apéndice D

En el proceso de calibración para **Cu (110)**, la selección del nivel de teoría más adecuado para describir al sistema se basó en determinar el menor porcentaje de error de la función trabajo obtenida y su relación al tiempo de cálculo (*ver tabla inferior*). Con todos los niveles de teoría utilizados el modelo que presenta un menor porcentaje de error de la función trabajo obtenida es el de 26 átomos. Y se concluye que el número de átomos y la correlación electrónica no son factores que influyen de manera considerable en los resultados obtenidos del análisis de Cobre (110)), por lo que se determinó que el nivel de teoría adecuado para este estudio es **HF/LANL1MB** por presentar buenos resultados en un menor tiempo.

Φ reportada **4.48 eV**

D.1 Proceso de Calibración para **Cu (110)** con nivel de teoría **HF/LANL1MB**

No. de Átomos	Energía Electrónica (u.a.)	$E_{(q)}$ (eV)	ϕ eV	% error de la ϕ obtenida	Tiempo de Cálculo (seg.)	Exponente
10	-504.334	3.832	4.337	3.197	70	1.845
16	-806.995	3.269	4.104	8.382	367	2.130
26	-1311.491	3.511	4.511	0.682	3468	2.502
36	-1815.975	3.036	3.947	11.898	7518	2.491

D.2 Proceso de Calibración para **Cu (110)** con nivel de teoría **HF/LANL2DZ**

No. de Átomos	Energía Electrónica (u.a.)	$E_{(q)}$ (eV)	ϕ eV	% error de la ϕ obtenida	Tiempo de Cálculo (seg.)	Exponente
10	-1950.077	3.697	4.028	10.100	783	2.894
16	-3120.164	3.418	3.912	12.681	4133	3.003
26	-5070.357	3.576	4.369	2.475	43247	3.276
36	-7020.515	2.946	3.847	14.126	226554	3.441

D.3 Proceso de Calibración para **Cu (110)** con nivel de teoría **B3LYP/LANL1MB**

No. de Átomos	Energía Electrónica (u.a.)	$E_{(q)}$ (eV)	ϕ eV	% error de la ϕ obtenida	Tiempo de Cálculo (seg.)	Exponente
10	-573.219	0.791	3.897	13.003	83	1.919
16	-837.226	0.528	3.796	15.273	438	2.194
26	-1360.643	0.064	4.235	5.474	2384	2.387
36	-1884.036	0.332	3.699	17.441	11515	2.610

D.4 Proceso de Calibración para **Cu (110)** con nivel de teoría **B3LYP/LANL2DZ**

No. de Átomos	Energía Electrónica (u.a.)	$E_{(q)}$ (eV)	ϕ eV	% error de la ϕ obtenida	Tiempo de Cálculo (seg.)	Exponente
10	-1961.755	0.839	3.999	10.738	1459	3.164
16	-3138.881	0.745	3.943	11.976	12170	3.393
26	-5100.879	0.932	4.381	2.208	113847	3.573
36	-7062.814	0.326	3.943	11.976	227264	3.442

Apéndice E

En el proceso de calibración para **Ag (110)**, la selección del nivel de teoría más adecuado para describir al sistema se basó en determinar el menor porcentaje de error de la función trabajo obtenida y su relación al tiempo de cálculo (*ver tabla inferior*). Con todos los niveles de teoría utilizados el modelo que presenta un menor porcentaje de error de la función trabajo obtenida es el de 26 átomos. Los efectos de correlación y un incremento en el número de electrones considerado en los cálculos; no resultaron ser factores que contribuyan de manera importante en una buena predicción de propiedades electrónicas de interés para estos modelos. Por esta razón el nivel de teoría que se consideró el óptimo para el estudio fue **HF/LANL1MB** por ser el nivel de teoría que tiene un menor coste computacional.

Φ reportada **4.52 eV**

E.1 Proceso de Calibración para **Ag (110)** con nivel de teoría **HF/LANL1MB**

No. de Átomos	Energía Electrónica (u.a.)	$E_{(g)}$ (eV)	φ eV	% error de la φ obtenida	Tiempo de Cálculo (seg.)	Exponente
10	-374.043	3.499	4.203	7.002	76	1.881
16	-598.518	3.144	3.989	11.744	340	2.102
26	-972.707	5.244	4.246	6.070	2172	2.358
36	-1346.878	2.903	3.831	15.247	5850	2.421

E.2 Proceso de Calibración para **Ag (110)** con nivel de teoría **HF/LANL2DZ**

No. de Átomos	Energía Electrónica (u.a.)	$E_{(g)}$ (eV)	φ eV	% error de la φ obtenida	Tiempo de Cálculo (seg.)	Exponente
10	-1449.020	3.372	4.017	11.119	632	2.801
16	-2318.458	3.277	3.890	13.947	3285	2.920
26	-3767.557	3.388	4.285	5.191	34323	3.205
36	-5216.631	2.899	3.837	15.114	105632	3.228

E.3 Proceso de Calibración para **Ag (110)** con nivel de teoría **B3LYP/LANL1MB**

No. de Átomos	Energía Electrónica (u.a.)	$E_{(g)}$ (eV)	φ eV	% error de la φ obtenida	Tiempo de Cálculo (seg.)	Exponente
10	-387.875	0.689	3.844	14.958	132	2.121
16	-620.655	0.552	3.745	17.142	546	2.273
26	-1008.684	0.786	4.010	11.275	2956	2.453
36	-1396.678	0.159	3.502	22.516	9308	2.550

E.4 Proceso de Calibración para **Ag (110)** con nivel de teoría **B3LYP/LANL2DZ**

No. de Átomos	Energía Electrónica (u.a.)	$E_{(g)}$ (eV)	φ eV	% error de la φ obtenida	Tiempo de Cálculo (seg.)	Exponente
10	-1458.005	0.709	4.079	9.753	1233	3.091
16	-2332.853	0.735	4.025	10.956	5770	3.124
26	-3791.024	0.908	4.393	2.814	35052	3.212
36	-5249.138	0.153	3.882	14.115	66209	3.098

Apéndice F

En el proceso de calibración para **Pt (110)**, la selección del nivel de teoría más adecuado para describir al sistema se basó en determinar el menor porcentaje de error de la función trabajo obtenida y su relación al tiempo de cálculo (*ver tabla inferior*). Con un nivel de teoría HF/LANL1MB el modelo con menor porcentaje de error fue el modelo de 16 átomos, para HF/LANL2DZ el modelo de 36 átomos, para B3LYP/LANL1MB el modelo de 26 átomos y para B3LYP/LANL2DZ el modelo de 10 átomos. Para el estudio de estas propiedades electrónicas se pudo observar que, la correlación electrónica y el incremento en el número de electrones considerados para el análisis de las propiedades que nos interesan; no afectan demasiado al cálculo. Por esta razón el nivel de Teoría seleccionado como el que predice de mejor manera en menor tiempo es **HF/LANL1MB**.

Φ reportada **4.52 eV**

F.1 Proceso de Calibración para **Pt (110)** con nivel de teoría **HF/LANL1MB**

No. de Átomos	Energía Electrónica (u.a.)	$E_{(q)}$ (eV)	ϕ eV	% error de la ϕ obtenida	Tiempo de Cálculo (seg.)	Exponente
10	-261.818	2.501	5.534	22.442	270	2.431
16	-418.968	1.460	5.305	17.375	1295	2.585
26	-681.273	3.016	5.714	26.414	4159	2.558
36	-943.367	0.748	3.403	24.719	24562	2.821

F.2 Proceso de Calibración para **Pt (110)** con nivel de teoría **HF/LANL2DZ**

No. de Átomos	Energía Electrónica (u.a.)	$E_{(q)}$ (eV)	ϕ eV	% error de la ϕ obtenida	Tiempo de Cálculo (seg.)	Exponente
10	-1182.092	4.934	6.378	41.103	1273	3.105
16	-1891.360	4.050	6.004	32.823	7229	3.205
26	-3073.561	3.159	5.742	27.034	20529	3.048
36	-4255.649	1.880	5.233	15.781	46074	2.996

F.3 Proceso de Calibración para **Pt (110)** con nivel de teoría **B3LYP/LANL1MB**

No. de Átomos	Energía Electrónica (u.a.)	$E_{(q)}$ (eV)	ϕ eV	% error de la ϕ obtenida	Tiempo de Cálculo (seg.)	Exponente
10	-273.529	0.282	5.660	25.210	455	2.658
16	-437.748	0.687	5.517	22.051	2589	2.835
26	-711.446	0.340	5.386	19.150	10251	2.835
36	-985.122	0.031	5.560	23.020	23044	2.803

F.4 Proceso de Calibración para **Pt (110)** con nivel de teoría **B3LYP/LANL2DZ**

No. de Átomos	Energía Electrónica (u.a.)	$E_{(q)}$ (eV)	ϕ eV	% error de la ϕ obtenida	Tiempo de Cálculo (seg.)	Exponente
10	-1191.49081275	0.074	5.092	12.663	4328	3.636
16	-1906.62809621	0.449	5.235	15.829	20555	3.582
26	-3095.60427388	0.539	5.460	20.799	103789	3.545
36	-4290.43023060	0.287	5.454	20.661	146863	3.320

Apéndice G

En el proceso de calibración para **Cu (111)**, la selección del nivel de teoría más adecuado para describir al sistema se basó en determinar el menor porcentaje de error de la función trabajo obtenida y su relación al tiempo de cálculo (*ver tabla inferior*). En todos los niveles de teoría el modelo que presento el menor porcentaje de error fue el modelo de 14 átomos. Por lo anterior se seleccionó el nivel de teoría **HF/LANL1MB** como el que presentaba los mejores resultados en menor tiempo. Debido a que la correlación electrónica y el incremento en el número de electrones no afectan de manera considerable al cálculo de las propiedades de interés.

$$\Phi_{\text{reportada}} \mathbf{4.98 \text{ eV}}$$

G.1 Proceso de Calibración para **Cu (111)** con nivel de teoría **HF/LANL1MB**

No. de Átomos	Energía Electrónica (u.a.)	$E_{(q)}$ (eV)	ϕ eV	% error de la ϕ obtenida	Tiempo de Cálculo (seg.)	Exponente
12	-605.232	4.557	4.948	0.633	163	2.050
24	-1210.545	3.397	4.245	14.762	2172	2.418
48	-2421.272	2.844	4.036	18.946	3493	2.107
72	-3632.080	2.653	4.024	19.197	114624	2.724

G.2 Proceso de Calibración para **Cu (111)** con nivel de teoría **HF/LANL2DZ**

No. de Átomos	Energía Electrónica (u.a.)	$E_{(q)}$ (eV)	ϕ eV	% error de la ϕ obtenida	Tiempo de Cálculo (seg.)	Exponente
12	-2340.130	4.343	4.587	7.891	1351	2.901
24	-4680.290	3.304	4.029	19.094	45729	3.376
48	-9360.675	2.795	3.971	20.262	19119	2.547
72	-14041.116	2.835	3.972	20.241	1135991	3.260

G.3 Proceso de Calibración para **Cu (111)** con nivel de teoría **B3LYP/LANL1MB**

No. de Átomos	Energía Electrónica (u.a.)	$E_{(q)}$ (eV)	ϕ eV	% error de la ϕ obtenida	Tiempo de Cálculo (seg.)	Exponente
12	-627.910	1.410	4.324	13.168	145	2.003
24	-1255.936	0.608	3.866	22.360	9076	2.868
48	-2512.112	0.326	3.768	24.342	30676	2.669
72	-3768.355	0.474	3.977	20.142	1125019	3.258

G.4 Proceso de Calibración para **Cu (111)** con nivel de teoría **B3LYP/LANL2DZ**

No. de Átomos	Energía Electrónica (u.a.)	$E_{(q)}$ (eV)	ϕ eV	% error de la ϕ obtenida	Tiempo de Cálculo (seg.)	Exponente
12	-2354.182	1.319	4.348	12.681	1409	2.918
24	-4708.504	0.703	4.084	17.996	22668	3.156
48	-9417.325	0.611	4.175	16.155	405514	3.336
72	-14126.152	0.418	4.135	16.969	677809	3.140

Apéndice H

En el proceso de calibración para **Ag (111)**, la selección del nivel de teoría más adecuado para describir al sistema se basó en determinar el menor porcentaje de error de la función trabajo obtenida y su relación al tiempo de cálculo (*ver tabla inferior*). En todos los niveles de teoría el modelo que presento el menor porcentaje de error fue el modelo de 14 átomos y es posible concluir que la correlación electrónica y el incremento en el número de electrones considerados para el cálculo de las propiedades estudiadas; no afecta considerablemente los resultados. Por esto se seleccionó a **HF/LANL1MB** como el nivel de teoría con mejores predicciones en menor tiempo

$$\Phi_{\text{reportada}} \mathbf{4.74 \text{ eV}}$$

H.1 Proceso de Calibración para **Ag (111)** con nivel de teoría **HF/LANL1MB**

No. de Átomos	Energía		φ eV	% error de la φ obtenida	Tiempo de Cálculo (seg.)	Exponente
	Electrónica (u.a.)	$E_{(q)}$ (eV)				
13	-486.283	4.167	4.764	0.497	857	2.633
24	-897.836	3.003	4.070	14.142	3610	2.578
48	-1795.812	2.107	3.633	23.358	15470	2.492
72	-2693.894	2.432	3.825	19.301	92335	2.673

H.2 Proceso de Calibración para **Ag (111)** con nivel de teoría **HF/LANL2DZ**

No. de Átomos	Energía		φ eV	% error de la φ obtenida	Tiempo de Cálculo (seg.)	Exponente
	Electrónica (u.a.)	$E_{(q)}$ (eV)				
13	-1883.755	4.086	4.573	3.515	4300	3.262
24	-3477.705	3.003	3.990	15.823	31492	3.259
48	-6955.441	2.082	3.558	24.942	152356	3.083
72	-10433.258	2.480	3.767	20.535	211072	2.867

H.3 Proceso de Calibración para **Ag (111)** con nivel de teoría **B3LYP/LANL1MB**

No. de Átomos	Energía		φ eV	% error de la φ obtenida	Tiempo de Cálculo (seg.)	Exponente
	Electrónica (u.a.)	$E_{(q)}$ (eV)				
13	-564.270	1.009	4.186	11.680	826	2.619
24	-931.071	0.546	3.854	18.698	1323	2.262
48	-1862.291	0.117	3.608	23.892	23191	2.596
72	-2793.574	0.362	3.749	20.908	109762	2.714

H.4 Proceso de Calibración para **Ag (111)** con nivel de teoría **B3LYP/LANL2DZ**

No. de Átomos	Energía		φ eV	% error de la φ obtenida	Tiempo de Cálculo (seg.)	Exponente
	Electrónica (u.a.)	$E_{(q)}$ (eV)				
13	-1895.463	0.906	4.400	7.176	7677	3.488
24	-3499.368	0.092	3.977	16.087	19874	3.114
48	-6999.016	0.565	4.138	12.702	284633	3.244
72	-10498.627	0.326	4.074	14.056	1118794	3.257

Apéndice I

En el proceso de calibración para Pt (111), la selección del nivel de teoría más adecuado para describir al sistema se basó en determinar el menor porcentaje de error de la función trabajo obtenida y su relación al tiempo de cálculo (*ver tabla inferior*). Con un nivel de teoría HF/LANL1MB el modelo con menor porcentaje de error fue el modelo de 72 átomos, para HF/LANL2DZ el modelo de 48 átomos, para B3LYP/LANL1MB el modelo de 48 átomos y para B3LYP/LANL2DZ el modelo de 48 átomos. Lo que muestra que la correlación electrónica y el incremento del número de electrones considerados para los cálculos; no son factores que afecten considerablemente al calculo de propiedades de interés. Por esta razón el nivel de Teoría **HF/LANL1MB**, se seleccionó como el que dio los mejores resultados en un menor tiempo.

Φ reportada **4.52 eV**

I.1 Proceso de Calibración para Pt (111) con nivel de teoría HF/LANL1MB

No. de Átomos	Energía		ϕ eV	% error de la ϕ obtenida	Tiempo de Cálculo (seg.)	Exponente
	Electrónica (u.a.)	$E_{(q)}$ (eV)				
14	-366.602	4.689	6.526	44.377	1863	2.853
24	-629.139	3.995	5.682	25.704	8326	2.840
48	-1258.174	2.025	5.252	16.184	21685	2.579
72	-1880.111	2.701	5.244	16.021	139828	2.770

I.2 Proceso de Calibración para Pt (111) con nivel de teoría HF/LANL2DZ

No. de Átomos	Energía		ϕ eV	% error de la ϕ obtenida	Tiempo de Cálculo (seg.)	Exponente
	Electrónica (u.a.)	$E_{(q)}$ (eV)				
14	-1655.057	4.292	6.037	33.557	9682	3.478
24	-283.427	4.689	6.526	44.377	53433	3.425
48	-5675.160	3.452	5.579	23.435	186071	3.134
72	-8512.924	3.797	5.615	24.229	1878658	3.378

I.3 Proceso de Calibración para Pt (111) con nivel de teoría B3LYP/LANL1MB

No. de Átomos	Energía		ϕ eV	% error de la ϕ obtenida	Tiempo de Cálculo (seg.)	Exponente
	Electrónica (u.a.)	$E_{(q)}$ (eV)				
14	-383.029	0.941	5.898	30.488	3460	3.088
24	-656.717	0.707	5.857	29.573	6144	2.745
48	-1313.707	0.504	5.673	25.517	88676	2.943
72	-1970.738	5.158	5.677	25.589	204515	2.859

I.4 Proceso de Calibración para Pt (111) con nivel de teoría B3LYP/LANL2DZ

No. de Átomos	Energía		ϕ eV	% error de la ϕ obtenida	Tiempo de Cálculo (seg.)	Exponente
	Electrónica (u.a.)	$E_{(q)}$ (eV)				
14	-1668.376	0.602	5.546	22.707	14425	3.629
24	-2860.276	0.725	5.588	23.622	57562	3.449
48	-5721.067	0.442	5.441	20.372	474489	3.376