

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
APLICACIÓN DE LA TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD A LA ADSORCIÓN DE MOLÉCULAS
SOBRE SUPERFICIES Y ELECTRODOS METÁLICOS.
Alfred Gil Arranz
ISBN: 978-84-690-7611-8 / DL: T.1216-2007



APLICACIÓN DE LA TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD A LA ADSORCIÓN DE MOLÉCULAS SOBRE SUPERFICIES Y ELECTRODOS METÁLICOS

Alfred Gil i Arranz
Departament de Química Física i Inorgànica

*Memòria presentada per optar al
títol de Doctor en Química*

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
APLICACIÓN DE LA TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD A LA ADSORCIÓN DE MOLÉCULAS
SOBRE SUPERFICIES Y ELECTRODOS METÁLICOS.
Alfred Gil Arranz
ISBN: 978-84-690-7611-8 / DL: T.1216-2007



UNIVERSITAT
ROVIRA I VIRGILI

Departament de Química Física i Inorgànica
C/ Marcel·lí Domingo, s/n
43007 Tarragona

Josep Manuel Ricart Pla, Catedràtic de Química Física, i **Anna Clotet Romeu**, Professora titular de Química Física, del Departament de Química Física i Inorgànica de la Universitat Rovira i Virgili

Fem constar que la present memòria, que porta per títol:

“Aplicación de la Teoría del Funcional de la Densidad a la adsorción de moléculas sobre superficies y electrodos metálicos”

ha estat realitzada sota la nostra direcció al Departament de Química Física i Inorgànica de la Universitat Rovira i Virgili pel llicenciat en Química D. **Alfred Gil Arranz** per obtenir el grau de Doctor en Química.

Tarragona, Novembre de 2006

Dr. Josep Manuel Ricart Pla

Dra. Anna Clotet Romeu

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
APLICACIÓN DE LA TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD A LA ADSORCIÓN DE MOLÉCULAS
SOBRE SUPERFICIES Y ELECTRODOS METÁLICOS.
Alfred Gil Arranz
ISBN: 978-84-690-7611-8 / DL: T.1216-2007

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
APLICACIÓN DE LA TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD A LA ADSORCIÓN DE MOLÉCULAS
SOBRE SUPERFICIES Y ELECTRODOS METÁLICOS.
Alfred Gil Arranz
ISBN: 978-84-690-7611-8 / DL: T.1216-2007

A mi familia.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
APLICACIÓN DE LA TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD A LA ADSORCIÓN DE MOLÉCULAS
SOBRE SUPERFICIES Y ELECTRODOS METÁLICOS.
Alfred Gil Arranz
ISBN: 978-84-690-7611-8 / DL: T.1216-2007

Toda nuestra ciencia,
comparada con la realidad,
es primitiva e infantil...
y sin embargo es lo máspreciado
que tenemos

Albert Einstein

Agraïments

Aquesta tesi és el fruit no només dels darrers anys de treball, sinó de la interacció amb molta gent. Cadascú d'ells ha contribuït en certa manera al resultat final de la mateixa, i a ells vull agrair la seva col·laboració.

En primer lloc, a la Universitat Rovira i Virgili, per oferir-me l'oportunitat de realitzar aquesta tesi mitjançant una beca de recerca. L'activitat docent impartida arrel d'aquesta beca va ser una experiència inoblidable que valoro molt positivament. Vull expressar també el meu agraïment als meus directors de tesi, el Prof. Josep Manel Ricart i la Dra. Anna Clotet, per la seva paciència i dedicació. Professionalment han estat una font de coneixements i recolzament francament inestimable. En la part personal, el tracte amistós amb que em van obsequiar serà difícil d'oblidar, doncs van ser una font d'ànims en els moments més durs.

Voldria estendre també la meva gratitud a la resta de doctors del grup de química quàntica de la URV, Prof. Rosa Caballol, Prof. Josep Maria Poblet, Dra. Mar Reguero, Dr. Carles Bo i Dr. Joan Igual. Sempre que vaig necessitar ajuda, van estar disposats a oferir-la. També van fer que la meva estada a Tarragona fos molt agradable.

Quant als companys del departament de Química Física, els vull agrair els bons moments que vam compartir. Comencem pels companys de despatx: Dani Curulla, Gerard Novell, Ana Valcárcel, Paco Ample i Benjamí Martorell. Gràcies per estar sempre disposats a ajudar, sobre tot vosaltres que sou els que més em vau patir. I la resta de la cinquena planta: José Gracia, Elias Dau-
ra, Joan Miquel Maestre, Jordi Muñoz, Josep Maria Campanera, Xavi López, Jorge Fernández, Jesús Cabrero, Coen de Graaf, David Taratiel, Susana Romo, Engelbert Sans, Isabel Gómez, Núria Queralt, Elena Rodríguez i Esther Bordas. Si us plau, que ningú es molesti per l'ordre d'aparició, no és ni de bon tros un ordre de prioritats o importància. El rànquing ha estat elaborat mitjançant un complicadíssim algoritme que bàsicament te en compte la distància

a la meva taula de treball i l'antiguitat.

No voldria acabar la ronda sense donar les gràcies a l'equip d'informàtica, que va procurar perquè tot el maquinari i programari estigués sempre a punt: José Ortiz, Joan Iglesias i Elisenda Mas.

Des de la Universitat de Barcelona vaig rebre força suport, sobre tot per part del Prof. Francesc Illas, que em va iniciar en la química computacional. El meu reconeixement pel temps que em va dedicar, els seus consells i el seu ajut amb la redacció dels articles. També vull agrair al Prof. Fausto Sanz per iniciar-me en el món de la ciència de superfícies, durant la realització del màster experimental.

Vull dedicar un sincer agraïment al Prof. Juan M. Feliu i al Dr. Antonio Rodas de la Universitat d'Alacant, per compartir els seus resultats experimentals i per la fructífera col·laboració que se'n va derivar.

També estic profundament agraït al Prof. Philippe Sautet, per acollir-me en el seu laboratori al grup de Théorie et modélisation a l'Institut de Recherches sur la Catalyse (IRC) del Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), i al Laboratoire de Chimie de l'Ecole normale supérieure de Lyon (ENS). Amb ell vaig gaudir de profitoses converses científiques i l'estada al seu grup em va permetre establir relacions molt valuoses. Per començar, agraeixo moltíssim l'ajut inicial de la Belén Albela, quan els meus coneixements de francès eren nuls. Vull agrair especialment al Luis Barbosa el temps que em va dedicar i els bons moments compartits. També vaig aprendre molt del Robin Hirschl, que em va ajudar amb els mapes de diferència de densitats electròniques. La resta de l'equip va fer que l'estada resultés molt agradable: Marie-Laure Bocquet, Serguei Borchtch, Françoise Delbecq, Wei Dong, Vincent Robert, Daniel Simon, Christian Melkonian, Mathieu Digne, Jean-Sébastien Filhol, Cédric Morin, Sébastien Petit, Guillaume Poulet.

Voldria agrair també el suport financer rebut per part de la Comunitat Europea durant aquesta estada, al gaudir d'una beca Marie Curie, contracte número HPMT-CT-2000-00166.

M'agradaria fer també menció especial de l'ajut rebut per part del Prof. Georg Kresse de l'Institut fuer Materialphysik de la Universitaet Wien. Va permetre refer alguns càlculs a les seves màquines i va implementar l'aplicació de camps elèctrics al programa VASP a petició nostra. Les converses sobre alguns detalls del programa van ser molt profitoses. També vull expressar el meu reconeixement al Prof. Notker Rösch de la Technische Universität München, per les seves valuoses aportacions.

Durant aquest trajecte he conegut moltes altres persones, de les quals m'emporto un bonic record. El Dr. Antonio Márquez de la Universitat de Sevilla, per acollir-me tan bé sempre que he viatjat a Sevilla. Els organitza-

dors del primer curs de Química Teòrica i Computacional, que es va fer a la Universitat Jaume I de Castelló, per la seva bona feina, que em va permetre aprofitar molt el curs. En aquest curs vaig fer bones amistats, que després ens hem anat trobant a diferents congressos. Entre ells vull destacar al David Domínguez-Ariza de la Universitat de Barcelona, amb qui vaig compartir bons moments en la preparació d'un capítol del llibre en homenatge al Prof. Josep M. Costa.

La major part dels càlculs d'aquest treball es van realitzar al clúster beowulf del Departament de Química Física i Inorgànica de la Universitat Rovira i Virgili. No obstant això, també es van fer servir les instal·lacions del Centre Informatique National de l'Enseignement Supérieur (CINES) a Montpel·lier, les del Laboratoire de Chimie de l'Ecole normale supérieure de Lyon, i les del Centre de Supercomputació de Catalunya (CESCA). A aquest últim centre vull agrair la seva col·laboració al permetre la utilització dels seus recursos durant l'última etapa del projecte.

I, no cal dir-ho, a la meva família, que sempre ha estat al meu costat. Sense el seu ajut no hagués estat possible arribar fins aquí. Mai els hi podré tornar tot el que ells m'han donat. Els meus amics, que van poder lliurar-se de mi tot aquest temps que he estat molt enfeinat. Finalment, a la Bego, que m'ha hagut de suportar durant aquests anys i que sempre va confiar en la bona fi d'aquest projecte, fins i tot quan jo no hi confiava.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
APLICACIÓN DE LA TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD A LA ADSORCIÓN DE MOLÉCULAS
SOBRE SUPERFICIES Y ELECTRODOS METÁLICOS.
Alfred Gil Arranz
ISBN: 978-84-690-7611-8 / DL: T.1216-2007

Índice general

Agraïments	I
1. Introducció	1
I Mètodes	7
2. Mètodes de la Química Cuántica	9
2.1. La ecuación de Schrödinger	9
2.2. Métodos basados en la función de onda	11
2.3. Teoría del Funcional de la Densidad	15
2.4. Funcionales de intercambio-correlación	17
2.4.1. Aproximación local de la densidad	18
2.4.2. Aproximación de gradiente generalizado	19
2.4.3. metaGGA	20
2.4.4. Funcionales híbridos	21
2.5. El método LDA+U	22
3. Modelos de Superficies	29
3.1. Modelo de <i>cluster</i>	29
3.1.1. <i>Embedding</i> en sólidos metálicos	30
3.1.2. Requisitos del modelo	31
3.1.3. Aplicaciones del modelo	32
3.2. Modelos Periódicos	33

3.2.1. Ondas planas	34
3.2.2. Pseudopotenciales	34
3.2.3. El método PAW	36
3.2.4. El espacio recíproco	37
3.2.5. Los puntos k	38
3.2.6. Métodos de <i>smearing</i>	39
3.2.7. Construyendo la superficie	40
4. Análisis de propiedades	47
4.1. Cálculo del estado fundamental	47
4.2. Energías de adsorción	48
4.3. Función de trabajo	49
4.4. Energía superficial	50
4.5. Fuerzas sobre los átomos	50
4.6. Optimización de geometrías	51
4.7. Frecuencias vibracionales	52
4.8. Densidad de estados	55
4.9. Análisis de población	56
4.10. Mapas de diferencias de densidad electrónica	56
II Aplicaciones	61
5. Adsorción de CO en electrodos Pd/Pt(111)	63
5.1. Introducción	63
5.2. Metodología	65
5.3. Voltamogramas cíclicos	68
5.4. Espectros de infrarrojo	71
5.5. Geometrías de adsorción y energías	75
5.6. Frecuencias de vibración	78
5.7. Efectos del potencial de electrodo	82
5.8. Conclusiones	85

6. Posición de la molécula de CO quimisorbida sobre Pt(111)	91
6.1. Introducción	92
6.2. Modelos y detalles computacionales	96
6.2.1. Modelos de <i>cluster</i>	96
6.2.2. Modelos periódicos	99
6.3. Resultados y discusión	100
6.3.1. Cálculos de <i>cluster</i>	100
6.3.2. Cálculos periódicos	106
6.4. Análisis del enlace	109
6.5. Otras aproximaciones al problema CO/Pt(111)	116
6.5.1. Efectos de <i>steering</i>	116
6.5.2. Superficie de energía potencial	118
6.5.3. Energías KS y HF	119
6.6. Conclusiones	121
7. Energías monoeléctricas en el sistema CO-Pt(111)	131
7.1. Introducción	131
7.2. Detalles computacionales	133
7.3. Resultados y discusión	133
7.4. Conclusiones	139
8. Carbonato y Bicarbonato en Pt(111) y Pd/Pt(111)	143
8.1. Introducción	144
8.2. Metodología	145
8.3. Voltamogramas cíclicos y espectros de infrarrojo	151
8.3.1. Electrodo de Pt(111)	151
8.3.2. Electrodo de Pd/Pt(111)	160
8.4. Modos de enlace y energías de interacción	165
8.5. Análisis de las frecuencias de vibración	171
8.6. Otros recubrimientos	177
8.7. Carbonato coadsorbido con hidrógeno	183
8.8. Coadsorción de carbonato y bicarbonato	184
8.9. Energías de adsorción de los aniones	185
8.10. Conclusiones	187

9. Propeno adsorbido sobre Pt(111) sulfatado	193
9.1. Introducción	193
9.2. Detalles computacionales	194
9.3. Resultados y discusión	195
9.4. Conclusiones	201
10. Análisis gráfico de VASP4.5	207
10.1. out2mol	207
10.2. <i>o2m</i>	212
11. Resumen y Conclusiones	221
Publicaciones y conferencias	229

Capítulo 1

Introducción

La catálisis heterogénea, una disciplina con una profunda implantación en la industria química moderna, posee una importancia tecnológica y económica fuera de toda duda, conformando la columna vertebral de prácticamente toda la industria química y petrolífera. Por esta razón está presente entre los objetivos de investigación de numerosos laboratorios, tanto académicos como industriales, siendo un campo de gran actividad en la actualidad. La complejidad de los sistemas catalíticos ha propiciado que los procedimientos básicos para el diseño de nuevos catalizadores se basen en el método de prueba y error. Aún cuando esta aproximación ha conseguido muchos logros y proporcionado catalizadores más eficientes, dista mucho de ser eficaz, y no permite obtener un conocimiento de la naturaleza química de los procesos catalíticos¹. A fin de proveer información sobre la catálisis a escala molecular, se han diseñado experimentos de ciencia de superficies en condiciones muy controladas, que han dado lugar a una nueva área de investigación por sí misma. En los últimos años ha habido un gran aumento en la precisión experimental, conseguido gracias a la aparición de nuevas técnicas espectroscópicas. Las técnicas más utilizadas para la caracterización de adsorbatos son las espectroscopias vibracionales, entre las cuales podemos destacar la espectroscopia infrarroja (*Reflection-Absorption Infrared Spectroscopy*, RAIRS) y la espectroscopia de pérdida energética de electrones de alta resolución (*High-Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy*, HREELS). Por otra parte, las técnicas difractométricas permiten estudiar la estructura en la que se dispone el adsorbato sobre la superficie metálica. Entre éstas cabe destacar el uso de la difracción de elec-

¹La catálisis es el proceso a través del cual se modifica la velocidad o la selectividad de una reacción química, involucrando una especie conocida como catalizador, que participa en la reacción cambiando el camino de reacción. En procesos industriales la catálisis es de enorme importancia, ya que permite llevar a cabo las reacciones obteniendo el producto deseado en tiempos mucho más cortos, con el consiguiente beneficio económico.

trones de baja energía (*Low-Energy Electron Diffraction*, LEED). Finalmente, las medidas de desorción con rampas de temperatura (*Temperature Programmed Desorption*, TPD) proporcionan una estimación de la energía de enlace del adsorbato sobre una superficie.

No obstante, a pesar de este impulso tecnológico todavía sigue siendo muy complicado (por no decir prácticamente imposible) obtener información precisa sobre los mecanismos moleculares que rigen los procesos catalíticos, a no ser que se disponga de un complemento teórico adecuado. Se espera que el desarrollo de nuevas y sofisticadas técnicas experimentales capaces de obtener resolución a escala atómica, junto con el respaldo de una interpretación teórica basada en métodos *ab initio*, provea un gran avance en el conocimiento de la catálisis heterogénea a nivel molecular. Pero esta evolución no se deberá tan sólo a la mejora de las técnicas experimentales, sino también al desarrollo espectacular de la potencia de cálculo en los ordenadores y a nuevos progresos en teoría de estructura electrónica. Las limitaciones prácticas que habían restringido la aplicación de los métodos *ab initio* únicamente a sistemas de interés académico han sido superadas. Hoy en día es posible realizar cálculos precisos desde primeros principios en sistemas reales de interés industrial o tecnológico.

En el campo de la ciencia de superficies, uno de los sistemas más estudiados ha sido la adsorción de monóxido de carbono (CO) sobre superficies de metales de transición. La simplicidad que aporta esta molécula, junto con la gran sensibilidad de su frecuencia de tensión frente a diversos entornos y condiciones experimentales, ha facilitado que sea ampliamente utilizada como sonda para el estudio de la adsorción de moléculas sobre superficies metálicas. En los últimos años, la búsqueda de nuevas energías diferentes de las derivadas del gas natural y el petróleo, ha provocado un aumento en la producción de CO y el interés por el estudio de la adsorción de CO se ha visto renovado. La síntesis de hidrocarburos u otros compuestos orgánicos a partir de materiales naturales que no provengan de dichas fuentes (por ejemplo el carbón), implica la gasificación de estos materiales, que son deficientes en hidrógeno. El CO es uno de los principales productos de esta gasificación. Los siguientes pasos hacia el producto final de hidrogenación son de una extrema importancia, y por eso es necesario conocer con precisión las consecuencias de la actuación del CO sobre la superficie. Como ejemplo, uno de los procesos más importantes actualmente, en el que participan este tipo de reacciones, es el de Fischer-Tropsch. La molécula de CO también es un intermedio importante en la síntesis de metano, alcoholes y olefinas. La adsorción de CO en electrodos es de una gran importancia, por ejemplo, en las pilas de combustible.

Existe una gran cantidad de publicaciones dedicadas al estudio de la adsorción de CO sobre metales de transición en ultra alto vacío (*Ultra High*

Vacuum, UHV), y esto permite una comparación directa entre estos experimentos y los más recientes realizados en ambiente electroquímico. A diferencia de los realizados en UHV, los experimentos en ambiente electroquímico permiten la posibilidad de controlar el potencial eléctrico de la celda, el cual puede inducir cambios en la adsorción de las moléculas, e incluso en la reactividad de las mismas. Como contrapartida, en condiciones de UHV se pueden realizar estudios de adsorción de moléculas en función de la temperatura, los cuales quedan restringidos a un intervalo de temperaturas muy pequeño dentro de la celda electroquímica, debido principalmente a la presencia del disolvente. Precisamente esta presencia del disolvente, junto a la de otras especies coadsorbidas con el CO, provoca que el entorno electroquímico sea de una gran complejidad a nivel microscópico. Un modelo completo debería incluir la superficie del electrodo, las especies presentes en la doble capa electroquímica, el solvente y el potencial eléctrico aplicado. Una representación de estas características requiere una cantidad de recursos computacionales muy elevada, por lo que se deben considerar modelos más simples.

Unos sistemas que no han sido tan ampliamente estudiados (al menos a nivel teórico) como los anteriores son los electrodos bimetálicos. Los procesos catalíticos sobre bimetales o aleaciones metálicas suelen exhibir comportamientos diferentes a los que se dan sobre las superficies de cada uno de los metales por separado. Por ejemplo, la deposición de una monocapa de un elemento metálico sobre un electrodo de otro metal, puede proporcionar ciertas ventajas respecto al uso del metal puro, pero manteniendo prácticamente todas las características de éste. En los últimos años se han mejorado las técnicas experimentales que permiten este tipo de deposiciones, por lo que es de esperar que aparezcan nuevas aplicaciones con este tipo de electrodos.

Tanto en electrodos monocomponente como en bimetálicos, la molécula de CO actúa como un veneno en muchas reacciones electrocatalíticas, principalmente en la oxidación de hidrógeno o en la oxidación de pequeñas moléculas orgánicas, como ácido fórmico o metanol. El envenenamiento del electrodo por adsorción de CO también es un gran problema en los ánodos de celdas de combustible. Uno de los métodos habituales para eliminar el CO adsorbido sobre metales de transición es la electro-oxidación. Durante este proceso se oxida el CO mediante un mecanismo de Langmuir-Hinshelwood² para formar CO₂ como producto de la reacción. El CO₂ es soluble en agua, donde forma espontáneamente el oxiácido correspondiente, H₂CO₃ (ácido carbónico). Éste, a su vez, presenta un complejo equilibrio ácido-base, por lo que sus bases conjuga-

²Mecanismo de catálisis superficial, por el cual la reacción se da entre especies que están adsorbidas sobre la superficie.

das, bicarbonato y carbonato (HCO_3^- , CO_3^{2-}) estarán presentes dependiendo del pH de la disolución.

La adsorción de aniones sobre superficies de electrodos monocristalinos suele realizarse mediante la formación de adcapas³ ordenadas. Este hecho influye profundamente en las propiedades electroquímicas y estructurales de las superficies electródicas, así como en los procesos que tienen lugar sobre ellas. Es importante comprender las interacciones anión-superficie y anión-anión para poder llegar a explicar los cambios que se producen sobre la superficie electródica en este tipo de sistemas. Resulta de un gran interés, pues, estudiar el comportamiento a nivel molecular de estas especies adsorbidas sobre metales de transición.

Otro oxoanión de gran relevancia en el campo de la electroquímica es el sulfato (o bisulfato, en función del pH), del que existen bastantes datos experimentales sobre diversos metales de transición. De hecho, la adsorción de esta especie sobre electrodos es uno de los sistemas más estudiados, ya que el ácido sulfúrico es uno de los electrolitos de soporte más ampliamente utilizados, especialmente sobre electrodos monocristalinos. Se cree que estos iones adsorbidos pueden jugar un papel muy importante en la cinética de las reacciones de oxidación electroquímica.

En el campo puramente teórico, y volviendo a la molécula de CO, a pesar de la aparente simplicidad de la que se ha hablado, todavía existen casos en los que los métodos disponibles no son capaces de reproducir las geometrías de adsorción experimentales. El más conocido y que ha levantado una gran expectación en los últimos años corresponde a la adsorción de CO sobre la cara más compacta de las superficies de platino. Dependiendo del tratamiento teórico utilizado los resultados obtenidos parecen ser discrepantes, y en algunos casos no concuerdan con los que proporcionan las técnicas experimentales disponibles. Si se pretende promocionar la teoría *ab initio* como un método predictivo que ayude a interpretar los datos experimentales, deben eliminarse estas fuentes de discrepancia, o cuanto menos, comprender su origen.

De todo lo expuesto en los párrafos anteriores se deduce que aún falta mucho trabajo por realizar a fin de obtener buenos modelos, que ayuden a comprender en profundidad la química asociada a la catálisis heterogénea. Esta tesis pretende ser una pequeña aportación a esa formidable tarea, y entre sus principales objetivos, cuenta con los siguientes:

- Estudio de la adsorción de CO sobre un sistema bimetálico modelo, así como sobre los sistemas metálicos puros. En este caso se escogieron elec-

³Capas adsorbidas sobre la superficie.

trodos de paladio-platino, de los que se disponían datos experimentales proporcionados por el grupo de Electroquímica de Superficies de la Universidad de Alicante. Se identificarán los modos de vibración responsables de las bandas observadas en los espectros experimentales, y se considerará el efecto de la presencia del potencial electroódico sobre las mismas.

- Estudio de la adsorción de carbonato-bicarbonato sobre electrodos de paladio-platino, y asignación de las bandas observadas en estudios experimentales. Se intentará resolver la controversia existente sobre si la especie adsorbida en la superficie metálica es el oxoanión carbonato o la especie hidrogenada bicarbonato.
- Estudio de la adsorción de sulfato sobre superficies compactas de platino. Se examinarán las estructuras más estables, así como los modos normales de vibración. No es extraña la presencia de especies sulfatadas adsorbidas sobre superficies metálicas, por lo que se estudiará su efecto sobre la posterior adsorción de hidrocarburos simples, un paso importante en los procesos de combustión catalítica. Como caso concreto se escogió el propeno, para el que se ha propuesto la formación de un complejo de alquilsulfato en superficies de platino con oxígeno y SO_2 preadsorbido.
- Estudio del desacuerdo que parecen presentar la aproximación local y periódica en las geometrías de adsorción de CO sobre superficies compactas de platino. Se considerarán las diferencias existentes entre ambos métodos y se analizará el sistema con unas condiciones lo más parecidas posibles para ambas aproximaciones.
- Estudio de la discrepancia entre los métodos teóricos y experimentales al asignar el centro activo en la adsorción de CO sobre superficies compactas de platino. Se intentará encontrar la causa del error en el método teórico, relacionándolo con la estructura electrónica calculada para el sistema, así como aportar posibles soluciones.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
APLICACIÓN DE LA TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD A LA ADSORCIÓN DE MOLÉCULAS
SOBRE SUPERFICIES Y ELECTRODOS METÁLICOS.
Alfred Gil Arranz
ISBN: 978-84-690-7611-8 / DL: T.1216-2007

Parte I

Métodos

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
APLICACIÓN DE LA TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD A LA ADSORCIÓN DE MOLÉCULAS
SOBRE SUPERFICIES Y ELECTRODOS METÁLICOS.
Alfred Gil Arranz
ISBN: 978-84-690-7611-8 / DL: T.1216-2007

Capítulo 2

Métodos de la Química Cuántica

En este capítulo se presenta el problema principal de la química cuántica, la resolución de la ecuación de Schrödinger. Actualmente existen dos grandes tipos de metodologías para resolver aproximadamente dicha ecuación, una basada en la función de onda y otra basada en la densidad electrónica. La segunda de ellas es la más utilizada en este trabajo, por lo que se tratará con un poco más de detalle, presentando los diferentes funcionales de la densidad y el método LDA+U.

2.1. La ecuación de Schrödinger

La aplicación de la mecánica cuántica al estudio de sistemas químicos se basa en la resolución de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo para los electrones y núcleos pertenecientes al sistema estudiado. Dicha ecuación puede expresarse como

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_1, \vec{R}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_M) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}_1, \vec{R}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_M) \quad (2.1)$$

para un sistema formado por N electrones en posiciones \vec{r}_i y M protones en posiciones \vec{R}_i . El Hamiltoniano \hat{H} comprende todas las contribuciones a la energía para los electrones y protones (energía cinética \hat{T} y energía potencial \hat{V}), y $\Psi(\vec{r}_1, \vec{R}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_M)$ es la función de onda asociada al estado en el cual se encuentra el sistema, y en principio contiene la información de todas sus propiedades. La resolución analítica de dicha ecuación es desconocida, por lo que se debe recurrir a diferentes aproximaciones. La primera de ellas, aplicable cuando el término de energía potencial en el Hamiltoniano no es función del

tiempo, conduce a la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_1, \vec{R}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_M) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{R}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_M) \quad (2.2)$$

y sus soluciones se denominan estados estacionarios.

La resolución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo es muy compleja. Generalmente se utiliza la denominada aproximación de Born-Oppenheimer [1], que se basa en el hecho de que la masa de los protones y neutrones es aproximadamente unas 2000 veces superior a la masa de los electrones. Por lo tanto, se puede considerar que el movimiento de unos y otros difiere considerablemente. Los electrones se encuentran, pues, en equilibrio adiabático respecto a las posiciones instantáneas de los núcleos a cada momento, y ambas contribuciones pueden desacoplarse en la función de onda. Por su parte, los núcleos se pueden describir como partículas clásicas, debido a su gran masa, y la energía total del sistema es función de sus posiciones

$$E = T_{Nuc} + V_{Nuc-Nuc} + E_{el} \quad (2.3)$$

La ecuación (2.3) incluye la energía cinética de los núcleos T_{Nuc} , la energía de interacción clásica entre los núcleos $V_{Nuc-Nuc}$, y la energía de los electrones E_{el} . Los dos primeros términos pueden calcularse con facilidad desde un punto de vista clásico, sin embargo, obtener E_{el} es algo más complicado. Para ello se debe resolver la ecuación de Schrödinger tan sólo para los electrones, considerando fijas las posiciones de los núcleos.

$$\begin{aligned} \hat{H}_{el}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M) \Psi_{el}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M) = \\ = E_{el}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M) \Psi_{el}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M) \end{aligned} \quad (2.4)$$

El Hamiltoniano electrónico, \hat{H}_{el} , contiene las diferentes contribuciones a la energía electrónica; energía cinética de los electrones T_e , interacción electrón-electrón V_{ee} , y la energía potencial de los electrones en el campo creado por los núcleos V_{Ne} . El término de interacción electrón-electrón, también llamado repulsión bielectrónica, no permite una separación de variables, por lo que la ecuación (2.4) debe resolverse por métodos aproximados. E_{el} es, pues, la energía asociada a la función propia Ψ_{el} del Hamiltoniano electrónico \hat{H}_{el} . En la mayoría de los casos sólo se estudia el estado electrónico asociado al nivel de energía E_{el} más bajo, que recibe el nombre de estado fundamental, y permite determinar propiedades estructurales, energéticas y de reactividad del sistema.

En el marco de los métodos *ab initio*, se pueden distinguir dos estrategias diferentes para solucionar la ecuación (2.4). La primera, que contiene los llamados métodos basados en la función de onda, consiste en resolver de manera aproximada dicha ecuación y permite obtener de manera explícita, aunque no exacta, la función Ψ_{el} . La segunda está basada en la Teoría del Funcional de la Densidad (*Density Functional Theory*, DFT) [2, 3], y consiste en el estudio de las propiedades del sistema a través de su densidad electrónica $\rho_{el}(\vec{r})$, evitando la determinación explícita de la función electrónica Ψ_{el} .

2.2. Métodos basados en la función de onda

La aproximación más sencilla para resolver (sin parámetros externos) la ecuación de Schrödinger es el método Hartree-Fock (HF) [4, 5], y es el punto de partida habitual para tratamientos más elaborados. La aproximación HF asume como punto de partida que la función Ψ_{el} puede expresarse como un producto antisimetrizado (determinante de Slater) de funciones monoeléctricas $\varphi(\vec{r}_j)$, denominadas espinorbitales moleculares. De ahora en adelante y por simplicidad los denotaremos como orbitales moleculares (OM), aunque estrictamente hablando el orbital molecular es tan sólo la componente espacial de estas funciones. Una vez resuelta la ecuación de Schrödinger, se obtiene un conjunto de OM optimizados, cada uno de ellos con una energía ε_i asociada. Los N orbitales moleculares con energía asociada más baja (siendo N el número de electrones del sistema) son los orbitales ocupados, y se puede considerar que cada uno de ellos describe el estado de uno de los electrones del sistema. El resto de OM se denominan orbitales desocupados o virtuales. En la aproximación HF, las energías de los orbitales ocupados están directamente relacionadas con la energía total del sistema. La función Ψ_{el} está explícitamente conectada a una sola configuración electrónica, es decir, a una distribución concreta de los electrones en los OM.

La aproximación HF es una herramienta útil con capacidad interpretativa a nivel cualitativo y semi-cuantitativo. Esto justifica el uso rutinario de los OM para interpretar un gran número de fenómenos químicos. Sin embargo, desde un punto de vista cuantitativo, la aproximación HF dista mucho de ser un método exacto. Se pueden distinguir dos fuentes de error inherentes a su teoría. La primera está directamente relacionada con el hecho de describir cada electrón con una función de onda monoeléctrica particular. Al hacer esto, la aproximación HF sustituye las repulsiones interelectrónicas instantáneas por un campo promedio que trata de reproducir lo mejor posible el potencial interelectrónico global. La principal consecuencia es que el movimiento de los

electrones no está correlacionado, es decir, para describir uno de los electrones del sistema no se tienen en cuenta explícitamente las posiciones instantáneas y velocidades del resto de electrones. La segunda fuente de error es considerable cuando dos o más configuraciones electrónicas tienen una energía muy cercana. En este caso, la descripción del sistema usando sólo una configuración electrónica no se puede considerar correcta y conduce a resultados erróneos. El error cometido por la aproximación HF al determinar la energía total se conoce como energía de correlación ($E_{corr} = E_{exacta} - E_{HF}$). La energía de correlación debida a la descripción aproximada de la repulsión interelectrónica recibe el nombre de correlación dinámica, mientras que la debida a la necesidad de utilizar más de una configuración electrónica para describir correctamente el sistema se conoce como correlación no dinámica.

En general, el método HF es útil para describir cualitativa y semicuantitativamente sistemas para los cuales la aproximación monoconfiguracional es un buen punto de partida. Estos incluyen la mayoría de sistemas de capa cerrada en su geometría de equilibrio, para los cuales se puede predecir con cierta exactitud sus parámetros geométricos, las frecuencias de vibración y los momentos dipolares.

A lo largo de los años, se han propuesto un gran número de mejoras a la aproximación HF, con el fin de incluir los efectos de correlación en el tratamiento teórico de los sistemas estudiados. En los sistemas para los cuales el método HF es un buen punto de partida, la mejora conceptualmente más simple corresponde al método de Interacción de Configuraciones (*Configuration Interaction*, CI) [4]. Este método consiste en expresar la función de onda electrónica $\Psi_{el}(r; R)$ como una combinación lineal de diferentes configuraciones electrónicas:

$$\Psi_{CI} = c_0 \Psi_{HF} + \sum_i \sum_a c_i^a \Psi_i^a + \sum_{i>j} \sum_{a>b} c_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} + \dots \quad (2.5)$$

En la ecuación (2.5) Ψ_{HF} es la función de onda HF, Ψ_i^a es una configuración que se obtiene a partir de la configuración HF, excitando el electrón que se encuentra inicialmente en el orbital $\varphi_i(r)$ al orbital virtual $\varphi_a(r)$, Ψ_{ij}^{ab} es una configuración obtenida excitando dos electrones, etc. Si todas las posibles excitaciones fueran incluidas en el cálculo (*Full CI*, FCI), Ψ_{CI} sería la función de onda exacta del sistema. Obviamente, este método sólo se puede aplicar a sistemas pequeños, en otros casos la expansión CI debe truncarse. Una aproximación habitual consiste en incluir sólo las excitaciones simples y dobles (SDCI). La aproximación SDCI es útil para sistemas pequeños y medianos, pero a medida que aumenta el tamaño del sistema el método recupera cada vez menos energía de correlación. La introducción de excitaciones triples

y cuádruples produce una mejora substancial de los resultados, pero su uso está restringido a sistemas muy pequeños.

Otros métodos importantes capaces de recuperar los efectos de correlación a partir de una función de onda HF son los siguientes; *Coupled Electron Pair Approximation* (CEPA) [4, 6], *Coupled Cluster* [5, 7], y Teoría de Perturbaciones Møller-Plesset (MP) [4, 5, 8]. La teoría MP ofrece un buen compromiso entre exactitud y coste computacional, por lo que resulta una buena elección para estudiar sistemas medianos y grandes. Se basa en la aplicación de la *Many-Body Perturbation Theory* (MBPT) al sistema estudiado, habitualmente al segundo orden de aproximación (MP2). La expresión para la energía en esta aproximación es

$$E_{MP2} = E_{HF} + \sum_{\substack{i < j \\ a < b}} \frac{\left| \langle \Psi_{HF} | \hat{H} | \Psi_{ij}^{ab} \rangle \right|^2}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b} \quad (2.6)$$

El método MP2 es capaz de incluir de una manera perturbacional una parte considerable de la energía de correlación teniendo en cuenta sólo las diexcitaciones obtenidas a partir de la función de onda HF. Con esta metodología se puede recuperar entre un 80-90% de la energía de correlación con un coste computacional menor que el requerido por el método SDCI. Como ventaja adicional, permite recuperar la misma cantidad de energía de correlación independientemente del tamaño del sistema estudiado, al contrario que los métodos CI truncados.

Para sistemas que no pueden describirse correctamente con una sola configuración electrónica el método HF no es un buen punto de partida, por lo que es necesario utilizar funciones de onda multiconfiguracionales. En este caso, la aproximación más adecuada es el método *Multi-Configurational Self Consistent Field* (MCSCF) [9]. Este método se basa en la elección de algunas configuraciones electrónicas importantes para describir el sistema, de tal forma que la función de onda MCSCF se expresa como

$$\Psi_{MCSCF} = \sum_I^K c_I \Psi_I \quad (2.7)$$

donde las funciones Ψ_I son las funciones de onda correspondientes a las diferentes configuraciones K, expresadas como determinantes de Slater. La base del método MCSCF consiste en resolver la ecuación de Schrödinger (ecuación 2.4) para una función de onda construida según la ecuación (2.7). En el caso

de que las configuraciones más importantes estén incluidas en Ψ_{MCSCF} , este método es capaz de recuperar la mayor parte de la correlación no dinámica. Sin embargo, es incapaz de recuperar la correlación dinámica, a menos que se incluya un gran número de configuraciones. El método *Complete Active Space Self Consistent Field* (CASSCF) [9, 10] permite simplificar la elección de las configuraciones que se deben incluir para conseguir una función Ψ_{MCSCF} apropiada. Este método se basa en la elección de un espacio activo (CAS), que consiste en una colección de orbitales con un cierto número de electrones, denominados orbitales y electrones activos, respectivamente. Las configuraciones a incluir en la función de onda vienen determinadas por todas las posibles distribuciones de los electrones activos entre los orbitales pertenecientes al CAS. De esta forma, la elección no se hace en referencia a las configuraciones a incluir, sino respecto a los electrones y orbitales del CAS, que es más intuitivo desde un punto de vista químico. De nuevo, a menos que el CAS escogido sea suficientemente grande, las funciones CASSCF no son capaces de recuperar la energía de correlación dinámica.

Uno de los métodos capaces de recuperar la energía de correlación dinámica en sistemas multiconfiguracionales es el método *Multi-Reference CI* (MRCI), que es equivalente al método CI comentado anteriormente, pero partiendo de una función MCSCF. De forma similar al método CI, se construyen excitaciones para las diferentes configuraciones de la función Ψ_{MCSCF} , debiendo truncarse la expansión en algún punto. Generalmente ello suele hacerse incluyendo en la función Ψ_{MRCI} tan sólo las mono y diexcitaciones, lo que da lugar al método SD-MRCI. Este método tiene un coste computacional muy elevado, por lo que su uso queda restringido a sistemas pequeños. Una alternativa más práctica a la hora de estudiar sistemas de mediano y gran tamaño es el uso de MBPT. Existen varias aproximaciones que aplican este método, pero una de las más exitosas es el método *Complete Active Space Second Order Perturbation Theory* (CASPT2) [9, 11–13], que utiliza la teoría de perturbaciones partiendo de una función de onda de referencia CASSCF. El tratamiento CASPT2 es el equivalente al método MP2 para funciones de onda HF, y se reduce rigurosamente a éste cuando la función de onda contiene una sola configuración. Es importante mencionar que los estados electrónicos excitados tienen normalmente un carácter multiconfiguracional más acusado. Por lo tanto, los métodos MCSCF y en particular el método CASSCF, en combinación con tratamientos perturbacionales como CASPT2, son herramientas muy útiles no tan sólo para estudiar propiedades del estado fundamental de un sistema, sino para procesos donde los estados excitados son de especial relevancia. Entre estos procesos se pueden encontrar, por ejemplo, la espectroscopia [14–17], reacciones de transferencia de carga [18–20] y el magnetismo [21–23].

2.3. Teoría del Funcional de la Densidad

La metodología asociada a la teoría DFT [2, 3] permite introducir los efectos de correlación electrónica de una forma alternativa a como lo hacen los métodos *ab initio* convencionales. En esta aproximación, la energía del estado fundamental de un sistema polielectrónico se expresa a partir de la densidad electrónica, en lugar de referirse a la función de onda. El primer teorema de Hohenberg-Kohn (HK) [24] propone que cualquier observable de un estado estacionario fundamental no degenerado puede calcularse de una manera exacta, partiendo de la densidad electrónica $\rho(r)$ de dicho estado estacionario. Por lo tanto, la energía total puede expresarse como un funcional de la densidad

$$E[\rho] = \min \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \quad (2.8)$$

donde \hat{H} es el Hamiltoniano electrónico, equivalente al que aparece en la ecuación (2.4), con la particularidad de que en esta teoría el término de interacción de los electrones con los núcleos V_{Ne} (y con campos magnéticos o eléctricos si los hubiera) se denomina potencial externo V_{ext} . Las funciones de onda que aparecen en el término a la derecha de la ecuación (2.8) sólo pueden ser aquellas compatibles con la densidad $\rho(\vec{r})$. Posteriormente, Levy [25] generalizó el primer teorema HK a estados fundamentales degenerados. El segundo teorema HK [24] presenta un principio variacional en el seno de la teoría DFT y permite encontrar la energía del estado fundamental minimizando el funcional $E[\rho]$ respecto a la densidad. Como el potencial externo no depende explícitamente de la función de onda sino únicamente de la densidad [24], se puede excluir del Hamiltoniano en la ecuación (2.8), pudiéndose reescribir como

$$E[\rho] = \min \langle \psi | \hat{H}_0 | \psi \rangle + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.9)$$

donde \hat{H}_0 está formado por los términos correspondientes a la energía cinética $T[\rho]$ y la energía de repulsión interelectrónica $V_{ee}[\rho]$, que no dependen en absoluto de ningún potencial externo. Por lo tanto, el primer término a la derecha de la ecuación (2.9) se puede expresar como un nuevo funcional $F_{HK}[\rho]$ que es universal, ya que sirve para cualquier potencial externo. La conexión exacta entre el funcional $F_{HK}[\rho]$ y la densidad electrónica es desconocida, por lo que se requieren expresiones aproximadas. Una de las formulaciones más populares y potentes de la metodología DFT es la teoría Kohn-Sham (KS) [26], que propone un método original para calcular la energía a partir de la densidad electrónica. El modelo parte de un sistema de electrones independientes, que

no interaccionan entre ellos y se mueven en un potencial externo tal que genera una función de onda con la misma densidad que el sistema real. La ecuación (2.9) dentro de este modelo se expresa como

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) d\vec{r} + E_{xc}[\rho] \quad (2.10)$$

donde el funcional $F_{HK}[\rho]$ se ha desglosado en tres componentes. El primero es la energía cinética del sistema de partículas independientes, el segundo la energía de Coulomb clásica y el tercero se denomina energía de intercambio-correlación, que por convenio se sitúa como último término de la ecuación (2.10). El término de intercambio-correlación $E_{xc}[\rho]$ contiene, pues, todas las contribuciones a la energía que no se pueden expresar de una manera sencilla respecto a la densidad electrónica. El proceso de minimización conduce a la expresión

$$\frac{\partial T_s}{\partial \rho(\vec{r})} + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(\vec{r})} = \lambda \rho(\vec{r}) \quad (2.11)$$

donde λ es un parámetro de Lagrange. Si se define el último término a la izquierda de la ecuación (2.11) como potencial de intercambio-correlación $V_{xc}[\rho]$, se puede englobar el resto de los términos, excepto el correspondiente a la energía cinética, como un potencial efectivo $V_{eff}(\vec{r})$. Este planteamiento permite que la ecuación (2.11) pase a ser un problema monoeléctrico de valores y vectores propios, semejante al de las ecuaciones de Fock

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right) \psi_k(\vec{r}) = \varepsilon_k \psi_k(\vec{r}) \quad (2.12)$$

donde el Hamiltoniano depende de la densidad y por tanto se requiere una resolución iterativa hasta llegar a la autoconsistencia. El conjunto de orbitales obtenidos se denominan orbitales Kohn-Sham y permiten calcular la densidad electrónica del estado fundamental según la expresión

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{k=1}^N |\psi_k(\vec{r})|^2 \quad (2.13)$$

Comparando las ecuaciones (2.10) y (2.12) se puede determinar la energía del estado fundamental

$$E = \sum_{k=1}^N \varepsilon_k - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}[\rho] - \int V_{xc}[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.14)$$

donde la suma comprende todos los estados ocupados. Esta expresión para el estado fundamental es exacta y no contiene ninguna aproximación. El único término desconocido es el funcional de intercambio-correlación y el potencial derivado del mismo. Por lo tanto, para resolver el problema KS es necesario conseguir una buena aproximación para este funcional.

La formulación KS provee una metodología para resolver el problema polielectrónico de una forma similar al método HF, pero existen diferencias fundamentales entre ambas teorías. En la teoría HF se utiliza el Hamiltoniano exacto, pero el uso de determinantes de Slater como funciones de onda conduce a la obtención de soluciones aproximadas. Por otra parte, la metodología DFT-KS utiliza un Hamiltoniano aproximado, pero a cambio se obtiene la densidad electrónica exacta. Al contrario que en el método HF, los orbitales moleculares KS utilizados para expandir la densidad electrónica no tienen ningún significado físico, como tampoco lo tienen sus energías. En otras palabras, no tiene sentido hablar de función de onda en el marco de la teoría DFT. El término E_{xc} contiene la energía de intercambio electrónica, que es tratada de una manera exacta en la aproximación HF. Sin embargo, dicha aproximación no tiene en cuenta la parte de correlación de E_{xc} , es decir, la diferencia entre la energía cinética de un sistema de partículas independientes y la de un sistema de partículas que interactúan. Por lo tanto, la metodología DFT si que incluye la correlación dinámica, debida a las interacciones de Coulomb entre los electrones.

2.4. Funcionales de intercambio-correlación

El funcional de intercambio-correlación se puede dividir de la siguiente manera

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + U_{xc}[\rho] \quad (2.15)$$

donde los dos primeros términos expresan la diferencia en la energía cinética de un sistema de partículas que interactúan y uno de partículas independientes, y el último término representa la interacción coulombica de los electrones con el hueco de intercambio-correlación. El hueco de intercambio-correlación ρ_{xc} alrededor de un electrón en la posición \vec{r}_1 y con espín σ_1 se define a partir de la matriz densidad de segundo orden γ_2 de la siguiente forma

$$\gamma_2(\vec{r}_1\sigma_1, \vec{r}_2\sigma_2) = \rho_{\sigma_1}(\vec{r}_1)\rho_{\sigma_2}(\vec{r}_2) + \rho_{\sigma_1}(\vec{r}_1)\rho_{xc}(\vec{r}_1\sigma_1, \vec{r}_2\sigma_2) \quad (2.16)$$

y representa la región alrededor del electrón en la que la presencia de otros electrones está excluida en mayor o menor grado. Las contribuciones a este

huevo se pueden separar en función de los espines. Así, para espines equivalentes $\rho_{xc}(\vec{r}_1\alpha, \vec{r}_2\alpha)$ se denomina huevo de Fermi y representa la región del espacio en la que, para un electrón de referencia, está excluida la presencia de otro electrón del mismo espín. En cambio $\rho_{xc}(\vec{r}_1\alpha, \vec{r}_2\beta)$ representa la región del espacio donde está excluida o favorecida la presencia de otro electrón de diferente espín, y recibe el nombre de huevo de Coulomb.

Algunas de las propiedades del huevo de intercambio-correlación son las siguientes:

- $\lim_{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2| \rightarrow \infty} \rho_{xc}(\vec{r}_1\sigma_1, \vec{r}_2\sigma_2) = 0$ es decir, es una propiedad local.
- $\rho_{xc}(\vec{r}_1\alpha, \vec{r}_1\alpha) = -\rho_\alpha(\vec{r}_1)$, que proviene directamente del principio de exclusión de Pauli.
- $\int \rho_{xc}(\vec{r}_1\alpha, \vec{r}_2\alpha) d\vec{r}_2 = -1$, por lo que se dice que el huevo de Fermi integra a un electrón.
- $\int \rho_{xc}(\vec{r}_1\alpha, \vec{r}_2\beta) d\vec{r}_2 = 0$, por lo que se dice que el huevo de Coulomb integra a cero.

Como se ha mencionado anteriormente, para resolver el problema KS se requiere una buena aproximación al término de intercambio-correlación, y se han propuesto una gran variedad de ellas. A continuación se exponen las más relevantes.

2.4.1. Aproximación local de la densidad

La aproximación local de la densidad (*Local Density Approximation*, LDA) es el formalismo más sencillo y consiste en reemplazar la energía de intercambio-correlación en cada punto por la de un gas uniforme de electrones ε_{xc} [24], por lo que la expresión de la energía de intercambio-correlación adquiere la forma

$$E_{xc} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2.17)$$

Para sistemas de capa abierta, la densidad α y la densidad β no coinciden, por lo que es necesario minimizarlas por separado, y en este caso la aproximación pasa a denominarse aproximación local de la densidad de espín (LSDA). En esta aproximación, la energía de intercambio-correlación $\varepsilon_{xc}[\rho]$ es un funcional que depende únicamente de la densidad. Habitualmente se divide en los términos de intercambio $\varepsilon_x^{LDA}[\rho]$ y de correlación $\varepsilon_c^{LDA}[\rho]$. El intercambio actúa

solamente entre electrones del mismo espín, mientras que la correlación describe las interacciones entre todos los electrones. La parte de intercambio se describe mediante el modelo de gas uniforme de electrones, con densidad homogénea y constante. Slater [27] propuso una ecuación para obtener la energía de intercambio a partir de este modelo. Para la parte de correlación, Vosko, Wilk y Nusair [28] desarrollaron una expresión analítica a partir de la interpolación de una serie de valores de energías de correlación obtenidas con cálculos Monte Carlo.

Los resultados obtenidos con el funcional LDA son, en general, sorprendentemente buenos, teniendo en cuenta que la representación del hueco de intercambio-correlación a la que se llega es cualitativamente pobre. Se consiguen buenas geometrías, buenas frecuencias vibracionales y densidades de carga razonables, excepto en las regiones cercanas al núcleo. Las energías de enlace obtenidas no son tan precisas, y tienden a sobrestimarse en un 30% aproximadamente.

2.4.2. Aproximación de gradiente generalizado

En la aproximación LDA los efectos de intercambio-correlación son locales, es decir, dependen sólo del valor de la densidad electrónica en cada punto. El siguiente paso para mejorar la descripción de la energía de correlación es añadir los efectos del gradiente de la densidad. En estos métodos, conocidos como GGA (*Generalized Gradient Approximation*), se tiene en cuenta tanto la densidad como la variación de la densidad alrededor de cada punto y por lo tanto se trata de una corrección semilocal. El potencial de intercambio-correlación incluye ahora una componente con el gradiente de la densidad.

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(\vec{r})} - \nabla \cdot \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial (\nabla \rho(\vec{r}))} \quad (2.18)$$

La introducción de los efectos de gradiente conduce a una mejora en las geometrías calculadas, las frecuencias y las densidades de carga, en comparación con la aproximación LDA. No obstante, el principal argumento a favor del método GGA es la mejora en las energías de enlace obtenidas. Algunos de los funcionales GGA más empleados son los siguientes:

- Perdew-Wang 86 (PW86) [29, 30]
- Becke-Perdew (BP) [31]
- Lee-Yang-Parr (LYP) [32]

- Perdew-Wang 91 (PW91) [33, 34]
- Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [35]
- Revised Perdew-Burke-Ernzerhof (RPBE) [36]

La mayoría de funcionales contiene algún parámetro ajustado de forma que se reproduzcan las energías de una serie de átomos. De entre ellos, el funcional PW91 es el único puramente *ab initio*, ya que fue construido utilizando datos del gas uniforme de electrones y condiciones exactas. El funcional PBE corrige algunos defectos del funcional PW91, pero las energías resultantes son prácticamente las mismas. El funcional RPBE modifica la parte local de intercambio del funcional PBE, y conduce, por ejemplo, a una mejora en las energías de adsorción de átomos y moléculas sobre superficies de metales de transición.

2.4.3. metaGGA

Una de las deficiencias de los funcionales GGA es su incapacidad para describir correctamente el comportamiento de la densidad de energía de intercambio y del potencial de intercambio simultáneamente, en regiones lejanas al núcleo ($r \rightarrow \infty$). Parece complicado obtener una mejora en este sentido, pero existen varias líneas de investigación activas, donde se trata de expandir las correcciones de la aproximación LDA a órdenes superiores. En una de ellas, se incluye la Laplaciana de la densidad $\Delta\rho$, cuya contribución es importante en regiones de densidad uniforme como es el punto medio de un enlace interatómico. Se han desarrollado funcionales de este tipo que reproducen bien las energías de atomización y geometrías moleculares de algunas moléculas de referencia [37]. Otra aproximación consiste en modificar la aproximación LDA incluyendo la densidad de energía cinética, definida como

$$\tau(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N |\nabla\psi_k(\vec{r})|^2 \quad (2.19)$$

donde el funcional depende explícitamente de los orbitales KS. Dichos orbitales son funcionales de la densidad, por lo que las energías de intercambio-correlación resultantes son también un funcional de la densidad, pero sin el carácter semilocal obtenido con GGA. Por lo tanto, se puede considerar que esta corrección es una aproximación de tipo no local. Un ejemplo de esta clase de funcionales es el denominado Perdew-Kurth-Zupan-Blaha (PKZB) [38].

2.4.4. Funcionales híbridos

Otra de las principales deficiencias de los funcionales semilocales es su tendencia a subestimar considerablemente el *gap* entre las bandas de los semiconductores. En cambio, la teoría HF proporciona valores demasiado elevados para dicho *gap*. Una estrategia para mejorar los potenciales de intercambio-correlación consiste en introducir un término de intercambio exacto (el que provee el método HF) en la expresión de la energía de intercambio-correlación. De este tratamiento se derivan los métodos conocidos como DFT híbridos, ya que representan un híbrido entre la parte de intercambio de los funcionales puros y el intercambio exacto de HF. No obstante, la teoría HF no incorpora ningún efecto de correlación dinámica, por lo que es necesario añadir al funcional algún término de correlación.

Los funcionales híbridos se basan en la fórmula de la conexión adiabática, una expresión exacta para la energía de intercambio-correlación Kohn-Sham

$$E_{xc}[\rho] = \int_0^1 W_{xc}^\lambda[\rho] d\lambda \quad (2.20)$$

donde λ recibe el nombre de constante de acoplamiento integral, y conecta de forma continua un sistema modelo sin interacciones entre electrones ($\lambda = 0$), con el sistema real ($\lambda = 1$). $W_{xc}^\lambda[\rho]$ es la energía potencial de intercambio-correlación para el sistema; la energía cinética se genera por la integración, resultando la energía total de intercambio-correlación. Se puede ver que W_{xc}^0 no es más que la energía de intercambio exacta de los orbitales Kohn-Sham (equivalente a la energía de intercambio HF convencional), por lo que se justifica su aparición en la expresión de la energía de intercambio-correlación, y por lo tanto la existencia de los métodos híbridos. Como primera aproximación, Becke [39] interpoló linealmente el parámetro λ , obteniendo $E_{xc} \approx \frac{1}{2}W_{xc}^0 + \frac{1}{2}W_{xc}^1$. Las energías totales obtenidas con dicha aproximación no eran satisfactorias, por lo que posteriormente incluyó términos de corrección de gradiente, dando lugar al funcional B3PW91 [40]

$$E_{xc} = E_{xc}^{LSDA} + a_0 (E_x^{exact} - E_x^{LSDA}) + a_x \Delta E_x^{B88} + a_c \Delta E_c^{PW91} \quad (2.21)$$

Este funcional contiene tres parámetros semiempíricos ajustados para reproducir un conjunto de datos termoquímicos. No obstante, el más popular de estos funcionales se conoce como B3LYP [41], y es una variación del anterior.

$$E_{xc} = (1 - a_0) E_x^{LSDA} + a_0 E_x^{exact} + a_x \Delta E_x^{B88} + a_c E_c^{LYP} + (1 - a_c) E_c^{VWN} \quad (2.22)$$

Actualmente no existen códigos periódicos basados en ondas planas que incluyan funcionales híbridos. Esto se debe a que el término de intercambio exacto es una suma de integrales a cuatro centros, que conduce a un escalado muy deficiente con el número de átomos. También existen problemas matemáticos cuando se aplican las condiciones de contorno periódicas, que todavía no han sido resueltos.

2.5. El método LDA+U

Los métodos LDA y GGA proporcionan un tratamiento deficiente de la correlación electrónica para sistemas con estados muy localizados, ya que ambos están basados en la descripción de las interacciones electrónicas que ofrece el modelo de gas de electrones. Como ejemplo, el método GGA predice un comportamiento metálico o semiconductor para muchos óxidos de metales de transición, cuando experimentalmente éstos tienen un marcado carácter aislante. Es decir, las aproximaciones LDA y GGA no son capaces de describir correctamente la estructura electrónica de estos materiales altamente correlacionados, sobre todo el *gap* entre la banda de conducción y la de valencia. Una de las aproximaciones más populares que se ha propuesto para solucionar este problema es la denominada LDA+U. Este método trata de corregir los funcionales estándar LDA o GGA, añadiendo un término que mejora la descripción de la correlación electrónica. Una manera de introducir correcciones al modelo de gas de electrones es utilizar la aproximación Hartree-Fock, que como ya vimos está basada en el uso de determinantes de Slater para representar la función de onda polielectrónica. Este método incluye en el Hamiltoniano tanto términos monoeléctricos (el potencial externo) como bielectrónicos (interacción entre electrones), pero resulta en un acoplamiento excesivo debido a la ausencia de apantallamiento. En principio, dicho apantallamiento sí que está incluido en la aproximación LDA+U. El método se basa en el uso de una expresión tipo HF para las interacciones electrónicas efectivas (apantalladas), que se introduce como una corrección al funcional estándar de intercambio-correlación. Se parte de una descripción del sistema utilizando la aproximación LDA, que contiene la correlación apantallada de una manera ponderada. Esta contribución errónea (modelada por una aproximación de campo medio), se extrae del funcional de la energía. Finalmente, se añade el término de corrección que contiene la correlación interatómica tratada adecuadamente. El funcional de la energía se expresa entonces como

$$E_{LDA+U}[\rho(r)] = E_{LDA}[\rho(r)] + E_{HF}[\{n_{mm'}^{I\sigma}\}] - E_{dc}[n^{I\sigma}] \quad (2.23)$$

donde $n_{mm'}^{I\sigma}$ son unas poblaciones generalizadas de los orbitales m en el átomo I , y $n^{I\sigma} = \sum_m n_{mm}^{I\sigma}$. En la ecuación (2.23), el primer término a la derecha de la igualdad es el funcional estándar usado en los cálculos DFT y el segundo término contiene tanto el funcional de correlación local correcto como la aproximación de campo medio al mismo. Por lo tanto, la contribución a las interacciones electrónicas provista por la aproximación LDA se ha de sustraer (tercer término) para evitar contarla dos veces. Formalmente, el término HF viene expresado en función de las interacciones electrón-electrón en el mismo átomo, pero se suele representar en términos de unos parámetros efectivos de Coulomb, U , y de intercambio, J , que pueden ser obtenidos de cálculos LDA o ajustados para reproducir resultados experimentales.

Si se realiza la derivada de la expresión de la energía respecto a la ocupación de los orbitales para obtener las correspondientes energías orbitales, se puede comprobar que se abre un *gap* de anchura aproximada U entre orbitales ocupados y virtuales, en comparación con el que se obtiene mediante la aproximación LDA. Se consigue, pues, una corrección a la tendencia que muestran los funcionales DFT a generar un *gap* excesivamente pequeño entre la banda de conducción y la de valencia.

En general, se puede decir que LDA+U combina la elevada eficiencia de la metodología LDA con un tratamiento explícito de la correlación electrónica.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
APLICACIÓN DE LA TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD A LA ADSORCIÓN DE MOLÉCULAS
SOBRE SUPERFICIES Y ELECTRODOS METÁLICOS.
Alfred Gil Arranz
ISBN: 978-84-690-7611-8 / DL: T.1216-2007

Bibliografía

- [1] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 84 (1927) 457.
- [2] R.G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, Inc., New York, 1989.
- [3] W. Koch, M.C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, Weinheim, 2000.
- [4] A. Szabo, N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Mc-Millan Publishing Co., New York, 1982.
- [5] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 1999.
- [6] R. Ahlrichs, P. Scharf, *Adv. Chem. Phys.* 67 (1987) 501.
- [7] R.J. Bartlett, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 1697.
- [8] C. Møller, M.S. Plesset, *Phys. Rev.* 46 (1934) 618.
- [9] B.O. Ross, *European Summerschool in Quantum Chemistry*, ed. by B.O. Roos and P.-O. Widmark, University of Lund, Lund, 2000.
- [10] B.O. Ross, P.R. Taylor, P.E.M. Siegbahn, *Chem. Phys.* 48 (1980) 157.
- [11] K. Andersson, P.-Å. Malmqvist, B.O. Roos, A.J. Sadlej, K. Wolinsky, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 5483.
- [12] K. Andersson, P.-Å. Malmqvist, B.O. Roos, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 1218.
- [13] J. Finley, P.-Å. Malmqvist, B.O. Roos, L. Serrano-Andrés, *Chem. Phys. Lett.* 288 (1998) 299.

- [14] M. Merchán, L. Serrano-Andrés, M.P. Fülcher, B.O. Roos, *Rec. Adv. Comp. Chem.* 4 (1999) 161.
- [15] M. Geleijns, C. de Graaf, R. Broer, W.C. Nieuwpoort, *Surf. Sci.* 421 (1999) 106.
- [16] C. Sousa, G. Pacchioni, F. Illas, *Surf. Sci.* 429 (1999) 217.
- [17] C. Sousa, C. de Graaf, G. Pacchioni, *J. Chem. Phys.* 114 (2001) 6259 .
- [18] M. Forés, M. Duran, M. Solà, L. Adamowicz, *J. Comput. Chem.* 21 (2000) 257.
- [19] A.L. Sabolewski, W. Domcke, *J. Phys. Chem. A* 105 (2001) 9275.
- [20] C. Sousa, D. Domínguez-Ariza, C. de Graaf, F. Illas, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 9940.
- [21] I. de P.R. Moreira, F. Illas, C.J. Calzado, J.F. Sanz, J.-P. Malrieu, N. Ben Amor, D. Maynau, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 6593.
- [22] C. de Graaf, F. Illas, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 014404.
- [23] D. Muñoz, F. Illas, I. de P.R. Moreira, *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000) 1579.
- [24] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136B (1964) 864.
- [25] M. Levy, *Phys. Rev. A* 26 (1982) 1200.
- [26] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133.
- [27] J.C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids*, Vol 4, McGraw-Hill, New York, 1974.
- [28] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58 (1980) 1200.
- [29] J.P. Perdew, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 8822.
- [30] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 8800.
- [31] A. Becke, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098.
- [32] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785.
- [33] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 6671.

-
- [34] J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 45 (1992) 13244.
- [35] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [36] B. Hammer, L.B. Hansen, J.K. Nørskov, Phys Rev. B 59 (1999) 7413.
- [37] M. Filatov, W. Thiel, Phys. Rev. A 57 (1998) 189.
- [38] J.P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 82 (1999) 2544.
- [39] A.D. Becke, J. Chem. Phys. 98 (1993) 1372.
- [40] A.D. Becke, J. Chem. Phys. 98 (1993) 5648.
- [41] P.J. Stephens, J.F. Devlin, C.F. Chabalowski, M.J. Frisch, J. Phys. Chem. 98 (1994) 11623.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
APLICACIÓN DE LA TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD A LA ADSORCIÓN DE MOLÉCULAS
SOBRE SUPERFICIES Y ELECTRODOS METÁLICOS.
Alfred Gil Arranz
ISBN: 978-84-690-7611-8 / DL: T.1216-2007

Capítulo 3

Modelos de Superficies

Habitualmente se utilizan dos modelos diferentes para describir la estructura electrónica y otras propiedades de las superficies: el modelo periódico y el de agregados de átomos (conocido habitualmente como modelo de cluster). En el primero se considera la superficie como un estrato de un determinado grosor y periodicidad bidimensional, que se suele denominar slab. En el segundo se representa un fragmento de la superficie mediante un número finito de átomos y la interacción superficie-adsorbato como una supermolécula. Para profundizar en este tema, se recomienda leer el trabajo de Illas y Ricart [1].

3.1. Modelo de *cluster*

Una de las aproximaciones que se suelen utilizar para tratar las superficies de sólidos es el modelo de *cluster*. Dicho modelo se basa en la hipótesis de que algunas propiedades tienen un marcado carácter local y por tanto vienen determinadas por un reducido número de átomos de la superficie del catalizador [2, 3]. Se trata, pues, de representar la superficie sólida mediante un número finito de átomos tal que describan el sitio activo, y que pueden ser tratados como una molécula. El uso del modelo de *cluster* permite utilizar todos los métodos de la química cuántica, constituyendo una de las principales ventajas de esta aproximación. Con ello se consigue estudiar no sólo las propiedades del estado fundamental, como es habitual en los métodos periódicos, sino también procesos relacionados con estados excitados.

Las superficies reales distan mucho de ser perfectas, pues contienen gran cantidad de irregularidades, como son dislocaciones, terrazas y defectos puntuales. Para estas situaciones parece más apropiado el uso de los modelos de *cluster* que no el modelo periódico. Por otra parte, hay que tener en cuenta

que se utiliza un grupo finito de átomos para representar todo el sólido, y que un buen modelo debería contener de alguna manera la influencia del resto de átomos no incluidos. Si ésta no se contemplara, el modelo conduciría con seguridad a resultados erróneos debido a los llamados efectos de contorno. Las técnicas utilizadas para incluir los efectos del sólido en la estructura electrónica del modelo de *cluster* se conocen como técnicas de *embedding*. Como las interacciones entre los átomos de un sólido dependen directamente de su naturaleza, la forma de diseñar los modelos de *cluster* y su *embedding* varía de acuerdo con el tipo de sólido a estudiar (covalente, iónico o metálico). De aquí en adelante se tratarán sólo los sistemas metálicos, pues son sobre los que se realizaron los estudios de esta tesis. Y precisamente es sobre dichos sistemas donde la aplicación de esta aproximación es más complicada y continua siendo un problema abierto, aun cuando se han realizado esfuerzos prometedores en esta dirección [4–7].

3.1.1. *Embedding* en sólidos metálicos

La dificultad de las técnicas de *embedding* en sólidos metálicos radica en la naturaleza deslocalizada de la nube electrónica en los metales. Como primera aproximación, los electrones pueden describirse como partículas cargadas negativamente que se mueven libremente en un fondo cargado positivamente. Esta naturaleza intrínsecamente deslocalizada de los electrones dificulta la elección de un modelo finito fiable para toda la superficie, ya que en este caso los efectos de contorno son especialmente importantes, por lo que también se complica el diseño de una técnica de *embedding* sencilla. Para resolver estas dificultades, lo que se suele hacer es utilizar modelos grandes, donde se pueden distinguir dos regiones, las llamadas regiones local y externa (Fig. 3.1).

Estas regiones se tratan a un nivel teórico distinto. La región local comprende los átomos directamente involucrados en el proceso que se estudia, y éstos son tratados de una forma detallada (tratando explícitamente todos sus electrones, utilizando bases extensas, etc.). Por ejemplo, si el proceso estudiado es la adsorción de una molécula sobre una superficie metálica, la región local debería incluir los átomos del metal que participan en el enlace con dicha molécula. La región exterior intenta proporcionar un entorno adecuado a la región local, y es una manera sencilla de incluir algunos efectos de *embedding*. Los átomos de esta región se suelen describir a un nivel inferior, de forma que resulte menos costosa computacionalmente [8–10]. Para ello, los electrones internos de los átomos son reemplazados por unos pseudopotenciales adecuados (*Effective Core Potentials*, ECPs [11, 12]). De esta manera, únicamente se incluyen explícitamente en el cálculo los electrones más externos de los átomos.

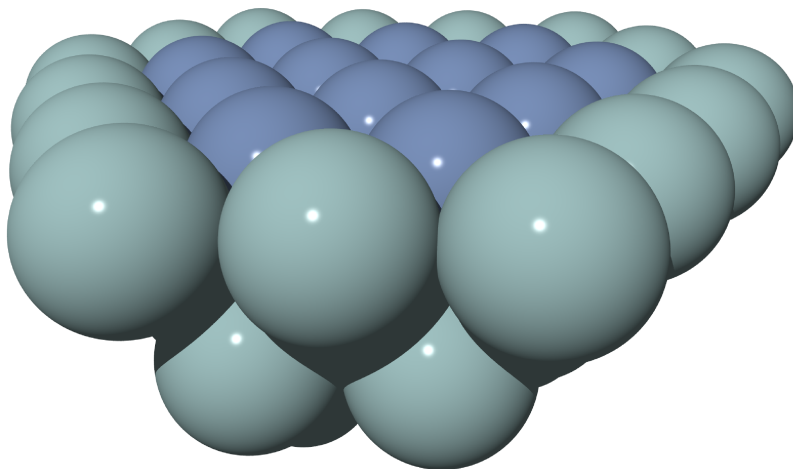


Figura 3.1: Modelo de *cluster*, donde se distinguen los átomos de la región local (más oscuros) de los átomos de la región externa (más claros).

Las bases utilizadas para los átomos de esta región suelen ser también más limitadas que en la zona local. En resumen, la región externa del modelo de *cluster* trata de incluir de una manera aproximada los efectos de la banda de conducción del metal.

3.1.2. Requisitos del modelo

Una de las primeras pruebas a realizar para probar la validez de un modelo de *cluster* dado consiste en comprobar la influencia del tamaño y la forma del *cluster* en la propiedad que se desea estudiar. También es interesante obtener los valores que proporciona el modelo para el potencial de ionización y la afinidad electrónica del *cluster*. En un metal real, ambos valores son iguales y coinciden con la función de trabajo de la superficie. En general, el primer valor es muy parecido a la función de trabajo experimental incluso a niveles de teoría bajos (HF). No obstante, la afinidad electrónica suele proporcionar valores muy bajos, que para ser corregidos requieren de bases más grandes e incluir efectos de correlación electrónica. Por tanto, es importante tener en cuenta este hecho cuando se estudian procesos donde la donación electrónica hacia la superficie metálica es el mecanismo dominante [13–15].

Otro aspecto importante es la elección del estado electrónico del *cluster*. En principio, deberían escogerse estados de bajo espín para representar la estructura electrónica de una superficie metálica sin propiedades magnéticas. Se suelen escoger los estados de más baja energía y bajo espín tanto para el *cluster* como para el adsorbato, aún cuando en algunos casos el estado fundamental del sistema adsorbido no se correlaciona con el estado fundamental de los sistemas separados (metal y adsorbato). El argumento a favor de esta elección es que en una superficie extendida los estados electrónicos se encuentran muy próximos y por tanto son fácilmente accesibles. Además, el uso de diferentes estados electrónicos no influye en la descripción física del enlace de quimisorción [16], lo cual refuerza la hipótesis de que la quimisorción es una propiedad local, que puede estudiarse con modelos de *cluster* relativamente pequeños.

3.1.3. Aplicaciones del modelo

Una vez construido y evaluado un modelo de *cluster* (tal y como se ha comentado anteriormente), se pueden realizar cálculos *ab initio* a diferentes niveles de teoría, que permiten predecir varias propiedades de carácter local. Una de las principales ventajas de los modelos de *cluster* es que en principio se pueden obtener funciones de onda muy exactas, incluyendo los efectos de correlación electrónica. Esto permitirá evaluar la exactitud de los funcionales de intercambio-correlación actuales [17], explorar los efectos de la correlación electrónica [18, 19] y también estudiar estados excitados de adsorbatos [20]. Entre las diversas propiedades de carácter local que permiten estudiar los modelos de *cluster*, podemos destacar las geometrías de adsorción, frecuencias de vibración, y el análisis de mecanismos de enlace [2, 3, 21, 22]. Una característica muy interesante de esta aproximación es que permite incluir explícitamente los efectos de un campo eléctrico externo, posibilitando el estudio de adsorbatos en un ambiente electroquímico [23–25] y abriendo el camino para el tratamiento teórico de la electrocatálisis. La aplicación del modelo de *cluster* para representar superficies metálicas en entorno electroquímico se ha llevado a cabo con éxito en estudios estructurales [26–30], espectroscópicos [31, 32], y de reactividad [33–37].

No obstante, el modelo de *cluster* no está exento de desventajas. Entre ellas se puede destacar la alternancia en la convergencia de los resultados con el número de átomos del modelo. Esta característica provoca que no sea sencillo prever la energía de un modelo basándonos en uno que contenga menos átomos.

3.2. Modelos Periódicos

Probablemente la mejor elección para describir una superficie es un modelo infinito, extendido en dos dimensiones. Éste puede ser construido con los métodos que provee la física de estado sólido y usando la teoría de bandas. Además, el hecho de que las superficies a estudiar estén formadas por átomos metálicos valida dicha elección, ya que la estructura electrónica de los metales muestra un alto grado de deslocalización, lo cual permite utilizar un modelo de electrones libres en un potencial periódico para describir el sistema.

La característica más importante de este tipo de sistemas es la existencia de periodicidad. Un sólido cristalino está formado por una repetición ordenada de átomos en las tres dimensiones, y cada punto del sólido puede obtenerse por medio de una translación de otro punto en la celda fundamental¹. El operador de translación \hat{T} conmuta con el Hamiltoniano del sistema, permitiendo encontrar una serie completa de funciones propias comunes a los dos operadores. Las funciones propias del operador de translación se conocen como funciones de Bloch (u orbitales cristalinos), y están adaptadas a la simetría translacional del cristal. La invariancia translacional implica la existencia de un número cuántico k , que a la vez se corresponde con un vector de la zona de Brillouin². Así, los estados electrónicos se pueden indexar por este número cuántico, pero además se suele introducir un segundo índice, correspondiente a la banda monoeléctronica, $\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$. El teorema de Bloch implica que para estas funciones monoeléctronicas se cumple la igualdad

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \boldsymbol{\tau}) = \psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\boldsymbol{\tau}} \quad (3.1)$$

donde $\boldsymbol{\tau}$ es un vector translacional que deja el Hamiltoniano invariante.

Por lo tanto, se pueden escoger funciones de Bloch como funciones propias del Hamiltoniano, y resolver la ecuación de Schrödinger a partir de una colección de orbitales cristalinos. La consecuencia más interesante de esta estrategia es que las funciones propias del Hamiltoniano obtenidas, contienen a su vez la simetría translacional del sistema.

¹La celda fundamental de un sólido cristalino es la distribución de átomos o iones mínima, cuya repetición genera todo el cristal.

²La zona de Brillouin es la celda primitiva de la red recíproca en el espacio de los momentos. La red recíproca juega un papel muy importante en la mayoría de estudios analíticos de estructuras periódicas, en particular en la teoría de la difracción.

3.2.1. Ondas planas

Los orbitales cristalinos pueden ser expandidos mediante una combinación lineal de funciones de base, de manera similar a como se hace en el método HF aplicado a sistemas moleculares. Dicha expansión se puede efectuar utilizando una base atómica localizada, como es el caso de las funciones gaussianas utilizadas en los códigos CRYSTAL [38] o SIESTA [39]. No obstante, una alternativa más adecuada y útil desde un punto de vista computacional, es el uso de ondas planas. Este es el caso del código utilizado en esta tesis, VASP (*Viena Ab-initio Simulation Package*) [40–42], que implementa la resolución de las ecuaciones Khon-Sham con una base de ondas planas. Para el estudio de sistemas extendidos es necesario aplicar condiciones de contorno periódicas, y cualquier función periódica puede representarse como una suma de ondas planas. Por lo tanto, las funciones monoeléctricas pueden expandirse según la expresión

$$\psi_{i,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_G c_{i,\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} \quad (3.2)$$

La suma se realiza sobre todos los vectores del espacio recíproco, \vec{G} , y el vector de onda, \vec{k} , determina un punto en la primera zona de Brillouin. Los coeficientes de la expansión, $c_{i,\vec{k}+\vec{G}}$, se aproximan a cero para valores altos de la energía cinética de las ondas planas, $\frac{1}{2} |\vec{k} + \vec{G}|^2$. Esto sugiere que el número de ondas planas en la expansión (3.2) puede ser truncado, incluyendo sólo aquellas por debajo de una cierta cota superior de la energía. Este procedimiento permite obtener una base finita, y por tanto manejable computacionalmente. Una consecuencia negativa es que el número de ondas planas incluidas en cada punto k (ver sección 3.2.5) es diferente.

Uno de los motivos por los que se utilizan ondas planas en sistemas extendidos es que la estructura electrónica de muchos sólidos se puede representar relativamente bien con un modelo de electrones libres, cuyas funciones de onda son ondas planas. Además, existen también motivos de eficiencia computacional. Por ejemplo, se puede estudiar muy fácilmente la convergencia con la base utilizada para expandir los orbitales, tan sólo aumentando el valor de la cota superior de la energía cinética a la que truncamos la expansión en ondas planas de la base.

3.2.2. Pseudopotenciales

Uno de los problemas al usar ondas planas para expandir los orbitales cristalinos es que para obtener una buena descripción de los núcleos atómicos, se

requiere un gran número de éstas, debido a que el potencial atómico es muy elevado en las regiones más internas del átomo. Por lo tanto, es necesaria la introducción de pseudopotenciales para reproducir las contribuciones de los electrones más internos. Es sabido que los electrones internos no contribuyen al enlace en la mayoría de sistemas y que la energía absoluta de estos electrones depende tan sólo del potencial electrostático promedio en la región interna. Por tanto, queda justificado el uso de la llamada *frozen-core approximation*, donde los electrones internos se calculan en una configuración de referencia y se mantienen posteriormente fijos. Las funciones de onda para los electrones de valencia son entonces sustituidas por unas pseudofunciones tales que reproduzcan los niveles de energía obtenidos con la función que incluye explícitamente todos los electrones, *all-electron*. Dichas pseudofunciones se diferencian de las funciones *all-electron* tan sólo en el interior de una región cercana al núcleo, y están diseñadas de forma que no contienen nodos. El uso de pseudofunciones de onda anodales reduce considerablemente el número de ondas planas requeridas.

A continuación se resume el procedimiento mediante el cual se obtienen los pseudopotenciales. Inicialmente se resuelve la ecuación de Schrödinger radial para un átomo en su configuración de referencia

$$-\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (r\psi_{nl}(r)) + \frac{l(l+1)}{r^2} \psi_{nl}(r) + V_{sc} \psi_{nl}(r) = \varepsilon_{nl} \psi_{nl}(r) \quad (3.3)$$

con lo que se obtiene el potencial V_{sc} y las energías y funciones de onda de los estados electrónicos. Seguidamente, las funciones de valencia ψ_{nl} se sustituyen en el interior de un cierto radio por las pseudofunciones $\tilde{\psi}_{nl}$, normalmente expandidas en polinomios o funciones esféricas de Bessel. En el exterior del radio de corte, la función y la pseudofunción coinciden plenamente. Para finalizar, se calcula el pseudopotencial a partir de la ecuación (3.3) para las pseudofunciones de onda. Se obtienen diferentes pseudopotenciales para cada uno de los números cuánticos l .

Los primeros pseudopotenciales disponibles fueron los conocidos como *norm-conserving* [43]. Se denominan así porque dichos pseudopotenciales tienen la misma norma en el interior del núcleo que los potenciales reales.

$$4\pi \int_0^{r_c} \tilde{\psi}(r)^2 r^2 dr = 4\pi \int_0^{r_c} \psi(r)^2 r^2 dr \quad (3.4)$$

donde r_c es el radio de corte. Esto es equivalente a decir que el pseudopotencial conserva exactamente las propiedades de dispersión del átomo en un rango de energías cercano a la energía de referencia [44]. Los pseudopotenciales *norm-*

conserving funcionan bien para todos los elementos excepto para los del primer período y para los metales de transición 3d.

Para resolver estas deficiencias se crearon los llamados *Ultrasoft Pseudopotentials* (US-PP) [45], que en la actualidad son ampliamente utilizados. La energía obtenida con estos pseudopotenciales se expresa como la suma de tres términos, de un modo parecido al tratamiento que efectúa el método PAW (*Projector Augmented Wave*, ver sección 3.2.3). Se denominan así porque permiten que el radio de corte sea mayor que el de los pseudopotenciales *norm-conserving*. Mejoran sustancialmente los resultados obtenidos con aquellos pero, como inconveniente, es necesario introducir algunos operadores adicionales en el Hamiltoniano. De todas formas, el ahorro en ondas planas que suponen, supera con creces el gasto computacional por la introducción de dichos operadores. Cuanto más difiere el entorno químico del estado de referencia para el que se ha calculado el pseudopotencial, éste se comporta de manera menos exacta. El método PAW soluciona este problema.

3.2.3. El método PAW

Hoy en día se dispone de los potenciales PAW [46, 47]. Con estos pseudopotenciales se logra reproducir la estructura nodal del núcleo atómico, ofreciendo una exactitud mayor que la obtenida con los pseudopotenciales US-PP. El método PAW es un método *frozen-core* que pretende introducir las ventajas de los métodos *all-electron* (más exactos) dentro de la aproximación de pseudopotenciales (menos costosa computacionalmente).

El método PAW se basa en una transformación lineal que conecta la función de onda exacta $|\psi\rangle$ con una pseudofunción $|\tilde{\psi}\rangle$, que es la que se expande como combinación de onda planas. La expresión de la función de onda exacta es:

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle - \sum_{N,i} |\tilde{\phi}_{N,i}\rangle \langle \tilde{p}_{N,i} | \tilde{\psi}\rangle + \sum_{N,i} |\phi_{N,i}\rangle \langle \tilde{p}_{N,i} | \tilde{\psi}\rangle \quad (3.5)$$

donde ϕ son funciones de onda locales, el índice N se expande sobre todos los átomos, e i lo hace sobre los números cuánticos n , l , y m . \tilde{p}_i son proyectores localizados que han de cumplir la condición

$$\sum_i |\tilde{\phi}\rangle \langle \tilde{p}_i | = 1 \quad (3.6)$$

Si se define el coeficiente $c_{N,i}$ de una pseudofunción de onda arbitraria $\tilde{\psi}$ en el átomo N de la siguiente forma

$$c_{N,i} = \langle \tilde{p}_{N,i} | \tilde{\psi}\rangle \quad (3.7)$$

se pueden obtener tanto la pseudofunción de onda como la función *all-electron* sobre cada átomo a partir de las pseudofunciones locales expandidas en ondas planas

$$|\tilde{\psi}_N\rangle = \sum_i |\tilde{\phi}_{N,i}\rangle c_{N,i} \quad (3.8)$$

$$|\psi_N\rangle = \sum_i |\phi_{N,i}\rangle c_{N,i} \quad (3.9)$$

por lo que la Ecuación (3.5) puede expresarse ahora como

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle - \sum_{N,i} |\tilde{\phi}_{N,i}\rangle c_{N,i} + \sum_{N,i} |\phi_{N,i}\rangle c_{N,i} \quad (3.10)$$

Lo que indica la Ecuación 3.10, que es la base de este método, es que la pseudofunción de onda se sustituye en las regiones cercanas a los núcleos atómicos por la función *all-electron*. Para las regiones alejadas de los núcleos se mantiene la pseudofunción, ya que ésta es idéntica a la función inicial, tal y como se explicó en el procedimiento de construcción de pseudopotenciales. La descomposición en tres términos no sólo se realiza para la función de onda, sino también para la energía cinética, las densidades de carga y las energías de intercambio-correlación.

Las pseudofunciones obtenidas no tienen la misma norma que las funciones *all-electron* en el interior del radio de corte. Esto causa que las interacciones electrostáticas interatómicas a larga distancia no sean tratadas correctamente. Para corregir este efecto se introduce una carga compensatoria denominada carga de aumento.

Los resultados obtenidos con este método son equiparables a los obtenidos con los cálculos DFT más exactos disponibles actualmente [47]. En particular, se mejora la exactitud de los resultados en metales de transición y óxidos. Para compuestos con elementos de radio atómico muy diferente, los potenciales PAW son claramente superiores a los US-PP. Con estos últimos se gana en rapidez de cálculo, pero a costa de una menor exactitud.

3.2.4. El espacio recíproco

En un sistema periódico, la evaluación de diversas expresiones relacionadas con propiedades como la densidad de carga, la parte local del Hamiltoniano o el potencial de intercambio-correlación, entre otras, es más sencilla si se realiza en el espacio recíproco. El paso del espacio real al espacio recíproco se lleva a cabo mediante una transformación de Fourier (*Fast Fourier Transformation*, FFT).

Para evaluar adecuadamente algunas de estas propiedades, disminuyendo los denominados errores de *aliasing*³, es necesario que el criterio de corte en la energía de las ondas planas sea suficientemente elevado. Estos errores provocan la pérdida de la invariancia translacional, y como consecuencia la suma de las fuerzas sobre todos los átomos deja de ser cero. Además, para representar correctamente las cargas compensatorias introducidas en la sección 3.2.3 es necesario utilizar una red de puntos en el espacio recíproco más densa que la que proviene de la transformada del espacio real. En esta red también se evaluarán los potenciales de Hartree y de intercambio-correlación.

Sin embargo, para la parte no local de los potenciales del Hamiltoniano, es preferible operar en el espacio real, por lo que se introduce una función proyector que está localizada sobre los núcleos. En los cálculos efectuados, los proyectores sobre el espacio real son optimizados para cada especie atómica. Esta optimización en el espacio real provoca una ligera modificación en las energías absolutas, por lo que los resultados obtenidos de un cálculo que utilice esta técnica no pueden compararse con los de otro que no la utilice.

3.2.5. Los puntos k

Para obtener algunas propiedades, como son la densidad de estados o densidades de carga, es necesario integrar sobre la zona de Brillouin. En la práctica, para evaluar estas integrales, se suele hacer una suma ponderada sobre una serie de puntos especiales, denominados puntos k . Una forma de obtener estos puntos consiste en crear una red equiespaciada sobre la zona de Brillouin (red de Monkhorst-Pack [48]). Una vez creada la red de puntos, se escogen tan sólo los que se encuentran en la zona irreducible de Brillouin⁴. Teniendo en cuenta la simetría, se calcula dentro de la zona de Brillouin el número de puntos equivalentes a los escogidos, para obtener el peso de cada uno de ellos a la hora de hacer la suma ponderada. Finalmente se evalúa la función que interesa sobre cada punto y se hace la suma. Evidentemente, cuanto más densa sea la red de puntos k , mayor será la exactitud en las propiedades estudiadas. Hay que tener en cuenta que el muestreo de puntos k se realiza sobre la zona de Brillouin, es decir, sobre el espacio recíproco. Por lo tanto, para una celda mayor que una de referencia dada, se puede obtener la misma exactitud con un número

³Se denomina *aliasing* al efecto indeseado que se produce cuando dos señales continuas diferentes se tornan indistinguibles cuando son muestreadas de forma periódica. Cuando esto sucede la señal original no puede ser reconstruida de forma unívoca a partir de la señal muestreada.

⁴Zona mínima dentro de la zona de Brillouin cuyos puntos no son generados mediante ninguna operación de simetría.

menor de puntos k . Para átomos y moléculas el teorema de Bloch no se aplica, por lo que no es necesario utilizar más de un punto k . Si así fuera, se estaría describiendo con mayor exactitud la interacción entre átomos o moléculas de diferentes celdas, lo cual no tiene sentido pues dicha interacción debería ser nula. Es recomendable que el punto Γ ($k = 0$) esté contenido en la red de puntos k , ya que para ciertas geometrías de celda se evitan problemas de rotura de simetría.

3.2.6. Métodos de *smearing*

En sistemas metálicos las integrales a realizar en la zona de Brillouin son de funciones que presentan una discontinuidad en el nivel de Fermi. Es decir, estas funciones son de tipo escalón, y para evaluar su integral se necesita una red muy densa de puntos k . En la práctica, dichas funciones se reemplazan por otras de pendiente más suave, aunque este hecho supone trabajar con ocupaciones parciales de los estados electrónicos. Estas técnicas son conocidas como métodos de *smearing*, y los más habituales son los siguientes:

- Función de Fermi-Dirac
- Gaussian *smearing*
- Método de Methfessel-Paxton
- Método lineal del tetraedro
- Método lineal del tetraedro con correcciones de Blöchl

El método utilizado en esta tesis ha sido el de Methfessel-Paxton [49], que consiste en expandir la función escalera en una serie completa de funciones ortogonales que incluyen polinomios de Hermite. La principal consecuencia de esta aproximación es que la energía relevante ya no es la energía Kohn-Sham (E), pues deja de ser variacional respecto a las ocupaciones electrónicas [50], sino la energía libre (F) definida por la expresión

$$F = E - \sum_{n\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} \sigma S(f_{n\mathbf{k}}) \quad (3.11)$$

donde el segundo término a la derecha de la Ecuación 3.11 es un término de entropía, que incluye el llamado parámetro de *smearing*, σ . Dicho parámetro, teniendo en cuenta la estadística de Fermi-Dirac, puede interpretarse como la energía libre de los electrones a una cierta temperatura finita

$$\sigma = k_B T \quad (3.12)$$

pero su significado no es tan claro con el método Methfessel-Paxton. Es posible obtener una extrapolación para el valor de la energía E cuando $\sigma \rightarrow 0$, a partir de los valores de $F(\sigma)$ y $E(\sigma)$. Si el término de entropía en la Ecuación (3.11) es pequeño, la energía calculada $F(\sigma)$ no se desvía mucho de la energía Kohn-Sham $E(\sigma \rightarrow 0)$. Este concepto es de gran importancia, pues el cálculo de las fuerzas atómicas (ver sección 4.5) se realiza a partir de la energía libre F , por lo que si ésta no es lo suficientemente aproximada a la energía “real”, no se obtendrán unas buenas geometrías de equilibrio.

Por todo lo anteriormente expuesto, es muy recomendable utilizar el método Methfessel-Paxton para las optimizaciones de geometría, pero para cálculos precisos de energía o densidad de estados se suele emplear el método lineal del tetraedro con correcciones de Blöchl [51], ya que la convergencia con el número de puntos k es mejor.

3.2.7. Construyendo la superficie

La estrategia más habitual para simular una superficie en un entorno periódico es mediante un modelo tridimensional estratificado, donde, debido a las condiciones periódicas de contorno, es necesario introducir un cierto espacio vacío en la celda unidad. Este vacío separa cada *slab* de su imagen periódica en el eje perpendicular a la superficie, con un espaciado suficiente para evitar interacciones entre los *slabs*. Esto se consigue escogiendo el eje normal a la superficie de forma que sea muy grande comparado con el grosor del *slab*. La descripción completa de la celda fundamental se obtiene mediante dos ejes adicionales, paralelos a la superficie, formando lo que suele denominarse modelo de *slab*. Los *slabs* están formados a su vez por capas de átomos, y se puede simular la adsorción de moléculas situándolas sobre la capa superior de un *slab*, como muestra la Fig. 3.2, aunque algunos autores simulan la adsorción en ambas caras.

El estudio de diferentes estructuras de adsorbato sobre el metal se realiza escogiendo celdas fundamentales de diferente tamaño, que pueden ser comparadas con experimentos de LEED. De la misma forma se puede estudiar el efecto del recubrimiento, ya que la cantidad de moléculas adsorbidas también depende de la celda fundamental considerada. Los efectos de relajación y reconstrucción de la superficie se pueden simular incluyendo las primeras capas de los *slabs* en el proceso de optimización de geometría. También es posible reproducir algunos defectos en la red, como terrazas o escalones, pero éstos mostrarán un perfil periódico, al contrario que en la red real, donde su presencia suele ser aleatoria. Para obtener una buena descripción de dichos defectos se necesita una celda unidad muy grande, lo que supone un gran coste

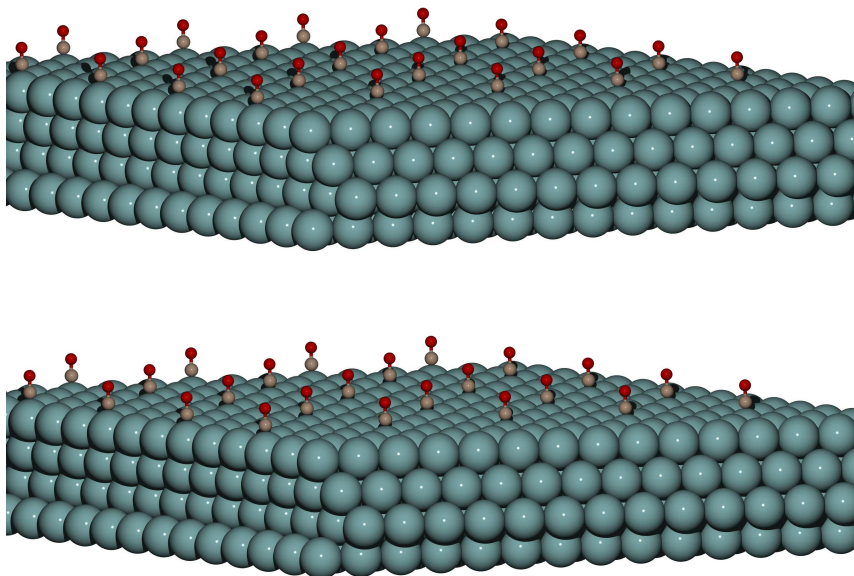


Figura 3.2: Modelo de *slab* de una superficie metálica con moléculas de CO adsorbidas.

computacional, constituyendo una de las principales desventajas del modelo periódico.

Otra de las limitaciones de la aproximación periódica es que la adsorción de especies iónicas no puede modelarse de una manera fiable. Esto se debe principalmente a que la presencia de cargas eléctricas en el adsorbato conduce a un sistema infinitamente cargado cuando se aplican las condiciones de translación sobre la celda fundamental. De todas maneras, este problema puede solventarse mediante el uso de las especies neutras en el tratamiento de este tipo de sistemas. La superficie metálica es un conductor que puede deslocalizar la carga extra en su seno y las moléculas, tanto cargadas como neutras, pasan a ser la misma especie una vez adsorbidas sobre la superficie [31, 52]. Otro inconveniente, no tan relacionado con la teoría sino más bien con las implementaciones actuales de la metodología DFT, es que no existe hoy en día ningún código periódico que utilice ondas planas incluyendo funcionales híbridos. En la gran mayoría de artículos dedicados al estudio de la adsorción de moléculas sobre superficies y que utilizan modelos de *cluster*, el uso de estos funcionales es generalizado. Por lo tanto, se hace difícil comparar entre ambos tipos de modelización.

Bibliografía

- [1] F. Illas, J.M. Ricart, "Química cuántica en materia condensada: aplicación al estudio de superficies, quimisorción, catálisis heterogénea y propiedades de sólidos" en *Química Teórica y Computacional*, J. Andrés, J. Beltrán, ed., Publicacions de la Universitat Jaume I, Castelló, 2000.
- [2] P.S. Bagus, F. Illas, *The Surface Chemical Bond* en *Encyclopedia of Computational Chemistry*, ed. by P.v.R. Schleyer, N.L. Allinger, T. Clark, J. Gasteiger, P.A. Kollman, H.F. Schaefer III, P.R. Schreiner, John Wiley & Sons, Chichester, 1998.
- [3] J. Sauer, *Chem. Rev.* 89 (1989) 199.
- [4] J.L. Whitten, T.A. Pakkanen, *Phys. Rev. B* 21 (1980) 4357.
- [5] J.L. Whitten, H. Yang, *Surf. Sci. Rep.* 24 (1996) 59.
- [6] N. Govind, Y.A. Wang, E.A. Carter, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 7677.
- [7] N Govind, A.J.R. da Silva, Y.A. Wang, E.A. Carter, *Chem. Phys. Lett.* 295 (1998) 129.
- [8] F. Illas, R. Pouplana, J. Rubio, J.M. Ricart, *J. Electroanal. Chem.* 216 (1987) 29.
- [9] F. Illas, P.S. Bagus, *J. Chem. Phys.* 94 (1991) 1236.
- [10] P.S. Bagus, C.W. Bauschlicher Jr., C.J. Nelin, B.C. Laskowski, M. Seel, *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 3594.
- [11] J.C. Phillips, L. Kleinman, *Phys. Rev.* 116 (1959) 87.
- [12] P.J. Hay, W.R. Wadt, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 284.

-
- [13] G. Pacchioni, P.S. Bagus, Surf. Sci. 269/270 (1992) 669.
- [14] G. Pacchioni, P.S. Bagus, Surf. Sci. 286 (1993) 317.
- [15] P.S. Bagus, G. Pacchioni, J. Chem. Phys. 102 (1995) 879.
- [16] J.M Ricart, J. Rubio, F. Illas, P.S. Bagus, Surf. Sci. 304 (1994) 335.
- [17] F. Illas, J. Rubio, J.M. Ricart, G. Pacchioni, J. Chem. Phys. 105 (1996) 7192.
- [18] J.M Ricart, A. Clotet, F. Illas, J. Rubio, J. Chem. Phys. 100 (1994) 1988.
- [19] F. Illas, J. Rubio, J.M. Ricart, J. Chem. Phys. 88 (1988) 260.
- [20] T. Klüner, N. Govind, Y.A. Wang, E.A. Carter, Phys. Rev. Lett. 86 (2001) 5954.
- [21] G. Pacchioni, Heterogenous Chemistry Reviews 2 (1996) 213.
- [22] P.S. Bagus, F. Illas, G. Pacchioni, F. Parmigiani, J. Electr. Spectrosc. Relat. Phenom. 100 (1999) 215.
- [23] P.S. Bagus, C.J. Nelin, W. Müller, M.R. Philpot, H. Seki, Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 559.
- [24] P.S. Bagus, C. Nelin, K. Hermann, M.R. Philpot, Phys. Rev. B 36 (1987) 8169.
- [25] P.S. Bagus, G. Pacchioni, Surf. Sci. 236 (1990) 233.
- [26] A. Ignaczak, J.A.N.F. Gomes, J. Electroanal. Chem. 20 (1997) 71.
- [27] M. García-Hernández, N. López, I. de P.R. Moreira, J.C. Paniagua, F. Illas, Surf. Sci. 430 (1999) 18.
- [28] M. García-Hernández, U. Birkenheuer, A. Hu, F. Illas, N. Rösch, Surf. Sci. 471 (2001) 151.
- [29] D. Curulla, A. Clotet, J.M. Ricart, F. Illas, Electrochim. Acta 45 (1999) 639.
- [30] D. Domínguez-Ariza, C. Sousa, N.M. Harrison, M.V. Ganduglia-Pirovano, F. Illas, Surf. Sci. 522 (2003) 185.

-
- [31] A. Markovits, M. García-Hernández, J.M. Ricart, F. Illas, J. Phys. Chem B 103 (1999) 509.
- [32] M. García-Hernández, D. Curulla, A. Clotet, F. Illas, J. Chem. Phys. 113 (2000) 364.
- [33] A. Valcarcel, J.M. Ricart, A. Clotet, A. Markovits, C. Minot, F. Illas, J. Chem. Phys. 116 (2002) 1165.
- [34] C.F. Zinola, A.J. Arvia, G.L. Estiu, E.A. Castro, J. Phys. Chem. 98 (1994) 7566.
- [35] Z. Nagy, L.A. Curtis, N.C. Hung, D.J. Zurawski, R.M.J. Yonco, J. Electroanal. Chem. 325 (1992) 313.
- [36] An.M. Kuznetsov, W. Lorenz, Chem. Phys. 214 (1997) 243.
- [37] D. Domínguez-Ariza, C. Sousa, F. Illas, J. Phys. Chem. B 106 (2002) 12483.
- [38] V.R. Saunders, R. Dovesi, C. Roetti, M. Causà, N.M. Harrison, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, CRYSTAL 98 User's Manual, University of Torino, Torino, 1998.
- [39] P. Ordejón, E. Artacho, J.M. Soler, Phys. Rev. B 53 (1996) 10441.
- [40] G. Kresse, J. Hafner, Phys. Rev. B 47 (1993) 558.
- [41] G. Kresse, J. Hafner, Phys. Rev. B 48 (1993) 13115.
- [42] G. Kresse, J. Hafner, Phys. Rev. B 49 (1994) 14251.
- [43] D.R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang, Phys. Rev. Lett. 43 (1979) 1494.
- [44] W.C. Topp, J.J. Hopfield, Phys. Rev. B 7 (1973) 1295.
- [45] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41 (1990) 7892.
- [46] P.E. Blöchl, Phys. Rev. B 50 (1994) 17953.
- [47] G. Kresse, D. Joubert, Phys. Rev. B 59 (1999) 1758.
- [48] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188.
- [49] M. Methfessel, A.T. Paxton, Phys. Rev. B 40 (1989) 3616.

- [50] R.M. Wentzcovitch, J.L. Martins, P.B. Allen, Phys. Rev. B 45 (1992) 11372.
- [51] P.E. Blöchl, O. Jepsen, O.K. Andersen, Phys. Rev. B 49 (1994) 16223.
- [52] E.M. Patrito, P. Paredes Olivera, Electrochim. Acta 44 (1998) 1237.

Capítulo 4

Análisis de propiedades

Con los métodos explicados en el capítulo anterior, es posible obtener una buena aproximación (dependiendo del nivel de teoría aplicado) al estado fundamental de un sistema. A partir de la función de onda o de la densidad electrónica se pueden obtener toda una serie de propiedades, como son las geometrías de equilibrio, frecuencias de vibración, energías de enlace, etc. Estas propiedades se pueden comparar directamente con resultados experimentales a fin de validar una metodología determinada, aunque actualmente ya se utilizan como predicciones para diversas especies, previas a su síntesis en el laboratorio. Este capítulo presenta un resumen de las propiedades calculadas en esta tesis, junto con los métodos aplicados para obtenerlas.

4.1. Cálculo del estado fundamental

En el ámbito de la metodología DFT existen dos grandes líneas de acción para determinar el estado fundamental Kohn-Sham. La primera de ellas se basa en la minimización directa del funcional DFT (ver sección 2.3) a partir de una colección de funciones de onda de prueba, tal y como actúan los métodos Car-Parrinello. La segunda, utilizada en este trabajo, consiste en un método autoconsistente (*Self Consistent Field*, SCF). En el caso de la aproximación periódica, se parte de una densidad de prueba obtenida a partir del solapamiento de las densidades de carga de los átomos aislados, dispuestos en la geometría del sistema. De las funciones de onda producidas se tienen en cuenta, además de las que describen a todos los estados ocupados, algunas que pertenecen a estados virtuales. La densidad de prueba genera un Hamiltoniano, que se introduce en la ecuación de Schrödinger a resolver (ecuaciones de Kohn-Sham). Posteriormente, se optimizan las funciones de onda iniciales en un proceso ite-

rativo, utilizando los algoritmos de Davidson [1] y el propuesto por P. Pulay, conocido como DIIS (*Direct Inversion in the Iterative Subspace*) [2]. Estos algoritmos se diferencian en que el primero trata de optimizar el valor esperado del Hamiltoniano para cada función de onda, mientras que el segundo trata de minimizar la norma del vector residual, definido por la expresión

$$|R(\psi_n)\rangle = (\mathbf{H} - \varepsilon\mathbf{S})|\psi_n\rangle \quad (4.1)$$

Las funciones así optimizadas generan una densidad, que en cada iteración se mezcla con la anterior para obtener una nueva densidad. Para optimizar esta mezcla, se utiliza también el algoritmo DIIS, donde se aproxima la norma del vector residual teniendo en cuenta la función de carga dieléctrica, J . Una vez obtenida la nueva densidad, ésta genera un nuevo Hamiltoniano. La resolución del problema pasa por repetir iterativamente este proceso hasta llegar a la autoconsistencia.

En cuanto al algoritmo SCF que presenta por defecto el código con bases localizadas, utiliza una combinación de dos métodos de extrapolación DIIS. El primero, denominado EDIIS, se efectúa en las iteraciones iniciales del proceso de convergencia y utiliza las energías para la extrapolación. El segundo, CDIIS, realiza la extrapolación basándose en los conmutadores de las matrices de densidad y de Fock, y se ejecuta en las últimas fases del método SCF. Una opción interesante para cálculos con superficies metálicas es la denominada *Fermi broadening*, similar a los métodos de *smearing* aplicados con la aproximación periódica, y que se efectúa durante las primeras iteraciones.

El método habitual consiste en converger la densidad hasta 10^{-5} utilizando una precisión de hasta seis dígitos en las integrales, y una red modesta de puntos para las integrales de los cálculos DFT. Este paso se omite por defecto si en el sistema hay presentes átomos de metales de transición, y en cualquier caso termina tras efectuarse 21 iteraciones, aunque no se haya llegado a la convergencia. Posteriormente, la densidad se converge hasta 10^{-8} con una precisión de 10 dígitos en las integrales, permitiéndose un total de 64 ciclos entre los dos pasos. Esta aproximación es bastante más rápida que la utilización de la máxima precisión en las integrales desde el principio del proceso, sin que la convergencia se vea afectada.

4.2. Energías de adsorción

El cálculo de energías de adsorción proporciona una medida directa de la fortaleza de la interacción superficie-adsorbato. Permite, pues, estudiar la estabilidad relativa de los diferentes sitios de adsorción para un mismo adsorbato,

tal y como se ha realizado en esta tesis. Pero también permite, para una misma superficie, obtener la estabilidad relativa de adsorción de diferentes moléculas.

La energía de adsorción se obtiene mediante la fórmula

$$EA = -(E_{sup} - E_{surf} - E_{ads}) \quad (4.2)$$

donde EA es la energía de adsorción buscada, E_{sup} es la energía del supersistema superficie-adsorbato a la geometría de adsorción optimizada, y E_{surf} y E_{ads} son las energías de la superficie y del adsorbato, calculadas aisladamente y cada una de ellas en su geometría optimizada. Cuando el sistema adsorbido es más estable que los componentes por separado, el supersistema tiene una energía más negativa que la suma de energías de la superficie y el adsorbato separados. La energía de adsorción se define, por convención, como una magnitud positiva, por lo que es necesario añadir el símbolo negativo que aparece a la derecha de la igualdad en la Ecuación (4.2).

Es crucial utilizar la misma base para expandir las funciones de onda tanto del adsorbato como de la superficie, a fin de obtener energías de adsorción correctas. Por esta razón hay que ser muy cuidadoso cuando en la optimización de geometría se permite cambiar la forma o volumen de la celda unidad, ya que en este caso, pueden haber más ondas planas que cumplan el criterio de corte establecido. Estas ondas quedarían incluidas en la base, es decir, la base puede cambiar discontinuamente al variar la celda unidad. Para solventar este problema se recomienda realizar un primer paso de optimización de geometría y repetir de nuevo el cálculo aumentando el criterio de corte de las ondas planas en un 30 % aproximadamente, ya que así la base se adapta a la nueva geometría. Igualmente, se debe evitar calcular diferencias de energías entre dos sistemas descritos por un número diferente de puntos k .

4.3. Función de trabajo

La función de trabajo de un metal es la energía necesaria para arrancar un electrón desde su superficie. Otra forma de definirla, más acorde con la descripción del sistema periódico, es la diferencia entre el nivel de Fermi¹ y el potencial en el vacío. El nivel de Fermi es un valor que se obtiene directamente como resultado del cálculo en un modelo periódico y el potencial en el vacío puede determinarse como la media del potencial local en un plano equidistante

¹El nivel de Fermi es el último nivel ocupado de una banda de orbitales a 0K de temperatura. El nombre proviene de la distribución de Fermi-Dirac, que proporciona la probabilidad de que un estado energético esté ocupado a una temperatura dada.

a dos *slabs*. La obtención de esta propiedad cuando se estudian sistemas con especies adsorbidas sobre la superficie es un poco más complicada, debido a que la presencia del adsorbato modifica la función de trabajo. Si en el modelo periódico la adsorción se realiza sobre una sola cara del *slab*, se genera un campo eléctrico que provoca que el potencial no sea constante en el vacío entre *slabs*. Para tener en cuenta este efecto se introduce un potencial electrostático lineal en mitad del vacío, que se añade al potencial local. Con esto se logran corregir los errores debidos a la aplicación de las condiciones de contorno periódicas. A este procedimiento se le denomina corrección de dipolo y permite calcular correctamente la función de trabajo del metal con el adsorbato.

4.4. Energía superficial

Otra de las propiedades importantes en el campo de la ciencia de superficies, y que se puede calcular con relativa facilidad, es la energía superficial. Ésta es debida a que los átomos situados en la superficie sienten unas interacciones diferentes a las que experimentan los átomos en el seno del metal, por la falta de planos atómicos sobre ellos. Esta propiedad está íntimamente relacionada con la optimización de geometrías, ya que para calcularla es necesario relajar las primeras capas del metal, obteniendo la energía de relajación. En general, las superficies compactas como es el caso de la (111), sufren relajaciones menores que las que se observan en superficies más abiertas. La energía superficial de una superficie no relajada se define como

$$\sigma^{norel} = \frac{1}{2} (E_{sup} - N_{at} \cdot E_{bulk}) \quad (4.3)$$

donde E_{sup} es la energía calculada para el sistema sin relajar, N_{at} el número de átomos y E_{bulk} la energía de los átomos en el seno del metal. Para obtener la energía superficial (con la superficie relajada) basta con añadir a σ^{norel} la energía de relajación. La energía superficial da una idea de la estabilidad de la superficie y cuanto menor sea, más estable es la superficie.

4.5. Fuerzas sobre los átomos

El cálculo de las fuerzas sobre los átomos es crucial, ya que permite obtener las geometrías de equilibrio del sistema a estudiar. La condición que debe cumplirse en la geometría de equilibrio es la siguiente:

$$\frac{\partial E}{\partial \vec{R}_i} = 0 \quad (4.4)$$

donde \vec{R}_i son las coordenadas de cada átomo. En la práctica, este requerimiento es muy restrictivo, y lo que se hace es detener el cálculo cuando se ha llegado a un valor límite de las fuerzas, cercano a cero.

Para una configuración nuclear dada, las fuerzas sobre los átomos vienen dadas por el gradiente de la energía en cada núcleo. Éstas pueden ser calculadas utilizando dos métodos independientes. Por una parte, el método de las derivadas numéricas se basa en calcular la energía del estado fundamental y aplicar el método de diferencias finitas. Éste requiere calcular las energías del estado fundamental para diferentes configuraciones nucleares cercanas a la inicial, por lo que resulta bastante costoso. Por otro lado, el método de derivadas analíticas utiliza el teorema de Hellmann-Feynman [3, 4], que proporciona una expresión para la derivada de la energía de un sistema respecto a cualquier parámetro λ .

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \left\langle \psi_i \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \right| \psi_i \right\rangle \quad (4.5)$$

Si en la expresión (4.5) se sustituye el parámetro λ por las coordenadas nucleares, se pueden calcular las fuerzas sobre los átomos conociendo tan sólo la energía del estado fundamental en la configuración nuclear dada y el valor esperado de $\frac{\partial \hat{H}}{\partial \vec{R}_i}$.

4.6. Optimización de geometrías

Para obtener la geometría de equilibrio del sistema estudiado es necesario buscar un mínimo en la energía, para lo cual existen varios métodos disponibles.

- DIIS [2]
- *Conjugate Gradient* (CG) [5]
- *Damped molecular dynamics*

El método utilizado habitualmente en esta tesis con la aproximación periódica ha sido el CG, que se resume a continuación. Dicho método se basa en el hecho de que en el mínimo de energía la matriz Hessiana debe ser definida positiva. El cálculo de dicha matriz es muy costoso, por lo que se requieren aproximaciones. La aproximación *steepest descent*, como ejemplo de una de ellas, consiste en aproximar el Hessiano por su valor propio más elevado. El método CG parte de una geometría inicial y calcula el gradiente en esta geometría. Posteriormente hace un paso de prueba en la dirección provista por la aproximación *steepest*

descent, y recalcula la energía y las fuerzas. A lo largo de esta dirección busca el mínimo local mediante un proceso llamado minimización lineal. Éste consiste en calcular un mínimo aproximado a partir de una interpolación cuadrática o cúbica, teniendo en cuenta el cambio en la energía y las fuerzas entre el punto inicial y el punto de prueba. Posteriormente efectúa un paso de corrección hacia el mínimo aproximado, donde recalcula la energía y las fuerzas. Es posible que sean necesarios varios pasos de corrección si la minimización lineal no es lo suficientemente exacta. Seguidamente calcula el gradiente en este mínimo aproximado, y lo conjuga con el gradiente obtenido en la anterior dirección de prueba, para obtener la nueva dirección de búsqueda del mínimo. Se repite todo el procedimiento hasta obtener unos valores satisfactorios del gradiente.

Con el código de bases gaussianas localizadas, el método utilizado por defecto para la minimización (optimización para encontrar un mínimo local) es el algoritmo de Berny con coordenadas internas redundantes [6]. La optimización comienza realizando una estimación inicial de la matriz Hessiana, a partir de la conectividad de los átomos, teniendo en cuenta el radio atómico y un campo de fuerzas sencillo. Seguidamente se fija el radio de confianza (máximo desplazamiento permitido para el algoritmo Newton-Raphson que se utilizará a continuación) y se inicia una búsqueda lineal entre el último punto encontrado y el antepenúltimo. Se ajusta la energía a un polinomio de quinto orden y se localiza el mínimo en la línea que conecta los dos puntos. Posteriormente se realiza un paso desde el punto obtenido mediante la búsqueda lineal, utilizando las fuerzas calculadas en dicho punto. Estas fuerzas son estimadas interpolando las de los dos puntos usados en la búsqueda lineal. Si el desplazamiento supera el radio de confianza, se busca un mínimo de la función de ajuste dentro de la esfera definida por dicho radio. Finalmente, se comparan las fuerzas obtenidas con los criterios fijados, para decidir si la geometría está convergida.

4.7. Frecuencias vibracionales

La química de moléculas adsorbidas sobre superficies metálicas exhibe una gran complejidad, cuyas particularidades no pueden predecirse a partir de la estructura molecular y reactividad de las moléculas correspondientes en fase gas. El establecimiento de los mecanismos microscópicos de las reacciones superficiales que involucran a estas especies requiere conocer con precisión la estructura de las moléculas adsorbidas. Entre el gran número de métodos analíticos utilizado en ciencia de superficies, las espectroscopias vibracionales son de uso común en la investigación de la catálisis heterogénea [7–9]. Dentro de este grupo podemos destacar las espectroscopias RAIRS y HREELS. El análi-

sis de espectros vibracionales proporciona una información muy valiosa sobre la estructura del adsorbato, los modos de enlace y el sitio de adsorción preferido [10]. No obstante, a pesar de la utilidad indudable de estas técnicas, la complejidad que presentan algunos espectros experimentales hacen que la asignación de los modos vibracionales del adsorbato sea un auténtico reto. La determinación de frecuencias vibracionales mediante métodos computacionales *ab initio* se está revelando como una técnica de importancia creciente en diversas áreas de la química. La ventaja de estos estudios radica en el hecho de que permiten obtener todas las frecuencias y sus intensidades relativas desde primeros principios.

El cálculo de las frecuencias de vibración se realiza habitualmente bajo la aproximación armónica, y el método principal consiste en obtener la matriz de constantes de fuerza para posteriormente diagonalizarla. Al igual que para la obtención de las fuerzas en los átomos, la matriz de constantes de fuerza se puede obtener mediante dos metodologías. Una analítica, donde se calculan las segundas derivadas de las energías del estado fundamental respecto a los desplazamientos de los átomos (matriz Hessiana). La otra numérica, mediante una técnica de diferencias finitas, que consiste en desplazar los átomos de sus posiciones de equilibrio y calcular las fuerzas en cada desplazamiento.

Aunque parezca obvio, es necesario recalcar que el análisis vibracional es válido únicamente cuando las derivadas de la energía respecto al desplazamiento de los átomos son iguales a cero (dentro del criterio de convergencia escogido, que ha de ser pequeño). Es decir, la geometría utilizada en dicho análisis vibracional debe haber sido optimizada al mismo nivel de teoría y con la misma base usada para generar las segundas derivadas. Por tanto, el análisis será válido en el mínimo de energía, estado de transición y puntos de silla de orden más elevado, pero no en otras geometrías.

Para calcular las frecuencias vibracionales de especies adsorbidas sobre superficies se utiliza una aproximación que permite un gran ahorro computacional. Como las frecuencias del adsorbato y las de la superficie son muy diferentes, éstas se pueden considerar desacopladas. Por lo tanto, tan sólo es necesario considerar la matriz Hessiana del adsorbato a una geometría fija de la superficie.

A continuación se resume el procedimiento por el cual se obtienen las frecuencias y los modos normales de vibración, partiendo de la matriz Hessiana calculada por uno de los métodos comentados anteriormente. Dicha matriz contiene las segundas derivadas parciales del potencial respecto a los despla-

zamientos de los átomos en coordenadas cartesianas

$$f_{CARTij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \right)_0 \quad (4.6)$$

El primer paso consiste en transformar estas constantes de fuerza en coordenadas cartesianas ponderadas en masa

$$f_{MWCij} = \frac{f_{CARTij}}{\sqrt{m_i m_j}} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 \quad (4.7)$$

donde q_i son las coordenadas ponderadas por la masa. A continuación se traslada el centro de masas al origen y se determinan los momentos y productos de inercia, con el objeto de encontrar la matriz que diagonaliza el tensor del momento de inercia. Con esta matriz se pueden hallar los vectores correspondientes a las rotaciones y translaciones, por lo que el resto de modos normales han de ser las vibraciones. Una vez encontrados y normalizados los vectores de las translaciones y rotaciones, se calcula el resto de los vectores mediante una ortogonalización de Schmidt, por lo que resultarán ser ortogonales a los primeros. El resultado es una matriz de transformación que permite el paso de coordenadas cartesianas ponderadas en masa a coordenadas internas, donde las rotaciones y translaciones han sido separadas. Finalmente, se transforma la matriz Hessiana a estas nuevas coordenadas internas

$$f_{INT} = D^\dagger f_{MWC} D \quad (4.8)$$

y se diagonaliza, obteniendo unos valores propios λ_i a partir de los cuales se calculan las frecuencias en números de onda (cm^{-1})

$$\tilde{\nu}_i = \sqrt{\frac{\lambda_i}{4\pi^2 c^2}} \quad (4.9)$$

Y por último, se calculan la masa reducida, las constantes de fuerza y los desplazamientos en coordenadas cartesianas que definen cada modo vibracional.

Además de las frecuencias vibracionales, también es posible calcular la intensidad de las bandas asociadas. Dicha intensidad es proporcional al cuadrado de la derivada del momento dipolar respecto al modo normal correspondiente. Una vez obtenidas las frecuencias y sus intensidades, es posible simular un espectro IR, aproximando las bandas mediante una función lorentziana o una gaussiana. Cuando se trata de moléculas adsorbidas sobre superficies, las únicas señales visibles en el espectro IR son aquellas debidas a modos normales de vibración que modifican el momento dipolar en el eje perpendicular a

la superficie. Esta aproximación se ha utilizado en la realización de la tesis para calcular las intensidades de las bandas de IR con la aplicación *o2m* (ver Capítulo 10).

4.8. Densidad de estados

Las herramientas más útiles para caracterizar la estructura electrónica de un sistema periódico son los diagramas de bandas y los de densidad de estados (*density of states*, DOS). Estos diagramas proporcionan información muy valiosa sobre la distribución de los estados electrónicos en energías y en el espacio de los vectores k . Desafortunadamente, no se puede extraer información sobre la localización de los estados electrónicos en el espacio real, ya que las funciones de base de los orbitales Kohn-Sham son ondas planas, y están completamente deslocalizadas.

La densidad de estados de un sistema no es mas que la integración de la estructura de bandas sobre el espacio de los vectores k . Se define como densidad de estados local (LDOS) aquella que hace referencia únicamente a un conjunto de átomos y no a la totalidad del sistema. Si la LDOS se resuelve en los diferentes orbitales atómicos recibe el nombre de densidad de estados parcial (PDOS). La PDOS se calcula con el código periódico mediante proyecciones sobre los esféricos armónicos del átomo estudiado. Se define dicha proyección como

$$P_{N,l,m,nk} = \langle Y_{lm}^N | \psi_{nk} \rangle \quad (4.10)$$

donde el índice N se refiere a un átomo del sistema, l y m son los números cuánticos secundario y magnético respectivamente, n se refiere a una banda electrónica y k es uno de los puntos definidos en la sección 3.2.5. Y_{lm}^N es un armónico esférico centrado en la posición del átomo N , truncado a un cierto radio denominado radio de Wigner-Seitz². A partir de aquí se puede calcular la densidad de carga parcial mediante

$$\rho_{N,l,m,nk}^{par} = \omega_k f_{nk} P_{N,l,m,nk}^* P_{N,l,m,nk} \quad (4.11)$$

donde ω_k es el peso del punto k en la suma ponderada (ver sección 3.2.5) y f_{nk} es la ocupación parcial de la función ψ_{nk} . Si se utiliza el método PAW para el cálculo de estas densidades, es necesario añadir a la densidad de la ecuación (4.11) una contribución debida a las cargas de aumento (ver sección 3.2.3).

²El radio de Wigner-Seitz es el radio de una esfera que contiene el mismo volumen que el volumen por partícula del sistema considerado, es decir, la inversa de la densidad.

Finalmente, la densidad de estados parcial para una serie de átomos se calcula con la expresión

$$PDOS_{lm}^N(\varepsilon) = \sum_{n,k} \rho_{N,lm,nk}^{par} \delta(\varepsilon_{nk} - \varepsilon) \quad (4.12)$$

4.9. Análisis de población

El método de análisis de población electrónica más popular es sin duda el de Mulliken [11]. Esta aproximación asigna la población electrónica de un orbital molecular dado a los átomos que forman la molécula. La población se divide en una parte neta para cada átomo y una de solapamiento, siendo esta última repartida equitativamente entre los átomos que se solapan. El análisis de Mulliken depende mucho de la base empleada y en modelos de *cluster* suele proporcionar cargas netas un tanto elevadas en los átomos de la región local.

Existen alternativas a las poblaciones de Mulliken, que permiten calcular las cargas atómicas de una forma más rigurosa. Entre ellas se pueden destacar el análisis de orbitales naturales (*Natural Bond Order*, NBO [12]) y el análisis topológico de la densidad electrónica [13] o de la función de localización electrónica (*Electron Localization Function*, ELF [14]).

En esta tesis se ha utilizado la técnica de proyección de orbitales moleculares. Se basa en una propuesta de Davidson [15] que permite estimar el desplazamiento de carga entre el adsorbato y la superficie. El método consiste en calcular el valor esperado para un orbital ϕ del adsorbato, definido según la expresión

$$P_\phi = \langle \Psi | \phi^+ \phi | \Psi \rangle \quad (4.13)$$

a partir de la función de onda total HF o del determinante KS. Se ha propuesto que P_ϕ proporciona una estimación de la ocupación del orbital ϕ en la función de onda total de la supermolécula [16, 17]. Este procedimiento es poco dependiente de la base utilizada, y combinado con otras técnicas de análisis permite obtener una descripción muy detallada del flujo de transferencia de carga entre adsorbato y substrato [18, 19].

4.10. Mapas de diferencias de densidad electrónica

Una técnica relacionada con lo expuesto en el apartado anterior son los mapas de diferencia de densidad electrónica. Éstos se realizan comparando

la densidad electrónica en un plano dado, entre la supermolécula adsorbato-superficie y los fragmentos por separado. Dicho de otra manera, se pone de manifiesto las diferencias existentes en el sistema antes y después del proceso de adsorción, o en general entre reactivos y productos. La obtención de los mapas es relativamente sencilla, se parte de la densidad electrónica en cada punto del espacio, calculada para la molécula optimizada, y se sustrae la de los fragmentos separados, obtenida también a la geometría optimizada del supersistema. Las regiones de acumulación de densidad, es decir, aquellas donde aumenta la densidad respecto a los fragmentos separados, podrían ser indicativas de la formación de enlaces covalentes. No obstante, existen otros procesos de reorganización de cargas que no implican necesariamente la formación de dichos enlaces, como pueden ser fenómenos de polarización electrónica o transferencia de cargas. Este tipo de mapas es muy útil para el reconocimiento y observación de estos procesos.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
APLICACIÓN DE LA TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD A LA ADSORCIÓN DE MOLÉCULAS
SOBRE SUPERFICIES Y ELECTRODOS METÁLICOS.
Alfred Gil Arranz
ISBN: 978-84-690-7611-8 / DL: T.1216-2007

Bibliografía

- [1] E.R. Davidson, *Methods in Computational Molecular Physics*, edited by G.H.F. Diercksen and S. Wilson, Vol 113, NATO, Advanced Study Institute, Series C, Plenum, New York (1983) p. 95.
- [2] P. Pulay, *Chem. Phys. Lett.* 73 (1980) 393.
- [3] R.P. Feynmann, *Phys. Rev.* 56 (1939) 340.
- [4] H. Hellmann, *Einführung in die Quantenchemie*, Franz Deutsche, Leipzig.
- [5] W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, *Numerical Recipes*, Cambridge University Press, New York, (1986).
- [6] C. Peng, P.Y. Ayala, H.B. Schlegel, M.J. Frisch, *J. Comp. Chem.* 17 (1996) 49.
- [7] R. Ryczkowski, *Cat. Today* 68 (2001) 263.
- [8] N. Sheppard, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 39 (1988) 589.
- [9] P. Hollins, J. Pritchard, *Prog. in Surf. Sci.* 19 (1985) 275.
- [10] E.M. McCash, *Surface Chemistry*, Oxford University Press Inc., New York (2001).
- [11] R.S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* 23 (1955) 1833.
- [12] K.A.E. Reed, L.A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* 88 (1988) 899.
- [13] R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford Univ. Press, Oxford, (1990).
- [14] A.D. Becke, K.E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 5397.

- [15] E.R. Davidson, J. Chem. Phys. 46 (1967) 3320.
- [16] C.J. Nelin, P.S. Bagus, M.R. Philpott, J. Chem. Phys. 87 (1987) 2170.
- [17] C.W. Bauschlicher, P.S. Bagus, J. Chem. Phys. 81 (1984) 5889.
- [18] P.S. Bagus, F. Illas, Phys. Rev. B 42 (1990) 10852.
- [19] P.S. Bagus, G. Pacchioni, M.R. Philpott, J. Chem. Phys. 90 (1989) 4287.

Parte II

Aplicaciones

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
APLICACIÓN DE LA TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD A LA ADSORCIÓN DE MOLÉCULAS
SOBRE SUPERFICIES Y ELECTRODOS METÁLICOS.
Alfred Gil Arranz
ISBN: 978-84-690-7611-8 / DL: T.1216-2007

Capítulo 5

Adsorción de CO en monocapas de paladio depositadas sobre electrodos de Pt(111)

En el presente capítulo se comparan los espectros experimentales y teóricos de CO adsorbido sobre paladio depositado en superficies de Pt(111), con el fin de elucidar el posible sitio de adsorción e interpretar las principales señales que aparecen en el espectro experimental. El estudio experimental, dirigido por el Prof. J.M. Feliu, se realizó en el Departamento de Química Física de la Universidad de Alicante. El trabajo combinado dio lugar a una publicación conjunta [1].

5.1. Introducción

Los electrodos recubiertos con una capa de paladio crecida epitaxialmente sobre una superficie bien definida de platino resultan ser una alternativa prometedora al uso de electrodos formados únicamente por paladio. Estos últimos son difíciles de manejar en experimentos electroquímicos, comparados con otros metales como el platino o el oro. En primer lugar, el método de tratamiento a la llama que se aplica habitualmente a estos metales necesita de un control exhaustivo de las condiciones de calentamiento y enfriamiento para evitar la absorción de gases [2–4]. También se han utilizado otros métodos alternativos para obtener superficies de electrodos limpias y bien ordenadas. Entre ellos se encuentran las técnicas de preparación *ex situ* en UHV [5–8], electropulido [9–12] y calentamiento por resistencia [13]. A partir del comportamiento voltamétrico de algunos procesos sensibles a la estructura se puede

obtener información indirecta de la estructura superficial de los electrodos de paladio en condiciones electroquímicas. Uno de dichos procesos es la denominada deposición a bajos potenciales (*Underpotential Deposition*, UPD) de cobre [9–12].

No obstante, cabe mencionar un problema adicional que surge con la utilización de electrodos de paladio. Este problema es la reacción de absorción de hidrógeno, que restringe la región de potenciales donde se pueden estudiar otros procesos electroquímicos. Sin embargo, la absorción de hidrógeno sobre electrodos de otros metales recubiertos de paladio se limita a una región de potenciales muy reducida, previa al comienzo de los procesos electroquímicos del hidrógeno [14–18]. Esto es así incluso si se trata de multicapas de paladio depositadas sobre el electrodo metálico. En este caso, al igual que para los electrodos de platino no recubiertos, existen procesos reversibles acoplados de adsorción-desorción de especies hidrógeno-anión que dan lugar a señales voltamétricas características. Dichas señales son sensibles a la estructura de la superficie y pueden relacionarse con la cantidad de paladio depositada sobre la misma [15–18].

Existe literatura diversa dedicada a la preparación y caracterización de películas de paladio, con recubrimientos que van desde submonocapas¹ hasta multicapas. Los métodos de deposición más empleados son la deposición electroquímica [18–20], deposición de vapor en vacío [21, 22] y el llamado método de deposición forzado [14–22]. Se han publicado también varios artículos que tratan sobre la caracterización de películas de paladio sobre electrodos de platino. En algunos de estos trabajos, se obtiene información sobre las películas de paladio depositadas en platino mediante la utilización de moléculas prueba. Entre ellas se han utilizado monóxido de carbono [15–17, 19] y monóxido de nitrógeno (NO) [23] para estudiar la superficie del electrodo. Así, Inukai e Ito [19] obtuvieron el espectro infrarrojo de CO adsorbido sobre electrodos monocristalinos de Pt(100) y Pt(111) cubiertos con submonocapas de paladio depositado electroquímicamente. También se ha caracterizado la estructura superficial de multicapas de paladio depositadas sobre Pt(110) [15], Pt(100) [16] y Pt(111) [17], mediante el uso de CO adsorbido. La concordancia entre los espectros obtenidos en estas condiciones y los observados para superficies de paladio en condiciones de vacío confirma que las películas de paladio crecen epitaxialmente sobre un sustrato de platino. No obstante, la pregunta sobre el sitio de adsorción real de la molécula de CO y su relación con la frecuencia de tensión C-O continúa siendo motivo de debate [24–28].

El uso de modelos teóricos puede aportar respuestas a este problema, y en

¹Monocapas con un recubrimiento inferior a la unidad.

particular los métodos basados en DFT, muy apropiados para estudiar la estructura electrónica de metales y sus superficies. De hecho, la metodología DFT ha aportado un progreso considerable en la comprensión teórica del enlace de quimisorción sobre metales de transición, tanto si se usan modelos de *cluster* como modelos periódicos. Esto es debido a que en base a la teoría DFT es posible realizar cálculos muy precisos que mejoran en gran medida la descripción cualitativa obtenida con la teoría Hartree-Fock, y otros métodos que introducen la correlación electrónica a un nivel bajo de aproximación [26–33]. La aproximación teórica no sólo permite una descripción detallada del enlace y de las propiedades estructurales, sino que también permite considerar superficies en diferentes entornos, por ejemplo, en UHV o en condiciones electroquímicas. En este último caso es posible incluir algunos efectos que diferencian las condiciones electroquímicas de las de UHV. Éste es el caso de los efectos de campo eléctrico, o los efectos del disolvente, entre otros. En particular, se ha realizado el estudio teórico de la quimisorción de CO sobre superficies de paladio y platino, obteniendo resultados energéticos y frecuencias vibracionales acordes con las aportadas por experimentos en UHV y en condiciones electroquímicas [34–39]. En el presente capítulo se comparan los espectros experimentales y teóricos de CO adsorbido sobre paladio depositado en superficies de Pt(111), con el fin de elucidar el posible sitio de adsorción e interpretar las principales señales que aparecen en el espectro experimental.

5.2. Metodología

Los electrodos monocristalinos fueron preparados en el laboratorio del Departamento de Química Física de la Universidad de Alicante, por el grupo del Dr. J.M. Feliu. Las superficies bimetálicas se consiguen mediante deposición electroquímica de paladio sobre monocristales limpios de Pt(111). Los espectros para los electrodos recubiertos de CO se obtuvieron con una resolución de 8 cm^{-1} . Dichos espectros se representan como la relación $-\log(R/R_0)$, donde R y R_0 son los valores de reflectancia correspondientes a la muestra y al haz de referencia, respectivamente. No es de extrañar, pues, la presencia de picos negativos en los espectros que se muestran en este capítulo. Los detalles de la preparación de las muestras y de los experimentos de FTIR pueden consultarse en la referencia [1].

Se han estudiado las superficies ideales de Pt(111) y Pd(111), así como dos superficies bimetálicas, utilizando modelos de *cluster*, a fin de obtener una aproximación cualitativa de las diferentes posibilidades de enlace de la molécula de CO sobre las mismas. Los modelos que se han usado en este capítulo son

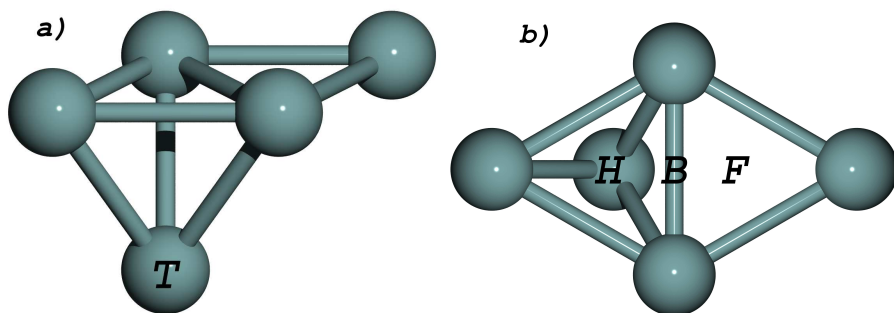


Figura 5.1: Modelo de *cluster* para los sistemas Pt_5 y Pd_5 , a) vista de perfil y b) vista de planta. Se han señalado los sitios activos de más alta simetría; *top* (T), *bridge* (B), hueco *fcc* (F) y hueco *hcp* (H).

de tamaño pequeño. En realidad corresponden al mínimo modelo que permite representar el centro activo, por lo que, manteniendo un coste computacional razonable, son capaces de describir las características locales de la molécula de CO en los posibles sitios de adsorción. Seguramente dichos modelos son demasiado limitados para obtener una descripción cuantitativa de la quimisorción de CO sobre las diferentes posiciones de adsorción. Las limitaciones del modelo afectan esencialmente a las energías de adsorción, mientras que las propiedades locales, las geometrías de equilibrio o las frecuencias vibracionales suelen estar bien reproducidas, incluso con modelos de *cluster* muy pequeños [40, 41]. Por lo tanto, se han estudiado las geometrías de equilibrio y las frecuencias vibracionales de CO quimisorbido en varios sitios de adsorción utilizando un *cluster* de cinco átomos, mostrado en la Figura 5.1. El uso del mismo *cluster* para estudiar diferentes sitios de adsorción permite comparar directamente las propiedades calculadas sin tener que considerar los posibles cambios debidos al uso de modelos distintos. Para el caso particular de CO sobre superficies metálicas existen evidencias de que las geometrías de equilibrio y las frecuencias vibracionales pueden reproducirse bien aun con modelos de superficie pequeños [35, 42, 43].

El *cluster* usado para modelizar las superficies de Pt(111) y Pd(111) está formado por dos capas que contienen uno y cuatro átomos respectivamente (Figura 5.1). En ambos modelos de *cluster* las posiciones de los átomos se encuentran fijadas a la geometría del seno del metal, con un parámetro de red de 3.924 Å para el Pt_5 y 3.891 Å para el Pd_5 . También se han considerado mode-

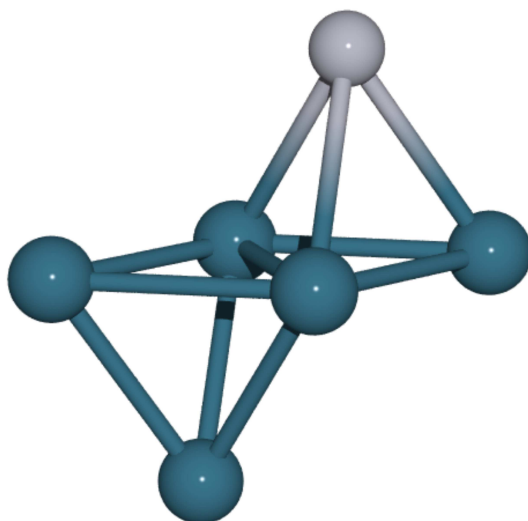


Figura 5.2: Modelo de *cluster* PdPt₅.

los de *cluster* como el PdPt₅ y el Pt₆, contruidos a partir de la estructura del Pt₅ y añadiendo el átomo adicional de Pd o Pt en el hueco *fcc* sobre la superficie (Figura 5.2). Finalmente, se ha usado un modelo de *cluster* más grande, Pd₆Pt₁₀ para representar la superficie bimetalica e investigar la presencia de posibles efectos debidos a la variación en el tamaño del *cluster* (Figura 5.3). Este último *cluster* se construyó a partir del parámetro de celda del Pt para las dos capas y optimizando la distancia entre capas, que resulta ser de 2.266 Å, equivalente a la distancia experimental entre capas en el seno del platino para los planos (111). La molécula de CO se sitúa sobre los diferentes sitios mostrados en la Figura 5.1 para los modelos de Pt₅ y Pd₅, que son las posiciones de más alta simetría en una cara (111). En cambio, para los modelos de Pt₆ y PdPt₅ la molécula se sitúa tan sólo en la posición *top* sobre el átomo superior de Pt y sobre el átomo de Pd, respectivamente.

Las geometrías de equilibrio de la molécula de CO y las correspondientes frecuencias de vibración se calcularon utilizando el funcional híbrido B3LYP, implementado en el paquete de programas Gaussian 98 [44]. En el cálculo se consideraron explícitamente los electrones $5s^25p^65d^96s^1$ para el paladio y los $5s^25p^65d^{10}$ para el platino, utilizando la base LANL2DZ, donde los electrones

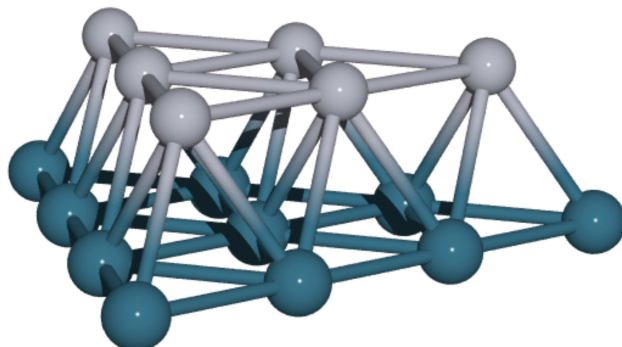


Figura 5.3: Modelo de *cluster* Pd₆Pt₁₀ utilizado para simular el sistema bimetálico.

internos se describen mediante un pseudopotencial que incluye correcciones relativistas [45]. En el caso de la molécula de CO se consideraron explícitamente todos los electrones mediante la base estándar 6-31G*. Las optimizaciones de geometría se realizaron con el algoritmo de Berny utilizando coordenadas internas, y las frecuencias armónicas se calcularon a partir de gradientes analíticos. Las energías de adsorción se obtienen de la diferencia entre la energía total del supersistema (*cluster*+CO) y la suma de energías del *cluster* y el CO aislado, optimizado con la misma base. Tal y como se vio en la Sección 4.2, situaciones estables del adsorbato sobre la superficie se denotarán con valores positivos de estas energías. Todas las energías que se presentan han sido previamente corregidas por el efecto de superposición de base. Los efectos de campo eléctrico se consideraron introduciendo un campo externo uniforme en el Hamiltoniano electrónico. Dichos campos son de $\pm 0.01 au = \pm 5.14 \cdot 10^7 V/cm$, de magnitud comparable a los presentes en la doble capa electroquímica.

5.3. Voltamogramas cíclicos

La Figura 5.4, curva *a*, muestra el voltamograma cíclico obtenido con una disolución 0.1 M de H₂SO₄ para un electrodo de Pt(111) recubierto con una monocapa de átomos de paladio. La subfigura incluida permite comparar dicho voltamograma con el perfil voltamétrico típico de un electrodo de Pt(111) limpio y bien ordenado en la misma disolución. Las corrientes voltamétricas entre

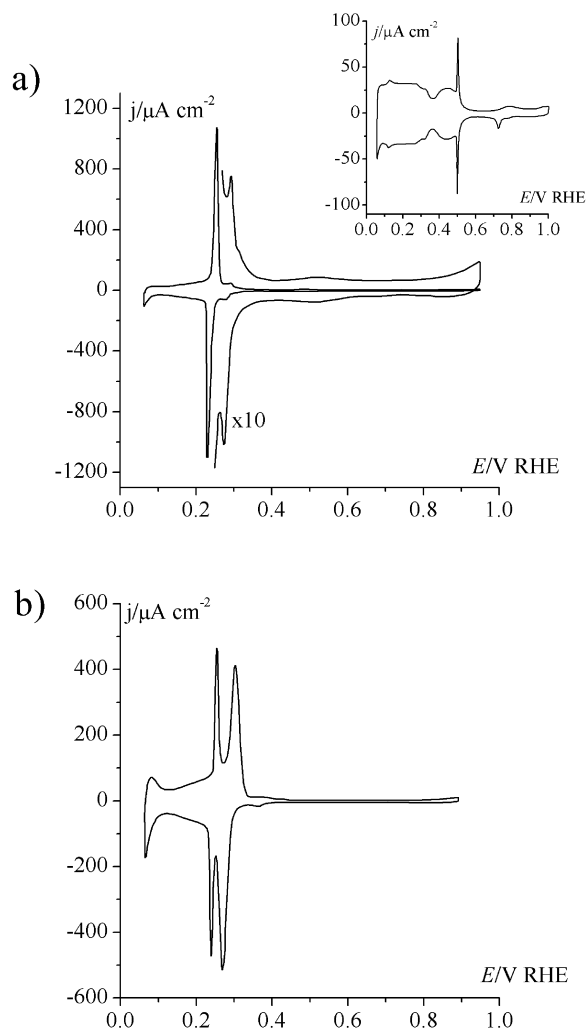


Figura 5.4: Voltamogramas cíclicos obtenidos en H_2SO_4 0.1 M para el electrodo de Pt(111) libre (subfigura) y recubierto de Pd (a,b). (a) El recubrimiento de paladio es cercano a la monocapa. (b) Recubrimiento superior a la monocapa, donde la mitad de la primera capa de paladio continua estando disponible para la adsorción.

0.33 y 0.80 V correspondientes a la adsorción/desorción de aniones (bi)sulfato sobre átomos de platino no se observan en el electrodo recubierto de paladio. La presencia de la capa de paladio también origina los picos voltamétricos estrechos que se observan a 0.23 V en la Figura 5.4, curva *a*. Estos picos corresponden a la adsorción/desorción acoplada de hidrógeno y aniones (bi)sulfato sobre los átomos de paladio depositados en la primera capa [14, 46]. El par adicional de pequeños picos que aparece a 0.28 V se asocia con el mismo proceso, pero esta vez sobre átomos de paladio depositados en una segunda capa. Estos picos aparecen antes del bloqueo completo del sustrato de platino, que se da a un recubrimiento de paladio de ~ 0.95 [14, 22, 46]. El voltamograma *a* de la Figura 5.4 corresponde a un compromiso entre el máximo bloqueo del sustrato de platino y la mínima cantidad de átomos de paladio depositados en una segunda capa. Markovic y colaboradores [47] obtuvieron un voltamograma similar para un electrodo de Pt(111) con paladio depositado sobre la superficie y un recubrimiento cercano a la monocapa. Experimentos de dispersión de rayos X superficiales *in situ* indicaron que el paladio se deposita sobre el sustrato de Pt(111) como una capa metálica epitaxial uniforme, con una constante de red idéntica a la del sustrato de platino. Se puede aumentar fácilmente la cantidad de paladio depositado sobre la superficie del electrodo incrementando el tiempo de deposición (es decir, aumentando el número de ciclos de potencial), respecto al experimento de la Figura 5.4, curva *a*. De esta manera se obtuvo la curva *b* de la Figura 5.4, para una superficie donde una gran cantidad de la primera capa de paladio se ha recubierto por átomos adicionales de paladio. Este proceso se pone de manifiesto por el decremento de la señal a 0.23 V en el voltamograma, junto con el incremento de la señal a 0.28 V. A partir de la densidad de carga obtenida por integración de la señal a 0.23 V se puede estimar que la mitad de la primera capa de paladio está todavía disponible para la adsorción.

Una vez obtenidos los voltamogramas de la Figura 5.4, el electrodo se transfiere a la celda electroquímica, donde es burbujeado con CO. El voltamograma cíclico obtenido para la superficie resultante (no mostrado aquí) indica un bloqueo completo de los átomos de paladio superficiales por las moléculas de CO adsorbidas. A partir de la carga voltamétrica medida durante el proceso de redisolución oxidativa de la capa saturada de CO, se puede calcular su recubrimiento superficial absoluto. Los valores obtenidos son alrededor de 0.55 para la monocapa de paladio [46] y de 0.52 para la superficie electródica correspondiente a la curva *b* de la Figura 5.4. Estos valores de recubrimiento son bastante inferiores a los de una capa de CO formada en las mismas condiciones experimentales sobre un sustrato de Pt(111) limpio, cuyo valor es alrededor de 0.65.

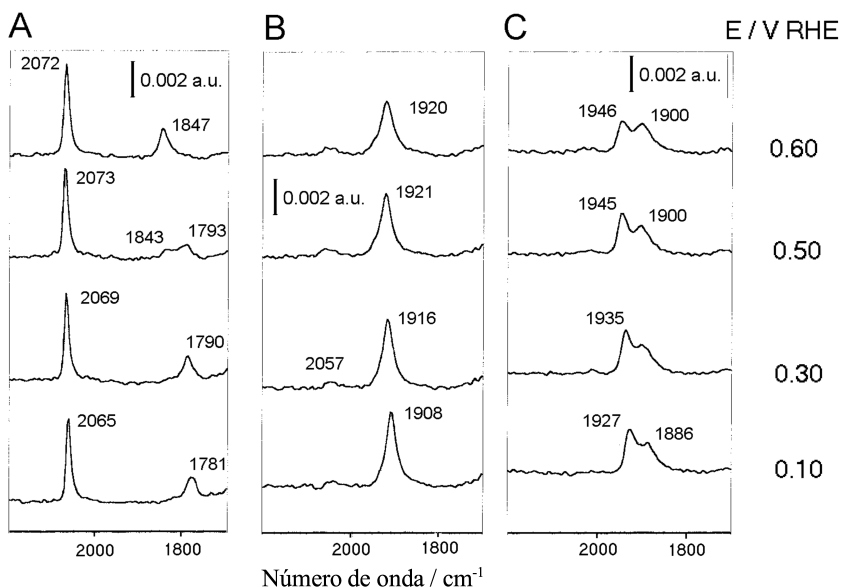


Figura 5.5: Espectros de infrarrojo *in situ* obtenidos a diferentes potenciales de electrodo para capas saturadas de CO, formadas sobre electrodos de Pt(111) limpio (A) y recubierto de paladio (B,C). Los espectros B y C se corresponden con los voltamogramas a y b de la Figura 5.4, respectivamente.

5.4. Espectros de infrarrojo

La Figura 5.5 muestra una serie de espectros obtenidos a diferentes potenciales de electrodo para una capa saturada de CO formada sobre electrodos de Pt(111), A, y de Pt(111) recubierto de paladio, B y C. En el espectro B el recubrimiento de paladio es cercano a la monocapa, mientras que en el espectro C la cantidad de paladio depositado es mayor (aproximadamente la mitad de la primera capa de paladio está cubierta por átomos de paladio adicionales). Los espectros de IR *in situ*, obtenidos por B. Álvarez, A. Rodes y J.M. Feliu [1], se realizaron con una resolución de 8 cm^{-1} , un valor típico para este tipo de experimentos. La calidad del espectro no mejora significativamente si se trabaja a más alta resolución, debido a los efectos del disolvente. Por otra parte, cabe destacar que la resolución nominal se refiere a la de un solo barrido interfero-

métrico y que los espectros presentados aquí son el resultado del promedio de 100 interferogramas². En cualquier caso, parece claro que la anchura de banda está relacionada con la ordenación de la capa de CO, que a la vez viene influida por la ordenación del sustrato inferior. Cuando se considera la frecuencia de tensión de la molécula de CO adsorbida *on top* sobre electrodos de Pt(111), para los cuales se ha detectado una estructura ordenada $c(2 \times 4)$, se observan bandas estrechas. Sin embargo, para los electrodos recubiertos de paladio las bandas son claramente más anchas ($\text{fwhm}^3 \sim 25 \text{ cm}^{-1}$, comparadas con las de platino, $\text{fwhm} \sim 12 \text{ cm}^{-1}$). Esto podría estar relacionado con inhomogeneidades en la capa de paladio. No obstante, el espectro obtenido en UHV para CO adsorbido en superficies de Pd(111) bien ordenadas presenta también bandas anchas [26]. Por tanto, parece que la existencia de bandas anchas no está relacionada con el desorden del sustrato de paladio, sino con el desorden de la misma capa de CO. Esta conclusión viene reforzada por resultados recientes obtenidos en condiciones de UHV [28] y electroquímicas [47]. El espectro de la Figura 5.5C muestra claramente dos bandas bien separadas. Ello se ha atribuido al bajo orden bidimensional del sustrato de paladio cuando se deposita más de una monocapa de átomos de paladio sobre la superficie de Pt(111). La forma que presenta dicho espectro se puede explicar asumiendo la existencia de diferentes sitios de adsorción para la molécula de CO sobre la superficie.

El espectro de la Figura 5.5A es similar a otros obtenidos por diferentes grupos de investigación [48-51] para electrodos de Pt(111) recubiertos de CO. El espectro obtenido a 0.10 V se caracteriza por bandas de adsorción a 2065 y 1781 cm^{-1} . Si aumenta el potencial de electrodo se observa un desplazamiento hacia frecuencias mayores de la banda inicialmente a 2065 cm^{-1} y el reemplazo de la señal a más baja frecuencia por otra banda de adsorción a 1847 cm^{-1} . La banda por debajo de 1800 cm^{-1} es característica de la existencia de dominios superficiales cubiertos por una capa de CO en estructura $(2 \times 2)\text{-3CO}$ [50]. Esta estructura ordenada desaparece a potenciales por encima de 0.40-0.50 V, como se pone en evidencia por la transformación de las correspondientes bandas de tensión. El potencial de electrodo exacto en el cual tiene lugar esta transformación depende principalmente del recubrimiento real de CO. Cuando hay CO presente en la disolución de trabajo, la estructura $(2 \times 2)\text{-3CO}$ puede retenerse

²La radiación de infrarrojo puede analizarse por medio de un interferómetro, que consiste en un montaje óptico en el que se produce el fenómeno de interferencia de ondas. La intensidad de la radiación emergente para una longitud de onda particular, se modula sinusoidalmente de manera regular y, tras pasar a través del compartimento de la muestra, se enfoca sobre el detector. La señal resultante se conoce como interferograma de la muestra y contiene toda la información requerida para reconstruir el espectro mediante una transformada de Fourier.

³*full width at half maximum*, es una medida simple de la anchura de una distribución.

hasta potenciales de incluso 0.60 V [50, 52]. Esta situación corresponde a la existencia de una capa uniforme (2x2)-3CO a un recubrimiento de 0.75 ML. En ausencia de CO disuelto, se obtienen recubrimientos de CO ligeramente más bajos, y esto sugiere la coexistencia de regiones de estructura (2x2)-3CO y regiones con una capa de CO menos densa. La oxidación de CO en las regiones menos densas está más favorecida y comienza a potenciales más bajos.

El espectro de la Figura 5.5B se ha obtenido para una capa de CO formada a 0.10 V sobre un electrodo de Pt(111) recubierto de paladio, asociado con la curva *a* de la Figura 5.4. Muestra la banda de tensión C-O inicialmente a 1908 cm^{-1} , junto con una banda muy poco intensa alrededor de los 2050 cm^{-1} . Esta última puede corresponder a CO adsorbido sobre pequeñas áreas de platino no recubiertas de paladio, ya que la señal desaparece cuando se deposita más paladio sobre la superficie (ver espectro en la Figura 5.5C). Cabe notar que no aparecen más bandas en la región espectral alrededor de los 1900 cm^{-1} , independientemente del potencial de electrodo. Como es de esperar, la banda sobre los 1900 cm^{-1} se desplaza a frecuencias más elevadas a medida que el electrodo se polariza a potenciales más positivos, con una relación (denominada *tuning rate*) de $\sim 33 \text{ cm}^{-1}\text{V}^{-1}$. El decremento en la intensidad de esta banda a 0.60 V refleja el hecho de que una pequeña cantidad de CO adsorbido se ha oxidado ya a este potencial.

La Figura 5.5C corresponde al voltamograma *b* en la Figura 5.4, es decir, para una superficie donde se ha depositado una cantidad de paladio superior a la de una monocapa. Se pueden observar dos bandas de tensión a 1927 y 1886 cm^{-1} en el espectro obtenido a 0.10 V. Ambas bandas se desplazan a frecuencias más elevadas a medida que aumenta el potencial de electrodo, y mantienen sus intensidades relativas hasta llegar a 0.5 V. La reacción de oxidación se hace evidente a 0.6 V por la presencia de pequeñas cantidades de CO_2 , y afecta principalmente a la intensidad de la banda a más alta frecuencia.

Antes de discutir el espectro de la Figura 5.5B, en conexión con los resultados de los cálculos DFT, es interesante analizar el efecto del recubrimiento de CO sobre los espectros obtenidos para la superficie recubierta de paladio. La Figura 5.6 muestra una serie de espectros obtenidos a 0.10 V después de depositar CO desde una disolución diluida a diferentes tiempos de deposición. El tiempo de deposición, y por lo tanto el recubrimiento de CO adsorbido, aumenta desde el espectro inferior hasta el espectro superior, que corresponde a la superficie saturada de CO. El recubrimiento real obtenido en cada experimento se puede estimar a partir de la intensidad de la banda de CO_2 observada después de oxidar el CO adsorbido a un potencial de 1.0 V [53]. No obstante, este método es difícil de aplicar en sistemas pequeños como los utilizados en este estudio. Una parte significativa de las moléculas de CO_2 producidas

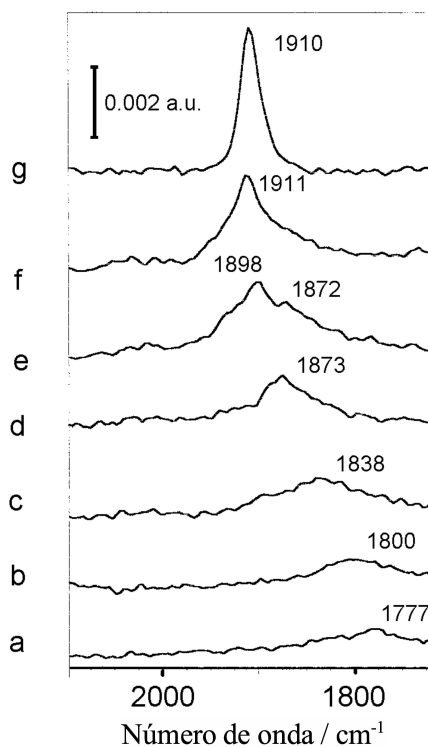


Figura 5.6: Espectro de infrarrojo *in situ* obtenido a 0.10 V para CO adsorbido en una monocapa de paladio depositada sobre Pt(111). El recubrimiento de CO aumenta desde *a* hasta *g* (ver texto para más detalles)

difunden fuera de la capa fina de la disolución que atraviesa el rayo de IR, incluso para tiempos de muestreo muy cortos tras la oxidación del monóxido de carbono. Por lo tanto, los espectros con resolución temporal obtenidos después del salto de potencial a 1.0 V (siendo cada uno de ellos el promedio de 5 interferogramas que tardan 2 segundos en obtenerse), muestran siempre una intensidad decreciente de la banda de CO₂. Los recubrimientos de CO, relativos al de la superficie saturada obtenida con las condiciones experimentales utilizadas para obtener la Figura 5.5B, se pueden estimar comparando la intensidad de la banda de CO₂ correspondiente extrapolada a tiempo cero. De esta manera, se obtienen recubrimientos de CO alrededor de 0.1 ML para el espectro inferior y 0.55 ML para el superior. Como se ha mencionado anteriormente, los valores obtenidos se dan tan sólo como una aproximación al recubrimiento real de CO. El principal resultado de los experimentos mostrados en la Figura 5.6 es la evolución de la banda de tensión C-O a medida que aumenta el recubrimiento.

Otro punto importante que conviene mencionar, relativo a los espectros de la Figura 5.6, es que la banda para la molécula de CO adsorbida se observa a frecuencias por debajo de 1800 cm⁻¹ para recubrimientos bajos, y se desplaza hasta los 1873 cm⁻¹ al aumentar el recubrimiento de CO. Por encima de este espectro se observa una banda ancha con dos contribuciones distintas a 1872 y 1898 cm⁻¹, siendo esta última la predominante a recubrimientos de CO superiores, a la vez que se desplaza hasta los 1910 cm⁻¹ en el espectro superior. Este comportamiento es similar al obtenido para CO adsorbido sobre superficies de Pd(111) en condiciones de UHV y 300 K de temperatura [24, 26]. En sistemas donde la banda de tensión de CO aparece sobre los 1840 cm⁻¹, se puede observar mediante técnicas de LEED una estructura ordenada ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) - R30°, correspondiente a un recubrimiento de 0.33 ML. También cabe mencionar la aparición de una banda de tensión de CO a 1946 cm⁻¹ para la superficie saturada a 300 K [24, 26]. Estos valores para las frecuencias de tensión son superiores a los que se presentan en este capítulo, un comportamiento ya conocido y explicado en base a que el potencial superficial en un entorno electroquímico es inferior al que se da en condiciones de UHV [54].

5.5. Geometrías de adsorción y energías

Las distancias optimizadas C-O y CO-metal, y las frecuencias de tensión de CO en los diferentes sitios de adsorción de los modelos de *cluster* Pt₅ y Pd₅ (Figura 5.1) se muestran en las Tablas 5.1 y 5.2, respectivamente. De igual forma, los resultados de CO adsorbido sobre los modelos Pt₆ y PdPt₅ se

Tabla 5.1: Propiedades estructurales calculadas para la molécula de CO adsorbida sobre Pt(111), representado por el modelo de *cluster* Pt₅.

Sitio	d_{C-O} (Å)	$d_{C-Sup.}$ (Å)	ν_{C-O} (cm ⁻¹)
<i>fcc</i>	1.200	1.251	1758
<i>hcp</i>	1.203	1.230	1741
<i>bridge</i>	1.184	1.377	1874
<i>top</i>	1.155	1.862	2083

Tabla 5.2: Propiedades estructurales calculadas para la molécula de CO adsorbida sobre Pd(111), representado por el modelo de *cluster* Pd₅.

Sitio	d_{C-O} (Å)	$d_{C-Sup.}$ (Å)	ν_{C-O} (cm ⁻¹)
<i>fcc</i>	1.191	1.229	1820
<i>hcp</i>	1.193	1.216	1809
<i>bridge</i>	1.179	1.360	1905
<i>top</i>	1.151	1.929	2099

Tabla 5.3: Propiedades estructurales calculadas para la molécula de CO adsorbida *on top* en los modelos Pt₆ y PdPt₅.

Modelo	d_{C-O} (Å)	$d_{C-Sup.}$ (Å)	ν_{C-O} (cm ⁻¹)
Pt ₆	1.156	1.838	2086
PdPt ₅	1.150	1.907	2106

Tabla 5.4: Propiedades estructurales y energías de adsorción (EA) calculadas para la molécula de CO adsorbida sobre Pd/Pt(111), representado por el modelo de *cluster* Pd₆Pt₁₀.

Sitio	d_{C-O} (Å)	$d_{C-Sup.}$ (Å)	EA (eV)	ν_{C-O} (cm ⁻¹)
<i>fcc</i>	1.189	1.266	1.94	1812
<i>hcp</i>	1.187	1.290	1.62	1825
<i>bridge</i>	1.176	1.427	1.64	1908
<i>top</i>	1.151	1.871	1.60	2108

muestran en la Tabla 5.3. Finalmente, en la Tabla 5.4 se muestran los resultados para CO adsorbido en los sitios de más alta simetría del modelo Pd₆Pt₁₀ (Figura 5.3). Para este último modelo se ha incluido también la energía de enlace de la molécula de CO sobre la superficie bimetálica, no reflejada para los modelos más pequeños debido a la gran dependencia de ésta con el tamaño de *cluster*. A partir de la experiencia de estudios previos [55, 56], cabe esperar que un *cluster* razonablemente grande sea capaz de proporcionar resultados cuantitativamente significativos. De los resultados de la Tabla 5.4 se puede extraer que la posición *fcc* es la más favorable, en concordancia con los datos experimentales disponibles [25] y con anteriores resultados teóricos [26], aunque las energías de enlace difieren tan sólo en ~0.3 eV entre los distintos sitios de adsorción. Debe hacerse notar que, como se verá mas adelante, en ocasiones la posición experimental de adsorción no se ve bien reproducida por los cálculos DFT. Por otra parte, los resultados obtenidos reproducen muy bien los datos estructurales experimentales. Para el caso de la molécula de CO sobre Pt, la distancia Pt-C calculada para la adsorción *on top* es de 1.862 Å, muy cercana a la obtenida mediante análisis cuantitativos de LEED, que es de 1.85 Å [57], y también cercana al valor de 1.907 Å obtenido a partir de cálculos teóricos

utilizando *clusters* más grandes [55]. Para la posición *bridge*, la distancia Pt-C experimental es de 2.08 Å [57], comparable con el valor obtenido de 1.955 Å (no mostrado en la Tabla 5.1). En el caso de la molécula de CO sobre Pd, la separación entre la capa de paladio y el átomo de carbono adsorbido en posición *fcc* es de 1.229 Å, y la distancia C-O es de 1.191 Å, en concordancia con los resultados obtenidos mediante técnicas de difracción fotoelectrónica, $1.27 \pm (0.05)$ Å y $1.25 (+0.14/-0.11)$ Å, respectivamente [25]. La precisión en la predicción de los parámetros geométricos sugiere que la aproximación teórica utilizada en este trabajo es adecuada para los objetivos pretendidos.

5.6. Frecuencias de vibración

A partir de las frecuencias de vibración calculadas para la molécula de CO adsorbida sobre estos pequeños modelos de *cluster*, se pueden interpretar la mayoría de las señales observadas en los espectros. Es importante darse cuenta que los resultados obtenidos para el *cluster* PdPt₅ son muy parecidos a los obtenidos con el *cluster* Pd₅ en la posición *on top*. También se obtiene el mismo resultado utilizando el *cluster* mayor, Pd₆Pt₁₀, lo cual refuerza la validez de modelos de *cluster* pequeños para calcular frecuencias de vibración [43]. Comparando las Tablas 5.2 y 5.4 se observa que las frecuencias de vibración para CO adsorbido sobre Pd y sobre Pd/Pt son muy similares. Este resultado parece indicar que la existencia de una segunda capa, sea esta de paladio o de platino, no afecta perceptiblemente a la interacción entre la molécula de CO y la primera capa de paladio. Esta idea viene reforzada por un estudio de la ocupación de los orbitales moleculares de la molécula de CO una vez adsorbida sobre la posición *top* de los diferentes *clusters*, calculada mediante la técnica de proyección de orbitales moleculares [58]. Según el modelo de Blyholder, los orbitales más relevantes en la adsorción de la molécula de CO son el 5σ y el 2π , de cuya ocupación se puede deducir la donación y retrodonación electrónica que se produce en la interacción con la superficie metálica. Como puede observarse en la Tabla 5.5, estas ocupaciones son iguales para los modelos con un átomo de paladio sobre la primera capa, independientemente de la especie que forme la segunda capa.

A continuación se comentarán las series de espectros de las Figuras 5.5 y 5.6 y se asignará cada una de las bandas a un sitio de adsorción determinado. En el espectro de la Figura 5.5A, correspondiente a la adsorción de CO sobre un electrodo de Pt(111) a diferentes potenciales, se puede asignar la banda que aparece a 2065 cm^{-1} (0.1 V) a la frecuencia de tensión de CO adsorbido sobre una posición *on top*, es decir, directamente ligado a los átomos de

Tabla 5.5: Ocupaciones de los OM de la molécula de CO adsorbida sobre los *clusters* Pt₅, Pd₅ y PdPt₅.

Modelo	1σ	2σ	3σ	4σ	1π	5σ	2π
Pt ₅	2.00	2.00	2.00	2.00	3.99	1.63	0.63
Pd ₅	2.00	2.00	2.00	2.00	4.00	1.75	0.46
PdPt ₅	2.00	2.00	2.00	2.00	4.00	1.74	0.47

platino superficiales. La dependencia de esta banda con el potencial se puede explicar a partir de trabajos anteriores. Está demostrado que el desplazamiento a frecuencias más altas que aparece al aumentar el potencial se debe a un decremento en la retrodonación de la densidad electrónica del metal al orbital molecular 2π [35]. No obstante, cabe tener en cuenta que se ha utilizado la aproximación armónica, por lo que los valores obtenidos están ligeramente sobrestimados respecto a los experimentales [26, 36]. Esto es debido a que en dicha aproximación no se tienen en cuenta los efectos de anarmonicidad, presentes en los sistemas reales. Para la molécula de CO libre, la frecuencia armónica experimental es de 2170 cm^{-1} , mientras que la frecuencia anarmónica aparece a 2143 cm^{-1} [59]. La frecuencia armónica calculada para esta especie es de 2216 cm^{-1} , por lo que se podría aplicar un factor de 0.97 para escalar las frecuencias calculadas. En el mismo espectro aparece una segunda banda centrada a 1781 cm^{-1} , que puede ser asignada a la molécula de CO adsorbida en un sitio *fcc*. Dicho centro activo no debería estar ocupado en condiciones de UHV, por lo que es imposible hacer la comparación con experimentos de ciencia de superficies, y en este caso, los modelos teóricos proporcionan la referencia adecuada. Como se ha discutido anteriormente, la banda a 1781 cm^{-1} pierde intensidad al aumentar el potencial, apareciendo otra banda centrada a 1847 cm^{-1} , cuya intensidad aumenta a potenciales más elevados. Esta última banda puede tener su origen en la frecuencia de tensión de la molécula de CO adsorbida sobre una posición *bridge*. Por lo tanto, se propone la existencia de una reorganización en la estructura de la capa adsorbida sobre la superficie metálica, en función del potencial aplicado. De hecho, se sabe que el CO tiene tendencia a disminuir su coordinación cuando se aplican campos positivos, debido a una menor retrodonación desde los orbitales metálicos al orbital $2\pi^*$ de la molécula de CO. Este comportamiento ha sido analizado en detalle por Koper y colaboradores, mediante el uso de modelos de *cluster* [38]. Es importante tener en cuenta que la interpretación propuesta se basa en el supuesto

de que los cambios en la frecuencia inducidos por el recubrimiento no afecten a la asignación de las bandas. De hecho, el efecto del recubrimiento en la frecuencia vibracional de la molécula de CO sobre Pt(100) y Pt(111) es de unos 40 cm^{-1} [60–63]. Esto es debido a un mecanismo de acoplamiento de dipolos, tal y como confirman recientes cálculos teóricos que incluyen efectos isotópicos [64]. Estos $\sim 40 \text{ cm}^{-1}$ del efecto de recubrimiento no son suficientes para explicar la diferencia de frecuencias entre los dos picos del espectro, lo cual favorece la interpretación propuesta. Además, el hecho experimental de que a un determinado potencial ambas bandas sean claramente visibles, refuerza la hipótesis de un cambio en el sitio de adsorción inducido por el potencial.

Cuando se discute la asignación de la banda observada en el espectro de las Figuras 5.5B y 5.6, correspondientes a CO adsorbido sobre paladio soportado en platino, uno puede esperar que la presencia de los átomos de platino de la segunda capa no afecte a la frecuencia de tensión C-O, ya que ésta es una propiedad local. Los resultados descritos en los párrafos previos para CO adsorbido en un sitio *on top* de los modelos PdPt₅, Pd₆Pt₁₀ y Pd₅, apoyan este argumento. En este caso, se pueden utilizar los resultados obtenidos con el modelo Pd₅ para intentar asignar la banda de tensión de la molécula de CO. De los valores mostrados en las Tablas 5.2 y 5.4, las bandas que aparecen por debajo de los 1900 cm^{-1} en la Figura 5.6 y correspondientes a una situación de bajo recubrimiento, se pueden asignar a la frecuencia de tensión de CO adsorbido en sitios *fcc* sobre Pd(111). Comparando la frecuencia experimental a bajos recubrimientos de la Figura 5.6 con la calculada por Loffreda y colaboradores [27] en la estructura $(\sqrt{3}x\sqrt{3}) R30^\circ - CO$ se puede sugerir la misma asignación. Es conveniente remarcar que a bajos recubrimientos y en condiciones de UHV, la posición preferida de la molécula de CO sobre Pd(111) es precisamente sobre un sitio *fcc* [65], con una frecuencia vibracional que aparece entre los 1820 y 1840 cm^{-1} para recubrimientos de hasta 0.33 ML [24, 26]. Este rango de frecuencias es similar al obtenido por Zou y colaboradores [12] en un entorno electroquímico, 1840 - 1875 cm^{-1} , para recubrimientos entre 0.15 - 0.34 ML , y 1770 - 1875 cm^{-1} , según los experimentos de la Figura 5.6. Esta pequeña diferencia no es suficiente para cuestionar la asignación de la banda observada a recubrimientos bajos de CO (espectros *a-d* en la Figura 5.6) a CO adsorbido en posiciones tricoordinadas. El hecho de que las frecuencias sean más altas que las obtenidas en UHV puede explicarse por la compresión de los dominios de CO debida a coadsorción de moléculas de agua [12].

El siguiente punto a considerar es el desplazamiento de la banda discutida anteriormente hasta un valor de 1910 cm^{-1} , como consecuencia de un aumento del recubrimiento. La aproximación teórica utilizada no permite modelar situaciones de alto recubrimiento, por lo que la discusión siguiente se basará

en datos ya publicados y en los resultados experimentales aportados. En principio, dicho desplazamiento puede interpretarse invocando tres mecanismos físicos diferenciados.

- Acoplamientos dipolo-dipolo.
- Efectos colectivos de una capa ordenada adsorbida, produciendo una modificación en el enlace de quimisorción.
- Cambio del sitio de adsorción acompañado por un cambio estructural.

Existen estudios de difracción fotoelectrónica a 200 K y en condiciones de alto recubrimiento $\theta = 0.5$ ML que muestran una mezcla de sitios *fcc* y *hcp* ocupados por CO adsorbido en una estructura $c(4 \times 2)$ -2CO [65], que genera una banda en el espectro IR a 1920 cm^{-1} , con un desplazamiento de $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$ respecto a la situación de bajo recubrimiento descrita anteriormente [26]. Las frecuencias calculadas por Loffreda y colaboradores [27] para la estructura $c(4 \times 2)$ -2CO con sitios *fcc* y *hcp* ocupados, concuerdan con estos resultados, indicando que los efectos del recubrimiento sobre la frecuencia vibracional de la molécula de CO pueden ser muy elevados. No obstante, estos autores sugieren que dicho efecto sobre la frecuencia del CO no se rige tan sólo por los acoplamientos dipolo-dipolo, sino también por un cambio en la intensidad del mecanismo de retrodonación. Experimentos recientes de espectroscopia de fotoemisión de Rayos X (*X-ray photoemission spectroscopy*, XPS) de alta resolución a baja temperatura (120 K) refuerzan la hipótesis de la adsorción de CO en sitios tricoordinados [28]. Sin embargo, los resultados obtenidos a 300 K, sugieren un escenario diferente. Un análisis de los espectros de XPS y de HREELS permite concluir que a bajos recubrimientos ($\theta_{CO} \leq 0.1$ ML) las moléculas de CO se adsorben sobre posiciones tricoordinadas, de acuerdo con todos los resultados presentados previamente, incluyendo los de los actuales cálculos DFT en base a modelos de *cluster*. Para recubrimientos entre 0.1 y 0.32 ML se comienzan a ocupar sitios *bridge* vecinos, formando límites de dominio de estructura $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - CO$. A recubrimientos de saturación (0.5 ML), estos dominios llegan a ser dominantes y aparece una banda centrada a 1903 cm^{-1} en el espectro. Dicha banda se asigna a la frecuencia de tensión de moléculas de CO adsorbidas en sitios *bridge*. Por lo tanto, se propone que la adsorción en posiciones *bridge* es dominante a 300 K y recubrimiento 0.5 ML, que se da en regiones de límite de dominio, por lo que existe un orden a larga distancia muy pobre, según muestran los experimentos de LEED. Llegado este punto, es importante remarcar que los experimentos electroquímicos de este

capítulo se realizaron a temperatura ambiente, por lo que parece más apropiado compararlos con los experimentos a 300 K recién descritos. Por otra parte, experimentos de dispersión de Rayos X superficiales *in situ* (*Surface X-ray scattering*, SXS), llevados a cabo por Lucas y colaboradores [66] en capas de CO formadas sobre monocapas de paladio depositadas en Pt(111), muestran que no existe una estructura ordenada para la superficie saturada de CO. La técnica SXS requiere de la existencia de amplios dominios de una estructura determinada para poder ser detectada, por lo que estos últimos resultados sugieren que a temperatura ambiente y condiciones electroquímicas no se forman ni la estructura $c(4 \times 2)$ -2CO ni la (2×2) -3CO, detectadas en UHV a bajas temperaturas. Por lo tanto, se puede concluir que el cambio en la banda de tensión C-O de 1800 a 1900 cm^{-1} tiene su origen en el cambio de sitio de adsorción más que en un efecto colectivo resultante de una monocapa de CO ordenada. Además, los experimentos presentados refuerzan dicha interpretación, pues muestran dos picos bien definidos a un cierto recubrimiento en el espectro de la Figura 5.6.

5.7. Efectos del potencial de electrodo

Los efectos del potencial en la banda que muestra la Figura 5.5B se estudian a nivel teórico aplicando un campo eléctrico uniforme, que se incluye en el Hamiltoniano como una perturbación

$$H(F) = H(0) + F \left(\sum r_i - \sum Z_I R_I \right) \quad (5.1)$$

En la ecuación (5.1) $H(0)$ es el Hamiltoniano a campo cero, r_i y R_I son, respectivamente, las coordenadas electrónicas y nucleares, y Z_I es la carga nuclear. Los cálculos se realizaron con el *cluster* Pd₅ y se analizaron todos los posibles sitios de adsorción. El campo se aplicó siempre en la dirección perpendicular a la superficie del modelo de *cluster*. Los resultados se muestran en la Tabla 5.6, y éstos reproducen el comportamiento observado en el espectro experimental. A medida que aumenta el potencial, también lo hace la frecuencia de la banda. Curulla y colaboradores [35] demostraron que este desplazamiento en las frecuencias es lineal hasta campos de ± 0.03 au para CO adsorbido sobre platino. Asumiendo el mismo comportamiento para las capas de paladio, se puede hacer una estimación del *Stark tuning rate* para estos sistemas, a partir de la pendiente resultante de un ajuste lineal de la frecuencia de tensión respecto al campo eléctrico aplicado (ver Figura 5.7). Como se ha concluido anteriormente, la molécula de CO se adsorbe en posiciones *bridge* en situaciones de alto

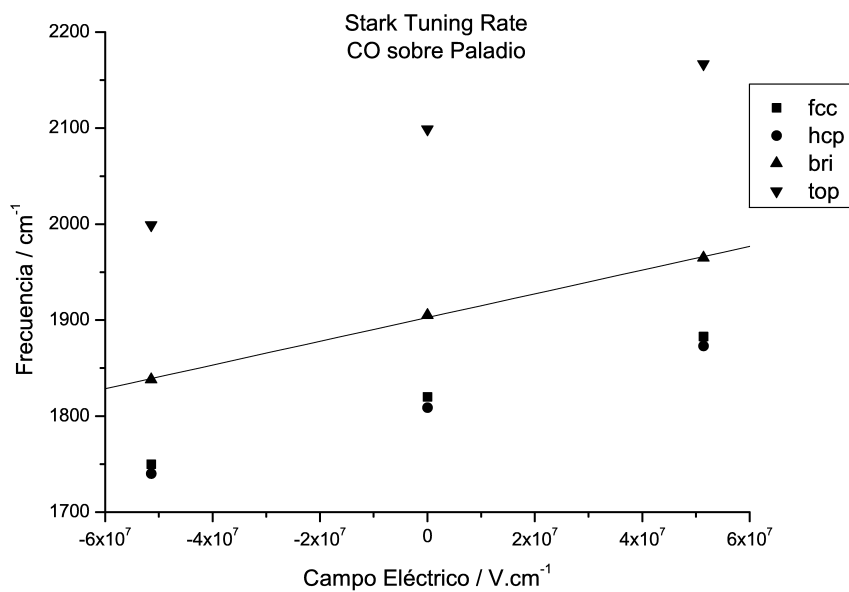


Figura 5.7: Desplazamiento en la frecuencia de tensión C-O en función del campo eléctrico aplicado, según el modelo de *cluster* Pd₅.

Tabla 5.6: Propiedades estructurales calculadas para la molécula de CO adsorbida en las posiciones de más alta simetría de la superficie de Pd(111), representada por el *cluster* Pd₅, en presencia de un campo eléctrico ($\pm 0,01$ au).

Sitio	Campo (au)	d_{C-O} (Å)	$d_{C-Sup.}$ (Å)	ν_{C-O} (cm ⁻¹)
<i>fcc</i>	-0.01	1.202	1.222	1750
	0	1.191	1.229	1820
	+0.01	1.181	1.244	1883
<i>hcp</i>	-0.01	1.204	1.208	1740
	0	1.193	1.216	1809
	+0.01	1.183	1.228	1873
<i>bridge</i>	-0.01	1.189	1.351	1838
	0	1.179	1.360	1905
	+0.01	1.170	1.375	1965
<i>top</i>	-0.01	1.166	1.888	1999
	0	1.151	1.929	2099
	+0.01	1.140	1.957	2167

recubrimiento para una monocapa de paladio depositada sobre electrodos de platino. Por tanto, es en esta posición donde podemos comparar el desplazamiento en la frecuencia experimental inducido por el potencial aplicado, con el desplazamiento teórico calculado. Este desplazamiento se puede expresar como

$$\frac{\partial \nu}{\partial V} = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right) \left(\frac{\partial \nu}{\partial F} \right) \quad (5.2)$$

donde $(\partial F/\partial V) = 2.8 \cdot 10^7 V \cdot cm^{-1}/V$ [67, 68], y $(\partial \nu/\partial F)$ es el *Stark tuning rate*. El valor de éste último se obtiene de la pendiente de la Figura 5.7, y es de $1.22 \cdot 10^{-6} cm^{-1}/V \cdot cm^{-1}$. El valor calculado para el cambio en la frecuencia con el potencial es, por tanto, de $34 cm^{-1}/V$, que concuerda con el desplazamiento observado de $33 cm^{-1}/V$ para potenciales aplicados de hasta 0.5 V (Figura 5.5B).

Es importante comentar que el espectro mostrado en la Figura 5.5B para electrodos de Pt(111) recubiertos de paladio no se corresponde exactamente con los obtenidos por Zou y colaboradores [12] para electrodos de Pd(111). Éstos son similares al presentado en la Figura 5.6 pero sólo a bajos recubrimientos (espectros *a-d*). En cambio, al aumentar el recubrimiento de CO, aparecen un par de bandas a 1940-1960 y 1890-1920 cm⁻¹, que se atribuyen

a especies tipo *bridge* junto con especies *hollow* [12]. Como la banda a 1940-1960 cm^{-1} no tiene réplica para electrodos de Pd(111) en condiciones de UHV, los autores sugieren que dicha banda es debida a coadsorción de moléculas de agua [12]. Cabe notar que los espectros obtenidos para electrodos de Pd(111) en la Ref. [12] también se asemejan a los que se muestran en la Figura 5.5C. El orden bidimensional de la capa de paladio más externa en dicha superficie debe ser menor que el de la superficie que da lugar a los espectros de la Figura 5.5B (y sus correspondientes voltamogramas en la Figura 5.4, curva *a*). Estos resultados parecen sugerir que la frecuencia de tensión C-O sobre paladio es altamente sensible al tamaño de los dominios de paladio. Posteriormente, Álvarez y colaboradores [69] llevaron a cabo experimentos sobre superficies escalonadas de platino con terrazas (111) que muestran, para las superficies recubiertas de paladio, el aumento de la intensidad de la banda a 1940-1960 cm^{-1} a medida que la anchura de las terrazas (111) disminuye.

5.8. Conclusiones

En este capítulo se ha estudiado la adsorción de CO sobre monocristales de Pt(111) y sobre electrodos bimetálicos de paladio soportado en Pt(111), haciendo énfasis en la simulación de espectros IR y su comparación con resultados experimentales. Los espectros *in situ* de la molécula de CO adsorbida sobre electrodos monocristalinos de Pt(111) muestran diferentes bandas correspondientes al modo de tensión C-O, e indican que el potencial externo aplicado no afecta apreciablemente al sitio preferido de adsorción (*on top*). En cambio, para las bandas menos intensas, al aumentar el campo eléctrico se observa una tendencia a cambiar el sitio de adsorción, de forma que se disminuye la coordinación de la molécula de CO. Esta interpretación se apoya en cálculos DFT con modelos de *cluster*.

Para los electrodos de Pt(111) recubiertos de paladio, con un recubrimiento cercano a la monocapa, los espectros resultantes pueden interpretarse utilizando un modelo de *cluster* que contiene únicamente átomos de paladio, como era de esperar debido al carácter local de las frecuencias de vibración de las especies adsorbidas. De hecho, las frecuencias de vibración de la molécula de CO sobre los diferentes sitios de adsorción del modelo Pd₅ prácticamente coinciden con las obtenidas utilizando el modelo de *cluster* Pd₆Pt₁₀. Este hecho refuerza la idea de que la frecuencia de tensión C-O es una propiedad muy local, sensible tan sólo a los átomos directamente involucrados en la interacción. De todos modos, esta conclusión puede no ser general para otros metales. Puede ocurrir perfectamente que como Pd y Pt son relativamente similares en propiedades,

la monocapa de paladio no sienta de forma importante la vecindad del platino. Se observa un desplazamiento a frecuencias de vibración más elevadas al aumentar el recubrimiento de CO. Este desplazamiento se interpreta también como un cambio en el sitio de adsorción debido a efectos del recubrimiento, y no debido al potencial externo, como en el caso de las superficies de Pt(111).

En este capítulo se ha demostrado que el uso combinado de la espectroelectroquímica y de los cálculos *ab initio* es una herramienta prometedora y muy potente para la interpretación de interfases electroquímicas complejas.

Bibliografía

- [1] A. Gil, A. Clotet, J.M. Ricart, F. Illas, B. Álvarez, A. Rodes, J.M. Feliu, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 7263.
- [2] M.P. Soriaga, J.A. Schimpf, A. Carrasquillo, J.B. Abreu, W. Temesghen, R.J. Barriga, J.-J. Jeng, K. Sashikata, K. Itaya, *Surf. Sci.* 335 (1995) 273.
- [3] K. Sashikata, Y. Matsui, K. Itaya, *J. Phys. Chem* 100 (1996) 20027.
- [4] N. Hoshi, K. Kagaya, Y. Hori, *J. Electroanal. Chem.* 485 (2000) 55.
- [5] T. Solomun, *J. Electroanal. Chem.* 261 (1989) 229.
- [6] G.M. Berry, M.E. Bothwell, S.L. Michelhaugh, J.R. McBride, M.P. Soriaga, *J. Chem. Phys.* 88 (1991) 159.
- [7] M.P. Soriaga, *Prog. Surf. Sci.* 39 (1992) 325.
- [8] M.S. Zei, *Z. Phys. Chem.* 208 (1999) 77.
- [9] T. Cherchie, C. Mayer, *Electrochim. Acta.* 33 (1988) 341.
- [10] S. Zou, R. Gómez, M.J. Weaver, *Surf. Sci.* 399 (1998) 270.
- [11] S. Zou, R. Gómez, M.J. Weaver, *Langmuir* 15 (1999) 2931.
- [12] S. Zou, R. Gómez, M.J. Weaver, *J. Electroanal. Chem.* 474 (1999) 155.
- [13] A. Cuesta, L.A. Kibler, D.M. Kolb, *J. Electroanal. Chem.* 466 (1999) 165.
- [14] M.J. Llorca, J.M. Feliu, A. Aldaz, J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.* 351 (1993) 299.
- [15] R. Gómez, A. Rodes, J.M. Pérez, J.M. Feliu, A. Aldaz, *Surf. Sci.* 327 (1995) 202.

- [16] R. Gómez, A. Rodes, J.M. Pérez, J.M. Feliu, A. Aldaz, *Surf. Sci.* 344 (1995) 85.
- [17] R. Gómez, Tesis Doctoral, Universidad de Alicante, 1994.
- [18] M. Baldauf, D.M. Kolb, *Electrochim. Acta* 38 (1993) 2145.
- [19] J. Inukai, M. Ito, *J. Electroanal. Chem.* 358 (1993) 307.
- [20] M. Baldauf, D.M. Kolb, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 11357.
- [21] G.A. Attard, R. Price, A. Al-Akl, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 1525.
- [22] G.A. Attard, R. Price, *Surf. Sci.* 335 (1995) 63.
- [23] B. Álvarez, A. Rodes, J.M. Pérez, J.M. Feliu, J.L. Rodríguez, E. Pastor, *Langmuir* 16 (2000) 4695.
- [24] A.M. Bradshaw, F.M. Hoffmann, *Surf. Sci.* 72 (1978) 513.
- [25] T. Giessel, O. Schaff, C.J. Hirschmugl, V. Fernandez, K.M. Schindler, A. Theobald, S. Bao, R. Lindsay, W. Berndt, A.M. Bradshaw, C. Baddeley, A.F. Lee, R.M. Lambert, D.P. Woodruff, *Surf. Sci.* 406 (1998) 90.
- [26] F.M. Hoffmann, *Surf. Sci. Rep.* 3 (1978) 107.
- [27] D. Loffreda, P. Simon, P. Sautet, *Surf. Sci.* 425 (1999) 68.
- [28] S. Surnev, M. Sock, M.G. Ramsey, F.P. Netzer, M. Wiklund, M. Borg, J.N. Andersen, *Surf. Sci.* 470 (2000) 171.
- [29] B. Hammer, J.K. Nørskov, en *Chemisorption and Reactivity on Supported Clusters and Thin Films*, ed. by R.M. Lambert, G. Pacchionni, NATO ASI Series, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1977, Vol. 331, p 285.
- [30] B. Hammer, Y. Morikawa, J.K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996) 2141.
- [31] G. Pacchionni, S.C. Chung, S. Krüger, N. Rösch, *Surf. Sci.* 392 (1997) 173.
- [32] J.M. Ricart, M.P. Habas, A. Clotet, D. Curulla, F. Illas, *Surf. Sci.* 460 (2000) 170.
- [33] K. Bleakley, P. Hu, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 121.
- [34] A. Márquez, N. López, M. García, F. Illas, *Surf. Sci.* 442 (1999) 463.

- [35] D. Curulla, A. Clotet, J.M. Ricart, F. Illas, *Electrochim. Acta* 45 (1999) 639.
- [36] M. García-Hernández, D. Curulla, A. Clotet, F. Illas, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 364.
- [37] F. Illas, F. Mele, D. Curulla, A. Clotet, J.M. Ricart, *Electrochim. Acta* 44 (1998) 1213.
- [38] M.T.M. Koper, R.A. Van Santen, S.A. Wasilesky, M.J. Weaver, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 4392.
- [39] A. Eichler, J. Hafner, *J. Chem. Phys.* 109 (1998) 5585.
- [40] P.S. Bagus, F. Illas, en *Encyclopedia of Computational Chemistry*, ed. by P.V. Schleyer, N.L. Allinger, T. Clark, J. Gasteiger, P.A. Kollman, H.F. Schaefer III, P.R. Schreiner, John Wiley & Sons, Chichester, UK, 1998, Vol. 4, p 2870.
- [41] J.L. Whitten, H. Yang, *Surf. Sci. Rep.* 24 (1996) 55.
- [42] C.W. Bauschlicher Jr., *Chem. Phys. Lett.* 129 (1986) 586.
- [43] A. Markovits, M. García-Hernandez, J.M. Ricart, F. Illas, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 509.
- [44] M.J. Frisch et al., *Gaussian 98, Revision A.6*, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [45] P.J. Hay, W.R. Wadt, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 299.
- [46] B. Álvarez, V. Climent, A. Rodes, J.M. Feliu, *J. Electroanal. Chem.* 497 (2000) 125.
- [47] N.M. Markovic, C.A. Lucas, V. Climent, V. Stamenkovic, P.N. Ross, *Surf. Sci.* 465 (2000) 103.
- [48] F. Kitamura, M. Takahashi, M. Ito, *Surf. Sci.* 223 (1989) 493.
- [49] I. Villegas, M.J. Weaver, *J. Chem. Phys.* 101 (1994) 1648.
- [50] A. Rodes, R. Gómez, J.M. Feliu, M.J. Weaver, *Langmuir* 16 (2000) 811.
- [51] R. Akkemann, K.A. Friedrich, U. Stimming, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 6864.

- [52] C.A. Lucas, N.M. Markovic, P.N. Ross, *Surf. Sci.* 425 (1999) L381.
- [53] M.J. Weaver, S.-C. Chang, L.-W.H. Leung, X. Jiang, M. Rubel, M. Szklarczyk, D. Zurawski, A. Wieckowski, *J. Electroanal. Chem.* 327 (1992) 247.
- [54] M.J. Weaver, S. Zou, C. Tang, *J. Chem. Phys.* 111 (1999) 368.
- [55] D. Curulla, A. Clotet, J. M. Ricart, F. Illas, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 5246.
- [56] D. Curulla, Tesis Doctoral, Universitat Rovira i Virgili, 2001.
- [57] D.F. Ogletree, M.A. van Hove, G.A. Somorjai, *Surf. Sci.* 173 (1986) 351.
- [58] P.S. Bagus, F. Illas, *Phys. Rev. B* 42 (1990) 10852.
- [59] K.P. Huber, G. Herzberg, en "Molecular Spectra and Molecular Structure, Constants of Diatomic Molecules", Van Nostrand-Reinhold, New York, 1979, Vol. 4.
- [60] P. Gardner, R. Martin, M. Tüshaus, A.M. Bradshaw, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 54/55 (1990) 619.
- [61] R. Martin, P. Gardner, A.M. Bradshaw, *Surf. Sci.* 342 (1995) 69.
- [62] A. Crossley, D.A. King, *Surf. Sci.* 68 (1977) 528.
- [63] A. Crossley, D.A. King, *Surf. Sci.* 95 (1980) 131.
- [64] D. Curulla, A. Clotet, J.M. Ricart, *Surf. Sci.* 460 (2000) 101.
- [65] V. Fernandez, T. Giessel, O. Schaff, K.M. Schindler, A. Theobald, C.J. Hirschmugl, S. Bao, A.M. Bradshaw, C. Baddeley, A.F. Lee, R.M. Lambert, D.P. Woodruff, V. Fritzsche, *Z. Phys. Chem.* 198 (1997) 73.
- [66] C.A. Lucas, N.M. Markovic, M. Ball, V. Stamenkovic, V. Climent, P.N. Ross, *Surf. Sci.* 479 (2001) 241.
- [67] D.K. Lambert, *Solid State Commun.* 51 (1984) 297.
- [68] J.S. Luo, R.G. Tobin, D.K. Lambert, *Chem. Phys. Lett.* 204 (1993) 445.
- [69] B. Álvarez, A. Rodes, J.M. Pérez, J.M. Feliu, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 2018.

Capítulo 6

Posición de la molécula de CO quimisorbida sobre Pt(111)

En este capítulo se estudia la quimisorción de monóxido de carbono en posiciones mono y tricoordinadas sobre la superficie de Pt(111), utilizando diversos métodos computacionales basados en teoría del funcional de la densidad, y una serie de modelos tanto de cluster como periódicos. Se presentan los resultados obtenidos para las geometrías y energías de enlace. Se demuestra que ambos tipos de modelos, independientemente de la aproximación DFT utilizada, siempre favorecen la adsorción de la molécula de CO sobre el hueco tricoordinado, en lugar de la posición top monocoordinada. Este resultado está en desacuerdo con la evidencia experimental e indica una posible limitación de los métodos DFT aproximados que se utilizan comúnmente. Se observa que los clusters pequeños, al no describir correctamente el entorno del sitio activo sobre la superficie, no son modelos adecuados para obtener energías o diferencias de energías de adsorción. No obstante, al aumentar el tamaño del cluster, los resultados se asemejan más a los obtenidos con cálculos periódicos. Los funcionales híbridos, que incluyen una parte del intercambio exacto, disminuyen la diferencia de energías entre las dos posiciones. Esto sugiere una estabilización de la posición top respecto al hueco tricoordinado en el límite de los modelos extendidos. Se presentan argumentos que indican que la preferencia energética de la posición tricoordinada se debe a una descripción inadecuada del gap HOMO-LUMO.

6.1. Introducción

En las últimas décadas se ha prestado mucha atención a la quimisorción de monóxido de carbono sobre superficies metálicas. Una de las principales razones de este interés es que la adsorción de CO es una etapa crucial en muchas reacciones catalíticas, tales como la oxidación o la hidrogenación de CO, o la reacción de Fischer-Tropsch, entre otras [1, 2]. Además, debido a la simplicidad y las propiedades de adsorción tan ampliamente conocidas del CO, ésta es una molécula utilizada habitualmente como sonda en ciencia de superficies. Su interacción con superficies de platino resulta de gran importancia debido a las aplicaciones tecnológicas derivadas, como son los catalizadores de automóviles, donde se promueve la oxidación de CO a CO₂. Existe un gran número de estudios dedicados a este sistema de quimisorción, tanto experimentales [3–14] como teóricos [15–23], donde se analizan diferentes planos superficiales, especialmente aquellos de bajos índices de Miller.

Recientemente, Feibelman y colaboradores [24] han realizado un estudio teórico exhaustivo de la quimisorción de CO sobre Pt(111). Este sistema ya fue calificado por varios teóricos como un desafío, pues todos los cálculos DFT-GGA basados en modelos periódicos proporcionaban una descripción incorrecta del sitio de adsorción de la molécula de CO, aún estando todos los parámetros computacionales bien convergidos. Aunque el grupo de Feibelman no realizó ningún cálculo con modelos de *cluster*, sugirieron que dichos cálculos proporcionarían resultados similares a los obtenidos con modelos periódicos. El objetivo del presente capítulo es explorar la relación entre modelos de *cluster* y periódicos, así como evaluar el efecto del intercambio exacto de un funcional híbrido en la descripción del enlace CO-superficie. A continuación se resume toda la información teórica y experimental disponible sobre este problema.

La molécula de CO puede formar varias estructuras sobre la superficie compacta de Pt(111) en función del recubrimiento, θ_{CO} . Las más habituales son la $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) - R30^\circ$ a un tercio de monocapa ($\theta_{CO} = 1/3$ ML), y la $c(4 \times 2)$ a un recubrimiento $\theta_{CO} = 1/4$ ML. En estudios previos de EELS [25–27] se ha propuesto que la frecuencia de tensión C-O observada corresponde a una ocupación inicial de los sitios *top* a $\theta_{CO} = 1/3$ ML, que evoluciona a una ocupación mixta de las posiciones *top* y *bridge* cuando el recubrimiento aumenta a $\theta_{CO} = 1/2$ ML. Esta asignación de los centros activos fue posteriormente confirmada por estudios de LEED dinámico [14, 28]. A partir de imágenes de espacio real, obtenidas mediante microscopía de efecto túnel (*Scanning Tunneling Microscopy*, STM), se observa que a bajos recubrimientos existen dos sitios de adsorción diferenciados que están ocupados por moléculas de CO [29–31].

Por comparación con imágenes simuladas de STM, estos sitios se asignaron a las posiciones *top* y *bridge* [32]. En el caso del recubrimiento a media monocapa, tan sólo la estructura con la mitad de moléculas de CO en posiciones *top* y la otra mitad en posiciones *bridge* proporciona imágenes simuladas de STM que se corresponden con las encontradas experimentalmente [31]. Por tanto, la tendencia general que se puede extraer de estas asignaciones es que la molécula de CO se adsorbe preferentemente en posiciones *top* sobre la superficie de Pt(111), y que a altos recubrimientos se empiezan a ocupar también las posiciones *bridge*.

Se ha utilizado una gran variedad de métodos teóricos para estudiar la quimisorción de CO sobre Pt(111). Los primeros trabajos se basaban en aproximaciones semiempíricas [33–37], pero en cálculos más recientes la interacción entre la molécula de adsorbato y la superficie se describe con metodología *ab initio*, sin necesidad de introducir parámetros ajustables. Hoy en día, los métodos basados en la teoría DFT se aplican rutinariamente en este tipo de sistemas, ya que la aproximación Kohn-Sham permite un tratamiento muy eficiente de la correlación electrónica, con un coste computacional similar al método HF. La fiabilidad de la metodología DFT depende en gran medida de la aproximación del funcional de intercambio-correlación. Los estudios más recientes van, generalmente, más allá de la aproximación LDA y están basados en métodos GGA o en funcionales híbridos tipo B3LYP. En éstos últimos se incluye una contribución de intercambio de una configuración monodeterminantal (tipo HF), que pasa a formar parte del funcional de intercambio-correlación total. Además de las aproximaciones químico-cuánticas descritas, también se ha estudiado el sistema CO/Pt(111) mediante metodologías Monte Carlo [38] y simulaciones de dinámica molecular [39].

En el marco de los cálculos *ab initio* existen dos grandes estrategias de modelización de superficies, que como ya vimos en el Capítulo 3, son la aproximación periódica y la de *cluster*. Recordemos que en la aproximación de *cluster* el sitio de adsorción se representa mediante unos cuantos átomos, que gracias a la tecnología actual, pueden llegar a ser unas decenas de ellos. Uno de los puntos débiles de esta metodología es que la energía de adsorción calculada depende en gran medida del tamaño de *cluster* utilizado. Esto se debe a que la descripción de la estructura de bandas del metal que se consigue con esta aproximación es muy pobre. No obstante, las propiedades locales, como pueden ser las geometrías de enlace y las frecuencias de vibración, suelen describirse con bastante precisión. En contraste, la aproximación de supercelda emplea *slabs* periódicos y explota la simetría translacional del sistema. Con estos cálculos se evitan los problemas relacionados con los contornos artificiales del modelo de *cluster*, una vez que se consiguen controlar las limitaciones

94 Posición de la molécula de CO quimisorbida sobre Pt(111)

asociadas al número finito de capas del modelo. No obstante, recientemente se han obtenido estimaciones muy precisas de energías de adsorción con modelos de nanopartícula, cortados por planos cristalinos de bajo índice, con tamaños de *cluster* de unos 80-150 átomos de metales de transición [40]. Otra de las ventajas del modelo periódico es que resulta muy apropiado para estudiar diferentes recubrimientos de adsorbato sobre la superficie. Además, la descripción de la superficie mediante un modelo periódico permite utilizar una base de ondas planas para describir las funciones de onda monoeléctricas, sorteando el problema de la elección de la base. Desafortunadamente, todavía no existen funcionales híbridos disponibles en los actuales códigos de onda plana. Aunque los métodos basados en metodología DFT son razonablemente precisos, no está claro que puedan proporcionar una manera fiable de simular e interpretar problemas de química de superficies, donde las energías de los diferentes sitios de adsorción varían habitualmente en tan sólo unas décimas de eV. Esta diferencia de energías tan pequeña puede explicar que experimentalmente se observe la ocupación de sitios *bridge*, adicionalmente a la ocupación de las posiciones *top* que uno espera encontrar en regímenes de bajo recubrimiento.

Una revisión de los resultados obtenidos hasta ahora a partir de cálculos *ab initio* en el sistema de adsorción CO-Pt, muestra una característica interesante. Las dos estrategias modelo mencionadas anteriormente, proporcionan resultados diferentes a los experimentales en cuanto al sitio de adsorción preferido por la molécula de CO en regímenes de bajo recubrimiento. Muchos de los artículos dedicados a la adsorción de CO sobre Pt(111) utilizan la aproximación periódica. A excepción de los primeros trabajos de Philipsen y colaboradores [22], el sitio de adsorción *top* aparece siempre menos favorecido que la posición tricoordinada. No obstante, en la referencia [22] se consideraron únicamente dos capas metálicas y la distancia C-O no fue optimizada. Lynch y Hu [18] utilizaron la aproximación GGA de Perdew y Wang [41, 42] para estudiar un *slab* de tres capas atómicas de Pt, la primera de las cuales se relajó en el proceso de optimización, con la molécula de CO situada en una celda $p(2 \times 2)$. Obtuvieron unas energías de enlace de 2.00, 2.09 y 1.87 eV para la molécula de CO adsorbida en posiciones *fcc*, *hcp* y *top*, respectivamente. Feibelman y colaboradores [24], en el extenso artículo mencionado previamente, exploraron varias superceldas y recubrimientos de CO sobre la superficie de Pt, utilizando funcionales semilocales puros y tres códigos diferentes. Encontraron que la adsorción sobre la posición *fcc* es más estable que sobre la posición *top* en todos los casos, con diferencias de energía en el intervalo de 0.10 a 0.45 eV. Finalmente, en un artículo más reciente, Grinberg y colaboradores [43] analizaron el mismo sistema, concluyendo que se consiguen resultados muy parecidos con pseudopotenciales bien convergidos y cálculos *all-electron*. Tam-

bién concluyeron que la energía de adsorción sobre la posición tricoordinada está sobrestimada (atribuyéndole la mayor parte del error en la modelización de este sistema de adsorción), mientras que la posición *top* está tratada con mayor precisión. Estos autores proponen, pues, que el error debido a la aproximación GGA depende de la coordinación local de la molécula de CO. Todos los resultados están en desacuerdo con los hallazgos experimentales, por lo que se plantea la cuestión de si los funcionales de intercambio-correlación DFT-GGA describen correctamente los aspectos electrónicos más importantes.

Por otra parte, se dispone de varios resultados obtenidos con modelos de *cluster* de la superficie de Pt(111). A fin de compararlos más fácilmente, se han clasificado los modelos de *cluster* de acuerdo al número de primeros vecinos añadidos a los átomos que forman un sitio de adsorción determinado. Los *clusters* son denominados como (n, p) , donde n y p son el número de átomos metálicos vecinos (de los átomos que componen el sitio de adsorción) en la primera y segunda capa, respectivamente. En el caso de la posición *top*, existen resultados con *clusters* de calidad (6,3). Liao y colaboradores [44] obtuvieron una energía de adsorción de 1.16 eV utilizando un funcional GGA (VWN-BP) [45–47]. Wasilesky y colaboradores [48] calcularon una energía de adsorción de 1.26 eV con un funcional BP86. Curulla y colaboradores [17] emplearon un funcional híbrido B3LYP y calcularon una energía de adsorción de 1.14 eV. En el mismo trabajo obtuvieron una energía de enlace de 2.37 eV usando B3LYP y modelos de calidad (0,3), el mismo resultado que publicaron Illas y colaboradores [49]. La energía de adsorción inicial de la molécula de CO sobre posiciones *top* en superficies de Pt(111) es de aproximadamente 1.4 eV [50–52], un valor muy cercano al de los resultados teóricos obtenidos con los modelos de más alta calidad (6,3). Este hecho sugiere que, para obtener un valor fiable de la energía de enlace de un sistema determinado, es necesario describir correctamente el sitio de adsorción, en el sentido de que estén presentes todos los átomos que lo rodean. Por lo que sabemos actualmente, no existen datos en la bibliografía relativos al estudio de la adsorción de CO en posiciones tricoordinadas sobre Pt(111) utilizando modelos de calidad (6,3) o superior. La mejor descripción corresponde a un modelo de calidad (4,3) y pertenece a Wasilesky y colaboradores [48], que obtuvieron una energía de adsorción de 1.28 eV.

Por tanto, al contrario que los modelos periódicos, los cálculos con modelos de *cluster* [17, 49, 53] parecen favorecer la posición *top*, de acuerdo con los datos experimentales. La única excepción es el estudio de Wasilesky y colaboradores [48] que conduce a sitios de adsorción prácticamente degenerados, favoreciendo ligeramente la posición tricoordinada en 0.02 eV. No obstante, sólo se utilizaron *clusters* de tamaño pequeño. Así, el origen de la diferencia entre cálculos de

96 Posición de la molécula de CO quimisorbida sobre Pt(111)

cluster y periódicos no puede determinarse inequívocamente, ya que ambos tipos de cálculo se han realizado bajo diferentes condiciones y son varios los factores que pueden contribuir a esta discrepancia. Se han empleado diferentes tamaños de *cluster* y modelos de diferentes formas, donde los artefactos debidos al tamaño finito del *cluster* pueden jugar un papel muy importante. Aparte del modelo, los cálculos difieren en aspectos técnicos, como la elección del funcional de intercambio-correlación o de los pseudopotenciales utilizados.

El objetivo del presente capítulo es identificar el origen de las diferencias entre los resultados de modelos periódicos y de *cluster*. Para ello se ha realizado un estudio de la quimisorción de CO utilizando modelos periódicos y de *cluster*, tratando de minimizar las diferencias entre las dos aproximaciones. Esto dará una idea de los factores que son importantes para obtener una descripción computacional fiable de la quimisorción de CO sobre Pt(111) en particular, y de la química de superficies en general.

6.2. Modelos y detalles computacionales

6.2.1. Modelos de *cluster*

Para poder comparar los cálculos periódicos de ondas planas con los de *cluster*, se ha representado la superficie de Pt(111) mediante un modelo de 18 átomos de Pt (Figura 6.1a). El modelo se ha construido partiendo de la base de tres átomos que simulan el hueco tricoordinado *fcc*. A estos átomos principales se les añaden sus primeros vecinos, tanto en la primera como en la segunda capa. Con este modelo, tenemos una buena descripción de la coordinación de los átomos de Pt que forman parte del sitio de adsorción, tanto del hueco *fcc* (F en la Figura 6.1a) como de la posición *top* (T en la Figura 6.1a). Este modelo representa una mejora respecto a los encontrados en la bibliografía, pues describe las posiciones de adsorción de una forma más exacta. El uso del mismo *cluster* para estudiar diferentes sitios permite comparar directamente las propiedades calculadas, sin tener que preocuparse por posibles variaciones asociadas a la elección del modelo. Las posiciones de los átomos se fijaron tal y como se encuentran en el seno del platino metálico, con un parámetro de red experimental de 3.924 Å, lo que supone una distancia Pt-Pt de 2.775 Å. Los cálculos se realizaron utilizando dos funcionales diferentes; PW91 [42], que es un funcional de intercambio-correlación GGA, y B3LYP [54], que es un funcional híbrido. Ambos se encuentran implementados en el paquete de programas Gaussian 98 [55]. Se consideraron explícitamente los electrones $5s^25p^65d^96s^1$ de cada átomo de platino mediante la base LANL2DZ, mientras que el interior

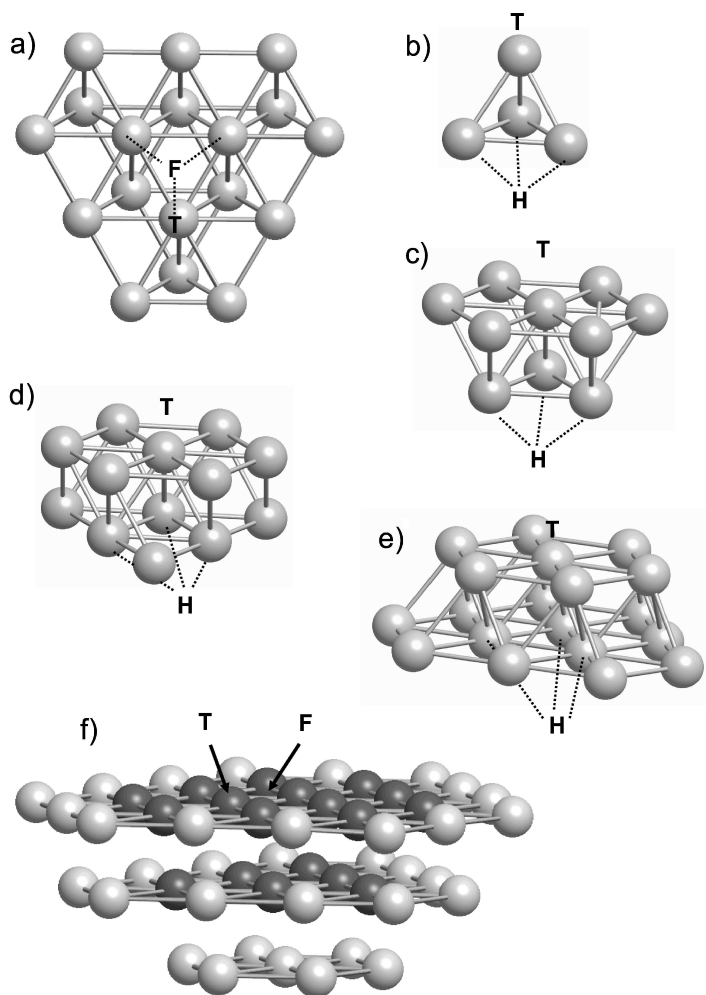


Figura 6.1: Modelos de *cluster* utilizados para simular la superficie de Pt(111): a) vista de planta del *cluster* Pt₁₈, las marcas indican las posiciones *fcc* (F) y *top* (T); b) Pt₄; c) Pt₁₀; d) Pt₁₃; e) Pt₁₉; f) *Cluster* Pt₅₂, construido añadiendo los primeros vecinos al modelo Pt₁₈ (átomos oscuros). En el modelo f, los enlaces entre capas se han suprimido para mayor claridad.

98 Posición de la molécula de CO quimisorbida sobre Pt(111)

del átomo se describió por medio de un ECP, propuesto por Hay y Wadt [56]. En el caso de la molécula de CO se consideraron explícitamente todos los electrones, y se utilizaron tres bases estándar diferentes, a fin de analizar su efecto sobre las energías. Se comenzó con una base doble- ζ , 6-31G*, para posteriormente mejorar la calidad a una triple- ζ , 6-311G*; finalmente, se añadieron funciones difusas, base 6-311G*+. Las optimizaciones de geometría se realizaron utilizando el algoritmo de Berny con coordenadas internas. Las energías de adsorción se calcularon como la diferencia entre la energía total del sistema optimizado (sistema adsorbido) y la suma de las energías totales de los fragmentos (sistema no adsorbido) optimizados con la misma base. Esta diferencia se realiza de tal forma que las energías de adsorción resulten positivas para posiciones de adsorción estables, tal y como se discutió en la sección 4.2. En todas las energías de enlace se corrigió el error de superposición de base (*Basis Set Superposition Error*, BSSE) mediante el método propuesto por Boys y Bernardi [57].

Se consideraron también toda una serie de pequeños y medianos *clusters*, Pt₄, Pt₁₀, Pt₁₃ y Pt₁₉, ver Figura 6.1*b-e*. Estos modelos permiten estudiar tanto la posición *top* como el hueco *hcp* (etiquetados como T y H respectivamente en la Figura 6.1) simplemente cambiando la cara del *cluster* sobre la cual se adsorbe la molécula de CO. En esta serie de *clusters* el hueco es de tipo *hcp*, a diferencia de otros modelos utilizados aquí (Pt₁₈, Pt₅₂ y *slabs*, ver después), donde este hueco es de tipo *fcc*. Esta elección se hizo para explotar plenamente la simetría del *cluster*, pero no tiene repercusiones sobre la conclusión final; el hueco tricoordinado resulta siempre más favorecido, como podrá verse más adelante.

Los cálculos de *cluster* se realizaron con tres códigos diferentes. Como se ha mencionado anteriormente, se utilizó Gaussian 98 para el Pt₁₈. En la serie de *clusters* descrita en el párrafo anterior, se utilizó el método LCGTO-FFDF (*Linear Combination of Gaussian Type Orbitals Fitting Function Density Functional*) [58], tal y como aparece implementado en el código paralelo PARAGAUSS [59, 60]. Las bases utilizadas para expandir los orbitales Kohn-Sham fueron gaussianas *all-electron*, cuya principal característica es que son grandes y flexibles. En el caso de los átomos de Pt se utilizó una base (21s, 17p, 12d, 7f), contraída a [10s, 8p, 5d, 3f] [61]. Para los átomos de C y O se escogió una base (9s, 5p, 1d) contraída a [5s, 4p, 1d] [62]. Se incluyeron efectos relativistas escalares mediante la aproximación Douglas-Kroll-Hess al problema de Dirac-Kohn-Sham [63]. Las geometrías se optimizaron con metodología LDA, que proporciona buenos resultados para las distancias de enlace, utilizando la parametrización sugerida por Vosko, Wilk y Nusair (VWN) [46]. Con las geometrías obtenidas, se calcularon las energías utilizando dos funcionales

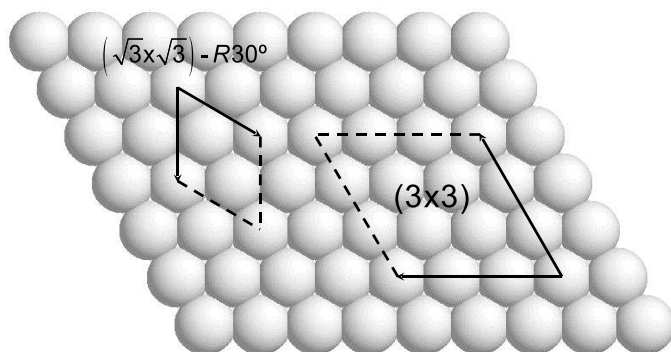


Figura 6.2: Vista de planta del modelo de *slab*. Se muestran dos de las superceldas estudiadas: la estructura $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) - R30^\circ$, correspondiente a un recubrimiento $\theta_{CO} = 0.33$ ML y la estructura (3×3) , correspondiente a un recubrimiento $\theta_{CO} = 0.11$ ML.

diferentes de intercambio-correlación GGA; el propuesto por Becke y Perdew (BP) [45] y una versión revisada del funcional Perdew-Burke-Ernzerhoff (rPBE) [64]. Para mejorar la convergencia del proceso SCF se utilizó una técnica de números de ocupación fraccionales, con un nivel de *broadening* de 0.01 eV [58]. Todos los resultados incluyen la corrección del error de superposición de base. La tercera aproximación en la que se utilizaron modelos de *cluster* corresponde a los cálculos periódicos que se describen en la sección siguiente.

6.2.2. Modelos periódicos

El modelo de superficie de Pt(111) considerado consta de *slabs* periódicos formados por cuatro capas de átomos de platino, con una monocapa de moléculas de CO adsorbida sobre una cara de los mismos. La mayoría de los cálculos se realizaron con una estructura $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) - R30^\circ$, que corresponde a un recubrimiento $\theta_{CO} = 1/3$ ML tal y como muestra la Figura 6.2. También se realizaron cálculos con una celda (3×3) , más grande que la anterior, a fin de comparar mejor los resultados con los obtenidos utilizando los modelos de *cluster*. Esta última celda corresponde a un régimen de bajo recubrimiento, $\theta_{CO} = 1/9$ ML. Cada *slab* está separado de su imagen periódica en el eje *z* por un espacio de vacío equivalente a seis capas metálicas no presentes, lo cual evita que existan interacciones entre ellos. Las posiciones de los átomos de Pt

100 Posición de la molécula de CO quimisorbida sobre Pt(111)

se fijaron a la distancia del platino metálico obtenida de los parámetros de red experimentales, en lugar de utilizar el valor optimizado para el seno del metal. Esto se hizo por razones de consistencia con los cálculos de *cluster* y explica las ligeras desviaciones de los resultados comparados con otros cálculos periódicos ya publicados. No obstante, se hicieron pruebas adicionales para comprobar cómo afecta a las energías calculadas tanto el uso de un parámetro de red optimizado como la relajación de las dos primeras capas. El resultado de estas pruebas indica que no existe un efecto significativo en la diferencia de energías de enlace entre las posiciones *fcc* y *top*. Los cálculos se realizaron con el programa VASP [65–67]. El funcional de intercambio-correlación utilizado contiene correcciones de gradiente y es el propuesto por Perdew y Wang (PW91) [42]. La interacción ion-electrón se describe mediante la aproximación PAW [68] y la energía de *cutoff* se fijó en 500 eV. Las integraciones sobre la zona de Brillouin se realizaron con una red $9 \times 9 \times 1$ de puntos Monkhorst-Pack [69].

Además de estos cálculos con modelos de *slab*, se realizaron cálculos VASP con restricción de espín para todos los *clusters* considerados anteriormente. Esto permitirá comparar los modelos de *cluster* y periódicos de la manera más fiable posible, y también comprobar el efecto que produce el uso de una base localizada o una con ondas planas en el modelo de *cluster*. Cabe destacar que VASP aplica números de ocupación fraccionales de una manera similar a como lo hace PARAGAUSS [58], a fin de acelerar el proceso de convergencia SCF. No obstante, los resultados que se presentarán se extrapolaron siempre a un valor cero de *smearing*.

Los *clusters* se situaron en una gran celda cúbica, resultando una distancia mínima de 7 \AA entre átomos de Pt pertenecientes a diferentes imágenes periódicas. Las pruebas realizadas con una separación mayor (9 \AA) proporcionaron prácticamente los mismos resultados. Adicionalmente, también se estudió un modelo de Pt_{52} , con el fin de investigar los efectos del tamaño de *cluster*. Dicho modelo se construyó añadiendo una capa de segundos vecinos al *cluster* Pt_{18} (Figura 6.1f). Como resultado, el *cluster* Pt_{52} consta de 27 átomos en el primer plano cristalino, 18 en el segundo y 7 átomos en el tercer plano.

6.3. Resultados y discusión

6.3.1. Cálculos de *cluster*

Se inició el estudio con la adsorción de CO sobre Pt(111) en un modelo de *cluster* Pt_{18} (Figura 6.1a). El tamaño de este *cluster* permite que todos los átomos metálicos que interaccionan con el adsorbato estén envueltos de

su primera capa de coordinación, tanto para el sitio de adsorción *top* como para el hueco tricoordinado. Como se ha comentado anteriormente, los cálculos se hicieron con dos aproximaciones; utilizando como base orbitales atómicos u ondas planas, y con diferentes funcionales de intercambio-correlación. Los cálculos con funcional B3LYP únicamente se pueden realizar con una base de orbitales gaussianos (*Gaussian Type Orbital*, GTO) localizados. Los resultados, recogidos en la Tabla 6.1, proporcionan energías de enlace muy similares para los sitios *top* y *fcc*. El sitio tricoordinado es ligeramente más estable que el *top*, por unos 0.04-0.07 eV, dependiendo de la base escogida. La elección de una base triple- ζ (t- ζ), o el hecho de añadir una función difusa (t- ζ +) no influyen apreciablemente ni en las energías de enlace ni en las geometrías calculadas. Por lo tanto, la base doble- ζ se considera satisfactoria para el estudio que se lleva a cabo.

Dentro de la aproximación GTO, el resultado obtenido con el funcional PW91 es significativamente diferente al obtenido con el funcional B3LYP. En primera instancia, los cálculos de este sistema con el funcional PW91, realizados mediante el paquete de programas Gaussian 98, no llegaron a converger, pues no se conseguía obtener el estado fundamental correcto. Se sabe que los funcionales de intercambio-correlación LDA y GGA tienen tendencia a proporcionar *gaps* HOMO-LUMO muy reducidos, por lo que los problemas de convergencia son habituales. Se intentaron varios procedimientos convencionales implementados en el código, como un desplazamiento vertical de las energías orbitales en el estado inicial, o el uso de algoritmos de cálculo alternativos, pero sin éxito aparente. Finalmente se utilizó una nueva estrategia, realizando un cálculo de *cluster* con un funcional híbrido diseñado exclusivamente para solucionar este problema, que incluye solamente un 1% de intercambio exacto, en vez del 20% de la parametrización B3LYP. La presencia de esta cantidad tan pequeña de intercambio exacto ayuda a abrir el *gap* entre HOMO y LUMO, permitiendo una mejor convergencia del cálculo, a la vez que se puede considerar que el funcional es prácticamente de tipo GGA. Con este funcional pseudo-PW91, la energía de adsorción de la molécula de CO aumenta considerablemente, especialmente para el hueco tricoordinado (0.76 eV), y el enlace C-O se alarga ligeramente. En estas condiciones, la adsorción sobre el hueco *fcc* resulta favorecida en 0.31 eV, comparada con la adsorción *top*.

Estos resultados obtenidos con modelos de *cluster*, funcional PW91 y base localizada se reproducen con los cálculos de *cluster* usando una base de ondas planas. En este último caso, la posición *fcc* resulta favorecida en 0.35 eV, y las distancias calculadas son muy similares a las obtenidas con la aproximación GTO. La única diferencia remarcable es que las energías de adsorción son ligeramente inferiores para ambos sitios activos. Si se aumenta la celda donde

Tabla 6.1: Propiedades estructurales y energéticas calculadas para la molécula de CO adsorbida en posiciones *top* y *fcc* sobre una superficie de Pt(111), representada por los modelos de *cluster* Pt₁₈ y Pt₅₂.

Modelo	Funcional	Base ^a	Sitio	d_{C-S} (Å)	d_{C-O} (Å)	E_{ent} (eV)	ΔE (eV)
Pt ₁₈	B3LYP	GTO-d ζ	<i>top</i>	1.866	1.149	1.42	-0.04
			<i>fcc</i>	1.375	1.185	1.46	
	B3LYP	GTO-t ζ	<i>top</i>	1.865	1.139	1.40	-0.05
			<i>fcc</i>	1.373	1.176	1.45	
	B3LYP	GTO-t ζ +	<i>top</i>	1.865	1.139	1.42	-0.07
			<i>fcc</i>	1.369	1.176	1.49	
	PW91-HF ^b	GTO-d ζ	<i>top</i>	1.856	1.160	1.91	-0.31
			<i>fcc</i>	1.378	1.197	2.22	
	PW91	PW(7 Å)	<i>top</i>	1.860	1.157	1.68	-0.35
			<i>fcc</i>	1.363	1.195	2.03	
	PW91	PW(9 Å)	<i>top</i>	1.861	1.157	1.69	-0.34
			<i>fcc</i>	1.363	1.196	2.03	
	BP86	PW(7 Å)	<i>top</i>	1.867	1.157	1.55	-0.30
			<i>fcc</i>	1.365	1.194	1.85	
Pt ₅₂	PW91	PW(7 Å)	<i>top</i>	1.879	1.156	1.32	-0.14
			<i>fcc</i>	1.394	1.193	1.46	

d_{C-S} : distancia perpendicular a la superficie desde el átomo de C a la primera capa. d_{C-O} : distancia de enlace C-O. ΔE (eV): diferencia energética entre las posiciones *top* y *fcc*; negativa si el sitio *fcc* es más estable.

^a GTO: Orbitales tipo gaussiano, Gaussian 98 con base d ζ , t ζ y t ζ + (doble, triple y triple-zeta con polarización) para la molécula de CO. PW: Ondas planas con VASP (en paréntesis, la distancia entre dos *clusters* imagen).

^b Funcional Perdew-Wang con un 1% de intercambio exacto (ver texto).

está contenido el *cluster* no se obtienen cambios significativos. El uso de un funcional BP86 en sustitución del funcional PW91, tampoco influye ni en las geometrías ni en la diferencia de energías de enlace entre los sitios de adsorción. No obstante, se observa una ligera disminución en la energía de enlace en cada una de las posiciones de adsorción. En conclusión, en el caso del *cluster* Pt₁₈, tanto los resultados con funcionales GGA semilocales puros como con el híbrido B3LYP favorecen la adsorción sobre el hueco tricoordinado, en contradicción con los resultados experimentales. No obstante, la diferencia de energías entre los sitios de adsorción es menor con el funcional B3LYP. Esta aproximación DFT híbrida proporciona valores de energías de enlace que concuerdan bien con los valores experimentales (1.41 eV) [3], mientras que el funcional PW91 parece sobrestimarlos. Este hecho ya se había observado en estudios de energías de enlace metal-ligando [70, 71]. Sin embargo, llegados a este punto, no se puede determinar si existen artefactos ligados al modelo finito de *cluster*. En el caso de la posición *top*, todas las distancias calculadas C-O y C-S (distancia desde el átomo de carbono a la primera capa en dirección perpendicular a la superficie) concuerdan bien con los resultados obtenidos mediante LEED [14, 28] (1.15 y 1.85 Å respectivamente), aunque la distancia C-O es ligeramente superior cuando se usan funcionales GGA.

Con la aproximación periódica de ondas planas es posible considerar un *cluster* mayor (Pt₅₂), para el cual los artefactos debidos al tamaño finito del modelo deberían ser menores. Comparado con el modelo de Pt₁₈ y utilizando las mismas condiciones de cálculo, la energía de adsorción en el *cluster* Pt₅₂ se reduce considerablemente, especialmente para el hueco tricoordinado. Como resultado, la diferencia de energías entre ambos sitios de adsorción en el Pt₅₂ es la mitad de la calculada para el *cluster* Pt₁₈, aunque continúa manteniendo el signo incorrecto. La distancia C-S se alarga ligeramente pero la distancia C-O no sufre apenas variación.

Los cálculos realizados con los modelos Pt₁₈ y Pt₅₂ no pueden compararse con cálculos de *cluster* previos encontrados en la bibliografía, ya que en ellos se utilizaron unos de menor tamaño. A causa de esta falta de referencias, se decidió estudiar una serie de *clusters* pequeños, Pt₄, Pt₁₀ y Pt₁₃. La serie se completó con el *cluster* Pt₁₉, que proporciona un entorno de coordinación para los sitios *top* y tricoordinado similar al que ofrece el modelo Pt₁₈, pero basado en un hueco *hcp* en lugar de un hueco *fcc*. En primer lugar se efectuaron cálculos paralelos a los realizados sobre el *cluster* Pt₁₈; utilizando el funcional B3LYP con base localizada y el funcional PW91 con base de ondas planas. Posteriormente también se utilizó una aproximación *all-electron* con orbitales localizados, recurriendo a diferentes funcionales GGA (ver Sección 6.2.1).

104 Posición de la molécula de CO quimisorbida sobre Pt(111)

La energía de adsorción calculada disminuye en el orden $PW91 > BP > rPBE > B3LYP$ (ver Tabla 6.2). Este es el comportamiento esperado en los funcionales semilocales puros, como muestran varios ejemplos de sistemas de quimisorción [64], aunque en dichos estudios no se incluyó el funcional híbrido. Si se considera la diferencia de energías entre los dos sitios activos, se observa la misma relación de orden en los funcionales de intercambio-correlación. El funcional PW91 muestra la mayor diferencia de energías a favor de la adsorción en sitios tricoordinados, mientras que con el funcional B3LYP se obtiene la menor. No obstante, las diferencias obtenidas con todos los funcionales puros son muy similares, excepto para el *cluster* menor (Pt_4), aunque éste es demasiado pequeño para describir correctamente la superficie.

La característica más importante que se desprende de la Tabla 6.2 es la gran dependencia con el tamaño de *cluster*. En comparación con los datos previos obtenidos del *cluster* Pt_{18} , el modelo más pequeño, Pt_4 , proporciona distancias verticales a la superficie (C-S) demasiado cortas y distancias C-O ligeramente superiores, para ambos sitios de adsorción y con todas las aproximaciones utilizadas. En particular, la distancia C-S se subestima considerablemente en la adsorción sobre el hueco tricoordinado, con cambios del orden del 10%. En el caso de la posición *top* y modelos de *cluster* mayores las discrepancias suelen ser menores. En los *clusters* Pt_{10} y Pt_{13} , las distancias C-O son similares a las del modelo Pt_{18} , siendo las diferencias en las distancias C-S del orden del 0.3% para la posición *top* y del 3-4% para el hueco *hcp*. Obviamente, las diferencias de energía entre los dos sitios de adsorción no están descritas correctamente con los modelos más pequeños, Pt_4 y Pt_{10} . Se puede observar que en el modelo Pt_{10} esta diferencia es demasiado grande. Por otra parte, la diferencia de energías en el modelo Pt_{13} es bastante parecida a la que se obtiene con el *cluster* Pt_{18} , en particular para el caso del cálculo con ondas planas. Para estos *clusters* pequeños la aproximación *all-electron* proporciona energías de enlace más débiles que el método de ondas planas, pero no tan bajas como las obtenidas con la aproximación de pseudopotencial híbrida. La diferencia de energías entre los dos sitios de adsorción es mayor que la del método B3LYP, pero continúa siendo más pequeña que el valor obtenido con el funcional PW91 y ondas planas.

En general, los resultados que proporciona el *cluster* Pt_{13} no difieren mucho de los obtenidos con el *cluster* Pt_{18} . Todos los modelos favorecen la adsorción sobre el hueco tricoordinado, siendo el funcional B3LYP el que produce las menores diferencias de energía. Por otra parte, los resultados sobre Pt_{10} son notablemente distintos, y muestran diferencias de energías más elevadas debido a que el hueco tricoordinado resulta demasiado estable (unos 0.6 eV) en todos los casos. Aparentemente, este *cluster* describe razonablemente la posición

Tabla 6.2: Propiedades estructurales y energéticas calculadas de la molécula de CO adsorbida sobre una superficie de Pt(111), representada por los modelos de *cluster* Pt₄, Pt₁₀, Pt₁₃ y Pt₁₉.

	Funcional ^a	Sitio	d_{C-S} (Å)	d_{C-O} (Å)	E_{enl} (eV)	ΔE (eV)
Pt ₄	B3LYP	<i>top</i>	1.851	1.157	1.26	0.13
		<i>hcp</i>	1.218	1.208	1.13	
	BP86	<i>top</i>	1.816	1.156	2.68	0.06
		<i>hcp</i>	1.160	1.215	2.63	
	rPBE	<i>top</i>	1.816	1.156	2.37	0.11
		<i>hcp</i>	1.160	1.215	2.26	
	PW91	<i>top</i>	1.856	1.165	2.63	-0.06
		<i>hcp</i>	1.217	1.220	2.69	
Pt ₁₀	B3LYP	<i>top</i>	1.860	1.149	1.21	-0.66
		<i>hcp</i>	1.417	1.185	1.87	
	BP86	<i>top</i>	1.826	1.148	1.77	-0.84
		<i>hcp</i>	1.303	1.197	2.60	
	rPBE	<i>top</i>	1.826	1.148	1.45	-0.81
		<i>hcp</i>	1.303	1.197	2.26	
	PW91	<i>top</i>	1.862	1.157	1.78	-0.85
		<i>hcp</i>	1.360	1.202	2.63	
Pt ₁₃	B3LYP	<i>top</i>	1.872	1.148	1.18	-0.12
		<i>hcp</i>	1.428	1.183	1.30	
	BP86	<i>top</i>	1.821	1.148	1.76	-0.24
		<i>hcp</i>	1.291	1.196	2.00	
	rPBE	<i>top</i>	1.821	1.148	1.31	-0.21
		<i>hcp</i>	1.291	1.196	1.52	
	PW91	<i>top</i>	1.860	1.158	1.76	-0.31
		<i>hcp</i>	1.362	1.199	2.07	
Pt ₁₉	BP86	<i>top</i>	1.823	1.148	1.34	-0.14
		<i>hcp</i>	1.321	1.190	1.48	
	rPBE	<i>top</i>	1.823	1.148	1.13	-0.11
		<i>hcp</i>	1.321	1.190	1.24	
	PW91	<i>top</i>	1.860	1.158	1.49	-0.29
		<i>hcp</i>	1.378	1.194	1.78	

^a B3LYP: Gaussian98, base d ζ con polarización para la molécula de CO; BP86, RPBE: PARAGAUSS *all electron* con geometrías VWN; PW91: VASP con ondas planas. d_{C-S} , d_{C-O} , ΔE : ver definiciones en Tabla 6.1

106 Posición de la molécula de CO quimisorbida sobre Pt(111)

top (seis vecinos en la primera capa, tres en la segunda), pero en el caso del hueco *hcp* el entorno de átomos de Pt superficiales que interaccionan con la molécula de CO no está descrito correctamente. Los átomos que forman un sitio *hcp* deberían estar envueltos por nueve átomos en la primera capa y siete en la segunda, pero en el *cluster* Pt₁₀ sólo se encuentran presentes los átomos de la segunda capa. En el modelo Pt₁₉, calculado con la aproximación *all-electron* y orbitales localizados, la estabilidad absoluta de ambos sitios de adsorción disminuye en comparación con los *clusters* más pequeños, aunque el hueco tricoordinado sigue siendo el preferido. La diferencia de energías también disminuye a 0.14 y 0.11 eV con los funcionales BP86 y rPBE, respectivamente.

Como conclusión, los *clusters* pequeños no son modelos adecuados para describir energías de adsorción o diferencias de energía de adsorción, ya que no pueden describir correctamente el entorno de todos los sitios superficiales considerados. No obstante, se conocen varias estrategias que permiten obtener energías de enlace adecuadas, como es la preparación del enlace [72, 73].

6.3.2. Cálculos periódicos

La tendencia observada con el *cluster* más grande (Pt₅₂), se confirma con los resultados obtenidos mediante los cálculos periódicos. Esta aproximación considera todos los átomos superficiales involucrados en el proceso de adsorción, y describe su entorno correctamente. Los cálculos que se presentan comprenden diferentes recubrimientos de CO, con un número variable de capas en el modelo de *slab* y diferentes funcionales de intercambio-correlación GGA. De la comparación entre los sitios *top* y *fcc* se observa que la posición más estable es el hueco tricoordinado (Tabla 6.3), en concordancia con estudios previos realizados con ondas planas [18, 24]. Las diferencias de energía entre los sitios *fcc* y *top* oscilan entre 0.10 y 0.15 eV. Estos valores son más pequeños que los calculados para el modelo Pt₁₈, pero los correspondientes a un *slab* de cuatro capas (0.14-0.15 eV) concuerdan con los resultados que se obtienen con el *cluster* Pt₅₂. El número de capas incluidas en el modelo de *slab* influye poco en la diferencia de energía (Tabla 6.3), y un grosor de seis capas es suficiente para alcanzar valores convergidos. La relajación superficial afecta por igual a ambos modos de adsorción, por lo que no tiene ningún efecto en la diferencia de energías. Con el funcional BP86 se obtienen energías de adsorción más bajas para los dos sitios, comparables a las calculadas con modelos de *cluster*. Si disminuye el recubrimiento de CO desde 1/3 a 1/9 ML se estabiliza la adsorción en ambos sitios en unos 0.1 eV, por lo que tampoco hay variación en la diferencia de energías entre ellos. Los cálculos a bajo recubrimiento son los que mejor se pueden comparar con los cálculos de *cluster*, y se puede observar

Tabla 6.3: Propiedades estructurales y energéticas calculadas para la molécula de CO adsorbida sobre una superficie de Pt(111), representada por un modelo periódico.

θ/ML	Funcional	Capas	Sitio	d_{C-S} (Å)	d_{C-O} (Å)	E_{ent} (eV)	ΔE (eV)
0.33	PW91	4	<i>top</i>	1.878	1.156	1.38	
				(1.856)	(1.158)	(1.51)	-0.14
			<i>fcc</i>	1.402	1.188	1.51	(-0.15)
			(1.371)	(1.190)	(1.66)		
		6	<i>top</i>	1.877	1.157	1.44	-0.14
			<i>fcc</i>	1.402	1.189	1.58	
	BP86	4	<i>top</i>	1.874	1.153	1.46	-0.12
			<i>fcc</i>	1.403	1.188	1.58	
		8	<i>top</i>	1.874	1.153	1.46	-0.12
			<i>fcc</i>	1.403	1.188	1.58	
0.11	PW91	4	<i>top</i>	1.878	1.155	1.40	-0.12
			<i>fcc</i>	1.402	1.188	1.34	
		6	<i>top</i>	1.877	1.157	1.44	-0.14
			<i>fcc</i>	1.402	1.189	1.58	

El recubrimiento $\theta = 0.33$ ML corresponde a la supercelda $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) - R30^\circ$, y el recubrimiento $\theta = 0.11$ ML a la supercelda (3×3) . También se muestra el número de capas que forman el *slab*. Los datos en paréntesis corresponden a resultados obtenidos con el mismo tipo de cálculo, permitiendo la relajación de las dos primeras capas. Ver Tabla 6.1 para la definición de las propiedades en el encabezamiento de la tabla.

108 Posición de la molécula de CO quimisorbida sobre Pt(111)

que la correlación con el modelo Pt₅₂ es buena.

Las geometrías de equilibrio calculadas son muy similares, sin cambios significativos debidos al modelo o al método (Tabla 6.3), siendo todas muy parecidas a la estructura obtenida con cálculos periódicos para el *cluster* Pt₅₂. Esta semejanza no es sorprendente, ya que la metodología utilizada en todos los casos es la misma. Además, para la adsorción sobre posiciones *top* el acuerdo con resultados de LEED es muy bueno. También es un hecho conocido [74] que la convergencia en las geometrías de adsorción es muy rápida tanto con el tamaño de *cluster* como con el ancho del *slab*, y que el funcional de intercambio-correlación utilizado no influye apreciablemente.

Desafortunadamente, la convergencia de la energía total es más complicada. Las energías dependen considerablemente del tamaño de *cluster* y, en menor medida, del ancho del modelo de *slab*. No obstante, los resultados de los cálculos realizados muestran dos tendencias generales en relación a la diferencia de energías entre los sitios *top* y tricoordinado. Por un lado, los funcionales GGA tienden a favorecer el hueco tricoordinado más que la aproximación híbrida B3LYP. En el caso del modelo Pt₁₈ la diferencia de energías se reduce en 0.27 eV con B3LYP (Tabla 6.1). Por otra parte, el *cluster* de tamaño mediano Pt₁₈ ($\Delta E = -0.35$ eV, Tabla 6.1) tiende a favorecer la adsorción en el hueco tricoordinado más que el *cluster* de tamaño grande Pt₅₂ ($\Delta E = -0.15$ eV) o los modelos de *slab*.

Por tanto, cabe especular que la estructura de adsorción sobre posiciones *top* resultaría favorecida si se utilizara el funcional B3LYP con *clusters* grandes o un modelo de *slab*. Desgraciadamente, dicho cálculo no es factible con los códigos de cálculo disponibles en la actualidad. No obstante, la extrapolación de los resultados obtenidos permite hacer algunas estimaciones. Si se corrige el resultado B3LYP en Pt₁₈ con el “efecto de tamaño de *cluster*” (0.21 eV, es decir, la diferencia entre el valor calculado con *slabs* y con *cluster*), la posición *top* resulta favorecida en unos 0.17 eV. Por otro lado, los valores que proporciona el funcional GGA en el *cluster* Pt₅₂ o en el *slab* pueden corregirse con el “efecto de funcional híbrido” (0.27 eV, la diferencia entre PW91 y B3LYP en el modelo Pt₁₈, Tabla 6.1), resultando también favorecida la posición *top* en unos 0.13 eV. Es satisfactorio comprobar que ambas estimaciones conducen a resultados muy similares. Por lo tanto, estos cálculos indican que la deficiencia de los funcionales GGA para describir correctamente la adsorción de CO en Pt(111) puede rectificarse eligiendo un funcional híbrido como B3LYP en un modelo de *slab* o un *cluster* suficientemente grande.

Llegados aquí, es interesante comentar el trabajo de Grinberg y colaboradores [43]. Teniendo en cuenta los resultados de Feibelman y colaboradores [24], propusieron una explicación general para los errores que presenta la metodo-

logía DFT en el cálculo de la diferencia de energías de enlace. Atribuyeron el fallo de los funcionales GGA a la hora de predecir el sitio de adsorción al hecho de que enlaces con diferente orden de enlace no se describen con la misma precisión. Los resultados de Kurth y colaboradores [75], demostraron que la diferencia de energías de atomización entre enlaces de diferente orden (por ejemplo CO y NO) no se describe correctamente, resultando siempre los enlaces simples mejor descritos que los múltiples. En el caso de la molécula de CO sobre Pt(111) concluyeron que el enlace C-O es el responsable del error, debido al cambio en el orden de enlace existente entre la posición *top* y el hueco tricoordinado. Además, también propusieron que un funcional que proporcionara mejores resultados de energías de atomización sería capaz de predecir el sitio de adsorción correcto. Por tanto, parece apropiado ir un paso más allá en esta dirección, y analizar el enlace C-O con más detalle.

6.4. Análisis del enlace

Como se ha podido comprobar, los cálculos GGA favorecen la adsorción de la molécula de CO en Pt(111) sobre huecos tricoordinados. Con la aproximación B3LYP esta preferencia se mantiene pero se reduce considerablemente. Por tanto, puede resultar útil analizar la interacción entre la molécula de CO y la superficie metálica, y discutir como afectan los diferentes funcionales y modelos (*cluster* vs. periódico) a este enlace. El primer paso fue comparar los mapas de diferencias de densidad electrónica (Figura 6.3), que pueden interpretarse aplicando el modelo de Blyholder [76]. Este es el modelo más simple para describir la interacción CO-superficie y no se pretende hacer comparaciones con otras descripciones más detalladas de dicha interacción [77-80]. Tanto la aproximación de *cluster* como la periódica conducen a una redistribución electrónica similar tras el proceso de adsorción, aunque se pueden observar pequeñas diferencias entre los mapas, atribuidas a las diferentes bases utilizadas para representar los orbitales Kohn-Sham. En el modelo de *cluster* se observan rasgos más localizados, típicos de funciones de base locales. En contraste, el modelo periódico utiliza ondas planas, que conducen a rasgos más extendidos en el mapa de diferencias de densidad electrónica. También se controló la redistribución electrónica tras el proceso de adsorción a partir de los cambios en la población electrónica de los orbitales moleculares de la molécula de CO, calculada mediante la técnica de proyección de orbitales [81] en el modelo de *cluster* Pt₁₈ (Tabla 6.4). Como era de esperar, los resultados son coherentes con la existencia de una donación y retrodonación mayores en la posición más coordinada (hueco *fcc*).

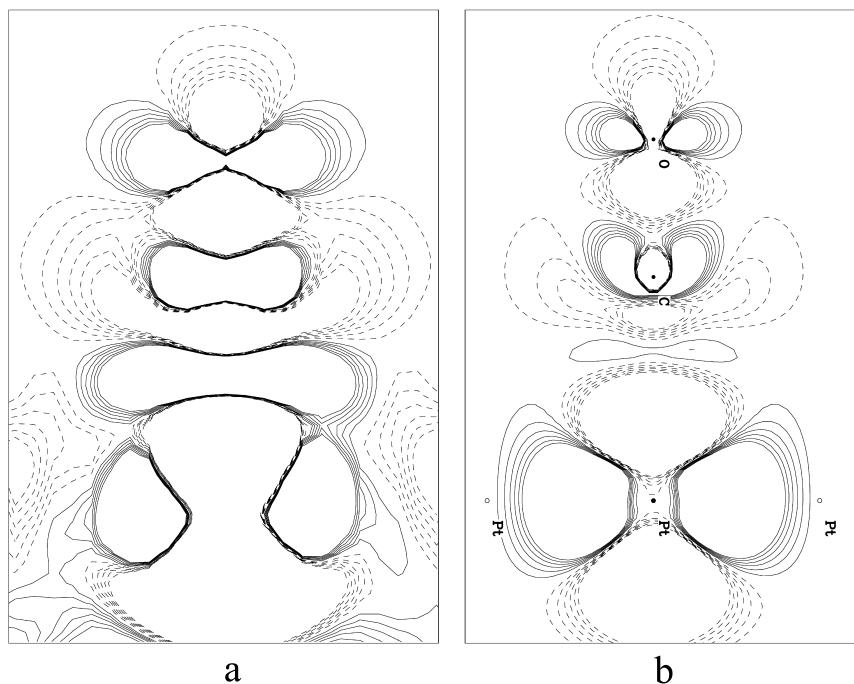


Figura 6.3: Mapas de diferencia de densidad electrónica entre el sistema CO quimisorbido sobre la posición *top* de una superficie de Pt(111), y los fragmentos por separado, calculados con el funcional PW91 y a) una base de ondas planas (*slab* de cuatro capas) b) una base localizada (modelo de *cluster* Pt₁₈). Los contornos sólidos representan zonas de acumulación de densidad electrónica, y los contornos fragmentados están asociados a zonas de deplección de densidad electrónica.

Tabla 6.4: Poblaciones de los orbitales moleculares de la molécula de CO quimisorbida en posiciones *top* y *fcc*, calculadas mediante la técnica de proyección de orbitales y utilizando un modelo de *cluster* Pt₁₈-CO.

Funcional	Sitio	1 σ	2 σ	3 σ	4 σ	1 π	5 σ	2 π^*
B3LYP	<i>top</i>	2.00	2.00	2.00	2.00	3.99	1.43	0.61
	<i>fcc</i>	2.00	2.00	2.00	1.99	3.97	1.24	1.05
PW91-HF	<i>top</i>	2.00	2.00	2.00	1.99	3.99	1.40	0.66
	<i>fcc</i>	2.00	2.00	2.00	1.99	3.96	1.22	1.09

El estudio de la densidad de estados local (LDOS) también puede proporcionar información interesante. Las Figuras 6.4*a* y *b* muestran las curvas LDOS del sistema CO quimisorbido en las posiciones *top* y *fcc*, respectivamente, obtenidas proyectando la función de onda sobre armónicos esféricos centrados en las posiciones de los átomos de carbono y oxígeno.

De acuerdo con el modelo de Blyholder, los orbitales implicados en el proceso de adsorción son el 5 σ y el 2 π , aunque cabe notar la participación de los orbitales 4 σ y 1 π . Esta participación fue puesta de manifiesto experimentalmente y descrita teóricamente en las Ref. [77, 78] para la molécula de CO sobre superficies de Cu y Ni. En el caso de la posición *top* el OM 5 σ se estabiliza más que en el sitio *fcc*, indicando una mayor interacción con los estados metálicos. Además, este pico es menos intenso en el sistema *fcc*, por lo que se deduce que existe menos densidad electrónica en el estado 5 σ . Esto concuerda con el decremento en la población del orbital 5 σ en los modelos de *cluster*, donde se observa una donación de 0.57 y 0.76 electrones (calculadas con el funcional B3LYP, Tabla 6.4) para las posiciones *top* y *fcc* respectivamente. Si se presta atención al intervalo de energías entre -5 eV y el nivel de Fermi, se advierte que prácticamente no existen contribuciones del orbital 2p_x del átomo de carbono. Este hecho puede explicarse de la siguiente manera. Tras la adsorción de la molécula de CO, se produce una mezcla importante de los orbitales 1 π y 2 π del adsorbato con la banda *d* del metal, generando tres nuevos orbitales híbridos π en una configuración alílica [77, 78]. Con esta descripción del enlace, se forma una nueva banda a partir de una mezcla del orbital antienlazante 1 π y el enlazante 2 π con la banda *d* del platino, que da lugar a una disminución de la amplitud del orbital en el átomo de carbono y a un refuerzo en el átomo de oxígeno. Esto es coherente con la densidad de estados que muestra la Figura 6.4 para la proyección del orbital 2p_x, que exhibe una gran participación

112 Posición de la molécula de CO quimisorbida sobre Pt(111)

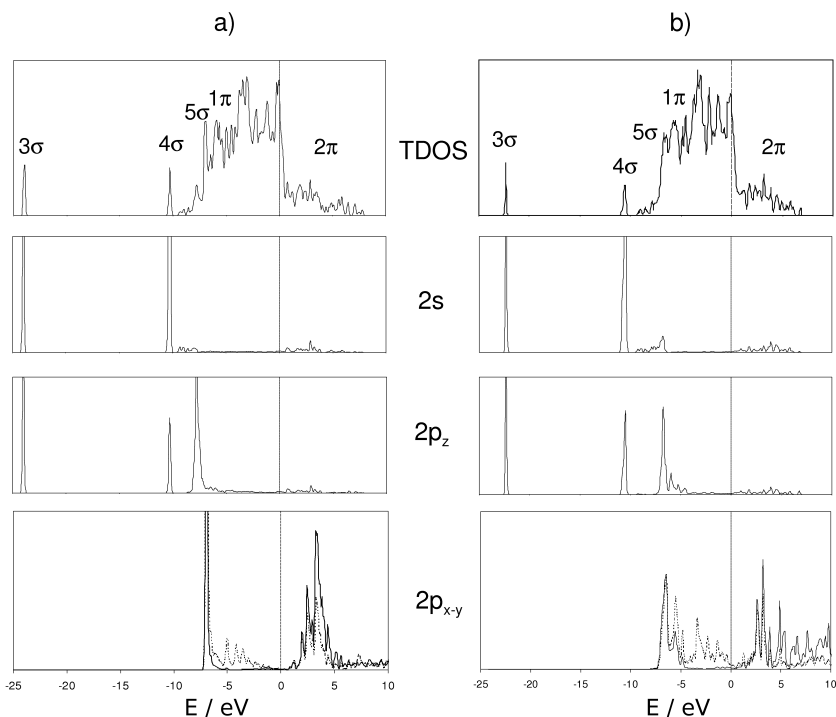


Figura 6.4: Densidad de estados para la molécula de CO quimisorbida sobre Pt(111) en posición *top* (a) y *fcc* (b). Los cálculos se han realizado con una base de ondas planas y el funcional PW91 en un modelo de *slab* de cuatro capas. Se muestran la LDOS Total (primera fila) y las proyecciones sobre los orbitales atómicos C_{2s} (fila 2), C_{2p_z} (fila 3), C_{2p_x} y O_{2p_x} (línea punteada), estos dos últimos en la cuarta fila.

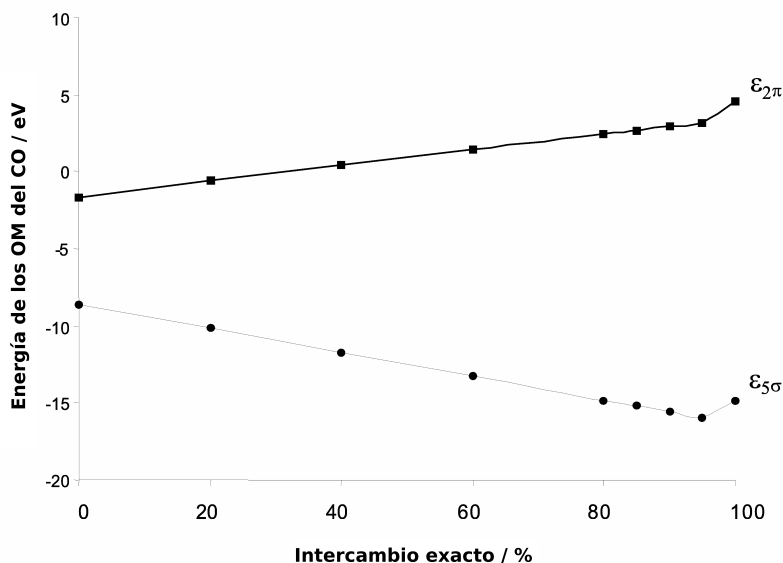


Figura 6.5: Energías HOMO (5σ) y LUMO (2π) de la molécula de CO, en función de la cantidad de intercambio exacto en un funcional híbrido.

del átomo de oxígeno. Si comparamos ambos sitios de adsorción, el área integrada de los picos en dicho intervalo de energías es mayor para el hueco *fcc*, lo cual está relacionado con la existencia de una mayor retrodonación. Este hecho viene respaldado por las poblaciones calculadas con B3LYP, de 1.05 y 0.61 electrones para las posiciones *fcc* y *top* respectivamente (ver Tabla 6.4), y está de acuerdo con la visión general de que el grado de retrodonación se incrementa al aumentar la coordinación de la molécula de CO [76–80].

Para comprender mejor el efecto del funcional de intercambio-correlación, se hicieron pruebas variando la cantidad de intercambio exacto incluida en el funcional híbrido para la molécula de CO, partiendo de 0 (PW91 puro) hasta llegar a 1 (sólo intercambio exacto), donde B3LYP corresponde al valor de 0.2. La Figura 6.5 muestra que las energías HOMO y LUMO de la molécula de CO correlacionan linealmente con el porcentaje de intercambio exacto añadido al funcional. La principal tendencia que se deduce es que un aumento en el intercambio exacto del funcional conduce a una apertura del *gap* HOMO-LUMO [82–85]. Es decir, el orbital 5σ disminuye en energía mientras que el

114 Posición de la molécula de CO quimisorbida sobre Pt(111)

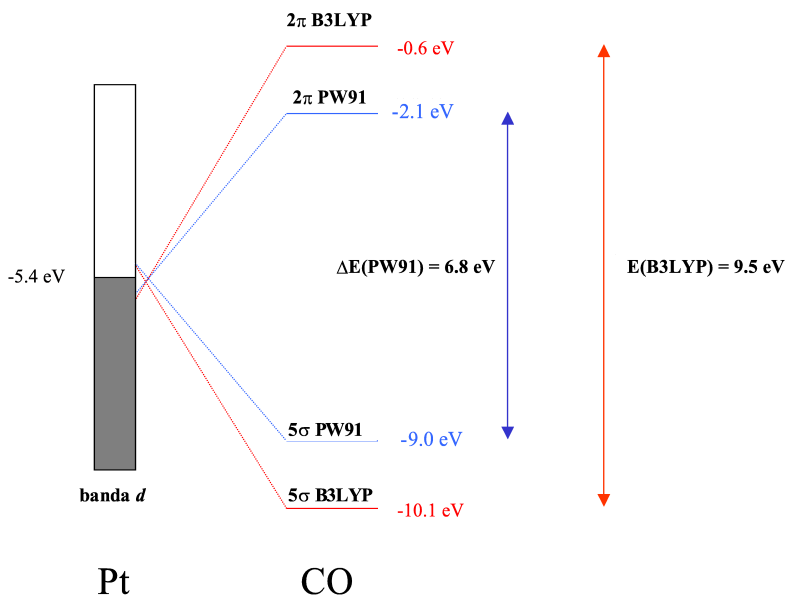


Figura 6.6: Energías (en eV) de los orbitales moleculares 5σ y 2π de la molécula de CO, obtenidas con cálculos B3LYP y PW91.

orbital 2π se desplaza hacia valores más elevados. De acuerdo con el modelo de Blyholder, una apertura del *gap* HOMO-LUMO puede explicar la estabilización de la posición *top* en comparación con la *fcc*, tal y como se explica a continuación.

Análisis previos de la quimisorción de CO sobre Pt(111), basados en la técnica *Constrained Space Orbital Variation* (CSOV), muestran que la retrodonación π es la contribución más importante al enlace [23]. Por tanto, cualquier cambio cuando se describe este mecanismo por medio de un modelo, puede tener un efecto importante sobre la interacción global. Cálculos realizados con los subsistemas separados (CO y *cluster*) revelan notables diferencias en la estructura electrónica cuando se utilizan funcionales diferentes. En el caso de la molécula de CO, un cálculo PW91 proporciona una energía LUMO de -2.1 eV, mientras que B3LYP sitúa el LUMO a -0.6 eV (ver Figura 6.6). Por otra parte, con ambos funcionales se obtiene el mismo nivel de Fermi para la superficie de platino, -5.4 eV, muy cercano a la función de trabajo experimental,

5.7 eV. Por tanto, cuando el adsorbato se aproxima a la superficie, la retrodonación desde los estados d del metal al orbital molecular 2π de la molécula de CO es más favorable con el funcional PW91, ya que la diferencia energética entre los orbitales involucrados es menor que en el caso de B3LYP. Este hecho viene respaldado por las ocupaciones de los orbitales moleculares calculadas con ambos funcionales (Tabla 6.4), que muestran una mayor retrodonación en el caso de PW91 (el orbital 2π está más poblado, 0.04-0.05 electrones más que con la descripción B3LYP). Tanto el mecanismo de donación como el de retrodonación están más favorecidos energéticamente en el funcional puro, lo cual explica que con este funcional se hallen energías de adsorción más elevadas que con el funcional híbrido (ver Tablas 6.1 y 6.2). De esta manera, en la descripción GGA, con un *gap* HOMO-LUMO menor, la retrodonación es más efectiva y el sitio *fcc* resulta más estable que la posición *top*. La inclusión de intercambio exacto reduce la retrodonación y por tanto la preferencia de la molécula de CO para adsorber sobre el hueco *fcc*. En otras palabras, el funcional de intercambio-correlación influye enormemente en la descripción del proceso de quimisorción de CO sobre superficies metálicas.

Dos estudios recientes también comparan el enlace entre las posiciones *top* y tricoordinadas. En uno de ellos [43] se concluye que la preferencia incorrecta que muestra el adsorbato cuando interacciona con el hueco tricoordinado se debe a que se subestima la pérdida de energía del enlace interno C-O tras la adsorción sobre esta posición. En el otro estudio [77] se pone de manifiesto la intrínseca dificultad para sopesar adecuadamente las contribuciones de los estados σ y π con un funcional aproximado. El presente capítulo va más allá de estos aspectos y apunta a la importancia de incluir una contribución de intercambio exacto en el funcional, a fin de obtener una mejor descripción de la molécula de CO y de su enlace con la superficie de platino.

El potencial de ionización (PI) experimental de la molécula de CO es de 14.1 eV [86]. En una descripción Kohn-Sham exacta, la energía del orbital HOMO debería ser equivalente a este valor, cambiado de signo [87, 88]. Por tanto, podemos compararlo con el valor negativo de la energía HOMO en la molécula de CO, -9.0 y -10.1 eV para los funcionales PW91 y B3LYP, respectivamente. Ninguno de estos funcionales consigue describir correctamente una propiedad tan importante como es el PI. Esto se debe principalmente a que el potencial Kohn-Sham derivado de los funcionales tiene un comportamiento asintótico bastante pobre, lo cual eleva artificialmente las energías monoeléctricas de los orbitales ocupados [85]. Por otra parte, la energía del orbital LUMO es una solución en el mismo potencial Kohn-Sham que los orbitales ocupados, y por tanto no está desplazada hacia valores más elevados como ocurre con los orbitales virtuales HF. Este hecho explica por qué el *gap* HOMO-LUMO

116 Posición de la molécula de CO quimisorbida sobre Pt(111)

mostrado por los orbitales PW91 es menor que el de los orbitales B3LYP. El problema de los funcionales aproximados de intercambio-correlación actuales es que el hueco de intercambio es demasiado localizado [85], e introduciendo una fracción de intercambio exacto se consigue un hueco aproximado algo más difuso. De hecho, esta es la razón del éxito de los funcionales híbridos [85–87]. No obstante, la cantidad óptima de intercambio exacto puede no ser la misma para todos los sistemas ni situaciones.

6.5. Otras aproximaciones al problema de la adsorción de CO sobre Pt(111)

En esta sección se describirán muy brevemente algunos conceptos relacionados con el problema de la representación correcta del sitio activo de adsorción de la molécula de CO sobre superficies de Pt(111). Se mostrarán otras aproximaciones alternativas a las utilizadas hasta ahora en el capítulo, que tratan de aportar nuevos argumentos para explicar dicho problema. También se presentará un método que permite obtener una correspondencia entre los valores energéticos de los orbitales Khon-Sham y los orbitales Hartree-Fock, relacionado con el problema del *gap* discutido en la sección anterior.

6.5.1. Efectos de *steering*

A partir de estudios de caminos de reacción para la adsorción disociativa de moléculas diatómicas sobre superficies de metales de transición, se ha demostrado que los denominados efectos de conducción o efectos de *steering*, juegan un papel importante en el proceso de adsorción [89, 90]. Dichos efectos se deben al cambio en las interacciones que sienten los orbitales de los átomos superficiales y los del adsorbato a medida que éste se acerca a la superficie [91]. Son, pues, unos efectos dinámicos que guían a la molécula en su aproximación al metal, de ahí su denominación. Inicialmente las interacciones se dan con los orbitales del metal más alejados a la superficie, s , p_z y d_{z^2} . El solapamiento con estos orbitales es mayor para el modo de adsorción *top* de la molécula de CO. A distancias más cortas se empiezan a producir interacciones con el resto de orbitales, que en el caso de la molécula de H₂ resulta en un solapamiento más óptimo con los orbitales $d_{x^2-y^2}$, por lo que se estabiliza la adsorción sobre la posición *hollow*. También se ha demostrado que para la molécula de CO sobre superficies de Pd(100), los efectos de *steering* pueden conducir a posiciones de adsorción finales energéticamente menos favorables que otras [92]. Se ha realizado un estudio semejante para evaluar la importancia de estos efectos en

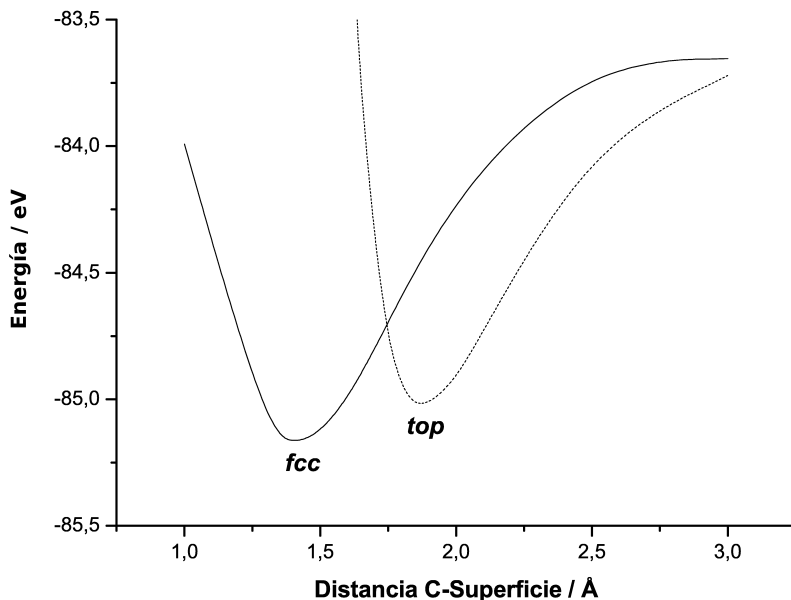


Figura 6.7: Energías para la geometría optimizada de CO, en función de la altura sobre una superficie de Pt(111).

la adsorción de CO sobre superficies de Pt(111). En los cálculos se ha utilizado una metodología DFT periódica, con un funcional PW91, una base de ondas planas y el método PAW para describir las interacciones ion-electrón. Los *slabs* utilizados constan de cuatro capas de átomos metálicos y la molécula de CO se adsorbe formando una supercelda $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) - R30^\circ$, correspondiente a un recubrimiento $\theta = 0.33$ ML. Para cada distancia explorada el adsorbato se sitúa con el átomo de carbono fijado a la altura deseada sobre la superficie, y se dejan optimizar las coordenadas del átomo de oxígeno. La Figura 6.7 muestra la energía a lo largo del camino de adsorción de la molécula de CO sobre las posiciones *fcc* y *top* de la superficie de Pt(111). Puede apreciarse que el camino *top* está claramente favorecido respecto al *fcc*, hasta una distancia carbono-superficie de ~ 1.75 Å, donde se cruzan las dos gráficas. Esto significa que si los efectos de *steering* son lo suficientemente importantes lejos de la superficie, las moléculas de CO serán conducidas sobre un átomo superficial (*top*), en lugar de a una posición *fcc* como sería de esperar según criterios energéticos.

118 Posición de la molécula de CO quimisorbida sobre Pt(111)

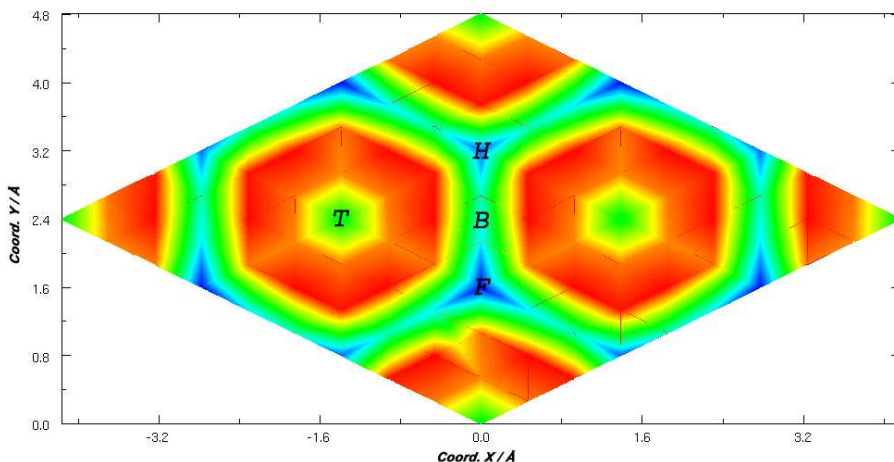


Figura 6.8: Superficie de energía potencial para la molécula de CO adsorbida sobre una superficie de Pt(111). Se han señalado los sitios activos de más alta simetría; *top* (T), *bridge* (B), hueco *fcc* (F) y hueco *hcp* (H).

6.5.2. Superficie de energía potencial

A partir de cálculos estándar, como los realizados para estudiar los efectos de *steering* en el apartado anterior, se ha construido la superficie de energía potencial (*Potential Energy Surface, PES*) para la adsorción de la molécula de CO sobre Pt(111). Conociendo la topología de esta superficie sería posible, en principio, predecir la evolución del sistema posterior a la adsorción. Si existen barreras de energía relativamente pequeñas, la molécula de CO podría difundir con facilidad hacia otros sitios de adsorción. Para obtener la superficie de la Figura 6.8, se ha creado una red de 10x10 puntos utilizando la mitad de la supercelda ($\sqrt{3}x\sqrt{3}$) - $R30^\circ$ de CO sobre un *slab* de cuatro capas atómicas de platino. Se han fijado las coordenadas del átomo de carbono paralelas a la superficie (x,y) sobre cada uno de estos puntos, dejando optimizar la coordenada perpendicular (z) y las tres coordenadas del átomo de oxígeno. La superficie de potencial completa se genera por interpolación de los puntos calculados y replicando los resultados en la otra mitad de la supercelda. En la Figura 6.8 se han marcado los puntos de alta simetría, donde los colores más cálidos corresponden a zonas de más alta energía. Se puede observar que la posición más estable (mínima energía) corresponde a la adsorción sobre un hueco *fcc*, con

una energía muy parecida a la del hueco *hcp*. El punto más elevado de la superficie de potencial se encuentra en la línea que une las posiciones *top* y *bridge*, con una energía total de -84.90 eV, y el más bajo, como ya se ha comentado, corresponde a la posición *fcc*, con una energía total de -85.19 eV. Es decir, la máxima diferencia de energías es de ~ 0.3 eV, lo que proporciona una idea de la corrugación de la superficie de potencial del sistema. Por la forma de la Figura 6.8 se puede deducir que la difusión está mas favorecida sobre el camino F-B-H, siendo la posición *top* mas difícil de alcanzar pues aparece “bloqueada” por una barrera más elevada. Una visión de conjunto de la dinámica de adsorción de la molécula de CO sobre superficies de Pt(111), teniendo en cuenta los efectos de *steering* y la topología de la superficie de potencial del sistema, proporciona un argumento válido para entender la adsorción sobre posiciones *a priori* menos favorecidas.

6.5.3. Energías KS y HF

Los orbitales moleculares son de gran utilidad para racionalizar algunos fenómenos químicos. Por ejemplo, se sabe que existe una relación estrecha entre las energías orbitales y los potenciales de ionización (Teorema de Koopmans) cuando se utiliza una teoría basada en funciones de onda. Sin embargo, en la metodología DFT dicha relación no es tan clara, aunque se ha demostrado que los orbitales KS son idénticos en número, forma y simetría a los orbitales HF para un mismo sistema [93]. En principio, si se utilizara el potencial de intercambio-correlación exacto, se podría hablar de una equivalencia entre la energía orbital del HOMO y el potencial de ionización. Es decir, existe una especie de teorema de Koopmans aplicable a la teoría del funcional de la densidad. En la práctica, los funcionales disponibles actualmente no son capaces de reproducir dichos valores, y las energías de los orbitales HOMO calculadas difieren en varios eV de los potenciales de ionización experimentales. También se sabe que los valores de energía de los orbitales ocupados KS son superiores a los de los orbitales HF. En cambio, para los orbitales virtuales la situación es la contraria, lo que conduce a que el *gap* obtenido con los orbitales KS es menor que el obtenido con los orbitales HF. En la Figura 6.9 se ha representado la diferencia de energías entre los orbitales KS y los HF frente a las energías orbitales HF (equivalentes a los potenciales de ionización para los niveles ocupados), calculadas para la molécula de CO libre. Se puede apreciar que existe una dependencia lineal en esta representación, tanto para los orbitales ocupados como para los virtuales. Este tipo de dependencia ha sido observado anteriormente para otras especies [93], habiéndose definido los siguientes parámetros; a^{occ} y a^{virt} (las pendientes de las rectas de regresión

120 Posición de la molécula de CO quimisorbida sobre Pt(111)

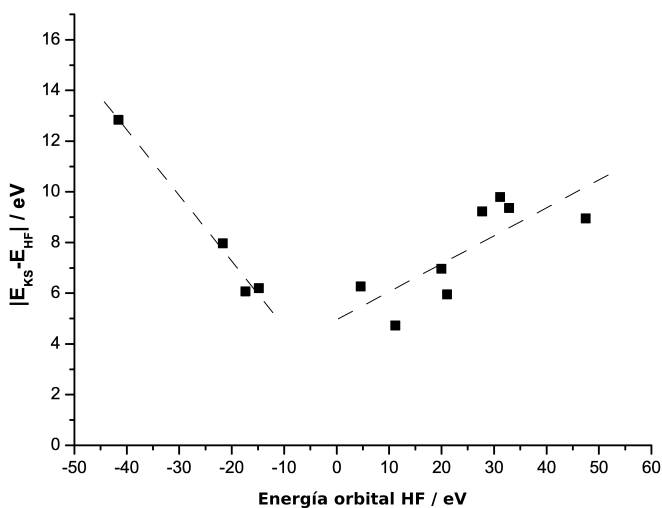


Figura 6.9: Diferencia de energías orbitales KS y HF frente a las energías orbitales HF para la molécula de CO.

para los orbitales ocupados y virtuales respectivamente), y b (la intercepción en el eje y de las dos rectas de regresión). De esta manera se puede obtener una correspondencia entre los orbitales KS y los HF mediante un escalado del tipo $ax + b$. La Tabla 6.5 muestra algunos valores de los parámetros empíricos para diferentes sistemas, junto con los obtenidos a partir de los datos de la Figura 6.9. Cabe destacar que los datos calculados para la molécula de CO son semejantes al del resto de moléculas presentadas, aun habiendo utilizado funcionales y bases diferentes.

Como se ha comentado anteriormente, los orbitales KS presentan el mismo orden, simetría y forma que los orbitales HF, por lo que es posible utilizarlos para interpretar fenómenos químicos de forma cualitativa, empleando argumentos de orbitales moleculares. Pero si lo que se quiere es ir más allá y definir una equivalencia entre energías orbitales y potenciales de ionización es necesario tener en cuenta los desplazamientos de dichas energías mediante un escalado del tipo $ax + b$.

Tabla 6.5: Parámetros empíricos de escalado para obtener las energías orbitales HF a partir de las KS.

Sistema	a^{occ}	a^{virt}	b
H ₂ O	-0.24	0.15	4.68
N ₂	-0.28		5.40
PdCl ₄ ²⁻	-0.27	0.26	1.54
CO	-0.26	0.11	4.10

6.6. Conclusiones

En este capítulo se ha realizado un estudio teórico de la quimisorción de CO sobre superficies de Pt(111). En estudios anteriores (ver Ref. [24]) se había demostrado que los dos métodos principales utilizados para estudiar este sistema, las llamadas aproximación periódica y de *cluster*, proporcionaban resultados diferentes respecto al sitio de adsorción preferido por la molécula de CO cuando se adsorbe sobre superficies de platino. En dichos estudios se había utilizado una gran variedad de modelos y técnicas, pero no se había llegado a ninguna conclusión sobre la causa de esta discrepancia. En el presente estudio se realizaron una serie de cálculos DFT, manteniendo las condiciones para los modelos de *cluster* y de *slab* lo más parecidas posibles. Con la aproximación periódica no sólo se utilizaron modelos de *slab* sino también de *cluster*, a fin de comparar directamente con los cálculos de *cluster* que utilizan una base localizada. Se escogieron modelos de *cluster* de buena calidad, con una descripción correcta de todos los átomos involucrados en el proceso de adsorción, así como de sus primeros vecinos. Los resultados de estos cálculos confirman la conjetura planteada en la Ref. [24]: ambos métodos, periódico y *cluster*, proporcionan la misma tendencia energética para las diferencias entre los dos sitios de adsorción estudiados, *top* y hueco tricoordinado. Los resultados también muestran que cuando se requieren valores de energía precisos, resulta de gran importancia elegir un buen modelo de *cluster*.

Aunque todos los modelos son lo suficientemente buenos como para proporcionar una descripción razonable de la estructura del sistema, ninguno de los resultados teóricos es capaz de predecir de forma correcta el sitio de adsorción observado experimentalmente para la molécula de CO sobre Pt(111). Los cálculos DFT favorecen la adsorción en el hueco tricoordinado (Tablas 6.1-6.3), discrepando de los resultados experimentales, los cuales demuestran

122 Posición de la molécula de CO quimisorbida sobre Pt(111)

que la adsorción se produce sobre posiciones *top*. Esta discordancia en la estabilidad relativa de ambos sitios se mantiene incluso si se utilizan diferentes funcionales. Los cálculos realizados con el funcional B3LYP indican que los sitios *fcc* y *top* son prácticamente degenerados, mientras que los resultados derivados de cálculos con funcionales GGA muestran una gran tendencia a favorecer la adsorción sobre el hueco *fcc*. También se compararon modelos de *cluster* y de *slab*, utilizando el funcional GGA-PW91 en ambos casos. Con el *cluster* Pt₁₈, la estabilidad del hueco tricoordinado se sobrestima en ~ 0.2 eV comparado con los modelos de *slab*; la diferencia de energías calculada entre las posiciones *top* y *fcc* es de ~ 0.3 eV en el modelo de *cluster* y de sólo ~ 0.1 eV en el modelo de *slab*. Cuando el tamaño de *cluster* aumenta significativamente (por ejemplo en el modelo Pt₅₂) la diferencia de energías entre los dos sitios se reduce (Tabla 6.1), aproximándose al valor obtenido con el modelo de *slab*. Por tanto, las discrepancias entre modelos de *slab* y de *cluster* encontradas en la bibliografía desaparecen cuando se escoge un buen modelo de *cluster*, lo suficientemente grande como para que la energía total esté convergida con el tamaño de *cluster* [40].

Comparando los métodos con bases localizadas y la aproximación de ondas planas para los *clusters* (Tabla 6.1), se observa que el funcional B3LYP predice que ambos sitios de adsorción son casi degenerados. Para el mismo modelo de *cluster* Pt₁₈, la diferencia de energías entre los dos sitios es de ~ 0.3 eV cuando se utiliza el funcional PW91, favoreciendo claramente la adsorción sobre la posición *fcc*. Si se hace un análisis comparativo detallado de los resultados con los diferentes modelos, se puede estimar que un cálculo con modelo de *slab* y realizado con un funcional híbrido B3LYP, debería favorecer la adsorción sobre la posición *top* en aproximadamente 0.2 eV, lo cual concuerda con las observaciones experimentales.

El análisis de la estructura electrónica de la molécula de CO obtenida con diferentes funcionales de intercambio-correlación muestra que el potencial de ionización no está bien descrito con el funcional PW91. Como consecuencia, los niveles energéticos del adsorbato no están situados correctamente respecto al nivel de Fermi del sustrato, y por tanto el mecanismo de enlace de donación-retrodonación no se describe adecuadamente con dicho funcional. Con el funcional PW91 los niveles de energía ocupados del adsorbato están más cercanos al nivel de Fermi del metal que con el funcional B3LYP. Por tanto, cuando se utiliza el funcional PW91 la interacción del adsorbato con los estados *d* de la superficie de platino es más fuerte, tanto en la donación como en la retrodonación, y se sobrestima la energía de adsorción sobre los sitios de más alta coordinación. Los estados de valencia de la molécula de CO calculados con el funcional B3LYP son más próximos a los experimentales que

los obtenidos con funcionales GGA, resultando en una mejor descripción del enlace de quimisorción.

Éste es un claro ejemplo de la utilidad de incluir intercambio exacto en el funcional utilizado para cálculos con el tamaño de *cluster* ya convergido, cuando se utiliza metodología DFT en el estudio de la quimisorción sobre superficies metálicas.

También existen otros efectos que pueden influir notablemente en la estructura del sistema adsorbato-superficie, y por tanto se han de tener en cuenta al estudiar los centros activos de dicho sistema. Entre ellos se han descrito la dinámica de aproximación del adsorbato a la superficie (*steering*) y su evolución posterior sobre la PES del sistema.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
APLICACIÓN DE LA TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD A LA ADSORCIÓN DE MOLÉCULAS
SOBRE SUPERFICIES Y ELECTRODOS METÁLICOS.
Alfred Gil Arranz
ISBN: 978-84-690-7611-8 / DL: T.1216-2007

Bibliografía

- [1] G.A. Somorjai, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, John Wiley & Sons Inc, New York, 1994, Chapter 7.8.2.
- [2] M.E. Dry, *Catal. Today* 71 (2002) 227.
- [3] Y.Y. Yeo, L. Vattuone, D.A. King, *J. Chem. Phys.* 106 (1997) 392.
- [4] G.F. Cabeza, P. Légare, N.J. Castellani, *Surf. Sci.* 465 (2000) 286.
- [5] R.M. Watwe, B.E. Spiewak, R.D. Cortright, J.A. Dumesic, *Catal. Lett.* 51(1998) 139.
- [6] U. Engström, R. Ryberg, *J. Chem. Phys.* 112 (2000) 1959.
- [7] B.H. Choi, A.P. Graham, K.T. Tang, J.P. Toennies, *J. Chem. Phys.* 112 (2000) 10538.
- [8] A.P. Graham, J.P. Toennies, *Europhys. Lett.* 42 (1998) 449.
- [9] N.M. Marković, T.J. Schmidt, B.N. Grgur, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, P.N. Ross, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 8568.
- [10] W.D. Miehler, L.J. Whitman, W. Ho, *J. Chem. Phys.* 91 (1989) 3228.
- [11] J.V. Nekrylova, C. French, A.N. Artsyukhovich, V.A. Ukraintsev, I. Harrison, *Surf. Sci. Lett.* 295 (1993) L987.
- [12] V.J. Kwasniewski, L.D. Schmidt, *Surf. Sci.* 274 (1992) 329.
- [13] J. Liu, M. Xu, T. Nordmeyer, F. Zaera, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 6167.
- [14] D.F. Ogletree, M.A. van Hove, G.A. Somorjai, *Surf. Sci.* 173 (1986) 351.
- [15] K. Bleakley, P. Hu, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 7644.

- [16] A. Alavi, P. Hu, T. Deutsch, P.L. Silvestrelli, J. Hutter, *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998) 3650.
- [17] D. Curulla, A. Clotet, J.M. Ricart, F. Illas, *J. Phys. Chem* 103 (1999) 5246.
- [18] M. Lynch, P. Hu, *Surf. Sci.* 458 (2000) 1.
- [19] H. Aizawa, S. Tsuneyuki, *Surf. Sci. Lett.* 399 (1998) L364.
- [20] S. Ohnishi, N. Watari, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 14619.
- [21] C. Bureau, *Chem. Phys. Lett.* 269 (1997) 378.
- [22] P.H.T. Philipsen, E. van Lenthe, J.G. Snijders, E.J. Baerends, *Phys. Rev. B* 56 (1997) 13556.
- [23] F. Illas, S. Zurita, J. Rubio, A.M. Márquez, *Phys. Rev. B* 52 (1995) 12372.
- [24] P.J. Feibelman, B. Hammer, J.K. Nørskov, F. Wagner, M. Scheffler, R. Stumpf, R. Watwe, J. Dumesic, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 4018.
- [25] H. Froitzheim, H. Hopster, H. Ibach, S. Löhwald, *Appl. Phys.* 13 (1977) 147.
- [26] H. Hopster, H. Ibach, *Surf. Sci.* 77 (1978) 109.
- [27] H. Steininger, S. Lehwald, H. Ibach, *Surf. Sci.* 123 (1982) 264.
- [28] G.S. Blackman, M.-L. Xu, D.F. Ogletree, M.A. Van Hove, G.A. Somorjai, *Phys. Rev. Lett.* 61 (1988) 2352.
- [29] J.A. Stroscio, D.M. Eigler, *Science* 254 (1991) 1319.
- [30] P. Zeppenfeld, C.P. Lutz, D.M. Eigler, *Ultramicroscopy* 42-44 (1992) 128.
- [31] M.Ø. Pedersen, M.-L. Bocquet, P. Sautet, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, F. Besenbacher, *Chem. Phys. Lett.* 299 (1999) 403.
- [32] M.-L. Bocquet, P. Sautet, *Surf. Sci.* 360 (1996) 128.
- [33] R. Brako, D. Šokèeviaè, *Surf. Sci.* 401 (1998) L388.
- [34] C.F. Zinola, C. Gomis-Bas, G.L. Estiú, E.A. Castro, A.J. Arvia, *Langmuir* 14 (1998) 3901.

- [35] A.B. Anderson, M.K. Awad, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 7854.
- [36] W.V. Glassey, R. Hoffmann, *Surf. Sci.* 475 (2001) 47.
- [37] N.K. Ray, A.B. Anderson, *Surf. Sci.* 119 (1982) 35.
- [38] K.A. Fichthorn, E. Gulari, R.M. Ziff, *Surf. Sci.* 243 (1991) 273.
- [39] L. Wang, Q. Ge, G.D. Billing, *Surf. Sci. Lett.* 304 (1994) L413.
- [40] I.V. Yudanov, R. Sahnoun, K.M. Neyman, N. Rösch, *J. Chem. Phys.* 117 (2002) 9887.
- [41] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244.
- [42] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 6671.
- [43] I. Grinberg, Y. Yourdshahyan, A.M. Rappe, *J. Chem. Phys.* 117 (2002) 2264.
- [44] M-S. Liao, C.R. Cabrera, Y. Ishikawa, *Surf. Sci.* 445 (2000) 267.
- [45] A.D. Becke, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098.
- [46] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58 (1980) 1200.
- [47] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 8800.
- [48] S.A. Wasilesky, M.J. Weaver, M.T.M. Koper, *J. Electroanal. Chem.* 500 (2001) 344.
- [49] F. Illas, F. Mele, D. Curulla, A. Clotet, J.M. Ricart, *Electrochimica Acta* 44 (1998) 1213.
- [50] J.N. Miller, D.T. Ling, I. Lindau, P.M. Stefan, W.E. Spicer, *Phys. Rev. Lett.* 38 (1977) 1419.
- [51] G. Ertl, M. Neumann, K.M. Streit, *Surf. Sci.* 64 (1977) 393.
- [52] D.H. Winicur, J. Hurst, C.A. Becker, L. Wharton, *Surf. Sci.* 109 (1981) 263.
- [53] M.T.M. Koper, R.A. van Santen, *J. Electroanal. Chem.* 476 (1999) 64.
- [54] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648.

- [55] M.J. Frisch et al., Gaussian 98, Revision A.7, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [56] P.J. Hay, W.R. Wadt, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 299.
- [57] S.F. Boys, F. Bernardi, *Mol Phys.* 19 (1970) 553.
- [58] B.I. Dunlap, N. Rösch, *Adv. Quantum Chem.* 21 (1990) 317.
- [59] Th. Belling, T. Grauschopf, S. Krüger, M. Mayer, F. Nörtemann, M. Staufer, C. Zenger, N. Rösch, en *High Performance Scientific and Engineering Computing*, H.-J. Bungartz, F. Durst, C. Zenger, Ed., *Lecture in Computational Science and Engineering*, vol. 8, Springer, Heidelberg, 1999, p. 439.
- [60] Th. Belling, T. Grauschopf, S. Krüger, F. Nörtemann, M. Staufer, M. Mayer, V.A. Nasluzov, U. Birkenheuer, A. Shor, A. Matveev, A. Hu, N. Rösch, *PARAGAUSS*, Version 2.1, 1999, Technische Universität München.
- [61] A.M. Ferrari, K.N. Neymann, T. Belling, M. Mayer, N. Rösch, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 216.
- [62] M. García-Hernández, U. Birkenheuer, A. Hu, F. Illas, N. Rösch, *Surf. Sci.* 471 (2001) 151.
- [63] N. Rösch, S. Krüger, M. Mayer, V.A. Nasluzov, en *Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory*, J.M. Seminario (Ed.), Elsevier, Amsterdam, 1996, p. 497.
- [64] B. Hammer, L.B. Hansen, J.K. Nørskov, *Phys. Rev B* 59 (1999) 7413.
- [65] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 558.
- [66] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 13115.
- [67] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 14251.
- [68] G. Kresse, J. Joubert, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 1758.
- [69] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [70] A. Görling, S.B. Trickey, P. Gisdakis, N. Rösch, en *Topics in Organometallic Chemistry*, vol. 4, J. Brown, P. Hofmann (eds.), Springer, Heidelberg, 1999, p. 109.

- [71] A. Matveev, M. Staufer, M. Mayer, N. Rösch, *Int. J. Quantum Chem.* 75 (1999) 863.
- [72] I. Panas, J. Schüle, P.E.M. Siegbahn, U. Wahlgren, *Chem. Phys. Lett.* 149 (1988) 265.
- [73] P.E.M. Siegbahn, L.G.M. Pettersson, U. Wahlgren, *J. Chem. Phys.* 94 (1991) 4024.
- [74] G. Pacchioni, *Heterogeneous Chemistry Reviews* 2 (1995) 213.
- [75] S. Kurth, J.P. Perdew, P. Blaha, *Int. J. Quantum Chem.* 75 (1999) 889.
- [76] G. Blyholder, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 2772.
- [77] A. Föhlisch, M. Nyberg, J. Hasselström, O. Karis, L.G.M. Pettersson, A. Nilsson, *Phys. Rev. Lett.* 85 (2000) 3309.
- [78] A. Föhlisch, M. Nyberg, P. Bennich, L. Triguero, J. Hasselström, O. Karis, L.G.M. Pettersson, A. Nilsson, *J. Chem. Phys.* 112 (2000) 1946.
- [79] M. Staufer, U. Birkenheuer, T. Belling, F. Nörtemann, N. Rösch, M. Stichler, C. Keller, W. Wurth, D. Menzel, L.G.M. Pettersson, A. Föhlisch, A. Nilsson, *J. Chem. Phys.* 111 (1999) 4704.
- [80] F. Ample, D. Curulla, F. Fuster, A. Clotet, J.M. Ricart, *Surf. Sci.* 497 (2002) 154.
- [81] P.S. Bagus, F. Illas, *Phys. Rev. B* 42 (1990) 10852.
- [82] J. Muscat, A. Wander, N.M. Harrison, *Chem. Phys. Lett.* 342 (2001) 397.
- [83] M. Albrecht, P. Fulde, H. Stoll, *Chem. Phys. Lett.* 319 (2000) 355.
- [84] I.P.R. Moreira, F. Illas, R.L. Martin, *Phys. Rev.* 65 (2002) 155102.
- [85] E.J. Baerends, O.V. Gritsenko, *J Phys. Chem. A* 101 (1997) 5383.
- [86] P. Eрман, A. Karawajczyk, E. Rachlew-Kallne, C. Stromholm, J. Larsson, A. Persson, R. Zerne, *Chem. Phys. Lett.* 215 (1993) 173.
- [87] J.P. Perdew, R.G. Parr, M. Levy, J.L. Balduz, *Phys. Rev. Lett.* 49 (1982) 191.
- [88] W. Koch, M.C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Ed. Wiley, Weinheim, 2001.

- [89] A. Gross, S. Wilke, M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 75 (1995) 2718.
- [90] S. Wilke, M. Scheffler, Phys. Rev. B 53 (1996) 4926.
- [91] A. Eichler, G. Kresse, J. Hafner, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 1119.
- [92] A. Eichler, J. Hafner, Phys. Rev. B 57 (1998) 10110.
- [93] R. Stowasser, R. Hoffmann, JACS 121 (1999) 3414.

Capítulo 7

Importancia de las energías monoelectrónicas en la descripción de la adsorción de CO sobre Pt(111)

Los funcionales de la densidad semilocales predicen que la posición de adsorción más estable para la molécula de CO sobre Pt(111) es el hueco tricoordinado fcc. Este hecho está en desacuerdo con diversos estudios experimentales, que muestran que la molécula de CO se adsorbe sobre posiciones top en situaciones de bajo recubrimiento. Esta preferencia depende de un sutil balance entre la interacción del HOMO y LUMO del adsorbato con los orbitales de los átomos metálicos de la superficie. Los funcionales locales y semilocales parecen sobrestimar la interacción del LUMO con los niveles energéticos de la superficie metálica, por lo que se favorece la posición de adsorción errónea. Se propone que dicho error está relacionado con el problema que presentan los funcionales actuales a la hora de describir correctamente el gap HOMO-LUMO, y que puede ser corregido con funcionales que incrementen esta separación.

7.1. Introducción

La adsorción de CO sobre superficies metálicas es un sistema prototipo en ciencia de superficies, con estudios que datan de 30 años atrás. Recientemente se ha prestado mucha atención al análisis de la interacción de esta molécula con la superficie de Pt(111), ya que los funcionales actuales parecen predecir incorrectamente el sitio de adsorción más estable [1]. Los experimentos indi-

can que la molécula de CO se adsorbe en posiciones *top* sobre la superficie de Pt(111) en situaciones de bajo recubrimiento. Los datos experimentales más importantes de que se dispone son la frecuencia de tensión C-O (2100 cm^{-1}) sobre Pt(111) a bajos recubrimientos [2, 3] y datos de LEED [4]. Además, en un estudio reciente de la adsorción de CO sobre superficies de aleación Pt-Co, realizado con microscopía de efecto túnel, se observan moléculas de CO adsorbidas exclusivamente en posiciones *top* sobre los átomos de platino [5]. Los métodos teóricos, no obstante, presentan un escenario totalmente diferente. Los resultados del Capítulo 6, conseguidos con *clusters* de gran tamaño y orbitales localizados, indican que el hueco tricoordinado es más estable que la posición *top* cuando se utilizan *clusters* de un tamaño suficiente y funcionales semilocales. Otro estudio exhaustivo, donde se emplearon modelos de *slab* y tres aproximaciones diferentes basadas en ondas planas, muestra también la misma preferencia de adsorción de la molécula de CO sobre el hueco tricoordinado [1]. Dos de los códigos DFT utilizados en dicho estudio están basados en potenciales US-PP y el método PAW, mientras que el tercero aplica el método *Linearized Augmented Plane-Wave* (LAPW). Los tres programas se han utilizado anteriormente en un gran número de problemas de adsorción, están consolidados y son fiables (al menos en los límites establecidos por la teoría DFT). Adicionalmente, los autores del mencionado estudio realizaron pruebas meticulosas a fin de obtener resultados técnicamente convergidos. La hipótesis formada a partir de los datos obtenidos es clara y no precisamente optimista: los funcionales locales y semilocales de los que se dispone actualmente predicen erróneamente el sitio de adsorción de la molécula de CO sobre Pt(111), y lo hacen en al menos 100 meV. Cabe destacar el hecho de que, aunque todos los códigos coinciden en que la posición tricoordinada es la más estable, la diferencia energética entre las posiciones *top* y tricoordinada varía en casi 100 meV al comparar los tres códigos, a pesar de que se utilizaron funcionales idénticos.

Estos resultados son un serio desafío para las perspectivas y el futuro de los cálculos basados en el funcional de la densidad. Si la modelización computacional *ab initio* quiere llegar a ser predictiva, debe solventarse esta deficiencia. En primer lugar, resulta de vital importancia comprender por qué fallan los funcionales actuales cuando se trata de predecir el sitio de adsorción correcto. Además, sería deseable conocer cuándo pueden ocurrir fallos similares, a fin de estar alerta sobre posibles errores futuros. En este capítulo se afrontan estos dos puntos y, adicionalmente, se indican algunas soluciones plausibles al problema.

7.2. Detalles computacionales

Los cálculos del presente capítulo se realizaron con el programa VASP [6], utilizando ondas planas y el método PAW [7]. En el funcional de intercambio-correlación se utilizaron las correcciones de gradiente GGA propuestas por Perdew y Wang (PW91) [8]. Se hicieron pruebas con el funcional PBE [9], obteniendo diferencias de energía entre los diferentes sitios de adsorción prácticamente idénticas a las que proporciona el funcional PW91. El estudio se restringió a *slabs* de 5 capas con el parámetro de red teórico del platino, una periodicidad ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) y una red 6x6 de puntos k . La molécula de CO se adsorbió sobre una cara del *slab* y en la optimización de geometrías se dejó relajar tanto el adsorbato como las dos primeras capas de la superficie. No obstante, la mayoría de los estudios posteriores se realizaron con la geometría del *slab* fijada, utilizando las posiciones determinadas por la superficie libre optimizada.

7.3. Resultados y discusión

La Figura 7.1 muestra la DOS resuelta en orbitales, obtenida para la capa superficial de Pt(111) libre así como para la superficie de Pt(111) recubierta de CO. El modelo habitualmente aceptado para describir la adsorción de CO sobre una superficie de un metal de transición es el propuesto por Blyholder [10], pero éste adolece de ciertos matices que deben tenerse en cuenta (ver Ref. [11–13]). En el caso de la adsorción de CO sobre la posición *top*, el HOMO de la molécula de CO (orbital 5σ no enlazante) se hibrida con los estados d_{z^2} , desplazándose a energías más bajas. Los estados d_{z^2} se ensanchan considerablemente (línea delgada discontinua, Figura 7.1b), quedando divididos en contribuciones $5\sigma - d_{z^2}$ enlazantes bajo el nivel de Fermi y contribuciones $5\sigma - d_{z^2}$ antienlazantes, localizadas principalmente por encima del nivel de Fermi. Esto ocurre así porque la interacción se da entre dos estados casi totalmente ocupados, y sólo puede ser de tipo repulsivo (Pauli), a menos que los estados híbridos $5\sigma - d_{z^2}$ antienlazantes se desplacen parcialmente sobre el nivel de Fermi [12]. La deplección observada en los estados 5σ se corresponde con la idea general de que el orbital 5σ dona cierta densidad electrónica a la superficie [10]. Por otra parte, los orbitales 1π y $2\pi^*$ (LUMO) de la molécula de CO interactúan con los estados d_{yz} y d_{xz} . Esta interacción es bastante complicada y conduce a la presencia de tres intervalos energéticos característicos [11]. A bajas energías se observa un orbital que todavía mantiene características del 1π . Debido a la interacción enlazante con el metal, el orbital 1π se polariza hacia la superficie, ganando intensidad sobre el átomo de carbono (contribución del $2\pi^*$). En el

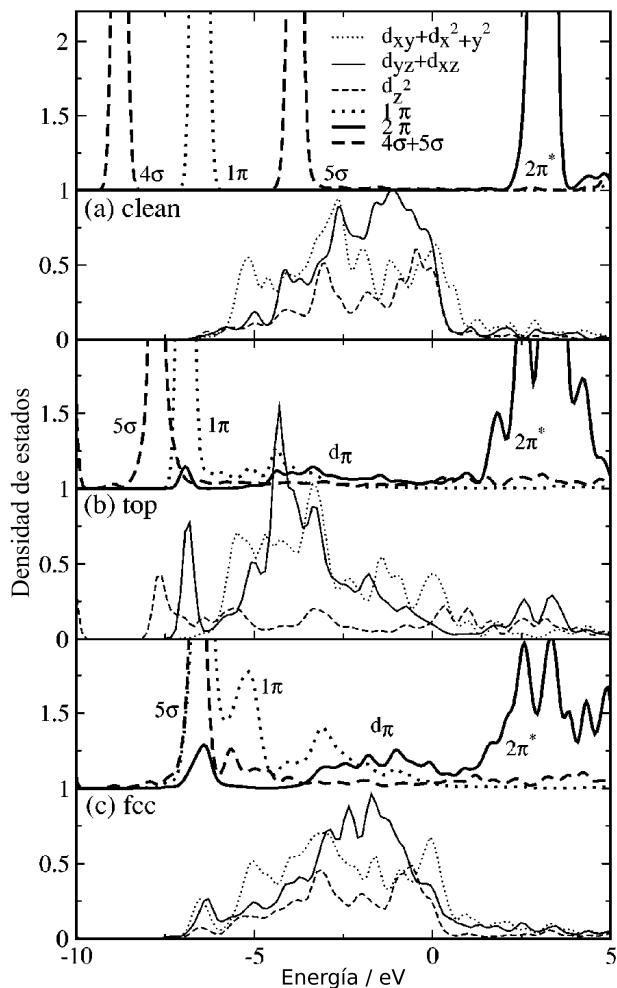


Figura 7.1: Densidad electrónica de estados resuelta en orbitales para la capa superior de la superficie de platino y para la molécula de CO (a) situada 3 Å sobre el sustrato, (b) adsorbida sobre la posición *top* y (c) sobre el hueco tricoordinado. En el caso de la molécula de CO, la DOS se representa desplazada una unidad en el eje de coordenadas. La DOS se ha suavizado mediante una función gaussiana con una anchura de 0.2 eV. El nivel de Fermi está situado a 0 eV.

intervalo medio de energías, entre -5 y 0 eV, se encuentra un orbital correspondiente a un par solitario no enlazante del oxígeno, denominado d_{π} [11]. Como este orbital es un híbrido de los orbitales moleculares no perturbados 1π y $2\pi^*$, su ocupación implica una retrodonación de electrones desde la superficie al orbital molecular $2\pi^*$, originariamente vacío. Finalmente, a altas energías (3 eV) es visible un orbital híbrido $2\pi^* - d_{yz}/d_{xz}$ de carácter antienlazante. La interacción con el orbital 1π localizado por debajo de los estados d del metal desplaza los estados d_{yz} y d_{xz} hacia energías más elevadas, mientras que la interacción con el orbital vacío $2\pi^*$ los traslada hacia energías más bajas. En la DOS $d_{yz} + d_{xz}$ se ve claramente que el segundo efecto es mucho más acentuado (desplazamiento a energías menores de la línea delgada sólida en la Figura 7.1(a)-(b)). Esto era de esperar, ya que el orbital 1π se mantiene totalmente ocupado, y la interacción con el orbital $2\pi^*$ debe predominar sobre la interacción con el estado 1π .

En el caso de la adsorción sobre el hueco tricoordinado la interacción es similar a la observada para la molécula de CO sobre la posición *top*. Sin embargo, como los átomos de platino que interaccionan con la molécula de CO son tres, las modificaciones en la DOS para un átomo individual de la superficie son menores. A fin de estudiar cualitativamente la fortaleza de la interacción resulta conveniente concentrarse tan sólo en la DOS proyectada sobre la molécula de CO. Comparado con la adsorción en posiciones *top*, el orbital 5σ se sitúa a energías más elevadas, indicando una interacción más débil con los estados d . Esto se deduce también a partir de simples consideraciones geométricas y de simetría, ya que en esta posición el orbital 5σ interacciona principalmente con los estados d_{xy} y $d_{x^2+y^2}$ (señal pequeña en la línea punteada delgada de la Figura 7.1c, que aparece a -6.5 eV). Debido a la mayor distancia Pt-C (2.13 Å comparado con 1.88 Å en la posición *top*) la hibridación es menor que en el caso de la interacción directa $5\sigma - d_{z^2}$ que se da en la adsorción *top*. Por otra parte, los orbitales 1π y $2\pi^*$ interaccionan de manera más efectiva con los estados d_{yz} y d_{xz} , corroborado por la intensidad que presenta la banda d_{π} . Además, cabe notar que el orbital híbrido antienlazante $2\pi^* - d_{yz}/d_{xz}$ se ha desplazado a energías mucho más elevadas, por lo que se puede concluir que la interacción $2\pi^* - d_{yz}/d_{xz}$ es la dominante en la adsorción de CO sobre el hueco tricoordinado (las contribuciones $2\pi^*$ bajo el nivel de Fermi son principalmente de tipo enlazante CO-metal). Esto nos lleva a la primera conclusión importante; tanto la interacción $5\sigma-d$ como la $2\pi^*-d$ son enlazantes. La donación desde el orbital 5σ a los estados superficiales conduce la molécula hacia la posición *top*, mientras que la retrodonación desde la superficie al orbital $2\pi^*$ favorece la adsorción sobre el hueco tricoordinado. Esta hipótesis viene reforzada por

136 **Energías monoeléctricas en el sistema CO-Pt(111)**

Tabla 7.1: Diferencia de energías de enlace, ΔE , entre la adsorción *top* y *fcc* de la molécula de CO sobre Pt(111), energía de adsorción en la posición *fcc*, E_{fcc} , y *gap* monoeléctrico DFT HOMO-LUMO ($5\sigma - 2\pi^*$), E_{gap} , de la molécula de CO optimizada para cuatro potenciales PAW diferentes. También se especifican el radio de *core*, r_c , del pseudopotencial de las funciones de onda *p*, y la distancia de enlace C-O optimizada, d .

	r_c (a.u.)	d (Å)	E_{gap} (eV)	ΔE (meV)	E_{fcc} (eV)
PAW <i>hard</i> ^a	1.1	1.134	7.01	-105	1.67
PAW <i>standard</i>	1.5	1.142	6.91	-126	1.72
PAW	1.7	1.162	6.71	-180	1.83
PAW <i>soft</i>	1.85	1.180	6.48	-243	1.91

^a El nombre del pseudopotencial hace referencia al radio de *core* del mismo. A medida que el radio es mayor, el potencial es más suave (*soft*).

los resultados que se presentan a continuación.

En una segunda etapa, se generaron cuatro potenciales PAW con diferente radio de *core*, y se calculó la energía de adsorción de la molécula de CO para cada uno de ellos. En este caso, la superficie se mantuvo fija en las posiciones optimizadas del metal libre, sin permitir la relajación. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 7.1, donde una ΔE positiva indicaría que la posición *top* es más favorable que el sitio activo *fcc*. La diferencia de energías entre la adsorción en posiciones *top* y tricoordinadas varía sustancialmente con el radio de *core*. Este cambio se puede relacionar con la variación en el *gap* HOMO-LUMO calculado para la molécula de CO libre, que también se muestra en la Tabla 7.1. El *gap* monoeléctrico disminuye al reducir la calidad del pseudopotencial. Esto se debe parcialmente al alargamiento del enlace en la molécula de CO, que reduce el acoplamiento $1\pi-2\pi^*$ debido a una menor interacción lateral $p-\pi$. Pero prácticamente el 50 % del decremento en el *gap* HOMO-LUMO está relacionado con la menor calidad del pseudopotencial. Con el esquema de generación de PAWs actual, el orbital $2\pi^*$ se desplaza a energías menores a medida que el radio de *core* aumenta, si se mantiene fija la distancia de enlace. A partir de consideraciones de teoría de perturbaciones de segundo orden y teniendo en cuenta lo explicado anteriormente, cabe esperar que un desplazamiento del orbital $2\pi^*$ hacia energías menores aumente la interacción enlazante entre este orbital y los estados *d* del metal, ya que la fortaleza de la interacción entre dos estados es inversamente proporcional a su separación energética.

Esto es exactamente lo que se observa, cuando disminuye la calidad del pseudopotencial aumenta la energía de adsorción para todos los sitios estudiados, debido al desplazamiento del orbital $2\pi^*$. Este efecto es mucho más intenso en la posición *fcc*, ya que la interacción $2\pi^*-d$ es más fuerte en este centro de adsorción. Respecto al radio de *core*, los resultados obtenidos se contradicen con los de un estudio reciente [14], pero esto puede estar relacionado con un comportamiento diferente de los potenciales extendidos *norm-conserving*. Para dichos potenciales, la posición del LUMO en función del radio de *core* varía probablemente de forma distinta a como lo hace con los potenciales PAW.

Dentro de la aproximación PAW existe un límite superior para el *gap* monoeléctrico $5\sigma-2\pi^*$, correspondiente a un radio de *core* de $r_c = 1.1$ *a.u.* Si se mejora la calidad del pseudopotencial no cambia ni la descripción de la molécula de CO ni la posición energética del orbital $2\pi^*$. Por tanto, la diferencia de energías calculada con este radio (105 meV, ver Tabla 7.1), es el valor más preciso que se puede obtener utilizando una superficie fijada y el funcional PW91. Si se incluye la relajación de la superficie la diferencia de energías se reduce a 90 meV, pero el orden de los sitios de adsorción continúa siendo incorrecto. Este valor concuerda con otros resultados de cálculos encontrados en la bibliografía [1, 14]. Adicionalmente y a modo de prueba, se incluyó el acoplamiento espín-órbita, sin obtener ninguna variación en la diferencia de energías entre los sitios de adsorción. En cambio, se observa un efecto ligeramente mayor cuando se utiliza el funcional RPBE [15] en lugar del funcional PW91. En general, el funcional RPBE favorece sitios de adsorción de baja coordinación, pero a costa de subestimar considerablemente las energías superficiales. El nuevo funcional rebaja la energía de adsorción a 1.34 eV, pero el hueco tricoordinado continúa siendo 30 meV más estable que la posición *top*.

En una última etapa, se modificó el funcional DFT a fin de desplazar el LUMO de la molécula de CO a energías más elevadas. Con este fin, se aplicó un procedimiento inspirado en la metodología GGA+U [16].

$$E_{GGA+U} = E_{GGA} + \frac{U}{2} \sum_{\sigma=1}^2 \sum_{i=1}^2 (\rho_i^{\sigma} - \rho_i^{\sigma} \rho_i^{\sigma}) \quad (7.1)$$

En esta ecuación, E_{GGA} es el funcional convencional y E_{GGA+U} el modificado, σ es un índice para el espín y ρ_i^{σ} son las ocupaciones de los dos orbitales LUMO para el espín *up* y *down*. Estas ocupaciones se determinan definiendo dos operadores de proyección, que toman el valor 1 para los dos orbitales LUMO de la molécula de CO libre y 0 para el resto de los estados monoeléctricos de la molécula de CO. Cabe notar que este método no modifica las energías DFT si las ocupaciones ρ_i^{σ} son cero o uno. Por tanto, la distancia de enlace e

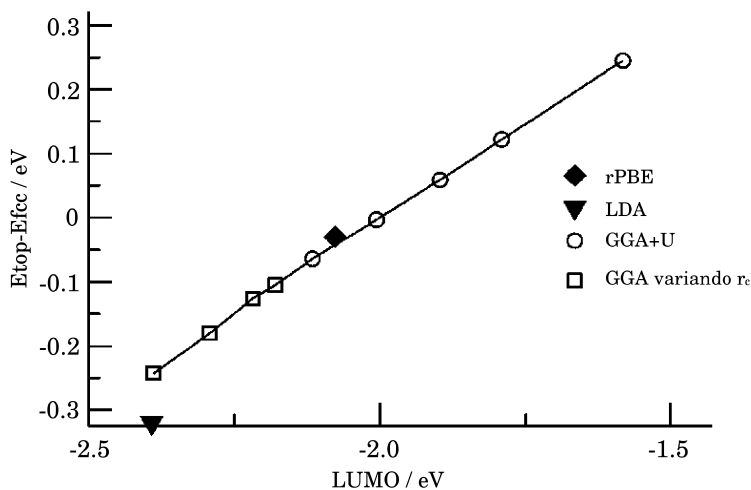


Figura 7.2: Diferencia de energías entre la adsorción *top* y *fcc* para la molécula de CO sobre Pt(111), en función de la posición del LUMO de la molécula de CO libre. El LUMO se determina a una distancia de enlace fija de $a = 1.142$ Å. Los cuadrados indican los resultados obtenidos con los pseudopotenciales especificados en la Tabla 7.1. Los círculos corresponden a los resultados con el funcional GGA+U para $U=0.25, 0.5, 0.75, 1.0$ y 1.5 (ver texto). También se muestran los resultados obtenidos con LDA y RPBE. La correlación se mantendría cualitativamente igual (quizás con una mayor dispersión) si se calculara el LUMO con la molécula de CO libre optimizada.

incluso las energías de excitación de la molécula de CO aislada se mantienen invariantes. La consecuencia más importante de aplicar esta técnica es que, a pesar de que se mantiene la estructura y energías del estado fundamental, las energías de adsorción varían considerablemente. Como muestra la Figura 7.2, la diferencia de energías entre las posiciones *top* y *fcc* tiene un comportamiento lineal si se representa frente a la posición del LUMO (esta correlación se mantiene incluso para los funcionales LDA y RPBE). Con un valor de $U=0.5$ eV ya se observa el paso del hueco *fcc* a la posición *top* como sitio de adsorción preferido, y para un valor de $U=0.75$ eV la adsorción *top* resulta favorecida en 60 meV. En este último caso, la energía de adsorción también disminuye de 1.72 a 1.39 eV, por lo que se ajusta mejor a los valores experimentales

de 1.24-1.39 eV [17, 18]. Los resultados obtenidos con diferentes funcionales y cálculos GGA+U sugieren que la posición del LUMO juega un papel clave para determinar el sitio preferente de adsorción. Otro dato interesante obtenido de cálculos con metodología DFT es que la energía requerida para transferir un electrón desde el orbital 5σ al $2\pi^*$ es de 7.3 eV, si no se tiene en cuenta la polarización de espín (esta excitación no corresponde a la transición triplete o singulete [19], pero es similar al proceso sobre la superficie). El *gap* mono-electrónico $5\sigma \rightarrow 2\pi^*$ calculado es tan sólo de 6.9 eV, pero una corrección de $U=0.75$ eV aproxima dicho *gap* a la energía de transición $5\sigma-2\pi^*$ obtenida con metodología DFT. También cabe destacar que los cálculos realizados con el funcional B3LYP [20] (un funcional que añade una fracción de intercambio exacto a un funcional que de otra manera sería semilocal puro), proporcionan el sitio de adsorción correcto [21], como se vio en el capítulo anterior. A la luz de los argumentos previos éste es el comportamiento esperado, ya que el funcional B3LYP también incrementa la separación HOMO-LUMO [21].

Finalmente, se realizaron unas pruebas adicionales con el funcional modificado que se presenta en este capítulo. En el caso de altos recubrimientos de CO sobre Pt(111), la estructura que se observa experimentalmente es la $c(4 \times 2) - 2\text{CO}$ (una molécula de CO en una posición *top* y la otra en una posición *bridge*) [22]. Con las condiciones empleadas (PAW, *slabs* de cinco capas), la configuración *bridge-bridge* y la *top-bridge* son prácticamente degeneradas, si no se aplica ninguna corrección. Utilizando la corrección U se obtiene que la estructura observada experimentalmente es claramente más estable que el resto de estructuras consideradas en la Ref. [1]. Para la adsorción de CO sobre Rh, la metodología DFT predice que el sitio de adsorción *hcp* es más estable que el *top* [23], en contradicción con las observaciones experimentales, que muestran una adsorción en posiciones *top* a bajos recubrimientos [24]. De nuevo, un valor de U tan pequeño como 0.5 eV conduce a una situación donde el sitio de adsorción *top* resulta ser el más estable.

7.4. Conclusiones

Los resultados obtenidos y recientemente publicados [25], demuestran que la fortaleza de la hibridación entre los estados *d* del metal y el orbital LUMO de la molécula de CO ($2\pi^*$) juega un papel muy importante cuando se trata de determinar el sitio de adsorción. Aplicando una técnica inspirada en la metodología GGA+U, se consigue desplazar el orbital LUMO a energías más elevadas, lo cual disminuye la interacción entre dicho orbital y los estados *d* del metal. De esta manera se obtiene un mejor acuerdo con los experimentos

en cuanto al sitio de adsorción preferido y las energías de adsorción correspondientes. La modificación aplicada es, desde luego, una gran simplificación y sería aconsejable utilizar aproximaciones menos empíricas, como puede ser el funcional B3LYP [21]. No obstante, incluso esta aproximación tan simple captura la física esencial del problema. Cabe mencionar que en una investigación experimental reciente también se llegó a la conclusión de que con los cálculos DFT actuales se sobrestima la interacción entre el metal y el orbital $2\pi^*$ [17]. Los argumentos presentados en este capítulo son también consistentes con los de Grinberg y colaboradores [14], quienes sostienen que los métodos DFT subestiman el coste energético para romper un enlace C-O. Un desplazamiento hacia energías más elevadas del orbital monoeléctrico $2\pi^*$ dificultaría una transferencia parcial de carga desde el 5σ al $2\pi^*$, estabilizando por tanto el tercer enlace C-O.

En vista de los resultados, se propone que la predicción errónea a la hora de asignar el sitio de adsorción está vinculada a la deficiencia que presentan los actuales funcionales semilocales para representar adecuadamente el *gap* monoeléctrico. La descripción incorrecta de esta propiedad está relacionada con la incapacidad de los funcionales existentes para determinar apropiadamente la energía de moléculas con un número fraccional de electrones. En el caso del funcional DFT exacto, la energía total en función del número de electrones debería ser un conjunto de segmentos rectilíneos que conectara las energías para las ocupaciones enteras [26, 27]. Pero los funcionales DFT locales y semilocales producen habitualmente una curva por debajo de estos segmentos. Este comportamiento ocasiona que la mayoría de los funcionales DFT favorezcan incorrectamente estados con ocupaciones orbitales fraccionales y estados mezclados. En otras palabras, es demasiado fácil ocupar o desocupar parcialmente estados, o transferir una fracción de electrón desde el orbital HOMO hasta el orbital LUMO. Por tanto, se sobrestima la estabilidad de estados que corresponden a mezclas de determinantes de Slater. Los funcionales con corrección de auto-interacción, o la inclusión de una fracción de intercambio Hartree-Fock (como se mencionó anteriormente), pueden solventar este problema.

Seguramente, la deficiencia planteada en este capítulo, que implica a los funcionales DFT locales y semilocales, no afecta únicamente al proceso de quimisorción de la molécula de CO sobre superficies metálicas. Al contrario, es de esperar que se encuentren problemas similares en todos los sistemas de adsorción, donde tiene lugar una fuerte competencia entre la donación electrónica desde el HOMO del adsorbato a los estados del metal, y la retrodonación de electrones desde el metal al orbital LUMO previamente vacío.

Bibliografía

- [1] P. Feibelman, B. Hammer, J.K. Nørskov, F. Wagner, M. Scheffler, R. Stumpf, R. Watwe, J. Dumesic, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 4018.
- [2] A. Baro, H. Ibach, *J. Chem. Phys.* 71 (1979) 4812.
- [3] H. Steininger, S. Lehwald, H. Ibach, *Surf. Sci.* 123 (1982) 264.
- [4] G.S. Blackman, H.L. Xu, D.F. Ogletree, M.A. van Hove, G.A. Somorjai, *Phys. Rev. Lett.* 61 (1988) 2352.
- [5] Y. Gauthier, M. Schmid, S. Padovani, E. Lundgren, V. Bus, G. Kresse, J. Redinger, P. Varga, *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001) 036103.
- [6] G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* 6 (1996) 15; *Phys. Rev. B* 54 (1996) 169.
- [7] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* 59 (1998) 1758.
- [8] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 6671.
- [9] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [10] G. Blyholder, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 2772.
- [11] A. Föhlisch, M. Nyberg, J. Hasselström, O. Karis, L.G.M. Pettersson, A. Nilsson, *Phys. Rev. Lett.* 85 (2000) 3309.
- [12] H. Aizawa, S. Tsuneyuki, *Surf. Sci.* 399 (1998) L364.
- [13] B. Hammer, J.K. Nørskov, *Adv. Catal.* 45 (2000) 47.
- [14] I. Grinberg, Y. Yourdshahyan, A.M. Rappe, *J. Chem. Phys.* 117 (2002) 2264.

- [15] B. Hammer, L.B. Hansen, J.K. Nørskov, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 7413.
- [16] S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Huemphreys, A.P. Sutton, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 1505.
- [17] C. Lu, I.C. Lee, R.I. Masel, A. Wieckowski, C. Rice, *J. Phys. Chem. A* 106 (2002) 3084.
- [18] D.A. Kyser, R.I. Masel, *J. Vac. Sci. Technol. A* 4 (1986) 1431.
- [19] T. Zeigler, *Chem. Rev.* 91 (1991) 651.
- [20] P.J. Stephens, F.J. Devlin, C.F. Chabalowski, M.J. Frisch, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 11623.
- [21] A. Gil, A. Clotet, J.M. Ricart, G. Kresse, M. García-Hernández, N. Rösch, P. Sautet, *Surf. Sci.* 530 (2003) 71.
- [22] M.Ø. Pedersen, M.-L. Bocquet, P. Sautet, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, F. Besenbacher, *Chem. Phys. Lett.* 299 (1999) 403.
- [23] A. Eichler, J. Hafner, *J. Chem. Phys.* 109 (1998) 5585.
- [24] A. Beutler, E. Lundgren, R. Nyholm, J.N. Andersen, B.J. Setlik, D. Heskett, *Surf. Sci.* 396 (1998) 117.
- [25] G. Kresse, A. Gil, P. Sautet, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 73401.
- [26] J.P. Perdew, R.G. Parr, M. Levy, J.L. Balduz, *Phys. Rev. Lett.* 49 (1982) 1691.
- [27] J.P. Perdew, M. Levy, *Phys. Rev. Lett.* 51 (1983) 1884.

Capítulo 8

Carbonato y Bicarbonato adsorbidos sobre electrodos de Pt(111) y Pd/Pt(111)

En este capítulo se combinan experimentos espectroelectroquímicos y cálculos basados en teoría del funcional de la densidad, a fin de elucidar la naturaleza de las especies adsorbidas cuando se pone en contacto una disolución de ácido perclórico saturada en dióxido de carbono con superficies de electrodos monocristalinos. Se revisan algunos resultados previos publicados sobre electrodos de Pt(111), y se complementan con nuevos datos obtenidos para monocapas de paladio depositadas sobre dichos electrodos. A partir de los cálculos DFT y del comportamiento de las bandas vibracionales principales de adsorbato en función del potencial y del pH, se sugiere que a potenciales menores de 0.65 V se adsorben sobre la superficie del electrodo de Pt(111) moléculas de bicarbonato en una configuración short-bridge bidentada. A potenciales más elevados la capa de adsorbato se completa con la formación de carbonato, situado también en una posición short-bridge. La relación entre el recubrimiento superficial de bicarbonato y carbonato adsorbidos depende tanto del potencial de electrodo como del pH de la disolución. En el caso del electrodo recubierto con una monocapa de paladio, las moléculas de bicarbonato prevalecen adsorbidas independientemente del potencial de electrodo aplicado. Este comportamiento, unido a la observación experimental de un recubrimiento de adsorbato menor que el obtenido para las superficies de Pt(111) limpias, puede relacionarse con la adsorción competitiva de especies hidroxiladas.

8.1. Introducción

La adsorción específica de aniones sobre superficies en entornos electroquímicos ha atraído una gran atención en los últimos años, ya que juega un papel importante en la comprensión de la electroquímica a escala molecular [1–3]. No obstante, obtener este conocimiento no es una tarea sencilla, debido a la complejidad estructural de la doble capa electródica. La aplicación de técnicas de ciencia de superficies en problemas de electroquímica ha causado un desarrollo importante en el estudio detallado de este tipo de sistemas [1, 2]. En este contexto, se ha conseguido simplificar el análisis de los aspectos estructurales de procesos electroquímicos, gracias al uso de procedimientos bien establecidos de preparación de superficies electródicas monocristalinas [4, 5]. Al mismo tiempo, este tipo de estudios se ha beneficiado de la aplicación de técnicas espectroscópicas para el análisis estructural de especies adsorbidas sobre la superficie del electrodo [3]. En particular, la espectroscopia FTIR se puede utilizar en ambientes electroquímicos de una manera sencilla [6–8]. Como consecuencia, la interpretación de espectros de infrarrojo de diversos aniones adsorbidos, obtenidos en un ambiente electroquímico, ha recibido una atención considerable [6, 9–18]. Entre los aniones estudiados, en la bibliografía se pueden encontrar los espectros infrarrojos de carbonato sobre Pt(110) [11, 13], Pt(111) [12, 13] y Au(111) [16], junto con su interpretación. La elucidación de estos espectros de IR se efectúa habitualmente comparándolos con los espectros de complejos moleculares correspondientes [19]. Markovits y colaboradores [20] demostraron que, en el caso de la molécula de carbonato, esta comparación no resulta siempre sencilla y puede conducir a asignaciones erróneas. Estos autores también mostraron que la frecuencia vibracional del modo normal de simetría interno A_1 más elevado puede asignarse por comparación con el espectro de complejos moleculares de carbonato, mientras que dicha comparación no es posible para el resto de modos normales debido a la presencia de la superficie. Es decir, algunos modos normales se pueden transferir desde el complejo a la molécula adsorbida sobre la superficie, mientras que para otros no es aplicable esta estrategia.

El uso de electrodos de platino monocristalinos está bien establecido y se efectúa de una manera casi rutinaria. Sin embargo, otros metales presentan algunas dificultades cuando se utilizan en ambientes electroquímicos. En el caso de los electrodos de Pd, la reacción electroquímica de absorción de hidrógeno confina la región de potencial donde se pueden estudiar otros procesos electroquímicos a un intervalo bastante reducido. No obstante, la deposición de una monocapa de paladio sobre otro electrodo metálico, como puede ser platino u

oro, puede resolver este problema, reduciendo en gran medida el proceso de absorción de hidrógeno [21]. De esta manera, los electrodos metálicos recubiertos de paladio aportan una alternativa prometedora al uso de electrodos de paladio monocristalino. Además, las capas de paladio depositadas sobre superficies bien ordenadas de platino u oro pueden presentar propiedades electroquímicas interesantes. Existen muchos estudios en la bibliografía dedicados a la preparación y caracterización de capas de paladio con diferentes recubrimientos, desde submonocapas a multicapas [21–33]. También se han estudiado espectroscópicamente capas de CO [23, 31, 33], NO [27] y (bi)sulfato [29, 30] adsorbidas sobre electrodos de Pt(111) modificados con paladio. No obstante, el número de estudios experimentales que se han realizado usando estos electrodos con capas de Pd es todavía escaso, comparado con el que se ha dedicado a electrodos de platino u oro. En este capítulo se presentan nuevos experimentos electroquímicos y de FTIR con especies de (bi)carbonato formadas a partir de disoluciones saturadas en CO₂, adsorbidas sobre electrodos de Pt(111) y sobre monocapas de Pd depositadas en Pt(111) (en adelante denominadas electrodos de Pd/Pt(111)). Estos experimentos, que incluyen el estudio del efecto del pH en el espectro infrarrojo de las especies adsorbidas, no se ha extendido a las superficies de Pt(100) y Pt(110) puesto que el dióxido de carbono se reduce a monóxido de carbono adsorbido en los sitios (100) y (110) [11, 12, 34]. Los cálculos realizados con metodología DFT y modelos periódicos ayudan a comprender los datos experimentales. El uso combinado de las aproximaciones experimental y teórica permite obtener información detallada de las posibles especies adsorbidas (es decir, carbonato o bicarbonato), de los sitios y modos de adsorción, así como asignar las principales señales de los espectros experimentales. En este capítulo se presentará también una comparación minuciosa entre la adsorción de especies (bi)carbonato sobre electrodos monocristalinos de Pt(111) limpios y los recubiertos de paladio. Existen estudios previos que sugieren que la adsorción de la molécula de bicarbonato sobre la superficie de Pt(111) se realiza a través de una interacción bidentada mediante un enlace covalente fuerte [20]. Sin embargo, no existe información referente a la interacción de estas especies con superficies de electrodos de Pd(111) y Pd/Pt(111).

8.2. Metodología

Tal y como se explicó en la sección 5.2, los electrodos monocristalinos fueron elaborados por el grupo del Dr. J.M. Feliu, y las superficies bimetálicas se consiguieron mediante electrodeposición de paladio sobre los monocristales limpios de Pt(111). Los espectros se adquirieron a diferentes potenciales de

electrodo, tanto con luz p-polarizada como con s-polarizada y con una resolución de 8 cm^{-1} . Dichos espectros se representan como la relación $-\log(R/R_0)$, donde R y R_0 son la reflectancia al potencial de la muestra y al de referencia, respectivamente. El espectro de referencia se obtuvo a un potencial entre 0.10 y 0.30 V para asegurar que la superficie se encuentra limpia de aniones bi(carbonato). Los detalles de la preparación de las muestras y de los experimentos voltamétricos y de FTIR se pueden consultar en la referencia [35]

Se ha estudiado la interacción de carbonato con superficies de platino, paladio, y el bimetal paladio-platino, utilizando metodología DFT y modelos de *slab*. Como en los capítulos anteriores, se ha utilizado el programa VASP [36, 37], con una base de ondas planas para expandir la densidad, y el método PAW para describir el efecto de los electrones de *core* sobre la densidad de valencia de los átomos [38]. Como funcional de intercambio-correlación se ha utilizado la aproximación GGA de Perdew y Wang (PW91) [39], y un formalismo sin polarización de espín. El *cutoff* para la energía cinética de las ondas planas de la base se estableció en 400 eV. A fin de acelerar la convergencia del proceso SCF se utilizaron métodos de *smearing*, aunque la energía final se extrapoló siempre a valores de *smearing* cero. El muestreo sobre la zona de Brillouin se realizó en una red Monkhorst-Pack de $7 \times 7 \times 1$ puntos k [40].

La superficie metálica se describe utilizando modelos de *slab*, que constan de cuatro capas atómicas, y un espacio de vacío entre imágenes (en el eje perpendicular a la superficie) equivalente a seis capas atómicas suprimidas (aprox. 15.8 \AA). Las posiciones iniciales de los átomos metálicos en el *slab* son las observadas experimentalmente, con una distancia entre átomos vecinos de 2.775 \AA en el caso del platino y 2.751 \AA en el del paladio. La superficie de Pd/Pt(111), se modela situando una capa de átomos de paladio sobre un *slab* de tres capas de platino. En cada uno de los sistemas se permitió la relajación en todas direcciones, tanto de las dos primeras capas de la superficie metálica como del adsorbato. Este último se sitúa sobre una cara del *slab* y la celda fundamental considerada es la $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) - R30^\circ$, que produce un recubrimiento de 0.33 ML. En el caso del electrodo de Pt(111), esta elección se basa en una estimación del recubrimiento de las especies adsorbidas que provienen de moléculas de CO_2 en disolución [13]. Esta valoración se realiza comparando la intensidad integrada de la banda de consumo de CO_2 observada en experimentos como los de la Figura 8.5 (ver sección 8.3.1 más adelante), con la intensidad integrada de dicha banda tras la redisolución oxidativa de una monocapa de CO adsorbida sobre un electrodo de Pt(111) [13]. En cuanto a los modos de adsorción se han considerado varias estructuras de partida: tres perpendiculares, bidentada *short-bridge* (sh-BD) y *long-bridge* (lg-BD) (ver

Figura 8.1), monodentada *O-top* (O-t), y una plana orientada paralela a la superficie (par), (ver Figura 8.2).

En el sitio *short-bridge*, el adsorbato se sitúa con su plano de simetría perpendicular a la superficie y dos de los átomos de oxígeno apuntando hacia posiciones *top* sobre átomos de platino vecinos, de forma que el átomo de carbono queda situado directamente sobre una posición *bridge* de la superficie. La estructura *long-bridge* es similar a la *short-bridge*, pero con la molécula de adsorbato rotada 90° , de tal manera que los átomos metálicos que interaccionan con los átomos de oxígeno no se encuentran directamente enlazados entre sí. En la estructura paralela la molécula de carbonato se sitúa con el plano de simetría horizontal respecto a la superficie, con el átomo de carbono sobre un hueco *fcc* y los átomos de oxígeno apuntando hacia tres posiciones *top*. Por último, se construye la estructura *O-top* monocoordinada, con un átomo de oxígeno situado en una posición *top* sobre un átomo metálico y los dos átomos de oxígeno restantes apuntando en dirección opuesta a la superficie. La geometría del adsorbato sobre la superficie se optimizó totalmente utilizando el algoritmo de gradiente conjugado, sin imponer ningún tipo de restricción. Los cálculos de frecuencia se realizaron numéricamente, construyendo la matriz Hessiana a partir de pequeños desplazamientos de los átomos del adsorbato, manteniendo fijos los átomos metálicos de la superficie. Todos los sistemas se consideraron como si fueran eléctricamente neutros, ya que las dos cargas negativas del anión carbonato no pueden incluirse en la aproximación periódica. No obstante, en trabajos previos [20] se ha demostrado que la especie final adsorbida resulta ser siempre la misma, independientemente de si en el modelo inicial se ha considerado la molécula neutra o el anión. Por lo tanto, se asume que tiene lugar una transferencia de carga desde el metal hacia el adsorbato, a fin de alcanzar la configuración más favorable para este último. Posteriormente, y a la luz de los resultados que se presentarán en las secciones siguientes, se repitió el conjunto completo de cálculos descrito anteriormente, en este caso para la molécula de bicarbonato.

A fin de investigar en más profundidad el efecto de considerar especies cargadas en el modelo inicial, se realizaron cálculos de prueba situando aniones carbonato sobre un *cluster* que simula la superficie metálica, utilizando el funcional híbrido B3LYP implementado en el paquete Gaussian 98 [41]. Para representar la superficie de Pd(111) se empleó un modelo de *cluster* Pd₂₂, que consta de 14 átomos en la primera capa y 8 en la segunda (ver Figura 8.3). Este modelo de *cluster* asegura que todos los sitios superficiales involucrados en el proceso de adsorción estén rodeados tanto por la primera como por la segunda capa de átomos vecinos. Se ha demostrado que éste es un requisito indispensable cuando se desea obtener una descripción energética

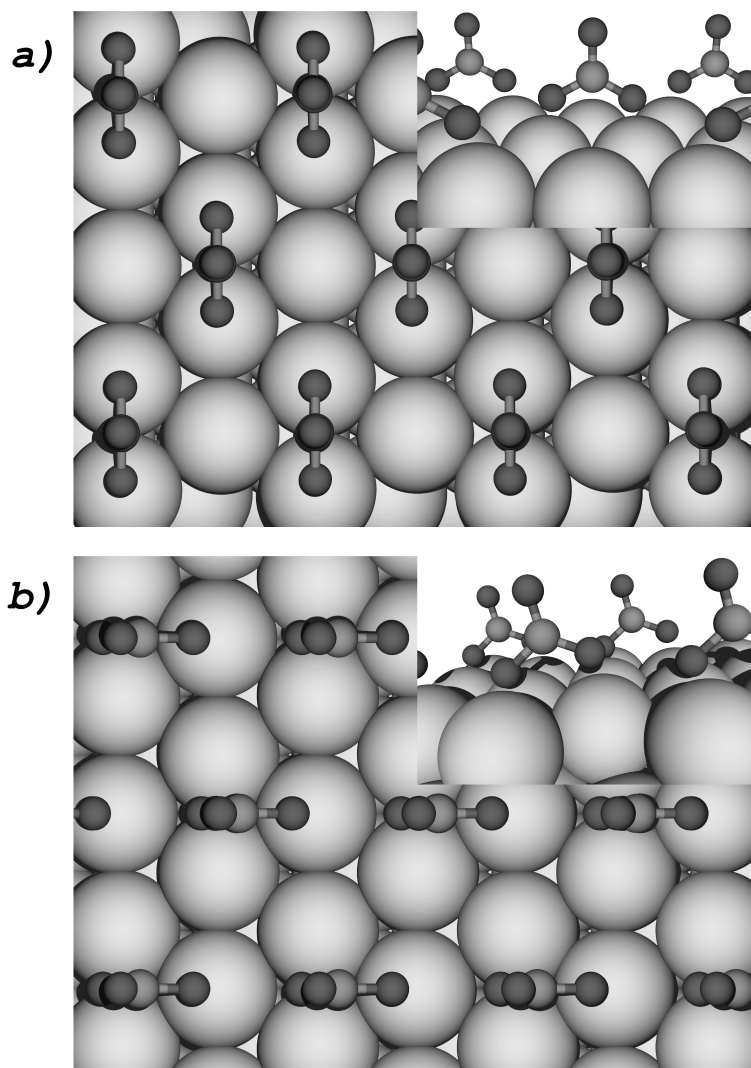


Figura 8.1: Vistas esquemáticas de planta y perfil de carbonato adsorbido en posición *short-bridge* (a) y *long-bridge* (b). La periodicidad mostrada corresponde a una celda $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) - R30^\circ$ y un recubrimiento de 0.33 ML.

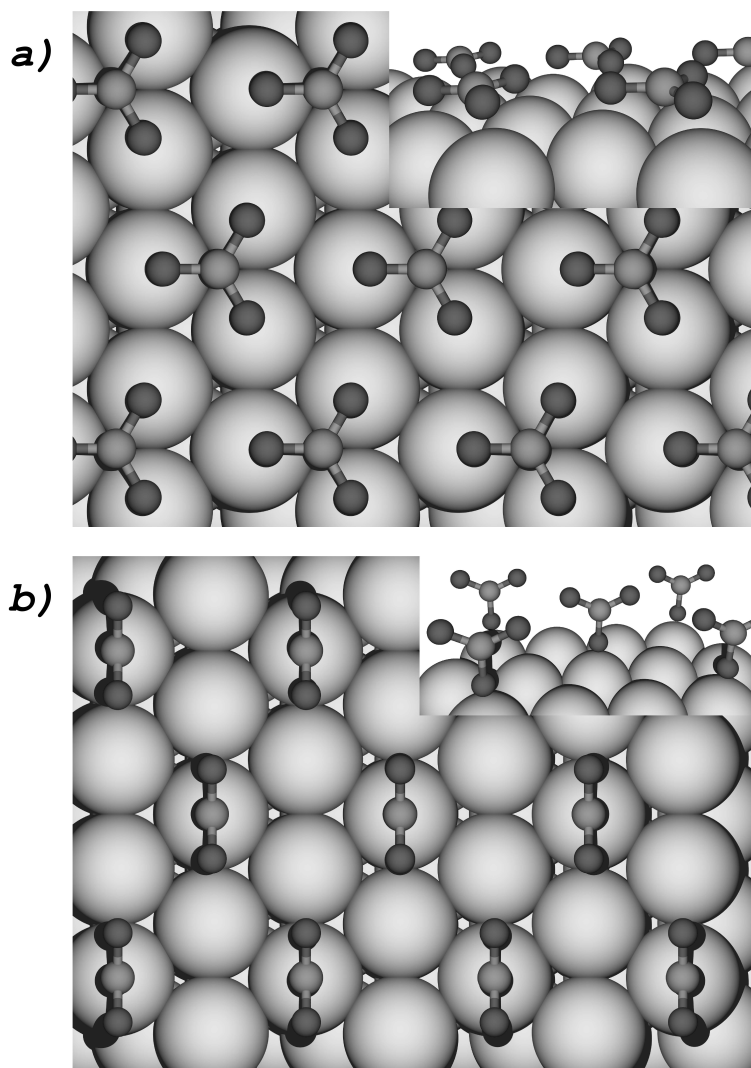


Figura 8.2: Vistas esquemáticas de planta y perfil de carbonato adsorbido en modo paralelo (a) y en posición O-top (b). Este último centro activo no es estable tras el proceso de adsorción (ver texto). La periodicidad mostrada corresponde a una celda $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) - R30^\circ$ y un recubrimiento de 0.33 ML.

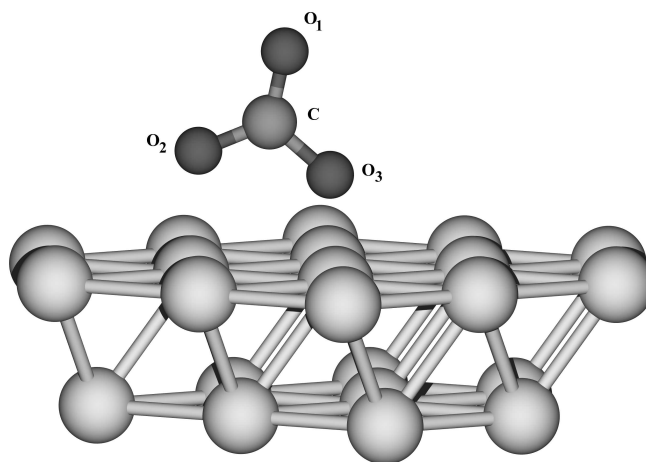


Figura 8.3: Vista esquemática del modelo de *cluster* de 22 átomos utilizado para simular la superficie (111). La molécula de carbonato que se muestra está adsorbida sobre una posición *long-bridge*.

correcta [42, 43]. En los cálculos de *cluster* se consideraron explícitamente los electrones $5s^25p^65d^{10}$ del paladio utilizando la base LANL2DZ, mientras que los electrones internos de *core* se describieron mediante un pseudopotencial relativista de *small-core*. Tanto la base como el pseudopotencial empleados se obtuvieron de Hay y Wadt [44]. Para los átomos de carbono y oxígeno se consideraron explícitamente todos los electrones, utilizando la base estándar 6-31G*. Las optimizaciones de geometría se han realizado con el algoritmo de Berny, usando coordenadas internas.

8.3. Voltamogramas cíclicos y espectros de infrarrojo

8.3.1. Electrodo de Pt(111)

La curva *a* de la Figura 8.4A muestra el voltamograma cíclico típico de un electrodo de Pt(111) bien ordenado en una disolución de ácido perclórico. La curva *a* de la Figura 8.4B corresponde a la misma superficie electródica una vez que la disolución se ha saturado en dióxido de carbono.

El principal efecto de la presencia de dióxido de carbono es la desaparición de los picos a 0.78 V y el desplazamiento a valores más bajos de los estados de adsorción (banda ancha) que inicialmente se encuentran entre 0.60 y 0.85 V [12, 13]. Este comportamiento voltamétrico es característico de la presencia de aniones adsorbidos, que reemplazan a los hidroxilos responsables de las señales voltamétricas observadas en el electrodo de Pt(111) puesto en contacto con la disolución de ácido perclórico libre de CO₂. La relación que existe entre los estados de adsorción centrados a 0.65 V y la adsorción/desorción de especies aniónicas se puede derivar a partir de curvas de densidad de carga, obtenidas combinando los voltamogramas y los experimentos de desplazamiento de cargas en presencia de dióxido de carbono. En estos experimentos, se dosifica CO gaseoso sobre la superficie del electrodo a un potencial constante, dando lugar a un desplazamiento cuantitativo de cualquier especie previamente adsorbida por las moléculas de CO [45, 46]. Teniendo en cuenta que la adsorción de CO no implica una transferencia de carga significativa [45], la desorción de estas especies supone la transferencia de la misma densidad de carga que en el proceso de adsorción, pero cambiada de signo. La carga desplazada, que fluye a través de un circuito externo y puede medirse fácilmente, se puede considerar como la carga total en la superficie del electrodo al potencial de deposición. Una vez que se conoce la densidad de carga desplazada $q_{dis}(E_1)$ al potencial de deposición E_1 , ésta puede utilizarse como una constante de

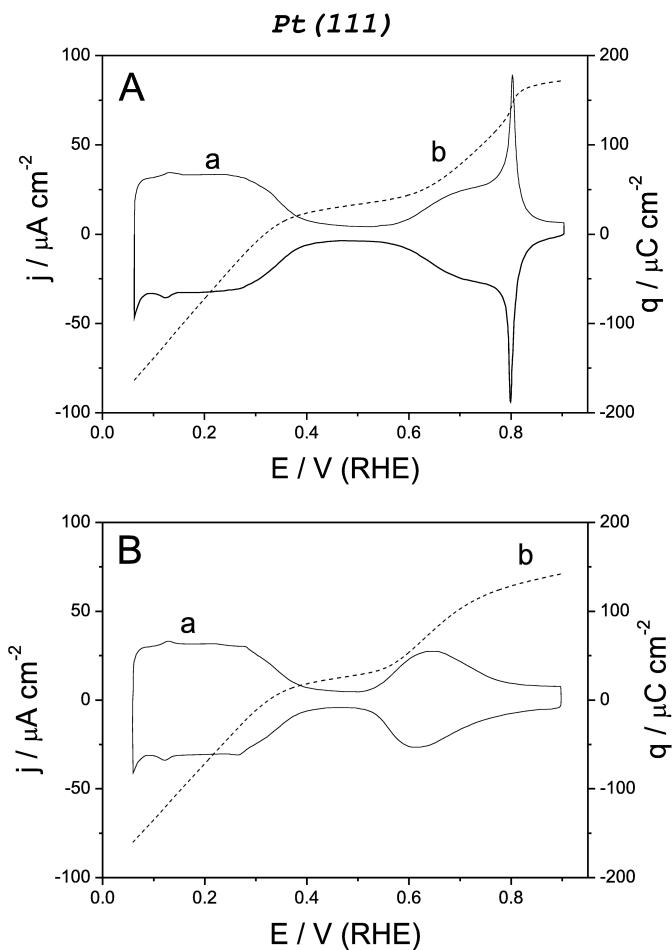


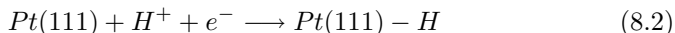
Figura 8.4: Voltamogramas cíclicos (a) y curvas de densidad de carga (b) obtenidas con un electrodo de Pt(111) en (A) una disolución 0.1 M de HClO_4 libre de CO_2 y (B) otra saturada en CO_2 .

integración para calcular la densidad de carga total a cualquier otro potencial $q(E)$, mediante la integración de la densidad de corriente voltamétrica $j(E)$, según la expresión [47]:

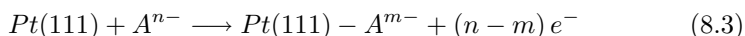
$$q(E) = \int_{E_1}^E \frac{|j(E)|}{\nu} dE - q_{dis}(E_1) \quad (8.1)$$

donde ν representa la velocidad de barrido de potenciales. La Ecuación 8.1 muestra que el valor de $q_{dis}(E_1)$ es el opuesto al de la carga total a potencial E_1 , $q(E_1)$ [48].

Las curvas b de las Figuras 8.4A y 8.4B corresponden a las curvas de densidad de carga obtenidas en ausencia y en presencia de dióxido de carbono, respectivamente. Estas curvas reflejan los cambios en la naturaleza y en el recubrimiento superficial de las especies adsorbidas en función del potencial de electrodo. Las cargas negativas se pueden asociar a la adsorción reductiva de hidrógeno

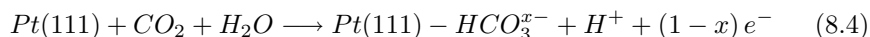


Por otro lado, las cargas positivas están relacionadas con la adsorción oxidativa de especies aniónicas

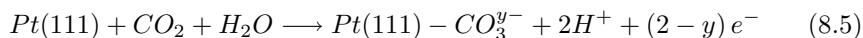


donde las especies adsorbidas, A^{m-} , se pueden formar a partir de moléculas libres en disolución, A^{n-} , o a partir de otras especies conectadas con A^{n-} a través de un equilibrio químico rápido (ver más adelante). La transición entre estos dos procesos de adsorción tiene lugar en una región de potencial donde la densidad de carga total es cero, a un valor característico de potencial de electrodo llamado potencial de carga total cero (*potential of zero total charge*, *pztc*) [48, 49]. Una vez conocido el valor de *pztc* es posible estimar el potencial de carga libre cero (*potential of zero free charge*, *pzfc*), asumiendo ciertas suposiciones razonables [48, 49].

El valor de *pztc* en la disolución que contiene CO_2 es de 0.33 V, el mismo que el observado para disoluciones de $HClO_4$ 0.1M puro [47]. Este comportamiento indica que el solapamiento entre los procesos de desorción de hidrógeno y de adsorción de aniones en el *pztc* es insignificante. En general se piensa que, en disoluciones de ácido perclórico, las especies aniónicas adsorbidas son hidroxilos. También se sabe que los aniones adsorbidos en la disolución que contiene CO_2 provienen del equilibrio superficial ácido-base del dióxido de carbono [12, 13]. Este proceso puede dar lugar a la formación de bicarbonato adsorbido



o aniones carbonato adsorbido [13]



La presencia de estas reacciones superficiales se confirma con los espectros de infrarrojo *in situ* de la Figura 8.5, que muestran que el dióxido de carbono comienza a consumirse a potenciales superiores a 0.55 V. Este consumo se refleja en la banda negativa a 2344 cm^{-1} , correspondiente al modo de tensión asimétrico O-C-O del dióxido de carbono en disolución. En la Figura 8.6 se representa la intensidad integrada de esta banda de CO_2 (curva *a*) en función del potencial de electrodo. Comparando este gráfico con las curvas voltamétricas y de densidad de carga de la Figura 8.4B, se puede observar que el consumo de CO_2 está asociado con los valores positivos de densidad de carga para potenciales superiores a 0.55 V. Además, la Figura 8.5 muestra que el consumo de CO_2 viene acompañado de la aparición de dos bandas positivas. Una de estas bandas se sitúa a $1421\text{-}1457\text{ cm}^{-1}$ para potenciales superiores a 0.55 V, mientras que la otra se observa tan sólo a potenciales superiores a 0.65 V en la región del espectro de $1515\text{-}1537\text{ cm}^{-1}$. Se puede percibir una tercera banda menos intensa sobre 1330 cm^{-1} , en conexión con la banda a $1421\text{-}1457\text{ cm}^{-1}$. La Figura 8.7 muestra la dependencia de la frecuencia de estas bandas con el potencial, que puede relacionarse con la formación de especies adsorbidas. Esta interpretación se confirma por la ausencia de bandas en el espectro obtenido con luz s-polarizada (ver espectro *a* en la Figura 8.8).

La observación de varias bandas parece indicar que coexisten más de una especie de adsorbato, o quizás dos modos de enlace diferentes de la misma especie adsorbida. El desplazamiento positivo de las bandas de adsorbato al aumentar el potencial de electrodo se relaciona habitualmente con el efecto Stark, pero también con el aumento del acoplamiento de dipolos asociado a los cambios en el recubrimiento superficial relativo de las especies correspondientes [6]. La variación del recubrimiento superficial total de las especies adsorbidas se refleja en el incremento de intensidad de la banda de consumo de CO_2 a medida que se eleva el potencial hasta 0.90 V (ver Figura 8.6, curva *a*). Comparando los espectros de FTIR obtenidos en ambiente electroquímico con los correspondientes a complejos de carbonato, Iwasita y colaboradores [13] asignaron estas bandas a especies de carbonato bidentadas (*bridge*) y monodentadas (*top*). Sin embargo, existen cálculos con modelos de *cluster* basados en teoría del funcional de la densidad que sugieren una asignación alternativa de las mismas bandas a aniones carbonato enlazados en posiciones *short* y *long-bridge* [20]. Se hace patente que para realizar una asignación inequívoca se requieren estudios experimentales y teóricos adicionales. Estos se describen en detalle en las secciones siguientes.

Pt(111)

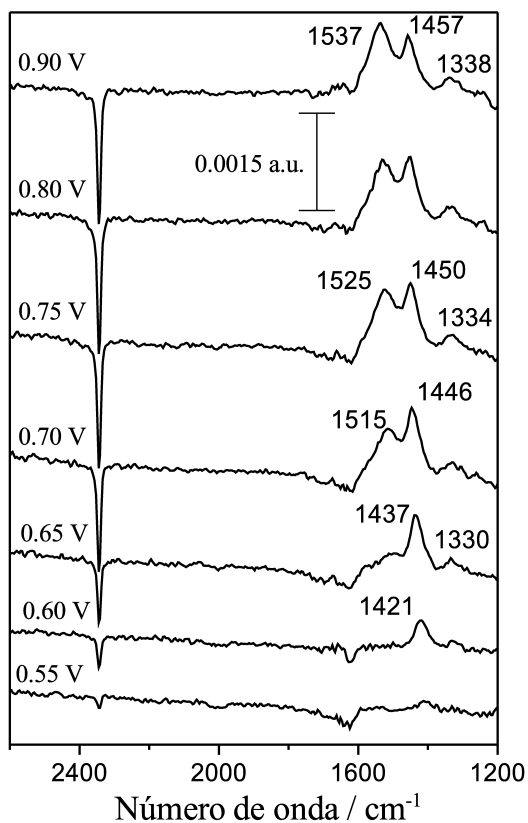


Figura 8.5: Espectro infrarrojo *in situ*, obtenido a diferentes potenciales para un electrodo de Pt(111) en contacto con una disolución 0.1 M de HClO₄ saturada en CO₂.

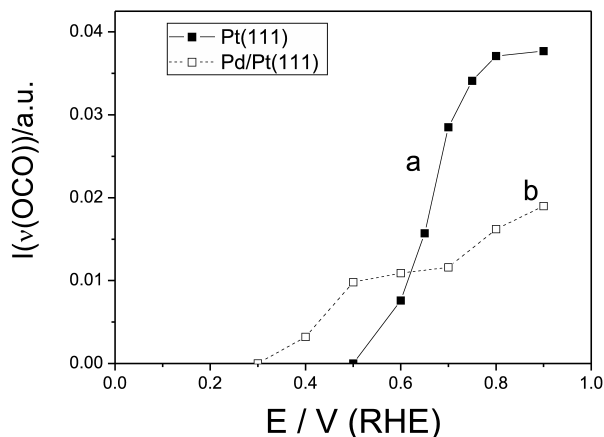


Figura 8.6: Intensidad integrada de las bandas de consumo de CO_2 observadas en los espectros obtenidos a diferentes potenciales con electrodos de (a) Pt(111) (■) y (b) Pd/Pt(111) (□) en contacto con una disolución 0.1 M de HClO_4 saturada en CO_2 .

Se obtuvieron una serie de espectros a diferentes potenciales, en las mismas condiciones experimentales que los que se presentan en la Figura 8.5, pero con una disolución de trabajo preparada con óxido de deuterio como disolvente. El propósito de este experimento fue comprobar la existencia de efectos isotópicos sobre la frecuencia de las bandas de adsorbato observadas para el electrodo de Pt(111) contenido en la disolución saturada de CO_2 . En la Figura 8.8 se puede comparar el espectro obtenido a 0.80 V en estas condiciones (espectro c) con aquel obtenido en agua al mismo potencial (espectro b).

Las principales bandas de adsorbato aparecen aproximadamente a las mismas frecuencias y con la misma intensidad en ambos espectros. No obstante, el pico pequeño visible a $\sim 1330 \text{ cm}^{-1}$ en el espectro obtenido en agua, no se observa con la disolución de D_2O . Este comportamiento sugiere que la vibración correspondiente involucra un átomo de hidrógeno, que es reemplazado por deuterio en la disolución de D_2O . Por otro lado, los experimentos descritos anteriormente usando HClO_4 0.1 M como electrólito de prueba (con un valor de pH aproximado de $-\log[\text{H}_3\text{O}^+]=1$, es decir considerando la actividad igual a la concentración), se extendieron a disoluciones con diferentes valores de pH. Las Figuras 8.9A y 8.9B muestran los espectros obtenidos a dos potenciales di-

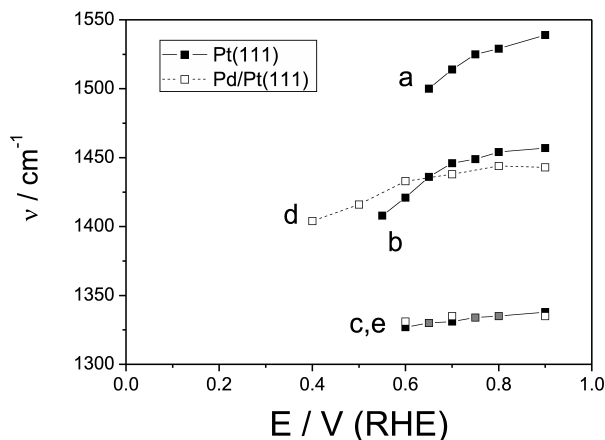


Figura 8.7: Frecuencia de las bandas de adsorbato observadas en los espectros obtenidos a diferentes potenciales con electrodos de (a-c) Pt(111) (■) y (d,e) Pd/Pt(111) (□) en contacto con una disolución 0.1 M de HClO_4 saturada en CO_2 .

ferentes para el electrodo de Pt(111) en contacto con una disolución de HClO_4 1.0 M saturada en CO_2 (pH aproximado de 0) y con una de HClO_4 0.01 M + KClO_4 0.09 M (pH aproximado de 2), respectivamente.

En la misma Figura 8.9 se puede comparar estos espectros con aquellos obtenidos al mismo potencial de electrodo en una disolución de HClO_4 0.1 M. El principal efecto del pH sobre el espectro infrarrojo se observa en la intensidad relativa de las bandas de adsorbato. Concretamente, al aumentar el pH de la disolución aumenta la intensidad de la banda de adsorbato situada por encima de 1500 cm^{-1} respecto a la de la banda observada a más bajas frecuencias. De esta manera, dicha banda predomina en el espectro obtenido a 0.90 V en la disolución más básica. Experimentos realizados en disoluciones con pH's mayores a 2 presentan espectros donde disminuye la intensidad total de las bandas de adsorbato. Este comportamiento, que puede relacionarse con la adsorción competitiva de especies hidroxilo, viene acompañado también por una menor intensidad de la banda de consumo de dióxido de carbono. En este caso, también se observa un menor efecto de la presencia de dióxido de carbono en la disolución de trabajo sobre las señales voltamétricas características del electrodo de Pt(111). Las bandas negativas observadas en la Figura 8.9 entre

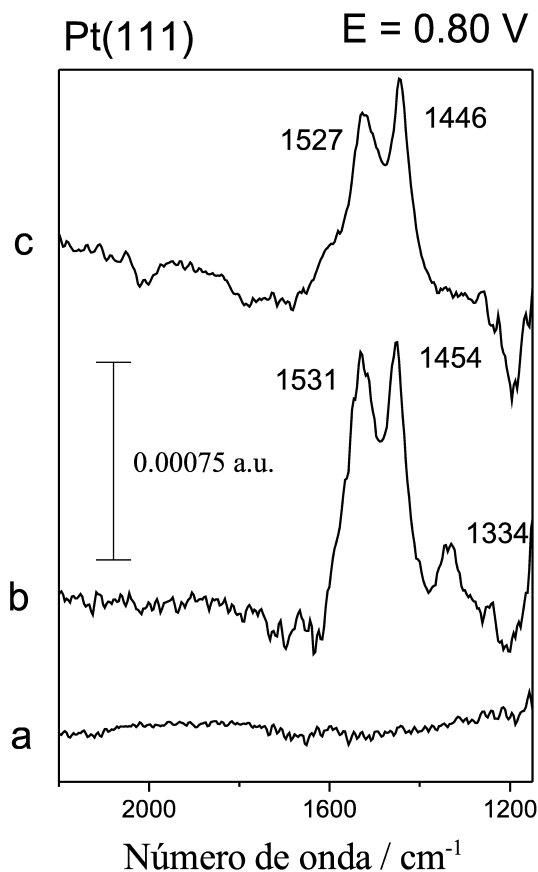


Figura 8.8: Espectros de infrarrojo *in situ* obtenidos a 0.80 V para un electrodo de Pt(111) en contacto con una disolución 0.1 M de HClO_4 saturada en CO_2 , preparada en agua (a,b) o en óxido de deuterio (c). El espectro *a* se ha obtenido con luz s-polarizada mientras que los espectros *b* y *c* se han obtenido con luz p-polarizada.

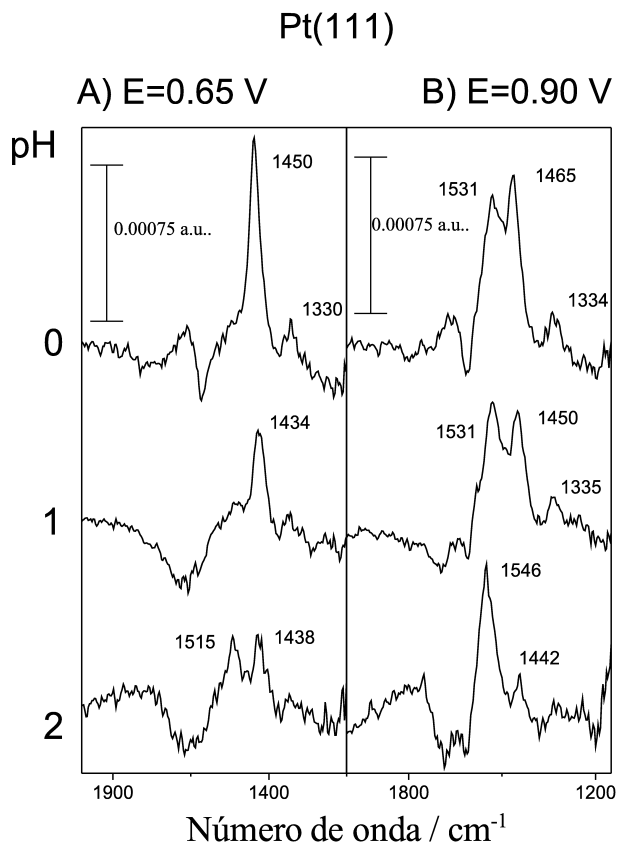


Figura 8.9: Espectros de infrarrojo *in situ* obtenidos a 0.65 y 0.90 V para un electrodo de Pt(111) en contacto con diferentes disoluciones saturadas en CO₂; 1.0 M HClO₄ (pH=0), 0.1 M HClO₄ (pH=1) y 0.01 M HClO₄+ 0.09 M KClO₄ (pH=2).

1600 y 1800 cm^{-1} (que también aparecen en el espectro de la Figura 8.5) están relacionadas con la absorción infrarroja de moléculas de agua, que no se compensa al variar el potencial de electrodo desde el de referencia al de la muestra, debido a la configuración de la capa fina [6]. Obviamente, estas señales no aparecen en el espectro obtenido en la disolución de D_2O .

8.3.2. Electrodo de Pd/Pt(111)

La curva *a* de la Figura 8.10A muestra el voltamograma cíclico obtenido para una monocapa de paladio depositada sobre un electrodo de Pt(111), en una disolución de ácido perclórico sin dióxido de carbono presente. Este voltamograma es similar a otros publicados en la bibliografía [30, 50]. Los estados de adsorción que aparecen a potenciales mayores que 0.60 V, incluidos los picos agudos a 0.70 V, son característicos de monocapas bien ordenadas de paladio y pueden atribuirse a la adsorción/desorción de especies oxigenadas (hidroxilos). Se realizaron experimentos de desplazamiento de CO sobre electrodos de Pd/Pt(111) en ausencia de dióxido de carbono, que permitieron calcular la correspondiente curva de densidad de carga total (curva *b* en la Figura 8.10A). Las densidades de carga negativa a potenciales cercanos al de la evolución de hidrógeno son mayores que las obtenidas para el electrodo de Pt(111) limpio (Figura 8.4A), indicando que se alcanza un recubrimiento de hidrógeno más elevado (cercano al de una monocapa completa) [30, 50]. Por otra parte, las densidades de carga total positiva observadas a potenciales mayores que 0.30 V (curva *b* en la Figura 8.10A) reflejan que el pztc calculado (unos 0.30 V) es el resultado de contribuciones de carga libre que compensan la adsorción de hidrógeno [30]. En los electrodos recubiertos de paladio es de esperar un valor de pzfc más reducido, debido a que la función de trabajo del paladio es menor que la del platino [30].

Las curvas *a* y *b* de la Figura 8.10B se obtuvieron para la monocapa de paladio en la disolución saturada de CO_2 . El voltamograma cíclico en estas condiciones (curva *a*) es similar al obtenido en ausencia de CO_2 , excepto que no aparecen los estados de adsorción entre 0.60 y 0.80 V, y el valor de pztc (alrededor de 0.29 V) es algo menor. Este comportamiento sugiere que la adsorción a partir de dióxido de carbono podría tener lugar a potenciales menores que sobre la superficie del electrodo de Pt(111) libre. A pesar de la ausencia de señales voltamétricas por encima de 0.70 V cuando la disolución de trabajo contiene dióxido de carbono, el valor de densidad de carga total alcanzado a potenciales cercanos a 0.90 V es prácticamente el mismo que en la disolución donde no hay CO_2 presente. Esto puede relacionarse con la existencia de corrientes de densidad más elevadas en el intervalo entre 0.40 y 0.60 V, y

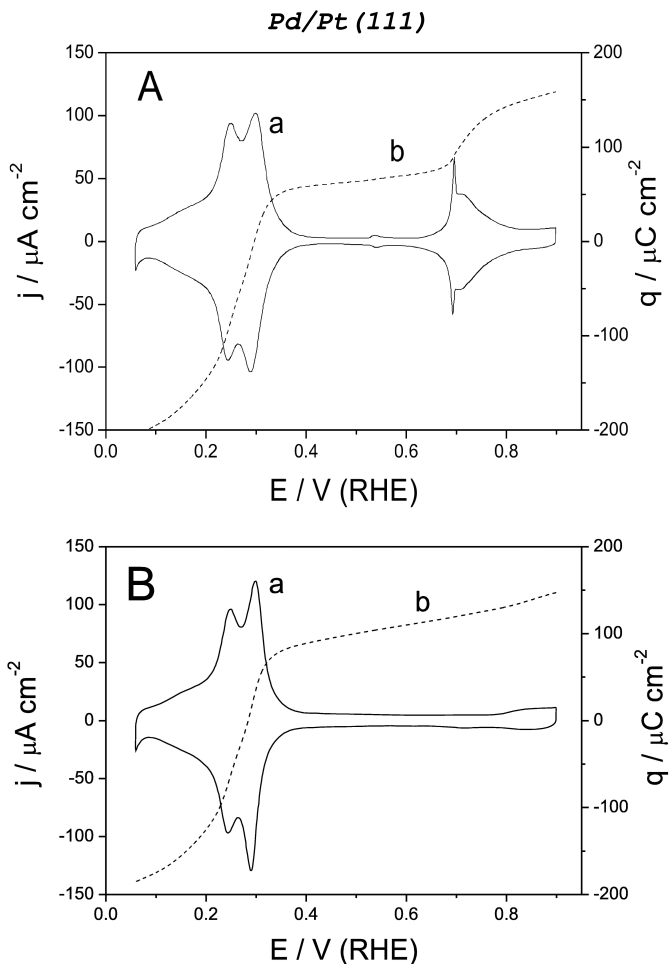


Figura 8.10: Voltamogramas cíclicos (a) y curvas de densidad de carga (b) obtenidas para un electrodo de Pd/Pt(111) en (A) una disolución 0.1 M de HClO_4 libre de CO_2 y (B) otra saturada en CO_2 .

sugiere la existencia de procesos de adsorción en dicha región de potenciales, adicionales a los de carga de condensador típicos de la doble capa.

La Figura 8.11 muestra el espectro infrarrojo *in situ* obtenido para el electrodo de Pd/Pt(111) en presencia de dióxido de carbono. Aparecen bandas de adsorbato a potenciales mayores que 0.40 V (es decir, unos 0.20 V menos que para el electrodo sin recubrimiento de paladio), acompañadas de la banda de consumo de dióxido de carbono. En la curva *b* de la Figura 8.6 se representa la intensidad integrada de esta última banda en función del potencial de electrodo, y puede compararse con los datos discutidos anteriormente sobre el electrodo de Pt(111). La intensidad de la banda de CO₂ en la región de potenciales alrededor de 0.90 V es considerablemente menor en el electrodo de Pd/Pt(111), lo cual sugiere que se alcanza un recubrimiento de adsorbato más bajo. En cuanto a las señales de adsorción obtenidas con la monocapa de paladio, se observa una banda con un máximo que va desde 1404 a 1441 cm⁻¹. Esta banda va acompañada de otra menos intensa sobre 1330 cm⁻¹. A diferencia del espectro de la Figura 8.5 obtenido para el electrodo de Pt(111), en el espectro mostrado en la Figura 8.11 no se aprecia ninguna banda por encima de 1500 cm⁻¹. En las curvas *d* y *e* de la Figura 8.7 se representa la frecuencia de las bandas de adsorbato observadas en función del potencial de electrodo.

Como en el caso del electrodo de Pt(111), se realizaron experimentos adicionales para comprobar el efecto de la deuteración de las especies adsorbidas y del pH de la disolución sobre el espectro obtenido con la monocapa de paladio. De esta manera se verificó que la banda entre 1400 y 1441 cm⁻¹ se sigue observando en el espectro obtenido con la disolución de D₂O, mientras que la banda a 1330 cm⁻¹ desaparece. En el espectro de la Figura 8.12 se puede apreciar el efecto del cambio de pH de la disolución. No se distinguen bandas de adsorbato por encima de 1500 cm⁻¹ en el espectro obtenido a pH 2, ni tampoco en el obtenido a un pH cercano a 3. Se observa que, a un potencial de electrodo dado, al aumentar el pH de la disolución disminuye la frecuencia de la banda de adsorbato situada sobre 1430 cm⁻¹. Esto puede estar relacionado con un recubrimiento de adsorbato menor, debido a la adsorción competitiva de especies hidroxiladas. El espectro de una disolución a pH 4 muestra que la intensidad de las bandas de adsorbato ha descendido notablemente en estas condiciones. No obstante, además de la banda pequeña de adsorbato a 1423 cm⁻¹ se puede observar una pequeña señal alrededor de 1490 cm⁻¹, que puede estar relacionada con la banda de adsorbato que aparece por encima de 1500 cm⁻¹ en el electrodo de Pt(111).

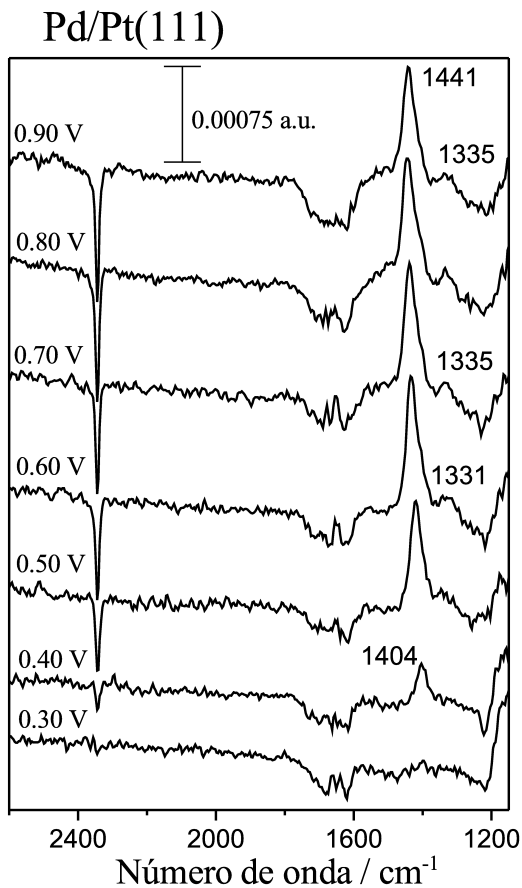


Figura 8.11: Espectro infrarrojo *in situ*, obtenido a diferentes potenciales para un electrodo de Pd/Pt(111) en contacto con una disolución 0.1 M de HClO₄ saturada en CO₂.

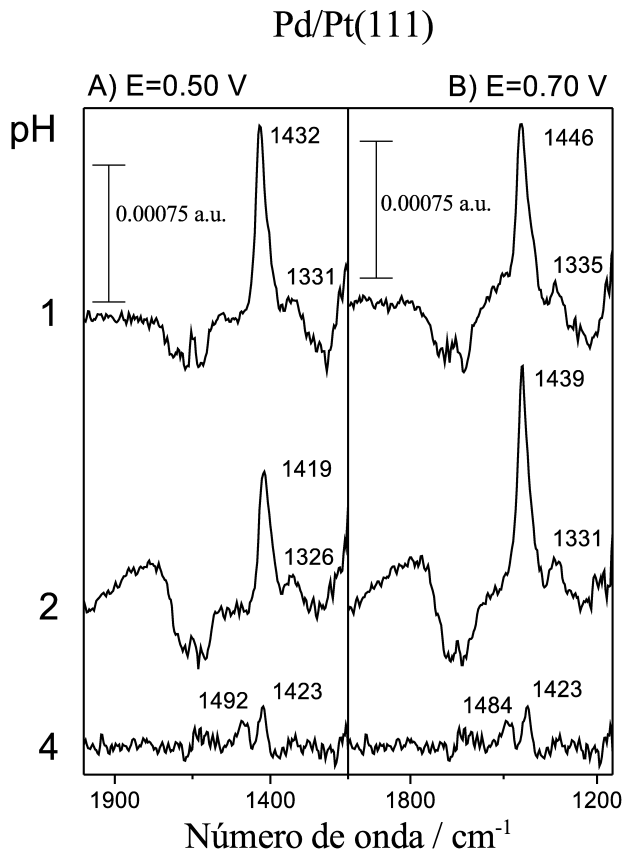


Figura 8.12: Espectro de infrarrojo *in situ* obtenido a 0.50 y 0.70 V para un electrodo de Pd/Pt(111) en contacto con diferentes disoluciones saturadas en CO₂; 0.1 M HClO₄ (pH=1), 0.01 M HClO₄ + 0.09 M KClO₄ (pH=2) y 0.1 mM HClO₄+ 0.1 M KClO₄ (pH=4).

Tabla 8.1: Datos estructurales (\AA y grados) y energías de enlace (eV) de carbonato adsorbido sobre Pd(111)^a

	sh-BD	lg-BD	par	O-t
d_{C-O_1}	1.233	1.221	1.303	
d_{C-O_2}	1.317	1.303	1.303	
d_{C-O_3}	1.317	1.367	1.303	
$d_{O_2-Sup.}$	2.006	2.028	2.058	CO ₂ +O _{hcp}
$d_{O_3-Sup.}$	2.006	1.671	2.059	
$\widehat{O_2CO_3}$	122.3	117.2	120.0	
$E_{ads.}$	2.78	2.74	2.35	

^a Las etiquetas de los átomos son las que se muestran en la Figura 8.3. Para la configuración sh-BD, O₂ y O₃ son estrictamente equivalentes. En el modo paralelo, todos los átomos de oxígeno son equivalentes.

8.4. Modos de enlace y energías de interacción

La optimización de la molécula de carbonato en una posición *short-bridge* sobre paladio y usando modelos de *slab*, conduce a una estructura muy cercana a la geometría inicial. El adsorbato permanece sobre el sitio *short-bridge*, con los átomos de oxígeno etiquetados O₂ y O₃ interaccionando de forma bidentada con dos átomos de paladio de la superficie, tal y como muestra la Figura 8.1a. Las distancias desde el átomo de carbono al de O₁ y a los dos átomos de oxígeno enlazados con la superficie (O₂ y O₃) difieren en 0.1 \AA aproximadamente, con un ángulo $\widehat{O_2CO_3}$ de 122.3° (ver Tabla 8.1). El grupo de simetría inicial de la molécula, D_{3h}, se ve reducido a C_{2v}. La estructura inicial del modo *long-bridge* es similar a la del modo *short-bridge*, pero en este caso los átomos de oxígeno cercanos a la superficie apuntan directamente hacia átomos de paladio que forman un puente largo sobre la superficie. Sin embargo, la optimización de geometría conduce a una disposición final donde uno de los átomos de oxígeno (O₂) interacciona directamente con un átomo de paladio superficial (interacción *top*), mientras que el otro (O₃) apunta hacia una posición *bridge* entre dos átomos de paladio vecinos, quedando el adsorbato ligeramente inclinado (ver Figura 8.1b). En el caso del modo de adsorción paralelo, la molécula se sitúa inicialmente con su plano molecular horizontal respecto a la superficie. En la estructura final optimizada, el átomo de carbono queda situado sobre un hueco *fcc*, con los tres átomos de oxígeno apuntando

Tabla 8.2: Datos estructurales (\AA y grados) de carbonato adsorbido sobre Pd(111), utilizando un modelo de *cluster* Pd₂₂ y bases localizadas.

	sh-BD	lg-BD
d_{C-O_1}	1.238	1.230
d_{C-O_2}	1.321	1.301
d_{C-O_3}	1.321	1.370
$d_{O_2-Sup.}$	2.016	2.095
$d_{O_3-Sup.}$	2.016	1.689
$\widehat{O_2CO_3}$	121.8	116.9

hacia los átomos de paladio que forman dicho hueco (Figura 8.2a). Las tres distancias C-O son equivalentes, pero el átomo de carbono se encuentra fuera del plano molecular. Recientemente se ha encontrado una estructura similar como la más estable en el proceso de adsorción de CO₃ sobre superficies de Ag(110) [51]. Por último, en el caso de la configuración *O-top*, donde un átomo de oxígeno interacciona directamente con un átomo de metal superficial, los dos átomos de oxígeno no coordinados se sitúan casi sobre posiciones *bridge*, apuntando en dirección contraria a la superficie, como muestra la Figura 8.2b. Sin embargo, esta estructura inicial disocia tras la optimización de geometría. Un átomo de oxígeno permanece en la superficie, adsorbido sobre una posición *hcp*, y por otro lado se desorbe una molécula de CO₂. Todas las estructuras finales optimizadas exhiben una característica común; las distancias entre el átomo de carbono y los átomos de oxígeno que interaccionan directamente con la superficie se alargan respecto al valor de referencia de la molécula de CO₃ libre ($d_{C-O}=1.264 \text{ \AA}$), calculado con la misma metodología. Por otro lado, las distancias entre el átomo de carbono y los átomos de oxígeno que se dirigen en dirección contraria a la superficie disminuyen. Esto es consistente con los argumentos de conservación de orden de enlace, como ya sugirieron Patriito y colaboradores [52] en su estudio de especies carbonato sobre Ag(111), y también fue observado en un trabajo previo de adsorción de carbonato sobre Pt(111) [20]. Del mismo modo, el hecho de que los tres enlaces C-O en la configuración plana sean equivalentes refuerza esta teoría.

También se realizaron cálculos adicionales de carbonato adsorbido sobre Pd(111) utilizando modelos de *cluster*, para los modos de adsorción *short* y *long-bridge*, ver Tabla 8.2. En este caso, el sistema total porta una carga neta de -2 electrones, a fin de conseguir un modelo más fiel de la adsorción del

Tabla 8.3: Datos estructurales (Å y grados) y energías de enlace (eV) de carbonato adsorbido sobre Pt(111).

	sh-BD	lg-BD	par	O-t
d_{C-O_1}	1.229	1.215	1.306	
d_{C-O_2}	1.327	1.305	1.306	
d_{C-O_3}	1.327	1.393	1.306	
$d_{O_2-Sup.}$	2.025	2.057	2.085	par
$d_{O_3-Sup.}$	2.025	1.715	2.083	
$\widehat{O_2CO_3}$	122.9	116.9	120.0	
$E_{ads.}$	2.79	2.68	2.33	

anión carbonato, en lugar de trióxido de carbono. No obstante, los resultados finales concuerdan bastante con los predichos a partir del modelo periódico sin cargas, indicando que el modelo de *slab* permite una redistribución de cargas muy eficaz. En la configuración sh-BD, la distancia entre el átomo de carbono y el de oxígeno no coordinado con la superficie (O_1) es de 1.238 Å, comparable con los 1.233 Å que aparecen en la Tabla 8.1. Las distancias C- O_2 y O_2 -superficie predichas por los dos modelos superficiales son muy similares, y lo mismo ocurre con el ángulo $\widehat{O_2CO_3}$, 121.8° en el cálculo de *cluster* y 122.3° en el modelo periódico. La descripción de la estructura del adsorbato obtenida con los dos modelos es, por tanto, prácticamente la misma. Esto se debe a que la superficie metálica provee una importante fuente de electrones y puede deslocalizar la carga extra en su seno, de manera que el estado final es el mismo, independientemente de que el adsorbato quimisorbido esté inicialmente cargado o sea neutro [53]. Éste es también el caso de los cálculos de *cluster* siempre que el modelo sea lo suficientemente grande. Por lo tanto, la carga inicial del adsorbato no es relevante, ya que se obtiene la misma especie final adsorbida, habiendo sido confirmado este aspecto en otros trabajos [20, 54]. En resumen, el uso de un sistema cargado o neutro no afecta a los parámetros que hacen referencia al estado de adsorción, como son las geometrías o las frecuencias vibracionales. Por consiguiente, en la discusión que sigue tan sólo se utilizarán los resultados de la aproximación periódica, y se empleará el término carbonato (o bicarbonato) para referirse a la especie adsorbida.

Los resultados correspondientes a la adsorción de carbonato sobre una superficie de Pt(111) (Tabla 8.3) son muy similares a los discutidos para el Pd(111), y comparables a los obtenidos en estudios anteriores. Las estructuras

168 **Carbonato y Bicarbonato en Pt(111) y Pd/Pt(111)**

Tabla 8.4: Datos estructurales (\AA y grados) y energías de enlace (eV) de carbonato adsorbido sobre Pd/Pt(111).

	sh-BD	lg-BD	par	O-t
d_{C-O_1}	1.234	1.220	1.303	
d_{C-O_2}	1.317	1.302	1.303	
d_{C-O_3}	1.317	1.375	1.303	
$d_{O_2-Sup.}$	2.006	2.030	2.053	CO ₂ + O _{hcp}
$d_{O_3-Sup.}$	2.006	1.642	2.053	
$\widehat{O_2CO_3}$	122.2	117.2	120.0	
$E_{ads.}$	2.86	2.88	2.52	

consideradas son las mismas que en la superficie de paladio, y se obtienen geometrías optimizadas similares, aunque en este caso el modo *O-top* conduce al modo paralelo tras el proceso de optimización. Es interesante advertir que los valores de adsorción en posiciones *short-bridge* del presente capítulo coinciden con los calculados con un modelo de *cluster* Pt₂₀ y el funcional B3LYP [20]. Sin embargo, cuando consideramos la interacción sobre la posición *long-bridge*, nos encontramos con una situación diferente. Esta discrepancia se debe al uso de restricciones de simetría en el trabajo de Markovits y colaboradores [20].

La interacción de carbonato sobre una monocapa de paladio depositada en Pt(111) se simula con un modelo que consta de una capa de átomos de paladio situada sobre un *slab* de tres capas de átomos de platino. Los resultados obtenidos para las diferentes estructuras estudiadas se resumen en la Tabla 8.4. Los parámetros geométricos de los diferentes modos de adsorción son prácticamente los mismos que en el caso de superficies de paladio. Asimismo, la adsorción sobre la posición *O-top* provoca la disociación de la molécula de carbonato, liberando una molécula de CO₂ y dejando un átomo de oxígeno adsorbido sobre un hueco *hcp*. Además, las energías de adsorción *short* y *long-bridge* son muy parecidas a las de la superficie de Pd(111) libre. Estos resultados indican que las capas situadas bajo la capa superficial tienen escasa influencia en los procesos químicos estudiados.

Por último se consideró la posibilidad de que la especie adsorbida fuera bicarbonato. Los resultados obtenidos para el modelo de bicarbonato adsorbido sobre Pd(111) se muestran en la Tabla 8.5. En el caso de la interacción *short-bridge* (Figura 8.13), la distancia C-O₁ (1.359 \AA) se ha incrementado en comparación con la molécula de carbonato, un efecto atribuido al átomo

Tabla 8.5: Datos estructurales (Å y grados) y energías de enlace (eV) de bicarbonato adsorbido sobre Pd(111).

	sh-BD	lg-BD	par	O-t
d_{H-O_1}	0.979	0.982		
d_{C-O_1}	1.359	1.351		
d_{C-O_2}	1.265	1.254		
d_{C-O_3}	1.275	1.291	sh-BD	CO ₂ +OH _{ads}
$d_{O_2-Sup.}$	2.127	2.260		
$d_{O_3-Sup.}$	2.096	1.758		
$\widehat{O_2CO_3}$	129.2	126.4		
$E_{ads.}$	2.53	2.25		

de hidrógeno directamente enlazado con el átomo O₁. Al mismo tiempo, las distancias C-O₂ y C-O₃ se acortan. Por consiguiente, el efecto diferencial más significativo en la estructura de carbonato y bicarbonato adsorbidos es que en este último las distancias C-O₂ y C-O₃ son menores que la distancia C-O₁, mientras que para el carbonato sobre la misma superficie de Pd(111) sucede lo contrario. En el modo *long-bridge* se observa la misma tendencia, aunque las distancias C-O₁ y C-O₃ son más parecidas. La molécula está considerablemente inclinada, ya que la distancia desde el átomo de oxígeno situado sobre un átomo de paladio superficial ($d_{O_2-Sup.}$) se ha incrementado bastante respecto al caso de carbonato adsorbido. También ha aumentado el ángulo $\widehat{O_2CO_3}$ en los dos modos de adsorción, en comparación con los valores de la Tabla 8.1. La optimización a partir de la geometría plana conduce a la misma estructura obtenida para el sitio de adsorción *short-bridge*, y el sistema *O-top* tampoco es estable para la molécula de bicarbonato, dando lugar a la disociación del adsorbato. Una molécula de OH permanece interaccionando con la superficie, mientras que una molécula de CO₂ se desorbe del sistema. Las energías de enlace de la molécula de bicarbonato para los dos sitios estables (*short* y *long-bridge*) son significativamente menores que las de carbonato sobre la superficie de Pd(111). En el caso de los sistemas Pt(111) y Pd/Pt(111) se obtienen resultados análogos, resumidos en las Tablas 8.6 y 8.7.

Los valores de energías de interacción merecen un comentario adicional. Los resultados presentados se han obtenido respecto a los sistemas separados sin carga. Esto no tiene ningún efecto en la energía relativa calculada para la misma especie adsorbida sobre sitios diferentes, pero dificulta mucho realizar

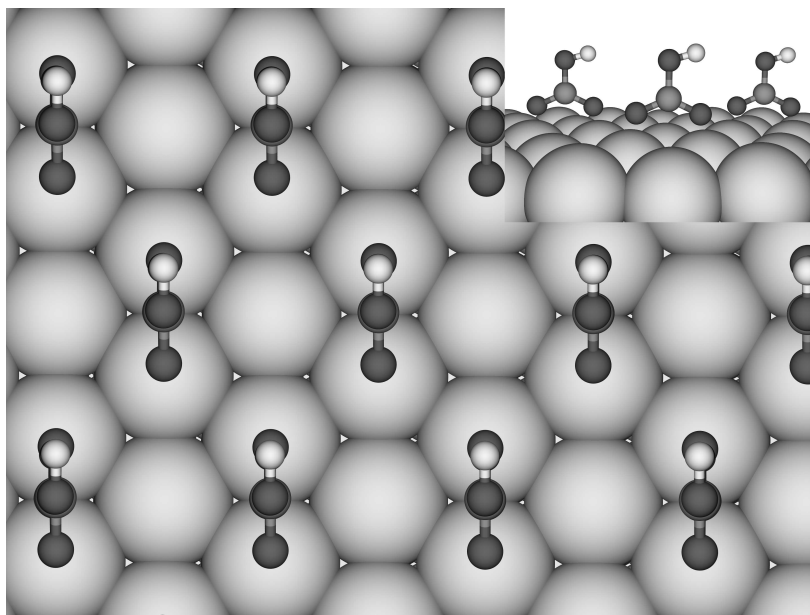


Figura 8.13: Vistas esquemáticas de planta y perfil de bicarbonato adsorbido sobre posiciones *short-bridge*, con una periodicidad $(\sqrt{3}x\sqrt{3}) - R30^\circ$.

Tabla 8.6: Datos estructurales (\AA y grados) y energías de enlace (eV) de bicarbonato adsorbido sobre Pt(111).

	sh-BD	lg-BD	par	O-t
d_{H-O_1}	0.980	0.980		
d_{C-O_1}	1.358	1.358		
d_{C-O_2}	1.267	1.265		
d_{C-O_3}	1.277	1.272	sh-BD	$CO_2 + OH_{ads}$
$d_{O_2-Sup.}$	2.145	2.170		
$d_{O_3-Sup.}$	2.120	2.007		
$\widehat{O_2CO_3}$	130.1	127.6		
$E_{ads.}$	2.45	2.10		

Tabla 8.7: Datos estructurales (Å y grados) y energías de enlace (eV) de bicarbonato adsorbido sobre Pd/Pt(111).

	sh-BD	lg-BD	par	O-t
d_{H-O_1}	0.979	0.981		
d_{C-O_1}	1.359	1.351		
d_{C-O_2}	1.266	1.255		
d_{C-O_3}	1.276	1.290	sh-BD	CO ₂ + OH _{ads}
$d_{O_2-Sup.}$	2.115	2.216		
$d_{O_3-Sup.}$	2.092	1.769		
$\widehat{O_2CO_3}$	129.3	126.7		
$E_{ads.}$	2.65	2.42		

una comparación exacta entre las energías de adsorción de carbonato y bicarbonato. Por lo tanto, la siguiente discusión no tiene en cuenta las diferencias de energía de adsorción entre diferentes especies, y se concentra únicamente en las frecuencias vibracionales. Se volverá a discutir sobre las energías de adsorción de los aniones en la Sección 8.9.

8.5. Análisis de las frecuencias de vibración

En base a lo discutido anteriormente, respecto a la estabilidad de carbonato y bicarbonato adsorbidos, tan sólo se considerarán a continuación las frecuencias vibracionales de los sitios de adsorción más estables, es decir *short* y *long-bridge* (Tablas 8.8 y 8.9). Cuando se comparan los datos mostrados en estas tablas con los espectros experimentales se deben tener en cuenta un par de cuestiones. En primer lugar, la regla de selección superficial, según la cual sólo son activos en el infrarrojo aquellos modos vibracionales de especies adsorbidas que dan lugar a un momento dipolar oscilante perpendicular a la superficie metálica (ver discusión más adelante). Segundo, las condiciones experimentales utilizadas, que impiden observar bandas de adsorción por debajo de 1100 cm⁻¹, debido a la interferencia de los aniones perclorato presentes en el electrolito de prueba y también al umbral de transmisión de la ventana de fluoruro cálcico. De la misma forma, las bandas que aparecen por encima de 3000 cm⁻¹ serían difícilmente observables debido a la fuerte absorción infrarroja del agua en esta región del espectro.

Tabla 8.8: Frecuencias vibracionales (cm^{-1}) e intensidades (%) de las bandas de carbonato adsorbido sobre Pd(111), Pt(111) y Pd/Pt(111), en los sitios de adsorción más estables, *short-bridge* y *long-bridge*^a.

MNV	sh-BD				MNV	lg-BD			
	Pd	Pt	Pd/Pt	Int. ^b		Pd	Pt	Pd/Pt	Int. ^b
$\nu(CO_1)$	1577	1591	1571	100	$\nu(CO_1)$	1643	1686	1648	100
$\nu_{as}(CO)$	1214	1177	1212	0	$\nu(CO_2)$	1158	1140	1159	1-5
$\nu_s(CO)$	971	937	973	0-1	$\nu(CO_3)$	875	822	856	12-17
$\pi(C)$	706	699	709	0	$\pi(C)$	734	734	737	0
$\delta(OCO)$	626	639	628	0	$\delta(OCO)$	652	674	652	1-2
$\delta(OCO)$	617	631	613	1	$\delta(OCO)$	579	584	583	0

^a O_2 y O_3 son estrictamente equivalentes en la configuración sh-BD, por lo que existe una simetría local C_{2v} que conduce a la aparición de una tensión simétrica y una asimétrica del átomo de carbono con los átomos de oxígeno coordinados a la superficie (ν_s y ν_{as}). Estos modos normales no son degenerados en el caso lg-BD, ya que se rompe la simetría local. $\pi(C)$ corresponde al modo fuera del plano del átomo de carbono y $\delta(OCO)$ son los modos de deformación que varían los ángulos entre los átomos.

^b El intervalo de porcentajes corresponde a las diferentes superficies estudiadas.

Tabla 8.9: Frecuencias vibracionales (cm^{-1}) e intensidades (%) de las bandas de bicarbonato adsorbido sobre Pd(111), Pt(111) y Pd/Pt(111), en los sitios de adsorción más estables, *short-bridge* y *long-bridge*^a.

MNV	sh-BD				MNV	lg-BD			
	Pd	Pt	Pd/Pt	Int. ^b		Pd	Pt	Pd/Pt	Int. ^b
$\nu(HO_1)$	3659	3660	3660	9-10	$\nu(HO_1)$	3618	3663	3633	3
$\nu_{as}(CO)$	1507	1528	1524	0	$\nu(CO_2)$	1536	1526	1536	1-2
$\nu(CO_1)$	1409	1412	1415	100	$\nu(CO_1)$	1402	1425	1408	100
$\delta(HO_1C)$	1212	1218	1213	20-26	$\delta(HO_1C)$	1206	1215	1212	3-9
$\nu_s(CO)$	1020	1022	1021	3-4	$\nu(CO_3)$	1022	1031	1025	3-4
$\pi(C)$	740	742	747	0	$\pi(C)$	755	754	757	0
$\delta(OCO)$	664	674	667	0-1	$\delta(OCO)$	658	678	668	1
$\delta(OCO)$	612	626	624	2-3	$\delta(OCO)$	594	586	602	0
$\pi(H)$	514	523	534	0	$\pi(H)$	582	556	592	2-3

^a $\delta(HO_1C)$ y $\pi(H)$ corresponden al modo de deformación en el plano y fuera del plano del átomo de hidrógeno, respectivamente.

^b El intervalo de porcentajes corresponde a las diferentes superficies estudiadas.

Los modos de vibración más relevantes para la molécula de carbonato adsorbido (Tabla 8.8) son aquellos relacionados con el modo A'_1 de la especie carbonato libre. Esto se debe a que las bandas de adsorción correspondientes pueden ser identificadas claramente en la región explorada del espectro infrarrojo. Hay que recordar la ausencia de efectos isotópicos importantes sobre las bandas principales de adsorbato, cuando se reemplaza el agua por óxido de deuterio en los experimentos de la Figura 8.8 (y en experimentos similares realizados con el electrodo de Pd/Pt(111)). Este comportamiento sugiere que dichas señales están relacionadas con modos vibracionales que involucran enlaces C-O. Además, el cálculo de la intensidad de los modos normales (mediante una estimación numérica de las derivadas del momento dipolar, $d\mu_z/dz$) muestra que únicamente el modo $\nu(\text{CO}_1)$ presenta una intensidad considerable. El origen de la pequeña banda de adsorbato a 1330 cm^{-1} , que no se observa en la disolución de D_2O , se discutirá más adelante. Si se comparan los valores obtenidos para el mismo sitio de adsorción sobre las diferentes superficies, se observa que las frecuencias de tensión C-O₁ son ligeramente mayores en la superficie de Pt(111) que en la de Pd(111), y es coherente con el hecho de que las distancias C-O₁ son menores en el caso de la superficie de Pt(111). Otra tendencia interesante a resaltar es que dichas frecuencias vibracionales vienen determinadas tan sólo por la naturaleza de la primera capa atómica, como ya se observó para la molécula de CO sobre superficies de Pd/Pt(111), Pd(111) y Pt(111) [31]. También se calcularon las frecuencias del sistema con bicarbonato, y se presentan en la Tabla 8.9. El principal efecto estructural que resulta de añadir el átomo de hidrógeno extra es el aumento de la distancia C-O₁, que conduce a un descenso asociado en la frecuencia vibracional. En este caso, el modo normal más intenso es de nuevo la tensión $\nu(\text{CO}_1)$, pero el modo $\delta(\text{HO}_1\text{C})$ tiene una intensidad relativa del 20% y debería ser detectado en el espectro.

A partir de los valores calculados (Tabla 8.8), parece que las frecuencias vibracionales correspondientes a carbonato adsorbido en una posición *long-bridge* siempre aparecen unos 80 cm^{-1} por encima que las de la posición *short-bridge*. En el caso de la superficie Pt(111), una primera comparación de los resultados teóricos con los espectros experimentales mostrados en las Figuras 8.5, 8.8 y 8.9 sugiere asignar la señal que aparece a 1457 cm^{-1} (en el valor de potencial más elevado) a carbonato adsorbido sobre una posición *short-bridge*, y la señal que aparece a 1537 cm^{-1} a carbonato adsorbido en posiciones *long-bridge*. La diferencia de frecuencias entre las dos señales del espectro experimental es de unos 80 cm^{-1} , muy cercana a la diferencia teórica de unos 95 cm^{-1} , lo cual refuerza dicha asignación. La interpretación realizada es consistente con la proporcionada por Markovits y colaboradores [20], pero con el orden

invertido. Esta diferencia puede atribuirse a la utilización de restricciones de simetría en los cálculos de la Ref [20], que conducen a una estructura muy diferente de la posición *long-bridge*. No obstante, la asignación efectuada es un poco relativa, ya que el valor absoluto de las frecuencias teóricas es siempre alrededor de 130-150 cm^{-1} mayor que los valores experimentales obtenidos a 0.9 V. Esta diferencia es demasiado grande como para que sea debida exclusivamente al efecto de la anarmonicidad. Con respecto a esta afirmación, los valores teóricos no tienen en cuenta el potencial externo aplicado durante los experimentos electroquímicos, y se sabe que las frecuencias de un adsorbato siempre vienen afectadas por el potencial superficial. En las interfases electroquímicas es de esperar que las frecuencias sean menores que las observadas con el mismo adsorbato en interfases metal/vacío, debido a que en un ambiente electroquímico el potencial superficial absoluto es menor [55]. No obstante, este efecto no parece suficiente para justificar la diferencia observada entre las frecuencias experimentales y las calculadas para la molécula de carbonato adsorbida. De hecho, las frecuencias vibracionales de urea adsorbida sobre electrodos de Pt(100), predichas a partir de cálculos con modelos de *cluster* en ausencia de efectos de campo eléctrico, son mucho más cercanas a los valores experimentales [56].

Los valores absolutos de las frecuencias calculadas sugieren una interpretación alternativa, donde participa la adsorción de aniones bicarbonato. En este caso, la comparación de los valores calculados con los experimentales indica que la señal del espectro IR correspondiente al electrodo de Pt(111), que aparece a 1421 cm^{-1} a un potencial de 0.6 V (Figura 8.5), puede atribuirse también a bicarbonato adsorbido en una posición *short-bridge*. El valor teórico de esta frecuencia es de 1412 cm^{-1} y, efectivamente, este es el sitio de adsorción más estable. La segunda banda en el espectro de la Figura 8.5 aparece en la región entre 1515-1537 cm^{-1} , pero sólo a potenciales mayores que 0.65 V. Resulta interesante resaltar que este potencial coincide con una señal clara en el voltamograma de la Figura 8.4B (curva a). Esta señal sugiere que, bajo estas condiciones electroquímicas, se está formando una nueva especie en un proceso que involucra cierta transferencia de carga. Todo ello parece indicar que la nueva especie podría ser carbonato, formado a partir de dióxido de carbono (como se refleja en la Ecuación 8.5) o a partir de bicarbonato adsorbido, según



La hipótesis de que esta reacción ácido-base superficial tenga lugar viene reforzada por la dependencia con el pH que muestra la Figura 8.9, obtenida

para el electrodo de Pt(111) en la disolución saturada de CO_2 . De este espectro también se puede deducir que la disociación de bicarbonato adsorbido, como un estadio intermedio en el proceso de adsorción a partir de dióxido de carbono, ocurre a valores de pH inferiores que en la disolución. Dicho de otra forma, la constante de disociación de bicarbonato adsorbido es mayor que la de bicarbonato en disolución. Este hecho puede explicar la observación de ambas especies adsorbidas, carbonato y bicarbonato, en una disolución donde al pH de trabajo la especie predominante es el dióxido de carbono. En estas circunstancias, las constantes de equilibrio de las reacciones mostradas en las Ecuaciones 8.4 y 8.5 son mayores que las típicas obtenidas en disolución. Se ha observado un comportamiento semejante con otros ácidos débiles como acético [14] y oxálico [18] en electrodos de platino. No obstante, esta no es una tendencia general, puesto que en el caso de bisulfato adsorbido sobre una superficie electródica de Pt(111), se han encontrado valores de constantes de disociación dependientes del potencial menores que los observados en disolución [17]. En cuanto al sitio de adsorción de la molécula de carbonato sobre superficies de Pt(111), cabe notar que las posiciones *short* y *long-bridge* son casi degeneradas energéticamente. Sin embargo, las frecuencias calculadas son lo suficientemente diferentes como para poder asignar la banda observada por encima de 1500 cm^{-1} a carbonato en una posición *short-bridge*.

En el sistema Pd/Pt(111) no hay ninguna señal del voltamograma en la región de potencial cercana a 0.65 V, y esto concuerda con la presencia de una sola banda en el espectro IR, y por tanto una sola especie. Siguiendo el mismo razonamiento que el empleado con el sistema de platino, la banda a 1404 cm^{-1} observada para potenciales por encima de 0.4 V en las Figuras 8.11 y 8.12, puede asignarse a bicarbonato adsorbido en una posición *short-bridge*, cuya frecuencia vibracional teórica correspondiente es de 1415 cm^{-1} . A diferencia de la superficie de Pt(111), al aumentar el potencial de electrodo en la superficie de Pd/Pt(111) no se consigue la evolución de bicarbonato a carbonato. Este comportamiento se atribuye a que el recubrimiento superficial de adsorbato formado a partir de dióxido de carbono es menor cuando el electrodo de Pt(111) está recubierto por una capa de paladio. El hecho de que se produzca un recubrimiento más bajo se debe a la coadsorción de aniones hidroxilo, ampliamente favorecida en los átomos de paladio superficiales. Las curvas de densidad de carga refuerzan la hipótesis de dicho proceso de coadsorción, pues se calcula que tanto para la superficie de Pt(111) como para la de Pd/Pt(111) la carga a 0.90 V es similar, mientras que el consumo de dióxido de carbono es menor en el último caso. Las posiciones superficiales ocupadas por OH adsorbido dejan de estar disponibles para la adsorción de especies carbonato. Como no se observan bandas de carbonato adsorbido ni

quiera a pH 2, para el cual la señal de carbonato predomina en el caso del electrodo de Pt(111) libre, se puede decir que la constante de disociación de bicarbonato adsorbido sobre electrodos de Pt(111) recubiertos de paladio es menor que sobre los de Pt(111) libre.

El origen de la pequeña banda de adsorbato a 1330 cm^{-1} requiere algún comentario adicional. Esta es la única señal afectada cuando se cambia el agua por óxido de deuterio como disolvente en los experimentos espectroelectroquímicos. Este comportamiento, junto con la presencia de dicha señal siempre que aparecen las bandas entre 1400 y 1460 cm^{-1} , sugiere asignarla a un modo vibracional de bicarbonato adsorbido, lo cual refuerza la interpretación teórica de los espectros que se ha dado anteriormente. Es más, esta banda ya fue asignada al modo de tensión simétrico OCO de bicarbonato adsorbido de forma bidentada, y se apeló a la coadsorción de agua para explicar el efecto del potencial de electrodo sobre la frecuencia de la banda [13]. A partir de los datos de la Tabla 8.9 y del hecho de que la banda a 1330 cm^{-1} no se observa en la disolución de D_2O , parece justificado asignarla al modo de deformación HO_1C de bicarbonato adsorbido. No obstante, esta asignación debe hacerse con precaución, ya que la estructura de bicarbonato adsorbido indica que el disolvente puede influir considerablemente en este modo vibracional, lo cual no es el caso para los modos relacionados con el enlace C-O [20, 56].

8.6. Otros recubrimientos

Como complemento a los resultados obtenidos en las secciones anteriores, se exploraron recubrimientos alternativos para los sistemas de los que se disponía de información experimental, es decir, las superficies de Pt(111) y Pd/Pt(111). En primer lugar se recurrió a una celda (1×2) con un recubrimiento de 0.5 ML, superior al obtenido con una periodicidad ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$). Con este modelo la única configuración permitida para la adsorción de carbonato es la *short-bridge*, ya que la posición *long-bridge* está impedida por razones estéricas. De hecho, partiendo de una posición inicial *long-bridge*, la optimización de geometrías lleva a un modo de adsorción final en una configuración *short-bridge*. Los parámetros geométricos y energías de adsorción para este recubrimiento se muestran en la Tabla 8.10. Las distancias y ángulos obtenidos son prácticamente idénticos a los que produce la supercelda ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$), pero las energías de enlace son unos 0.3-0.4 eV menores. La Tabla 8.11 muestra las frecuencias armónicas calculadas para este recubrimiento. La principal característica que se puede extraer de estos datos es que la frecuencia de tensión C-O₁ en los sistemas Pt y Pd/Pt ha disminuido en $\sim 25\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 40\text{ cm}^{-1}$, respectivamente, comparados con la su-

Tabla 8.10: Parámetros estructurales (Å y grados) y energías de enlace (eV) de carbonato adsorbido en configuración sh-BD en una celda (1x2).

	Pt	Pd/Pt
d_{C-O_1}	1.229	1.237
d_{C-O_2}	1.326	1.315
d_{C-O_3}	1.327	1.316
$d_{O_2-Sup.}$	2.020	2.004
$d_{O_3-Sup.}$	2.018	1.999
$\widehat{O_2CO_3}$	123.2	123.1
$E_{ads.}$	2.48	2.44

Tabla 8.11: Frecuencias vibracionales (cm^{-1}) de carbonato adsorbido en configuración sh-BD en una celda (1x2).

MNV	Pt	Pd/Pt
$\nu(CO_1)$	1565	1529
$\nu_{as}(CO)$	1168	1223
$\nu_s(CO)$	931	968
$\pi(C)$	658	664
$\delta(OCO)$	638	620
$\delta(OCO)$	635	615

Tabla 8.12: Parámetros estructurales (Å y grados) y energías de enlace (eV) de bicarbonato adsorbido en configuración sh-BD en una celda (1x2).

	Pt	Pd/Pt
d_{H-O_1}	0.981	0.979
d_{C-O_1}	1.364	1.361
d_{C-O_2}	1.266	1.264
d_{C-O_3}	1.273	1.273
$d_{O_2-Sup.}$	2.139	2.102
$d_{O_3-Sup.}$	2.128	2.077
$\widehat{O_2CO_3}$	130.4	129.6
$E_{ads.}$	2.37	2.21

percelda ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$). Como consecuencia de este comportamiento, en el modelo de Pt el valor calculado se aproxima más al obtenido experimentalmente.

A continuación se repitieron los cálculos para la molécula de bicarbonato adsorbida con este recubrimiento. De nuevo la única configuración permitida es la *short-bridge*, cuyos parámetros geométricos y energías de enlace se muestran en la Tabla 8.12. Tal y como sucedía con la molécula de carbonato, las distancias de enlace y ángulos calculados son los mismos que para el modelo ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$), y la energía de enlace es aproximadamente 0.4 eV menor en el caso del bimetal. Sin embargo, dicha energía varía en tan sólo ~ 0.1 eV para la molécula de bicarbonato adsorbida sobre platino, si la comparamos con el modelo a recubrimiento $\theta = 0.33$ ML. Del mismo modo, se calcularon las frecuencias del sistema, y los resultados se presentan en la Tabla 8.13. De los valores de dicha tabla se puede observar que la frecuencia de tensión C-O₁ para ambas superficies ha aumentado en ~ 15 cm⁻¹ respecto al recubrimiento de 0.33 ML. Este comportamiento es justo el contrario que el observado para la molécula de carbonato.

El siguiente recubrimiento explorado, $\theta = 0.22$ ML, es menor que el obtenido con la periodicidad ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$), y se consigue utilizando la celda fundamental ($\sqrt{3} \times \sqrt{7}$). Como se vio en el caso de la estructura (1x2), los parámetros geométricos para la molécula de carbonato no varían respecto a los obtenidos con la celda ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$). No obstante, con este modelo se obtienen unas energías de enlace para la posición *short-bridge* unos 0.10-0.18 eV mayores, lo cual se desprende de los valores de la Tabla 8.14. La principal diferencia que se observa en este régimen de recubrimiento es que la adsorción sobre la superficie de

180 **Carbonato y Bicarbonato en Pt(111) y Pd/Pt(111)**

Tabla 8.13: Frecuencias vibracionales (cm^{-1}) de bicarbonato adsorbido en configuración sh-BD en una celda (1x2).

MNV	Pt	Pd/Pt
$\nu(HO_1)$	3624	3654
$\nu_{as}(CO)$	1555	1535
$\nu(CO_1)$	1425	1430
$\delta(HO_1C)$	1258	1241
$\nu_s(CO)$	1020	1015
$\pi(C)$	693	696
$\delta(OCO)$	678	670
$\delta(OCO)$	637	630
$\pi(H)$	338	334

Tabla 8.14: Parámetros estructurales (\AA y grados) y energías de enlace (eV) de carbonato adsorbido sobre una celda ($\sqrt{3} \times \sqrt{7}$).

	Pt		Pd/Pt	
	sh-BD	sh-BD	sh-BD	lg-BD
d_{C-O_1}	1.229	1.231	1.219	
d_{C-O_2}	1.329	1.325	1.310	
d_{C-O_3}	1.328	1.323	1.379	
$d_{O_2-Sup.}$	2.026	2.013	2.020	
$d_{O_3-Sup.}$	2.025	2.009	1.660	
$\widehat{O_2CO_3}$	123.2	121.9	118.5	
$E_{ads.}$	2.89	3.04	3.10	

Tabla 8.15: Frecuencias vibracionales (cm^{-1}) de carbonato adsorbido sobre una celda ($\sqrt{3}\times\sqrt{7}$).

	sh-BD			lg-BD	
	MNV	Pt	Pd/Pt	MNV	Pd/Pt
$\nu(CO_1)$	1593	1589	$\nu(CO_1)$	1648	
$\nu_{as}(CO)$	1167	1182	$\nu(CO_2)$	1119	
$\nu_s(CO)$	932	952	$\nu(CO_3)$	826	
$\pi(C)$	702	722	$\pi(C)$	731	
$\delta(OCO)$	637	627	$\delta(OCO)$	647	
$\delta(OCO)$	620	615	$\delta(OCO)$	580	

Pd/Pt está permitida en una configuración *long-bridge*, mientras que ésta es una situación inestable sobre la superficie de platino. La energía de enlace de dicho sistema de quimisorción es 0.22 eV mayor que la calculada en la celda ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$), y es prácticamente degenerada a la posición *short-bridge*. La Tabla 8.15 muestra que, al contrario que en la situación de alto recubrimiento, para la superficie de platino la frecuencia del modo C-O₁ es la misma que en la estructura ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$). Por lo tanto, este modo tan sólo es perturbado cuando se alcanzan altos recubrimientos, como es el caso de la celda (1x2). Sin embargo, sobre la superficie de Pd/Pt en posición *short-bridge* se observa un aumento de unos 20 cm^{-1} respecto a la celda ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$), mientras que dicho modo se mantiene inalterado en posiciones *long-bridge*.

Seguidamente se comentan también los resultados obtenidos con la molécula de bicarbonato en la celda ($\sqrt{3}\times\sqrt{7}$). Para esta especie, tan sólo resulta estable la posición *short-bridge*, tanto en la superficie de platino como en la bimetalica. Según la Tabla 8.16, los resultados para las geometrías de bicarbonato adsorbido en posiciones *short-bridge* tanto sobre superficies de Pt(111) como de Pd/Pt(111) son los mismos que para el recubrimiento $\theta = 0.33$ ML, así como también lo son las energías de adsorción. Las frecuencias obtenidas para estas estructuras se muestran en la Tabla 8.17, donde se aprecia que el modo $\nu(CO_1)$ se ha desplazado, disminuyendo unos 20 cm^{-1} respecto a la celda ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$). En el caso de la molécula de bicarbonato se puede concluir, por tanto, que en regímenes de bajo recubrimiento la estructura del adsorbato es independiente de la celda utilizada.

Tabla 8.16: Parámetros estructurales (Å y grados) y energías de enlace (eV) de bicarbonato adsorbido en configuración sh-BD en una celda ($\sqrt{3} \times \sqrt{7}$).

	Pt	Pd/Pt
d_{H-O_1}	0.979	0.979
d_{C-O_1}	1.355	1.358
d_{C-O_2}	1.268	1.267
d_{C-O_3}	1.279	1.278
$d_{O_2-Sup.}$	2.139	2.121
$d_{O_3-Sup.}$	2.126	2.109
$\widehat{O_2CO_3}$	130.1	129.3
$E_{ads.}$	2.44	2.66

Tabla 8.17: Frecuencias vibracionales (cm^{-1}) de bicarbonato adsorbido en configuración sh-BD en una celda ($\sqrt{3} \times \sqrt{7}$)

MNV	Pt	Pd/Pt
$\nu(HO_1)$	3673	3671
$\nu_{as}(CO)$	1520	1515
$\nu(CO_1)$	1394	1394
$\delta(HO_1C)$	1210	1203
$\nu_s(CO)$	1019	1014
$\pi(C)$	738	742
$\delta(OCO)$	670	656
$\delta(OCO)$	622	614
$\pi(H)$	511	521

8.7. Carbonato coadsorbido con hidrógeno

Debido a la estructura de la doble capa electroquímica y los procesos ácido-base que se suceden en el seno de la misma, existen otros modelos plausibles para explicar los espectros estudiados en las secciones anteriores. Uno de ellos tiene en cuenta la posibilidad de que el adsorbato no sea una molécula de bicarbonato, sino una molécula de carbonato junto con un átomo de hidrógeno coadsorbido sobre la superficie. El hidrógeno es una especie que se absorbe con facilidad en las superficies de platino, por lo que puede encontrarse comúnmente sobre las mismas. En el modelo propuesto el hidrógeno ácido responsable del equilibrio carbonato-bicarbonato se sitúa a una distancia tal que no se puede considerar formando parte del adsorbato. Por tanto, se realizaron cálculos donde intervienen estas dos especies sobre una superficie de Pt(111), en el modo de adsorción más estable para el carbonato (*short-bridge*) y con la periodicidad ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$), a fin de comparar con los resultados anteriores. El átomo de hidrógeno adsorbido se sitúa en la posición *top* que queda libre dentro de la celda unidad. La optimización de geometrías conduce a una estructura de carbonato idéntica a la obtenida en ausencia de hidrógeno. En cuanto a las frecuencias de vibración, tan sólo existen ligeras variaciones, pero la banda principal permanece invariable a 1591 cm^{-1} . Se observa una nueva señal a 2291 cm^{-1} , asignada a la translación frustrada del hidrógeno, pero es muy débil, con una intensidad relativa del 4%. Este escenario también es compatible con el espectro de la Fig. 8.5, pues la señal debida al átomo de hidrógeno quedaría oculta por la banda de consumo de CO_2 . La formación de esta estructura se puede ver favorecida con el aumento del pH del entorno, ya que el átomo de hidrógeno puede ser arrancado de la molécula de bicarbonato y quedar adsorbido sobre la superficie. Según los cálculos realizados, éste se situaría en una posición *top*, a una distancia de 1.556 \AA del átomo de platino superficial. También parece consistente el proceso contrario, en el cual los átomos de hidrógeno adsorbidos sobre la superficie del electrodo podrían interactuar con moléculas de carbonato adsorbidas, y quedar enlazados a ellas debido al pH ácido de la disolución. Sería interesante comprobar si existe un estado de transición que conecte el modelo de carbonato más átomo de hidrógeno con el modelo de bicarbonato, y obtener el valor de la barrera energética para el camino de reacción correspondiente. Este dato daría una idea de la facilidad del proceso de formación de bicarbonato a partir de carbonato e hidrógeno sobre la superficie del electrodo.

Tabla 8.18: Datos estructurales (\AA y grados) de carbonato y bicarbonato adsorbidos sobre Pt(111), compartiendo una celda $(\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}) - R30^\circ$.

	CO_3^{2-}	HCO_3^-
d_{H-O_1} (\AA)		0.981
d_{C-O_1} (\AA)	1.234	1.333
d_{C-O_2} (\AA)	1.326	1.276
d_{C-O_3} (\AA)	1.326	1.283
$d_{O_2-Sup.}$ (\AA)	2.031	2.098
$d_{O_3-Sup.}$ (\AA)	2.029	2.088
$\widehat{O_2CO_3}$	123.0	128.7

8.8. Coadsorción de carbonato y bicarbonato

Otro modelo complementario que cabría tener en cuenta, se basa en la posibilidad de que sobre la superficie metálica se hallara adsorbida una capa mezclada de carbonato y bicarbonato en la misma proporción. A fin de poder acomodar las dos moléculas fue necesario utilizar una celda unidad $(\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}) - R30^\circ$, que contiene una molécula de carbonato y otra de bicarbonato en su interior. Se escogió la superficie de Pt(111) para realizar los cálculos, pues es sobre la que se tienen indicios de la adsorción de ambas especies (ver Sección 8.5). Asimismo, únicamente se estudió el sitio de adsorción *short-bridge* ya que es el más estable de entre todos los posibles. Los resultados obtenidos para este sistema, diferenciados para cada molécula, se muestran en la Tabla 8.18. Se observa que las estructuras calculadas son semejantes a las descritas en la Sección 8.4. Tan sólo existen pequeñas diferencias en la molécula de bicarbonato, que se acerca 0.1 \AA a la superficie, disminuye la distancia C-O₁ (1.333 \AA comparado con 1.358 \AA cuando sólo hay bicarbonato sobre la superficie) y cierra su ángulo $\widehat{O_2CO_3}$ en 1.5 grados. También se han obtenido las frecuencias vibracionales, calculadas sobre las geometrías de equilibrio, y se muestran en la Tabla 8.19. Los resultados reproducen los obtenidos con cada especie por separado, con diferencias que en ningún caso superan el 3%. Cabe destacar que la mayoría de los modos normales del carbonato están desacoplados de los del bicarbonato, excepto en un par de casos. El modo $\nu_{as}(CO)$ se acopla al

Tabla 8.19: Frecuencias vibracionales (cm^{-1}) de carbonato y bicarbonato adsorbido sobre Pt(111), en una celda $(\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}) - R30^\circ$.

MNV	Carbonato	Bicarbonato
$\nu(HO_1)$		3644
$\nu_{as}(CO)$	1192	1485
$\nu(CO_1)$	1589	1414
$\delta(HO_1C)$		1188
$\nu_s(CO)$	954	1036
$\pi(C)$	714	733
$\delta(OCO)$	657	675
$\delta(OCO)$	640	640
$\pi(H)$		508

$\delta(HO_1C)$ de bicarbonato, y el modo $\delta(OCO)$ a 640 cm^{-1} lo hace con el modo $\delta(OCO)$ del bicarbonato que aparece a la misma frecuencia. Los dos modos de vibración más intensos son los debidos a la tensión C-O₁ del carbonato y bicarbonato (a 1589 y 1414 cm^{-1} , respectivamente), siendo la intensidad del primero un 26 % la del segundo. El tercer modo más importante corresponde a $\delta(HO_1C)$ del bicarbonato y su intensidad es un 19 % de la del pico principal. En la Figura 8.14 se muestra el espectro simulado del sistema estudiado, obtenido con la aplicación *o2m* (ver Capítulo 10). Cabe apuntar que este espectro es compatible con el espectro experimental mostrado en la Fig 8.5, para la disolución saturada en CO₂ sobre un electrodo monocristalino de Pt(111).

8.9. Energías de adsorción de los aniones

Siguiendo un sencillo modelo se puede obtener una estimación de las energías de adsorción de los aniones, según la fórmula

$$EA_{ion} = EA_{neutr} + E_{ion}^{ads} - E_{neutr}^{ads} + (n\Phi) \quad (8.7)$$

donde EA_{neutr} es la energía de adsorción del sistema neutro, E_{ion}^{ads} es la energía del adsorbato iónico, E_{neutr}^{ads} la energía del adsorbato neutro, n la carga del anión y Φ la función de trabajo del metal que forma la superficie. Se calcularon dichas energías para las posiciones de adsorción más estables, *short-bridge*, y los resultados se muestran en la Tabla 8.20. Los valores obtenidos son exotérmicos,

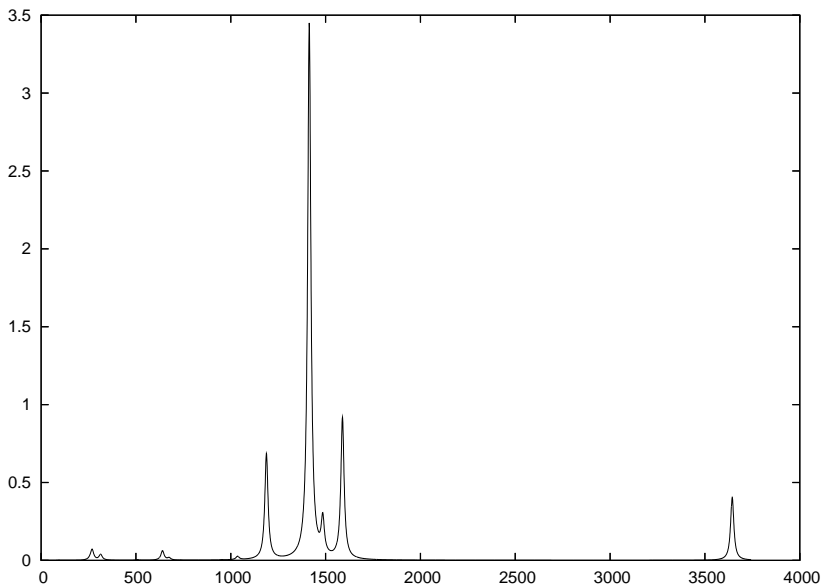


Figura 8.14: Espectro IR calculado para una capa de carbonato-bicarbonato en relación 1:1, adsorbida sobre una superficie de Pt(111) con una periodicidad $(\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}) - R30^\circ$

Tabla 8.20: Energías de adsorción (eV) calculadas para los aniones carbonato y bicarbonato adsorbidos en posición *short-bridge* sobre una superficie de Pt(111).

	Pd	Pt	Pd/Pt
CO_3^{2-}	5.97	6.15	6.05
HCO_3^-	4.31	4.32	4.44

superiores a los que se consiguen con modelos de adsorbato neutros (del orden de ~ 4 eV mayores), por lo que se aproximan más a los obtenidos con cálculos de *cluster* y modelos aniónicos. En todas las superficies estudiadas, la adsorción de carbonato está más favorecida que la de bicarbonato, aunque esta diferencia es mayor en el caso del platino (1.83 eV) que en el del Pd/Pt (1.61 eV). Estos datos concuerdan con el hecho de que, si se dan las condiciones favorables para la formación de carbonato (pH, etc...), ésta se observe más fácilmente en los espectros realizados sobre superficies de platino que en los recubiertos de paladio.

8.10. Conclusiones

En este capítulo se ha presentado un estudio combinado espectroelectroquímico *in situ* y teórico de aniones carbonato y bicarbonato adsorbidos sobre electrodos de Pt(111) y Pd/Pt(111). Estas especies se forman mediante un proceso de adsorción-desorción dependiente del potencial, en una disolución de ácido perclórico saturada en CO₂, que confirma la existencia de constantes ácido-base superficiales diferentes a las observadas en disolución. En el caso del electrodo de Pt(111), la combinación de los resultados voltamétricos y de FTIR sugiere que la especie de carbonato adsorbida puede formarse a partir de dióxido de carbono o a partir de aniones bicarbonato adsorbidos, en un proceso de transferencia de carga que tiene lugar a potenciales mayores que 0.65 V. El recubrimiento superficial relativo de carbonato y bicarbonato adsorbido depende tanto del potencial de electrodo como del pH de la disolución. Éste no es el caso del electrodo de platino recubierto de paladio, en el cual aparentemente sólo existe una especie en todo el intervalo de potenciales estudiado. Aunque la asignación directa de las bandas del espectro vibracional no resulta sencilla, los cálculos con modelos DFT permiten distinguir entre dos posibles interpretaciones. En un caso, las bandas que aparecen en el espectro FTIR de los electrodos de platino y paladio-platino se atribuyen a moléculas de carbonato interaccionando en diferentes posiciones de adsorción sobre la superficie metálica. Sin embargo, la enorme diferencia ($130\text{-}150\text{ cm}^{-1}$) entre los valores experimentales y los calculados apunta a la necesidad de una interpretación alternativa. Se propone entonces que las señales iniciales, observadas a bajos potenciales en ambos espectros de Pt(111) y Pd/Pt(111), se deben a moléculas de bicarbonato adsorbidas en una configuración *short-bridge* bidentada. En este caso, la diferencia entre el experimento y los cálculos de un sistema modelo se reduce a 30 cm^{-1} como máximo. Además, esta última interpretación es compatible con varias observaciones. En primer lugar, en el electrodo

de platino la formación de carbonato viene acompañada de la aparición de una nueva banda a mayores frecuencias. En segundo lugar, en el caso del electrodo de platino recubierto de paladio, esta reacción no se observa y se espera encontrar tan sólo moléculas de bicarbonato en una configuración *short-bridge* sobre la superficie metálica. Finalmente, los efectos isotópicos sobre la banda que aparece a 1330 cm^{-1} proveen una evidencia directa de la presencia de bicarbonato adsorbido.

La discusión anterior se basa en los cálculos DFT realizados a diferentes recubrimientos. No obstante, se utilizaron otros modelos para complementar los resultados obtenidos. Uno de estos modelos contempla la coadsorción de carbonato con un átomo de hidrógeno superficial, y está relacionado con el pH de la disolución. El otro, presenta una molécula de carbonato y otra de bicarbonato en la misma celda, simulando una situación de coadsorción equimolar con ambas especies. Los resultados derivados del uso de estos modelos alternativos son compatibles con la interpretación realizada anteriormente. Finalmente, y mediante un sencillo método que tiene en cuenta varias referencias energéticas, se obtienen unos valores aproximados de las energías de adsorción de las especies aniónicas.

Como conclusión general, el presente estudio muestra que el uso combinado de experimentos espectroelectroquímicos y cálculos desde primeros principios es una herramienta muy potente para la interpretación de interfases electroquímicas complejas.

Bibliografía

- [1] "Comprehensive Treatise of Electrochemistry, The Double Layer", J.O'M Bockris, B.E Conway, E. Yeager, Eds., Plenum Press, New York, 1980, Vol 1.
- [2] J.O'M Bockris, S.U.M. Khan, Surface Electrochemistry. A Molecular Approach, Plenum Press, New York, 1993.
- [3] "Interfacial Electrochemistry: Theory, Experiments and Applications", A. Wieckowski, Ed., Marcel Dekker Inc., New York, 1999.
- [4] J. Clavilier, J. Electroanal. Chem. 107 (1980) 211.
- [5] J. Clavilier, D. Armand, S.G. Sun, M. Petit, J. Electroanal. Chem. 205 (1986) 267.
- [6] T. Iwasita, F.C. Nart, a) Advances in Electrochemical Science and Engineering, H. Gerischer, C.W. Tobias, Eds., VCH, Weinheim, 1995, Vol.4, Ch.3. b) Prog. Surf. Sci. 55 (1997) 271.
- [7] C. Korzeniewski, Crit. Rev. Anal. Chem. 27 (1997) 81.
- [8] A. Rodes, J.M. Pérez, A. Aldaz, "Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology and Applications", W. Vielstich, A. Lamm, H.A. Gasteiger, Eds., John Wiley, Chichester, UK, 2003, p. 191.
- [9] P.W. Faguy, N.S. Marinkovic, Langmuir 12 (1996) 243.
- [10] F.C. Nart, T. Iwasita, M. Weber, Electrochim. Acta 39 (1994) 961.
- [11] A. Rodes, E. Pastor, T. Iwasita, J. Electroanal. Chem 369 (1994) 183.
- [12] A. Rodes, E. Pastor, T. Iwasita, J. Electroanal. Chem. 373 (1994) 171.

- [13] T. Iwasita, A. Rodes, E. Pastor, J. Electroanal. Chem. 383 (1995) 181.
- [14] A. Rodes, E. Pastor, T. Iwasita, J. Electroanal. Chem. 376 (1994) 109.
- [15] Y. Shingaya, M. Ito, J. Electroanal. Chem. 467 (1999) 299.
- [16] K. Arihara, F. Kitamura, T. Osaka, K. Tokuda, J. Electroanal. Chem. 510 (2001) 128.
- [17] A. Lachenwitzer, N. Li, J. Lipkowski, J. Electroanal. Chem. 532 (2002) 85.
- [18] A. Berná, A. Rodes, J.M. Feliu, J. Electroanal. Chem. 563 (2004) 49.
- [19] K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, John Wiley & Sons, New York, 1986.
- [20] A. Markovits, M. García-Hernández, J.M. Ricart, F. Illas, J. Phys. Chem. B 103 (1999) 509.
- [21] M.J. Llorca, J.M. Feliu, A. Aldaz, J. Clavilier, J. Electroanal. Chem 351 (1993) 299.
- [22] M. Baldauf, D.M. Kolb, Electrochim. Acta 38 (1993) 2145.
- [23] J. Inukai, M. Ito, J. Electroanal. Chem. 358 (1993) 307.
- [24] G. Attard, R. Price, A. Al-Akl, Electrochim. Acta 39 (1994) 1525.
- [25] R. Gómez, A. Rodes, J.M. Pérez, J.M. Feliu, A. Aldaz, Surf. Sci. 327 (1995) 202.
- [26] H. Naohara, S. Ye, K. Uosaki, J. Phys. Chem. B 102 (1998) 4366.
- [27] B. Álvarez, A. Rodes, J.M. Pérez, J.M. Feliu, J.L. Rodríguez, E. Pastor, Langmuir 16 (2000) 4695.
- [28] N.M. Markovic, C.A. Lucas, V. Climent, V. Stamenkovic, P.N. Ross, Surf. Sci. 465 (2000) 103.
- [29] B. Álvarez, V. Climent, A. Rodes, J.M. Feliu, J. Electroanal. Chem. 497 (2001) 125.
- [30] B. Álvarez, V. Climent, A. Rodes, J.M. Feliu, Phys.Chem.Chem.Phys. 3 (2001) 3269.

- [31] A. Gil, A. Clotet, J.M. Ricart, F. Illas, B. Álvarez, A. Rodes, J.M. Feliu, *J. Phys. Chem B* 105 (2001) 7263.
- [32] J.M. Feliu, B. Álvarez, V. Climent, A. Rodes, "Thin Films: Preparation, Characterization, Applications", M.P. Soriaga, Ed., Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2002, p. 37.
- [33] M. Arenz, V. Stamenkovic, T.J. Schmidt, K. Wandelt, P.N. Ross, N.M. Markovic, *Surf. Sci.* 506 (2002) 287.
- [34] A. Rodes, E. Pastor, T. Iwasita, *J. Electroanal. Chem.* 377 (1994) 215.
- [35] A. Berna, A. Rodes, J.M. Feliu, F. Illas, A. Gil, A. Clotet, J.M. Ricart, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 17928.
- [36] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev B* 47 (1993) RC558.
- [37] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 11169.
- [38] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* 59 (1998) 1758.
- [39] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 6671.
- [40] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [41] M.J. Frisch et al., *Gaussian 98, Revision A.6*, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1998.
- [42] D. Curulla, A. Clotet, J.M. Ricart, F. Illas, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 5246.
- [43] A. Gil, A. Clotet, J.M. Ricart, G. Kresse, M. García-Hernández, N. Rosch, P. Sautet, *Surf. Sci.* 530 (2003) 71.
- [44] P.J. Hay, W.R. Wadt, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 299.
- [45] J. Clavilier, R. Albalat, R. Gómez, J.M. Orts, J.M. Feliu, *J. Electroanal. Chem.* 360 (1993) 325.
- [46] J.M. Orts, R. Gómez, J.M. Feliu, A. Aldaz, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 1519.
- [47] V. Climent, R. Gómez, J.M. Orts, A. Rodes, A. Aldaz, J.M. Feliu, "Interfacial Electrochemistry: Theory, Experiments and Applications", A. Wieckowski, Ed., Marcel Dekker, New York, 1999, Chapter 26.

- [48] M.J. Weaver, *Langmuir* 14 (1998) 3932.
- [49] V. Climent, R. Gómez, J.M. Orts, A. Aldaz, J.M. Feliu, *Electrochemical Double Layer*, C. Korzeniewski, B.E. Conway, Eds., *The Electrochemical Society*, 1997, Vol. 97-17, p. 222.
- [50] B. Álvarez, J.M. Feliu, J. Clavilier, *Electrochem. Com.* 4 (2002) 379.
- [51] J. Robinson, D.P. Woodruff, *Surf. Sci.* 556 (2004) 193.
- [52] E.M. Patrito, P. Paredes Olivera, *Electrochim. Acta* 44 (1998) 1237.
- [53] P. Paredes Olivera, E.M. Patrito, *Electrochim. Acta* 44 (1998) 1247.
- [54] S.A. Wasileski, M.J. Weaver, *J. Electroanal. Chem.* 524 (2002) 219.
- [55] M.J. Weaver, S.Z. Zou, C. Tang, *J. Chem. Phys.* 111 (1999) 368.
- [56] M. García-Hernández, U. Birkenheuer, A. Hu, F. Illas, N. Rösch, *Surf. Sci.* 471 (2001) 151.

Capítulo 9

Propeno adsorbido sobre Pt(111) sulfatado

En el capítulo anterior se estudió una especie aniónica adsorbida sobre una superficie en condiciones electroquímicas. En el presente capítulo se considera otro anión, el ión sulfato, y la formación de un complejo de alquilsulfato sobre la superficie de Pt(111). Se cree que esta molécula juega un papel muy importante en el proceso de oxidación catalítica de propeno sobre superficies de platino sulfatadas. Se propone una estructura para esta especie y se demuestra que el fragmento de sulfato activa considerablemente la molécula de alqueno. El espectro de infrarrojo simulado muestra dos señales a 1047 y 1078 cm^{-1} , que junto con la observación del desdoblamiento de varias bandas de la unidad de sulfato, pueden utilizarse como huella dactilar para identificar la presencia del complejo sobre la superficie. También se propone la existencia de un intermedio oximetalociclo en el posterior proceso de oxidación.

9.1. Introducción

La adsorción de hidrocarburos simples sobre superficies de metales de transición es un proceso de gran importancia, pues es el primer paso que tiene lugar en los procesos de combustión catalítica. En particular, los hidrocarburos de cadena de tres átomos de carbono están presentes en los gases de combustión de automóviles, y el comprender su proceso de oxidación catalítica es crucial para el control de la contaminación. Entre estos hidrocarburos, el propeno es un componente mayoritario en las emisiones de gases de automóviles con catalizador de Pt/Al₂O₃, y su descomposición es un paso crítico en el proceso catalítico general. A fin de mejorar este tipo de catalizadores es importan-

te tener un conocimiento más profundo de la naturaleza y estabilidad de los intermedios involucrados en dicho proceso. Una primera aproximación se consigue estudiando modelos de superficies monocristalinas [1, 2], evitando así las complejidades de los catalizadores reales. En particular, se ha estudiado ampliamente la descomposición de propeno [3–8] y su oxidación [9, 10] sobre superficies de Pt(111).

Siguiendo unos estudios previos realizados con catalizadores reales [11–13], Lee y colaboradores [14, 15] y Wilson y colaboradores [16] investigaron la influencia de especies sulfóxido superficiales en la oxidación de hidrocarburos, sobre superficies de platino monocristalino. Estos autores estudiaron la descomposición térmica y oxidación de propeno sobre superficies limpias y sobre superficies con promotores de sulfato, sugiriendo la formación de un nuevo complejo de alquilsulfato adsorbido. Esta nueva especie se crea al reaccionar las moléculas de sulfato superficial con propeno a bajas temperaturas. Se obtiene un complejo molecular metaestable 1:1, que descompone a temperatura ambiente liberando CO_2 y SO_2 . No obstante, todavía se desconocen tanto la estructura como las propiedades de dicho complejo adsorbido.

En el presente capítulo, se propone una estructura para el complejo de alquilsulfato quimisorbido sobre la superficie de Pt(111), utilizando metodología DFT y modelos periódicos. Los resultados muestran que dicha especie es estable tras adsorber sobre la superficie y se llegan a esclarecer ciertos aspectos sobre la naturaleza de la interacción sulfato-alqueno.

9.2. Detalles computacionales

Los cálculos se realizaron con el programa VASP [17, 18] y una base de ondas planas para representar la densidad electrónica. Se utilizó como funcional de intercambio-correlación la forma con correcciones de gradiente propuesta por Perdew y Wang (PW91) [19] y un formalismo sin polarización de espín. La interacción electrón-ion se describió mediante la aproximación PAW [20] y la energía límite para la expansión de las ondas planas se fijó en 500 eV. Las integraciones sobre la zona de Brillouin se realizaron en una red $5 \times 5 \times 1$ de puntos Monkhorst-Pack [21].

La superficie de Pt(111) se modelizó con *slabs* periódicos de cuatro capas de átomos de platino, con el adsorbato situado sobre una cara del *slab*. Cada *slab* está separado de su imagen periódica en el eje perpendicular a la superficie por un espacio de vacío equivalente a seis capas metálicas ausentes, a fin de evitar interacciones entre *slabs*. Debido al tamaño de la molécula de propeno, para simular su adsorción sobre la superficie sulfatada se requirió una

supercelda $p(3 \times 3)$. La optimización de geometría incluyó todos los grados de libertad de los adsorbatos y de las dos primeras capas del metal, mientras que los dos planos inferiores de la superficie se mantuvieron fijos a la geometría del seno del platino. Los cálculos de frecuencias se realizaron numéricamente, construyendo la matriz Hessiana a partir de pequeños desplazamientos (0.02 \AA) de los átomos de adsorbato, y manteniendo fijos los átomos metálicos de la superficie. También se calcularon las intensidades IR a partir de los momentos dipolares dinámicos de los modos de vibración. Todos los espectros simulados se obtuvieron utilizando funciones lorentzianas, con un ancho de banda de 10 cm^{-1} y una resolución de 0.5 cm^{-1} .

9.3. Resultados y discusión

En primer lugar se consideró la adsorción de SO_4 sobre Pt(111). Después de una exploración sistemática de los diferentes modos de adsorción, se pudo concluir que la molécula de SO_4 se adsorbe sobre un hueco tricoordinado, presentando una simetría local C_{3v} . Los tres átomos de oxígeno equivalentes interactúan con tres átomos de platino vecinos, mientras que el cuarto átomo de oxígeno apunta en dirección contraria a la superficie metálica. Todas las distancias de enlace Pt-O son de 2.11 \AA , las distancias S-O internas son de 1.54 \AA y 1.43 \AA para los tres átomos de oxígeno equivalentes y para el átomo de oxígeno apical, respectivamente. El ángulo \widehat{OSO} que involucra a dos átomos de oxígeno directamente enlazados con la superficie metálica es de 108° , mientras que el relacionado con el átomo de oxígeno no superficial es de 110° . Los resultados que se presentan concuerdan plenamente con los publicados recientemente por Lin y colaboradores [22] en su estudio teórico sistemático de óxidos de azufre sobre Pt(111).

La estructura más estable que presenta el propeno adsorbido en la celda unidad (3×3) se caracteriza por un enlace di- σ , con el enlace C_1-C_2 paralelo a la superficie sobre una posición *short-bridge*, de acuerdo con la estructura ya observada por Valcárcel y colaboradores [23]. Las distancias Pt-C son de 2.11 \AA y 2.14 \AA en el caso de los átomos C_1 y C_2 , respectivamente, y se determinó una distancia C_1-C_2 de 1.49 \AA . Este último valor representa una elongación considerable, de 0.16 \AA respecto al propeno libre, aproximándose a la distancia de enlace simple C-C del propano (1.54 \AA). Ello implica una reducción notable del carácter de doble enlace. La interacción de las especies adsorbidas con los átomos superficiales del metal tiende a disminuir la fuerza del enlace interno de las moléculas, produciendo distancias de enlace intramoleculares más alargadas. Se han observado elongaciones similares en diferentes moléculas de

alquenos tras adsorber sobre superficies de Pt(111) [24, 25]. El valor teórico de 114° calculado para el ángulo $\widehat{C_3C_2C_1}$ refuerza la hipótesis de un modo de adsorción di- σ , con los átomos C_1 y C_2 adoptando una hibridación tipo sp^2-sp^3 . El grupo metilo presenta dos átomos de hidrógeno apuntando hacia la superficie, pero cabe notar que la rotación de dicho grupo es prácticamente libre, como es habitual. Todas las distancias C-H son equivalentes y cercanas a 1.10 Å.

La formación del complejo de alquilsulfato cambia notablemente la geometría superficial, tanto de la especie de sulfato como de la molécula de propeno (ver Figura 9.1). La molécula de SO_4 se enlaza al átomo C_1 del hidrocarburo a través de uno de sus átomos de oxígeno superficiales (O_1). Por tanto, el enlace C-O adicional creado (1.47 Å) debe ser una especie de “huella dactilar” de este nuevo compuesto. Además, el fragmento de sulfato pierde su simetría C_{3v} como consecuencia de la interacción. En la nueva estructura tan sólo dos átomos de oxígeno permanecen directamente enlazados con la superficie (O_2 y O_3), tal y como muestra la Figura 9.1b. Cabe destacar que el átomo de oxígeno que forma el enlace con el fragmento de propeno (O_1) se ha alejado de la superficie, a una distancia de 2.51 Å. También se observa una elongación importante de las dos distancias Pt-O restantes (Pt- O_2 y Pt- O_3), que aumentan hasta 2.31 Å y 2.21 Å, respectivamente (a comparar con la situación inicial cuando sólo hay sulfato en la superficie, donde todas las distancias son equivalentes, 2.11 Å). Esta diferencia es el resultado de una ligera rotación (5°) del fragmento de sulfato desde su posición original en la superficie de Pt(111) libre (sin propeno coadsorbido). En el caso del átomo de oxígeno directamente enlazado a la molécula de propeno (O_1), la distancia S-O también se ha alargado (1.65 Å). Por otra parte, para el resto de los átomos de oxígeno las distancias S-O se mantienen cercanas a las de la situación inicial. Los ángulos internos \widehat{OSO} también han variado, confirmando el descenso de la simetría local en el fragmento de sulfato. En la nueva estructura, los ángulos \widehat{OSO} que involucran a dos átomos de oxígeno previamente enlazados a la superficie metálica son ahora de 112° ($\widehat{O_2SO_3}$), 105° ($\widehat{O_1SO_3}$) y 101° ($\widehat{O_1SO_2}$), a comparar con el valor inicial de 108° , equivalente para todos los ángulos de la molécula de sulfato adsorbida. Los ángulos relacionados con el átomo de oxígeno apical son ahora de 115° ($\widehat{O_2SO_a}$), 112° ($\widehat{O_3SO_a}$) y 108° ($\widehat{O_1SO_a}$), por lo que también difieren del valor previo a 110° (O_a corresponde al átomo de oxígeno apical, no etiquetado en la Figura 9.1 para mayor claridad). Los cambios en la geometría de la molécula de propeno son aún más remarcables que los observados para el fragmento de sulfato. El enlace C_1-C_2 deja de ser paralelo a la superficie de platino, y la

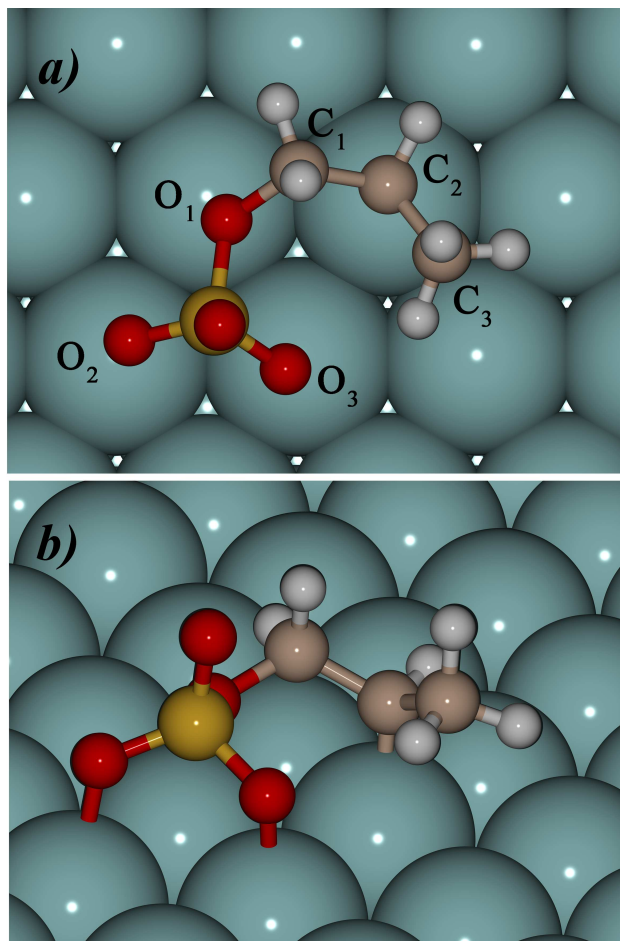
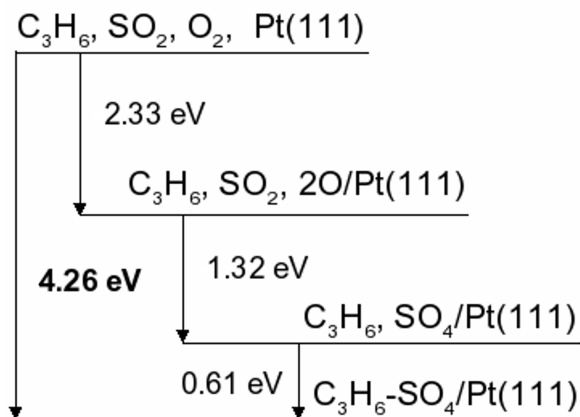


Figura 9.1: Complejo de alquilsulfato adsorbido sobre una superficie de Pt(111): (a) vista de planta y (b) vista de perfil.

molécula queda adsorbida en forma de V a través del átomo C₂. La distancia de enlace C₁-C₂ es de 1.53 Å, muy diferente a la obtenida para el propeno en fase gas (1.33 Å) y a la del propeno adsorbido sobre Pt(111) (1.49 Å) [23]. En la molécula de alquilsulfato el átomo C₁ presenta claramente una hibridación sp³, tal y como puede deducirse del valor del ángulo $\widehat{HC_1H}$ calculado, 109°. Se puede concluir, pues, que el doble enlace está fuertemente activado debido a la formación de la nueva especie. Por otra parte, las distancias C-H no varían significativamente.

Las energías de adsorción dependen del estado de referencia escogido para las especies que forman el supersistema. Habitualmente esta referencia es el estado de menor energía del adsorbato en fase gas. Desafortunadamente, este procedimiento no puede aplicarse a la molécula de SO₄, pues ésta no existe en fase gas. Lee y colaboradores [13, 14] obtuvieron sulfato superficial adsorbiendo SO₂ sobre una superficie de Pt(111) presaturada de oxígeno. Por lo tanto, la energía de adsorción de la molécula de SO₄ sobre superficies de Pt(111) se ha calculado referida al sistema 2O/Pt(111) (dos átomos de oxígeno adsorbidos por celda unidad) y la molécula de SO₂ en fase gas. Siguiendo este procedimiento, se obtuvo una energía de adsorción exotérmica de 1.32 eV. Si se escoge como referencia SO₂+O₂ en fase gas, se obtiene una energía de adsorción de 3.65 eV, cercana al valor de 3.54 eV publicado por Lin y colaboradores [22] para el mismo recubrimiento, ya que también utilizaron la celda p(3x3). La ganancia energética debida a la formación de la especie de alquilsulfato es de 0.61 eV respecto a la superficie sulfatada y el propeno libre. Esta ganancia se reduce a tan sólo 0.1 eV si la referencia es la superficie sulfatada y la molécula de propeno adsorbida. Si se toma como referencia SO₂ y propeno ambos en fase gas, y la superficie precubierta de oxígeno, la energía de adsorción calculada para el complejo de alquilsulfato es de 1.93 eV. Por último, la energía de interacción de la molécula de propeno, SO₂ y O₂, todas en fase gas, con la superficie de platino es de 4.26 eV. Cualquiera de las diferentes elecciones indica claramente que la creación de dicho complejo sobre la superficie de Pt(111) está ampliamente favorecida. Las diferencias energéticas expuestas en este párrafo se resumen en el Esquema 9.1, para mayor claridad.

El análisis de los espectros IR, y en particular la asignación de los modos de vibración del adsorbato, provee una información muy valiosa respecto a la estructura y los modos de enlace de la especie adsorbida. La Figura 9.2 muestra el espectro vibracional calculado para las moléculas de sulfato, propeno y el complejo de alquilsulfato adsorbidos sobre superficies de Pt(111). El espectro de la molécula SO₄ consta de tres picos a 1243, 817 y 577 cm⁻¹. Estos resultados concuerdan con el espectro HREELS de SO₂ adsorbido so-



Esquema 9.1. Diagrama de energías para la formación del complejo de alquilsulfato.

bre Pt(111) precubierto de oxígeno [16] y con cálculos DFT de SO_4 adsorbido sobre Pt(111) [22]. El pico más intenso, que aparece a 1243 cm^{-1} , se asigna al modo de tensión $\nu(S-O_a)$, y ya fue observado por Iwasita y colaboradores [26] como un pico agudo alrededor de 1250 cm^{-1} en un sistema de iones sulfato adsorbidos sobre Pt(111). La señal que aparece a 817 cm^{-1} corresponde al modo de tensión simétrico $\nu(SO_3)$, donde intervienen los tres átomos de oxígeno equivalentes vibrando en fase. Por último, la banda a 577 cm^{-1} está relacionada con la deformación simétrica $\delta(SO_3)$, involucrando a los átomos de oxígeno que interaccionan directamente con la superficie del metal. Todas estas señales aparecen también en el espectro del complejo de alquilsulfato. No se observan cambios significativos en el pico a 1243 cm^{-1} , lo cual concuerda con la ausencia de cambios geométricos apreciables en el enlace $S-O_a$ tras la formación del complejo. La no-equivalencia entre los tres átomos de oxígeno superficiales causa el desdoblamiento de las señales a 817 y 577 cm^{-1} . Aparece una serie de pequeñas señales alrededor de 900 y 600 cm^{-1} , correspondientes a las vibraciones $\nu(SO_3)$ y $\delta(SO_3)$ del fragmento SO_4 combinadas con diferentes modos de la molécula de hidrocarburo. Las dos señales visibles a 1078 y 1047 cm^{-1} son la “huella dactilar” del complejo de alquilsulfato, ya que aparecen en una región donde no existe ninguna señal en el espectro de $SO_4/Pt(111)$ y los picos en el espectro de propeno adsorbido son muy débiles (atención a la escala reducida para los espectros de propeno y alquilsulfato, Figura 9.2b y c).

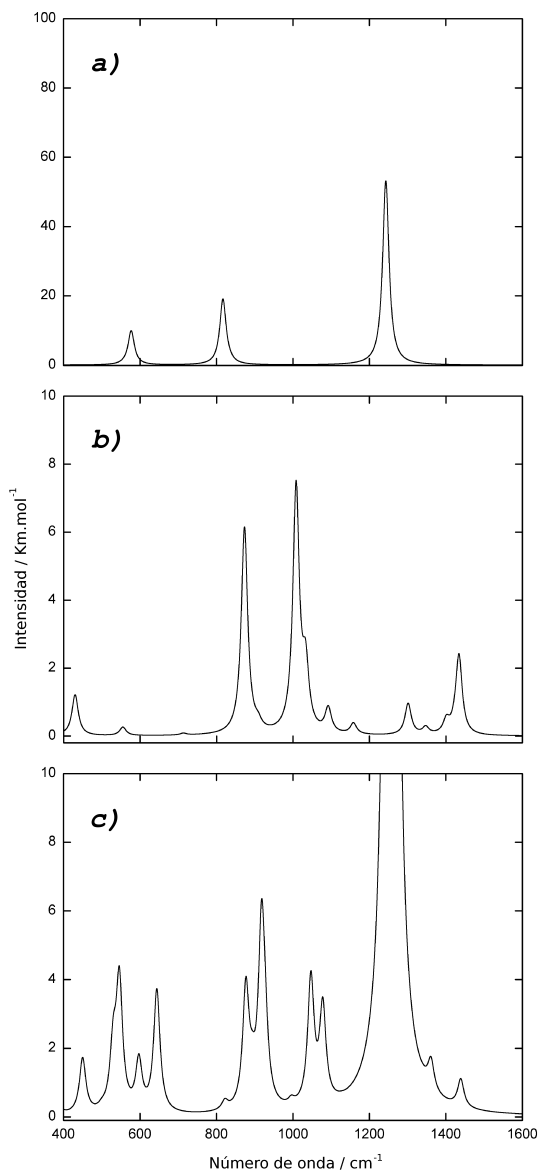


Figura 9.2: Espectros IR teóricos para las moléculas de (a) sulfato, (b) propeno y (c) alquilsulfato, adsorbidas sobre superficies de Pt(111).

Además, ambas bandas presentan alguna contribución del nuevo enlace C-O formado, en especial la señal a 1047 cm^{-1} . Valores entre 1000 y 1200 cm^{-1} son habituales en especies donde existen enlaces simples C-O-S. De hecho, un cálculo de la frecuencia de tensión C-O de la molécula de dimetilsulfato en fase gas, utilizando DFT y un código molecular [27], proporciona un valor de 1023 cm^{-1} . Adicionalmente, el espectro IR teórico de alquilsulfato deuterado ($\text{O}_3\text{SOCD}_2\text{CHCH}_3$) adsorbido sobre Pt(111) muestra las mayores variaciones precisamente en esta región. La banda a 1078 cm^{-1} se desplaza hacia los 1100 cm^{-1} y pierde prácticamente toda su intensidad. Por el contrario, la banda a 1047 cm^{-1} no varía apreciablemente de frecuencia, pero su intensidad es tres veces mayor respecto al complejo no deuterado.

Por último, se realizaron cálculos de prueba a fin de obtener más información sobre la reactividad del intermedio de alquilsulfato. Existen trabajos experimentales que sugieren que el primer paso en la ruta de oxidación de propeno en una corriente de oxígeno a presión es una desorción molecular y una oxideshidrogenación simultánea [28]. En el curso del proceso de oxideshidrogenación, el átomo de hidrógeno vinílico es arrancado de su posición inicial y se forma un intermedio 1-metilvinilo. A la luz de estos datos, se efectuaron cálculos con una geometría inicial donde el átomo de hidrógeno vinílico está situado cerca del fragmento de sulfato. En el proceso de optimización se observó la formación de una nueva especie, mediante la ruptura de los enlaces S-O₁ y S-O₃. Esta reacción produce SO₂, OH y un fragmento de oximetaloalociclo, según muestra la Figura 9.3. Después de la ruptura de los enlaces S-O, el átomo de oxígeno unido a C₁ en la molécula de propeno (O₁) permanece interaccionando con el intermedio de hidrocarburo (enlace C₁-O₁, 1.40 \AA) y queda adsorbido sobre uno de los átomos superficiales del metal (enlace O₁-Pt, 2.00 \AA). Se ha propuesto la existencia de estructuras similares que juegan un papel importante en la epoxidación de olefinas sobre superficies de plata [29, 30]. En esencia, se ha obtenido otro intermedio estable en el camino de oxidación de propeno sobre Pt(111), mediante la eliminación del átomo de hidrógeno vinílico.

9.4. Conclusiones

En resumen, se ha calculado la estructura y el espectro IR de las moléculas de sulfato, propeno y alquilsulfato adsorbidas sobre una superficie de Pt(111). Se ha demostrado que la formación del complejo de alquilsulfato está favorecida energéticamente y proporciona un fundamento teórico a los hallazgos de Lee y colaboradores [14, 15]. Se propone un modelo estructural del complejo, poniendo de manifiesto que la interacción con el fragmento de sulfato activa

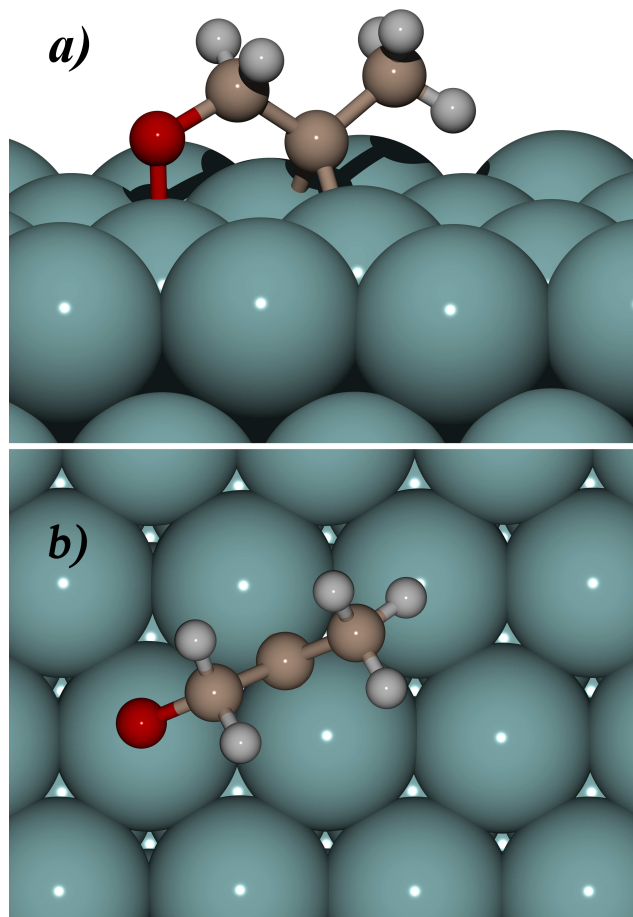


Figura 9.3: Oximetalociclo obtenido tras la sustracción del hidrógeno vinílico del complejo de alquilsulfato sobre la superficie de Pt(111): (a) vista de perfil y (b) vista de planta.

enormemente la molécula de propeno, mediante el debilitamiento del enlace C_1-C_2 . Además, el espectro IR teórico de la especie de alquilsulfato adsorbida muestra una huella con picos que aparecen a 1078 y 1047 cm^{-1} , que pueden ser utilizados para identificar el complejo. También se observa el desdoblamiento de las frecuencias del grupo SO_3 de la unidad de sulfato. Si se separa el hidrógeno vinílico del fragmento alquilo de la molécula de alquilsulfato se obtiene una especie de oximetallociclo, que supuestamente juega un papel importante en los subsiguientes procesos superficiales de oxidación de la molécula de propeno.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
APLICACIÓN DE LA TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD A LA ADSORCIÓN DE MOLÉCULAS
SOBRE SUPERFICIES Y ELECTRODOS METÁLICOS.
Alfred Gil Arranz
ISBN: 978-84-690-7611-8 / DL: T.1216-2007

Bibliografía

- [1] F. Zaera, Chem. Rev. 95 (1995) 2651.
- [2] N. Sheppard, C. De la Cruz, Adv. Catal. 41 (1996) 1.
- [3] R.J. Koestner, M.A. van Hove, G.A. Somorjai, J. Phys. Chem. 87 (1983) 203.
- [4] M. Salmeron, G.A. Somorjai, J. Phys. Chem. 86 (1982) 341.
- [5] N.R. Avery, N. Sheppard, Proc. Roy. Soc. Lond. A 405 (1986) 1.
- [6] R.J. Koestner, J.C. Frost, P.C. Stair, M.A. van Hove, G.A. Somorjai, Surf. Sci. 116 (1982) 85.
- [7] F. Zaera, D. Chrysostomou, Surf. Sci. 457 (2000) 89.
- [8] F. Zaera, D. Chrysostomou, Surf. Sci. 457 (2000) 71.
- [9] A.M. Gabelnick, A.T. Capitano, S.M. Kane, J.L. Gland, D.A. Fischer, J. Am. Chem. Soc. 122 (2000) 143.
- [10] A.M. Gabelnick, J.L. Gland, Surf. Sci. 440 (1999) 340.
- [11] K. Wilson, C. Hardacre, R.M. Lambert, J. Phys. Chem. 99 (1995) 13755.
- [12] K. Wilson, A.F. Lee, C. Hardacre, R.M. Lambert, J. Phys. Chem. B 102 (1998) 1736.
- [13] A.F. Lee, K. Wilson, R.M. Lambert, C.P. Hubbard, R.G. Hurley, R.W. McCabe, H.S. Ghandi, J. Catal. 184 (1999) 491.
- [14] A.F. Lee, K. Wilson, A. Goldoni, R. Larciprete, S. Lizzit, Surf. Sci. 513 (2002) 140.

- [15] A.F. Lee, K. Wilson, A. Goldoni, R. Larciprete, S. Lizzit, *Catal. Lett.* 78 (2002) 379.
- [16] K. Wilson, C. Hadacre, C.J. Baddeley, J. Lüdecke, D.P. Woodruff, R.M. Lambert, *Surf. Sci.* 372 (1997) 279.
- [17] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 558.
- [18] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 14251.
- [19] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 6671.
- [20] G. Kresse, J. Joubert, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 1758.
- [21] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [22] X. Lin, W.F. Schneider, B.L. Trout, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 250.
- [23] A. Valcárcel, J.M. Ricart, A. Clotet, A. Markovits, C. Minot, F. Illas, *Surf. Sci.* 519 (2002) 250.
- [24] A. Valcárcel, A. Clotet, J.M. Ricart, F. Delbecq, P. Sautet, *Surf. Sci.* 549 (2004) 121.
- [25] Q. Ge, D.A. King, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 4699.
- [26] T.C. Iwasita, F.C. Nart, A. Rodes, E. Pastor, M. Weber, *Electrochim. Acta* 40 (1995) 53.
- [27] M.J. Frisch et al., GAUSSIAN 98, Revision A.6, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1998.
- [28] J.J. Rooney, *J. Mol. Catal.* 31 (1985) 147.
- [29] J.W. Medlin, M.A. Barteau, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 10054.
- [30] S. Linic, M.A. Barteau, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 310.

Capítulo 10

Análisis gráfico de VASP4.5

En este capítulo se presenta una herramienta gráfica diseñada para visualizar los resultados obtenidos con la aplicación VASP, en su versión 4.5. Es una herramienta que fue desarrollada para procesar más cómodamente los datos más relevantes de esta tesis, y por ello está orientada a cálculos de superficies. Permite monitorizar la convergencia tanto del proceso SCF como de la optimización de geometrías, y visualizar propiedades como los parámetros estructurales (distancias interatómicas, ángulos, diedros), frecuencias de vibración y sus intensidades.

10.1. out2mol

Actualmente existen algunas aplicaciones que permiten visualizar gráficamente los ficheros de salida de un cálculo VASP. Entre ellos se encuentran *p4vasp* [1] de O. Dubay y *Strender* [2] de D. Spišák. Ambos utilizan el fichero *vasprun.xml* que genera la versión 4.6 de VASP. También existe la aplicación *IRIAN*, desarrollada por A. Clotet, que permite visualizar modos normales de vibración mediante una interfaz web [3]. Pero cuando se comenzó esta tesis no existía prácticamente ninguna herramienta gráfica disponible que permitiera analizar los ficheros de resultados, aunque posteriormente apareció *vaspview* [4] de T.B. Terriberry. Además, la versión de VASP utilizada en la mayoría de los cálculos presentados en los capítulos anteriores es la 4.5, que no genera ningún fichero orientado a la visualización gráfica. Es por esto que surgió la necesidad de crear una utilidad con este objetivo, aplicada a los problemas relacionados con la adsorción de moléculas sobre superficies. Por ejemplo, los cálculos de frecuencias proporcionan los modos normales de vibración del adsorbato en función de los desplazamientos de los átomos en coordenadas cartesianas. Es

difícil hacerse una idea de dichos modos sin una representación dinámica de los mismos. También es útil controlar gráficamente la convergencia de la energía en el transcurso de una optimización de geometría.

La aplicación que se ha utilizado habitualmente para visualizar los ficheros de salida de Gaussian98 es *Molden* [5], desarrollada por G. Schaftenaar. Esta herramienta es un paquete gráfico que resulta muy útil para representar las salidas de programas como GAMESS o Gaussian. Además de ser cómodo de utilizar, también soporta otros programas *ab initio* a través del formato *Molden*. Este es un formato de fichero sencillo, fácil de construir, por lo que se decidió desarrollar un programa que tradujera la salida de VASP 4.5 a dicho formato. El nombre de este programa, *out2mol*, proviene de *outcar to molcar*, ya que es del fichero OUTCAR del que se obtiene toda la información necesaria. MOLCAR es el nombre que recibe el fichero traducido, y que puede ser leído desde *Molden*.

En una primera fase, *out2mol* era una aplicación escrita completamente en Fortran 77, que se ejecutaba desde la línea de comandos de una shell, tal y como se muestra a continuación:

```
[gil@magnet-iii ~]$ /home/comun/o2mv0/out2mol0.3
4 ion types
22 atoms per unit cell
IBRION= 2
direct lattice vectors
 4.12671  2.38255713  0.
-4.12671  2.38255713  0.
 0.  0.  22.462964
extend cell? (y,n) n
```

Como se puede observar, tras la ejecución el programa lee el fichero OUTCAR y muestra información referente al número de especies atómicas diferentes en la molécula, los átomos presentes en la celda unidad, el tipo de cálculo (IBRION=2 optimización de geometrías, IBRION=5 cálculo de frecuencias) y los vectores que definen la celda elemental. Posteriormente pregunta si se quiere extender la celda, a lo cual respondiendo que no, como es el caso mostrado, comienza la traducción y se genera el fichero MOLCAR. Automáticamente se abre *Molden* y muestra una visión gráfica de la celda elemental, tal y como se aprecia en la Figura 10.1. Esta figura corresponde a un modelo de solvatación de la molécula de carbonato adsorbida sobre una superficie de Pd(111), representada por un *slab* de cuatro capas atómicas. La inclusión de los efectos del disolvente representa una mejora en la modelización de la interfase electródica, y puede efectuarse de dos maneras diferentes. En la primera, el disolvente

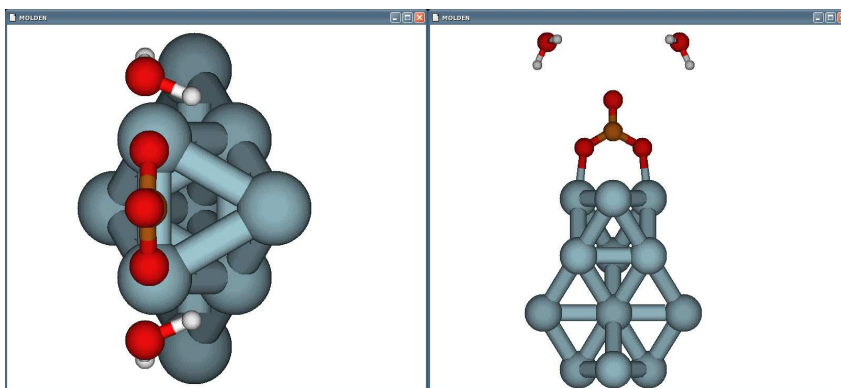


Figura 10.1: *Molden* mostrando la celda elemental de un modelo de carbonato solvatado

se trata como un medio continuo, caracterizado por el volumen que ocupa y por su constante dieléctrica. La segunda, más exacta pero mucho más costosa, supone incluir explícitamente en el cálculo las moléculas de disolvente más cercanas a la superficie. Eventualmente, se puede añadir un medio continuo tras esta primera capa a fin de aumentar la calidad del modelo. En el caso que nos ocupa, se escogió un modelo que incluye explícitamente la primera esfera de solvatación, con dos moléculas de agua que se sitúan sobre la molécula de carbonato, partiendo de una geometría inicial obtenida mediante un cálculo semiempírico. Observando la celda unidad es difícil hacerse una idea de la periodicidad del sistema, por lo que es habitual representar la expansión de dicha celda según los vectores de translación de la red.

```
[gil@magnet-iii ~]$ /home/comun/o2mv0/out2mol0.3
4 ion types
22 atoms per unit cell
IBRION= 2
direct lattice vectors
 4.12671 2.38255713 0.
-4.12671 2.38255713 0.
 0. 0. 22.462964
extend cell? (y,n) y
  extension in cell parameters
3
```

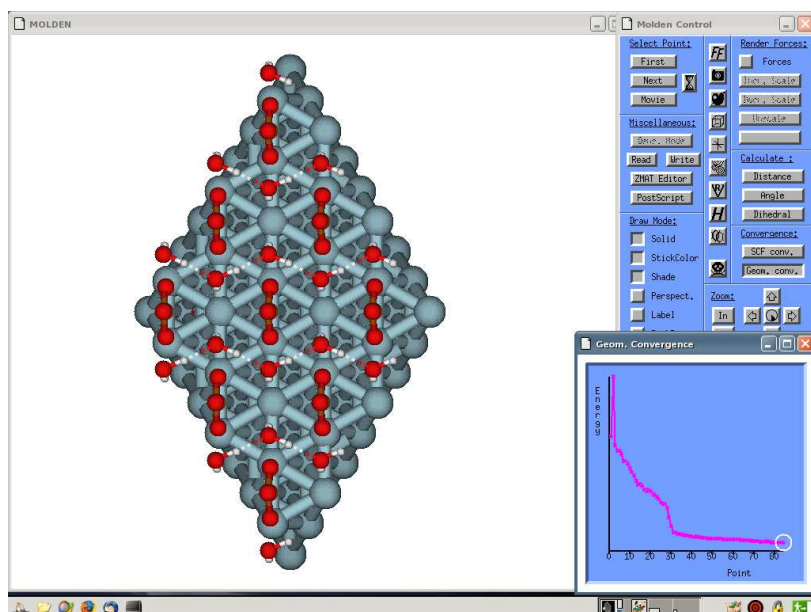


Figura 10.2: *Molden* mostrando una expansión 3x3 de la celda elemental, y la convergencia en la optimización de geometrías

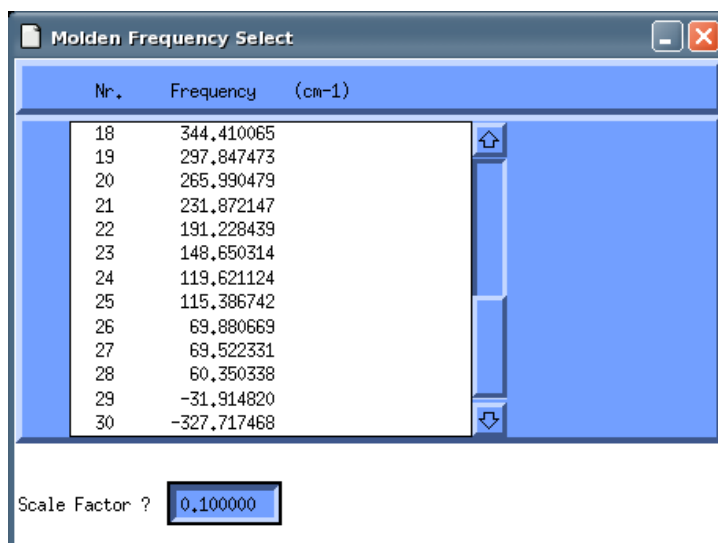
La diferencia respecto a la ejecución anterior del programa es que ahora se ha respondido afirmativamente a la petición de expansión de celda, por lo que ésta se replica en múltiplos de los vectores de red. Como se ha comentado anteriormente, las pretensiones del programa son ayudar a visualizar los resultados de adsorción de moléculas sobre superficies metálicas. Por tanto no se contempló la posibilidad de expandir la celda unidad en la dimensión perpendicular a la superficie, lo cual sería de utilidad en estudios de sólidos metálicos tridimensionales. Así, se obtiene un *slab* expandido bidimensionalmente de forma simétrica. Es decir, no permite expandir n veces el primer vector y $m \neq n$ el segundo. En el ejemplo que nos ocupa, donde se ha pedido una expansión x3 de la celda elemental, obtenemos la imagen de la Figura 10.2. El gráfico a la derecha de esta captura de pantalla muestra la evolución energética del proceso de optimización de geometría. En una sesión en directo se podría observar la película del desplazamiento de los átomos desde la geometría inicial hasta la geometría final de equilibrio. En la Figura 10.2 se puede apreciar que las molé-

culas de agua interaccionan entre si mediante puentes de hidrógeno, formando una estructura de zig-zag difícil de intuir contemplando únicamente la celda unidad. Con las herramientas que proporciona *Molden*, es posible medir las distancias entre átomos de celdas distintas, así como ángulos y diedros, y crear geometrías de inicio para otros paquetes como Gaussian, Gamess o Mopac.

El fichero OUTCAR de un cálculo de frecuencias con VASP proporciona una salida de *out2mol* como la que puede verse a continuación:

```
[gil@magnet-iii ~]$ /home/comun/o2mv0/out2mol0.3
4 ion types
22 atoms per unit cell
IBRION= 5
direct lattice vectors
 4.12671 2.38255713 0.
-4.12671 2.38255713 0.
 0. 0. 22.462964
extend cell? (y,n) y
  extension in cell parameters
3
 30 NMV (including traslation and rotations)
```

Se puede observar que la variable IBRION adopta el valor 5, indicando que se trata de un cálculo de frecuencias, y al final de la ejecución se muestra el número de modos normales de vibración. Aun cuando esperaríamos obtener 66 modos normales (incluyendo translaciones y rotaciones) en una celda con 22 átomos, en este caso sólo aparecen 30. Esto se debe a que se ha aplicado la aproximación de desacoplamiento de los modos normales del adsorbato y de los fonones de la superficie del sólido. Por tanto, únicamente se ha calculado el hessiano para los átomos de la molécula de carbonato y las dos moléculas de agua. Al ejecutar *Molden* sobre el fichero generado se pueden visualizar dinámicamente las vibraciones del adsorbato y sus frecuencias asociadas. El resumen de las frecuencias del sistema se puede consultar en una tabla como la de la Figura 10.3, donde las últimas posiciones suelen corresponder a las translaciones y rotaciones del adsorbato. Pulsando con el ratón sobre uno de los valores, es posible reproducir el movimiento de los átomos en el modo normal correspondiente a la frecuencia escogida. En el ejemplo estudiado, la solvatación de la molécula de carbonato, se observa que la última frecuencia presenta un valor negativo de unos -328 cm^{-1} (se muestra como un valor negativo aunque realmente es imaginario), lo que indica que en la optimización de geometría no se ha conseguido localizar un mínimo de la superficie de energía potencial, sino un punto de silla. Por lo tanto, estamos ante un estado de



The screenshot shows a window titled "Molden Frequency Select". It contains a table with two columns: "Nr." and "Frequency (cm-1)". The table lists 13 rows of data. Below the table, there is a "Scale Factor ?" label and a text input field containing the value "0.100000".

Nr.	Frequency (cm-1)
18	344,410065
19	297,847473
20	265,990479
21	231,872147
22	191,228439
23	148,650314
24	119,621124
25	115,386742
26	69,880669
27	69,522331
28	60,350338
29	-31,914820
30	-327,717468

Scale Factor ? 0.100000

Figura 10.3: Tabla de frecuencias de *Molden*

transición que conecta dos mínimos reales sobre la superficie (reactivos y productos). Siguiendo la dirección de la vibración que presenta el valor imaginario en el punto de silla, se puede tener una idea de uno de estos mínimos. En este caso, se ha visto que conduciría a la formación de la molécula de bicarbonato, vía la ruptura de un enlace O-H de una molécula de agua y la aproximación del átomo de hidrógeno hacia el oxígeno apical de la molécula de carbonato.

10.2. *o2m*

Posteriormente, y para dotar de más comodidad al programa, se desarrolló una interfaz gráfica (*Graphical User Interface, GUI*), denominada *o2m* y escrita en lenguaje Tcl/Tk. Tcl (*Tool Command Language*) es un lenguaje de programación interpretado y multiplataforma, que permite incrustar aplicaciones en C/C++ dentro de su propio intérprete. De esta forma es posible obtener nuevas versiones de Tcl, denominadas extensiones, de las cuales la más conocida es Tk (*Tool Kit*). Tk proporciona un intérprete con comandos capaces de crear interfaces gráficas de usuario. Es decir, Tk permite crear ventanas, boto-

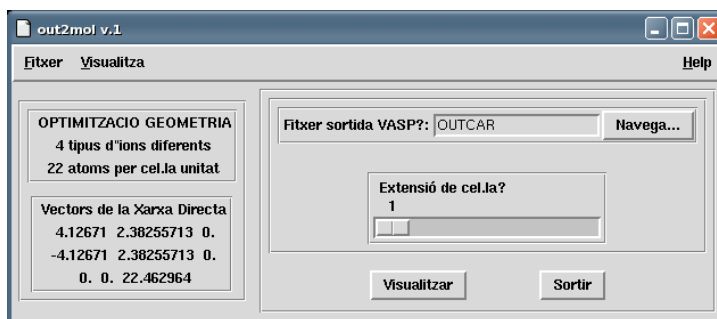


Figura 10.4: Pantalla principal de *o2m*

nes, menús, barras de desplazamiento, y toda una serie de elementos propios de la programación con ventanas. La principal ventaja que ofrece es su sencillez de programación, comparado con otros *toolkits* de más bajo nivel orientados a C o C++.

En la Fig. 10.4 se puede observar la pantalla principal de *o2m*, en cuyo título se puede apreciar que el nombre del programa principal ha cambiado de *out2mol0.3* a *out2mol v.1*. En esta versión se realizaron algunas mejoras y se añadieron nuevas funcionalidades. Entre ellas, la más importante es el cálculo de las intensidades de los modos normales de vibración, que permite simular posteriormente un espectro de IR. También se añadió la opción de extender la celda en la dimensión perpendicular a la superficie, pero creando tan sólo una imagen de la celda elemental. Esta representación es suficiente para observar el espacio de vacío existente entre un *slab* y su imagen, y permite calcular distancias entre átomos de diferentes *slabs*.

En la zona izquierda de la pantalla principal se muestra la misma información que proporcionaba la versión anterior en la línea de comandos; tipo de cálculo, número de átomos y vectores de red. En la zona derecha, una etiqueta muestra el fichero de salida de VASP con el que se está trabajando y el botón *Navega* permite buscar otro fichero en el árbol de directorios del sistema de ficheros. Para ello, apretando sobre dicho botón, se abre una ventana típica de búsqueda de ficheros, tal y como muestra la Fig. 10.5. Una vez escogido el fichero de trabajo, la extensión de la celda unidad se realiza mediante la barra móvil situada a mitad de la zona derecha en la pantalla principal. Para finalizar, el botón *Visualitzar* arranca *Molden* y la visualización gráfica.

Con *o2m*, además del fichero MOLCAR, se generan una serie de ficheros



Figura 10.5: Pantalla de búsqueda de ficheros de resultados

intermedios, donde se almacenan variables temporales cuyos valores se asignan en función de las opciones escogidas mediante los botones de la interfaz gráfica. Por ejemplo, *o2mcar* guarda la extensión de celda elegida mediante la barra móvil y *tmpcar* la información que aparece a la izquierda de la pantalla principal, entre otros datos.

Si el fichero OUTCAR corresponde a un cálculo de frecuencias, la pantalla principal resulta ligeramente modificada, tal y como aparece en la Fig. 10.6. En la zona izquierda se muestra la información de costumbre, indicando que se trata de un cálculo de frecuencias, aunque en la imagen no se aprecia bien, pues se ha desplegado el submenú *Visualitza* de la barra de menú principal. En este submenú podemos escoger entre la representación habitual del sistema mostrando un solo *slab*, o la representación *3D* con una imagen del *slab* añadida. La Fig. 10.7 muestra la utilidad de esta última opción, pues permite comprobar que la distancia entre el adsorbato y la imagen de la superficie metálica es lo suficientemente grande como para que no existan interacciones que introduzcan errores en la simulación. El submenú *Visualitza* muestra otra novedad de esta versión de *out2mol*, la posibilidad de visualizar los resultados con la aplicación *Molekel* [6], desarrollada por P.F. Flükiger y S. Portman. La ventaja que presenta *Molekel* respecto a *Molden* para nuestros sistemas es que permite representar los modos normales de vibración estáticamente, mostrando mediante flechas los desplazamientos de los átomos en la vibración. Se puede observar un ejemplo de ello en la Fig. 10.8. Finalmente, en la zona derecha de

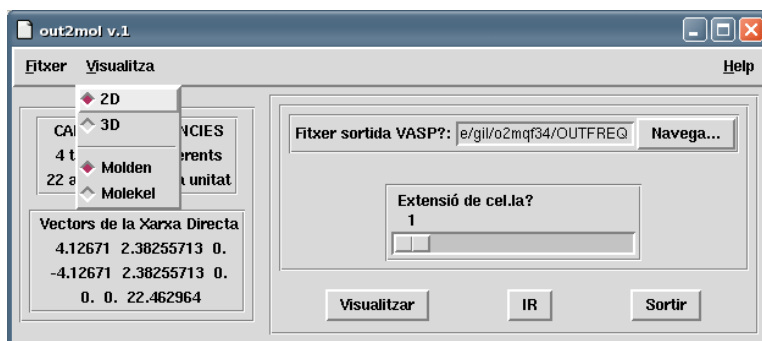


Figura 10.6: Pantalla principal de *o2m* en un càlcul de freqüències

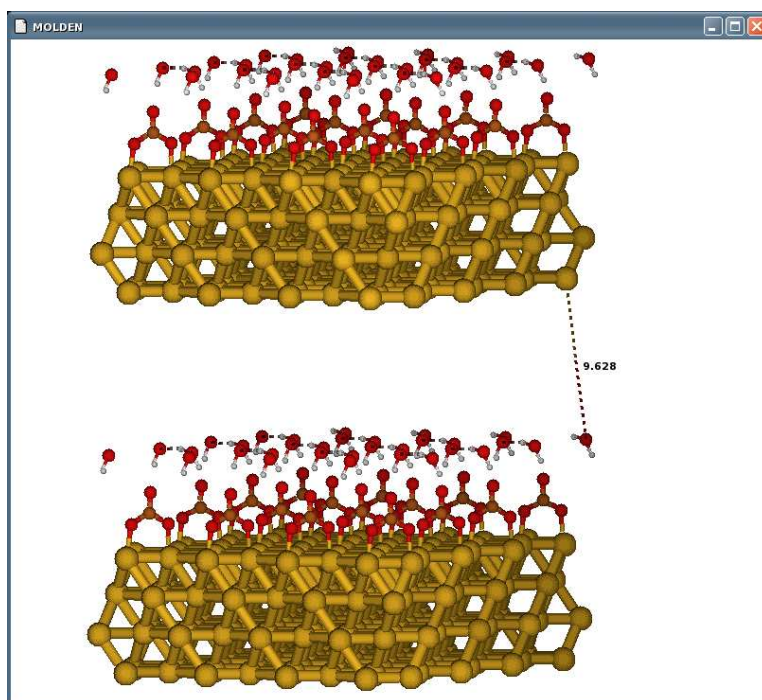


Figura 10.7: Representació d'un *slab* i la seva imatge en l'eix perpendicular a la superfície

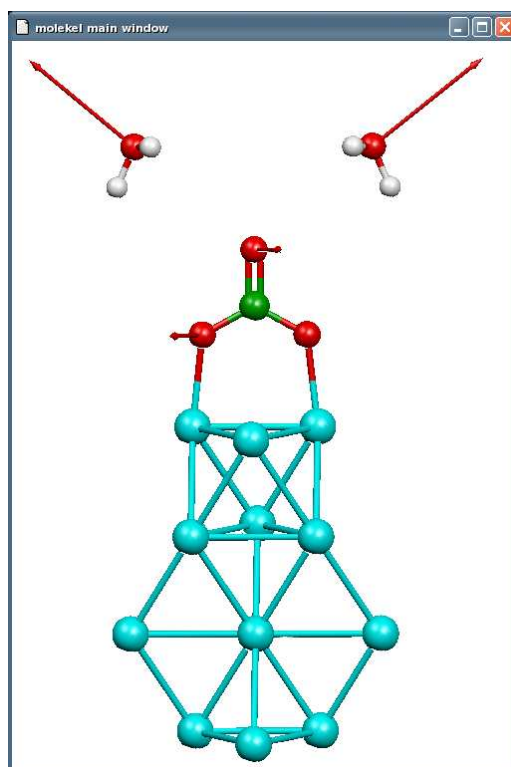


Figura 10.8: *Molekel* mostrando un modo normal de vibración. Los desplazamientos de los átomos se representan mediante flechas.

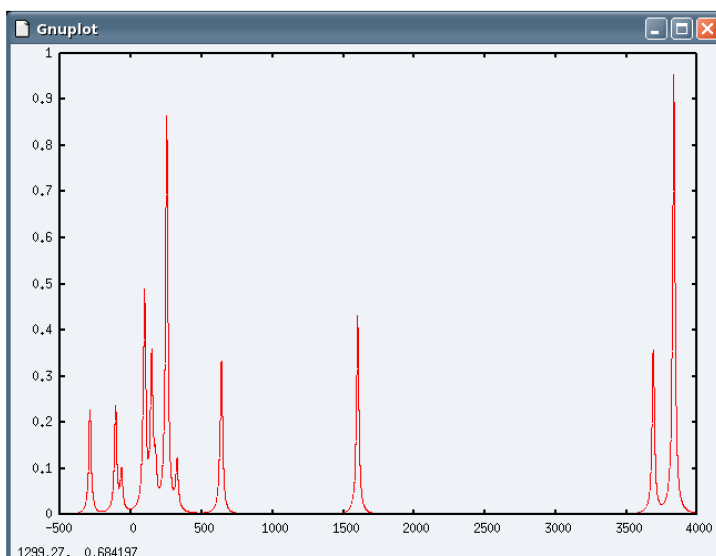


Figura 10.9: Espectro simulado a partir de un cálculo de frecuencias con VASP

la pantalla principal aparece un botón nuevo, *IR*, que permite simular el espectro de infrarrojo del sistema estudiado. Esta utilidad se basa en un pequeño programa llamado *synspec* [7], desarrollado por K.K. Irikura. Este programa toma como entrada el número de picos, su posición e intensidad, y genera un fichero de puntos x,y que simula un espectro sintético ajustando los datos a funciones gaussianas o lorentzianas. Posteriormente, dicho fichero de puntos se representa gráficamente mediante la aplicación *gnuplot* [8], desarrollada por T. Williams y C. Kelley. Una muestra de un espectro generado mediante este método es el que se puede observar en la Fig. 10.9, obtenido con un modelo de solvatación de la molécula de carbonato que incluye sólo una molécula de agua por celda unidad en la primera esfera de solvatación. Es evidente que la estructura obtenida en el proceso de optimización de geometría no es la de equilibrio del estado fundamental, ya que aparecen frecuencias con valores negativos. La tabla de frecuencias nos muestra que tampoco es un estado de transición, sino un punto de silla de segundo orden.

La visualización gráfica de todos estos datos proporciona más comodidad a la hora de trabajar con ellos, y éste es precisamente el objetivo de la aplicación *o2m*.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
APLICACIÓN DE LA TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD A LA ADSORCIÓN DE MOLÉCULAS
SOBRE SUPERFICIES Y ELECTRODOS METÁLICOS.
Alfred Gil Arranz
ISBN: 978-84-690-7611-8 / DL: T.1216-2007

Bibliografía

- [1] <http://cms.mpi.univie.ac.at/odubay/p4vasp/intro/intro.html>.
- [2] <http://cms.mpi.univie.ac.at/spisak/downloads.html#strender>.
- [3] A. Clotet, IRIAN program, Universitat Rovira i Virgili, 2003
(<http://www.quimica.urv.es/~w3qf/soft.html>).
- [4] <http://vaspview.sourceforge.net>.
- [5] <http://www.cmbi.ru.nl/molden/molden.html>.
- [6] <http://www.cscs.ch/molekel>.
- [7] <http://server.ccl.net/cca/software/MS-DOS/synthetic-spectrum/index.shtml>.
- [8] <http://gnuplot.sourceforge.net>.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
APLICACIÓN DE LA TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD A LA ADSORCIÓN DE MOLÉCULAS
SOBRE SUPERFICIES Y ELECTRODOS METÁLICOS.
Alfred Gil Arranz
ISBN: 978-84-690-7611-8 / DL: T.1216-2007

Capítulo 11

Resumen y Conclusiones

En esta tesis se ha realizado un estudio de la adsorción de moléculas sobre superficies y electrodos metálicos. A tal efecto se utilizaron los métodos que provee la mecánica cuántica para el análisis de sistemas químicos, desde primeros principios, mediante la teoría del funcional de la densidad.

En el primer capítulo se plantea una introducción general, relacionando los objetivos del trabajo con la falta de buenos modelos que ayuden a comprender los procesos que se dan a nivel molecular en la catálisis heterogénea. Se justifica el hecho de comenzar con el análisis detallado de una molécula *a priori* sencilla como es el monóxido de carbono, para posteriormente extender la investigación a moléculas más complejas.

También se discute la creciente utilización de los electrodos bimetálicos en el campo de la electroquímica, como una alternativa que presenta ciertas ventajas respecto a los electrodos usados clásicamente, y que no ha venido acompañada de un aumento de los estudios teóricos dedicados a este tipo de sistemas.

Finalmente, se presenta el caso conocido como *the CO/Pt(111) puzzle*, que lleva camino de convertirse en un clásico cuando se tratan las deficiencias que presentan los funcionales de intercambio-correlación actuales.

En la primera parte de la memoria se hace un breve repaso de los métodos utilizados, tanto los basados en la función de onda como en la teoría del funcional de la densidad. Se presenta y se dan algunos ejemplos del componente más importante de la metodología DFT, el funcional de intercambio-correlación, como clave del éxito y a la vez talón de Aquiles de esta teoría. Se describe también una modificación a la implementación clásica de la teoría DFT, denominada DFT+U molecular, que mejora la descripción de la correlación electrónica proporcionada por este tipo de metodología.

En el siguiente capítulo se exponen los modelos existentes para represen-

tar una superficie metálica, de *cluster* y periódicos, junto con las ventajas e inconvenientes que presentan cada uno de ellos. Se profundiza un poco en las particularidades de los modelos periódicos, ya que al comienzo de esta tesis no se tenía mucha experiencia en nuestro grupo con códigos computacionales basados en este tipo de modelos.

En el último capítulo de esta parte se enumeran las principales propiedades que se pueden derivar de la aplicación de los métodos expuestos. Todas son importantes, pero cabría destacar de entre ellas los parámetros estructurales, las energías de adsorción y las frecuencias vibracionales, pues proporcionan un vínculo trascendental con los datos obtenidos experimentalmente.

Seguidamente, en la segunda parte de la memoria, se presentan y discuten los resultados obtenidos, que se resumirán a continuación, ordenados por capítulos, formando a su vez las conclusiones generales de esta tesis.

En el capítulo 5 se comparan los espectros experimentales y teóricos de la molécula de CO adsorbida sobre electrodos bimetalicos de paladio depositado en superficies de Pt(111). De los espectros IR obtenidos con electrodos monocristalinos de Pt(111) se deduce que la posición de adsorción más estable para la molécula de CO es la denominada *on top*, y que esta preferencia no viene afectada por el potencial externo aplicado al electrodo. En cambio, las bandas menos intensas del espectro muestran una variación con el campo eléctrico, e indican que la coordinación de la molécula de CO tiende a disminuir al aumentar éste. De los resultados obtenidos con modelos bimetalicos se concluye que la frecuencia de tensión C-O es una propiedad muy local, tan sólo influida por los átomos metálicos que participan directamente en el enlace de quimisorción. El desplazamiento hacia frecuencias mayores al aumentar el recubrimiento de CO se interpreta como un cambio en el sitio de adsorción, y no como un efecto del potencial externo, como en el caso del electrodo de platino. Los datos y conclusiones de este capítulo han servido como referencia para otros grupos de investigación en trabajos posteriores [1–11].

En el capítulo 6 se realiza un estudio extensivo de la quimisorción de la molécula de CO sobre superficies de Pt(111). Mediante la comparación de modelos periódicos y de *cluster*, manteniendo las condiciones en una y otra aproximación lo más parecidas posible, se confirma que ambos métodos señalan el centro activo *fcc* como el sitio de adsorción de CO más estable. Este resultado contradice los datos experimentales, los cuales demuestran que la adsorción de CO se produce sobre posiciones *top*. Se confirma que el uso de *clusters* de buena calidad, que describan correctamente el sitio de adsorción y cuya energía esté convergida con el tamaño de *cluster*, es una condición básica para obtener unos resultados fiables. También se demuestra que la diferencia de energías entre los dos centros de adsorción estudiados no depende del parámetro de red utilizado

para el metal, siempre que las dos primeras capas superficiales se incluyan en la optimización del sistema final. Este hecho ha sido tenido en cuenta en estudios posteriores, que utilizan la constante de red experimental en lugar de la optimizada para el seno del metal [12–19]. Mediante un análisis de los resultados obtenidos con las diferentes aproximaciones, se estima que el uso del funcional B3LYP con un modelo de slab periódico podría asignar la posición *top* como la más estable, de acuerdo con las observaciones experimentales. Esta estimación fue posteriormente confirmada en varios trabajos independientes; utilizando el funcional B3LYP en un modelo periódico con bases localizadas [20, 21], y mediante cálculos *all electron* con correcciones *scalar relativistic* y usando el funcional rPBE [16]. Existen otros estudios que también hacen referencia a la solución aquí propuesta, como método para obtener una buena descripción de la adsorción de la molécula de CO sobre superficies metálicas [8, 22–26]. Se propone que la mejora proporcionada por el funcional B3LYP se debe a una descripción más realista de los estados electrónicos de la molécula de CO, en comparación con los obtenidos con el funcional PW91. En particular, el *gap* HOMO-LUMO aumenta con la inclusión de intercambio exacto en el funcional utilizado, por lo que los niveles de energía del adsorbato se alejan del nivel de Fermi del metal. Este efecto disminuye en cierta medida la interacción de los orbitales del adsorbato con los estados *d* del metal, que estaba siendo sobrestimada en las posiciones de más alta coordinación. La deficiencia de los funcionales puros para representar correctamente la adsorción de la molécula de CO sobre superficies metálicas, tal y como se ha demostrado en este capítulo, se ha tenido en cuenta en estudios posteriores [27–39], y en especial su relación con el problema del *gap* HOMO-LUMO [16, 40–42]. Otros artículos también citan algún dato de los obtenidos en el trabajo expuesto en este capítulo, o como revisión exhaustiva de la adsorción de CO sobre superficies de Pt(111) [43–49].

El capítulo 7 es una extensión al estudio realizado sobre la adsorción de CO en superficies de Pt(111), y propone una solución alternativa al uso de funcionales híbridos para describir correctamente el sitio activo más estable. Se confirma la necesidad de conseguir una representación exacta de la interacción entre los estados *d* del metal y el LUMO de la molécula de CO, y por tanto una correcta descripción del *gap* monoeléctrico HOMO-LUMO. Varios artículos citan el trabajo aquí presentado para referirse a los artefactos que los actuales funcionales producen debido a que no son capaces de reproducir con exactitud dicha interacción [23, 28, 32–35, 37, 50–57]. Mediante la aplicación de una metodología GGA+U se desplaza el orbital $2\pi^*$ de la molécula de CO a energías más elevadas, consiguiendo un mejor acuerdo con los resultados experimentales. Este método se ha referido como posible solución al problema

del *gap* monoeléctrico [8, 16, 20–22, 26, 27, 29, 40, 58], y posteriormente utilizado con éxito en otros metales como cobre o rodio [41, 59, 60].

En el capítulo 8 se presenta el sistema de aniones carbonato/bicarbonato adsorbido sobre electrodos de Pt(111) y Pd/Pt(111). En el caso del electrodo de platino, se propone la existencia de ambas especies iónicas, dependiendo del pH de la disolución. La formación de la molécula de carbonato se realiza a partir de la molécula de bicarbonato adsorbida, mediante un proceso de transferencia de carga a partir de un cierto potencial de electrodo aplicado. El recubrimiento superficial relativo de ambas especies depende tanto del potencial de electrodo como del pH de la disolución. Sin embargo, el electrodo de Pd/Pt(111) presenta una sola especie en todo el intervalo de potenciales estudiado. De los datos obtenidos en el capítulo se plantea la hipótesis de que la especie inicial presente en ambos electrodos es la molécula de bicarbonato, adsorbida en una posición *short-bridge*. Trabajos posteriores hacen referencia a esta asignación [61, 62], y en este último se encontraron estructuras similares sobre superficies de óxidos. La molécula de bicarbonato evoluciona hacia la formación de carbonato sobre la superficie de Pt(111) al aumentar el potencial aplicado, pero no sobre el electrodo de Pd/Pt(111). Las conclusiones presentadas se fundamentan en las frecuencias vibracionales calculadas mediante metodología DFT, y los efectos isotópicos observados en una de las bandas del espectro refuerzan la teoría de la presencia de bicarbonato en el sistema.

En el capítulo 9 se calcula la estructura y el espectro IR de las moléculas de sulfato, propeno y alquilsulfato adsorbidas sobre una superficie de Pt(111). Se observa que la molécula de sulfato activa a la de propeno, debilitando uno de sus enlaces C-C, que pierde su carácter de doble enlace. El espectro IR teórico muestra dos picos que podrían ser utilizados para identificar la molécula de alquilsulfato. Finalmente se calcula la estructura obtenida mediante un proceso de oxideshidrogenación posterior a la formación del complejo de alquilsulfato. Dicho proceso comienza con el alejamiento del átomo de hidrógeno vinílico de su posición inicial, provocando la formación de SO₂ y OH desorbidos, y un fragmento de oximetalociclo. En resumen, lo que se obtiene es un intermedio estable en el camino de oxidación de propeno sobre Pt(111).

El capítulo 10 presenta una herramienta gráfica para visualizar los resultados obtenidos con la versión 4.5 de VASP. Consta de un traductor de formatos escrito en lenguaje FORTRAN77 y una interfaz gráfica de usuario desarrollada en lenguaje Tcl/Tk. Está orientada a la visualización de cálculos de superficies y permite monitorizar la convergencia de los procesos SCF y de optimización de geometría, así como medir los parámetros estructurales y simular un espectro IR a partir de las frecuencias de vibración calculadas.

Bibliografía

- [1] M. Arenz, V. Stamenkovic, T.J. Schmidt, K. Wandelt, P.N. Ross, N.M. Markovic, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 4242.
- [2] M. Arenz, V. Stamenkovic, P.N. Ross, N.M. Markovic, *Surf. Sci.* 573 (2004) 57.
- [3] J. Solla-Gullón, A. Rodes, V. Montiel, A. Aldaz, J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.* 554-555 (2003) 273.
- [4] B. Álvarez, A. Rodes, J.M. Pérez, J.M. Feliu, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 2018.
- [5] P. Waszczuk, T.M. Barnard, C. Rice, R.I. Masel, A. Wieckowski, *Electr. Communic.* 4 (2002) 599.
- [6] M. Arenz, V. Stamenkovic, P.N. Ross, N.M. Markovic, *Electr. Communic.* 5 (2003) 809.
- [7] J.S. Spendelow, A. Wieckowski, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2004) 5094.
- [8] K.M. Neyman, F. Illas, *Catal. Today* 105 (2005) 2.
- [9] M. Arenz, V. Stamenkovic, T.J. Schmidt, K. Wandelt, P.N. Ross, N.M. Markovic, *Surf. Sci.* 506 (2002) 287.
- [10] M. Arenz, V. Stamenkovic, T.J. Schmidt, K. Wandelt, P.N. Ross, N.M. Markovic, *Surf. Sci.* 523 (2003) 199.
- [11] R. Hoyer, L.A. Kibler, D.M. Kolb, *Surf. Sci.* 562 (2004) 275.
- [12] H. Orita, N. Itoh, Y. Inada, *Surf. Sci.* 571 (2004) 161.

- [13] S. Yamagishi, T. Fujimoto, Y. Inada, H. Orita, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 8899.
- [14] H. Orita, I. Nakamura, T. Fujitani, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 10312.
- [15] H. Orita, Y. Inada, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 22469.
- [16] H. Orita, N. Itoh, Y. Inada, *Chem. Phys. Lett.* 384 (2004) 271.
- [17] H. Orita, I. Nakamura, T. Fujitani, *J. Chem. Phys.* 122 (2005) 014703.
- [18] H. Orita, N. Itoh, *Surf. Sci.* 550 (2004) 177.
- [19] H. Orita, I. Nakamura, T. Fujitani, *Surf. Sci.* 571 (2004) 102.
- [20] K. Doll, *Surf. Sci.* 573 (2004) 464.
- [21] M. Neef, K. Doll, *Surf. Sci.* 600 (2006) 1085.
- [22] M. Tsuda, H. Kasai, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 155405.
- [23] L. Giordano, J. Carrasco, C. Di Valentin, F. Illas, G. Pacchioni, *J. Chem. Phys.* 124 (2006) 174709.
- [24] C.S. Tautermann, D.C. Clary, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 1437.
- [25] F. Ample, A. Clotet, J.M. Ricart, *Surf. Sci.* 558 (2004) 111.
- [26] H. Grönbeck, *Surf. Sci.* 559 (2004) 214.
- [27] S.E. Mason, I. Grinberg, A.M. Rappe, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 3816.
- [28] A.E. Mattsson, P.A. Schultz, M.P. Desjarlais, T.R. Mattsson, K. Leung, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 13 (2005) R1.
- [29] S.E. Mason, I. Grinberg, A.M. Rappe, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 161401(R).
- [30] G.L. Beltramo, T.E. Shubina, S.J. Mitchell, M.T.M. Koper, *J. Electroanal. Chem.* 563 (2004) 111.
- [31] C. Morin, D. Simon, P. Sautet, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 5653.
- [32] S.R. Longwitz, J. Schnadt, E.K. Vestergaard, R.T. Vang, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, H. Brune, F. Besenbacher, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 14497.

- [33] T.E. Shubina, C. Hartnig, M.T.M. Koper, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2004) 4215.
- [34] M.J. Harrison, D.P. Woodruff, J. Robinson, *Surf. Sci.* 600 (2006) 340.
- [35] M.J. Harrison, D.P. Woodruff, J. Robinson, *Surf. Sci.* 600 (2006) 1827.
- [36] L. Grabow, Y. Xu, M. Mavrikakis, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 3369.
- [37] C. Dupont, Y. Jugnet, D. Loffreda, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 9129.
- [38] N. Seriani, W. Pompe, L.C. Ciacchi, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 14860.
- [39] D. Torres, N. López, F. Illas, *Journal of Catalysis* 243 (2006) 404.
- [40] J.A. Steckel, A. Eichler, J. Hafner, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 085416.
- [41] L. Köhler, G. Kresse, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 165405.
- [42] B. Hammer, *Topics in Catalysis* 37(1) (2006) 3.
- [43] M. Oana, R. Hoffmann, H.D. Abruña, F.J. DiSalvo, *Surf. Sci.* 574 (2005) 1.
- [44] B. Vermang, M. Juel, S. Raaen, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 033407.
- [45] F. Vidal, B. Busson, A. Tadjeddine, A. Peremans, *J. Chem. Phys.* 119(23) (2003) 12492.
- [46] A.B. Mhadeshwar, D.G. Vlachos, *Combustion and Flame* 142 (2005) 289.
- [47] C. Morin, D. Simon, P. Sautet, *Surf. Sci.* 600 (2006) 1339.
- [48] N. Oncel, W.J. van Beek, J. Huijben, B. Poelsema, H.J.W. Zandvliet, *Surf. Sci.* (2006) doi:10.1016/j.susc.2006.07.055.
- [49] M.A. Gülmen, A. Sümer, A.E. Aksoylu, *Surf. Sci.* (2006) doi:10.1016/j.susc.2006.08.12.
- [50] A. Perez, M.J. Vilkas, C.R. Cabrera, Y. Ishikawa, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 23571.
- [51] G. Krenn, I. Bako, R. Schennach, *J. Chem. Phys.* 124 (2006) 144703.
- [52] O.R. Inderwildi, D. Lebiez, O. Deutschmann, J. Warnatz, *ChemPhys-Chem* 6 (2005) 2513.

- [53] N. Lorente, H. Ueba, *Eur. Phys. J. D* 35 (2005) 341.
- [54] J. Paier, R. Hirschl, M. Marsman, G. Kresse, *J. Chem. Phys.* 122 (2005) 234102.
- [55] J. Hafner, L. Benco, T. Bučko, *Topics in Catalysis* 37(1) (2006) 41.
- [56] G. Rupprechter, M. Morkel, H-J. Freund, R. Hirschl, *Surf. Sci.* 554 (2004) 43.
- [57] M. Lischka, C. Mosch, A. Groß, *Surf. Sci.* 570 (2004) 227.
- [58] D. Curulla, A.P. van Bavel, J.W. Niemantsverdriet, *ChemPhysChem* 6 (2005) 473.
- [59] M. Gajdoš, J. Hafner, *Surf. Sci.* 590 (2005) 117.
- [60] M. Gajdoš, A. Eichler, J. Hafner, G. Meyer, K-H. Rieder, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 035402.
- [61] A. Berná, J.M. Delgado, J.M. Orts, A. Rodes, J.M. Feliu, *Langmuir* 22 (2006) 7192.
- [62] J. Baltrusaitis, J.H. Jensen, V.H. Grassian, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 12005.

Publicaciones y conferencias

Publicaciones

- Alfred Gil, *Estructura de fosfolípidos insaturados en películas de Langmuir-Blodgett mediante microscopía de fuerzas atómicas*, Màster Experimental en Química Física, Universitat de Barcelona (1999).
- Alfred Gil, Anna Clotet, Josep M. Ricart, Francesc Illas, Bernabé Álvarez, Antonio Rodes, Juan Miguel Feliu, *Adsorption of CO at palladium monolayers deposited on Pt(111) electrodes. Combined spectroelectrochemical and theoretical study*, J. Phys. Chem. B 105 (2001) 7263.
- Alfred Gil, Anna Clotet, Josep M. Ricart, Georg Kresse, Maite García-Hernández, Notker Rösch, Philippe Sautet, *Site preference of CO chemisorbed on Pt(111) from density functional calculations*, Surf. Sci. 530 (2003) 71.
- Georg Kresse, Alfred Gil, Philippe Sautet, *Significance of single-electron energies for the description of CO on Pt(111)*, Phys. Rev. B 68 (2003) 073401.
- Antonio Berná, Antonio Rodes, Juan M. Feliu, Francesc Illas, Alfred Gil, Anna Clotet, Josep M. Ricart, *Structural and spectroelectrochemical study of carbonate and bicarbonate adsorbed on Pt(111) and Pd/Pt(111) electrodes*, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 17928.
- Alfred Gil, David Domínguez-Ariza, *Ab initio modelling of electrochemical systems*, en E. Brillas, P.L. Cabot, Eds., *Trends in electrochemistry and corrosion at the beginning of the 21st century*, Barcelona, 2004, p 113.

- Ana Valcárcel, Alfred Gil, Josep M. Ricart, Anna Clotet, *Theoretical study of propene adsorbed on sulphated Pt(111)*, Chem. Phys. Lett. 399 (2004) 295.

Conferencias y seminarios

- A. Gil, *Adsorption of CO at palladium monolayers deposited on Pt(111) electrodes*, IRC seminaire, Lyon, Mayo 2001.
- A. Gil, *Adsorción de CO sobre monocapas de Pd depositadas en electrodos de Pt(111)*, XXIV Reunión del Grupo de Electroquímica de la Real Sociedad Española de Química, Barcelona, Junio 2002.
- A. Gil, P.Sautet, A. Clotet, J.M. Ricart, *Site preference of CO on Pt(111) from DFT*, ESPA2002. Electronic Structure: Principles and Applications, Sevilla, Septiembre 2002.