



**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR**

**TESIS DE DOCTOR EN CIENCIA Y TECNOLOGIA DE LOS  
MATERIALES**

**“Estudio teórico de la adsorción y reacción de CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> para la  
obtención de metanol utilizando catalizadores de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> y ZnO”**

Walter Guillermo Reimers

BAHIA BLANCA

ARGENTINA

2015

***“Todo está muchas veces, catorce veces,  
pero dos cosas hay en el mundo  
que parecen estar una sola vez:  
arriba, el intrincado sol; abajo, Asterión”***

***La casa de Asterión .J.L Borges***

## **PREFACIO**

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Ciencia y Tecnología de Materiales, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra.

La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito del Departamento de Física durante el periodo comprendido entre el 1/03/08 y el 1/10/15, bajo la dirección de los Doctores: María Marta Branda, Profesora Adjunta del Dpto. de Física de la UNS e Investigadora independiente del CONICET, y Miguel Angel Baltanas, Profesor titular de la Universidad Nacional del Litoral (UNL) e Investigador superior del CONICET.

Walter Guillermo Reimers



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR  
Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el ....../....../.....,  
mereciendo la calificación de ..... (.....)

## **Agradecimientos:**

- En primer lugar quiero Agradecer a mis directores:
  - Dra: María Marta Branda: Por enseñarme y brindarme todo su conocimiento para la realización de esta tesis, por su incondicional apoyo, por la confianza depositada en mí, y por su amistad.
  - Dr. Miguel Angel Baltanás: Por transmitirme esos conocimientos que hicieron posible la discusión de todos los resultados a lo largo de estos años, por su valorable predisposición y por sus consejos.
    - Al Departamento de Física de la Universidad Nacional del Sur por el cálido lugar de trabajo.
    - A la fundación YPF por brindarme la posibilidad de realizar este camino en los primeros años.
    - Al ministerio de educación de la Nación por el incentivo durante el último año para lograr la finalización de esta tesis.
    - A todos los integrantes de la oficina 10, que siempre hacen e hicieron de la misma un lugar agradable.
    - A mi madre y a mi hermana por la confianza que depositan en mí desde siempre y para siempre.
    - A todas esas personas (muchas) que siempre de una u otra forma, y quizás sin darse cuenta, influyen, aconsejan, orientan y ayudan.

## **RESUMEN**

La creciente demanda energética por el crecimiento demográfico y el desarrollo de países antes no industrializados, ocurrido en las últimas décadas, ha derivado en la imperiosa necesidad de obtener combustibles nuevos, limpios y eficientes. En esta búsqueda ha surgido el hidrógeno como potencial vector energético para el futuro. Es conocida ya la alta eficiencia del hidrógeno como recurso energético, como así también la baja contaminación ambiental que el mismo produce. Sin embargo, su utilización como combustible todavía conlleva dificultades técnicas no resueltas. Por ello es conveniente pensar en un combustible alternativo, versátil, y de fácil aplicación en su uso cotidiano, como lo es el metanol, para así disminuir el consumo de combustibles derivado de los hidrocarburos.

En esta tesis se estudian, por un lado, todos los pasos para la síntesis de metanol a partir del gas CO en superficies catalíticas de óxidos de Cerio, Galio y Zinc. Complementariamente, se desarrolla una metodología teórica que puede ser extendida al estudio y análisis de otras reacciones superficiales.

En los primeros capítulos se estudia la adsorción y reactividad de las moléculas de CO, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> sobre las superficies de CeO<sub>2</sub> con cortes (111) y (331), Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(100) y ZnO(0001), perfectas y con vacancias de oxígeno. Las mismas reacciones se estudian en las superficies soportadas ZnO/CeO<sub>2</sub>(111) y Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>(111), como modelado del crecimiento epitaxial de una monocapa de ZnO y Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectivamente.

Luego se estudia la síntesis de metanol a partir de reacciones de hidrogenación progresiva de CO. Se calculan las barreras de activación en cada paso de la síntesis y se describen también las posibles direcciones de cada reacción.

Se concluye que la metodología de estudio es óptima para reacciones similares en un conjunto de óxidos.

## **ABSTRACT**

The growing demand for energy due to population growth and development of non-industrialized countries in recent decades has led to the urgent need for new, clean and efficient fuels.

In this search hydrogen an energy vector potential for the future. It is already known the high efficiency of hydrogen as an energy source is widely known, as the well as low environmental pollution it produces. However, its use as a fuel has difficulties still unresolved. Therefore it is convenient to think of an alternative fuel, versatile, and easy to apply in daily use (such as methanol) to reduce the consumption of oil-derived fuels.

In this thesis, studies- on the one hand, all the steps for the synthesis of methanol from CO gas in catalytic surfaces of oxides of cerium, gallium and zinc; and on the other hand, it develops a theoretical methodology that can be extended to the study and analysis of other surface reactions.

The early chapters, study the adsorption and reactivity of molecules of CO, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> on surfaces CeO<sub>2</sub> with cuts (111) and (331), Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(100) and ZnO(0001)-perfect and with oxygen vacancies. The same reactions are studied on surfaces supported ZnO / CeO<sub>2</sub> (111) and Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / CeO<sub>2</sub> (111) as a modeling of epitaxial growth of a monolayer of ZnO and Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectively.

Then, the methanol synthesis is studied from reactions of progressive hydrogenation of CO. Activation barriers at each step of the synthesis are calculated the possible directions of each reaction are describe.

In conclusion, the methodology used in this thesis is appropriate for similar reactions in a set of oxides.

# **INDICE**

<b><u>Capítulo 1:</u></b> Introducción.....	1
1.1 Generalidades... ..	1
1.2 Superficie: CeO <sub>2</sub> (ceria) .....	3
1.2.1 Adsorción CO/CeO <sub>2</sub> .....	5
1.2.2 Adsorción CO <sub>2</sub> /CeO <sub>2</sub> .....	9
1.2.3 Adsorción H <sub>2</sub> /CeO <sub>2</sub> .....	10
1.3 Superficie: Oxido de Zinc (ZnO) .....	11
1.3.1 Adsorción CO/ZnO .....	12
1.3.2 Adsorción CO <sub>2</sub> /ZnO .....	13
1.3.3 Adsorción H <sub>2</sub> /ZnO .....	14
1.3.4 Formil-Formaldehído –Metoxi -Metanol .....	15
1.3.4.1 Formil(HCO) .....	15
1.3.4.2 Formaldehído(CH <sub>2</sub> O).....	16
1.3.4.3 Metoxi(CH <sub>3</sub> O) .....	17
1.4 Superficie: Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Galia) .....	19
1.4.1 Adsorción CO/Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	20
1.4.2 Adsorción CO <sub>2</sub> /Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	20
1.4.3 Adsorción H <sub>2</sub> /Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	21
1.5 Reacciones en la síntesis de metanol .....	21
1.5.1 Teoría del estado de transición .....	23
1.5.2 Relaciones BEP(Bronsted – Evans – Polanyi) .....	25

<b>Capítulo 2: Métodos cuánticos para superficies.....</b>	<b>32</b>
2.1 Ecuación de Schrödinger.....	32
2.1.1 Aproximación Born-Oppenheimer.....	34
2.2 Aproximación de para átomos polielectrónicos.....	35
2.3 Teoría del Funcional de la Densidad.....	38
2.4 Valides Funcional de la Densidad.....	39
2.5 Correlación e Intercambio .....	40
2.5.1 Densidad de pares .....	40
2.5.2 Probabilidad condicional .....	41
2.6 Fundamentación Matemática del Funcional de la Densidad (DFT).....	44
2.6.1 Primer Teorema de H-K.....	45
2.6.2 Segundo Teorema de H-K.....	46
2.7 V-representabilidad y N-representabilidad.....	47
2.8 Formulación de Levy.....	48
2.9 Ecuaciones de Khon y Sham.....	49
2.10 Funcionales de Correlación e intercambio .....	53
2.10.1 Aproximación de Densidad Local (LDA).....	54
2.10.2 Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA).....	55
2.11 Funcionales Híbridos.....	55
2.12 Pseudopotenciales.....	57
2.12.1 Método PAW.....	59

<b>Capítulo 3:</b> Metodología de trabajo.....	63
3.1 Optimización Geométrica.....	63
3.2 Frecuencias (IR) de vibración.....	64
3.3 Espacio recíproco.....	66
3.3.1 Celda de Wigner-Seitz – Primera Zona de Brillouin.....	68
3.4 optimización parámetro de red.....	70
3.5 Preparación - “SLAB” de las diferente superficies de estudio.....	72
3.6 Metodología de cálculos optimización .....	78
3.6.1 optimización geometría.....	78
3.7 Método “NEB” – búsqueda de los estados de transición.....	81
3.8 Función de localización electrónica.....	85
3.9 Parámetros utilizados para el cómputo.....	87
<b>Capítulo 4:</b> Adsorción de CO en superficies de ZnO, CeO <sub>2</sub> y Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	90
4.1 Generalidades.....	90
4.2 Adsorción CO.....	91
4.3 Características Geométricas – Modos de Vibración.....	98
4.3.1 <i>Generalidades</i> .....	98
4.3.2 <i>Longitudes características</i> .....	98
4.3.3 Geometría CO .....	100
4.4 Cargas – Transferencias de cargas.....	104
4.5 Conclusiones Parciales.....	108

<b>Capítulo 5:</b> Adsorción de CO <sub>2</sub> en superficies de ZnO, CeO <sub>2</sub> y Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	110
5.1 Generalidades.....	110
5.2 Adsorción CO <sub>2</sub> .....	111
5.3 Características Geométricas – Modos de Vibración.....	119
5.3.1 <i>Generalidades</i> .....	119
5.4 Geometría y frecuencia IR de CO <sub>2</sub> .....	120
5.5 Transferencia de cargas en la adsorción de CO <sub>2</sub> .....	123
5.6 Conclusiones Parciales.....	125
<b>Capítulo 6:</b> Adsorción de H <sub>2</sub> en superficies de ZnO, CeO <sub>2</sub> y Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	127
6.1 Generalidades.....	127
6.2 Adsorción H <sub>2</sub> .....	127
6.3 Características Geométricas – Modos de Vibración.....	133
6.3.1 <i>Generalidades</i> .....	133
6.4 Longitudes características; Geometría y frecuencia de H <sub>2</sub> .....	133
6.5 Transferencia de cargas H <sub>2</sub> .....	136
6.6 Conclusiones Parciales.....	138
<b>Capítulo 7:</b> Estudio de reacciones de hidrogenación para la obtención de metanol a partir de CO..	140
7.1 Generalidades.....	140
7.2 Estados de transición para la formación de formil(HCO), formaldehído (H <sub>2</sub> CO), metoxi (H <sub>3</sub> CO) y metanol (H <sub>3</sub> CO).....	142
7.2.1 Energías relativas de las configuraciones inicial–final, y de los estados de transición.....	143
7.3 Energías de reacción y activación de las especies: formil (HCO), formaldehído (H <sub>2</sub> CO), metoxi (H <sub>3</sub> CO) y metanol (H <sub>3</sub> COH).....	155
7.31 Geometrías de los estados inicial, final y de transición.....	158

7.4 Relaciones BEP (Brönsted-Evans-Polany) – Descriptores iniciales y finales.....	163
7.5 Análisis de las Energías relativas – tendencia de la reacción.....	178
7.6 Superficies de Energía Potencial.....	190
7.7 Conclusiones Parciales.....	197
<b>Capítulo 8: CONCLUSIONES GENERALES.....</b>	<b>200</b>
8.1 Conclusiones Generales.....	200
- Trabajos Científicos relacionados con el tema de tesis.....	203

# **CAPÍTULO 1**

## **Introducción**

En este capítulo se expone una breve descripción de los trabajos científicos, actuales y anteriores, que son relevantes y de interés para la presente tesis. No pretende este capítulo ser un extenso e histórico compendio acerca de los temas que trata esta tesis, simplemente las pretensiones se limitan a generar un marco coherente y simplificado para los resultados que se desarrollarán en los capítulos siguientes.

### **1.1-Generalidades**

En la conferencia de las Naciones Unidas del año 1997 acerca del cambio climático, se puso de manifiesto la continuidad de la hegemonía de los combustibles fósiles derivados de petróleo durante el siglo 21, como así también la contaminación debido a la combustión de los mismos y su fuerte influencia en el cambio climático global.<sup>1</sup>

Inmediatamente de la necesidad de conseguir combustibles nuevos, limpios y eficientes, ha surgido el hidrógeno como potencial vector energético para el futuro. Es conocida ya la alta eficiencia del hidrógeno como recurso energético, como así también la baja contaminación ambiental que el mismo produce.<sup>2,3</sup> Sin embargo, su uso como combustible lleva consigo algunas dificultades todavía.

Una de las dificultades que conlleva la utilización de hidrógeno como combustible es el problema del almacenamiento, por su gran difusividad. Por otro lado, su aplicación directa e inmediata en el parque automotor requeriría de una gran adaptación de éste. Así pues, no es simple pensar en un uso inmediato y masivo del hidrógeno como combustible. Antes de que ello ocurra, se ha considerado la implementación de algunos combustibles alternativos, para dejar definitivamente los hidrocarburos: el Metanol podría ser el combustible apropiado.<sup>4,5</sup>

El metanol es un alcohol simple ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) (figura 1-1) que a temperatura ambiente se presenta como un líquido de baja densidad, incoloro, y de gran

inflamabilidad. Es muy utilizado como solvente, anticongelante, ingrediente de pinturas y cada vez más, como combustible.<sup>6,7</sup>

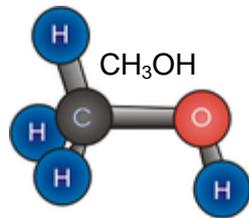


Fig. 1-1 Esquema de la molécula de Metanol en fase gaseosa.

Actualmente el método más utilizado para obtener metanol es a través del Gas Natural vía el proceso Lurgi.<sup>8-10</sup> Los pasos de este proceso pueden describirse brevemente de la siguiente manera:

- desulfuración (y fraccionamiento eventual) del gas natural, dejando principalmente metano.
- gas natural + vapor de agua  $\longrightarrow$  CO + CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> (con posterior eliminación de todos los gases diferentes del hidrógeno en la corriente)

En párrafos anteriores se mencionó la difusividad del hidrógeno como principal desventaja para su uso, pese a su carácter intrínsecamente no-contaminante. De manera similar, en cuanto al metanol enumeraremos ahora algunas importantes ventajas y desventajas de su empleo como combustible alternativo al hidrógeno.

*Ventajas:*

- Produce menos contaminación ambiental que los combustibles fósiles.
- Se puede obtener a partir de materias y residuos renovables.
- Su utilización no requiere una gran modificación de los vehículos de combustible fósil.

*Desventajas:*

- El metanol es altamente tóxico y la exposición intensa puede producir graves problemas a la salud.

- El metanol es corrosivo, incluso para algunos metales como el aluminio.

Sin embargo, y por el momento, las desventajas presentadas por el metanol son mucho más sencillas de solucionar con métodos tecnológicos actuales, que las desventajas que presenta el hidrógeno.

Es ya práctica común sintetizar metanol en condiciones comerciales con reacciones a partir de monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrógeno por el método Lurgi, como se mostrara anteriormente.<sup>8</sup> Mas adelante describiremos los diferentes caminos de reacción propuestos para las reacciones que llevan a la síntesis de metanol a partir de estas moléculas, como también la conocida reacción de intercambio entre CO y CO<sub>2</sub>, denominada 'reacción del gas de agua', o WGSR por su sigla en inglés (Water Gas-Shift Reaction),<sup>11-13</sup> siempre acoplada al sistema reaccionante.

Parece acertado, entonces, que antes de estudiar las reacciones que conducen finalmente a la síntesis de metanol se estudie la adsorción de las moléculas involucradas en dicha síntesis

En las últimas décadas se han escrito numerosos trabajos científicos en Catálisis Heterogénea que tratan acerca de la adsorción de las moléculas de CO, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> sobre superficies metálicas y óxidos metálicos. Así, con el fin de estudiar la síntesis de Metanol en las superficies involucradas en esta tesis, describiremos algunos de estos trabajos, considerados como los más relevantes, que se han ocupado específicamente de la adsorción de dichas moléculas.

### **1.2-Superficie: CeO<sub>2</sub> (Ceria)**

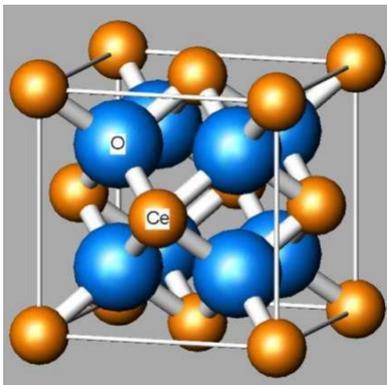
El óxido de cerio, CeO<sub>2</sub> (ceria) es un compuesto químico formado por el calcinado del oxalato de cerio (CeO<sub>2</sub>CCO<sub>2</sub>Ce) o del hidróxido de cerio [Ce(OH)<sub>4</sub>].

La ceria tiene una cristalización tipo fluorita (ver figura 1-2) y, debido a esta estructura, los átomos de oxígeno en un cristal de óxido de cerio se encuentran todos en un plano, lo que permite una rápida difusión de oxígeno en la red, como función del número de vacantes aniónicas. En otras palabras, a medida que el

número de vacantes aumenta, aumenta también la facilidad del oxígeno para desplazarse por el cristal. Por esta razón es un importante agente óxido-reductor.

Se ha demostrado suficientemente que la actividad catalítica del óxido de cerio está directamente relacionada con el número de vacantes de oxígeno en el cristal y, generalmente, se miden mediante espectroscopia de rayos X las proporciones de  $\text{Ce}^{+3}$  a  $\text{Ce}^{+4}$  como una medida de la actividad catalítica redox del óxido.

La ceria tiene numerosas aplicaciones, que van desde el pulido de vidrios o la fabricación comercial de fósforo hasta su uso en catalizadores para reducir las emisiones de gas de los automóviles. En este caso, el óxido de Cerio-IV ( $\text{CeO}_2$ ) se reduce mediante el monóxido de carbono (CO) -generado por el vehículo cuando éste opera con el motor frío o bajo aceleración- a óxido de Cerio-III ( $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ) y cuando hay un exceso de oxígeno el proceso es invertido y el óxido de cerio-III se convierte en óxido de Cerio-IV. También este óxido es muy usado en las paredes de hornos autolimpiantes, como catalizador de oxidación de hidrocarburos a altas temperaturas.



**Fig. 1-2** Estructura cristalina, tipo fluorita, del óxido de Cerio (ceria). Esferas azules átomos de O, esferas marrones átomos de Ce.

Varios estudios han reportado el orden de reactividad en la formación de vacancias de oxígeno para diferentes caras superficiales de la Ceria,<sup>14-16</sup> habiéndose hallado como más reactiva la superficie (110) y menos reactiva la (100).<sup>17-21</sup> Fuente y col.<sup>22</sup> estudiaron en particular la disociación de la molécula de  $\text{H}_2\text{O}$ , hallando el orden de reactividad de  $(110) > (331) > (111) > (221)$ . Sin embargo, la superficie más estable es la (111).

Estudios realizados por Branda y col.<sup>23</sup> encontraron un orden de estabilidad superficial para diferentes cortes de la ceria, concluyendo que el mismo es: (111) > (221) > (331) > (110).

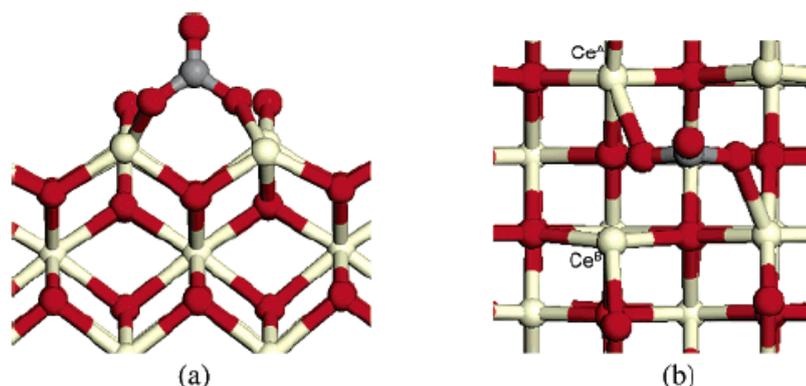
Numerosos experimentos y estudios teóricos muestran que la ceria es reducida de  $Ce^{+4}$  a  $Ce^{+3}$ .<sup>24</sup> Esto lleva a errores en el término de auto interacción para los cálculos vía DFT y deben ser corregidos indefectiblemente mediante el parámetro “U” de corrección HUBARD (Para más detalles remitirse a la sección 3.6 acerca de la metodología de trabajo utilizada en esta tesis)

### **1.2.1-Adsorción CO/CeO<sub>2</sub>**

Se ha observado una débil adsorción de CO sobre la superficie de ceria para la cara (111) y una adsorción más fuerte para la cara (110).<sup>25</sup> Para este último corte, se encuentra que el adsorbato CO forma especies carbonatos  $(CO_3)^{-2}$ , siendo la geometría de estas especies de “tipo puente”, como se observa directamente de las figuras 1-3 y 1-4 extraídas de los trabajos de M. Nolan y col.,<sup>26</sup> y Z. Yang y col.,<sup>27</sup> respectivamente.

Para la formación de estas especies carbonatos se desplazan dos oxígenos de la superficie, distorsionando fuertemente la red. Los dos átomos superficiales que se desplazan hacia el carbono del CO se mueven aproximadamente unos 0.25 Å. Este proceso es más favorable si los átomos de oxígeno tienen baja coordinación y una longitud de enlace O-O más bien corta

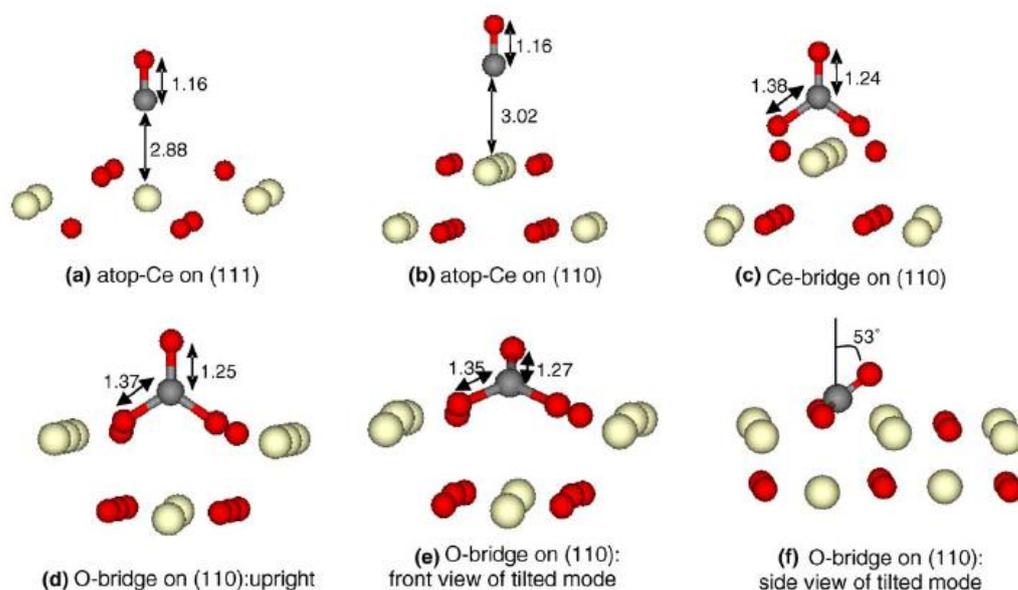
En la superficie (111) los átomos de oxígeno tienen número de coordinación 3, y la distancia O-O es mayor. Esta es una razón por la que no es favorable la formación de especies  $CO_3$  sobre dicha cara.<sup>26</sup>



**Fig. 1-3** Adsorción tipo puente de CO sobre óxido de Cerio  $\text{CeO}_2(110)$ . Esferas rojas átomos de O, esferas blancas átomos de Ce, esferas grises átomos de C: (a) vista lateral; (b) vista superior. Figura de M.Nolan y col.<sup>26</sup>

Sin embargo, pueden existir también otros sitios o modos posibles de adsorción de CO sobre Ceria. Z. Yang y col.<sup>27</sup> exploraron mediante DFT para un modelo periódico, algunos sitios sobre las superficies de ceria (111) y (110) (ver figura 1-4). En sus resultados obtienen una adsorción débil en aquellos sitios donde el átomo de oxígeno del adsorbato CO es orientado hacia la superficie de ceria. Para el corte (111), donde no existe adsorción tipo puente, la longitud de enlace de CO (1.16 Å) es similar a la de la molécula libre, y solo puede clasificarse dicha adsorción como fisisorbtiva. Esto último está de acuerdo con resultados experimentales tales como los de Berner y col.<sup>28</sup> Para esta fisisorción, el sitio “más favorable” energéticamente se encuentra sobre el átomo de Ce de la superficie (figura 1-4 (a) y (b)), y allí la energía de adsorción es de aproximadamente  $E_{ads} = 0.04$  eV, reafirmando que se trata de una fisisorción.

Berner y col.,<sup>28</sup> midiendo espectros de fotoemisión, concluyen que para la molécula de CO solo la adsorción física está presente en la superficie (111), comprobando así nuevamente las conclusiones de Z.Yang y col.,<sup>27</sup> en donde la adsorción de tipo quimisorbtiva para CO solamente fue encontrada en determinados sitios (tipo puente) y sobre las superficies (110) (figura 1-4. (c) a (f)).



**Fig. 1-4** Diferentes sitios activos de CO para las superficies de Ceria (110) y (111) Esferas rojas átomos de O, esferas blancas átomos de Ce, esferas grises átomos de C. *Figura de Z. Yang y col.*<sup>27</sup>

Para analizar la estructura electrónica de los sitios en donde el CO se fisisorbe o quimisorbe, Z. Yang y col.<sup>27</sup> muestran a partir del análisis de las densidades de estado (DOS) y funciones de localización electrónica (ELF) (sección 3.8 del capítulo siguiente), la deslocalización en posición a-top entre el adsorbato CO y la superficie (111) (ver figura 1-4 (a)). Aquí no se observa acumulación de carga entre la molécula CO y la superficie, mostrando claramente una adsorción física. No obstante, para el caso de una posición tipo puente del CO sobre la superficie CeO<sub>2</sub>(110) (ver figura 1-4 (c) a (f)), encuentran una gran localización entre el carbono de la molécula de CO y los átomos de oxígenos de la superficie, donde claramente se observa la formación de especies CO<sub>3</sub>.

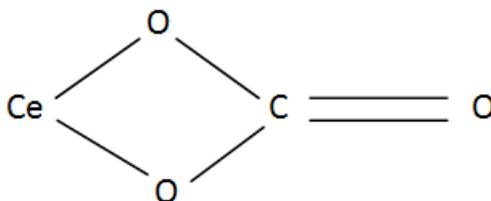
Para finalizar este apartado, y especificar datos relevantes en cuanto a las frecuencias de adsorción de CO sobre ceria, citaremos un trabajo de C. Li y col.<sup>29</sup> en el que estudiaron mediante mediciones de espectroscopia infrarroja la adsorción de CO y CO<sub>2</sub> sobre ceria limpia y ceria hidroxilada. A temperatura ambiente, aparecen numerosos picos en el espectrograma en el rango de 3000 a 1900 cm<sup>-1</sup>. Dos picos, a 2177 y 2156 cm<sup>-1</sup>, son atribuidos a la adsorción lineal de CO sobre el catión

superficial de cerio  $\text{Ce}^{+4}$  y estos picos van desapareciendo conforme baje la presión de CO y aumente la temperatura.

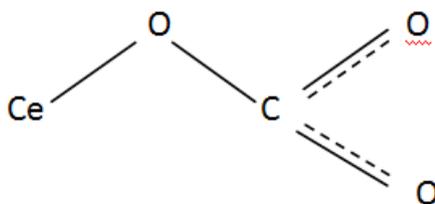
En el rango de  $1800 - 800 \text{ cm}^{-1}$  encuentran nueve picos significativos y -al medir la absorbancia en función del tiempo y clusterizando por tasas de crecimiento similares- logran identificar 3 especies:

- Especies bidentadas tipo (A)
- Especies unidentadas tipo (B)
- Especies carboxilatos inorgánicos tipo (C)

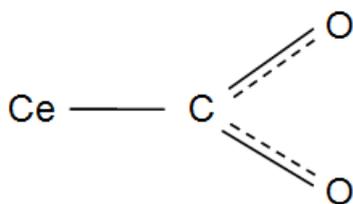
- Tipo (A)



- Tipo (B)



- Tipo (C)

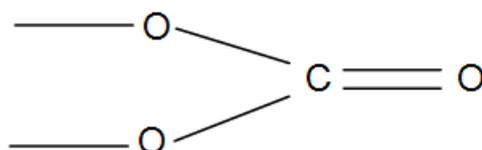


K. Mudiyansele y col.<sup>30</sup> estudiaron catalizadores de  $\text{CeO}_2$  soportado en  $\text{Cu}(111)$ . En este trabajo experimental, realizado por medio de espectroscopia de reflexión infrarroja (IRRAS, por su sigla en inglés), observan que a 90 K la adsorción de CO ocurre preferentemente en los sitios  $\text{Ce}^{+3}$  con un correspondiente pico de frecuencia en  $2162 \text{ cm}^{-1}$ . Estos valores fueron corroborados también por cálculos DFT, dando una energía de adsorción de entre  $-0.2$  a  $-0.4 \text{ eV}$  para CO adsorbido en sitios con defectos superficiales.

### 1.2.2-Adsorción $\text{CO}_2/\text{CeO}_2$

C. Li y colaboradores,<sup>29</sup> citados anteriormente al considerar la adsorción de CO, estudiaron también la adsorción de  $\text{CO}_2$ . Aquí encuentran que en las bandas de  $2000 - 800 \text{ cm}^{-1}$  hay picos más notables que los obtenidos para el caso de CO y que en las banda de la región  $1500 - 800 \text{ cm}^{-1}$  se obtienen especies similares: Tipo A, Tipo B y Tipo C). Sin embargo, entre  $1100$  y  $1700 \text{ cm}^{-1}$  encuentran picos pertenecientes a especies carbonatos puente (Tipo D).

- Tipo (D)



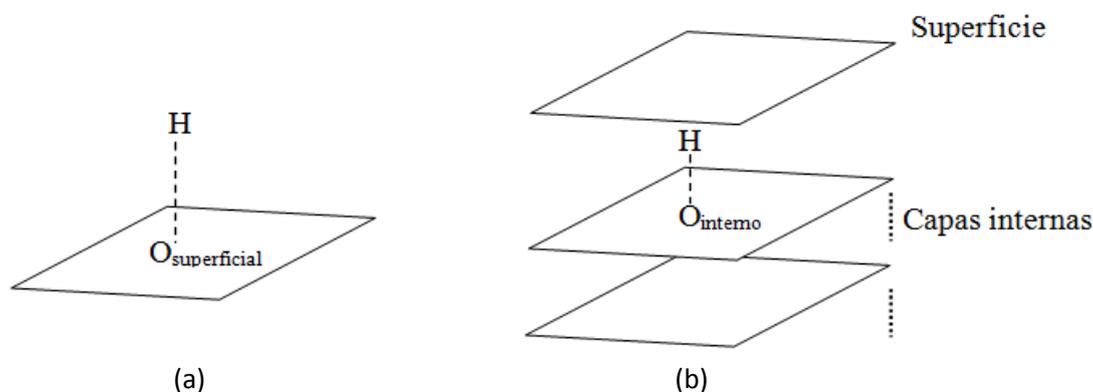
Como ya se dijera más arriba al mencionar el corte (110) para la ceria, si bien ésta no es la superficie más estable, es el plano más reactivo. Z. Cheng y col.,<sup>31</sup> mediante cálculos DFT prueban distintos sitios de activación para  $\text{CO}_2$  para el corte  $\text{CeO}_2(110)$ . De su estudio, concluyen acerca de la importancia y el rol fundamental que juegan las vacancias de oxígeno en la activación de  $\text{CO}_2$  y en particular las vacancias tipo “Split” (sitios intersticiales) que son energéticamente más favorables que las vacancias del plano. Aquí (vacancia “Split”) la energía de adsorción es de  $-1.223 \text{ eV}$ , con un ángulo  $\angle\text{O-C-O}$  de la molécula  $\text{CO}_2$  de  $136.9^\circ$ . En cuanto a las transferencias de carga, los autores encuentran una transferencia de  $0.955 |e|$  desde

la superficie a la molécula  $\text{CO}_2$  para la vacancia tipo Split, y de  $0.933 |e|$  para la vacancia de tipo plano, mostrando en ambos casos la naturaleza ácida de  $\text{CO}_2$ .

### 1.2.3-Adsorción $\text{H}_2/\text{CeO}_2$

Para el caso de la adsorción de la molécula de hidrógeno ( $\text{H}_2$ ) no existen en la literatura muchos trabajos al respecto, y sobre todo en las superficies de interés de esta tesis. Posiblemente la baja (o nula) adsorción que presenta esta molécula en casi todas las superficies de óxidos metálicos sea la causa de la baja productividad científica al respecto, si bien es suficientemente conocido que para temperaturas por encima de 523 K algunos de estos óxidos son sumamente reactivos con el hidrógeno.

Z. Chafi y colaboradores<sup>32</sup> estudiaron mediante cálculos DFT la adsorción atómica de hidrógeno sobre superficies  $\text{CeO}_2(111)$  y  $\text{CeO}_2(110)$  y la migración y adsorción del hidrógeno en las primeras capas internas (ver esquema en figura 1-5). En este último caso los resultados que obtienen, en cuanto a la energía de adsorción y longitudes de enlace, son similares que para la adsorción superficial, produciéndose una ligera expansión en la red. Ellos encuentran una adsorción fuerte en ambas superficies, con valores de  $-2.69$  y  $-3.12$  eV y con distancias de enlace  $\text{H}-\text{O}_{\text{superficial}}$  de  $0.98$  y  $1.015$  Å para los cortes de (111) y (110) respectivamente.



**Fig. 1-5** (a) Esquema - átomo de hidrógeno adsorbido sobre un oxígeno superficial, (b) esquema - átomo de hidrógeno adsorbido sobre un oxígeno de capas internas de la superficie

Ya hemos descrito las ventajas de usar hidrógeno como combustible para el futuro<sup>2-3</sup>, aunque todavía esté bajo discusión su adopción plena, justamente por la dificultad que presenta para su almacenamiento (el único antecedente de empleo masivo de hidrógeno para abastecer automóviles es el California, EE.UU.). El hidrógeno en fase gaseosa ocupa un volumen muy grande<sup>33</sup> y mantenerlo en estado líquido requiere temperaturas muy bajas, menores a  $-250^{\circ}$  C. Por lo tanto, se hace necesario el uso de algún método para almacenar hidrógeno a temperatura ambiente o superior, para que pueda ser utilizado luego en celdas de combustible. En tal sentido, numerosos grupos de investigación vienen considerando la formación (reversible) de hidruros como una posible alternativa.<sup>34-37</sup>

M.B.Watkins y col.,<sup>38</sup> mediante cálculos DFT, estudiaron la adsorción de la molécula  $H_2$  en diferentes sitios de la superficie de  $CeO_2(111)$ , obteniendo en los sitios terraza la disociación de la molécula de  $H_2$ , donde cada átomo de H se adsorbe disipando una gran energía, de -4.65 y -3.24 eV, calculadas con las aproximaciones LDA y GGA respectivamente. Watkins y col. sugieren que esta alta energía de adsorción puede ser atribuida a las inusuales propiedades de los estados 4f del Ce: los dos electrones del enlace H—H no se localizan en la banda de conducción formada por orbitales 5d, con 6 eV por arriba de la banda de valencia, sino en los estados 4f, que se encuentran entre 1.5 y 2.5 eV por encima de dicha banda. Esto es debido a la gran afinidad electrónica del  $Ce^{4f}$ .

### **1.3-Superficie: Oxido de Zinc (ZnO)**

El ZnO es un óxido que cristaliza de forma Hexagonal, en una estructura tipo-Wurtzita (ver celda figura 1-6). Sus aplicaciones son muy diversas, desde inhibidor de hongos en pinturas hasta su uso medicinal en algunas pomadas antisépticas, etc.. Tiene también un amplio interés en catálisis y, en particular, se ha estudiado como adsorbente de CO y  $H_2$ , las moléculas que juegan el rol más importante en la síntesis convencional de metanol.<sup>39</sup>

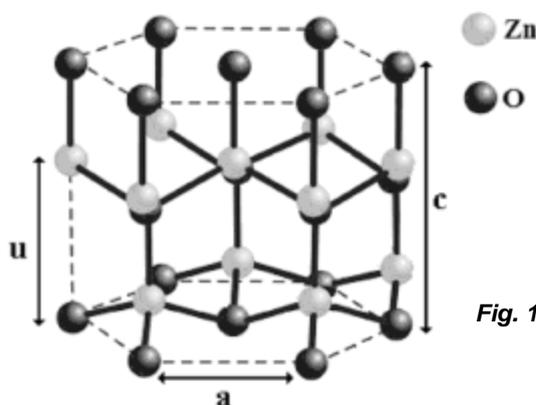


Fig. 1-6 Celda unitaria de ZnO, tipo wurzita

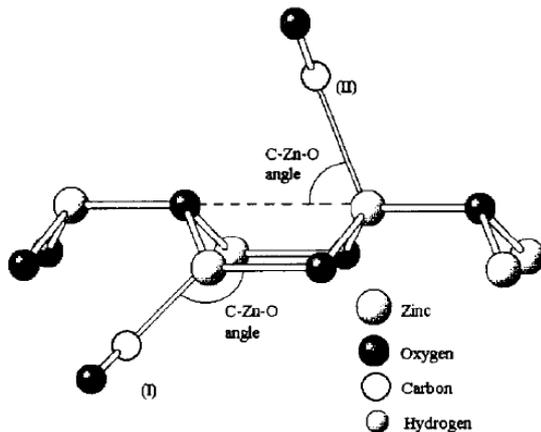
### 1.3.1-Adsorción CO/ZnO

Varios trabajos experimentales, tales como espectroscopia de electrones de baja energía<sup>40</sup> (EELS, por su sigla en inglés) y espectroscopia ultravioleta de fotoelectrones<sup>41</sup> (UPS, por su sigla en inglés), sugieren que el enlace del CO está dominado por la interacción  $\sigma$  del átomo de carbono con un átomo de Zn de la superficie. A pesar de la baja energía de adsorción,  $-0.52$  eV,<sup>41</sup> es importante la contribución de la donación  $\sigma$  a la interacción electrónica.<sup>42</sup> Bolis y col.<sup>43</sup> dieron un importante aporte a la comprensión de la adsorción de CO/ZnO. Ellos encontraron que los sitios preferenciales para la adsorción son los átomos de zinc sin saturar (conocidos usualmente en catálisis como sitios coordinativamente insaturados, o *cus*) y en bordes, localizados entre las superficies (0001) y (1010).

También J.B.L Martins y col.,<sup>44</sup> a partir de cálculos DFT y para un modelo de cluster sobre adsorción en ZnO, encuentran que la interacción de CO sobre la superficie de ZnO ocurre con los cationes de Zn de más baja coordinación en los bordes entre las superficies (0001) y (1010), hallando así dos sitios activos de adsorción: I (con número de coordinación 3) y II (con número de coordinación 4), como lo muestra la figura 1-7. En este trabajo sugieren que la longitud del enlace C-O decrece respecto a la longitud en el CO libre, posiblemente en relación con la transferencia de cargas de CO a la superficie de ZnO.<sup>45</sup>

En el análisis de cargas, estos autores encuentran una transferencia de carga desde CO hacia la superficie ZnO, lo cual está de acuerdo con resultados

experimentales. En cuanto a la energía de adsorción encuentran valores de  $-0.52$  y  $-0.31$  eV para los sitios de adsorción I y II, respectivamente.<sup>44</sup>



**Fig. 1-7** Geometría optimizada para la adsorción de CO (sitios I y II) sobre ZnO, para un modelo de cluster. J.B.L Martins y col.<sup>44</sup>

Más tarde, Martins y col.,<sup>46</sup> también mediante modelos de cluster pero utilizando diferentes bases, encontraron longitudes de enlace de C-O de  $1.149$  Å y  $1.134$  Å y energías de adsorción de  $-1.66$  y  $-0.67$  eV utilizando las bases 3-21G\* y 6-31+G\*\*, respectivamente.

Como puede observarse en este modelo de clusters, los valores de energía de adsorción dependen significativamente de la base utilizada. Los valores experimentales de adsorción de CO en ZnO son de  $\sim -0.5$  eV.<sup>47</sup>

### 1.3.2-Adsorción CO<sub>2</sub>/ZnO

Farias y col.<sup>48</sup> encontraron, mediante cálculos DFT, que la interacción de CO<sub>2</sub> con las superficies perfectas polares del óxido es muy débil, aunque los átomos superficiales cuando interactúan con CO<sub>2</sub> muestran un desplazamiento a lo largo del eje perpendicular a la superficie (comúnmente denominado relajación en catálisis).

Es de esperarse entonces, ante la evidente fisorción de CO<sub>2</sub> sobre la superficie de ZnO(0001) perfecta polar, que no haya estados atómicos de esta molécula en la parte superior de la banda de valencia. Sin embargo, CO<sub>2</sub> muestra una pequeña hibridización con los estados d del Zn.

La quimisorción de  $\text{CO}_2$  sobre  $\text{ZnO}$  se ha observado en superficies no-polares, como lo es el corte  $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ . En particular, J.B.L.Martins y col.<sup>46</sup> estudian, mediante cálculos DFT y modelo de clusters, la adsorción de  $\text{CO}_2$  sobre la superficie de  $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$  no polar, encontrando una energía adsorción de aproximadamente -1.45 eV. Aquí la transferencia de cargas, responsable de la quimisorción, se produce desde la superficie al adsorbato.

### 1.3.3-Adsorción $\text{H}_2/\text{ZnO}$

La adsorción de hidrógeno sobre óxidos no es un proceso simple. Eischens y col.<sup>49</sup> fueron de los primeros que documentaron la adsorción de hidrógeno sobre  $\text{ZnO}$  como función de la temperatura. Los autores, a partir de estudios de espectros IR y análisis de la conductividad, encuentran sobre la superficie  $\text{ZnO}$  deshidroxilado la disociación de  $\text{H}_2$  y la formación de enlaces O-H y Zn-H.

A temperatura ambiente el hidrógeno es disociado sobre la superficie del óxido de zinc en diferentes formas:<sup>50</sup>

Tipo I: Adsorción sobre los iones superficiales situados en los bordes de las superficies (0001) y  $(10\bar{1}0)$ , formando especies Zn-H y O-H, observables por métodos de espectroscopia infrarroja, con frecuencias de estiramiento de 1710 y  $3490\text{ cm}^{-1}$  para las especies Zn-H y O-H, respectivamente.<sup>49,51</sup>

Tipo III: Especies no definidas, con un bajo calor de adsorción entre 0.09 y 0.108 eV e inactivas al espectro infrarrojo.<sup>43</sup>

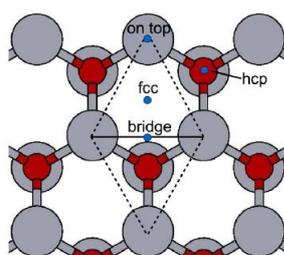
Tipo III: Adsorción en sitios similares a los del sitio I, pero con frecuencias de estiramiento de  $4019\text{ cm}^{-1}$ . Esto es atribuido a la adsorción de  $\text{H}_2$  molecular, el que es fácilmente desorbido.<sup>52</sup>

Peter Zapol y col.<sup>53</sup> encuentran adsorción de hidrógeno monoatómico sobre los átomos O y Zn de la superficie  $\text{ZnO}$  (0001), siendo mucho más fuerte la interacción O-H que la Zn-H. La longitud de enlace Zn—O<sub>s</sub> sufre un incremento de un 6% comparado con el enlace de la superficie limpia y esto es debido, fundamentalmente, a la transferencia de un electrón del átomo de H hacia la superficie.

### 1.3.4-Formilo - Formaldehido - Metoxi – Metanol

Continuando con el estudio de reacciones que ocurren sobre la superficie de ZnO, citaremos brevemente en este apartado un trabajo reciente de K. Chuasiripattana y col.,<sup>54</sup> por ser una referencia enteramente congruente con algunas reacciones que se analizarán en capítulos siguientes de esta tesis.

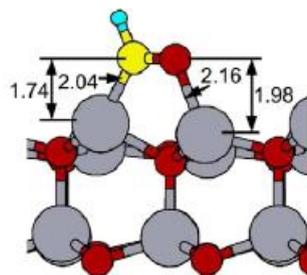
En dicho trabajo K. Chuasiripattana y col. estudian algunas reacciones intermedias para la síntesis de metanol, como así también la reacción de gas de agua (WGS, o “water-gas shift reaction”) sobre la superficie polar ZnO(0001) del óxido de zinc. Para tal fin, utilizan cálculos DFT sobre un modelo periódico. Ellos definen varios sitios posibles de adsorción para los diferentes adsorbatos, como se ve en la siguiente figura 1-8.



**Fig.1-8** Posibles sitios de adsorción ensayados por K.Chuasiripattana y col.<sup>54</sup> para formil (HCO), formaldehido (COH<sub>2</sub>), metoxi (CH<sub>3</sub>O) y metanol (HOCH<sub>3</sub>) sobre ZnO(0001). Esferas grises, átomos de Zn; esferas rojas, átomos de O; esferas amarillas, átomos de C y esferas celestes, átomos de H.

#### 1.3.4.1-Formil (HCO)

Para esta especie intermediaria de la síntesis K.Chuasiripattana y col. observan que tanto el átomo de carbono como el átomo de oxígeno de la especie formilo (HCO) se enlazan a dos átomos de Zn de la superficie, tal como se muestra en la figura 1.9, con longitudes de enlace C-Zn = 2.04 Å y O-Zn = 2.16 Å y una energía de adsorción,  $E_{ads} = -2.56$  eV.



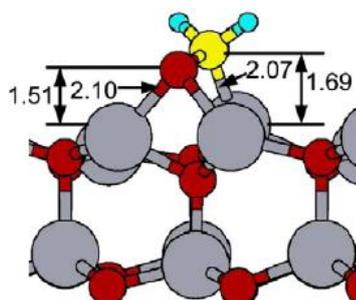
**Fig.1-9** Geometría optimizada para la adsorción de formilo (HCO) sobre ZnO(0001). Esferas grises, átomos de Zn; esferas rojas, átomos de O; esferas amarillas, átomos de C y esferas celeste, átomos de H. K.Chuasiripattana y col.<sup>54</sup>

### 1.3.4.2-Formaldehido (CH<sub>2</sub>O)

La estructura optimizada de la adsorción de formaldehido calculada por K. Chuasiripattana y col.<sup>54</sup> se muestra en la figura 1-10. Aquí la configuración más estable sobre ZnO(0001) está centrada sobre el hueco hcp, de modo tal que el átomo de oxígeno del formaldehido se enlaza con dos átomos de Zn de la superficie y, a su vez, el átomo de carbono del adsorbato se liga a un tercer átomo de Zn.

La energía de adsorción calculada es de -1.35 eV y disminuye (más estable) conforme disminuye el cubrimiento, pues disminuye la repulsión entre los adsorbatos.

En trabajos previos, como el de Jones y col.,<sup>55</sup> encuentran la adsorción más estable del formaldehido sobre el sitio “on-top” (ver sitio en figura 1-8), aunque la diferencia se debe exclusivamente a que estos trabajos fueron realizados por métodos de clusters que solo consideran un átomo de Zn y que, por lo tanto, no son representativos de la triada de átomos Zn, como sí lo hacen los modelos periódicos. Por ultimo, el incremento en la frecuencia de estiramiento que encuentran K. Chuasiripattana y col. para el formaldehido adsorbido (de 84 cm<sup>-1</sup>), es despreciable respecto a la molécula libre.



**Fig.1-10** Geometría optimizada para la adsorción de formaldehído ( $\text{COH}_2$ ) sobre  $\text{ZnO}(0001)$ . Esferas grises, átomos de Zn; esferas rojas, átomos de O; esferas amarillas, átomos de C y esferas celeste, átomos de H. K.Chuasiripattana y col.<sup>54</sup>

### 1.3.4.3-Metoxi ( $\text{CH}_3\text{O}$ )

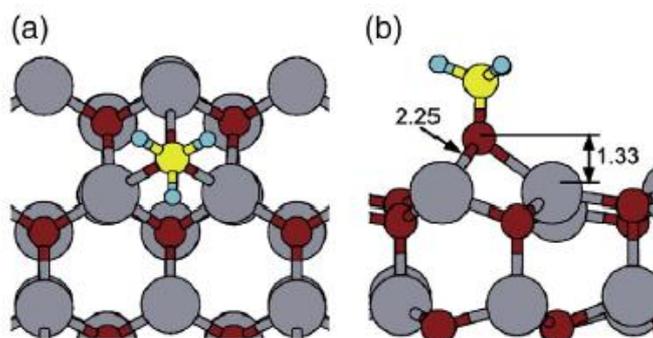
K. Chuasiripattana y col.<sup>54</sup> encontraron una significativa energía de adsorción para el grupo metoxi, de  $-3.50$  eV. El átomo de oxígeno del grupo se liga a los átomos de Zn superficiales con una longitud de enlace promedio  $2.25$  Å (figura 1-11). Los autores encontraron que el sitio de adsorción más estable para el metoxi es el sitio fcc con número de coordinación tres (ver sitios en figura 1-8).

Es de notar que, en estudios sobre superficies metálicas y óxidos metálicos, numerosos autores afirman que el metanol se adsorbe por ruptura del enlace O-H, formando así metoxi sobre la superficie.<sup>56-61</sup> En cuanto a la adsorción sobre metales, el grupo metoxi se deshidrogena rápidamente dejando CO y H adsorbidos los que eventualmente (por ejemplo, ante un aumento de temperatura programado, propio de los experimentos denominados TPD) se desorben como CO y  $\text{H}_2$  gaseoso.<sup>56-61</sup>

Sobre los óxidos, se intensifica la selectividad de la ruptura del enlace C-H, llevando así a la recombinación de productos del metanol o formaldehído.<sup>59-61</sup> En ciertos óxidos tales como  $\text{TiO}_2$  ó  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , el enlace C-O se rompe llevando a la formación de especies  $\text{CH}_4$ .<sup>60,61</sup>

Volviendo al trabajo de K. Chuasiripattana y col.<sup>54</sup>, para la adsorción de metoxi sobre ZnO (0001) éstos encuentran que la configuración energéticamente más estable (con un cubrimiento de  $1/4$  ML) es aquella donde el átomo de oxígeno de la molécula está en el sitio de fcc hueco (ver figura 1-8), con número de coordinación tres respecto a los átomos de zinc de la superficie. Las longitudes de

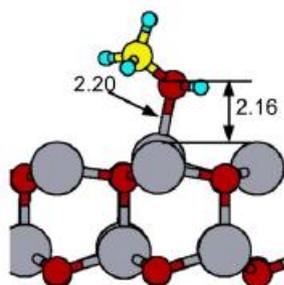
enlace son 2,25 Å y una distancia de 1,33 Å, por encima de los tres átomos superficiales de Zn (ver figura 1-11). Configuraciones menos estables para la adsorción del metoxi se encuentran en los sitios “on-top” (ver sitio en figura 1-8).



**Fig.1-11** Geometría optimizada para la adsorción del metoxi (CH<sub>3</sub>O) sobre ZnO(0001). (a) vista superior, (b) vista lateral. Esferas grises, átomos de Zn; esferas rojas, átomos de O; esferas amarillas, átomos de C y esferas celeste, átomos de H. K.Chuasiripattana y col.<sup>54</sup>

Por último, respecto a la adsorción de metanol (CH<sub>3</sub>OH) Katawut y col.<sup>54</sup> encuentran que la adsorción más estable (de mínima energía) consiste en el oxígeno del metanol ligado a un átomo de Zn superficial (figura 1-12). Esta estructura es similar a las obtenidas sobre metales como Cu(100) o Pt(111) por Casarin et al.,<sup>62-63</sup> si bien fue obtenida a partir de cálculos DFT con modelo de clusters.

Se han reportado otras configuraciones, como la unión tanto del átomo de carbono como el de oxígeno de la molécula de metanol con los átomos de Zn superficiales, aunque estas son configuraciones inestables.

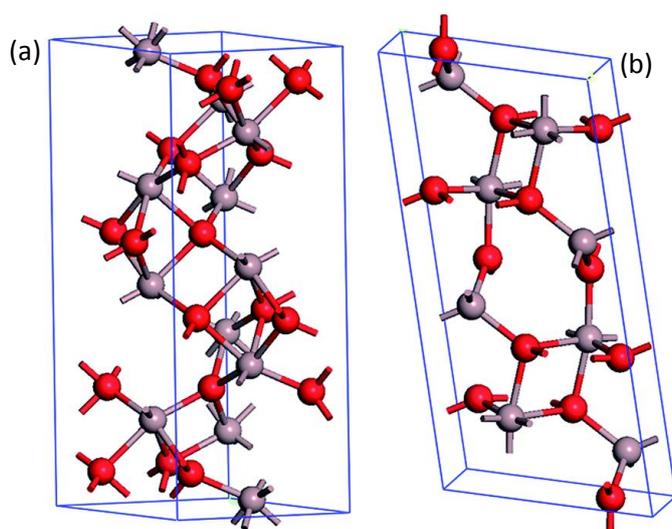


**Figura 1-12** Geometría optimizada para la adsorción de Metanol (CH<sub>3</sub>OH) sobre ZnO (configuración más estable). Esferas grises, átomos de Zn; esferas rojas, átomos de O; esferas amarillas, átomos de C y esferas celeste, átomos de H. K.Chuasiripattana y col.<sup>54</sup>

### 1.4-Superficie: $\text{Ga}_2\text{O}_3$ (Galia)

El óxido de galio ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) o Galia, forma parte de la familia de los óxidos conductores transparentes, siendo muy utilizados en dispositivos optoelectrónicos o en sensores de gases por presentar propiedades físicas interesantes en este campo.<sup>64</sup> También es conocido su uso en catálisis heterogénea para la conversión de  $\text{CO}_2$  en combustibles líquidos tales como metanol o dimetiléter, por hidrogenación selectiva.<sup>65-70</sup>

La Galia presenta polimorfismo similar a la alúmina.<sup>71</sup> Si bien la estructura más estable es la fase beta ( $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ) la cual tiene una estructura monoclinica (ver figura 1-14 (b)), existen otras fases metaestables a temperaturas más bajas, como la fase gamma ( $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ) que tiene una estructura hexagonal (ver figura 1-13 (a)), y presenta propiedades importantes en cuanto a la adsorción para CO.



**Fig. 1-13** Celda unitaria del óxido de galio,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ : (a)  $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$  y (b)  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ . Esferas rojas, átomos de O; esferas lilas, átomos de Ga.

### 1.4.1-Adsorción CO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Delgado y colaboradores,<sup>72</sup> estudiaron la adsorción de CO sobre  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por medio de espectroscopia infrarroja (FTIR) y hallaron pequeñas cantidades de CO adsorbido a temperatura ambiente. Sin embargo creció rápidamente con el aumento de la deshidratación de la superficie en tratamientos en el rango de 573-773 K. Ellos sugieren la formación de centros Ga<sup>3+</sup>, estando las moléculas de CO adsorbidas en estos sitios que son fuertes aceptores de electrones. El espectrograma de IR muestra una primera banda (localizada en la banda de 2230-2210 cm<sup>-1</sup>) asignada a la vibración de estiramiento del CO sobre sitios terraza y esquina, donde se sitúan los iones Ga<sup>+3</sup> y otra, que pertenece a la vibración también de estiramiento en sitios Ga<sup>3+</sup> tetraédricos, en la banda de 2195-2185 cm<sup>-1</sup>.

### 1.4.2-Adsorción CO<sub>2</sub>/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La superficie de Galia en la fase más estable ( $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), presenta una reactividad significativa para la conversión catalítica de CO<sub>2</sub>. En general se obtienen especies carbonato luego del proceso de adsorción.<sup>73-75</sup> Yum-Xiang y colaboradores,<sup>76</sup> mediante cálculos DFT, encuentran que CO<sub>2</sub> es activado sobre la superficie de  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (100) formando especies bi-carbonatos, con una adsorción ligeramente endotérmica ( $E_{ads} = 0,07$  eV). Sin embargo, cuando la superficie  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es hidratada, la adsorción de CO<sub>2</sub> es exotérmica, con una  $E_{ads} = -0,13$  eV. Aquí Yum-Xiang y colaboradores,<sup>76</sup> sugieren que las especies carbonato formadas durante la adsorción pueden ser protonadas por medio de la co-adsorción con H<sub>2</sub>O y formar especies bi-carbonatos.

Es de notar que los defectos, tales como vacancias de oxígeno superficiales en terrazas y esquinas, incrementan la reactividad y estabilidad de la superficie frente a los adsorbatos, como lo demuestran estos autores,<sup>76</sup> cuando adsorben CO<sub>2</sub> en la superficie  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con vacancias y obtienen una  $E_{ads} = -0,31$  eV, tres veces mayor que en la superficie perfecta.

### **1.4.3-Adsorción $H_2/Ga_2O_3$**

La adsorción de la molécula  $H_2$  es muy débil en casi todos los polimorfos de  $Ga_2O_3$ ; sin embargo, es más significativa la adsorción de H atómico, como lo demuestran Yu-Yang y colaboradores.<sup>77</sup> Los autores, a partir de cálculos DFT, estudian la adsorción de  $H_2$  en  $\beta-Ga_2O_3$  y encuentran que debido a las vacancias de oxígenos, aquellos átomos de Ga y O cercanos a la vacancias toman electrones. Sin embargo,  $H_2$  se adsorbe cercano a la vacancia de oxígeno, encontrándose una energía mínima de adsorción con la ruptura de la molécula y la producción de H atómico fuertemente adsorbido.

González y col.,<sup>78</sup> a partir de cálculos semiempíricos, estudiaron la adsorción de  $H_2$  sobre  $\beta-Ga_2O_3$  mediante un modelo periódico. Consideraron en su estudio dos tipos de átomos característicos de Ga en la superficie: Ga(I) y Ga(II), con números de coordinación 4 y 6 respectivamente. Los autores concluyen que H no se adsorbe sobre la superficie de  $\beta-Ga_2O_3$  perfecta y que para activarla se hace necesario introducir vacancias de oxígenos. Los sitios Ga(I) se muestran más activos. Aquí la interacción de los orbitales 4s de los átomos de Ga y 1s de los átomos H juega un papel muy importante en el proceso de adsorción, encontrando una frecuencia de estiramiento Ga—H de 2003 y 1980  $cm^{-1}$  para Ga(I) y Ga(II) respectivamente.

### **1.5-Reacciones en la síntesis de metanol**

Existen en la literatura numerosos y variados trabajos acerca de la síntesis de metanol por hidrogenación selectiva de CO y  $CO_2$ , generalmente en base a catalizadores metálicos tales como los de cobre (e.g., Cu Raney) y cobre soportado muy utilizados en la industria química.<sup>79-83</sup>

Son de sumo interés los catalizadores que funcionan a bajas temperaturas por tener una mayor selectividad, proporcionando así mayores beneficios económicos por su alta convertibilidad. La actividad catalítica está fuertemente influenciada por los mecanismos de reacción, aunque estos mecanismos (denominados en la actualidad preferentemente 'caminos de reacción') aún son motivo de discusión. Podemos citar uno de los últimos trabajos de Grabow y col.,<sup>84</sup> donde se resumen y analizan una serie de reacciones y caminos posibles para la

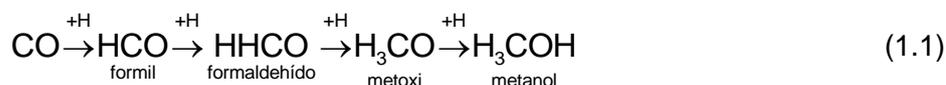
síntesis de metanol por hidrogenación de CO y CO<sub>2</sub> sobre catalizadores de cobre. Ellos ponen de manifiesto la reacción  $\text{HCO} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2\text{O}$  como la determinante en la síntesis de metanol para el camino de hidrogenación de CO, y  $\text{HCOOH} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2$  para el camino de hidrogenación de CO<sub>2</sub>. En este mismo trabajo, Grabow y col. discuten brevemente acerca de la fuente de carbono para la síntesis de metanol, estando más a favor de CO<sub>2</sub> como fuente principal de C, aunque dejan abierta la discusión por las enormes controversias que existen todavía al respecto (N.B.: Desde el punto de vista económico esta tecnología requiere –además de disponer de fuentes puntuales de CO<sub>2</sub> en concentración y cantidad suficiente- de una fuente económica de hidrógeno).

También son de gran interés los catalizadores soportados, ya que en muchos casos el soporte tiene una gran incidencia en los mecanismos de la catálisis (también denominados ‘la química del proceso catalítico’ en ingeniería de las reacciones químicas). Siokou y col.<sup>85</sup> encuentran que el metanol adsorbe a los 300 K en una superficie de Ceria(111) crecida sobre Cu(111). Aquí los productos principales de la desorción son CO y H<sub>2</sub> y especies menos abundantes como H<sub>2</sub>O, CH<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH y CO<sub>2</sub> para una temperatura promedio de 500 K. Como otro ejemplo de catalizador soportado, Mullins y col.<sup>86</sup> encontraron para una capa de Ceria crecida en Ru(0001) la desorción de formaldehído y agua después de la adsorción del metanol y, cuando la Ceria fue reducida, observaron también la desorción de CO y H<sub>2</sub>.

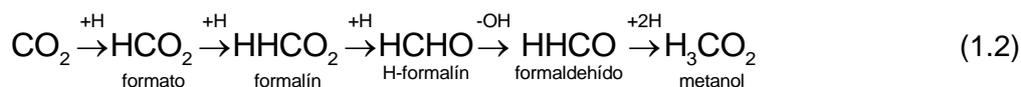
Cabe mencionar además la influencia de los defectos en la reactividad de las superficies. Kropp et al.<sup>87</sup> en un reciente trabajo sobre Ceria(111), limpia y con defectos, confirma una vez más la preferencia de sitios activos en la superficie con defectos para la oxidación del metanol.

En un trabajo contemporáneo de Y. Yang y colaboradores<sup>88</sup> acerca de la síntesis de metanol sobre cobre desde CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, estudian la principal fuente de carbono y las posibles reacciones para la síntesis. Allí observan que la principal fuente de C para altas temperaturas (>475 K) proviene de CO<sub>2</sub>, mientras que a bajas temperaturas (< 475K) la fuente de carbono principalmente proviene de CO y proponen dos posibles caminos a partir de hidrogenaciones sucesivas de CO y CO<sub>2</sub>

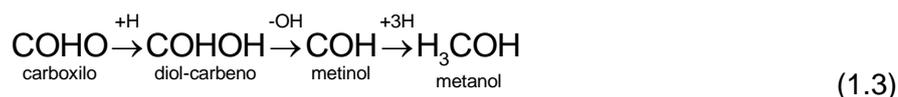
Camino CO:



Camino CO<sub>2</sub>:



Como así también proponen la síntesis vía la reacción de Water Gas-Shift, a través de un intermediario carboxilo:

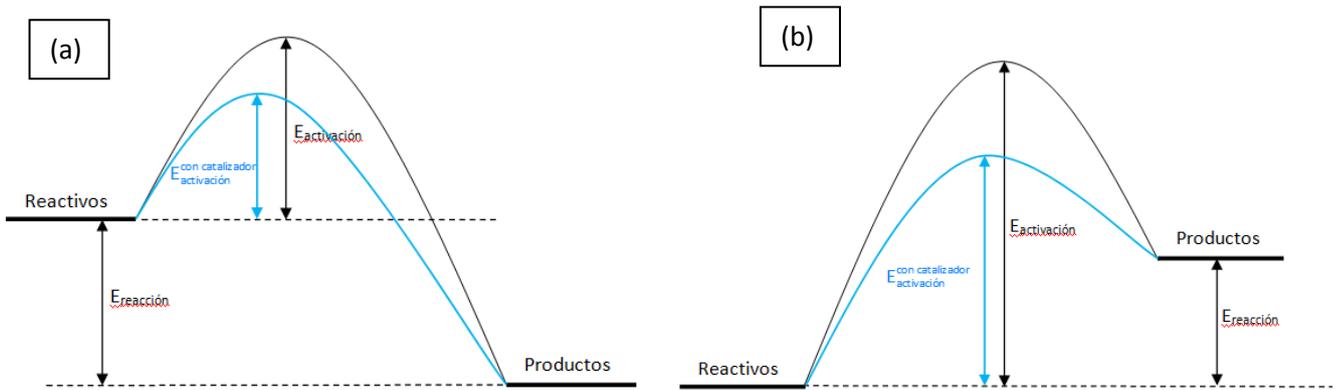


### 1.5.1-Teoría del estado de transición

Pese a ser bien conocida, conviene recorrer brevemente los alcances de esta teoría para racionalizar de manera compacta la información relevante de esta tesis. La necesidad de obtener una expresión para la constante de velocidad de reacción superadora de la propuesta por Arrhenius llevó a Polanyi y col.<sup>89</sup> a formular una expresión para tal fin que recogiera los desarrollos de la termodinámica del siglo XX postulados por Gibbs y otros académicos. Ellos plantearon la formación de un “estado de transición” a partir de los reactivos, para luego formar desde éste los productos; algo así como una formación intermedia entre los reactivos y productos.

Esta teoría utiliza como hipótesis principal que el estado de transición se encuentra en equilibrio termodinámico con los reactivos y que la velocidad de reacción depende exclusivamente de la disociación del estado de transición para formar los productos conforme a la “Ley de Acción de Masas” de Guldberg y Waag, por ser dicha disociación un paso elemental del camino de reacción. Un esquema de esto último se muestra en la figura 1-14, donde se observa la barrera energética a superar (generando entonces el estado de transición) para la formación de los

productos. Justamente, la presencia de un catalizador haría disminuir tal barrera, facilitando y acelerando entonces el proceso de formación de los productos.



**Fig.1-14** Esquema energético de una reacción típica, sin catalizador (color negro) y con catalizador (línea celeste). (a) reacción exotérmica (b) reacción endotérmica

K. F. Herzfeld,<sup>90</sup> en su trabajo, obtuvo una expresión de la constante de velocidad (“ $k$ ”) para la disociación de una molécula diatómica:

$$k = \frac{1}{d_{AB}^2} \left( \frac{k_B T}{8\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \times \left( \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left( 1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}} \right) e^{-\frac{E_{barr}}{RT}} \quad (1.4)$$

donde  $m_A$  y  $m_B$  son las masas de los átomos de la molécula,  $E_{barr}$  la energía necesaria para la formación del estado de transición,  $d_{AB}$  la distancia interatómica,  $\nu$  la frecuencia de vibración y  $k_B$  la constante de Boltzman.

Polanyi y col.<sup>89</sup> definieron una ecuación más general, en base a funciones estadísticas de partición del estado de transición ( $Q^{ET}$ ) y el estado de inicial ( $Q^{EI}$ )

$$k = k' \frac{k_B T}{h} \frac{Q^{ET}}{Q^{EI}} e^{-\frac{E_{barr}}{RT}} \quad (1.5)$$

$k'$  es el coeficiente de transmisión.

En la sección 3.2.2 del capítulo siguiente se describe brevemente la metodología teórica para búsqueda de los estados de transición utilizados en esta tesis.

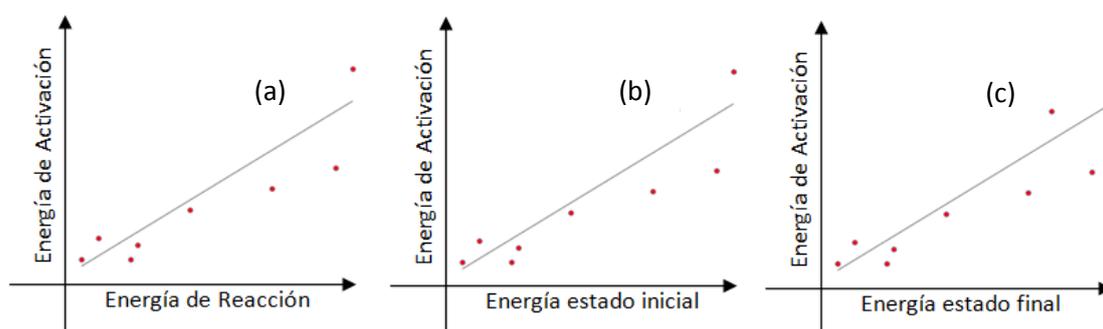
### 1.5.2- Relaciones BEP (Bronsted-Evans-Polanyi)

Con el fin de estudiar los estados de transición, y tener alguna herramienta predictiva para poder encontrar futuras barreras de activación del sistema o sistemas que estemos estudiando, son de suma utilidad las relaciones encontradas por Brønsted, Evans y Polanyi, llamadas popularmente relaciones BEP, y desarrolladas por N. Brønsted, en un extenso trabajo publicado en 1938.<sup>91</sup> Estas expresan una relación lineal entre la energía de reacción ( $E_{reac}$ ), y la energía de activación ( $E_{act}$ ):

$$E_{act} = \alpha E_{reac} + \beta \quad (1.6)$$

Esta relación ayudaría a estimar rápidamente la energía de activación de algún sistema de estudio, para alguna/s reacciones determinadas, a partir de las energías de reacción que son, desde luego, mucho más sencillas de calcular.

Sin embargo, muchas veces no se cumple la relación BEP tradicional (ecuación 1.6), y se hace necesaria la búsqueda de otros descriptores, para obtener algún ajuste lineal que nos permita encontrar una relación similar a 1.6. Por ejemplo, otros descriptores bastante usados son la energía del estado inicial y la energía del estado final (esquema figura 1-15)



**Fig.1-15** Esquemas de Relaciones BEP: (a) BEP tradicional con descriptor energía de reacción, (b) con descriptor energía del estado inicial, (c) con descriptor energía del estado final.

K. Lee y colaboradores,<sup>92</sup> en un estudio de propano reformado con vapor sobre superficies bimetálicas Rh-Ni, buscan alguna relación lineal que les permita predecir las barreras de activación. Para esto ensayan distintas relaciones BEP, como la BEP tradicional (ec. 1-6) y con relaciones alternativas construidas a base de otros descriptores como los ya mencionados (la energía del estado inicial ( $E_i$ ), y la energía del estado final ( $E_f$ )). Encuentran muy buen ajuste en la BEP tradicional para la disociación C-O y C-OH, pero para la escisión C-H observan un buen ajuste con el descriptor de  $E_f$ , mientras que para la escisión O-H ambos descriptores alternativos,  $E_i$  y  $E_f$ , ajustan muy bien.

En un trabajo reciente de J.L.C. Fajín et al.<sup>93</sup> estudian la escisión del enlace O-H de moléculas orgánicas sobre superficies de metales de transición. En este trabajo, como potencial predictor para las barreras de activación prueban relaciones BEP tradicional, y también descriptores basados en la adsorción de especies características del sistema estudiado, tales como la energía de co-adsorción de especies  $\text{CH}_3\text{O}$  y H, y adsorción de un átomo de oxígeno sobre la superficie (adatom), encontrando ajustes similares para todos los descriptores.

Quizás un tópico interesante de destacar es que las relaciones lineales, ya sea con BEP tradicional o con otros descriptores, pueden ser utilizadas para muchas reacciones juntas en una determinada superficie, para una reacción en varias superficies, o para varias reacciones en varias superficies. Para los trabajos mencionados anteriormente, J.L.C. Fajín et al.<sup>93</sup> buscaron un ajuste lineal para la reacción  $\text{CH}_3\text{OH}^* + * \rightarrow \text{CH}_3\text{O}^* + \text{H}^*$  sobre diferentes superficies de metales de transición tales como: Rh(211), Ni(111), Cu(110), Pt(111), Pd(111), Cu(111), Cu(111), Cu(321), Ag(110), Ni(110), Ni(211); en este trabajo exploraron relaciones BEP no usuales en la literatura científica, como por ejemplo la energía de activación versus la ruptura de enlace O-H, energía de co-adsorción de CO, y energía de adsorción de un átomo de oxígeno.

Como un último ejemplo para considerar estas relaciones lineales, citaremos el trabajo de S. Wang et al.,<sup>94</sup> quienes estudiaron alrededor de 249 reacciones, tales como rupturas de enlaces C-C, C-O, O<sub>2</sub>, para diferentes metales de transición. Aquí utilizan una relación BEP tradicional, donde ajustan todas las reacciones sobre todas las superficies estudiadas, siendo notable el buen ajuste lineal obtenido.

- <sup>1</sup> United Nations Framework Convention on Climate Change ([www.unfccc.int](http://www.unfccc.int)).
- <sup>2</sup> S. Dunn, *International Journal of Hydrogen Energy* **27** (2002) 235.
- <sup>3</sup> J. Wyszynski, *International Journal of Hydrogen Energy* **19** (1997) 557.
- <sup>4</sup> R.J. Nichols, *Journal of Scientific & Industrial Research* **62** (2003) 97.
- <sup>5</sup> L. Bromberg, W.K. Cheng, *Final report - Sloan Automotive Laboratory Massachusetts Institute of Technology Cambridge MA 02139* (2010).
- <sup>6</sup> R. Parsons, T. Vandernoot, *J. Electroanal. Chem.* **258** (1988) 9.
- <sup>7</sup> W.D. Hsu, M. Ichihashi, T. Kondow, S.B. Sinnott, *J. J.Phys.Chem. A* **111** (2007) 441.
- <sup>8</sup> G. Zahedi, A. Elkamel, A. Lohi, A. Jahanmiri, M.R. Rahimpour, *Chem. Eng. J.* **115** (2005) 113.
- <sup>9</sup> G. Zahedi, A. Elkamel, A. Lohi, *Energy Sources* **29** (2007) 1385.
- <sup>10</sup> A. Elkamel, R.G. Zahedi, C. Marton, A. Lohi, *Energies* **2** (2009) 180.
- <sup>11</sup> K. Kobl, L. Angelo, Y. Zimmermann, S. Sall, K. Parkhomenko, R. Roger, *Advances and prospects in heterogeneous catalysis* **18,3** (2015) 302.
- <sup>12</sup> A. Siokou, R.M Nix, *Journal of Physical Chemistry* **B103** (1999) 6884.
- <sup>13</sup> M. Santiago, K. Barbera, C. Ferreira, D. Curulla-Ferré, P. Kolb, J.Pérez-Ramírez, *Catalysis Communications* **21** (2012) 63.
- <sup>14</sup> N.V. Skorodumova, M. Baudin, K. Hermansson, *Phys. Rev. B* **69** (2004) 075401.
- <sup>15</sup> B. Herschend, M. Baudin, K. Hermansson, *Surf. Sci.* **599** (2005) 173.
- <sup>16</sup> B. Herschend, M. Baudin, K. Hermansson, *Chem. Phys.* **328** (2006) 345.
- <sup>17</sup> M. Grigoleit, S. Sayle, D. Parker, *S. Surf. Sci.* **576** (2005) 217.
- <sup>18</sup> M. Nolan, S. Parker, W. Watson, *Surf. Sci.* **595** (2005) 223.
- <sup>19</sup> M.V. Ganduglia-Pirovano, J.L.F. Da Silva, J. Sauer, *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009) 026101.
- <sup>20</sup> Z. Yang, Z.Yu, X. Lu, S. Hermansson, *Phys. Lett. A* **373** (2009) 2786.
- <sup>21</sup> S. Fabris, G. Vicario, G. Balducci, G. de Gironcoli, S. Baroni, *Phys. Chem B* **1-09** (2005) 22860.
- <sup>22</sup> S. Fuente, M.M. Branda, F. Illas, *Theoret. Chem. Acc.* **131** (2012) 1190.
- <sup>23</sup> M.M. Branda, R. Ferullo, M. Causa, F. Illas, *Journal Physical Chemistry*, **115** (2011) 3716.

- <sup>24</sup> A. Trovarelli, C. de Leitenburg, M. Boaro, G. Dolcetti, *Catal. Today* **50** (1999) 353.
- <sup>25</sup> X.Z. Yang, T. Woo, K. Hermansson, *Chem. Phys. Lett.* **396** (2005) 384.
- <sup>26</sup> M. Nolan, G.W. Watson, *J. Phys. Chem* **B110** (2006) 16600.
- <sup>27</sup> Z. Yang, T.K. Woo, K. Hermansson, *Chem. Phys. Lett.* **396** (2004) 384.
- <sup>28</sup> U. Berner, K. Schierbaum, G. Jones, P. Wincott, S. Haq, G. Thornton, *Surf. Sci.* **467** (2000) 201.
- <sup>29</sup> C. Li, Y. Sakata, T. Arai, K. Domen, K. Maruya, T. Onishi, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1 85** (1989) 929.
- <sup>30</sup> K. Mudiyansele, H.Y. Kim, S.D. Senanayake, A.E. Baber, P. Liu, D. Stacchiola, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** (2013) 15856.
- <sup>31</sup> Z. Cheng, B.J. Sherman, C. S. Lo, *J. Chem. Phys.* **138** (2013) 014702-1.
- <sup>32</sup> Z. Chafi, N. Keghouche, C. Minot, *Physics Procedia* **2** (2009) 673.
- <sup>33</sup> H.M. Chen, Q.H. Yang, C. Liu, *Carbon* **39** (2001) 1447.
- <sup>34</sup> L. Schlapbach, A. Züttel, *Nature* **414**(2001)353.
- <sup>35</sup> V.A.Sudhakar, J. K. Johnson, David S. S, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**(2007)1438.
- <sup>36</sup> B.Sakintuna, F. Lamari-Darkrim, M.Hirscher, *International Journal of Hydrogen Energy* **32** (2007) 1121.
- <sup>37</sup> X. Xiao, L. Chen, X.Wang, S.Li, C. Chen, Q. Wang, *International Journal of Hydrogen Energy* **33** (2008)64 .
- <sup>38</sup> M.B. Watkins, A.S. Foster, A.L. Shluger, *J. Phys. Chem.* **C111** (2007) 15337.
- <sup>39</sup> K. Klier, *Adv. Catal.* **31** (1982) 243.
- <sup>40</sup> S.C. Abrahams, J.L. Bernstein, *Acta. Crystallogr.* **B25** (1969) 1233.
- <sup>41</sup> R.R. Gay, M.H. Nodine, V.E. Henrich, H.J. Zeiger, E.I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 6752.
- <sup>42</sup> D. Scarano, G. Spoto, S. Bordiga, A. Zecchina, *Surf. Sci.* **276** (1992) 281.
- <sup>43</sup> V. Bolis, B. Fubini, E. Giamello, A. Reller, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1 95** (1989) 855.
- <sup>44</sup> J.B.L. Martins, C.A. Taft, E. Longo, J. Andres, *Journal of Molecular Structure* **398-399** (1997) 457.
- <sup>45</sup> J. Lin, P. Jones, J. Guckert, E.I. Solomom, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 8312.
- <sup>46</sup> J.B.L. Martins, C.A. Taft, E. Longo, O.D. Rodríguez Salmon, V.A.A. Espinoza, C.A. Taft, *Chem. Phys. Lett.* **400** (2004) 481.
- <sup>47</sup> R.R. Gay, M.H. Nodine, V.E. Henrich, H.J. Zeiger, E.I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 6752.

- <sup>48</sup> S.A.S. Farías, E. Longo, R. Gargano, J.B.L. Matins, *J. Mol. Model.* **19** (2013) 2069.
- <sup>49</sup> R.P. Eischens, W.A. Pliskin, M.J.D. Low, *J. Catal.* **1** (1962) 180.
- <sup>50</sup> A.L. Dent, R.J. Kokes, *J. Phys. Chem.* **73** (1969) 3772.
- <sup>51</sup> G. Ghiotti, A. Chiorino, F. Bocuzzi, *Surf. Sci.* **287/288** (1993) 228.
- <sup>52</sup> C.C. Chang, L.T. Dixon, R.J. Kokes, *J. Phys. Chem.* **77** (1973) 2634.
- <sup>53</sup> P. Zapol, J.B. Jaffe, A.C. Hess, *Surface Science* **422** (1999) 1.
- <sup>54</sup> K. Chuasiripattana, O. Warschkow, B. Delley, C. Stampfl, *Surface Science* **604** (2010) 1742.
- <sup>55</sup> P.M. Jones, J.A. May, J.B. Reitz, I. Solomon, *Inorg. Chem.* **43** (2004) 3349.
- <sup>56</sup> C. Houtman, M.A. Barteau, *Langmuir* **6** (1990) 1558.
- <sup>57</sup> J. Hrbek, R.A. Depaola, F.M. Hofmann, *Journal of Chemical Physics* **81** (1984) 2818.
- <sup>58</sup> S.A. Sardar, J.A. Syed, K. Tanaka, F.P. Netzer, M.G. Ramsey, *Surface Science* **519** (2002) 218.
- <sup>59</sup> P.A. Dilara, J.M. Vohs, *Surface Science*, **321** (1994) 8.
- <sup>60</sup> K.S. Kim, M.A. Barteau, *Surface Science* **223** (1989) 13.
- <sup>61</sup> M.W. Mensch, C.M. Byrd, D.F. Cox, *Catalysis Today* **85** (2003) 279.
- <sup>62</sup> M. Casarin, C. Maccato, G. Tabacchi, A. Vittadini, *Surf. Sci.* **341** (1996) 352.
- <sup>63</sup> M. Casarin, G. Fabrero, A. Glisenti, G. Granozzi, C. Maccato, G. Tabacchi, A. Vittadini, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **92** (1996) 3247.
- <sup>64</sup> J. Guo, A. Liu, B. Man, M. Liu, S. Jiang, J. Hou, D. Kong, *Optoelectronics and Advanced Materials* **5** (2011) 964.
- <sup>65</sup> K. Teramura, H. Tsuneoka, T. Shishido, T. Tanaka, *Chem. Phys. Lett.* **467** (2008) 191.
- <sup>66</sup> M. Calatayud, S.E. Collins, M.A. Baltanás, A.L. Bonivardi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11** (2009) 1397.
- <sup>67</sup> S. E. Collins, M.A. Baltanás, A.L. Bonivardi, *J. Catal.* **226** (2004) 410.
- <sup>68</sup> D.L. Chivassa, J. Barrandeguy, A.L. Bonivardi, M.A. Baltanás, *Catal. Today* **133** (2008) 780.
- <sup>69</sup> W. Jochum, S. Penner, R. Kramer, K. Föttinger, G. Rupprechter, B.J. Klötzer, *Catal.* **256** (2008) 278.
- <sup>70</sup> S.E. Collins, M.A. Baltanás, A.L. Bonivardi, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 5498.
- <sup>71</sup> N.N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*; Pergamon Press; Oxford (1984).

- <sup>72</sup> M. Rodríguez-Delgado, C. Morterra, G. Cerrato, G. Magnacca, C. Otero Areán, *Langmuir* **18** (2002) 10255.
- <sup>73</sup> S.E. Collins, M.A. Baltanás, A.L. Bonivardi, *J. Catal.* **226** (2004) 410.
- <sup>74</sup> S.E. Collins, M.A. Baltanás, A.L. Bonivardi, *Phys. Chem. B* **110** (2006) 5498.
- <sup>75</sup> M. Catalayud, S.E. Collins, M.A. Baltanás, A.L. Bonivardi, *Phys. Chem.* **11** (2009) 1397.
- <sup>76</sup> P. Yun-xiang, L. Chang-Jun, M. Donghai, G. Qingfeng, *Langmuir* **8** (2010) 5551.
- <sup>77</sup> Y. Yang, P. Zhang, *Physics Letter A* **374** (2010) 4169.
- <sup>78</sup> E.A. González, P.V. Jasen, A. Juan, S.E. Collins, M.A. Baltanás, A.L. Bonivardi, *Surface Science* **575** (2005) 171.
- <sup>79</sup> G.C. Chinchén, P.J. Denny, J.R. Jennings, M.S. Spencer, K.C. Waugh, *Appl. Catal.* **36** (1988) 1.
- <sup>80</sup> X.M. Liu, G.Q. Lu, Z.F. Yan, J. Beltramini, *Ind. Eng. Chem. Res.* **42** (2003) 6518.
- <sup>81</sup> J. Ma, N.N. Sun, X.L. Zhang, N. Zhao, F.K. Mao, W. Wei, Y.H. Sun, *Catal. Today* **148** (2009) 221.
- <sup>82</sup> D.R. Palo, R.A. Dagle, X. Holladay, *Chem. Rev.* **107** (2007) 3992.
- <sup>83</sup> G.A. Olah, A. Goepfert, G.K.S. Prakash, *J. Org. Chem.* **74** (2009) 487.
- <sup>84</sup> L.C. Grabow, M. Mavrikakis, *ACS Catal.* **1** (2011) 365.
- <sup>85</sup> A. Siokou, R.M. Nix, *Journal of Physical Chemistry* **B103** (1999) 6884.
- <sup>86</sup> D.R. Mullins, M.D. Robbins, J. Zhou, *Surface Science* **600** (2006) 1547.
- <sup>87</sup> T. Kropp, J. Paier, *J. Phys. Chem.* **C118** (2014) 23690.
- <sup>88</sup> Y. Yang, C.A. Mims, D.H. Mei, C.H.F. Peden, C.T. Campbell, *J. Catal.* **298** (2013) 10.
- <sup>89</sup> M.G. Evans, M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.* **34** (1938) 11.
- <sup>90</sup> K.F. Herzfeld, *Ann. Phys.* **59** (1919) 635.
- <sup>91</sup> N. Brønsted, *Chem. Rev.* **5** (1928) 231.
- <sup>92</sup> K. Lee, E. Lee, C. Song, M.J. Janik, *J. Catal.* **309** (2014) 248.
- <sup>93</sup> J.L.C. Fajín, M. Natália, D.S. Cordeiro, F. Illas, J.R.B. Gomes, *J. Catal.* **313** (2014) 24.
- <sup>94</sup> S. Wang, B. Temel, J. Shen, G. Jones, L. Grabow, F. Studt, T. Bligaard, F. Abild-Pedersen, C. Christensen, Jens K. Nørskov, *Catalysis Letters*, **141** (2011) 370.

## **CAPÍTULO 2**

### **Métodos Cuánticos para Ciencia de Superficies**

En el presente capítulo, se expondrán brevemente los métodos mecano – cuánticos mas utilizados en ciencia de superficies, haciendo luego un desarrollo mas detallado de la teoría del funcional de la densidad (DFT), utilizada en todos los cálculos presentados en la presente tesis.

#### **2.1-Ecuación de Schrödinger.**

El principal objetivo de la Mecánica Cuántica para sistemas microscópicos, es la resolución de la ecuación de Schrödinger. La mayor dificultad radica en que solamente se encuentra una solución exacta para sistemas con muy pocas partículas, como lo es el átomo de Hidrógeno. La dificultad crece exponencialmente para átomos multieléctronicos y moléculas; claro está entonces, la enorme dificultad con que se encuentra al momento de resolver la ecuación de Schrödinger, para una superficie ó sólido.

En general, la ecuación de Schrödinger para todos los sistemas estudiados, dependerá del tiempo, sin embargo, para sistemas aislados que no dependen de un potencial externo, las fuerzas actuantes son independientes del tiempo, dependiendo éstas únicamente de las partículas del sistema. Entonces en un sistema cuántico aislado el potencial de dicho sistema es independiente del tiempo, y el sistema se encuentra en un estado estacionario; si trabajamos en un contexto no-Relativista (en general la Química cuántica se desenvuelve en este contexto) la ecuación de Schrödinger puede simplificarse, y tenemos así la llamada ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r},\vec{R}) = E\Psi(\vec{r},\vec{R}) \quad (2.1)$$

donde:

$\vec{r}$  : Coordenadas espaciales electrónicas

$\vec{R}$  : Coordenadas espaciales nucleares

$\hat{H}$  : Operador Hamiltoniano

$E$  : Energía del sistema

$\Psi$  : Función de onda del sistema

El operador Hamiltoniano  $\hat{H}$ , consta básicamente de dos términos:  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U}$

Donde  $\hat{T}$  es el operador energía cinética del sistema y  $\hat{U}$  el operador energía potencial.

Si nuestro sistema consta de N núcleos con masa M y carga z y n electrones, entonces el hamiltoniano es:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{U}_{eN} + \hat{U}_{ee} + \hat{U}_{NN} \quad (2.2)$$

Siendo  $\hat{T}_N = \sum_{i=1}^n \frac{\hbar}{2M_i} \nabla^2(R_i)$  Operador energía cinética de los núcleos del sistema;

$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^n \frac{\hbar}{2m_e} \nabla^2(r_i)$  Operador energía cinética de los electrones del sistema;

$\hat{U}_{eN} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^N \frac{Z_i e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_i - r_j|}$  Operador energía potencial debido a la interacción

electrones –Núcleo;

$\hat{U}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|}$  Operador energía potencial debido a la interacción

entre electrones

$\hat{U}_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_i - R_j|}$  Operador energía potencial debido a la interacción

entre núcleos

Cualquier sistema microscópico debería resolverse mediante la ecuación de Schrödinger (2.1), con el Hamiltoniano (2.2), sin embargo, solo es posible obtener una solución exacta para átomos muy livianos como H. Para átomos polielectrónicos y moléculas, la resolución de (2.1) es extremadamente complejo, para ello, se

desarrollan métodos de aproximación y algoritmos para lograr con un mínimo de error la solución de la ecuación (2.1) de nuestro sistema de estudio.

### 2.1.1-Aproximación Born-Oppenheimer.

Es evidente que intentar resolver la ecuación (2.1) con el hamiltoniano (2.2) es una tarea poco menos que imposible, para ello, se requiere de ciertas aproximaciones y modelos que hacen que la resolución de (2.1) sea un poco más accesible. Si bien la solución exacta se encuentra solo para el átomo de hidrogeno, realizar algún método numérico para la resolución de la misma requiere de aproximaciones apropiadas.

La primera aproximación para la resolución de (2.1), la dieron Max Born y J.Robert Oppenheimer, en 1927; ellos mostraron que al ser los núcleos mucho más pesados que los electrones, puede suponerse una independencia entre los movimientos de los núcleos y los electrones. Así se puede simplificar el problema y lograr una separación de variables, fijando la posición de los núcleos y resolviendo únicamente una ecuación electrónica.

Con esta aproximación, desaparecen del hamiltoniano (2.2) los términos  $\hat{T}_N$  y  $\hat{U}_{NN}$ , lo que reduce la ecuación de Schrödinger a una puramente electrónica:

$$\hat{H} = \hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{U}_{eN} + \hat{U}_{ee} = \sum_{i=1}^n \frac{\hbar}{2m_e} \nabla^2(r_i) + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^N \frac{Z_i e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|}$$

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^n \frac{\hbar}{2m_e} \nabla^2(r_i) + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^N \frac{Z_i e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} \quad (2.3)$$

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (2.4)$$

## 2.2-Aproximación para átomos polieletrónicos.

-Método del campo autoconsistente de Hartree.

La ecuación (2.4) con el hamiltoniano (2.3), resulta irresoluble analíticamente por el término de repulsión electrónico  $\hat{U}_{ee}$ .

En principio, para resolver (2.3), se utilizará una función que es producto de funciones monoeléctricas<sup>1</sup>:

$$\varphi = s_1(r_1, \theta_1, \varphi_1) \cdot s_1(r_2, \theta_2, \varphi_2) \cdot \dots \cdot s_n(r_n, \theta_n, \varphi_n) \quad (2.5)$$

Cada  $s_i$  es una función normalizada de las coordenada  $r$  por un armónico esférico. Teniendo en cuenta que la mayor dificultad para resolver la ecuación (2.4) es el término de repulsión electrónica  $\hat{U}_{ee}$ , se procederá entonces de la siguiente manera:

Sabiendo que la densidad de probabilidad del electrón  $i$  es  $|s_i|^2$ ; entonces si se estudia por ejemplo al electrón 1, supondremos que los demás electrones forman una distribución estática de cargas, a través de la cual se mueve el electrón 2.

La carga del electrón 2 es distribuida uniformemente para obtener una distribución continua de cargas, entonces la densidad de cargas (carga por unidad de volumen) del electrón 2 es  $\rho_2$ . La carga en un volumen infinitesimal  $dv_2$  será  $\rho_2 dv_2$ , junto con las interacciones entre la carga del electrón 1 y todos los elementos infinitesimales de la carga del electrón, se obtiene la energía debida a la repulsión entre los electrones 1 y 2.

$$V_{12} = q_1 \int \frac{\rho_2}{r_{12}} dv_2 \quad (2.6)$$

Pero si la carga del electrón 1 es  $-e$  y la densidad hipotética de carga debida al electrón 2 es  $\rho_2 = -e|s_2|^2$ , entonces:

$$V_{12} = e^2 \int \frac{|s_2|^2}{r_{12}} dv_2$$

Sumando el resto de las interacciones:

$$V_{12} + V_{13} + \dots + V_{1n} = V_{12} = \sum_{j=2}^n e^2 \int \frac{|s_j|^2}{r_{1j}} dv_j$$

Así, la expresión de la energía potencial, debida a la interacción del electrón 1 con el núcleo y con el resto de los electrones será:

$$V(r_1, \theta_1, \varphi_1) = \sum_{j=2}^n e^2 \int \frac{|s_j|^2}{r_{1j}} dv_j - \frac{Ze^2}{r_1} \quad (2.7)$$

Se puede demostrar que haciendo una aproximación de campo central para el potencial (2.7), no se comete un error apreciable, entonces (2.7) depende solo de la coordenada  $r$ ; así promediamos para los ángulos  $\theta$  y  $\varphi$ :

$$V(r_1) = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi V(r_1, \theta_1, \varphi_1) \sin\theta_1 d\theta_1 d\varphi_1}{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin\theta d\theta d\varphi} \quad (2.8)$$

Entonces la ecuación de Schrödinger para el electrón 1 es:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 + V(r_1) \right] t_1(1) = \varepsilon_1 t_1(1) \quad (2.9)$$

De la ecuación (2.9) obtendremos  $t_1$ , que es la función de onda, aproximada, para el electrón 1.

Haciendo uso de las mismas consideraciones que hicieron para el electrón 1, diremos que el electrón 2 se mueve en una nube de carga debida a los demás electrones, con una densidad:

$$-e \left[ |t_1(1)|^2 + |s_3(3)|^2 + |s_4(4)|^2 + \dots + |s_n(n)|^2 \right]$$

Se calcula  $V(r_2)$  de igual manera que se hizo para  $V(r_1)$ , se resuelve la ecuación de Schrödinger para el electrón 2 y se llega a una función de onda  $t_2$ .

Se procede de la misma manera para los  $n$  electrones, y luego se vuelve al electrón 1 y se repite el proceso hasta lograr la convergencia deseada entre dos iteraciones consecutivas.

La energía total del sistema será: 
$$E = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i - \sum_{i=1}^n \sum_{j>1}^n \iint \frac{e^2 |g_i(i)|^2 |g_j(j)|^2}{r_{ij}} dv_i dv_j$$

Donde a la suma de las energías individuales de cada electrón, se le ha restado las repulsiones coulombianas que se han tomado dos veces en cuenta en la sumatoria de las energías individuales.

*-Calculo autoconsistente de Hartree-Fock.*

La dificultad, con la que se encuentra el método SFC es que no se ha tomado en cuenta que la función propuesta (2.5), debe cumplir con la antisimetría para el intercambio de electrones propuesta por Pauli,<sup>2</sup> y contener explícitamente al espín, para ello Slater en 1930,<sup>3,4</sup> propuso que el determinante de una matriz con la siguiente forma cumple con esas dos condiciones:

$$\Psi_e = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \dots & \phi_n(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \dots & \phi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(N) & \phi_2(N) & \dots & \phi_n(N) \end{pmatrix}$$

Donde cada  $\phi_i(j)$  son funciones llamadas espín-orbitales, ortonormales, donde el índice  $j$ , se refiere al número del electrón correspondiente, y el índice  $i$  se refiere a coordenada, que incluye tanto la coordenada espacial como la de espín.

El factor  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  proviene de la normalización, debido a la ortonormalización de los espín-orbitales.

Las funciones espín-orbitales están definidas de la forma:  $\phi_j(i) = s(i) \cdot \alpha(i)$ , donde  $s(i)$  es una función orbital que depende de las coordenadas espaciales de un electrón, y  $\alpha(i)$  la correspondiente función de espín.

### 2.3- Teoría del Funcional de la Densidad

Hasta aquí, se ha visto un resumen de los principios de la mecánica cuántica y la interpretación de la función de onda, como fuente principal de toda la información de un sistema. Cabe destacar que esta función de onda depende de  $3N$  coordenadas espaciales y  $N$  coordenadas de espín, donde  $N$  es el número de electrones del sistema. Es notable entonces la dificultad y el coste computacional para describir átomos multielectrónicos, moléculas y sólidos.

Así, surge la necesidad de encontrar una nueva forma de describir un sistema multielectrónico que contenga menos variables, reduciendo de esta manera el gasto computacional.

El “*Leitmotiv*” sigue siendo encontrar un Funcional, que al igual que la función de onda, a partir de este, se pueda hallar la energía y todas las propiedades del sistema.

La mejor opción devino en la llamada densidad electrónica. Este funcional se define como:

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\psi(\vec{\chi}_1, \vec{\chi}_2, \dots, \vec{\chi}_N)|^2 d\sigma_1 d\vec{\chi}_2 \dots d\vec{\chi}_N \quad (2.10)$$

Donde  $\vec{\chi}_i$  corresponde tanto a coordenadas espaciales  $\vec{r}_i$ , como a coordenadas de spin  $\sigma_j$ . Obviamente, la simple acción de integrar, reduce el número de variables de densidad electrónica, como la integral del cuadrado de la función de onda.

En términos probabilísticos se interpreta como la probabilidad de encontrar un electrón cualquiera, dentro de un volumen  $d\vec{r}_1$ , estando el resto de los N-1 electrones del sistema con coordenadas arbitrarias espaciales y de spin.

Este Funcional depende únicamente de 3 coordenadas espaciales. También, es evidente que la integral de la densidad electrónica extendida en todo el espacio, da como resultado el número total de electrones del sistema (N).

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

#### 2.4- Valides del Funcional de la Densidad

##### Aproximación Thomas-Fermi

Emplear al funcional de la densidad, para obtener la energía y demás propiedades del sistema, requiere de ciertas aproximaciones, Llewellyn Hilleth Thomas y Enrico Fermi en 1927 desarrollaron las primeras aproximaciones, para expresar la Energía en términos del Funcional de la Densidad.

Considerando la aproximación Born-Oppenheimer vista en 2.1, la energía del sistema, estará representada por las contribuciones de la energía cinética de los electrones, y de las interacciones núcleo-electrón y electrón-electrón.

$$E(\rho) = T(\rho) + V_{Ne}(\rho) + V_{ee}(\rho) \quad (2.11)$$

Thomas-Fermi (T-F) utilizaron una aproximación clásica para los últimos dos términos de la energía del sistema.

Ellos consideraron para la interacción núcleo-electrón la interacción entre una distribución de carga negativa con cargas puntuales positivas,

$$V_{Ne} = \sum_A^N \int \frac{Z_A}{|\vec{r} - \vec{R}_A|} \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad \text{donde } Z_A \text{ es la carga del núcleo, } \rho(\vec{r}) \text{ la distribución}$$

de carga negativa y  $\vec{R}$  y  $\vec{r}$  las respectivas coordenadas espaciales.

$$J[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_1(\vec{r}_1)\rho_2(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad \text{donde } \rho_1(\vec{r}) \text{ y } \rho_2(\vec{r}) \text{ representan distribuciones}$$

de carga negativa, y  $\vec{r}_1$  y  $\vec{r}_2$  las respectivas coordenadas espaciales.

Para el Término de la Energía cinética, utilizaron un resultado extraído de la mecánica estadística, del modelo de gas uniforme de electrones.

$$T_{TF}[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r}$$

Reemplazando estas últimas expresiones en (2.11):

$$E(\rho) = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} + \sum_A^N \int \frac{Z_A}{|\vec{r} - \vec{R}_A|} \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_1(\vec{r}_1)\rho_2(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.12)$$

Si bien, la expresión (2.12) lleva consigo dos errores importantes, como los es la aproximación de la energía cinética mediante un modelo bastante alejado de la realidad, y la No inclusión de los efectos de intercambio y correlación electrónica, de todos modos, constituye una buena aproximación a la energía como funcional de la densidad electrónica.

## 2.5- Correlación e Intercambio

Para poder expresar correctamente la energía (2.12), debemos incluir los efectos de correlación e intercambio, producidos por la interacción electrón - electrón, para ello, comenzaremos con algunas definiciones que nos llevarán a la inclusión de dichos efectos en el cálculo de la energía del sistema.

### 2.5.1-Densidad de pares:

Definimos densidad de pares como:

$$\rho(\vec{\chi}_1, \vec{\chi}_2) = N(N-1) \int \dots \int |\psi(\vec{\chi}_1, \vec{\chi}_2, \dots, \vec{\chi}_N)|^2 d\vec{\chi}_3 \dots d\vec{\chi}_N \quad (2.13)$$

Donde N es el número total de electrones, y  $\vec{\chi}_i$  son las coordenadas de cada electrón (espaciales y de spín).

La densidad de pares, expresa la probabilidad de tener dos electrones, uno con coordenadas de espín  $\sigma_1$  y  $\sigma_2$ , confinados en un volumen  $d\vec{r}_1$  y  $d\vec{r}_2$  respectivamente; independiente de las coordenadas de los N-2 electrones del sistema.

### 2.5.2-Probabilidad Condicional:

Haciendo uso de la densidad de pares, podemos definir la probabilidad condicional, para tener la probabilidad de encontrar un electrón cualquiera con coordenadas  $\vec{\chi}_2$ , estando previamente un electrón con coordenadas  $\vec{\chi}_1$ :

$$\Omega(\vec{\chi}_1, \vec{\chi}_2) = \frac{\rho(\vec{\chi}_1, \vec{\chi}_2)}{\rho(\vec{\chi}_1)} \quad (2.14)$$

$\rho(\vec{\chi}_1, \vec{\chi}_2)$  es la densidad de pares, definida en (2.13), y  $\rho(\vec{\chi}_1)$  es la probabilidad de encontrar un electrón con coordenadas  $\vec{\chi}_1$ .

Cabe destacar que (2.14), lleva consigo implícitamente una interacción entre electrones. Se hace la diferencia entre la probabilidad condicional (sistema con interacción electrónica) y la probabilidad de un sistema sin interacción electrónica se obtiene:

$$h_{xc}(\vec{\chi}_1; \vec{\chi}_1) = \frac{\rho(\vec{\chi}_1; \vec{\chi}_2)}{\rho(\vec{\chi}_1)} - \rho(\vec{\chi}_2) \quad (2.15)$$

A esta nueva magnitud se la conoce como el *hueco de correlación-intercambio*, y describe las contribuciones de intercambio y correlación de Coulomb.

Un resultado importante es que (2.14) integra N-1,

$$\int \Omega(\vec{\chi}_1, \vec{\chi}_2) d_{\vec{\chi}_2} = N - 1$$

donde N es el número de electrones del sistema, y (2.15) Integra -1, es decir:

$$\int h_{xc} d\vec{\chi}_2 = \int \Omega(\vec{\chi}_1, \vec{\chi}_2) d\vec{\chi}_2 + \int \rho(\vec{\chi}_2) d\vec{\chi}_2 \quad (2.16)$$

donde las Integrales:

$$\int \Omega(\vec{\chi}_1, \vec{\chi}_2) d\vec{\chi}_2 = N - 1$$

$$\int \rho(\vec{\chi}_2) d\vec{\chi}_2 = N$$

entonces:

$$\int h_{xc} d\vec{\chi}_2 = (N - 1) + N = -1 \quad (2.17)$$

El resultado de (2.17), es de suma importancia, pues indica que el *hueco de correlación-intercambio*, al integrarlo, se obtiene la carga de un electrón. Esto expresa que la correlación electrónica desplaza una densidad electrónica equivalente a un electrón completo.

Con esto se puede escribir correctamente el potencial de interacción electrón-electrón de modo exacto, es decir teniendo en cuenta los efectos de correlación e intercambio.

Si se expresa en unidades atómicas, se tiene que el potencial de interacción entre electrones depende inversamente de la distancia entre ellos, pesado por la probabilidad de que dicha distancia exista en el sistema, esto se expresa como:

$$V_{ee} = \left\langle \psi \left| \sum_i^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} \right| \psi \right\rangle \quad (2.18)$$

Siendo  $\psi$  la función de onda del sistema.

Se puede expresar (2.18) en función de la densidad electrónica, y para ello, se hace uso de la densidad de pares definida en (2.13)

Si se integra la densidad de pares respecto a las coordenadas de espín de una pareja de electrones, se obtiene:

$$\rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \iint \rho(\vec{\chi}_1, \vec{\chi}_1) d\sigma_1 d\sigma_2 \quad (2.19)$$

$$\rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = N(N-1) \int \dots \int |\psi(\vec{\chi}_1, \vec{\chi}_2, \dots, \vec{\chi}_N)|^2 d\sigma_1 d\sigma_2 d\vec{\chi}_3 \dots d\vec{\chi}_N \quad (2.20)$$

Entonces usando (2.20), se puede escribir (2.18) como:

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.21)$$

Reordenando (2.15) se obtiene:

$$\rho(\vec{\chi}_1; \vec{\chi}_2) = \rho(\vec{\chi}_1)\rho(\vec{\chi}_2) + \rho(\vec{\chi}_1)h_{xc}(\vec{\chi}_1; \vec{\chi}_1) \quad (2.22)$$

Integrando (2.22) respecto a las coordenadas de espín de la pareja de electrones, queda solo en función de las coordenadas espaciales:

$$\begin{aligned} \iint \rho(\vec{\chi}_1; \vec{\chi}_2) d\sigma_1 d\sigma_2 &= \iint \rho(\vec{\chi}_1)\rho(\vec{\chi}_2) d\sigma_1 d\sigma_2 + \iint \rho(\vec{\chi}_1)h_{xc}(\vec{\chi}_1; \vec{\chi}_1) d\sigma_1 d\sigma_2 \\ \rho(\vec{r}_1; \vec{r}_2) &= \rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2) + \rho(\vec{r}_1)h_{xc}(\vec{r}_1; \vec{r}_2) \end{aligned} \quad (2.23)$$

Sustituyendo (2.23) en (2.21)

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)h_{xc}(\vec{r}_1; \vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.24)$$

El primer término, corresponde a la expresión clásica para la repulsión electrostática, mientras que el segundo término corresponde a la corrección mecano-cuántica de correlación e intercambio.

Si se analiza más exhaustivamente el segundo término de (2.24)  $\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)h_{xc}(\vec{r}_1; \vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$ ; ya se mostró que el hueco de correlación e intercambio  $h_{xc}(\vec{r}_1; \vec{r}_2)$ , integra un valor negativo, mientras que  $\rho(\vec{r}_1)$ , por provenir del

cuadrado de la función de onda, integra un valor positivo. Por lo tanto, el segundo término de (2.24) es un valor negativo, disminuyendo la energía de repulsión  $V_{ee}$ . Se puede interpretar (2.24) como la interacción de  $\rho(\vec{r}_1)$  y un potencial basado en la densidad de carga del hueco  $h_{xc}(\vec{r}_1; \vec{r}_2)$ :

$$\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1) h_{xc}(\vec{r}_1; \vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_1)}{r_{12}} d\vec{r}_1 \int h_{xc}(\vec{r}_1; \vec{r}_2) d\vec{r}_2 = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_1)}{r_{12}} V_{xc} d\vec{r}_1 \quad (2.25)$$

Separando el hueco de correlación e intercambio en el *hueco de fermi* y el *hueco de coulomb*,

$$h_{xc}(\vec{r}_1; \vec{r}_2) = h_x(\vec{r}_1; \vec{r}_2) + h_c(\vec{r}_1; \vec{r}_2) \quad (2.26)$$

Es fácil demostrar que el *hueco de fermi*, integra a -1, mientras que el *hueco de coulomb* integra a 0.

$$\int h_x(\vec{r}_1; \vec{r}_2) d\vec{r}_2 = -1 \quad \int h_c(\vec{r}_1; \vec{r}_2) d\vec{r}_2 = 0$$

## 2.6- Fundamentos Matemáticos del Funcional de la Densidad (DFT)

Pierre C. Hohenberg y Walter Kohn, publicaron un trabajo en 1964,<sup>5</sup> donde expusieron las bases matemáticas para la Teoría del Funcional de la Densidad. El sustento matemático para DFT, radica en dos teoremas fundamentales enunciados por Hohenberg y Kohn (H-K).

### 2.6.1-Primer Teorema de H-K

Este teorema enuncia que: *Cualquier observable de un sistema, puede escribirse como un funcional de la densidad electrónica del estado fundamental.*

Este teorema se prueba mediante la técnica del absurdo. Se parte del absurdo que con dos potenciales externos distintos a menos de una constante, se consigue la misma densidad electrónica del estado fundamental no degenerado.

En efecto, sean dos potenciales externos al sistema que difieren en una constante,  $V_{ext}$  y  $V'_{ext}$ , ambos Hamiltonianos definen la energía del sistema y serán:

$$H = T + V_{ee} + V_{ext} \qquad H' = T + V_{ee} + V'_{ext}$$

Cada Hamiltoniano generará su propia función de onda,  $\psi$  y  $\psi'$ , que llevará a la misma densidad electrónica, de acuerdo a la hipótesis de la cual se parte.

Se puede “testear” el hamiltoniano  $H$ , con la función de onda  $\psi'$ , y en virtud del principio variacional se puede escribir:

$$E_0 < \langle \psi' | H | \psi' \rangle = \langle \psi' | H' | \psi' \rangle + \langle \psi' | H - H' | \psi' \rangle \quad (2.27)$$

donde  $\langle \psi' | H' | \psi' \rangle = E'_0$

Luego (2.27):

$$E_0 < E'_0 + \langle \psi' | T + V_{ee} + V_{ext} - T - V_{ee} - V'_{ext} | \psi' \rangle$$

$$E_0 < E'_0 + \langle \psi' | V_{ext} - V'_{ext} | \psi' \rangle \quad (2.28)$$

Desarrollando la integral de (2.29)

$$E_0 < E'_0 + \int \rho_0(\vec{r}) \{V_{ext} - V'_{ext}\} d\vec{r} \quad (2.29)$$

De forma similar, utilizando ahora como función de prueba a  $\psi$  para el Hamiltoniano  $H'$ :

$$E'_0 < E_0 - \int \rho_0(\vec{r}) \{V_{ext} - V'_{ext}\} d\vec{r} \quad (2.30)$$

Sumando (2.29) con (2.30)

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0$$

Se llega arriba a un absurdo, y éste proviene de suponer que dos potenciales externos diferentes, conducen a la misma densidad electrónica del estado fundamental. Con esto concluimos, que *se establece unívocamente la densidad electrónica del estado fundamental, con el potencial externo*. Esto demuestra que la densidad electrónica del estado fundamental define la energía y todas las propiedades del sistema, dicho en otras palabras: la Energía y propiedades del estado fundamental son un funcional de la densidad del este estado.

$$E_0 = E[\rho_0] \quad (2.31)$$

### 2.6.2-Segundo Teorema de H-K

El primer teorema, demuestra la naturaleza unívoca de la densidad electrónica del estado fundamental no degenerado, con el potencial externo. El segundo teorema, sugiere una forma de hallar dicha densidad.

Este teorema se puede enunciar como:

*“La densidad exacta de un estado fundamental puede ser calculada determinando aquella densidad que minimiza la energía de este estado”*

La demostración de este teorema, es realmente muy sencillo; del primer teorema se sabe que cualquier densidad electrónica de prueba aceptable, asociada a un potencial externo, determinará unívocamente el hamiltoniano del sistema, y a partir de éste la función de onda y demás propiedades del sistema.

Sea  $\tilde{\rho}$  una densidad electrónica de prueba y  $\tilde{\psi}$  su función de onda asociada. Aplicando  $\tilde{\psi}$  al Hamiltoniano del sistema:

$$\tilde{E}_0 = \langle \tilde{\psi} | H | \tilde{\psi} \rangle = T[\tilde{\rho}] + V_{ee}[\tilde{\rho}] + V_{Ne}[\tilde{\rho}] = E[\tilde{\rho}]$$

Si se aplica la función de onda exacta al hamiltoniano:

$$E_0 = \langle \psi | H | \psi \rangle = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{Ne}[\rho] = E[\rho]$$

Haciendo uso del principio variacional:

$$\tilde{E} \geq E_0 \Rightarrow E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho_0]$$

Quedando demostrado el teorema.

## 2.7- V-representabilidad y N-representabilidad

La metodología para encontrar la densidad electrónica verdadera se basa en testear con densidades de prueba “*acceptables*” y escoger aquella que minimiza la energía del estado fundamental.

El término “*acceptables*” se refiere a todas aquellas densidades electrónicas que están asociadas a un potencial externo y a una función de onda antisimétrica. Esta condición lleva por nombre V-representabilidad y fue propuesta por Hohenberg y Kohn.

Levy reformuló la teoría y planteó que para que una densidad sea aceptable, la función de onda asociada, aparte de integrar N, sea una función de onda antisimétrica.

En esta nueva formulación, no exige la conexión de la densidad electrónica con algún potencial externo, a esta formulación se la conoce como N-representabilidad.

### 2.8- Formulación de Levy

Esta formulación<sup>6</sup> considera en principio todas las funciones N-representadas, y a partir de un principio variacional, encuentra la densidad, energía y función de onda del estado fundamental.

$$E_0 = \min \langle \Psi | T_e + V_{ee} + V_{Ne} | \Psi \rangle \quad (2.32)$$

Primero se agrupan todas las funciones de onda antisimétricas aceptables en conjuntos que tienen la misma densidad electrónica  $\rho^i$ . Luego, de cada subconjunto, se elige la función de onda que tiene mínima energía  $\psi_{\min}^i$ , y se denota como  $E_{\min}^i$ , quedando:

$$E_{\min}^i = \langle \psi_{\min}^i | T_e + V_{ee} + V_{Ne} | \psi_{\min}^i \rangle \quad (2.33)$$

Luego, la energía mínima del conjunto de las  $E_{\min}^i$  calculada en (2.33), será la energía del estado fundamental,  $E_{\min}^i = E_0$ , que se corresponderá con la función de onda de dicho estado  $\psi_{\min}^i = \psi_0$ , es decir:

$$E_0 = \min \left( \min \langle \psi | T_e + V_{ee} + V_{Ne} | \psi \rangle \right) \quad (2.34)$$

Con esto se ha demostrado que no es necesario pasar por un potencial externo para encontrar una correspondencia unívoca entre  $\rho_0$  y  $\psi_0$ , es decir que es suficiente que las funciones de onda sean N-representables.

El potencial externo que aparece en (2.34) en función de la densidad electrónica es:

$$E_0 = \min \left( \min \langle \psi | T_e + V_{ee} | \psi \rangle + \int \rho^i(\vec{r}) V_{Ne} d\vec{r} \right) \quad (2.35)$$

Y definiendo el funcional universal de manera:

$$F[\rho^i] = \min \langle \psi | T_e + V_{ee} | \psi \rangle \quad (2.36)$$

Reemplazando (2.36) en (2.35),

$$E_0 = \min \left( F[\rho^i] + \int \rho^i(\vec{r}) \mathcal{V}_{N_e} d\vec{r} \right) \quad (2.37)$$

Por tanto, minimizando  $F[\rho^i] + \int \rho^i(\vec{r}) \mathcal{V}_{N_e} d\vec{r}$ , se obtiene la densidad electrónica del estado fundamental, y por consiguiente, la energía y la función de onda correspondiente.

Todo lo expuesto hasta aquí puso un sello firme en la forma de encontrar la energía y todas las propiedades del sistema del estado fundamental a partir de la densidad electrónica. Sin embargo, aún no está claro cómo resolver (2.37), como minimizar el funcional  $F[\rho^i]$ , y tampoco se conoce la forma de cómo encontrar este funcional. En el siguiente apartado, se expondrán los métodos para poder aplicar todo lo expuesto hasta aquí.

### 2.9-Ecuaciones de Khon y Sham

Khon y Sham (KS) postularon un método para encontrar el funcional  $F[\rho^i]$ , éste consiste en considerar un modelo de electrones independientes, e introducir un potencial externo para que la densidad electrónica del modelo fuese la misma que la del sistema real.

El modelo de electrones independientes, hace desaparecer el término de

repulsión electrónica de la ecuación (2.3) 
$$U_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|}.$$

Al no existir ninguna fuerza que actúe sobre dos electrones, todo potencial del sistema actuará sobre las coordenadas de un solo electrón, por lo tanto, será un potencial de tipo *local* y si sobre el sistema actuasen varios potenciales, la suma seguirá siendo un potencial local. A esta suma de potenciales que actúa sobre cada electrón, se la llama potencial efectivo  $V_{ef}$ .

Si el sistema en estudio, tiene  $N$  electrones, el potencial total, será la suma de los potenciales efectivos de cada electrón:

$$V_T = \sum_i^N V_{ef}(r_i) \quad (2.38)$$

Entonces se puede escribir el hamiltoniano para un sistema de  $N$  electrones no interactuantes:

$$H_T = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V_{ef}(r_i) \quad (2.39)$$

La idea del método consiste en encontrar un potencial efectivo  $V_{ef}$ , tal que la densidad electrónica del sistema de referencia de electrones no interactuantes, sea igual a la densidad electrónica del sistema real.

La expresión exacta del funcional de la energía es:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{Ne}[\rho] \quad (2.40)$$

El término,  $V_{Ne}[\rho]$  se expresa como un funcional de la densidad:

$$V_{Ne}[\rho] = \int \rho_0(\vec{r}) V_{Ne} d\vec{r} \quad (2.41)$$

El término de la repulsión interelectrónica, de (2.25):

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1) h_{xc}(\vec{r}_1; \vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = J[\rho] + H[\rho]_{ee}^{IC} \quad (2.42)$$

Donde el primer término,  $J[\rho]$ , corresponde a la expresión clásica de repulsión electrón-electrón, mientras que el segundo término  $J_{ee}^{IC}$ , corrige el potencial, con los efectos cuánticos de correlación e intercambio.

Para expresar el término de la energía cinética se puede tomar como punto de partida, para el sistema real:

$$T = T_s + \Delta T \quad (2.43)$$

donde  $T$  es la energía cinética del sistema real,  $T_s$  es la energía cinética del sistema de referencia (electrones no - interactuantes), y  $\Delta T$  es la diferencia de energía entre el sistema real y el de referencia.

Luego reemplazando (2.41), (2.42) y (2.43) en (2.40):

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \Delta T[\rho] + J[\rho] + H_{ee}^{IC}[\rho] + V_{Ne}[\rho] \quad (2.44)$$

Agrupando los términos  $\Delta T[\rho] + H_{ee}^{IC}[\rho]$  en uno solo:

$$E_{XC}[\rho] = \Delta T[\rho] + H_{ee}^{IC}[\rho] \quad (2.45)$$

Con esto (2.44) se reduce a

$$E[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] + V_{Ne}[\rho] \quad (2.46)$$

más detalladamente:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{XC}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{Ne} d\vec{r} \quad (2.47)$$

Sabiendo que la densidad del estado de referencia (electrones no interactuantes) y el sistema real, tienen la misma densidad, se pueden poner entonces todos los términos de densidad en función de los espín orbitales del sistema de referencia:

$$E[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \Phi_i | \nabla^2 | \Phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \iint |\Phi_i(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\Phi_j(\vec{r}_2)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{XC}[\rho] - \sum_{i=1}^N \int \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} |\Phi_i(\vec{r}_1)|^2 d\vec{r}_1 \quad (2.48)$$

Aplicando luego, el principio variacional a (2.48), se obtienen así las llamadas *ecuaciones de Kohn-Sham*:

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + \left[ \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC} - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right] \right) \Phi_i = \varepsilon_i \Phi_i \quad (2.49)$$

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ef}(\vec{r}_1) \right) \Phi_i = \varepsilon_i \Phi_i \quad (2.50)$$

$$\hat{f}^{KS} \Phi_i = \varepsilon_i \Phi_i \quad (2.51)$$

*Dos consideraciones:*

- El término  $V_{XC}$  de (2.49) deriva del término de corrección de correlación e intercambio  $E_{XC}$ ,  $V_{XC} = \frac{\partial E_{XC}}{\partial \rho}$
- Las ecuaciones de Kohn-Sham (2.50), son muy complicadas, pues son ecuaciones acopladas, por ello es conveniente expresar los espín-orbitales como una combinación lineal de funciones de base, tal como lo hizo Roothan,<sup>7</sup> Entonces (2.50) se transforma en una ecuación matricial, que fácilmente puede escribirse con un código de computación para su resolución,

$$\mathbf{F}^{KS} \mathbf{c} = \mathbf{S} \mathbf{c} \quad (2.52)$$

$\mathbf{F}^{KS}$  es la llamada matriz de Kohn-Sham, cuyos elementos son:

$$F_{\mu\nu}^{KS} = \int \theta_{\mu}^*(\vec{r}_1) f_1^{KS} \theta_{\nu}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \quad (2.53)$$

$$\text{donde: } f_1^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}_1)$$

Hasta aquí se ha llegado a una formulación exacta, pero no se conoce aún la forma exacta del potencial de correlación e intercambio  $V_{XC}$ ; se evidencia entonces que el máximo desafío de la teoría del Funcional de la densidad radica en aproximar

el potencial  $V_{xc}$ . En el apartado siguiente se describen las aproximaciones utilizadas para ello.

### 2.10-Funcionales de Correlación e Intercambio.

En el apartado anterior se mostró que la teoría del funcional de la densidad tiene como principal inconveniente el no conocer el potencial de correlación e intercambio  $V_{xc}$  exacto.

$E_{xc}$  incluye las interacciones electrón- electrón (autointeracción, correlación de Fermi) como así también la correlación con la energía cinética.

Podemos expresar  $E_{xc}$  como una interacción de la densidad electrónica y un término  $\varepsilon_{xc}$  que depende también de la densidad electrónica.

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]d\vec{r} \quad (2.54)$$

$\varepsilon_{xc}$  se puede separar en dos contribuciones, una de intercambio y la otra de correlación:

$$\varepsilon_{xc} = \varepsilon_x + \varepsilon_c \quad (2.55)$$

Así reemplazando 2.54 en 2.55:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = E_x[\rho(\vec{r})] + E_c[\rho(\vec{r})] \quad (2.56)$$

$$\text{donde: } E_x[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_x[\rho(\vec{r})]dr; E_c[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_c[\rho(\vec{r})]dr$$

Así el potencial de correlación e intercambio, se vuelve:

$$V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}}{\partial \rho} = \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] + \rho(\vec{r})\frac{\partial \varepsilon_{xc}}{\partial \rho} \quad (2.57)$$

Así, el problema se reduce a aproximar los términos de correlación e intercambio  $\varepsilon_{xc}$ . A continuación se describen las aproximaciones más usadas en DFT.

### 2.10.1-Aproximación de la Densidad Local (LDA)

Este formalismo de aproximación es el más simple y consiste en reemplazar la energía de correlación-intercambio en cada punto por la energía de un gas de electrones homogéneo, así la integral 2.54 se torna:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc(G.E)}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.58)$$

Aquí,  $\varepsilon_{xc(G.E)}[\rho(\vec{r})]$  es la densidad de energía de correlación e intercambio para el modelo de un gas de electrones con densidades de spin  $\rho_{\alpha}(\vec{r})$  y  $\rho_{\beta}(\vec{r})$  iguales a los valores atómicos o moleculares locales. Para Aquellos sistemas de capa abierta  $\rho_{\alpha}(\vec{r})$  y  $\rho_{\beta}(\vec{r})$  no serán iguales, así se tiene la necesidad de minimizarlos por separado, Esta aproximación se denomina aproximación local de la densidad de spin (LSDA).

En esta aproximación (LDA) el intercambio ocurre solamente para electrones con el mismo spin, mientras que el término de correlación describe las interacciones entre todos los electrones.

Slater,<sup>8</sup> propuso una ecuación para el término de intercambio, obtenido a través un modelo de gas uniforme de electrones, con densidad homogénea y constante, y para el término de correlación, Vosko, Wilk y Nusair,<sup>9</sup> desarrollaron una expresión analítica como interpolación de una serie de valores de energías de correlación obtenidas previamente con cálculos "Quantum Monte Carlo".

Los resultados obtenidos con este funcional son en general buenos para el cálculo de geometrías. En cuanto a las energías de enlace obtenidas no son tan precisas y sobreestiman los valores en un 30% aproximadamente.

### 2.10.2-Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA)

La aproximación descrita en 2.2.1 depende solo del valor de la densidad en cada punto. Una aproximación un tanto más completa consiste en mejorar la descripción de la energía de correlación sumando los efectos del gradiente de la densidad.

Aquí la ecuación 2.57 incluye un término extra del gradiente de la densidad,

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} - \nabla \cdot \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial (\nabla \rho(\vec{r}))} \quad (2.59)$$

La inclusión del gradiente de la densidad en el término del potencial de correlación e intercambio, trae mejoras en los cálculos de frecuencias y densidades de cargas respecto a los valores obtenidos con la aproximación LDA, aunque las principales mejoras se encuentran en los cálculos de energías de enlace.

Alguno de los funcionales más utilizados en esta aproximación son: Perdew - Wang86(PW86),<sup>10-11</sup> Becke-Perdew(BP),<sup>12</sup> Lee-Yang-Parr(LYP),<sup>13</sup> Perdew-Wang 91(PW91),<sup>14,15</sup> Perdew–Burke-Ernzerhof(PBE),<sup>16</sup> y Revised Perdew–Burke-Ernzerhof (RPBE).<sup>17</sup>

Casi todos los funcionales tienen algún parámetro ajustado para reproducir las energías de los átomos. El funcional PW91 es totalmente “ab-initio”, puesto que fue construido en base al modelo de gas uniforme de electrones.

### 2.11- Funcionales Híbridos.

Los términos de intercambio son generalmente más grandes (en valor absoluto) que los términos de correlación, así parecería que el término para el funcional de intercambio debería ser lo más exacto posible para obtener buenos resultados dentro del marco DFT.

Los denominados métodos Híbridos, traen consigo mejoras en el término de intercambio, así la energía es expresada como:

$$E_{XC} = E_x^{exacta} + E_C^{KS} \quad (2.60)$$

El superíndice *KS* de la ecuación 2.60 indica que el término corresponde al calculado por las ecuaciones de Kohn–Sham (K-S). Esto se puede justificar mediante una conexión de tipo adiabática:

$$E_{XC} = \int_0^1 U_{xc}^\lambda d\lambda \quad (2.61)$$

donde  $\lambda$  es un parámetro de acoplamiento que introduce progresivamente la repulsión Coulómbica de electrones  $\frac{1}{r_{12}}$  y  $U_{xc}$  es la energía potencial de intercambio y correlación para todos los acoplamientos intermedios.

Para  $\lambda = 0$  se corresponden para un sistema sin interacción electrón-electrón y  $E_{XC}^{\lambda=0}$  solo está compuesto por contribuciones de intercambio y puede ser computado exactamente por los orbitales de K-S.

Ahora si  $\lambda = 1$  se corresponde con un sistema de electrones que interactúan con un potencial coulóbico, esta energía de correlación – intercambio no se conoce en forma exacta y puede ser aproximada mediante algún funcional de  $E_{XC}$ .

Así la integral 2.61, conecta de una situación sin interacción electrónica ( $\lambda = 0$ ) a una situación real con interacción ( $\lambda = 1$ ). Los estados intermedios se desconocen así que para evaluar esta integral (2.61) se debe encontrar una aproximación.

Una alternativa simple es aproximar 2.61 de la siguiente manera:

$$E_{XC} \cong \frac{U_{xc}^0 + U_{xc}^1}{2} \quad (2.62)$$

$U_{xc}^0$  y  $U_{xc}^1$  son las energías potenciales de intercambio y correlación del sistema modelado sin interacción y el sistema real (con interacción) respectivamente.

$U_{xc}^0$  solo es de intercambio y se puede obtener de forma exacta del determinante de Slater de los orbitales de K-S, y el término  $U_{xc}^1$  puede ser calculado aproximadamente por LSDA.

De esta manera se logra la “Hibridación” desde la teoría de K-S, y la aproximación local de la densidad LSDA.

El funcional híbrido más popularmente utilizado es el llamado B3LYP, el cual es combinación de los funcionales de intercambio exacto tipo Hartree Fock y de intercambio local (LSDA) con corrección del gradiente (GGA) para términos de intercambio y correlación,<sup>18-19</sup> (B88) y correlación con corrección del gradiente (LYP). LYP no tiene una separación sencilla de la componente local del funcional de correlación,<sup>20</sup> así se utiliza a cambio la expresión de correlación local VWN.<sup>21-22</sup>

Entonces, el funcional híbrido B3LYP, queda expresado como:

$$E_{xc}^{B3LYP} \cong (1-a_0)E_x^{LSDA} + a_0E_x^{HF} + a_xE_x^{B88} + a_cE_c^{LYP} + (1-a_c)E_c^{VWN} \quad (2.53)$$

los parámetros  $a_0$ ,  $a_c$  y  $a_x$  se ajustan de acuerdo a valores experimentales de energías de disociación.

## 2.12- Pseudopotenciales

Los electrones de las capas más internas no contribuyen a los enlaces atómicos o moleculares, este concepto es muy útil para facilitar los cálculos cuando se utilizan ondas planas.

La idea es “reemplazar” mediante una carga nuclear efectiva y una función de energía potencial a los electrones mas internos (electrones de core); de esta manera se disminuye el coste computacional.

Esta aproximación fue desarrollada inicialmente por Philips y Kleinman,<sup>23</sup> y luego le siguieron pseudopotenciales mas efectivos y preciso como los llamados “ultra-soft pseudopotential”,<sup>24-25</sup> y los pseudopotenciales llamados “PAW”,<sup>26-27</sup>.

Sin entrar en detalles específicos, el protocolo para obtener los pseudopotenciales es el siguiente: primeramente se resuelve la ecuación de Schrödinger radial (ecuación 2.63) para un átomo en su configuración electrónica de referencia,

$$-\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (r\psi_{nl}(r)) + \frac{l(l+1)}{r^2} \psi_{nl}(r) + V\psi_{nl}(r) = \varepsilon_{nl}\psi_{nl}(r) \quad (2.64)$$

Luego para cierto radio elegido de los núcleos (radio de core) las funciones propias son reemplazadas por pseudo-funciones de onda sin nodos, y fuera de dicho radio las funciones son iguales a las anteriores. Es decir las funciones de onda de la resolución de la ecuación de Schrödinger y la pseudofunción coinciden (ver esquema figura 2.1). Luego el Pseudopotencial se consigue a partir de la ecuación de Schrödinger, pero en lugar de funciones de ondas ahora se usan pseudofunciones de onda. Si se invierte la ecuación, se obtiene así un pseudopotencial para cada número cuántico.

$$V_{\text{pseudo-potencial}} = \frac{1}{\psi_{nl}(r)} \left[ \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (r\psi_{nl}(r)) + \frac{l(l+1)}{r^2} \psi_{nl}(r) + \varepsilon_{nl}\psi_{nl}(r) \right] \quad (2.65)$$

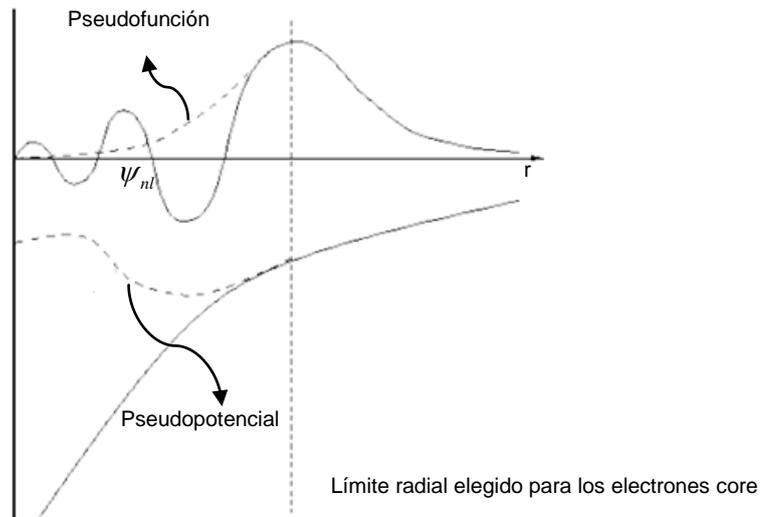


Fig. 2-1 Representación esquemática de pseudofunción y pseudopotencial

### 2.12.1- Método PAW

A continuación se realiza una breve descripción del método PAW (“*Projector Augmented Wave*”) que introduce ventajas en cuanto al coste computacional, para el cálculo de los pseudopotenciales; éste fue desarrollado en 1994 por Blöchl.<sup>28</sup>

Este método propone inicialmente una transformación lineal  $T$  desde la función de onda  $\Psi$  a la pseudofunción  $\tilde{\Psi}$

$$T = 1 + \sum_R \tilde{T}_R, \text{ aquí } \tilde{T}_R \text{ actúa por debajo del radio del núcleo } r_c^a, \text{ llamado radio}$$

de aumentación. Así queda definido:

$$|\psi\rangle = 1 + \tilde{T}_R |\tilde{\psi}\rangle \quad \text{si } r < r_c^a \quad (2.66)$$

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle \quad \text{si } r > r_c^a \quad (2.67)$$

Dentro del límite que impone el radio de aumentación, la pseudofunción se puede expandir en ondas planas

$$|\tilde{\psi}\rangle = \sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle \cdot c_i \quad (2.68)$$

$|\psi\rangle = T|\tilde{\psi}\rangle$  y como  $|\phi\rangle = T|\tilde{\phi}\rangle$ ; entonces:

$$|\psi\rangle = T|\tilde{\psi}\rangle = \sum_i |\phi_i\rangle \cdot c_i \quad (2.69)$$

Lo coeficientes  $c_i$  se calculan como productos de la pseudofunción y funciones denominadas de proyección:

$$c_i = \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle$$

Además las funciones proyección deben cumplir:

$$\sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i | = 1 \text{ y } \sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i | = 1$$

Así la transformación lineal se puede poner como:  $T = 1 + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i |$

Y la función de onda se puede expresar entonces en función de pseudofunciones de ondas:

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle \quad (2.70)$$

2.70 indica que la pseudofunción de onda se “aumenta” dentro de las esferas de radio de aumentación, y para las regiones alejadas de los núcleos se mantiene la pseudofunción.

- <sup>1</sup> Ira. N. Levine, ed: Pearson educación S.A.(2001)(5ta edición) ISBN-13: 84-205-3096-4
- <sup>2</sup> Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloe, ed: Hermann 1 (1977)(3ª edición) 898. ISBN-13: 978-0471569527
- <sup>3</sup> J. C. Slater, *Phys. Rev.* **34** (1929)1293.
- <sup>4</sup> J. C. Slater, *Phys. Rev.* **38**(1931)1109.
- <sup>5</sup> P. hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, **B864**(1964)136.
- <sup>6</sup> M. Levy, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **76** (1979)6062.
- <sup>7</sup> S. Høst, J. Olsen, B. Jansik, L. Thøgersen, P. Jørgensen, T. Helgaker, *THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS* **129**(2008)124106.
- <sup>8</sup> J.C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids*, **Vol. 4** McGraw-Hill New York (1974).
- <sup>9</sup> S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58** (1980) 1200.
- <sup>10</sup> J. P Perdew, *Phys. Rev.* **B 33** (1986) 8822.
- <sup>11</sup> J. P Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev.* **B 33** (1986) 8800.
- <sup>12</sup> A. Becke, *Phys. Rev.* **A 38** (1988) 3098.
- <sup>13</sup> C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev.* **B 37** (1988) 785.
- <sup>14</sup> 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.
- <sup>15</sup> J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev.* **B 45** (1992) 13244.
- <sup>16</sup> J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3865.
- <sup>17</sup> B. Hammer, L. B. Hansen, J. K. Norskov, *Phys. Rev.* **B 59** (1999) 7413.
- <sup>18</sup> A. D. Becke *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 1372.
- <sup>19</sup> A. D. Becke *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 5648 .
- <sup>20</sup> P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.* **98** (1994) 11623 .
- <sup>21</sup> S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58** (1980) 1200.
- <sup>22</sup> R. H. Wertig, W. Koch, *Chem. Phys. Lett.* **268** (1997) 345.
- <sup>23</sup> J. C. Phillips, L. Kleinman, *Phys. Rev.* **116** (1959) 287.
- <sup>24</sup> D. Vanderbilt, *Phys. Rev.* **B 41** (1990) 7892.

---

<sup>25</sup> K. Laasonen, A. Pasquarello, C. Lee, R. Car, D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **47** (1993) 10142.

<sup>26</sup> P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 17953.

<sup>27</sup> G. Kresse, J. Joubert, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 1758.

<sup>28</sup> P.E.Blöchl, *Phys.Rev B***50**(1994)17953.

## CAPÍTULO 3

### Metodología de trabajo

Todos los cálculos llevados a cabo en esta tesis se basan en primeros principios utilizando la teoría del funcional de la densidad (DFT), que fue descrita en el capítulo 2.

Para llevar a cabo estos cálculos, se utilizaron modelos periódicos en donde las funciones de onda electrónicas son expandidas en una base de ondas planas. Los núcleos internos fueron representados con el método PAW (ver capítulo 2 – Sección 2.12). Todos los cálculos fueron realizados con el código VASP.<sup>1-2</sup>

#### 3.1- Optimización Geométrica

En todos los cálculos donde se requiere obtener información característica del sistema, tales como energías de adsorción, geometrías, frecuencias de vibración, densidades de carga, etc., se hace necesario tener la conformación más estable del sistema en estudio; por ello se debe buscar, de todas las configuraciones posibles, aquella que tenga la mínima energía.

Una forma de lograr esto, es hacer uso del teorema de Hellman – Feynmann,<sup>3</sup> en donde se relacionan las derivadas primeras de la energía total respecto de algún parámetro típico del sistema. Por ejemplo, si se considera la distancia  $\vec{R}_i$  entre dos núcleos, entonces la fuerza entre los núcleos se puede obtener como:

$$\vec{F}_i = -\frac{dE}{d\vec{R}_i} = -\left\langle \Psi \left| \frac{\partial H}{\partial \vec{R}_i} \right| \Psi \right\rangle \quad (3.1)$$

donde  $H$  es el Hamiltoniano desde la aproximación Born-Oppenheimer.

En el marco de la teoría del Funcional de la Densidad, se hace necesario adaptar la ecuación 3.1, con el fin de introducir la densidad electrónica.

$$\vec{F}_i = -\int \rho(\vec{r}_i) \frac{\partial V_{ne}(\vec{R}_i, \vec{r}_i)}{\partial \vec{R}_i} dr - \frac{\partial V_{nn}(\vec{R}_i)}{\partial \vec{R}_i} \quad (3.2)$$

Donde  $V_{ne}$  y  $V_m$  son los potenciales núcleo-electrón y núcleo-núcleo respectivamente.

Aquí la fuerza, es equivalente a la fuerza de Coulomb núcleo-núcleo y núcleo – densidad electrónica.

La optimización consiste en calcular las fuerzas, luego provocar un pequeño desplazamiento en la dirección de esas fuerzas y repetir nuevamente el cálculo de las mismas, en un proceso iterativo. Este procedimiento se realiza hasta que las fuerzas sean despreciables, menores a un límite impuesto. Aquí los puntos estacionarios son puntos sobre la hipersuperficie potencial, en donde la fuerza es cero en todas las direcciones.

Los algoritmos más usados para aplicar este método son los de Quasy-Newton y del Gradiente-conjugado.<sup>4-5</sup>

### 3.2- Frecuencias de vibración

La energía de vibración que posee una molécula está cuantizada en frecuencias específicas; irradiando la misma, ésta absorberá radiación electromagnética con las frecuencias que la caracterizan. Mediante estudios de transmitancia o absorbancia se obtienen las “líneas” del espectro y así, en base al espectro obtenido, puede estudiarse qué tipo de vibración tienen las moléculas.

Es una de las propiedades más utilizadas para el análisis de adsorbatos, en particular cuando existen enlaces covalentes, y es una de las principales vías de validación de los estudios teóricos en sistemas de catálisis-heterogénea.

Para encontrar de forma teórica las frecuencias de los modos normales de vibración, se construye un modelo armónico, y se realiza una aproximación vía serie de Taylor (aproximación armónica) en torno a los puntos estacionarios.

Para esto, la energía adquiere la forma:

$$E = E_0 + \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{\partial E}{\partial r_i} \right)_0 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial r_i \partial r_j} \right)_0 r_i r_j \dots \dots \quad (3.3)$$

donde la sumatoria se realiza para todos los grados de libertad, y el subíndice “o” indica la posición de equilibrio.

Despreciando entonces todos los términos de orden mayor que dos, y sabiendo que en el punto estacionario la derivada primera de la energía es cero, 3.3 toma la forma:

$$E \approx E_0 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial r_i \partial r_j} \right)_0 r_i r_j \quad (3.4)$$

En 3.4, se forma con las derivadas segundas, una matriz llamada Hessiana

$$H_{ij} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial r_1 \partial r_1} & \dots & \frac{\partial^2 E}{\partial r_1 \partial r_n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 E}{\partial r_n \partial r_1} & \dots & \frac{\partial^2 E}{\partial r_n \partial r_n} \end{pmatrix} \quad (3.5)$$

Ahora la búsqueda de frecuencias de vibración se reduce a un problema de autovectores y autovalores.

Cada uno de los autovalores de la matriz Hessiana,  $\lambda_i$ , se obtiene desde la diagonalización de  $H_{ij}$ , siendo las frecuencias de vibración calculadas como:

$$\nu_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\lambda_i} \quad (3.6)$$

Una consideración a tomar en cuenta, es la importancia que tiene el cálculo de la frecuencia de vibración para caracterizar diferentes estados de la superficie.

A saber:

- 1) Si el sistema de estudio se encuentra en un mínimo de energía en la superficie de potencial, las frecuencias de vibración son todas reales.
- 2) Si se encuentra en un “punto de ensilladura”, todas las frecuencias son reales excepto una que tendrá un valor imaginario. Este autovalor en la única dirección donde existe un máximo de energía es negativo, y de la ecuación 3.6 dará una frecuencia negativa. Esto resulta muy útil en la búsqueda de los estados de transición, que serán estudiados en el capítulo 7.

### 3.3- Espacio recíproco

Para cálculos que utilizan ondas planas con modelos periódicos de superficie se debe definir un espacio recíproco.

Una red de Bravais se puede definir a partir de tres vectores base  $a_1, a_2, a_3$ , así cualquier punto  $\mathbf{D}_i$  sobre la red cristalina (red directa), puede ser expresada como combinación de los vectores base.

$$\mathbf{D}_i = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3 \quad (3.7)$$

Considerando una onda plana  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ , donde  $\mathbf{k}$  es el vector de onda que indica la dirección de propagación de ésta y su módulo está dado en relación con la longitud de onda  $\lambda$  ( $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ ). Los vectores de onda  $\mathbf{K}$  generan ondas planas con la periodicidad de la red de Bravais y el conjunto de esos vectores conforman la red recíproca.

Estas ondas planas deben cumplir con la condición de periodicidad

$$e^{i\mathbf{k}_j \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{R}_i)} = e^{i\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}} \quad (3.8)$$

Esta última condición se cumple solo si  $\mathbf{K}_j \cdot \mathbf{D}_i = 2\pi n$

Los vectores base en la red recíproca pueden ser definidos en función de los vectores de la red directa:

$$b_1 = 2\pi \frac{a_2 \times a_3}{a_1 \cdot (a_2 \times a_3)}, b_2 = 2\pi \frac{a_3 \times a_1}{a_1 \cdot (a_2 \times a_3)}, b_3 = 2\pi \frac{a_1 \times a_2}{a_1 \cdot (a_2 \times a_3)},$$

Entonces, cualquier punto  $\mathbf{K}_i$  de esta nueva red recíproca, se puede expresar como combinación de los vectores base:

$$\mathbf{K}_i = m_1 b_1 + m_2 b_2 + m_3 b_3 \quad (3.9)$$

Los vectores  $\mathbf{K}_i$  definen toda la red recíproca, y un punto cualquiera en este espacio se encuentra asociado a una onda  $e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)}$  propagándose en la dirección  $\mathbf{K}$ , con longitud de onda  $\lambda = \frac{2\pi}{k}$ .

Una de las propiedades matemáticas que cumple la celda recíproca es que corresponde a la inversa de la celda unidad, es decir, cuanto más grande sea la celda unidad primitiva, más pequeña será la celda recíproca. Entonces:

- Si la celda unidad es pequeña, es necesario seleccionar muchos puntos K del espacio recíproco.
- Si la celda unidad es muy grande con un solo punto K es suficiente para definir el sistema.
- Para superficies, usualmente se utiliza un solo punto k en la dirección de vacío (dirección perpendicular a la superficie).
- En sistemas de baja simetría es conveniente utilizar una malla uniforme de puntos K.

Existe un método muy usado para definir puntos K en el espacio recíproco, método de Monkhorst-Pack,<sup>6</sup> aquí los puntos K quedan definidos por la expresión:

$$\vec{k}_{n_1, n_2, n_3} = \sum_{i=1}^3 \frac{2n_i - N_i - 1}{2N_i} \vec{b}_i; \quad 1 \leq n_i \leq N_i \quad (3.10)$$

donde  $N_i$  es el número de puntos en la dirección del vector  $\vec{b}_i$ . En la práctica se incrementa  $N_i$  hasta conseguir que la energía total tenga un valor numéricamente estable.

En cuanto a esta tesis se desarrollo la siguiente estrategia para el cálculo de los puntos K:

- Se realizó un cálculo (sin relajación geométrica) para cada slab de estudio, variando los puntos k (excepto en la dirección z, donde se uso k=1, por haber en esa dirección un vacío de 10Å en la totalidad de los slab). Se fue aumentando los valores de puntos k, hasta que no se encontraba variación en la energía.
- Para el caso de las superficies con vacancias de oxígeno superficial se tomó los mismos números K que su correspondiente superficie perfectas.

- Para el caso de las monocapas de ZnO y Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> soportadas se tomó el mismo número de puntos k que para la superficie de CeO<sub>2</sub>(111).

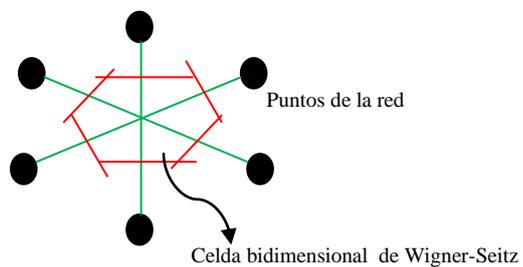
<i>Superficie</i>	<i>K points</i>
<i>CeO<sub>2</sub>(111)</i>	<i>4 4 1</i>
<i>CeO<sub>2</sub>(331)</i>	<i>4 3 1</i>
<i>Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(100)</i>	<i>4 2 1</i>
<i>ZnO(0001)</i>	<i>4 3 1</i>

Notar que el slab de la superficie de CeO<sub>2</sub>(111) en la dirección x e y, tienen el mismo valor de k, por ser estos dos vectores de la misma magnitud, y para el caso de los otros slabs disminuye el número de puntos k en la dirección y conforme aumenta la longitud del vector.

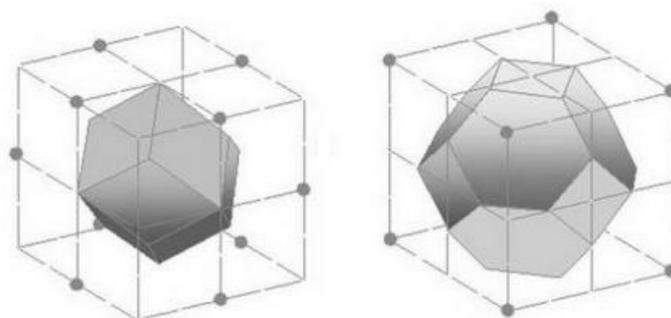
### 3.3.1- Celda de Wigner-Seitz – Primera Zona de Brillouin

Para estudiar modelos cristalográficos periódicos se debe construir una celda unitaria. Teniendo en cuenta el coste computacional que implican los cálculos en mecánica cuántica, es conveniente que esta celda sea del menor volumen posible, y además que preserve las propiedades simétricas. Para ello, en el espacio directo se suele emplear la llamada celda de Wigner-Seitz (W-S), que se construye a partir de la unión de los puntos de la red más próximos entre sí (líneas verdes figura 3-1), luego en el punto medio de estas líneas se trazan líneas perpendiculares (líneas rojas figura 3-1) quedando así circunscrita la celda de W-S (figura 3-1). Para el caso de tres dimensiones se formará como celda un poliedro definido por la intersección de planos perpendiculares a los vectores base  $a_i$ .

De forma similar se puede definir una celda de W-S para el espacio recíproco denominándose primera zona de Brillouin. Véanse los ejemplos de celdas W-S en el espacio directo y recíproco de la figura 3-2 para una estructura FCC y BCC.



**Fig. 3-1** Generación de celda bidimensional de Wigner-Seitz



**Fig. 3-2** Celdas tridimensionales de Wigner - Seitz para una red tipo FCC. Espacio Directo (izq.) y 1ra. Zona de Brillouin (der.)

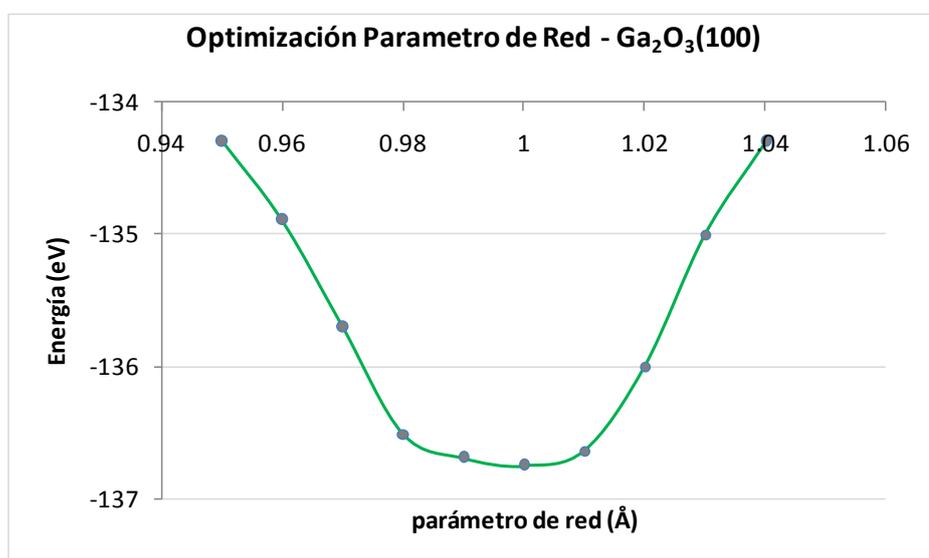
### 3.4 – Optimización del parámetro de red

Para el modelado de las superficies de sólidos, y antes de proceder al estudio de adsorción y reacción, se debe optimizar el parámetro de red ( $a$ ) propio del cristal.

Para esto es necesario conocer la estructura del sólido, y en principio, un valor experimental.

Luego se deja relajar toda la estructura atómica en torno al parámetro de red de inicio. Se escoge así el (o los) parámetro con el que se obtuvo la mínima energía.

En la figura 3-3 se muestra un ejemplo de este cálculo para la optimización del parámetro de red de la estructura de  $\text{Ga}_2\text{O}_3(100)$ .



**Fig 3-3** Optimización del parámetro de red para la superficie de  $\text{Ga}_2\text{O}_3(100)$ . eje horizontal: variaciones del parámetro de red – eje vertical: energía total del slab correspondiente.

Se realizó el mismo procedimiento para todos los óxidos en estudio, y se obtuvieron los siguientes parámetros de red.

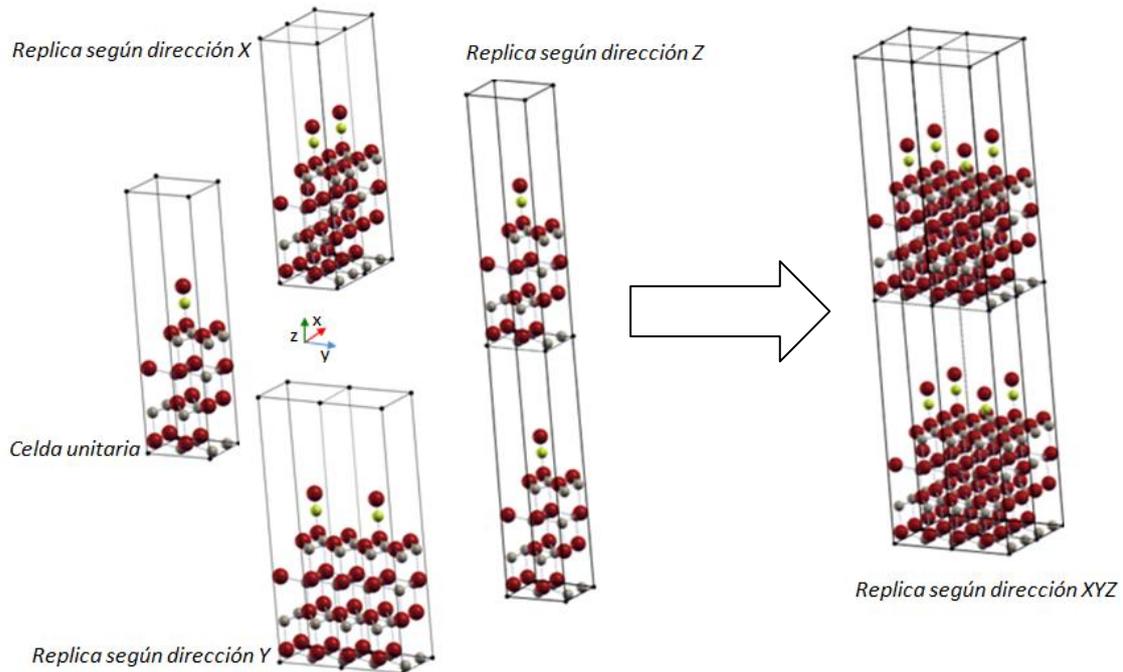
<b>Superficie</b>	<b><math>a_0 / a</math></b>	<b><math>b_0 / b</math></b>	<b><math>c_0 / c</math></b>
<b>CeO<sub>2</sub>(111)</b>	5.45   5.41(i)	---  ---	---  ---
<b>Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(100)</b>	12.24   12.23 (ii)	3.05   3.04 (ii)	5.64   5.80 (ii)
<b>ZnO(001)</b>	3.20   3.24(iii)	-- ---	5.50   5.20(iii)

**Tabla. 3-1** Parámetro de red optimizados. Con subíndice, corresponde a valores calculados en esta tesis ( $a_0$ ,  $b_0$  y  $c_0$ ). Sin subíndice corresponde a valores experimentales ( $a$ ,  $b$  y  $c$ ). Todos los valores son medidos en Å.

- referencia (i)<sup>7</sup> - referencia(ii)<sup>8</sup> - referencia(iii)<sup>9-10</sup>

Toda la información de posiciones atómicas, y parámetros de red optimizados de los diferentes slabs, se vuelcan a un archivo de entrada al código VASP (POSCAR), y éste la réplica en las tres direcciones espaciales a fin de periodizarlo (ver ejemplo en la figura 3-4 para CO en óxido de Cinc.) para la simulación de la superficie.

De esta manera queda representado el modelo superficial sin el problema más severo que tiene otros métodos como el método de clúster, que son los efectos de bordes. Para evitar en el replique de la dirección z la interacción de dos celdas (ver figura 3-4) se otorgó un vacío mayor a 14 Å.



**Fig. 3-4** Esquema - ejemplo, para el replicado de celdas en un modelo periódico para CO adsorbido en ZnO(0001).

### **3.5- Preparación de “SLAB” para las diferentes superficies de este trabajo.**

Ya se ha mencionado que todo método periódico necesita de una “celda” o SLAB donde se encuentra la información mínima y necesaria para representar el sistema de interés. Requerimos entonces de la información cristalina de la/las superficie/es a representar, para esto se utilizaron las cartas cristalográficas contenidas en el software Material Studio.<sup>11</sup> Allí se encuentra toda la información requerida para estos cálculos, como las posiciones atómicas y grupos cristalográficos. Aunque este código también brinda información de los parámetros de red correspondiente a cada óxido, en estos cálculos se utilizaron los parámetros optimizados, descritos en el inciso anterior.

Una vez seleccionados los slabs para el estudio, se definió en los mismos el número de capas atómicas para modelar cada superficie.

Las superficies que se estudiarán en esta tesis son las siguientes:

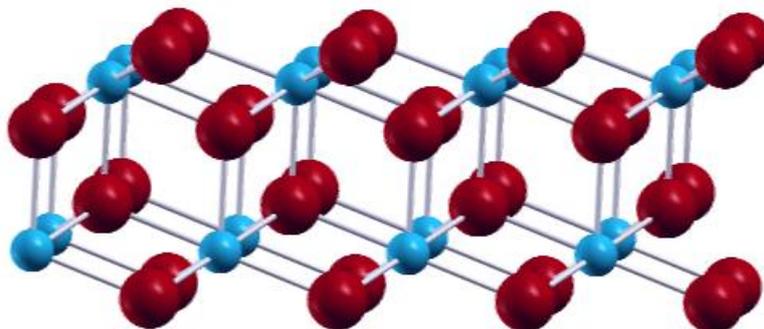
- óxido de Cerio:  $\text{CeO}_2$ , caras (111) y (331).
- óxidos de Galio:  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  cara (100).
- óxido de Cinc:  $\text{ZnO}$  cara (0001).
- óxido de Cinc soportado en  $\text{CeO}_2(111)$ .
- óxido de Galio soportado en  $\text{CeO}_2(111)$ .

También en todas las superficies perfectas;  $\text{CeO}_2(111)$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3(100)$ ,  $\text{ZnO}(0001)$ , se generó una vacancia de oxígeno, con el fin de analizar su influencia en la reactividad frente a los diferentes adsorbatos.

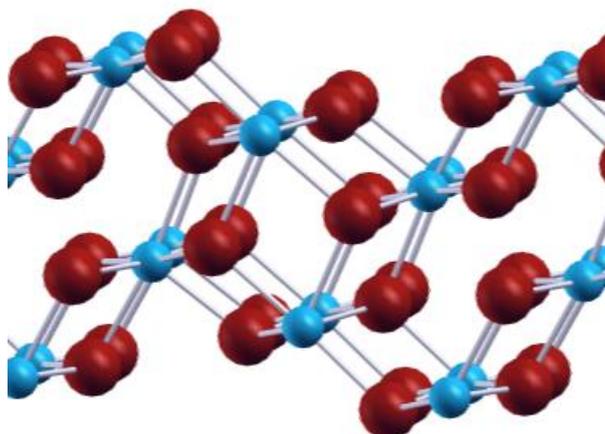
Con el objeto de seleccionar el número óptimo de capas atómicas para cada slab modelo de superficie, se analizó la variación de la energía superficial,  $E_{\text{sup}}$  con el incremento de capas. A partir de estos resultados se eligió el mínimo número de capas atómicas a partir del cual no se hallaba variación en la  $E_{\text{sup}}$ . Para la cara  $\text{CeO}_2(111)$  se utilizaron 6 capas atómicas y para la cara  $\text{CeO}_2(331)$  fueron necesarias 15 capas atómicas. Ver figuras 3-5 y 3-6.

Para el caso de la superficie de  $\text{ZnO}$ , se seleccionó el corte polar (0001) con oxígenos expuestos. Farias et.al.<sup>12</sup> en un trabajo de cálculo DFT para la superficie de  $\text{ZnO}$ , sugiere que con 4 capas atómicas es suficiente para modelar la superficie de  $\text{ZnO}$  y estudiar procesos de adsorción. En esta tesis se utilizó para este óxido un slab de 8 capas atómicas, ver figura 3-7.

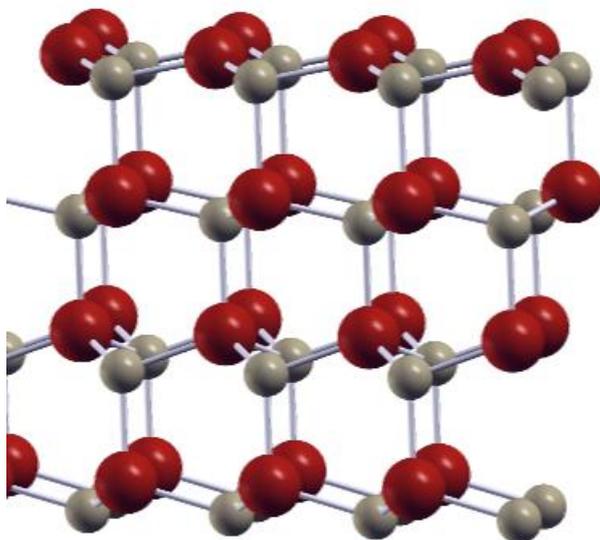
Para la superficie perfecta de  $\text{Ga}_2\text{O}_3(100)$ , en su fase beta no existen en la literatura estudios acerca de la cantidad de capas atómicas óptimas para la modelación de la superficie, aunque Y. Yang et.al.<sup>13</sup> estudia con DFT, adsorción de  $\text{H}_2$  con un slab característico de 12 capas atómicas. En esta tesis tomamos, para el modelado de esta superficie, un slab de 12 capas atómicas. Ver figura 3-8.



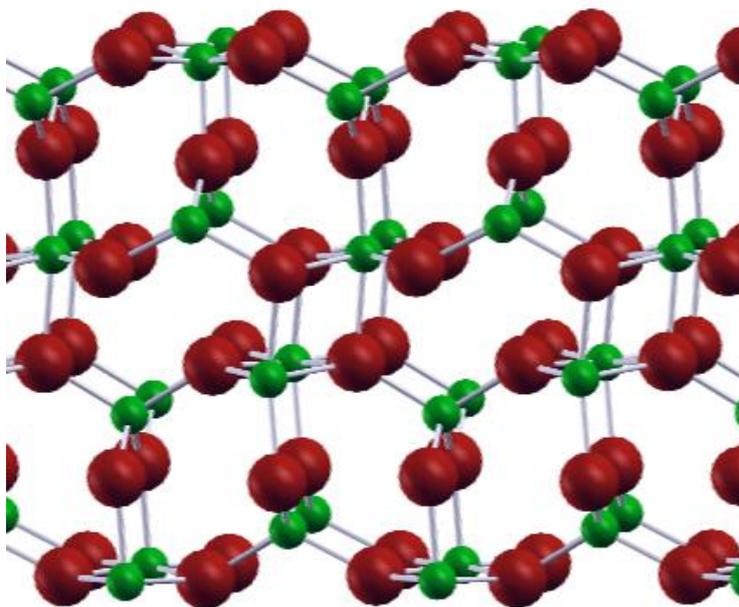
**Fig. 3-5** SLAB para la superficie perfecta  $\text{CeO}_2(111)$ . esferas azules: átomos de Ce, esferas rojas: átomos de O.



**Fig. 3-6** SLAB para la superficie perfecta  $\text{CeO}_2(331)$ . esferas azules: átomos de Ce, esferas rojas: átomos de O.



**Fig. 3-7** SLAB para la superficie perfecta de ZnO(0001). esferas grises: átomos de Zn, esferas rojas: átomos de O.



**Fig. 3-8** SLAB para la superficie perfecta de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(100) en su fase Beta. esferas verdes: átomos de Ga, esferas rojas: átomos de O.

Para las superficies con vacancias de oxígenos, se utilizaron los mismos slabs mostrados anteriormente (Figura 3-5 a 3-8), y simplemente se extrajo un oxígeno superficial con el fin de modelar la respectiva superficie con vacancia.

En cuanto a las monocapas soportadas, se estudio la monocapa de ZnO, y de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ambas soportadas sobre la superficie de CeO<sub>2</sub>(111); ZnO/CeO<sub>2</sub>(111) y Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>(111) respectivamente.

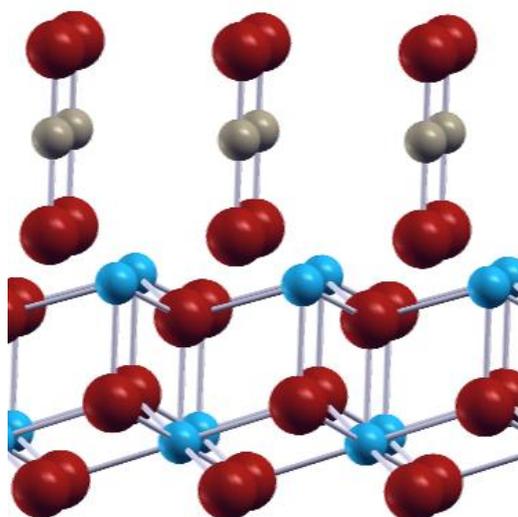
La dificultad de modelar un slab para estas monocapas soportadas, radica en que el soporte y las superficies catalíticas pertenecen a diferentes sistemas cristalinos. a saber:

- ✓ CeO<sub>2</sub>(111) – cubico
- ✓ ZnO(0001) – Hexagonal
- ✓ Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(100) en su fase Beta – monoclinico

Esto hace imposible poder modelar una estructura soportada, como simple montaje de un óxido en otro.

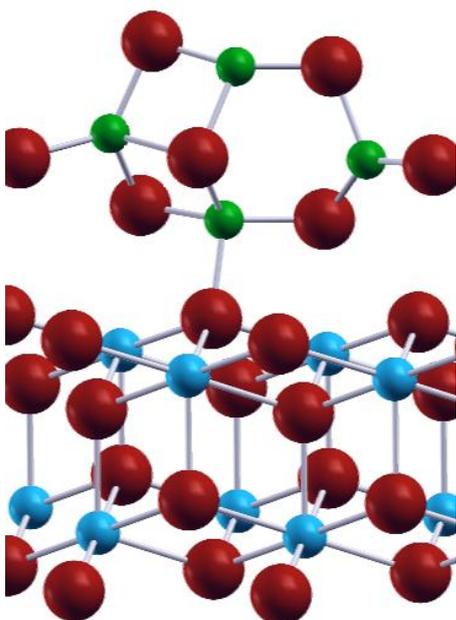
Para subsanar esta dificultad, se realizó el siguiente procedimiento.

En la superficie soporte, CeO<sub>2</sub>(111), no se realizó ninguna modificación, y se tomó el slab tal cual se lo muestra en la figura 3-5. Para las monocapas se respetó la estequiometria del óxido; en el caso de ZnO/CeO<sub>2</sub>(111), se colocó sobre los cationes de Ce del soporte un átomo de oxígeno y encima de este un átomo de Zn. Luego se procedió a la relajación de todos los átomos de la monocapa y las tres capas mas externas de la Ceria, ver figura 3-9.



**Fig. 3-9** SLAB relajado para la superficie soportada ZnO/CeO<sub>2</sub>(111). esferas azules: átomos de Ce, esferas rojas: átomos de O y esferas grises: átomos de Zn.

En el caso de la superficie Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>(111), se ubicó sobre el soporte una estructura que respetara siempre la estequiometría del óxido de Galio, intentando así modelar la estructura con un crecimiento epitaxial. Luego se permitió la relajación de toda la superficie obteniendo una geometría como se muestra en la figura 3-10.

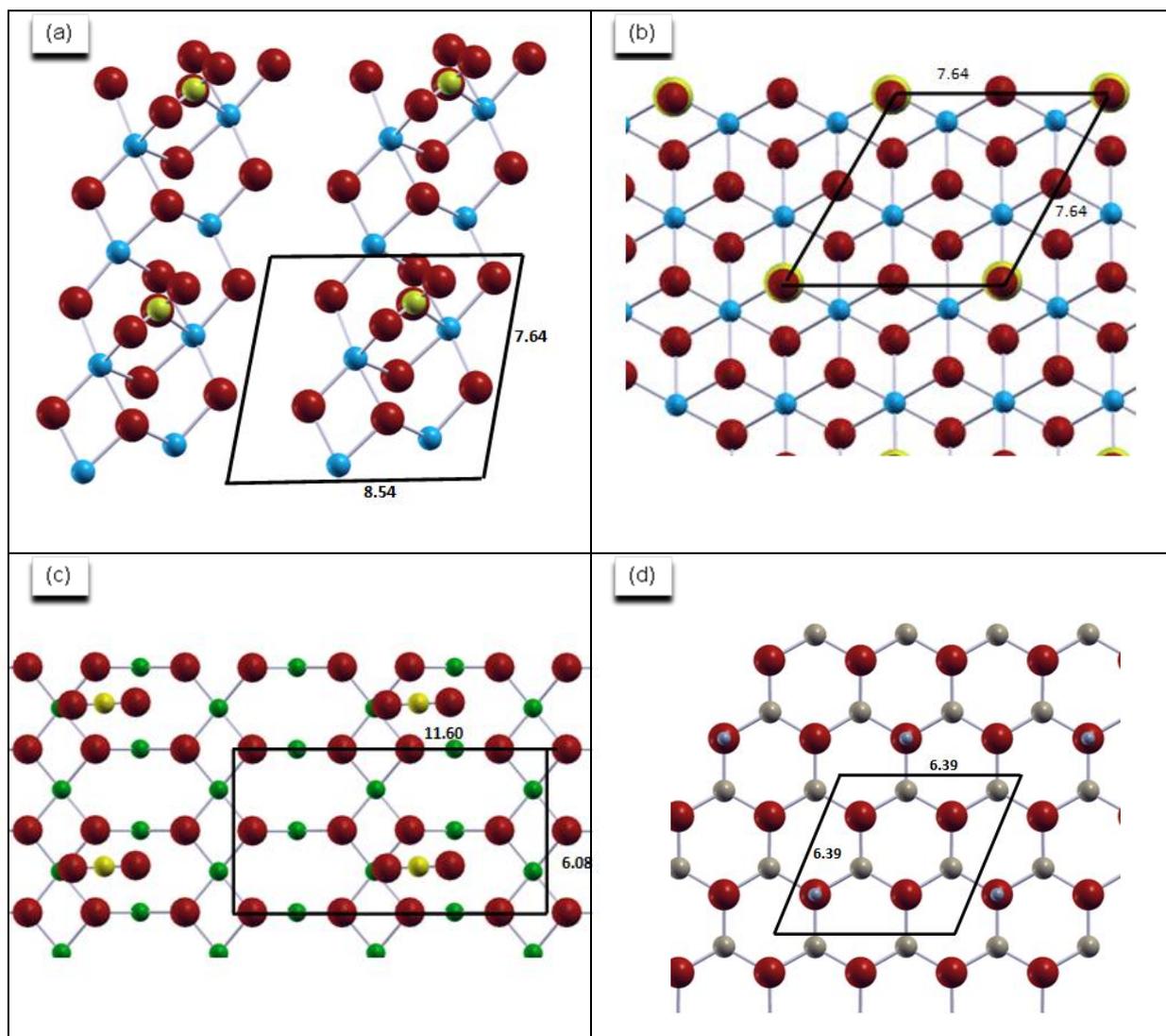


**Fig. 3-10** SLAB relajado para la superficie soportada Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>(111). esferas azules: átomos de Ce, esferas rojas: átomos de O y esferas verdes: átomos de Ga.

### **3.6- Metodología de cálculos optimización**

#### **3.6.1- Optimización geometría**

Teniendo en cuenta que en este trabajo se propone estudiar la adsorción de diferentes moléculas ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ) podría ocurrir que con la periodización puedan quedar localizadas las moléculas muy cercanas (a bajo cubrimiento) y así interactúar dos adsorbatos entre sí, lo que llevaría a resultados indeseados. Para evitar esta dificultad se eligió una superficie de  $2 \times 2$  para  $\text{CeO}_2(111)$ , perfectas y con vacancias de O; de  $2 \times 1$  para la superficie  $\text{CeO}_2(331)$ ;  $2 \times 2$  para  $\text{ZnO}(0001)$  perfecta y con vacancias de O y de  $2 \times 2$  para la superficie de  $\text{Ga}_2\text{O}_3(100)$  perfecta y con vacancias de O. En la figura 3-11 se muestra algunas graficas con vistas –TOP para los adsorbatos utilizados en esta tesis, se muestran las distancias mínimas entre adsorbatos, como así también la celda de repetición.



**Figura 3-11** vistas TOP para diferentes slabs y adsorbatos: (a) CO<sub>2</sub> sobre CeO<sub>2</sub>(331); (b) CO sobre CeO<sub>2</sub>(111); (c) CO<sub>2</sub> sobre Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(100); (d) H<sub>2</sub> sobre ZnO(0001). Distancias en Å

Como será discutido mas adelante, la aproximación LDA de Vosko–Wilk–Nusair,<sup>14</sup> es la que mejor optimiza las estructuras geométricas; por ello es que en este trabajo se utilizó dicha aproximación para encontrar todas las geometrías finales en la adsorción de las diferentes moléculas (CO, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>) y luego, para el cálculo de las energías, la aproximación GGA.<sup>15,16</sup>

Se ha encontrado que ninguna de las aproximaciones aquí utilizadas (LDA y GGA) describen correctamente la fuerte localización de los electrones 4f para el catión Ce<sup>3+</sup>. Tal corrección fué entonces realizada a través del parámetro de Hubbard.<sup>17,18</sup>

Esta deficiencia en el método DFT también podría superarse mediante el empleo de los funcionales híbridos. Cálculos DFT utilizando estos funcionales se llevaron a cabo en CeO<sub>2</sub> y Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, obteniendo una descripción muy exacta de los dos sistemas,<sup>19-20</sup> sin embargo, estos cálculos se fueron llevados a cabo en modelos de pequeñas celdas con un coste computacional elevado.<sup>21,22</sup>

Una forma de evitar estas dificultades es corregir el error de los potenciales de intercambio en las aproximaciones LDA y GGA por medio de un término (corrección de Hubbard) mediante la inclusión explícita de un solo centro de repulsión electrónico.<sup>17-23-24</sup>

La selección del parámetro de corrección de Hubbard, U no es fácil y el mejor valor puede depender de las propiedades que se deseen estudiar.<sup>25</sup>

Loschen et al.<sup>26</sup> han hallado para los cálculos con la aproximación GGA que un valor de U = 3 eV ofrece una descripción equilibrada para los óxidos CeO<sub>2</sub> y Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mientras que para los cálculos con la aproximación LDA ( LDA + U), es recomendable un valor mayor, de U = 5 eV.

Para los óxidos simples y los metales, tanto LDA como GGA predicen parámetros de red muy cercanos a los datos experimentales. Sin embargo, para los óxidos más complejos o para metales de transición que involucran átomos pesados, GGA sobre-estima distancias interatómicas; mientras que LDA predice valores apropiados. En estudios recientes de superficies de óxidos de cerio escalonadas,<sup>27</sup> en nanopartículas de óxido de cerio,<sup>28-30</sup> y en la adsorción de Au en CeO<sub>2</sub>,<sup>31</sup> algunos de ellos han sugerido usar el LDA + U (U = 5 eV), para la relajación geométrica, y GGA + U (U = 3 eV) para obtener energías y densidad electrónica.

En este trabajo se desea estudiar, entre otras cosas, la influencia que las vacancias de oxígeno superficiales y el soporte podrían tener en la reactividad del sistema, Por ello se siguió el siguiente orden en la elección del parámetro U:

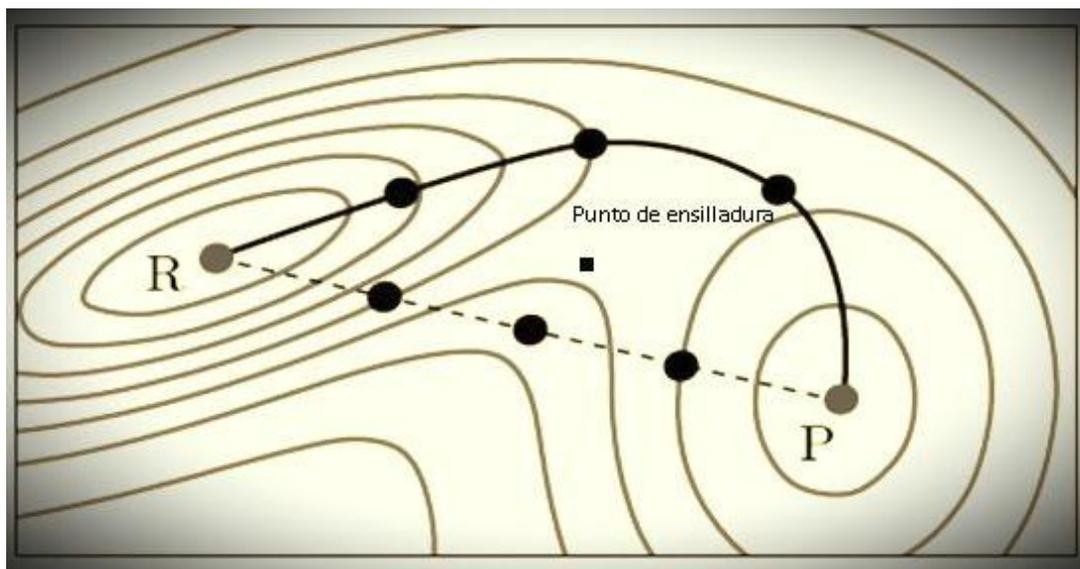
- ✓ Parámetro de Hubbard  $U=5$  en la aproximación LDA para la relajación geométrica.
- ✓ Parámetro de Hubbard  $U=3$  en la aproximación GGA para el cálculo energético a punto fijo (con geometría congelada).

### **3.7- Método “NEB” – búsqueda de los estados de transición.**

En esta tesis se calculan estados de transición y barreras de energía de activación para diferentes reacciones de hidrogenación con el fin de estudiar la síntesis de metanol. A continuación se explicará brevemente el método utilizado para dicho fin.

Para estudiar una barrera energética entre reactivos y productos ( $A+B\Rightarrow C$ ), es necesario encontrar el camino de mínima energía que conecta a los estados A y B.

Así, en ese camino de mínima energía, la fuerza actuante sobre los átomos se encuentra en la dirección de dicho camino. Sobre este camino de mínima energía se puede encontrar un máximo en una sola dirección, que corresponde a un punto de ensilladura. Este punto coincide con el estado de transición buscado para la reacción. Se puede ver un ejemplo de este punto de ensilladura en una proyección 2D en la figura 3.12.



**Fig. 3-12** Esquema para un camino de reacción. Línea sólida indica camino de energía mínima. Puntos negros esquematizan las diferentes imágenes entre R y P.

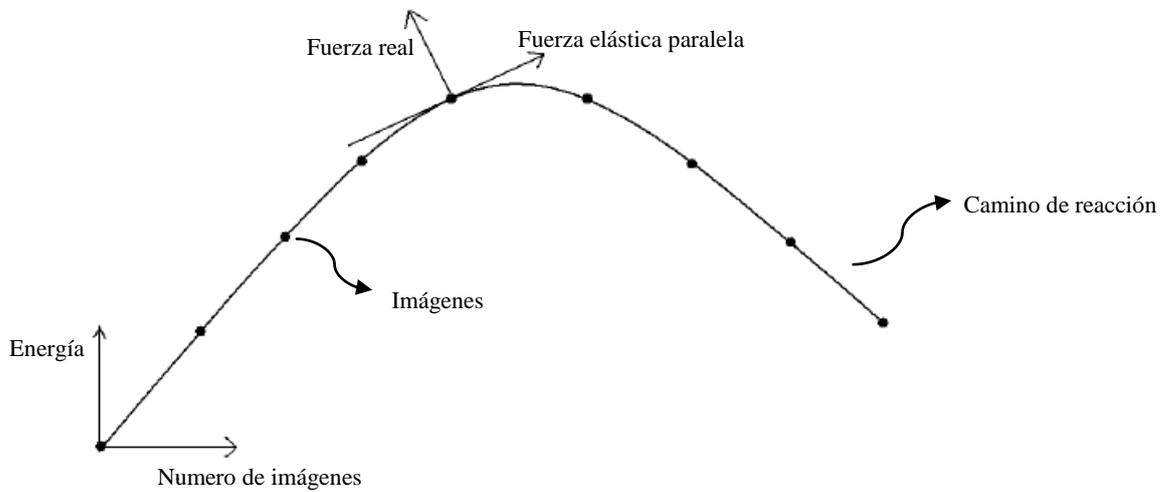
En este trabajo, para la búsqueda de los estados de transición, se utiliza el conocido “Método de la banda elástica”, que será denominado por sus siglas en inglés, “NEB” (Nudged Elastic band).<sup>32-34</sup>

Este método modela al sistema con una serie de “imágenes” sucesivas de la superficie con sus adsorbatos, desde los reactivos a los productos. El modelo supone que cada “imagen” se conecta con la anterior y con la posterior mediante un muelle elástico, así queda determinado un “camino” discreto para la reacción a estudiar.

Como punto de partida entre las configuraciones iniciales (A) y finales (B) se generan por simple interpolación lineal una serie de imágenes; así un algoritmo de optimización relaja las imágenes hacia el camino de mínima energía.

Notaremos al conjunto de imágenes sucesivas como  $[R_0, R_1, R_2, \dots, R_N]$ , aquí  $R_0$  y  $R_N$  denotan las configuraciones iniciales (Reactivos A) y finales (Producto B) respectivamente, que no serán relajadas por el método.

En este modelo, se separan las componentes de la fuerza total, en fuerza elástica (paralelo al camino de reacción) y una componente perpendicular al camino de reacción, denominada fuerza real. Para ejemplificarlo se muestra en la figura 3.13 un esquema bidimensional de un supuesto camino de reacción con las fuerzas paralelas y perpendiculares a las mismas.



**Fig. 3-13** Esquema para un camino de reacción. Puntos negros representan imágenes y línea continua representa un posible camino de reacción.

Se simula un muelle armónico entre las imágenes:

$$S(R_1, R_2, \dots, R_N) = \sum_{i=1}^{N-1} E(R_i) + \frac{k}{2} \sum_{i=1}^N (R_i - R_{i-1})^2 \quad (3.11)$$

Luego la ec. 3.11 se minimizan las fuerzas actuantes entre ellas, con respecto a las imágenes, y se converge a un mínimo de energía. De esta manera se hace de suma importancia definir la tangente  $\tau_i$  a la trayectoria en cada paso.

Con todo esto la fuerza total actuando en cada imagen se puede expresar con un término paralelo y otro perpendicular a la trayectoria:

$$F_i = (F_i^{elast})_{\parallel} - (\nabla E(R_i))_{\perp} \quad (3.12)$$

donde  $F_i^{elast}$  es la fuerza de interacción elástica entre imágenes, y  $E(R_i)$  es la energía de la imagen  $R_i$ .

Para estimar la tangente a la trayectoria se utiliza el método propuesto por Henkelman y Jónsson,<sup>35</sup> así:

$$\tau_i = \begin{cases} \tau_i^+ & \text{si } E_{i+1} > E_i > E_{i-1} \\ \tau_i^- & \text{si } E_{i-1} > E_i > E_{i+1} \end{cases} \quad (3.13)$$

donde  $\tau_i^+$  y  $\tau_i^-$  se expresan en función de las imágenes como:

$$\tau_i^+ = R_{i+1} - R_i \quad \text{y} \quad \tau_i^- = R_i - R_{i-1} \quad (3.14)$$

y si la imagen “i” se encontrase en un máximo, la tangente queda definida como:

$$\tau_i = \begin{cases} \tau_i^+ \Delta E_i^{\max} + \tau_i^- \Delta E_i^{\min} & \text{si } E_{i+1} > E_{i-1} \\ \tau_i^+ \Delta E_i^{\min} + \tau_i^- \Delta E_i^{\max} & \text{si } E_{i+1} < E_{i-1} \end{cases} \quad (3.15)$$

$\tau_i^+$  y  $\tau_i^-$ , nuevamente queda definida por la ecuación 3.14, y

$$\Delta E_i^{\max} = \max(|E_{i+1} - E_i|, |E_{i-1} - E_i|), \quad \Delta E_i^{\min} = \min(|E_{i+1} - E_i|, |E_{i-1} - E_i|)$$

Luego la tangente deberá ser normalizada.

La fuerza elástica (paralela al camino de mínima energía), se define como:

$$\left( F_i^{\text{elast}} \right)_{\parallel} = k \left( |R_{i+1} - R_i| - |R_i - R_{i-1}| \right) \hat{\tau}_i \quad (3.16)$$

La definición de la constante elástica dependerá linealmente de las energías de las imágenes subyacentes, de tal manera que a energías superiores le corresponde una constante elástica más grande.

La implementación del método NEB es relativamente simple:

- 1- Se evalúa el gradiente de la energía de cada imagen.

- 2- Para cada par de imágenes adyacentes se estiman las tangentes (3.13) y 3.15) con el fin de evaluar la fuerza elástica.
- 3- Se implementa un algoritmo para la minimización, por lo general es muy utilizado el algoritmo de velocidades de Verlet,<sup>36</sup>

Ya se mencionó que el punto de ensilladura sobre la hiper-superficie de energía potencial, cumple con el gradiente de la energía igual a cero. Sin embargo, cualquier mínimo de energía (sin ser punto de ensilladura) cumple con esta condición. Para asegurarse que realmente se ha encontrado un punto de ensilladura, se debe corroborar calculando las frecuencias de vibración, así en un punto de ensilladura debe existir una sola frecuencia imaginaria (máximo en una sola dirección) y el resto de las frecuencias deberán ser reales.

### 3.8- Función de localización electrónica

Una forma útil de visualización de estados electrónicos es la denominada función de localización electrónica (ELF por su sigla en inglés).

Esta función fue propuesta por Becke et al,<sup>37</sup> y su implementación gráfica-topológica fue desarrollada por Silvi et. al..<sup>38</sup> Esta se basa en la condición de que los electrones con menos energía cinética están más localizados que los de mayor energía.

La densidad de energía cinética está definida por<sup>39</sup>:

$$T_0(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i |\nabla \psi(\vec{r})|^2 \quad (3.17)$$

Y para un sistema bosónico, la energía cinética está definida como:

$$T_B(\vec{r}) = -\frac{1}{4} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\sum_i |\nabla \rho(\vec{r})|^2}{\rho(\vec{r})} \quad (3.18)$$

La diferencia entre 3.17 y 3.18 expresa el exceso de densidad de energía cinética debido a la repulsión de Pauli entre electrones de spin paralelos.

$$D(\vec{r}) = T_0(\vec{r}) - T_B(\vec{r}) \quad (3.19)$$

Conforme la diferencia 3.19 disminuye, también disminuye la probabilidad de encontrar un electrón con el mismo spin cercano al punto de referencia, siendo mayor la localización electrónica.

Tomando como referencia la densidad de energía cinética de un gas de electrones con la misma densidad electrónica:

$$D_e(\vec{r}) = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho(\vec{r})^{\frac{5}{3}} \quad (3.20)$$

Así, de 3.19 a 3.20 definimos la función de localización electrónica (ELF) como:

$$ELF(\vec{r}) = \frac{1}{1 + \frac{D(\vec{r})}{D_e(\vec{r})}} \quad (3.21)$$

La función ELF, definida como 3.21, da un número dimensional entre 0 y 1, los valores más cercanos a 1 expresan alta localización electrónica, mientras que valores cercanos a 0 indican una significativa deslocalización de los mismos.

### 3.9- Parámetros utilizados para el cómputo.

A continuación se enumerarán y describirán brevemente los parámetros seleccionados para los diferentes cálculos en este trabajo.

- **Pasos iónicos:** Se consideró en principio para la relajación geométrica un total de 150 pasos en todos los slabs, luego si la convergencia no fue encontrada, se realizó, a partir de la última geometría encontrada un nuevo inicio de 150 pasos.  
**NOTA:** Para los slabs de esta tesis, en general se consiguió convergencia con los primeros 150 pasos iónicos.
- **Parámetro de corrección de Hubbard:** solo para los átomos de cerio en las superficies de  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  (111),  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  (111)vacO y  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  (331) se realizó la corrección de Hubbard (ver sección 3.2.1), tomando  $U = 5\text{eV}$  en la aproximación LDA, y  $U=3\text{eV}$  para la aproximación GGA. Esta elección se basó en trabajos previos realizados en ceria.<sup>26,27</sup>
- **Corrección dipolar:** Las condiciones periódicas impuestas al potencial electrostático, podrían dar lugar a un campo eléctrico artificial a través de slab asimétricos. Como los slabs en este trabajo no son simétricos,<sup>40-41</sup> realizamos cálculos de un solo punto utilizando la corrección del dipolo para analizar posibles cambios en los valores de la energía de adsorción y se encontraron diferencias despreciables.
- **Energías de corte:** Los estados electrónicos fueron expandidos en una base de ondas planas con una energía de corte (cutoff) para la energía cinética igual a 415 eV y permitiendo una convergencia en la energía total de  $10^{-4}$  eV.. Las estructuras se optimizaron hasta que las fuerzas máximas que actúan sobre cada átomo eran menores a  $0.01 \text{ eV} / \text{Å}$ .

- <sup>1</sup> G.Kresse, J. Furthmuller, *Physical. Review* **B.54**(1996) 11169-11186.
- <sup>2</sup> G.Kresse, J. Hafner, *Physical. Review* **B.47**(1993) 558-561.
- <sup>3</sup> R.P.Feynman, *Phys.Rev.***56**(1939)349.
- <sup>4</sup> C. G. Broyden, *Math. Comp.* **21** (1967)368.
- <sup>5</sup> J.J.C. Gilbert, J. Nocedal, *SIAM Journal on Optimization* **1**(1992) 21.
- <sup>6</sup> H.J Monkhorst, J.D Pack. *Phys Rev B* **13**(1976)5188
- <sup>7</sup> L. Gerward, J.S. Olsen. *Powder Diffraction*. **8**(1993)127.
- <sup>8</sup> S. Geller, *J. Chem. Phys.* **33**(1960) 676 .
- <sup>9</sup> F.Gallaso (1970) *Structure and Properties of Inorganic Solids* (New York: Pergamon)
- <sup>10</sup> Z.L.Wang, *J. Phys.: Condens. Matter* **16** (2004) 829.
- <sup>11</sup> Accelrys Software Inc.,*Discovery Studio Modeling Environment, Release x.x* , San Diego: Accelrys Software Inc., 2007.
- <sup>12</sup> S.A. S. Farias, E. Longo, R. Gargano, J.B.L Martins, *J.Mol. Model***19**(2013)2069.
- <sup>13</sup> Y.Yang, P.Zhang, *Physics Letters A* **374** (2010) 4169.
- <sup>14</sup> S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Canadian Journal of Physics* **58** (1980) 1200.
- <sup>15</sup> J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Physical Review B* **46** (1992) 6671.
- <sup>16</sup> J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C.Fiolhais, *Physical Review B* **48** (1993) 4978.
- <sup>17</sup> V.I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A.I. Lichtenstein, *Journal of Physics: Condensed Matter* **9** (1997) 767.
- <sup>18</sup> S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys, A.P. Sutton, *Physical Review B* **57** (1998) 1505.
- <sup>19</sup> J.L.F. Da Silva, M.V. Ganduglia-Pirovano, J. Sauer, V. Bayer, G. Kresse, *Physical Review B* **75** (2007) 045121.
- <sup>20</sup> P.J. Hay, R.L. Martin, J. Uddin, G.E. Scuseria, *Journal of Chemical Physics* **125** (2006) 03471.
- <sup>21</sup> M.V. Ganduglia-Pirovano, J.L.F. da Silva, J. Sauer, *Physical Review Letters* **102** (2009) 026101.
- <sup>22</sup> C. Franchini, R. Podloucky, F. Allegretti, F. Li, G. Parteder, S. Surnev, F.P. Netzer, *Physical Review B* **79** (2009) 035420.

- <sup>23</sup> V.I. Anisimov, I.V. Solovyeu, M.A. Korotin, M.T. Czyzyk, G.A. Sawatzky, *Physical Review B* **48** (1993) 16929.
- <sup>24</sup> I.V. Solovyeu, P.H. Dederichs, V.I. Anisimov, *Physical Review B* **50** (1994) 16861.
- <sup>25</sup> C.W.M. Castleton, J. Kullgren, K. Hermansson, *Journal of Chemical Physics* **127** (244704) (2007) 1.
- <sup>26</sup> C. Loschen, J. Carrasco, K.M. Neyman, F. Illas, *Physical Review B* **75** (2007) 035115.
- <sup>27</sup> M.M. Branda, C. Loschen, K.M. Neyman, F. Illas, *Journal of Physical Chemistry C* **112** (2008) 17643.
- <sup>28</sup> C. Loschen, S.T. Bromley, K.M. Neyman, F. Illas, *Journal of Physical Chemistry C* **111** (2007) 10142.
- <sup>29</sup> C. Loschen, A. Migani, S.T. Bromley, F. Illas, K.M. Neyman, *Physical Chemistry Chemical Physics* **10** (2008) 5730.
- <sup>30</sup> A. Migani, C. Loschen, F. Illas, K.M. Neyman, *Chemical Physics Letters* **465** (2008)106.
- <sup>31</sup> N.J. Castellani, M.M. Branda, K.M. Neyman, F. Illas, *Journal of Physical Chemistry C* **113** (2009) 4948.
- <sup>32</sup> G. Mills and H. Jonsson, *Phys. Rev. Lett.* **72**(1994)1124.
- <sup>33</sup> H. Jonsson, G. Mills, K.W. Jacobsen, *World Scientific.ed. B. J. Berne, G. Ciccotti and D. F. Coker,* (1998) 385
- <sup>34</sup> G. Mills, H. Jonsson and G. K. Schenter, *Surf. Sci.* **324**(1995) 305.
- <sup>35</sup> G. Henkelman and H. Jónsson, *J. Chem. Phys.***113** (2000) 997.
- <sup>36</sup> H. C. Andersen, *J. Chem. Phys.* **72** (1980)2384.
- <sup>37</sup> A.D.Becke, K.E.Edgecombe, *J.Chem.Phys.*92 (1990) 5397.
- <sup>38</sup> B.Silvi, A.Savin, *Nature*,**371**(1994)683.
- <sup>39</sup> F. Ample. Navarro. Universitat Rovira i Virgili. *Departament de Química Física i Inorgànica* (2005) ISBN: 8468984930 - <http://hdl.handle.net/10803/9074>
- <sup>40</sup> J. Neugebauer, M. Scheffler, *Physical Review B* **46** (1992) 16067–16080.
- <sup>41</sup> G. Makov, M.C. Payne, *Physical Review B* **51** (1995) 4014–4022.

## **CAPÍTULO 4**

### **Adsorción de CO en superficies de ZnO, CeO<sub>2</sub> y Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

#### **4.1-Generalidades**

Como se ha comentado en capítulos anteriores, el objetivo principal de esta tesis es estudiar la reactividad de las superficies de óxidos puros, con vacancias superficiales y soportados de zinc y cerio, para la adsorción de moléculas de CO, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> a fin de construir una base sólida para el desarrollo de nuevos procedimientos en la síntesis de metanol, a partir de óxidos de carbono.

En este capítulo y en los siguientes, describiremos los diferentes sitios activos para la adsorción de las moléculas de CO, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> sobre las superficies de CeO<sub>2</sub>(111), CeO<sub>2</sub>(331), Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(100) y ZnO (0001) (perfectas y con vacancias de oxígeno) y sobre monocapas de ZnO y de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> soportadas en CeO<sub>2</sub>.

Comenzamos describiendo, en estos tres capítulos, las energías de adsorción de las moléculas de CO, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> en las diferentes superficies de óxidos estudiadas. La energía de adsorción se calcula mediante la expresión:

$$E_{\text{ads}} = E(\text{molécula/superficie}) - E(\text{molécula}_{\text{Libre}}) - E(\text{superficie}) \quad (4.1)$$

donde:

- E(molécula/superficie) es la energía total (mínima) de la superficie del óxido con la molécula (CO, CO<sub>2</sub> ó H<sub>2</sub>) adsorbida.
- E(molécula<sub>Libre</sub>) es la energía (mínima) de la molécula (CO, CO<sub>2</sub> ó H<sub>2</sub>) libre.
- E(superficie) es la energía (mínima) de la superficie sin adsorbato.

## 4.2- Adsorción CO

En este apartado describiremos la reactividad de las superficies estudiadas frente a la adsorción de la molécula de CO. Para ello se calculó la energía de adsorción (ecuación 4.1) para diferentes sitios de las superficies. Los valores de energía de adsorción de CO se reportan en la tabla 4-1.

En primer lugar observamos que la energía de adsorción de CO es o bien débil o muy débil en casi todas las superficies. Estos resultados coinciden con los cálculos teóricos de Yang y col.,<sup>1</sup> quienes encontraron que la adsorción de CO en la cara (111) de la superficie de CeO<sub>2</sub> era muy débil y que solo para la cara (110) la adsorción era apreciable. También esto está de acuerdo con resultados experimentales de espectros de fotoemisión.<sup>2</sup> Podríamos considerar que la adsorción de CO en general es de carácter fisisortivo, con una atracción esencialmente electrostática, aunque para asegurar esto debemos tener información adicional, como cargas atómicas y transferencias de cargas producidas durante el proceso de la adsorción. Sin embargo, encontramos una excepción para la adsorción de CO, y es sobre las superficies de ZnO(0001) y ZnO soportado en CeO<sub>2</sub> (ZnO/CeO<sub>2</sub>) (ver tabla 4-1) en donde las energías de adsorción halladas sobre la primera con las aproximaciones LDA y GGA fueron de  $E_{ads} = -1.96$  eV y  $E_{ads} = -1.28$  eV respectivamente, y para la superficie de ZnO soportado,  $E_{ads} = -4.05$  eV (LDA) y  $E_{ads} = -5.51$  eV (GGA). Estos valores de  $E_{ads}$  son muy significativos frente a los encontrados en las otras superficies. Se encuentran disponibles muy pocos trabajos teóricos para la adsorción de CO en ZnO. Como ya fue reportado, Martins y col.<sup>3</sup> encontraron en la superficie polar con Zn expuestos, para el corte (0001) y en la superficie (1010), valores de energía de adsorción de -0.5 y -0.3 eV, respectivamente. Aunque cabe destacar aquí que se trata de diferentes sitios que los analizados en este trabajo.

Si bien parecen sorprendentes los valores de las energías de adsorción de CO en ZnO(0001) y ZnO/CeO<sub>2</sub>, podemos encontrar una justificación inmediata en la geometría que adopta la molécula de CO al interactuar con estas superficies. Observando las figuras 4-1 y 4-2, que corresponden al CO adsorbido en ZnO(0001) y ZnO/CeO<sub>2</sub> respectivamente, se observa que la molécula se enlaza a un oxígeno de

la superficie mediante el átomo de carbono, formando una molécula de CO<sub>2</sub> muy estable con una configuración lineal (semejante a la de CO<sub>2</sub> gaseoso).

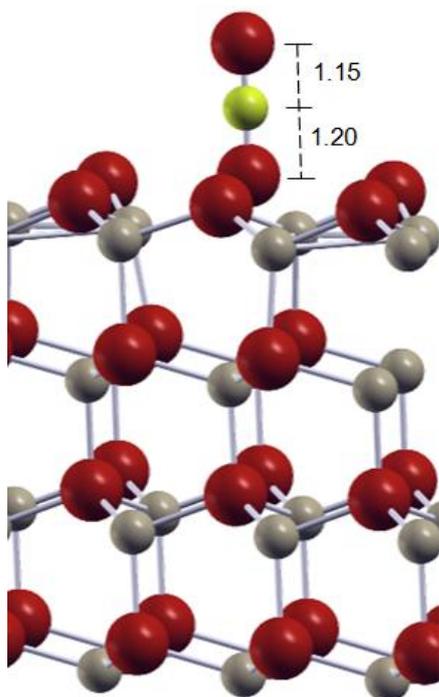
Las superficies de ZnO con vacancias aniónicas no muestran reactividad a la adsorción de CO, ya sean de tipo (a) ó tipo (b), indicadas al pie de la tabla.

Para el caso de las superficies de óxido de galio, la única superficie que muestra ser moderadamente reactiva es la superficie con vacancias de oxígeno (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>vacO), con una energía de -0.18 eV para la aproximación GGA.

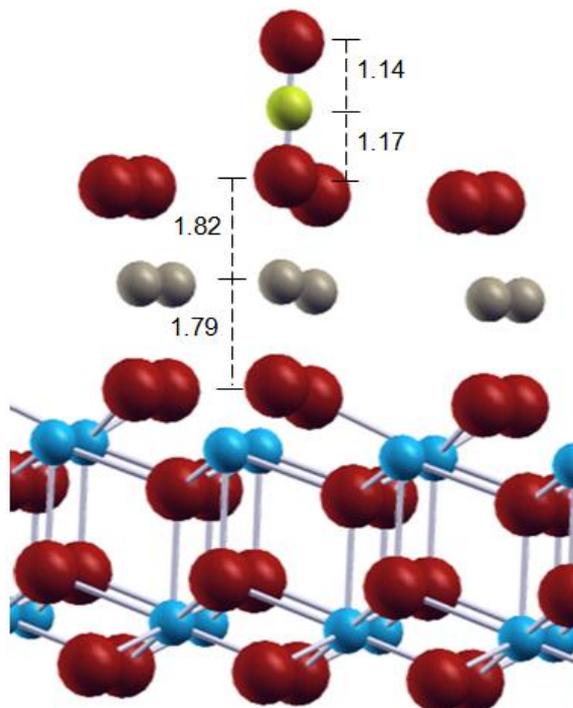
	<b>Substrato</b>	<b>Energía de adsorción. (eV)</b>
<b>CO</b>	ZnO(0001)	-1.28 (-1.96)
	ZnO(0001)vacO (a)	-0.01 (-0.45)
	ZnO(0001)vacO (b)	+0.38 (-0.22)
	ZnO/CeO <sub>2</sub> (111)	-5.51 (-4.05)
	CeO <sub>2</sub> (111)	+0.11 (-0.21)
	CeO <sub>2</sub> (111)vacO (b)	+0.26 (-0.23)
	CeO <sub>2</sub> (111)vacO (c)	-0.27 (-0.91)
	CeO <sub>2</sub> (331)	+0.34 (-0.44)
	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (100)	+0.31 (-0.09)
	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (100)vacO	-0.18 (-0.92)
	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CeO <sub>2</sub> (111)	+0.16 (-0.25)

**Tabla 4-1** Energías de adsorción ( $E_{ads}$ ) en eV, de CO para las superficies estudiadas, calculadas con las aproximaciones GGA y LDA (entre paréntesis).

- (a) átomo de C del adsorbato ligado a un oxígeno superficial cercano a la vacancia.
- (b) átomo de O del adsorbato ocupando la vacancia de oxígeno.
- (c) átomo de C del adsorbato ocupando la vacancia de oxígeno.

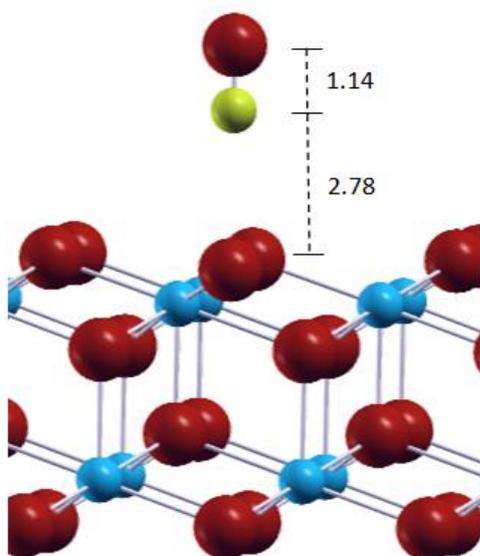


**Fig.4-1** Adsorción de CO sobre ZnO(0001). esferas grises: átomos Zn, esferas rojas: átomos O, y esferas amarillas: átomos C. Distancias interatómicas en Å.

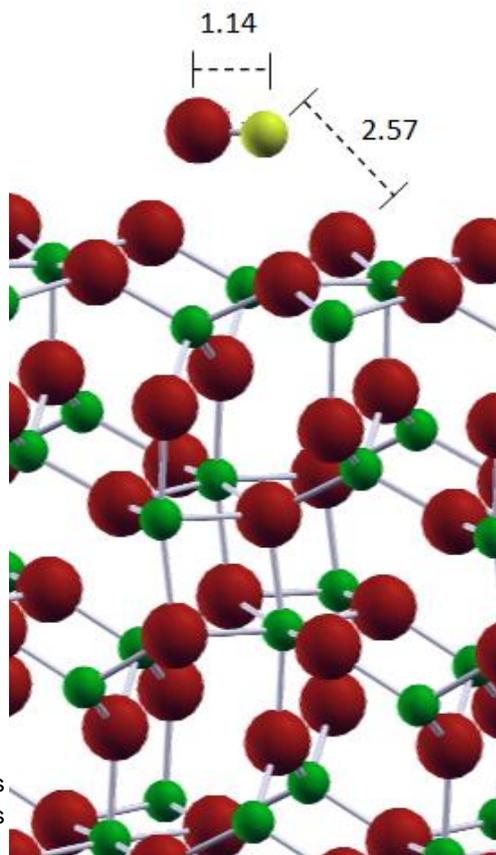


**Fig.4-2** Adsorción de CO sobre ZnO/CeO<sub>2</sub>(111). Esferas azules: átomos Ce, esferas rojas: átomos O, y esferas amarillas: átomos C. Distancias interatómicas en Å.

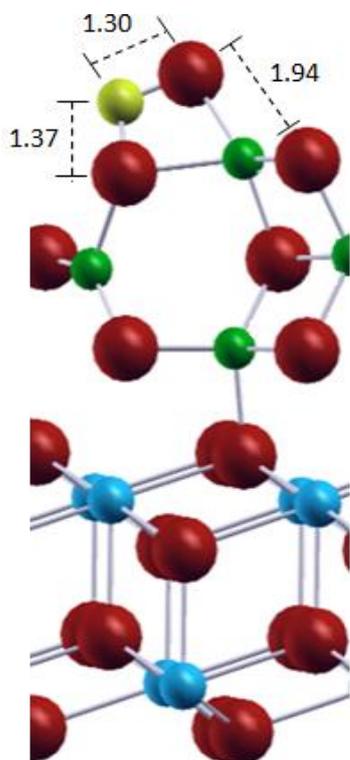
En cuanto al resto de las superficies en estudio, la molécula de CO se fisisorbe y simplemente mantiene la estructura de la molécula libre, con diferentes orientaciones, mostrando una interacción muy débil. En las figuras 4-3, 4-4 y 4-5 se puede observar la fisisorción en las superficies perfectas de CeO<sub>2</sub>(111), Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(100) y en la monocapa soportada Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>(111).



**Fig.4-3** Adsorción de CO sobre  $\text{CeO}_2(111)$ . Esferas azules: átomos Ce, esferas rojas: átomos O y esferas amarillas: átomos C. Distancias interatómicas en Å.



**Fig.4-4** Adsorción de CO sobre  $\text{Ga}_2\text{O}_3(100)$ . Esferas verdes: átomos Ga, esferas rojas: átomos O y esferas amarillas: átomos C. Distancias interatómicas en Å.

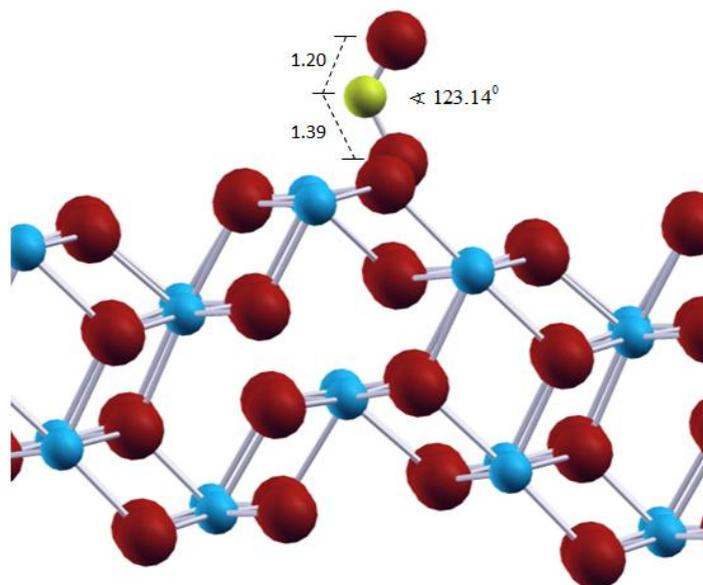


**Fig.4-5** Adsorción de CO sobre Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>(111). Esferas azules: átomos Ce, esferas verdes: átomos de Ga, esferas rojas: átomos O y esferas amarillas: átomos C. Distancias interatómicas en Å.

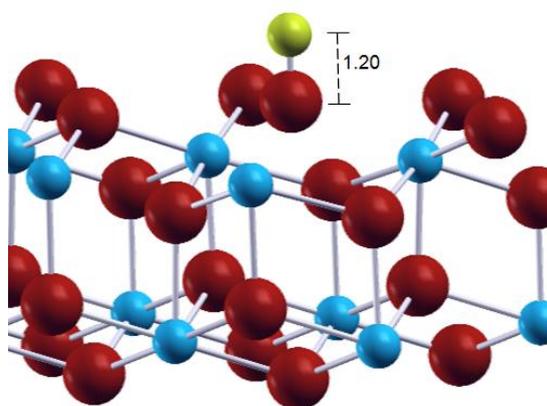
Se puede observar también que en las superficies CeO<sub>2</sub> y Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con vacancias de oxígeno y con escalones, CeO<sub>2</sub>(331) (ver figura 4.6), los valores de energía de adsorción son ligeramente superiores (en valor absoluto) respecto a las superficies perfectas (ver tabla 4-1).

Por otro lado, encontramos que CO se adsorbe más fuertemente en los sitios con vacO (c) sobre las superficies CeO<sub>2</sub>(111) (ver figura 4.8). El valor de la energía de adsorción es semejante al que obtuvieron K. Mudiyansele y col.<sup>4</sup> para sitios con defectos superficiales.

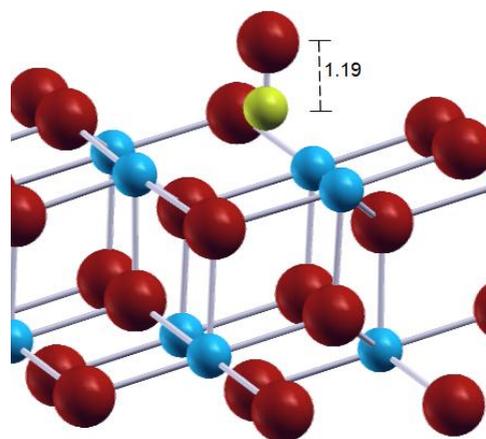
Para los sitios (b) (figura 4-7 y 4-9), el oxígeno del adsorbato ocupa el lugar del oxígeno superficial perdido durante la formación de la vacancia, recuperando así la estructura cristalina perfecta. Sería de esperar aquí tener el mínimo más significativo de energía de adsorción, pero curiosamente en ambas superficies se tiene una adsorción más débil que para los sitios (a) y (c).



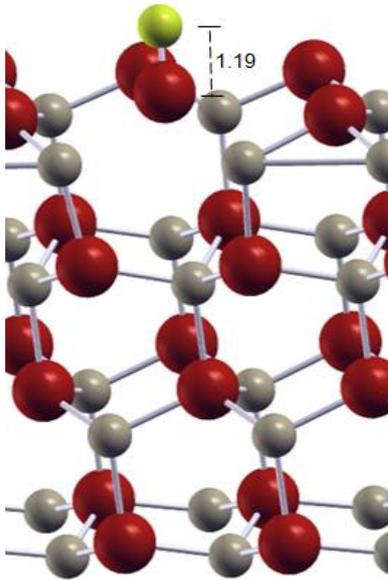
**Fig.4-6** Adsorción de CO sobre  $\text{CeO}_2(331)$ . Esferas azules: átomos Ce, esferas rojas: átomos O y esferas amarillas: átomos C. Distancias interatómicas en Å.



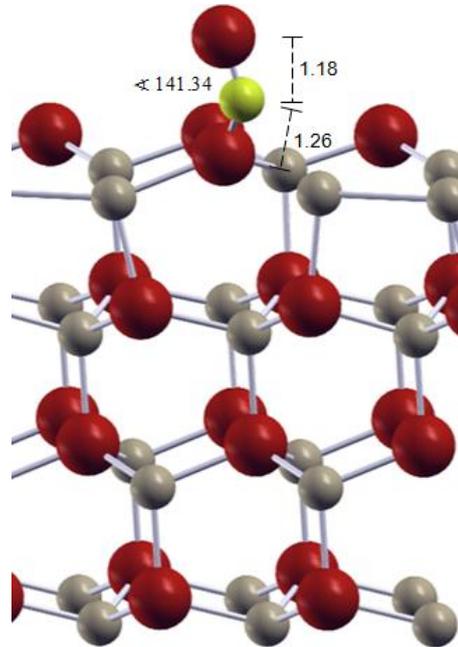
**Fig.4-7** CO sobre  $\text{CeO}_2(111)\text{vacOx}$ , tipo (b) con O del adsorbato ocupando el lugar de la vacancia de oxígeno superficial. Esferas azules: átomos Ce, esferas rojas: átomos O y esfera amarilla: átomo C. Distancias interatómicas en Å.



**Fig.4-8** CO sobre  $\text{CeO}_2(111)\text{vacOx}$ , tipo (c) con O del adsorbato ocupando el lugar de la vacancia de oxígeno superficial. Esferas azules: átomos Ce, esferas rojas: átomos O y esfera amarilla: átomo C. Distancias interatómicas en Å.



**Fig.4-9** Adsorción de CO sobre ZnO(0001)vacOx, tipo (b), con O del adsorbato en la vacancia de oxígeno superficial. Esferas grises: átomos Zn, esferas rojas: átomos O y esfera amarilla: átomo C. Distancias interatómicas en Å.



**Fig.4-10** Adsorción de CO sobre ZnO(0001)vacOx, tipo (a), con C del adsorbato ligado en un oxígeno superficial cercano a la vacancia de oxígeno superficial. Esferas grises: átomos Zn, esferas rojas: átomos O y esfera amarilla: átomo C. Distancias

Otro efecto importante para mencionar acerca de la reactividad es el número de coordinación de los átomos superficiales. El corte superficial de la cara (331) de  $\text{CeO}_2$  presenta un escalón, ver figura 4.6, el cual actúa como defecto e incrementa el valor de la energía de adsorción de CO respecto a la superficie de  $\text{CeO}_2(111)$ , ver tabla 4-1.

Comparando los valores de las energías de adsorción se puede inferir el importante efecto que el soporte tiene en la superficie de ZnO, ya que incrementa la energía de adsorción de ésta respecto a la superficie perfecta ZnO(0001), entre dos y cuatro veces más para las aproximaciones LDA y GGA respectivamente como puede verse en la tabla 4-1.

Sin embargo para el caso de  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ , si bien el soporte aumenta la energía de adsorción del CO frente a la de la superficie de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  sin soporte, no aporta un incremento tan notable como para el caso de ZnO/ $\text{CeO}_2$ .

En los próximos ítems se analizarán las geometrías de equilibrio y las frecuencias de vibración.

### 4.3- Características Geométricas – Modos de Vibración.

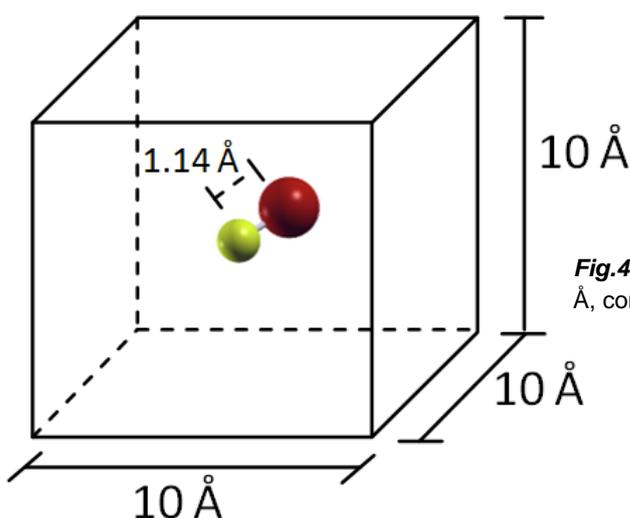
#### 4.3.1- Generalidades

En 4.2 vimos los sitios activos de adsorción de las moléculas de CO y la reactividad de los mismos a partir del análisis de la energía de adsorción. En este capítulo examinaremos las geometrías que adopta CO en esos sitios y las frecuencias y modos de vibración Infra-Rojo (IR). Se detallarán también las longitudes de enlace y ángulos entre los átomos de las moléculas y entre los átomos de éstas y los más cercanos a la superficie.

#### 4.3.2- Longitudes características

Ya hemos comentado la débil adsorción que muestra la molécula de CO sobre las superficies perfectas de óxido de cerio analizadas ( $\text{CeO}_2(111)$  y  $\text{CeO}_2(331)$ , y  $\text{Ga}_2\text{O}_3(100)$ ). Vimos también cómo aumenta la reactividad con la aparición de defectos en las superficies (vacancias de oxígeno y escalones).

Se calculó la longitud de enlace de la molécula CO libre, mediante cálculo DFT. Para esto se colocó una molécula aislada de CO en una caja de  $10 \text{ \AA}$  de lado, como se esquematiza en la figura 4-11. Se encontró que la longitud de enlace C-O de la molécula libre es de  $1.14 \text{ \AA}$ , similar a la de los resultados experimentales.<sup>5</sup>



**Fig.4-11** Molécula libre de CO en caja de  $10 \text{ \AA} \times 10 \text{ \AA}$ , como entrada DFT.

Seguidamente en la tabla 4-2 se reportan los valores de las distancias mas cortas entre el adsorbato y la superficie, como así también la longitud de enlace de los átomos de CO y las características geométricas.

<i>Substrato</i>	<i>Enlace molecular del adsorbato (Å)</i>	<i>Distancia más corta a la superficie (Å)</i>	<i>Características geométricas</i>
ZnO(0001)	1.15	C-O <sub>s</sub> = 1.19	∠OCO= 180°
ZnO(0001)vacO (a)	1.18	C-O <sub>s</sub> = 1.26	∠OCO= 141°
ZnO(0001)vacO (b)	1.15	O-Zn = 2.57	C—O
ZnO/CeO <sub>2</sub> (111)	1.15	C-O <sub>s</sub> = 1.17	∠OCO= 180°
CeO <sub>2</sub> (111)	1.14	C-O <sub>s</sub> = 2.91	C—O
CeO <sub>2</sub> (111)vacO (b)	1.20	C <sub>e</sub> -O = 2.63	C—O
CeO <sub>2</sub> (111)vacO (c)	1.18	C-Ce = 2.64	C—O
CeO <sub>2</sub> (331)	1.20	C-O <sub>s</sub> = 1.39	∠OCO= 121°
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (100)	1.14	C-O <sub>s</sub> = 2.57	C—O
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (100)vacO	1.20	C-O <sub>s</sub> = 2.64	C—O
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CeO <sub>2</sub> (111)	1.26	C-O <sub>s</sub> = 1.39	∠OCO= 106.41°

**Tabla 4-2** Longitud de enlace interatómica del adsorbato en Å; distancia más corta entre adsorbato y superficie en Å y Característica geométrica, calculadas para la aproximación LDA, para el Adsorbato CO.

Si observamos de la tabla 4-2 el valor de la longitud de enlace C-O en la molécula ya adsorbida sobre CeO<sub>2</sub>(111)vacO es de 1.18 Å y 1.20 Å para los sitios (b) y (c), respectivamente, existiendo un ligero incremento en la longitud de enlace de C-O respecto a la molécula libre. También se observa este incremento en la longitud de enlace del adsorbato en la superficie escalonada CeO<sub>2</sub>(331). Esta elongación provoca una disminución de la fuerza de enlace C-O de la molécula, y se

puede explicar mediante una transferencia de cargas desde el substrato al orbital antienlazante  $\sigma^*(C-O)$ .<sup>6</sup>

La longitud de enlace C-O prácticamente no cambia (respecto a C-O libre) sobre la superficie perfecta  $CeO_2(111)$ . Esto puede atribuirse a la débil adsorción que la molécula C-O tiene sobre la superficie  $CeO_2$  perfecta. La longitud de enlace de C-O sobre la superficie de  $ZnO/CeO_2(111)$  también es prácticamente la misma que en la molécula libre. Lo que ocurre en este caso es justamente la formación de una molécula de  $CO_2$  con un O de la superficie del óxido, con una distancia del átomo de carbono al oxígeno de la superficie, C-O, de 1.17 Å, siendo la longitud de enlace calculada para la molécula de  $CO_2$  libre igual a  $d(CO)=1.23$  Å. En este caso se forma  $CO_2$  con una estructura lineal, similar a la  $CO_2$  libre, aunque presentando una asimetría en las longitudes CO (ver. figura 4-2).

Para la superficie de  $Ga_2O_3(100)$  sin vacancias la longitud de enlace C—O se mantiene igual que para la molécula de CO libre.

#### 4.3.3- Geometría CO

En cuanto a la geometría que adopta la molécula de CO en la adsorción, en primer lugar se aprecia que se forman especies  $CO_2$  cuando se adsorbe sobre la superficie  $CeO_2(331)$  (ver figura 4.6), aunque la ‘molécula’ no es adsorbida como  $CO_2$  lineal, sino formando un ángulo  $\angle OCO$  de aproximadamente  $123^\circ$ . En el resto de las superficies donde la molécula de CO se fisisorbe, es de esperar que ésta adopte la geometría típica de la molécula CO libre (figuras 4-3 y 4-4).

Por otra parte, CO se enlaza mediante el átomo C a un átomo de O de la superficie en casi todas las superficies de ZnO, formando especies  $CO_2$ , adoptando una geometría lineal (ver figura 4-1 y 4-2). Ahora bien, si la superficie de  $ZnO(0001)$  contiene una vacancia, en el proceso de adsorción tipo (b) la molécula de CO se orienta ubicando el oxígeno sobre el sitio de la vacancia, “intentando” recuperar así la estructura de la superficie perfecta de  $ZnO(0001)$ , ver figura 4.9. Para este caso la frecuencia  $\nu_{C-O}$  es notablemente menor que la de la molécula CO libre, pero con un enlace CO similar (ver valores en las tablas 4-2, 4-3 y 4-4). En las tablas que acompañan al texto se reportan las frecuencias y modos de vibración para CO sobre

las distintas superficies de estudio (tabla 4-3), y se detallan algunos valores de vibración calculados mediante DFT y su valor experimental para adsorbatos libres y carbonatos (tabla 4-4).

Cuando CO se adsorbe sobre un sitio vecino a la vacancia de oxígeno en las superficies de ZnO (adsorción tipo (a)), a pesar de que la energía de adsorción es despreciable se observa la formación de especies CO<sub>2</sub>, que están deformadas respecto de la molécula libre con un ángulo ∠OCO de aproximadamente 141°. Para el caso de ZnOvacO(b), el oxígeno ocupa el lugar de la vacancia, y aunque el enlace C—O permanece prácticamente igual que en la molécula de CO libre, la frecuencia de estiramiento (ver tabla 4-3), es menor (aprox. 2100 cm<sup>-1</sup>). Esto puede deberse a una transferencia de cargas desde el substrato hacia la molécula.

Para las superficies Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solamente encontramos una débil adsorción para la superficie con vacancias de O, elongándose levemente el enlace C-O y manteniendo una frecuencia de estiramiento prácticamente igual que la correspondiente a la del CO libre

Si bien CO no presenta una adsorción considerable para la superficie soportada Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>(111), sin embargo observamos la formación de la especie CO<sub>2</sub> fuertemente deformada, y la frecuencia disminuye seguramente debido a la carga que toma del substrato.

<i>Adsorbato</i>	<i>Substrato</i>	<i>Frecuencias (cm<sup>-1</sup>)</i>	<i>Modo vibracional</i>
<b>CO</b>	ZnO(0001)	2249, 1319	$\nu_{C-O}$
	ZnO(0001)vacO (a)	2031, 103	
	ZnO(0001)vacO (b)	1954	
	ZnO/CeO <sub>2</sub> (111)	2445	
	CeO <sub>2</sub> (111)	2155	
	CeO <sub>2</sub> (111)vacO (b)	1635	
	CeO <sub>2</sub> (111)vacO (c)	1804	
	CeO <sub>2</sub> (331)	1733, 74	
	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (100)	2174	
	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (100)vacO	1775	
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CeO <sub>2</sub> (111)	1432, 822		

**Tabla 4-3** Frecuencias de vibración de CO. El primer valor corresponde al modo de vibración *simétrico*, y el segundo valor (si existe) al modo de vibración *antisimétrico*.

En la tabla 4-4, se reportan las frecuencias IR de los adsorbatos libres, calculados mediante DFT, y se reportan también los valores experimentales.

<b>Frecuencias de vibración (<math>\text{cm}^{-1}</math>) de adsorbatos libres y carbonatos.</b>				
	<b>Valor en este trabajo. <sup>a</sup></b>	<b>GGA-PBE. <sup>7</sup></b>	<b>Valor experimental. <sup>8</sup></b>	<b>Modo vibracional</b>
<b>C-O</b>	2191	2146	2100	$\nu_{\text{C-O}}$
<b>CO<sub>2</sub></b>	2424, 1354	2310, 1300	2350, 1350	$\nu_{\text{C-O}}$
<b>CO<sub>3</sub><sup>=</sup></b>	1757, 1104	---	---	$\nu_{\text{C-O}}$
<b>H<sub>2</sub></b>	4224	---	---	$\nu_{\text{H-H}}$
<b>H<sub>2</sub>O</b>	3835, 3718	3827, 3708	3650	$\nu_{\text{O-H}}$

**Tabla 4-4** Frecuencias de vibración (en  $\text{cm}^{-1}$ ) de los adsorbatos libres y de los iones característicos.<sup>a</sup> El primer valor corresponde al modo de vibración *simétrico* y el segundo valor (si existe) al modo de vibración *antisimétrico*.

En 4.2. hemos visto como CO se adsorbe fuertemente sobre la superficie ZnO(0001) y muy fuertemente sobre ZnO/CeO<sub>2</sub>(111) (ver valores en tabla 4-1) formando en ambos casos especies CO<sub>2</sub> con una geometría lineal, figura 4.1 y figura 4-2

Sobre la superficie perfecta CeO<sub>2</sub>(111), la longitud de C-O no cambia respecto a la molécula libre (tabla 4-1 y figura 4-3), sin embargo esta longitud sufre un estiramiento sobre los dos sitios activos, (b) y (c), de la superficie con vacancia CeO<sub>2</sub>(111)vacO (tabla4-2). Este debilitamiento sobre las superficies con vacancias está correlacionado con el decrecimiento en la frecuencia de vibración  $\nu_{\text{C-O}}$ , con un valor entre  $\sim 400$  y  $\sim 550 \text{ cm}^{-1}$  mas pequeña que el valor de la frecuencia de la molécula libre CO (Tablas 4-3 y 4-4)

#### 4.4- Cargas – Transferencia de cargas.

En este apartado se especifican las cargas Voronoi,<sup>9-11</sup> para la molécula de CO, libre y para el proceso de adsorción sobre las diferentes superficies estudiadas, los valores de dichas cargas son detallados en la tabla 4-5.

A modo de comparación entre las moléculas libres y adsorbidas, se calcularon las cargas atómicas de CO libre, como así también las cargas de los adsorbatos CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> libres, de los cuales haremos referencia en los capítulos siguientes (tabla 4-6). Por último en la tabla 4-7 se reportan las Cargas Voronoi, para los cationes superficiales. Para los casos en que haya más de un estado de oxidación, solo se reporta la carga del catión reducido.

<b>Substrato</b>	<b>Q<sub>c</sub>(CO)</b>	<b>Q<sub>o</sub>(CO)</b>
ZnO(0001)	+0.66	-0.20
ZnO(0001)vacO (a)	+0.35	-0.26
ZnO(0001)vacO (b)	+0.11	-0.30
CeO <sub>2</sub> (111)	+0.18	-0.19
CeO <sub>2</sub> (111)vacO (b)	+0.05	-0.73
CeO <sub>2</sub> (111)vacO (c)	-0.49	-0.25
CeO <sub>2</sub> (331)	+0.04	-0.36
ZnO/CeO <sub>2</sub> (111)	+0.51	-0.02
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (100)	-0.23	0.18
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (100)vacO	-0.33	-0.17
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CeO <sub>2</sub> (111)	-0.44	0.17

**Tabla 4-5** Cargas Voronoi de CO para la adsorción sobre las diferentes superficies de estudio. Unidad de carga arbitraria (u.a.)

- (a) átomo de C del adsorbato ligado a un oxígeno superficial cercano a la vacancia.
- (b) un átomo de O del adsorbato ocupando la vacancia de oxígeno.
- (c) átomo de C del adsorbato ocupando la vacancia de oxígeno.

Hemos visto anteriormente que después del proceso de adsorción sobre las superficies  $\text{CeO}_2$  y  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  la interacción de CO es puramente electrostática, aunque en esta interacción se observa un cambio en la polaridad de la molécula de CO libre (ver valores en tabla 4-5), es decir: el átomo C de la molécula se vuelve positivo y el de O se vuelve negativo. Además, la molécula CO toma carga negativa del sustrato. Para el caso de la superficie de ZnO, CO forma especies  $\text{CO}_2$  tendiendo sus átomos a tener cargas similares a las de la molécula de  $\text{CO}_2$  libre (tabla 4-5 y 4-6).

En ZnOvacO(b) se observa una polarización de cargas tomando el adsorbato además carga negativa desde la superficie, en concordancia con el estiramiento del enlace C-O y la disminución de la frecuencia, descritas anteriormente.

En la superficie perfecta  $\text{Ga}_2\text{O}_3(0001)$ , aunque existe una polarización de cargas, no se halló una transferencia apreciable. Sin embargo, con la producción de vacancias de oxígeno sí se observa una clara transferencia de cargas desde el sustrato hacia la molécula, quedando ésta cargada en menos -0.5 e, lo cual coincide con la elongación del enlace con respecto a la molécula libre.

En las superficies mixtas ( $\text{ZnO}/\text{CeO}_2(111)$  y  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2(111)$ )) que tienen una reactividad superior que el resto de las superficies estudiadas y al igual que las superficies con vacancias, podemos atribuir la alta reactividad a la presencia de cationes reducidos en la superficie (tabla 4-5).

Con la formación de vacancias superficiales de oxígeno encontramos que la superficie de  $\text{CeO}_2$  reduce sus cationes de cerio, de  $\text{Ce}^{+4}$  a  $\text{Ce}^{+3}$ .<sup>12</sup> En nuestro estudio puede verse que con la formación de vacancias en la superficie  $\text{CeO}_2$  los átomos de cerio cambian desde 2.97 e ( $\text{Ce}^{+4}$ ) a 2.64 e ( $\text{Ce}^{+3}$ ) (tabla 4-7).

Es notable también la reducción para el caso de los átomos de Ga en las superficies de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  ya que estos cationes se reducen de  $\text{Ga}^{+3}$  a  $\text{Ga}^{+1}$ , como se observa en la tabla. Los cálculos Voronoi muestran una carga para un ión adyacente a la vacO de +0.97e ( $\text{Ga}^{+1}$ ) y para la superficie de Galia perfecta igual a +1.55 e ( $\text{Ga}^{+3}$ ), ver tabla 4-7.

A continuación, en las figuras 4.12 y 4-13 se pueden observar las graficas de localización de la función electrónica (ELF – por su sigla ingles) que muestran la reducción superficial de los cationes de  $Ce^{+4}$  a  $Ce^{+3}$  y de  $Ga^{+3}$  a  $Ga^{+1}$ , debido a las vacancias de oxígeno.

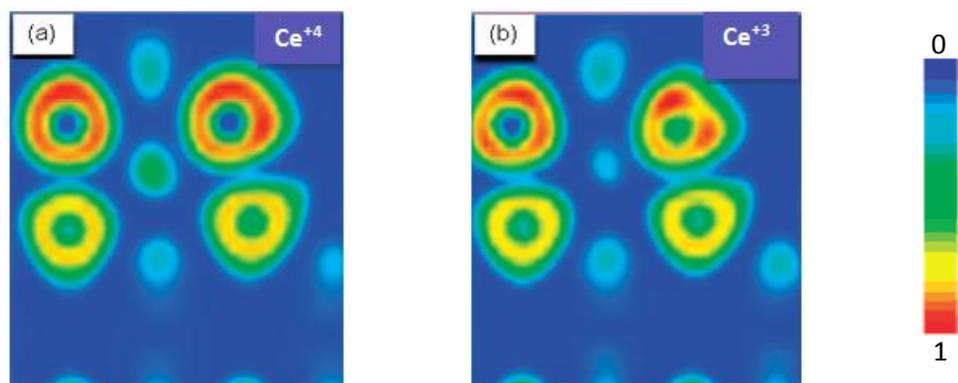


Figura 4-12 Función de localización electrónica (ELF) para la superficies de:  $CeO_2(111)$  (a), y  $CeO_2(111)vacO$  (b)

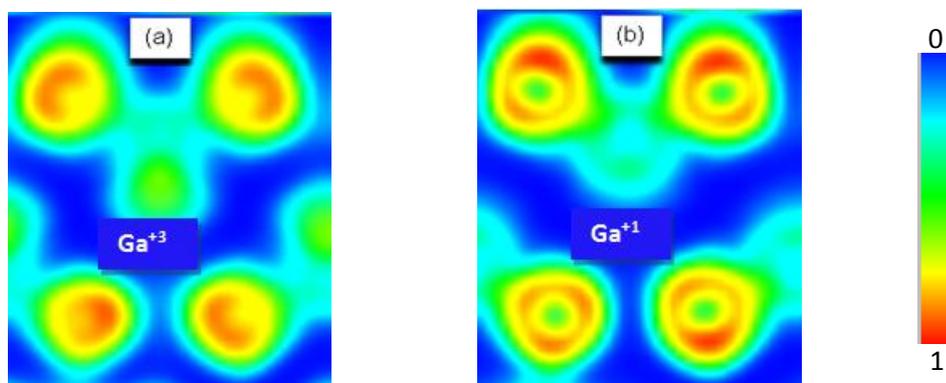


Figura 4-13 Función de localización electrónica (ELF) para la superficies de:  $Ga_2O_3(100)$  (a), y  $Ga_2O_3(100)vacO$  (b)

<i>Molécula</i>	<i>Átomo</i>	<i>Carga</i>
<b>CO - gas</b>	C	-0.03
	O	+0.03
<b>CO<sub>2</sub> - gas</b>	C	+0.78
	O	-0.39
<b>H<sub>2</sub> - gas</b>	H	0.00

**Tabla 4-6** Cargas Voronoi, para los átomos de moléculas libres. Unidad de carga arbitraria (u.a.)

<i>Substrato</i>	<i>Catión superficial</i>
ZnO(0001)	+1.17
ZnO(0001)vacO	+0.88
ZnO/CeO <sub>2</sub> (111)	+0.68
CeO <sub>2</sub> (111)	+2.97
CeO <sub>2</sub> (111)vacO	+2.64
CeO <sub>2</sub> (331)	+2.93
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (100)	+1.50
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (100)vacO	+1.36
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CeO <sub>2</sub> (111)	+1.24

**Tabla 4-7** Cargas Voronoi, para los cationes superficiales. En los casos donde hay más de un estado de oxidación, solo se muestra el catión reducido. Unidad de carga arbitraria (u.a.).

#### **4-5 Conclusiones parciales:**

En este capítulo, se reportó lo estudiado acerca de la adsorción de CO sobre todas las superficies en estudio.

En primer lugar se debe destacar que, en general, la molécula de CO es débilmente adsorbida en todas las superficies estudiadas, estando esto de acuerdo con estudios reportados en la literatura. Sin embargo, encontramos una significativa adsorción para las superficies de ZnO(0001) y ZnO/CeO<sub>2</sub>(111), hallando valores de  $E_{ads}$  de hasta  $\sim -5\text{eV}$  para ZnO soportado con la aproximación GGA. La justificación inmediata la encontramos en el hecho que, ambas superficies poseen oxígenos expuestos, que se unen químicamente a la molécula de CO para formar la molécula de CO<sub>2</sub> lineal (ver figuras 4-1 y 4-2). Los valores de las frecuencias (IR) de estiramiento anti-simétrico son coincidentes con los de la molécula de CO<sub>2</sub> libre (2424 cm<sup>-1</sup> tabla 4-4). Aquí también se observó una transferencia de cargas desde el sustrato al adsorbato que conduce a una carga neta similar a la de CO<sub>2</sub> libre (ver tablas 4-5 y 4-3).

Las vacancias de oxígeno producen un aumento en la reactividad de la superficie (ver tabla 4-1) lo que puede ser atribuido a la existencia de cationes reducidos. Esta reducción de cationes: de +4 a +3 para el Ce, y de +1 a +3 para el Ga, provoca un aumento en la densidad de carga en el hueco (vacancia) haciendo al sitio mas “dador de electrones” y así mas favorable para la adsorción de CO.

Los defectos superficiales, tales como los escalones presentados por la cara CeO<sub>2</sub>(331), también conducen a un incremento en la reactividad debido a la disminución del número de coordinación de los átomos superficiales.

- <sup>1</sup> X.Z. Yang, T. Woo, K. Hermansson, *Chem. Phys. Lett.* **396** (2005) 384.
- <sup>2</sup> U. Berner, K. Schierbaum, G. Jones, P. Wincott, S. Haq, G. Thornton, *Surf. Sci.* **467** (2000) 201.
- <sup>3</sup> J.B.L. Martins, C.A. Taft, E. Longo, O.D. Rodríguez Salmon, V.A.A. Espinoza, C.A. Taft, *Chem. Phys. Lett.* **400** (2004) 481.
- <sup>4</sup> K. Mudiyansele, H.Y. Kim, S.D. Senanayake, A.E. Baber, P. Liu, D. Stacchiola, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** (2013) 15856.
- <sup>5</sup> K. Chuasiripattana, O. Warschkow, B. Delley, C. Stampfl, *Surf. Sci.* **604** (2010) 1742.
- <sup>6</sup> J.E. Peralta, M.C. Ruiz de Azúa, R.H. Contreras, *J Mol Struct THEOCHEM* **491** (1999) 23.
- <sup>7</sup> Chuasiripattana K, Warschkow O, Delley B, Stampfl *Surf Sci* **604 C** (2010) 1742.
- <sup>8</sup> National Institute of Standards and Technology (2011) NISTChemistry WebBook. <http://webbook.nist.gov>.
- <sup>9</sup> R.F.W. Bader, *Atoms in molecules: A Quantum Theory* (Oxford University Press, New York, (1990)).
- <sup>10</sup> G. Henkelman, A. Arnaldsson, and H. Jónsson, *Comput. Mater. Sci.* **36** (2006) 354.
- <sup>11</sup> C.F. Guerra, J.-W. Handgraaf, E.J. Baerends, and F.M. Bickelhaupt, *J. Comput. Chem.* **25** (2003) 189.
- <sup>12</sup> M.M. Branda, C.L. Konstantin, M. Neyman, I. Francesc, *J. Phys. Chem.* **C112** (2008) 17643.

## **CAPÍTULO 5**

### **Adsorción de CO<sub>2</sub> en superficies de ZnO, CeO<sub>2</sub> y Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Al igual que en el capítulo anterior, en este capítulo estudiaremos para cada superficie los sitios activos de adsorción de las moléculas de CO<sub>2</sub> y la reactividad de los mismos, usando como parámetro la energía de adsorción. Luego se analizarán las geometrías que adoptan estas moléculas y las frecuencias de vibración Infra Rojo (IR). Se detallarán las longitudes de enlace y ángulos entre los átomos de las moléculas y entre los átomos de éstas y los más cercanos de la superficie. Finalmente se describirán las transferencias de cargas de los átomos más relevantes del adsorbato y las superficies.

#### **5.1-Generalidades**

Además de considerar las superficies de los óxidos estequiométricos, completamente deshidroxiladas, incluiremos en el análisis los sitios para las superficies con vacancias de oxígeno (como en el capítulo 4), aunque para el caso de CO<sub>2</sub> no se tendrá ya la geometría de tipo (c), con el átomo de C ocupando la vacancia aniónica, como vimos en el capítulo 4 para el adsorbato CO.

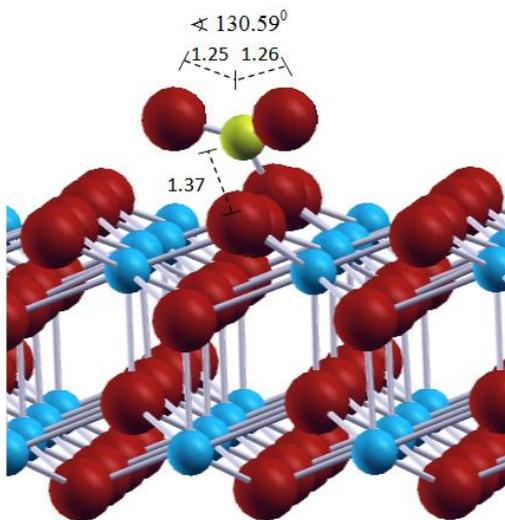
- ✓ Geometría (a): Con el átomo de C del adsorbato unido con el átomo de oxígeno cercano a la vacancia de oxígeno superficial.
- ✓ Geometría (b): Con el átomo de O del adsorbato, ocupando la vacancia de oxígeno de la superficie.

### 5.2- Adsorción CO<sub>2</sub>

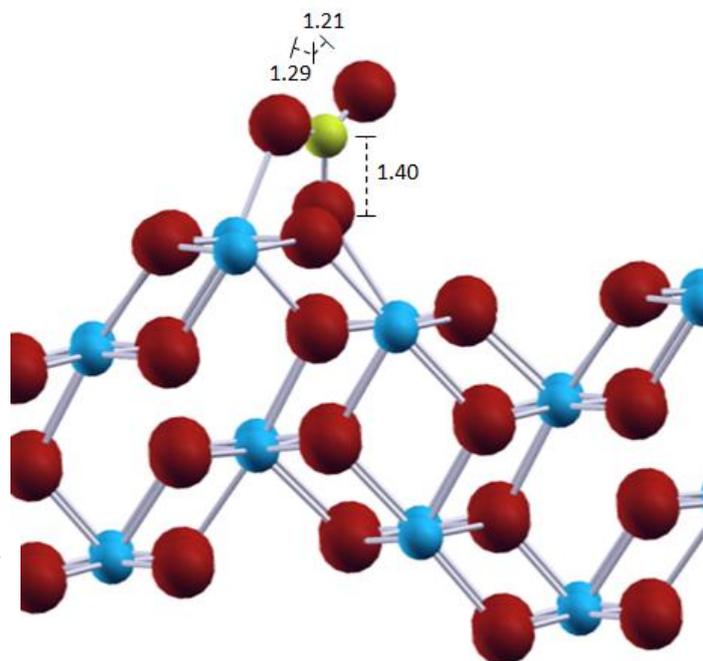
Se utilizó la ecuación 4.1 para calcular las energías de adsorción del adsorbato CO<sub>2</sub> sobre todas las superficies estudiadas; estos valores son reportados en la tabla 5-1.

Podemos observar que la interacción de CO<sub>2</sub> en las superficies perfectas es mucho más fuerte que la interacción encontrada para la molécula de CO. La excepción nuevamente ocurre para la superficie de ZnO, donde la molécula no es adsorbida (ver valores de Energía de adsorción en la Tabla 5-1).

Una de las características más importantes que hallamos, en cuanto a la adsorción de CO<sub>2</sub> sobre superficies sin defectos de Ceria (CeO<sub>2</sub>(111), CeO<sub>2</sub>(331)) es la formación de especies carbonatos CO<sub>3</sub><sup>=</sup>, ver figuras 5-1 y 5-2. Aquí las energías de adsorción calculadas tienen valores de -0.37 eV para la superficie CeO<sub>2</sub>(111) y -0.45 eV para la superficie CeO<sub>2</sub>(331), con la aproximación GGA y ~ -1.2 eV sobre ambas superficies con la aproximación LDA.



**Fig. 5-1** Adsorción de CO<sub>2</sub> sobre CeO<sub>2</sub>(111). Esferas azules: átomos Ce, esferas rojas: átomos O y esferas amarillas: átomos C. Distancias interatómicas en Å.



**Fig. 5-2** Adsorción de CO<sub>2</sub> sobre CeO<sub>2</sub>(331). Esferas azules: átomos Ce, esferas rojas: átomos O y esferas amarillas: átomos C. Distancias interatómicas en Å.

	<b>Substrato</b>	<b>Energía de adsorción (eV)</b>
<b>CO<sub>2</sub></b>	ZnO(0001)	+0.44(-0.09)
	ZnO(0001)vacO (a)	+0.61(-0.12)
	ZnO(0001)vacO (b)	+0.27(-0.60)
	ZnO/CeO <sub>2</sub> (111)	+0.99(-0.65)
	CeO <sub>2</sub> (111)	-0.37(-1.20)
	CeO <sub>2</sub> (111)vacO (a)	-0.91(-1.85)
	CeO <sub>2</sub> (111)vacO (b)	-0.75(-1.45)
	CeO <sub>2</sub> (331)	-0.45(-1.18)
	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (100)	+0.45(-0.33)
	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (100)vacO	-0.50(-0.97)
	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CeO <sub>2</sub> (111)	-0.52(-0.99)

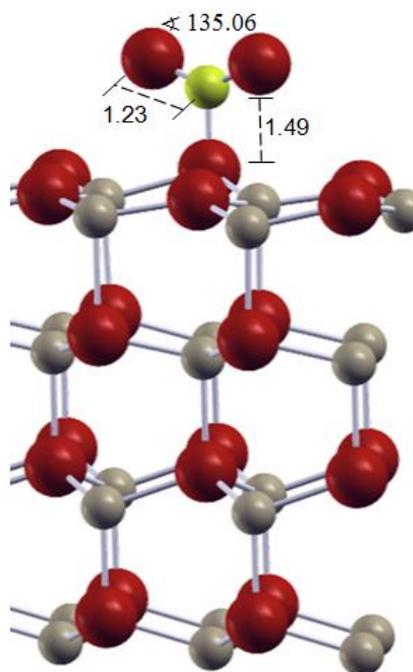
**Tabla 5-1** Energías de adsorción ( $E_{ads}$ ), en eV, de CO<sub>2</sub> para las superficies de estudio. Valores de energía de adsorción calculados con las aproximaciones GGA y (entre paréntesis) LDA.

- (a) Con el átomo C del adsorbato ligado a un oxígeno superficial, cercano a la vacancia de oxígeno.
- (b) con un átomo de O del adsorbato ocupando la vacancia de oxígeno.

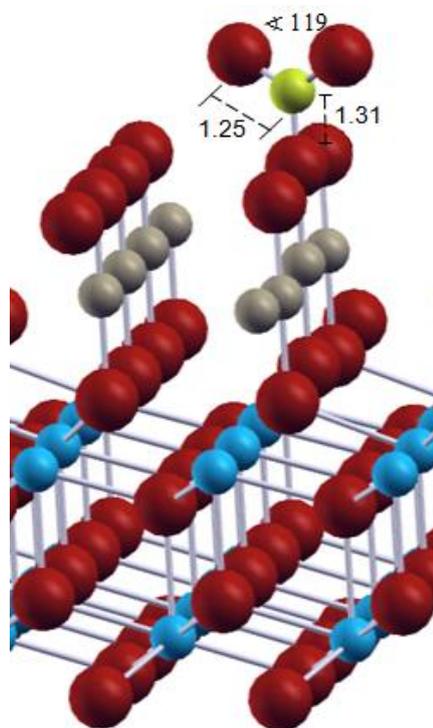
Como se puede observar las superficies de ZnO son muy poco reactivas frente a la adsorción de la molécula de CO<sub>2</sub>. Esto confirma los resultados de Farías y col.,<sup>1</sup> quienes hallaron interacciones muy débiles de CO<sub>2</sub> con estas superficies. Sin embargo, a pesar de la baja energía de adsorción que esta molécula presenta sobre las superficies de ZnO(0001) y ZnO/CeO<sub>2</sub>(111), la geometría se asemeja a una especie carbonato (figuras 5-3 y 5-4).

Por otro lado, vemos nuevamente que la presencia de vacancias de oxígeno en los óxidos aumenta la reactividad de la superficie. En las superficies de CeO<sub>2</sub> se observa un incremento significativo en las energías de adsorción de CO<sub>2</sub>, respecto de la superficie perfecta, cuando se tienen vacancias de oxígeno. Así, para superficies tipo (a) (figura 5-7) se tienen energías de adsorción de -0.91 eV y -1.85 eV para las aproximaciones GGA y LDA respectivamente, y para las de tipo (b) (figura 5-8) energías de adsorción de -0.75 eV y -1.45 eV para las aproximaciones GGA y LDA, respectivamente. En coincidencia con Z. Cheng y col.,<sup>2</sup> quienes estudiaron la adsorción de CO<sub>2</sub> en la cara (110) con vacancias de oxígeno, hallamos una especie CO<sub>2</sub> con un ángulo  $\angle\text{OCO}$  de  $\sim 120^\circ$  y con una energía de adsorción del mismo orden de magnitud que la encontrada por Z. Cheng.

Para las superficies de ZnO(0001) la influencia de la presencia de vacancias de oxígeno sobre la reactividad es prácticamente despreciable. Obsérvese en tabla 5-1 que las energías de adsorción calculadas con la aproximación del gradiente para los sitios con vacancias (a) y (b), son ambas desfavorables ( $E_{\text{ads}}$  positivas). En las figuras 5-9 y 5-10 se muestran las geometrías optimizadas para los sitios (a) y (b) respectivamente.



**Fig. 5-3** Adsorción de CO<sub>2</sub> sobre ZnO(0001). Esferas rojas: átomos O, esferas grises: átomos Zn y esfera amarilla: átomo C. Distancias interatómicas en Å.

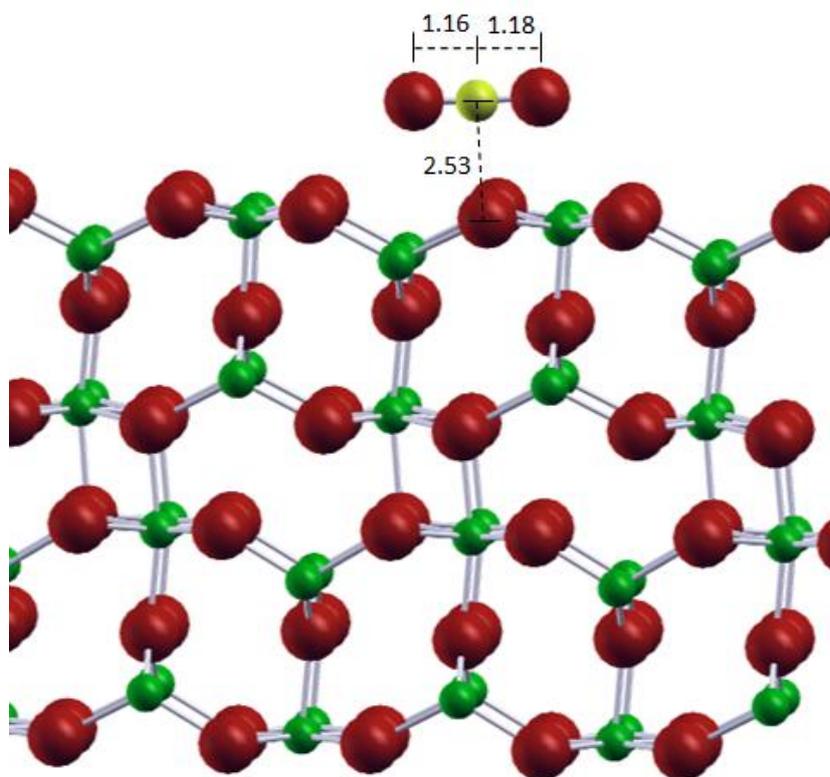


**Fig. 5-4** Geometría de la adsorción de CO<sub>2</sub> sobre ZnO/CeO<sub>2</sub>. Esferas rojas: átomos O, esferas grises: átomos Zn, esferas azules: átomos Ce y esfera amarilla: átomo C. Distancias interatómicas en Å.

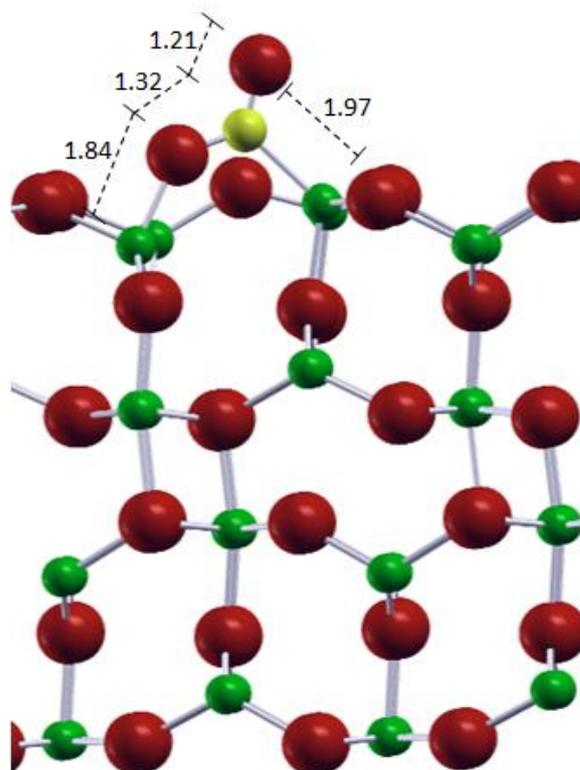
Para el caso de la Ceria, a partir de los datos obtenidos de nuestros cálculos (tabla 5-1) podemos concluir que la presencia de un escalón como el del tipo presente en la superficie CeO<sub>2</sub>(331) del óxido no aporta mayor reactividad al mismo para la adsorción de CO<sub>2</sub> respecto de la que posee la superficie CeO<sub>2</sub>(111). Así, los defectos superficiales que implican vacancias de oxígeno aumentan la reactividad de la superficie de Ceria mas que los defectos tipo escalón.

La interacción más débil de CO<sub>2</sub> se encuentra en la superficie de la Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(100), con una energía de adsorción *positiva* para la aproximación GGA de E<sub>ads</sub>=+ 0.45eV, y negativa -muy pequeña- para la aproximación local. Como se observa en la figura 5-5, la molécula de CO<sub>2</sub> adopta la estructura de la molécula libre mostrando así una interacción electrostática débil con la superficie, mientras que la presencia de la vacancia de O aumenta la reactividad de la superficie (ver figura 5-6). Aquí CO<sub>2</sub> se absorbe formando una especie CO<sub>2</sub>, pero con la estructura planar de CO<sub>3</sub><sup>-</sup>, estos resultados concuerdan con los encontrados por Yum-Xiang y col.,<sup>3</sup> quienes hallaron que la energía de adsorción en superficies de Galia con vacancias es tres veces mayor que en la superficie perfecta.

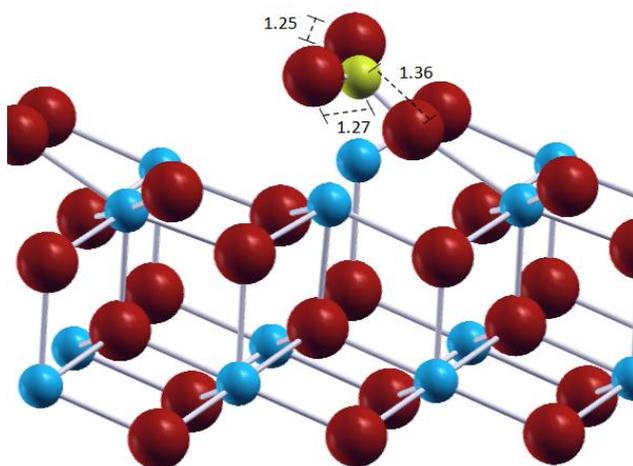
Por último, es notable la influencia que tiene el soporte en la reactividad de las superficies, incrementándose significativamente los valores de la energía de adsorción, en ambas aproximaciones (tabla 5-1), para las monocapas de ZnO y Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> soportadas en CeO<sub>2</sub> (figura 5-4 y 5-11), excepto para la superficie de ZnO soportado con la aproximación GGA.



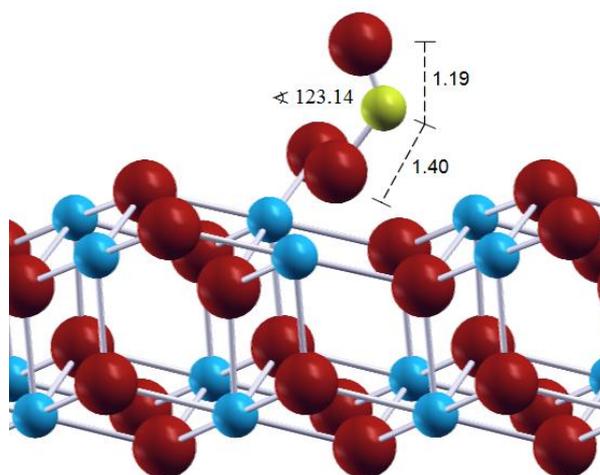
**Fig. 5-5** Adsorción de CO<sub>2</sub> sobre Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(110) perfecta. Esferas rojas: átomos O, esferas verdes: átomos Ga y esfera amarilla: átomo C. Distancias interatómicas en Å.



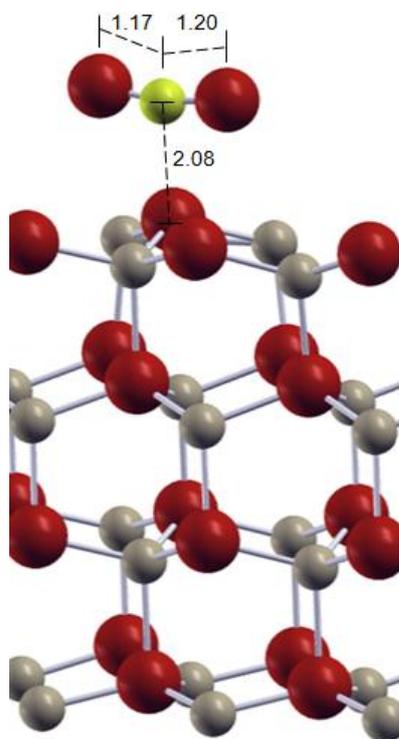
**Fig. 5-6** Adsorción de CO<sub>2</sub> sobre Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(110) con vacancia de oxígeno. Esferas rojas: átomos O, esferas verdes: átomos Ga y esfera amarilla: átomo C. Distancias interatómicas en Å.



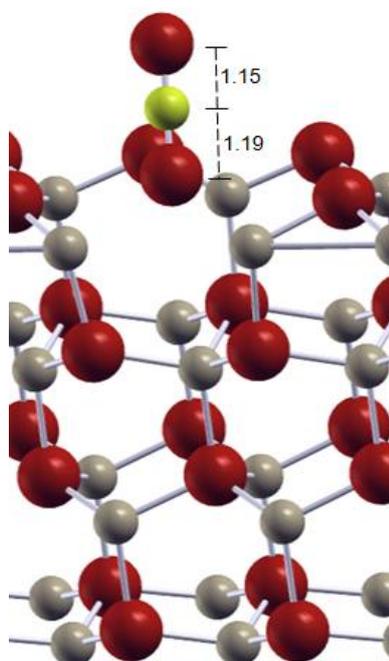
**Fig. 5-7** Geometría de la adsorción de CO<sub>2</sub> sobre CeO<sub>2</sub>(111)vacO, tipo (a). Esferas rojas: átomos O, esferas azules: átomos Ce y esfera amarilla: átomo C. Distancias interatómicas en Å.



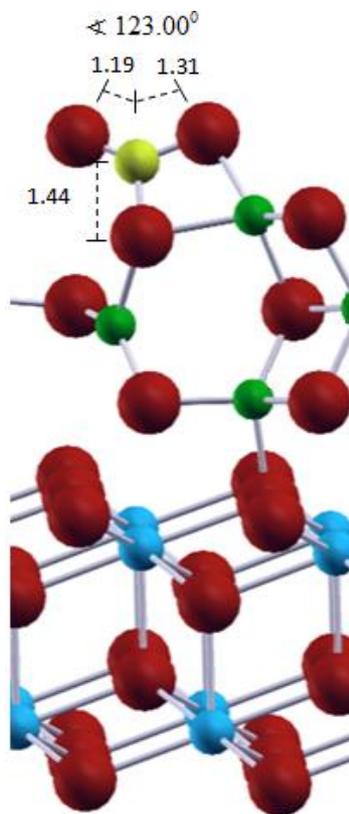
**Fig. 5-8** Geometría de la adsorción de CO<sub>2</sub> sobre CeO<sub>2</sub>(111)vacO, tipo(b). Esferas rojas: átomos O, esferas azules: átomo Ce y esfera amarilla: átomo C. Distancias interatómicas en Å.



**Fig. 5-9** Geometría de la adsorción de CO<sub>2</sub> sobre ZnO(0001)vacO, tipo (a). Esferas rojas: átomos O, esferas grises: átomos Zn y esfera amarilla: átomo C. Distancias interatómicas en Å.



**Fig. 5-10** Geometría de la adsorción de CO<sub>2</sub> sobre ZnO(0001)vacO, tipo (b). Esferas rojas: átomos O, esferas grises: átomo Zn y esfera amarilla: átomo C. Distancias interatómicas en Å.



**Fig.5-11** Adsorción de CO<sub>2</sub> sobre Galia/CeO<sub>2</sub>(111). Esferas rojas: átomos O, esferas azules: átomos Ce, esferas verdes: átomos Ga y esfera amarilla: átomo C. Distancias interatómicas en Å.

### **5.3- Características Geométricas – Modos de Vibración.**

#### **5.3.1- Generalidades**

Analizaremos aquí las geometrías que adopta CO<sub>2</sub> adsorbido en los sitios más reactivos y las frecuencias y modos de vibración Infra-Rojo (IR). Se detallarán también las longitudes de enlace y ángulos entre los átomos de la molécula y/o especies formadas en la superficie luego de la adsorción y entre los átomos de éstas y los más cercanos de la superficie.

Para los cálculos DFT de frecuencias de vibración y longitudes de enlace de CO<sub>2</sub> libre se utilizó el mismo procedimiento que para la molécula de CO descrito en

el capítulo anterior (sección 4.32). Los valores de frecuencias de vibración y longitudes de enlace de éste y otros adsorbatos libres se encuentran en la tabla 4-4.

#### **5.4- Geometría y frecuencia IR de CO<sub>2</sub>.**

Como ya inferimos de los valores de energía de adsorción en la tabla 5-1, la superficie de Ceria es mucho más reactiva para el adsorbato CO<sub>2</sub> que las superficies de ZnO y Galia.

En la tabla 5.2 se muestran los valores de las longitudes de enlace entre los átomos de CO<sub>2</sub> y los valores de la distancia (más corta) entre el CO<sub>2</sub> y la superficie, en cada caso particular analizado. Se detalla también la estructura geométrica que adopta la molécula de CO<sub>2</sub> luego de la interacción con la superficie.

En cuanto a las especies que se obtienen luego del proceso de adsorción es pertinente notar que se encuentran especies CO<sub>3</sub><sup>=</sup> planares en las superficies CeO<sub>2</sub>(111), CeO<sub>2</sub>(331), ZnO(0001) y ZnO/CeO<sub>2</sub>(111), CeO<sub>2</sub>(111)vacO tipo (a) y Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>(111) (figuras 5-1, 5-2, 5.3, 5-4, 5-7 y 5-11). En todos estos casos la longitud del enlace C-O<sub>s</sub> está entre 1.31 y 1.39 Å, y es muy similar a la longitud de enlace de la molécula libre, mientras que la especie fisisorbida sobre ZnO(0001) tiene una geometría más distorsionada con una distancia a la superficie C-O<sub>s</sub> de 1.49 Å (ver tabla 5-2).

<b>Substrato</b>	<b>Enlace molecular del adsorbato (Å)</b>	<b>Distancia más corta a la superficie (Å)</b>	<b>Características geométricas</b>
ZnO(0001)	1.23 – 1.23	C-O <sub>s</sub> = 1.49	planar CO <sub>3</sub> <sup>=</sup>
ZnO(0001)vacO (a)	1.17 – 1.20	C-O <sub>s</sub> = 2.08	∠OCO ~ 180°
ZnO(0001)vacO (b)	1.15 – 1.19	O-Zn = 2.28	∠OCO ~ 180°
ZnO/CeO <sub>2</sub> (111)	1.25 – 1.25	C-O <sub>s</sub> = 1.31	planar CO <sub>3</sub> <sup>=</sup>
CeO <sub>2</sub> (111)	1.25 – 1.26	C-O <sub>s</sub> = 1.37	planar CO <sub>3</sub> <sup>=</sup>
CeO <sub>2</sub> (111)vacO (a)	1.26 – 1.26	C-Ce = 2.61	∠OCO ~ 120°
CeO <sub>2</sub> (111)vacO (b)	1.41 – 1.15	O-C <sub>e</sub> = 2.45	∠OCO ~ 123°
CeO <sub>2</sub> (331)	1.21 – 1.30	C-O <sub>s</sub> = 1.39	planar CO <sub>3</sub> <sup>=</sup>
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (100)	1.18 – 1.16	C-O <sub>s</sub> = 2.53	lineal CO <sub>2</sub>
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (100)vacO	1.21 – 1.32	C-Ga <sub>s</sub> = 1.97	∠OCO ~ 123°
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CeO <sub>2</sub> (111)	1.19 – 1.31	C-O <sub>s</sub> = 1.44	planar CO <sub>3</sub> <sup>=</sup>

**Tabla 5-2** Longitud de enlace interatómico del adsorbato, en Å; distancia más corta entre adsorbato y superficie, en Å y características geométricas, calculadas con la aproximación LDA, para el adsorbato CO<sub>2</sub>

En la tabla 5-3 se muestran las frecuencias de vibración para CO<sub>2</sub> sobre las distintas superficies estudiadas. Aquí se observa que las frecuencias de estiramiento  $\nu_{C-O}$  son similares en todos estos casos a la de la especie libre: el ion CO<sub>3</sub><sup>=</sup> (ver valor en tabla 4-4). No obstante, en 5.2. vimos la alta energía de adsorción para las superficies con vacancias superficiales de oxígenos de Ceria y ZnO para ambos tipos de adsorción de CO<sub>2</sub> (ver tabla 5.1), ya sea con el átomo de carbono ligado a un oxígeno superficial cercano a la vacancia tipo (a) (figuras 5-7 y 5-9) o con el átomo de oxígeno en la vacancia de oxígeno superficial tipo (b) (figuras 5-8 y 5-10); con una geometría en ángulo aproximado de  $\sphericalangle \sim 120-123^{\circ}$  entre los átomos de

oxígeno del adsorbato para las superficies de Ceria con vacancia, y  $\alpha \sim 180^\circ$  para las superficies de ZnO con vacancias.

Las frecuencias de vibración simétricas y antisimétricas para CO<sub>2</sub> en CeO<sub>2</sub>(111), CeO<sub>2</sub>(331), ZnO(0001), ZnO/CeO<sub>2</sub>(111), Ceria vacO (a) y Galia/Ceria están de acuerdo con los valores obtenidos para el ion libre CO<sub>3</sub><sup>=</sup>. Sin embargo, ambas frecuencias son ligeramente menores para el caso de las adsorciones tipo (b) (ver en tablas 4-4 y 5-3). Esto se debe a que en estos casos no se forman especies CO<sub>3</sub><sup>=</sup>. Los valores de frecuencia de estiramiento concuerdan con los hallados por C. Li y colaboradores,<sup>4</sup> (especies tipo (D) - ver apartado 1.2.2). Sin embargo ellos encuentran también frecuencias cercanas a 1100 cm<sup>-1</sup>, lo cual podría deberse a que estas especies son carbonatos puente, más ligados a la superficie.

Es sorprendente, a pesar de la semejanza de sus geometrías con la del carbonato libre, que los carbonatos formados en la superficie de Ceria sean extremadamente estables y no se pueden eliminar por calentamiento.<sup>5</sup> Por otro lado, en la superficie ZnO(0001)vacO el CO<sub>2</sub> se adsorbe manteniendo la estructura de la molécula libre, con un átomo de O ocupando el lugar de la vacancia de oxígeno (adsorción tipo (b)). Aquí la frecuencia disminuye en  $\sim 200$  cm<sup>-1</sup>, por la transferencia de cargas que ocurre desde el sustrato (ver Fig 5.10).

En la superficie Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con vacancias y en la Galia soportada, como era de esperarse (debido a la formación de especies CO<sub>3</sub><sup>=</sup>), la frecuencia de estiramiento coincide con la de la especie carbonato libre (tabla 5-3).

<b>Adsorbato</b>	<b>Substrato</b>	<b>Frecuencias (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Modo vibracional</b>
<b>CO<sub>2</sub></b>	CeO <sub>2</sub> (111)	1669, 1286	$\nu_{C-O}$
	CeO <sub>2</sub> (111)vacO (a)	1610, 1251	
	CeO <sub>2</sub> (111)vacO (b)	1785, 671	
	CeO <sub>2</sub> (331)	1759, 1183	
	ZnO(0001)	1713, 1281	
	ZnO(0001)vacO (a)	2404, 1308	
	ZnO(0001)vacO (b)	2281, 1288	
	ZnO/CeO <sub>2</sub> (111)	1556, 1428	
	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (100)	2419, 1342	
	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (100)vacO	1776, 1221	
	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CeO <sub>2</sub> (111)	1909, 1151	

**Tabla 5-3** Frecuencias de vibración para CO<sub>2</sub> sobre todas las superficies de estudio, calculadas con la aproximación LDA, para el adsorbato CO<sub>2</sub>. El primer valor corresponde al modo de vibración *simétrico*, y el segundo valor (si existe) al modo de vibración *antisimétrico*.

### 5.5- Transferencia de cargas en la adsorción de CO<sub>2</sub>.

En la tabla 5-4 se presentan las cargas atómicas Voronoi para la molécula de CO<sub>2</sub> durante el proceso de adsorción para las distintas superficies de óxidos estudiadas.

Aquí, para cada cara estudiada de la superficie de Ceria la molécula reacciona formando especies CO<sub>3</sub><sup>-</sup>, y comparando las cargas atómicas de la molécula de CO<sub>2</sub> adsorbida sobre la superficie perfecta con las de la molécula libre (tablas 4-6 y 5-4) se infiere la existencia de una importante transferencia de carga negativa desde la superficie. Esta transferencia está ligada a un enlace fuerte de tipo covalente entre el O superficial y la molécula de CO<sub>2</sub>. Para la interacción sobre la superficie de ZnO la transferencia de cargas es casi despreciable, y solamente el

carbono recibe alguna pequeña transferencia de carga negativa desde el sustrato (tablas 4-6 y 5-4).

En el caso de las adsorciones débiles, tal como ocurre sobre la superficie perfecta de Galia, no se observa ninguna transferencia de carga, siendo ésta una interacción puramente electrostática (es decir, teniendo así un carácter fisisorbivo), como ha sido comentado anteriormente.

En la superficie de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con vacancias de oxígeno hay transferencia de cargas desde el sustrato a la molécula, pero en este caso la geometría del CO<sub>2</sub> es planar y semejante a la estructura CO<sub>3</sub><sup>=</sup>. De igual manera, en el caso de la Galia soportada hay una importante transferencia de cargas desde el sustrato al CO<sub>2</sub>, formando especies CO<sub>3</sub><sup>=</sup>.

<b>Adsorbato</b>	<b>Substrato</b>	<b>Q<sub>C</sub>(CO<sub>2</sub>)</b>	<b>Q<sub>O</sub>(CO<sub>2</sub>)</b>
<b>CO<sub>2</sub></b>	CeO <sub>2</sub> (111)	+0.42	-0.51/-0.61
	CeO <sub>2</sub> (111)vacO (a)	-0.11	-0.62/-0.56
	CeO <sub>2</sub> (111)vacO (b)	+0.05	-0.99/-0.36
	CeO <sub>2</sub> (331)	+0.57	-0.47/-0.73
	ZnO(0001)	+0.39	-0.38/-0.38
	ZnO(0001)vacO (a)	+0.37	-0.27/-0.26
	ZnO(0001)vacO (b)	+0.53	-0.48/-0.16
	ZnO/CeO <sub>2</sub> (111)	+0.62	-0.20/-0.21
	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (100)	+0.46	-0.21/-0.33
	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (100)vaco	+0.22	-0.42/-0.64
	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CeO <sub>2</sub> (111)	+0.46	-0.26/-0.45

**Tabla 5-4** Cargas Voronoi, para la adsorción de CO<sub>2</sub> sobre las diferentes superficies de estudio. Unidad de carga arbitraria, u.a.

- (a) con el átomo de C del adsorbato ligado a un oxígeno superficial, cercano a la vacancia de oxígeno.
- (b) con un átomo de O del adsorbato ocupando la vacancia de oxígeno.

### **5.6- Conclusiones parciales:**

La adsorción de la molécula de CO<sub>2</sub> es mas favorable que la de CO en casi todas las superficies aquí estudiadas.

En las superficies perfectas de Ceria (111) y (331) ocurre quimisorción y se forman especies carbonatos CO<sub>3</sub><sup>-</sup> muy estables. Sin embargo, las superficies de ZnO: (0001) perfecta y ZnO soportado en ceria, son muy poco reactivas frente a CO<sub>2</sub>.

Las vacancias de oxígenos superficiales, al igual que frente a la adsorción de la molécula de CO, mejoran la reactividad con respecto a las superficies perfectas (ver tablas 5-1). La excepción es la superficie de ZnO(0001)vacO; aquí la influencia en la reactividad por la presencia de vacancias de oxígeno es despreciable. Debemos destacar que, a diferencia de los cationes de Ce<sup>+4</sup> y Ga<sup>+3</sup>, los cationes superficiales de Zn<sup>+2</sup> no pueden ser reducidos y presentan un solo estado de oxidación.

Se ha observado una importante transferencia de carga desde el sustrato al adsorbato cuando se forman especies carbonato.

En cuanto a las frecuencias IR, sobre las superficies CeO<sub>2</sub>(111), CeO<sub>2</sub>(331), ZnO(0001), ZnO/CeO<sub>2</sub>(111), CeO<sub>2</sub>(111)vacO (a) y Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ CeO<sub>2</sub>(111) los adsorbatos presentan frecuencias simétricas y antisimétricas compatibles con carbonatos CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (ver Tablas 5-3 y 4-4).

---

<sup>1</sup> S.A.S. Farías, E. Longo, R. Gargano, J.B.L. Matins, *J. Mol. Model.* **19** (2013) 2069.

<sup>2</sup> Z. Cheng, B.J. Sherman, C.S. Lo, *J. Chem. Phys.* **138** (2013) 014702-1.

<sup>3</sup> P. Yun-xiang, L. Chang-jun, M. Donghai, G. Qingfeng, *Langmuir* **8** (2010) 5551.

<sup>4</sup> C. Li, Y. Sakata, T. Arai, K. Domen, K. Maruya, T. Onishi, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **85** (1989) 929. (1 verde Ceria)

<sup>5</sup> A. Trovarelli, *Catalysis by Ceria and related catalysts*. Catalytic Science Series, vol. 2. Imperial College, London (2002).

## **CAPÍTULO 6**

### **Adsorción de H<sub>2</sub> en superficies de ZnO, CeO<sub>2</sub> y Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Siguiendo la estructura típica de estudio de los dos capítulos anteriores, se analizarán en el presente la adsorción, sitios activos, frecuencias IR y transferencia de cargas para la molécula de H<sub>2</sub>. Si bien esta molécula presenta la reactividad más baja de las tres moléculas estudiadas, en los capítulos siguientes entenderemos –sin embargo- el rol fundamental que cumple H<sub>2</sub> en la síntesis de metanol.

#### **6.1-Generalidades**

Identificaremos en este capítulo, dos sitios (los más reactivos) para la adsorción de H<sub>2</sub> sobre superficies con vacancias:

- (d) con un átomo de H ocupando la vacancia de oxígeno.
- (e) con la molécula de H<sub>2</sub> adsorbido en un oxígeno superficial vecino a la vacancia.

#### **6.2-Adsorción H<sub>2</sub>**

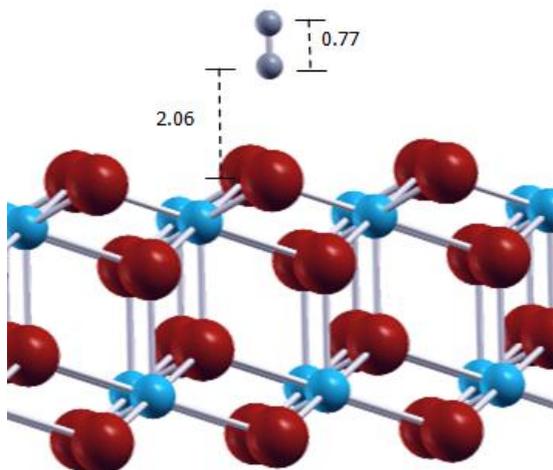
La molécula de H<sub>2</sub> no muestra una interacción importante con ninguna superficie perfecta, tal como puede inferirse de los valores de energías de adsorción en la tabla 6-1. Siendo estas energías casi nulas, calculadas con ambas aproximaciones (LDA y GGA), es de esperar entonces que el adsorbato adopte la forma de molécula libre, como puede verse sobre las superficies perfectas de Ceria, Galia y ZnO (figuras 6-1, 6-2, y 6-4).

Al igual que para las moléculas de CO<sub>2</sub> y CO, encontramos que H<sub>2</sub> se adsorbe más fuertemente en superficies soportadas (ver tabla 6-1). Para la aproximación LDA se encontró una energía de adsorción 5 veces mayor en Ceria con vacancias que en la superficie perfecta y 9 veces mayor para la superficie de Galia.

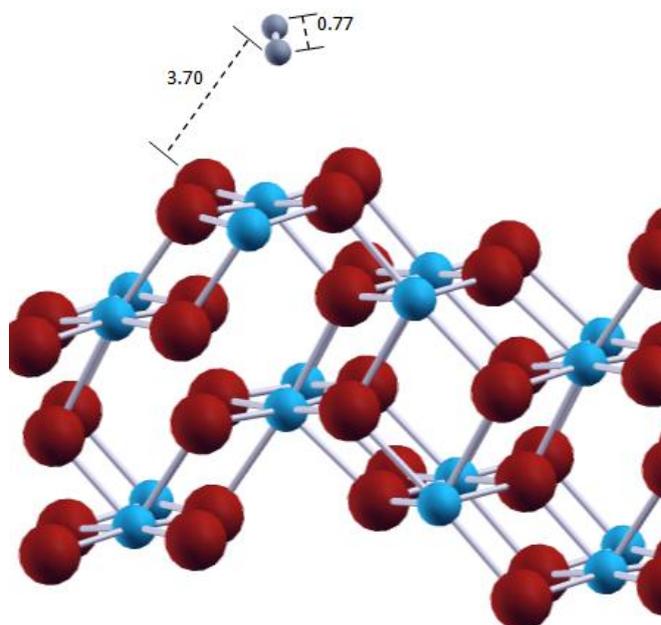
En este punto cabe recordar que, generalmente, las energías de adsorción calculadas con la aproximación LDA son sobre-estimadas.

Los valores calculados con la aproximación GGA muestran, incluso en las superficies con vacancias de O, una débil interacción del H<sub>2</sub> con el sustrato.

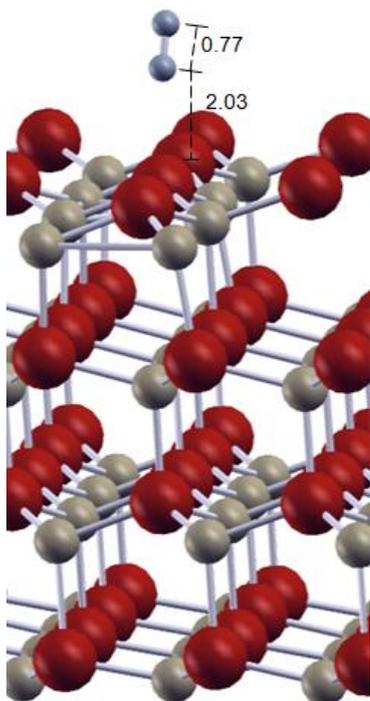
Al comparar las energías de adsorción de H<sub>2</sub> para los dos cortes de la ceria estudiados, CeO<sub>2</sub>(111) y CeO<sub>2</sub>(331), no se observan diferencias significativas (Ver tabla 6-1 y figuras 6-1 y 6-2).



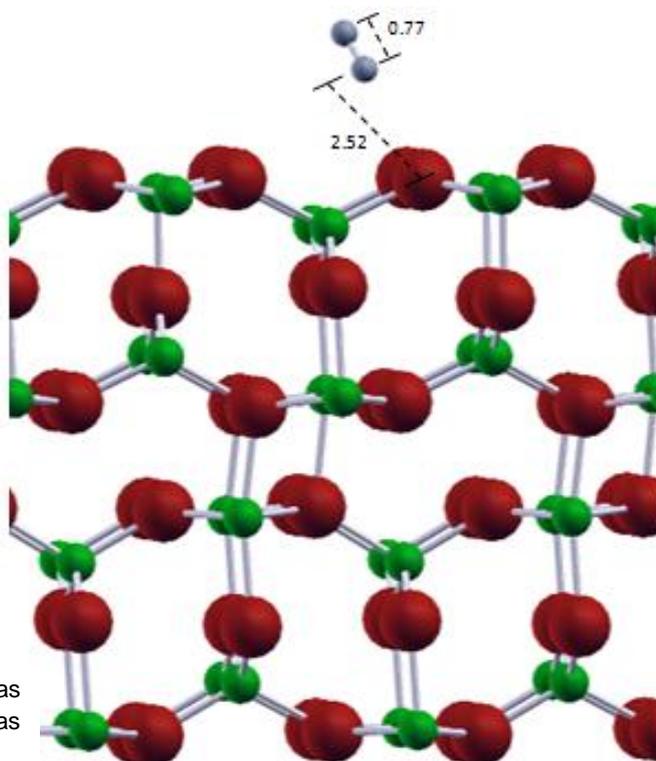
**Fig. 6-1** Adsorción de H<sub>2</sub> sobre CeO<sub>2</sub>(111). Esferas azules: átomos Ce, esferas rojas: átomos O y esferas amarillas: átomos C. Distancias interatómicas en Å.



**Fig. 6-2** Adsorción de H<sub>2</sub> sobre CeO<sub>2</sub>(331). Esferas azules: átomos Ce, esferas rojas: átomos O y esferas amarillas: átomos C. Distancias interatómicas en Å.



**Fig. 6-3** Geometría de la adsorción de H<sub>2</sub> sobre ZnO(0001)vacO tipo (e). Esferas grises: átomos Zn, esferas rojas: átomos O y esferas gris oscuro: átomo H. Distancias interatómicas en Å.



**Fig. 6-4** Adsorción de H<sub>2</sub> sobre Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(100). Esferas verdes: átomos Ga, esferas rojas: átomos O y esferas amarillas: átomos C. Distancias interatómicas en Å.

	<b>Substrato</b>	<b>Energía de adsorción (eV)</b>
<b>H<sub>2</sub></b>	CeO <sub>2</sub> (111)	+0.01 (-0.05)
	CeO <sub>2</sub> (111)vacO (d)	-0.09 (-0.31)
	CeO <sub>2</sub> (331)	-0.07 (-0.13)
	ZnO(0001)	+0.06 (-0.05)
	ZnO(0001)vacO (e)	-0.09 (-0.31)
	ZnO/CeO <sub>2</sub> (111)	+0.27 (+0.05)
	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (100)	+0.08 (-0.10)
	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (100)vacO	-0.02 (-0.90)
	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CeO <sub>2</sub> (111)	-1.28 (-1.43)

**Tabla 6-1** Energías de adsorción ( $E_{ads}$ ) de H<sub>2</sub> para las superficies de estudio calculadas con las aproximaciones GGA y LDA (entre paréntesis), en eV.

(d) con la molécula H<sub>2</sub> ocupando la vacancia de oxígeno

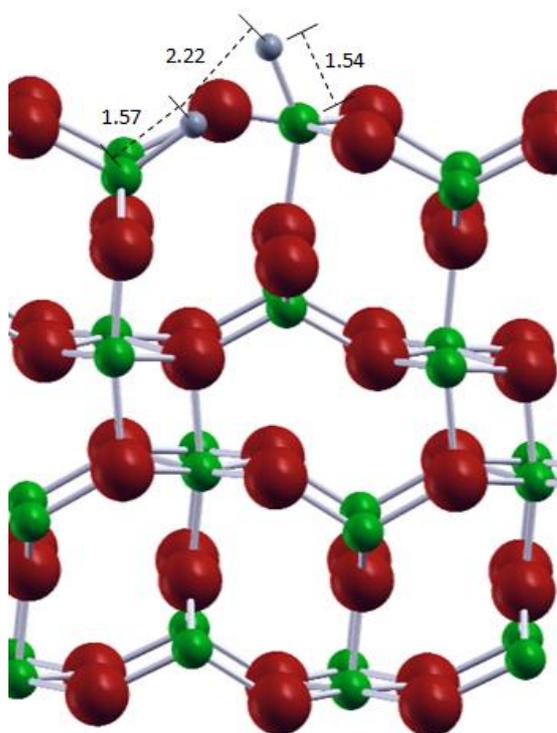
(e) con la molécula de H<sub>2</sub> adsorbido en un oxígeno superficial cercano a la vacancia.

En esta parte de la discusión debemos aclarar que solo se ha encontrado una fuerte energía de adsorción en Ceria para el hidrógeno atómico. Así, Watkins y col.,<sup>1</sup> a partir de cálculos DFT hallaron una significativa energía de adsorción, de -4.6 y -3.2 eV, para las aproximaciones LDA y GGA respectivamente, sobre la superficie CeO<sub>2</sub>(111).

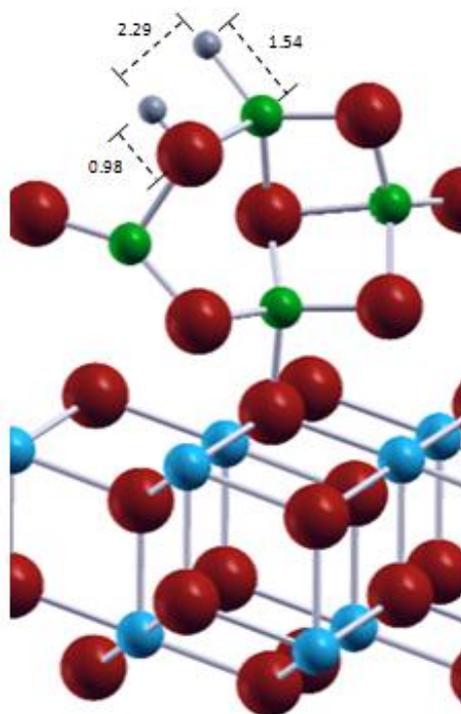
Para todas las superficies de ZnO la adsorción de H<sub>2</sub> es muy debil, como lo es también para la superficie perfecta Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(100).

En la literatura solo se encontró adsorción disociativa de H<sub>2</sub> en defectos de las superficies de ZnO(0001) y (1010), y baja energía adsorción para la molecula de H<sub>2</sub>.<sup>2</sup>

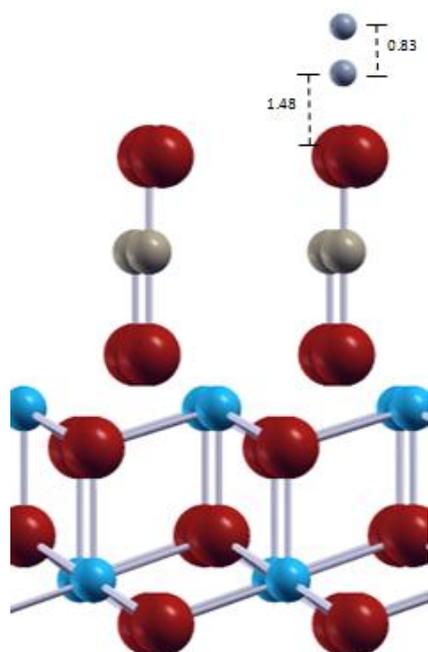
No obstante lo expuesto, cuando estudiamos la adsorción de H<sub>2</sub> en Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(100) con vacancias y Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(100) soportada en CeO<sub>2</sub>, encontramos que ésta molécula se disocia, adsorbiéndose como H monoatómico (ver figuras 6-5 y 6-6). Una vez más se pone de manifiesto la influencia activa del soporte en el proceso de adsorción, hallándose una energía (GGA) significativa para esta superficie (-1.28 eV).



**Fig. 6-5** Adsorción de H<sub>2</sub> sobre Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(100 con vacancia de oxígeno. Esferas verdes: átomos Ga, esferas rojas: átomos O, y esferas amarillas: átomos C. Distancias interatómicas en Å.



**Fig. 6-6** Adsorción de H<sub>2</sub> sobre Galia/CeO<sub>2</sub>(111). Esferas azules: átomos Ce, esferas verdes: átomos de Ga, esferas rojas: átomos O y esferas amarillas: átomos C. Distancias interatómicas en Å.



**Fig. 6-7** Adsorción de H<sub>2</sub> sobre ZnO/CeO<sub>2</sub>(111). Esferas azules: átomos Ce, esferas rojas: átomos O y esferas amarillas: átomos C. Distancias interatómicas en Å.

Para la superficie de Galia con vacancias de oxígeno ya había sido observado este fenómeno por Y. Yang y col.<sup>3</sup> Estos autores estudian la adsorción de H<sub>2</sub> en  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y encuentran que debido a las vacancias de oxígeno, aquellos átomos de Ga y O cercanos a la vacancias adquieren carga negativa, quedando el sitio más reactivo y favoreciendo así la adsorción y disociación de H<sub>2</sub>.

Se obtuvo una energía muy baja (casi nula) para la adsorción de H<sub>2</sub> en las superficies de Ceria(111) y Ceria(331). Sin embargo en la literatura se indica que fue hallada una energía significativa para la adsorción de hidrógeno monoatómico,<sup>4</sup> por lo que podemos inferir que si bien la disociación de la molécula de H<sub>2</sub> ocurre con una barrera energética, luego la adsorción de H atómico es muy favorable en estas superficies.

Para el caso de la superficie de ZnO soportado (ZnO(0001)/CeO<sub>2</sub>), aquí el soporte no influye y simplemente la molécula de H<sub>2</sub> es adsorbida débilmente (figura 6-7).

### **6.3- Características Geométricas – Modos de Vibración.**

#### **6.3.1- Generalidades**

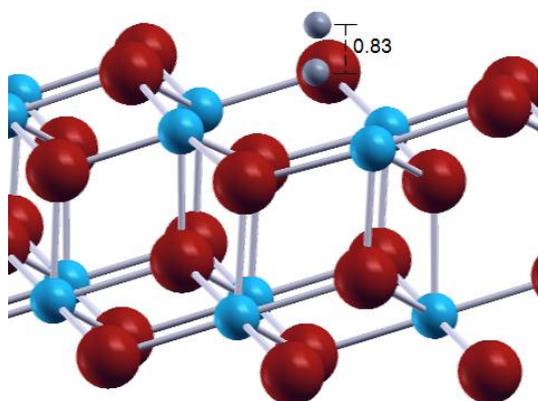
Procediendo de igual manera que en los capítulos 4 y 5, se analizarán a continuación las geometrías del H<sub>2</sub> adsorbido sobre las diferentes superficies estudiadas, longitudes características y sitios activos, conjuntamente con las frecuencias, sus modos de vibración Infra-Rojo (IR), y las transferencias de cargas entre H<sub>2</sub> y los diferentes sustratos.

#### **6.4- Longitudes características; Geometría y frecuencia de H<sub>2</sub>.**

La geometría de la molécula de H<sub>2</sub> adsorbida sobre las superficies de CeO<sub>2</sub> y ZnO estudiadas, con y sin defectos, es muy semejante a la geometría de la molécula libre. Como vimos en el análisis de las energías de adsorción, en estas superficies la adsorción es muy débil (ver tabla 6-1). La frecuencia de estiramiento IR de la molécula adsorbida también es similar a la correspondiente a la molécula libre (Tablas 4-4 y 6-3), indicando así un carácter estrictamente fisisortivo.

En la tabla 6-2 se muestran las longitudes de enlace de la molécula de H<sub>2</sub> y los valores de la distancia (más corta) entre el H<sub>2</sub> y la superficie.

La interacción relativamente más fuerte ocurre en la superficie de CeO<sub>2</sub>(111) con vacancias de oxígeno, en donde la longitud del enlace H-H se incrementa de 0.77 Å (longitud del enlace H-H calculada para la molécula de H<sub>2</sub> libre) a 0.83 Å, como se muestra en la figura 6-8. Este alargamiento hace decaer la frecuencia de estiramiento IR en aproximadamente  $\nu_{\text{HH}} \approx 1200\text{cm}^{-1}$  respecto a la molécula de H<sub>2</sub> libre (ver tablas 6-3 y 4-4). Se debe tener en cuenta que la elongación del enlace H-H se produce por transferencia de cargas del sustrato a los orbitales antienlazantes  $\sigma^*$  (H-H).



**Fig. 6-8** Geometría de la adsorción de H<sub>2</sub> sobre CeO<sub>2</sub>(111)vacO tipo(d) (ocupando el lugar de la vacancia de oxígeno superficial). Esferas azules: átomos Ce, esferas rojas: átomos O y esferas grises: átomos H. Distancias interatómicas en Å. Ángulo □ en grados.

Los otros valores  $\nu_{HH}$  son sólo ligeramente afectados por las interacciones con las superficies, mostrando variaciones menores a 200 cm<sup>-1</sup>. Estos valores se encuentran en total acuerdo con los hallados para los sitios de adsorción tipo III, por Chang y col,<sup>5</sup> que fueron atribuidos a la adsorción de H<sub>2</sub> molecular.

Deseamos subrayar aquí que, si bien las superficies de ZnO y Ceria estudiadas muestran una muy débil interacción con la molécula de H<sub>2</sub>, las superficies de Galia con vacancias de oxígeno y Galia soportada en Ceria interaccionan fuertemente con dicha molécula, rompiendo el enlace H-H y mostrándose en este caso muy reactivas.

Para las superficies de Galia VacO la disociación de H<sub>2</sub> es de tipo homolítica y encontramos frecuencias de estiramiento correspondientes a los enlaces Ga-H semejantes a los valores hallados por González y col.<sup>6</sup> mediante cálculos semiempíricos (aprox. 2000cm<sup>-1</sup>).

	<b>Substrato</b>	<b>Enlace molecular del adsorbato (Å)</b>	<b>Distancia más corta a la superficie (Å)</b>	<b>Características geométricas</b>
<b>H<sub>2</sub></b>	CeO <sub>2</sub> (111)	0.77	H – O <sub>s</sub> = 2.25	H—H
	CeO <sub>2</sub> (111)vacO (d)	0.82	H – Ce = 2.56	H—H
	CeO <sub>2</sub> (331)	0.77	H – Ce = 2.87	H—H
	ZnO(0001)	0.78	H – O <sub>s</sub> = 2.17	H—H
	ZnO(0001)vacO (e)	0.77	H – O <sub>s</sub> = 2.03	H—H
	ZnO/CeO <sub>2</sub> (111)	0.78	H – O <sub>s</sub> = 1.92	H—H
	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (100)	0.77	H – O <sub>s</sub> = 2.52	H—H
	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (100)vacO	Disociación de H <sub>2</sub>	H – Ga <sub>s</sub> = 1.54/1.57	H monoatómico
	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CeO <sub>2</sub> (111)	Disociación de H <sub>2</sub>	H – O <sub>s</sub> = 0.98 / H – Ga <sub>s</sub> = 1.54	H monoatómico

**Tabla 6-2** Longitud de enlace interatómica del adsorbato H<sub>2</sub>, en Å; distancia más corta entre adsorbato y superficie, en Å y características geométricas, calculadas para la aproximación LDA.

<b>Adsorbato</b>	<b>Substrato</b>	<b>Frecuencias (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Modo vibracional</b>
<b>H<sub>2</sub></b>	CeO <sub>2</sub> (111)	4070	<b>VH-H</b>
	CeO <sub>2</sub> (111)vacO (d)	3043	
	CeO <sub>2</sub> (331)	4080	
	ZnO(0001)	4041	
	ZnO(0001)vacO (e)	3940	
	ZnO/CeO <sub>2</sub> (111)	4000	
	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (100)	4080	

**Tabla 6-3** Frecuencias de vibración para H<sub>2</sub> sobre todas las superficies de estudio, correspondientes al modo de vibración *simétrico*.

Por otro lado, la disociación de hidrogeno en Gallia soportada es de tipo heterolítico, generándose un enlace Ga–H y otro O-H (ver figura 6-6). Encontramos frecuencias de estiramiento con valores de 3594 y 2038 cm<sup>-1</sup>, correspondientes a los enlaces O-H y Ga–H respectivamente.

### **6.5- Transferencia de cargas H<sub>2</sub>**

Ya se pudo apreciar en los apartados anteriores de este capítulo que la molécula de H<sub>2</sub> no es reactiva sobre ninguna superficie perfecta; solo presenta una débil adsorción y prácticamente no se observa ninguna transferencia de cargas desde el sustrato hacia la misma (ver tabla 6-4).

Sin embargo, al igual que se observara en los capítulos anteriores para CO y CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> es adsorbida más fuertemente en las superficies deficientes de oxígeno, existiendo transferencia de cargas desde la superficie a la molécula (ver tabla 6-4). Esas transferencias de carga desde las superficies Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vacO y CeO<sub>2</sub> vacO implican la oxidación de los iones Ga<sup>+1</sup> y Ce<sup>+3</sup> respectivamente, siendo ésta la causa de la reactividad de las mismas.

En la superficie ZnO con vacancias de O se observa una ligera transferencia de carga desde el sustrato, lo cual podría ser la causa de la disminución en la frecuencia de estiramiento H-H respecto a la del H<sub>2</sub> libre.

Por último, y como era previsible, en la superficie de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(100)vacO, y Gallia soportada ambos hidrógenos toman carga negativa del sustrato, principalmente desde la superficie con vacancias.

<b>Substrato</b>	<b>Q<sub>c</sub>(H<sub>2</sub>)</b>
CeO <sub>2</sub> (111)	0.00/-0.12
CeO <sub>2</sub> (111)vacO (d)	-0.48/-0.15
CeO <sub>2</sub> (331)	0.00/0.00
ZnO(0001)	-0.19/-0.04
ZnO(0001)vacO (e)	-0.11/-0.05
ZnO/CeO <sub>2</sub> (111)	-0.02/+ 0.09
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (100)	-0.10/-0.02
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (100)vacO	-0.56/-0.72
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CeO <sub>2</sub> (111)	-0.12/-0.05

**Tabla 6-4** Cargas Voronoi para la adsorción de H<sub>2</sub> sobre las diferentes superficies de estudio. Unidad de carga arbitraria, u.a.

(d) con la molécula H<sub>2</sub> ocupando la vacancia de oxígeno.

(e) con la molécula de H<sub>2</sub> adsorbido en un oxígeno superficial cercano a la vacancia.

### **6.6- Conclusiones parciales**

La adsorción de H<sub>2</sub> es despreciable en casi todas las superficies en estudio, incrementando levemente en las superficies con vacancias. Sin embargo, se ha hallado la adsorción disociativa de la molécula H<sub>2</sub>, en Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(100) y Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> soportada, siendo este resultado similar a otro reportado en la literatura.<sup>7</sup>

Las frecuencias de estiramiento IR para la molécula de H<sub>2</sub> adsorbida son semejantes a las de la molécula libre (Tablas 6-3 y 4-4); a excepción de la hallada para la superficie de CeO<sub>2</sub>(111)vacO, donde la frecuencia es considerablemente menor. En este caso, aunque la adsorción parece débil, existe una transferencia de cargas desde la superficie, elongando el enlace CO y por consiguiente disminuyendo la frecuencia de vibración (ver tablas 4-6, 6-2 y 6-3).

---

<sup>1</sup> M.B. Watkins, A.S. Foster, A.L. Shluger, *J. Phys. Chem.* **C111** (2007) 15337.

<sup>2</sup> V. Bolis, B. Fubini, E. Giamello, A. Reller, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1 95** (1989) 855.

<sup>3</sup> Y. Yang, Znan Ping. *Physics Letters* **A371** (2010) 4169.

<sup>4</sup> Z. Chafi, N. Keghouche, C. Minot, *Physics Procedia* **2** (2009) 673.

<sup>5</sup> C.C. Chang, L.T. Dixon, R.J. Kokes, *J. Phys. Chem.* **77** (1973) 2634.

<sup>6</sup> E.A. González, P.V. Jasen, A. Juan, S.E. Collins, M.A. Baltanás, A.L. Bonivardi, *Surf. Sci.* **575** (2005) 171.

<sup>7</sup> Yang, Y., Znan Ping. *Physics Letters* **A371**(2010) 4169.

## **Capítulo 7**

### **Estudio de reacciones de hidrogenación para la obtención de metanol a partir de CO.**

En este capítulo se estudiarán las diferentes reacciones de hidrogenación de la molécula de CO para el desarrollo de la síntesis de metanol sobre óxidos de Zn, Ce y Ga. Se comenzará analizando la primera hidrogenación de la molécula CO, formando así la especie formil (COH), hidrogenando sucesivamente a cada nueva especie formada. Se obtendrán así las siguientes especies: formaldehído (H<sub>2</sub>CO), metoxi (H<sub>3</sub>CO) y metanol (H<sub>3</sub>COH).

Se estudiarán todas las energías implicadas a partir de las especies formadas, energías relativas de adsorción, reacción y barreras de activación, estas últimas desde los estados de transición.

Finalmente se intentará responder inquietudes tales como:

- ¿Cuál o cuáles reacciones de formación de las especies, intermedias y final, son las determinantes en la síntesis de metanol?
- ¿Cuál o cuáles de las superficies estudiadas en este trabajo son más reactivas para facilitar la síntesis de metanol?
- ¿Es posible definir un orden de reactividad de las superficies estudiadas para la síntesis de metanol?
- A partir de la metodología que se ha desarrollado en este trabajo, ¿es posible definir una metodología más general para abordar cualquier otro sistema?

#### **7.1- Generalidades**

Varios autores han propuesto diferentes caminos de reacción para la obtención de metanol vía hidrogenación de CO y CO<sub>2</sub>,<sup>1-7</sup> como se ha mostrado en el apartado 1.5 del capítulo 1.

Si bien cabe apuntar que hay consenso general en cuanto a que la síntesis del alcohol procede en los óxidos siguiendo diferentes caminos de reacción que sobre superficies metálicas, en un trabajo reciente en el que se hace una revisión exhaustiva de los conocimientos acerca de las reacciones en la síntesis de metanol,

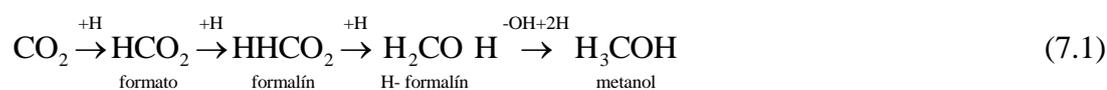
Grabow y Mavrikakis<sup>1</sup> indican que ésta es más compleja de lo que se consideraba hasta entonces.

Experimentos de isótopos trazadores han puesto en evidencia que bajo condiciones comerciales para la síntesis de metanol a partir de mezclas gaseosas CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, la fuente preferida de carbono -al menos en el caso del cobre- proviene en casi un 70% de CO<sub>2</sub>,<sup>8-10</sup> El CO<sub>2</sub> parecería así tener la hegemonía por ser la principal fuente de carbono frente a CO para esta síntesis. Sin embargo Grabow y Mavrikakis<sup>1</sup> sugieren también que las superficies de Cu son excelentes catalizadores para la reacción WGS facilitando la conversión de CO a CO<sub>2</sub> y viceversa.

Y. Yang et al.<sup>3</sup> en un trabajo experimental de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), estudiaron la síntesis de metanol con mezclas de CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> sobre catalizadores de Cu y encontraron que la principal fuente de carbón no es exclusividad de CO o de CO<sub>2</sub> sino que, más bien, es dependiente de la temperatura de operación, teniendo así para altas temperaturas (mayores que 453 K) a CO<sub>2</sub> como principal fuente de carbono, mientras que a bajas temperaturas (menores a 453 K) el CO se transforma en la principal fuente de carbono para la síntesis del alcohol.

En ese trabajo, Y.Yang et al. proponen para la síntesis de metanol dos mecanismos posibles: camino de CO<sub>2</sub> y camino de CO,

Camino CO<sub>2</sub>:



Camino CO:



Considerando la importancia que tienen los procesos catalíticos a bajas temperaturas, en particular teniendo en cuenta que la síntesis comercial de metanol se lleva a cabo alrededor de los 250 °C, el interés de esta tesis está orientado hacia la hidrogenación de CO (ver ecuación 7.2) sobre superficies escogidas de los óxidos de Zn, Ce y Ga, por las razones que fueron ya presentadas en el capítulo introductorio. En general, la síntesis a esta temperatura procede con provisión de hidrógeno atómico por parte de un metal soportado, la cual –salvo casos excepcionales,<sup>11</sup> es generalmente más que suficiente como para no constituir un paso controlante de la cinética del proceso (o ‘rate determining step’: *rds*)-. No obstante lo dicho, el análisis sistemático de la capacidad *relativa* de los óxidos estudiados para llevar a cabo la síntesis del alcohol desde ambos reactivos, CO y H<sub>2</sub>, representa una herramienta eficaz para extraer de ella conclusiones de carácter práctico, tanto para la formulación de catalizadores como para la intelección de su desempeño.

Con el fin de realizar un análisis detallado de cada paso en la hidrogenación hasta la obtención de metanol, se utilizarán nuevamente cálculos DFT de todas las especies involucradas. También se hará uso de la teoría del estado de transición, ya expuesta en el apartado 1.5, para la búsqueda de las barreras de activación. Para esto se utilizará el modelo NEB (por su siglas en inglés, “Nudget Elastic Band”) incluido en el Código VASP 5.2.1.<sup>12,13</sup>

### **7.2- Estados de transición para la formación de formil (HCO), formaldehído (H<sub>2</sub>CO), metoxi (H<sub>3</sub>CO) y metanol (H<sub>3</sub>COH).**

En este apartado se reportarán los valores obtenidos de las energías de los estados de transición y de las configuraciones iniciales y finales, para las diferentes reacciones en la síntesis de metanol por hidrogenaciones sucesivas (camino CO, ecuación 7.2) sobre los óxidos de interés.

Primeramente se reportarán los valores de las adsorciones (relativas) de las configuraciones iniciales y finales para las diferentes reacciones, así como la energía de los estados de transición y a continuación se discutirá una posible forma químico-estadística para encontrar las energías de aquellos estados de transición que no pudieron ser encontrados vía método NEB. Luego se discutirá la factibilidad

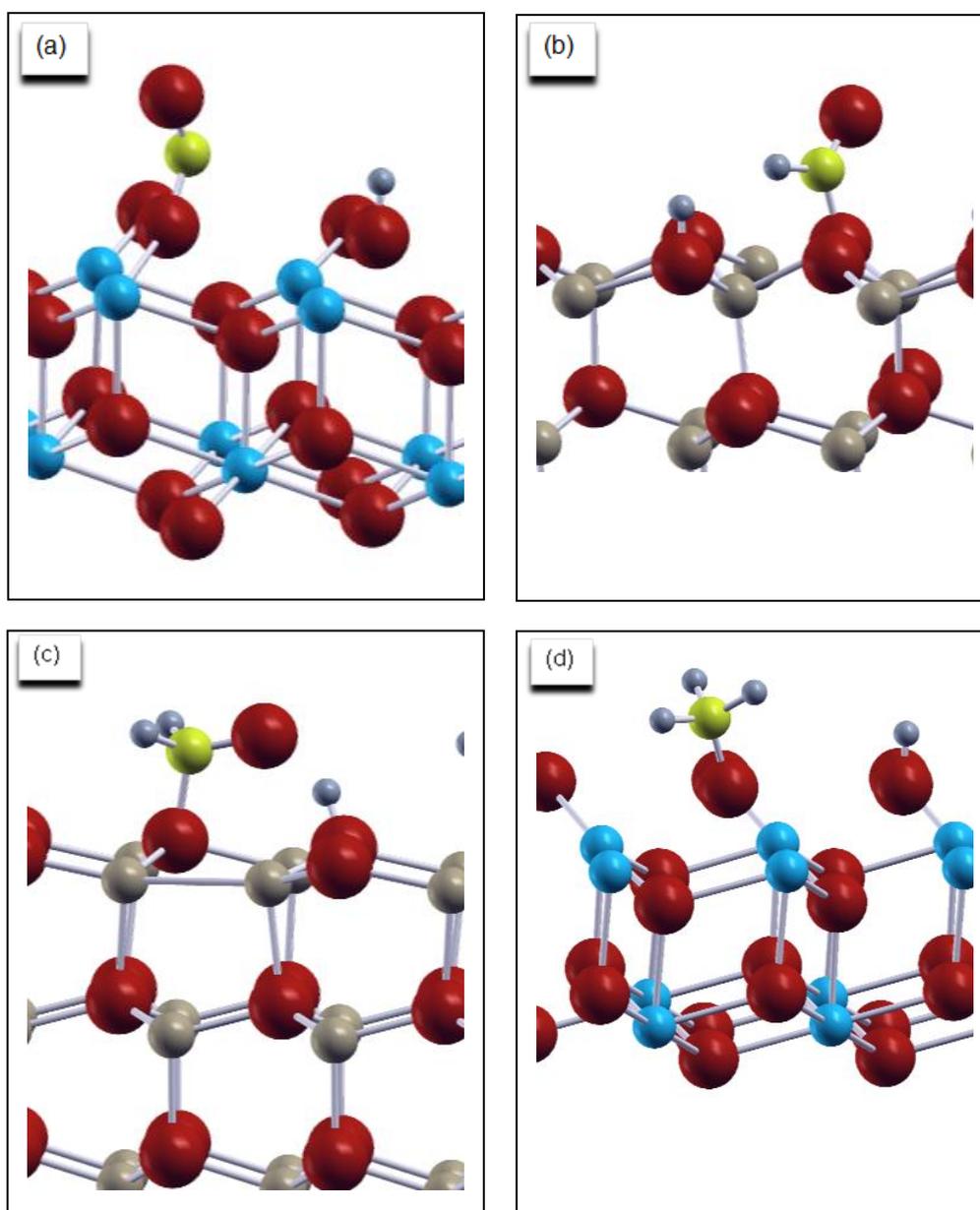
de existencia de las diferentes especies así como la posible dirección de la reacción asociada con ellos (es decir, la existencia de las diferentes especies superficiales como posibles agentes causales del camino de reacción subyacente en la macrocinética observable por medios experimentales).

**7.2.1- Energías relativas de las configuraciones inicial-final, y de los estados de transición.**

Como punto inicial para la búsqueda de los estados de transición se construyeron los diferentes “slabs” para cada superficie de óxido con una determinada configuración inicial y final.

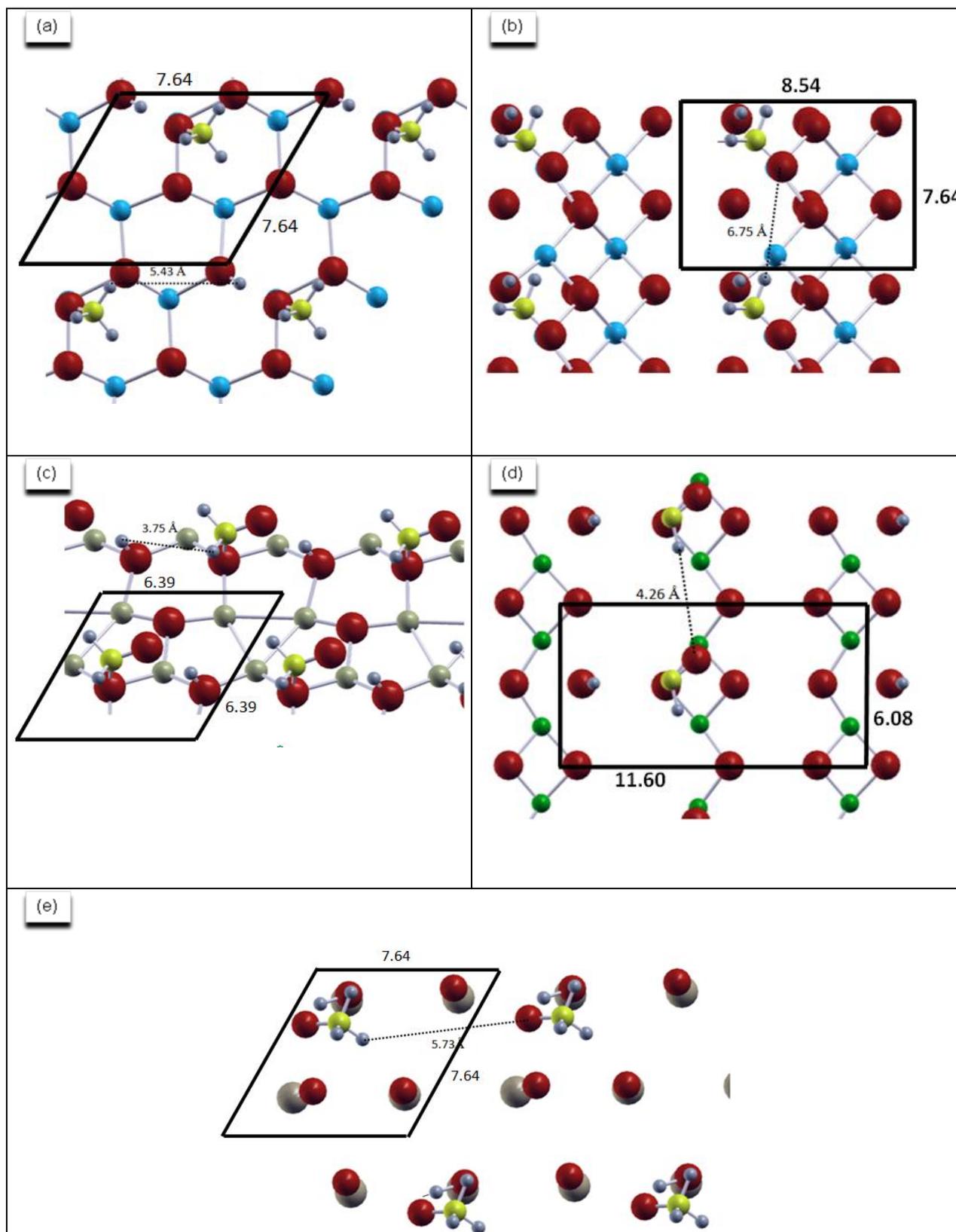
A todas las superficies se les dio la misma configuración inicial para cada reacción ( $\text{CO}+\text{H}$ ,  $\text{HCO}+\text{H}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}+\text{H}$ , y  $\text{H}_3\text{CO}+\text{H}$ ), es decir que la orientación espacial del adsorbato se respetó de acuerdo a lo encontrado en la literatura científica, sin embargo es de suponer, que las distancias entre los adsorbatos y con los átomos de la superficie no son iguales para cada uno de los óxidos de estudio. Luego se dejaron relajar los adsorbatos y, en general, la mitad de las capas atómicas superficiales

A modo de ejemplo mostramos las configuraciones iniciales para: hidrogenación de CO ( $\text{CO}+\text{H}$ ) sobre  $\text{CeO}_2(111)$  (figura 7-1 a), hidrogenación de formil ( $\text{HCO}+\text{H}$ ) sobre  $\text{ZnO}(0001)$  (figura 7-1 b), hidrogenación de formaldehído ( $\text{H}_2\text{CO}+\text{H}$ ) sobre  $\text{ZnO}(0001)\text{vacO}$  (figura 7-1 c) e hidrogenación de metoxi ( $\text{H}_3\text{CO}+\text{H}$ ) sobre  $\text{CeO}_2(111)\text{vacO}$  (figura 7-1 d).



**Figura 7-1** 'Seteo' de partida para las configuraciones iniciales de la formación de: (a) formil (HCO) sobre CeO<sub>2</sub>(111); (b) formaldehído (H<sub>2</sub>CO) sobre ZnO(0001); (c) metoxi (H<sub>3</sub>CO) sobre ZnO(0001)vacO y (d) metanol (H<sub>3</sub>COH) sobre CeO<sub>2</sub>(111).

Se previó también la no-interacción entre adsorbatos al periodizar los slabs, para ello con los cubrimientos detallados en 3.6, se obtuvieron distancias entre ellos, mayores a 4.0 Å, considerando a esta, una distancia suficiente como para despreciar toda interacción entre adsorbatos. En las figuras 7(bis) se muestran algunas vistas tipo “top-view” (las más relevantes), donde se detalla también la mínima distancia entre adsorbatos y la celda unidad de repetición.



**Figura 7-1 (bis)** 'Seteo' de partida para las configuraciones iniciales de la formación de vistas TOP: (a) metanol ( $\text{H}_3\text{COH}$ ) sobre  $\text{CeO}_2(111)$ ; (b) metoxi ( $\text{H}_3\text{CO}$ ) sobre  $\text{CeO}_2(331)$ ; (c) metoxi ( $\text{H}_3\text{CO}$ ) sobre  $\text{ZnO}(0001)\text{vac}$ ; (d) formaldehído ( $\text{H}_2\text{CO}$ ) sobre  $\text{Ga}_2\text{O}_3(100)\text{vac}$  y (e) metanol ( $\text{H}_3\text{COH}$ ) sobre  $\text{ZnO/CeO}_2(111)$ . Distancias en Å

En cuanto a los estados finales (productos) se tomó para todas las superficies, como punto de partida para la relajación atómica, configuraciones con geometrías similares a las ya citadas en el capítulo 1 (figuras 1-9, 1-10, 1-11 y 1-12) para el formil, formaldehído, metoxi y metanol respectivamente, correspondientes al trabajo de K.Chuasiripattana et. al..<sup>14</sup>

A partir de la relajación geométrica de los estados iniciales y finales se obtuvieron los mínimos de energía. Luego, por interpolación lineal, se generó un conjunto de “imágenes” requeridas por el método NEB, y se buscó la imagen de mayor energía (posible estado de transición). Después se corroboró la misma calculando frecuencias. Aquí se debe recordar que el estado de transición posee solo un valor de frecuencia imaginaria.

En este avance, nos encontramos con la disyuntiva de definir las energías relativas de los reactivos y de los productos, como así también la energía de los estados de transición.

Así, deberíamos preguntarnos, ¿Qué entendemos o qué definimos como energías relativas? En primer lugar, la dificultad de definir una energía de adsorción en estas reacciones radica en que los estados adsorptivos en catálisis heterogénea están definidos para especies que existen en fase gaseosa (ecuación 4.1). Empero, solo en dos de las cuatro reacciones aquí estudiadas existen especies en fase gaseosa (formaldehído y metanol), mientras que en las otras dos solo existen como radicales (formil y metoxi), inestables en la fase gas.

Para resolver esta cuestión se utilizará la siguiente estrategia: para aquellas reacciones donde intervienen estas especies radicales: formil (HCO) y metoxi (H<sub>3</sub>CO), se definirán las energías de las configuraciones iniciales y finales, así como las del estado de transición, relativas a CO gaseoso más una fracción de H<sub>2</sub> gaseoso. Así se obtienen las siguientes ecuaciones.

Formación de la especie formil (HCO)

$$\Delta E_{\text{inicial}} = E_{\text{inicial}} - E_{\text{CO(gas)}} - \frac{1}{2} E_{\text{H}_2(\text{gas})} - E_{\text{sup}} \quad (7.3)$$

$$\Delta E_{\text{transición}} = E_{\text{transición}} - E_{\text{CO(gas)}} - \frac{1}{2} E_{\text{H}_2(\text{gas})} - E_{\text{sup}} \quad (7.4)$$

$$\Delta E_{\text{final}} = E_{\text{final}} - E_{\text{CO(gas)}} - \frac{1}{2} E_{\text{H}_2(\text{gas})} - E_{\text{sup}} \quad (7.5)$$

donde:  $E_{\text{inicial}}$ ,  $E_{\text{transición}}$  y  $E_{\text{final}}$  son las energías de los estados inicial, de transición y final respectivamente,  $E_{\text{CO(gas)}}$  es la energía de la molécula de CO en fase gaseosa y  $\frac{1}{2} E_{\text{H}_2(\text{gas})}$  es la energía de 1 átomo de H en la molécula de H<sub>2</sub>.

Formación de formaldehído (H<sub>2</sub>CO)

$$\Delta E_{\text{inicial}} = E_{\text{inicial}} - E_{\text{H}_2\text{CO(gas)}} - E_{\text{sup}} \quad (7.6)$$

$$\Delta E_{\text{transición}} = E_{\text{transición}} - E_{\text{H}_2\text{CO(gas)}} - E_{\text{sup}} \quad (7.7)$$

$$\Delta E_{\text{final}} = E_{\text{final}} - E_{\text{H}_2\text{CO(gas)}} - E_{\text{sup}} \quad (7.8)$$

donde:  $E_{\text{inicial}}$ ,  $E_{\text{transición}}$  y  $E_{\text{final}}$  son las energías de los estados inicial, final y de transición respectivamente y  $E_{\text{H}_2\text{CO(gas)}}$  es la energía de la especie formaldehído libre.

Formación de la especie metoxi ( $H_3CO$ )

$$\Delta E_{\text{inicial}} = E_{\text{inicial}} - E_{\text{CO(gas)}} - \frac{3}{2}E_{\text{H}_2(\text{gas})} - E_{\text{sup}} \quad (7.9)$$

$$\Delta E_{\text{transición}} = E_{\text{transición}} - E_{\text{CO(gas)}} - \frac{3}{2}E_{\text{H}_2(\text{gas})} - E_{\text{sup}} \quad (7.10)$$

$$\Delta E_{\text{final}} = E_{\text{final}} - E_{\text{CO(gas)}} - \frac{3}{2}E_{\text{H}_2(\text{gas})} - E_{\text{sup}} \quad (7.11)$$

donde  $E_{\text{inicial}}$ ,  $E_{\text{transición}}$  y  $E_{\text{final}}$  son las energías de los estados inicial, final y de transición respectivamente,  $E(\text{CO})$  es la energía de la molécula CO en fase gaseosa y  $\frac{3}{2}E(\text{H}_2)$  es la energía de 3 átomos de H de las moléculas de  $\text{H}_2$ .

Formación de metanol ( $H_3COH$ )

$$\Delta E_{\text{inicial}} = E_{\text{inicial}} - E_{\text{H}_3\text{COH(gas)}} - E_{\text{sup}} \quad (7.12)$$

$$\Delta E_{\text{transición}} = E_{\text{transición}} - E_{\text{H}_3\text{COH(gas)}} - E_{\text{sup}} \quad (7.13)$$

$$\Delta E_{\text{final}} = E_{\text{final}} - E_{\text{H}_3\text{COH(gas)}} - E_{\text{sup}} \quad (7.14)$$

donde:  $E_{\text{inicial}}$ ,  $E_{\text{transición}}$  y  $E_{\text{final}}$  son las energías de los estados inicial, final y de transición respectivamente y  $E_{\text{H}_3\text{COH(gas)}}$  es la energía de la molécula de metanol libre.

A continuación se reportan todos los valores de las energías relativas a las configuraciones iniciales y finales para las cuatro reacciones sobre todas las superficies estudiadas, a saber: Tabla 7-1, formación de formil (HCO); tabla 7-2, formación de formaldehído (H<sub>2</sub>CO); tabla 7-3, formación de metoxi (H<sub>3</sub>CO) y tabla 7-4, formación de metanol (H<sub>3</sub>COH).

Cabe hacer notar que las celdas para la formación de la especie metoxi sobre la superficie ZnO/CeO<sub>2</sub>(111) de la tabla 7-3 se encuentran sin valores. Esto es debido a que existe una fuerte repulsión de la especie metoxi por parte de la superficie. Esta superficie fue modelada con un cubrimiento total de oxígenos expuestos y, por esa razón, no será posible hacer un análisis para la formación de metoxi sobre esta superficie. Sin embargo, se debe destacar el importante incremento en la estabilidad que muestra este sistema al incorporar un átomo de H sobre la superficie, como se hace para la formación de metanol a partir de la especie metoxi. En los apartados siguientes se analizarán en detalle los datos aquí reportados.

<i>Substrato</i>	<i>Energía relativa (eV)</i> $\Delta E_{\text{inicial}}$ <i>Reactivos (CO + H)</i>	<i>Energía relativa (eV)</i> $\Delta E_{\text{final}}$ <i>Producto formil (HCO)</i>
ZnO(0001)	-2.02	-2.66
ZnO(0001)vacO	-0.73	-1.57
ZnO/CeO <sub>2</sub> (111)	-1.98	-0.67
CeO <sub>2</sub> (111)	0.76	-0.83
CeO <sub>2</sub> (111)vacO	0.38	-0.05
CeO <sub>2</sub> (331)	0.05	-1.27
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (100)	-2.44	-2.53
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (100)vacO	1.72	1.39

**Tabla 7-1** Energías relativas de las configuraciones inicial y final para la formación de la especie formil (HCO) desde CO + H sobre las superficies (substratos) indicados.

<i>Substrato</i>	<i>Energía relativa (eV)</i>	<i>Energía relativa (eV)</i>
	$\Delta E_{\text{inicial}}$ <i>Reactivo (HCO + H)</i>	$\Delta E_{\text{final}}$ <i>Producto formaldehído (H<sub>2</sub>CO)</i>
ZnO(0001)	-3.23	-0.40
ZnO(0001)vacO	-1.39	0.16
ZnO/CeO <sub>2</sub> (111)	-2.96	-3.05
CeO <sub>2</sub> (111)	-0.49	-0.72
CeO <sub>2</sub> (111)vacO	0.54	-1.05
CeO <sub>2</sub> (331)	-1.09	-1.11
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (100)	0.5	-3.19
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (100)vacO	2.3	-0.98

**Tabla 7-2** Energías relativa de las configuraciones inicial y final para la formación de la especie formaldehído (H<sub>2</sub>CO) desde HCO + H sobre las superficies (substratos) indicados.

<i>Substrato</i>	<i>Energía relativa (eV)</i>	<i>Energía relativa (eV)</i>
	$\Delta E_{\text{inicial}}$ <i>reactivos (HCHO + H)</i>	$\Delta E_{\text{final}}$ <i>producto metoxi (H<sub>3</sub>CO)</i>
ZnO(0001)	-2.22	1.12
ZnO(0001)vacO	-0.87	-2.14
ZnO/CeO <sub>2</sub> (111)	-----	-----
CeO <sub>2</sub> (111)	-2.19	-1.69
CeO <sub>2</sub> (111)vacO	-1.36	-3.46
CeO <sub>2</sub> (331)	-2.19	-1.61
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (100)	-2.32	-1.32
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (100)vacO	1.41	-0.51

**Tabla 7-3** Energías relativas de las configuraciones inicial y final para la formación de la especie metoxi (H<sub>3</sub>CO) desde H<sub>2</sub>CO + H sobre las superficies (substratos) indicados.

<i>Substrato</i>	<i>Energía relativa (eV)</i>	<i>Energía relativa (eV)</i>
	$\Delta E_{\text{inicial}}$ <i>Reactivo ( H<sub>3</sub>CO + H )</i>	$\Delta E_{\text{final}}$ <i>Producto metanol ( H<sub>3</sub>COH )</i>
ZnO(0001)	0.6	-0.31
ZnO(0001)vacO	-1.76	-1.31
ZnO/CeO <sub>2</sub> (111)	2.42	2.23
CeO <sub>2</sub> (111)	-2.25	-2.3
CeO <sub>2</sub> (111)vacO	-1.22	-1.56
CeO <sub>2</sub> (331)	-2.24	-1.94
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (100)	-3.3	-2.81
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (100)vacO	1.92	1.17

**Tabla 7-4** Energías relativas de las configuraciones inicial y final para la formación de la especie metanol (H<sub>3</sub>COH) desde H<sub>3</sub>CO + H sobre las superficies (substratos) indicados.

### **7.3- Energías de reacción y activación de las especies: formil (HCO), formaldehído (H<sub>2</sub>CO), metoxi (H<sub>3</sub>CO) y metanol (H<sub>3</sub>COH).**

En este apartado se reporta y se analiza todo lo concerniente a las energías de reacción y de activación provenientes de la búsqueda de los estados de transición para cada especie indicada en el título y sobre cada superficie estudiada.

Las energías de reacción fueron halladas como la diferencia entre las energías de las configuraciones final e inicial (ecuación 7-15),

$$E_{\text{reac}} = E_{\text{productos}} - E_{\text{reactivos}} \quad (7.15)$$

y para el cálculo de las barreras de activación, éstas se calcularon como la diferencia entre la energía del estado de transición y la energía del estado inicial (ecuación 7-16),

$$E_{\text{activación}} = E_{\text{transición}} - E_{\text{inicial}} \quad (7.16)$$

Para el cálculo de las energías de los estados de transición de las diferentes reacciones se procedió a buscar inicialmente un posible estado de transición mediante el método NEB. Dicho procedimiento fue desarrollado en el capítulo 3 (3.7). Como ya se ha descrito, inicialmente se genera por simple interpolación una serie de imágenes entre la configuración inicial y final de cada reacción, y luego el método NEB busca un máximo de energía (en el punto silla) en la hiper superficie de energía potencial para las diferentes imágenes, caracterizando así al sistema con una sola frecuencia imaginaria de vibración.

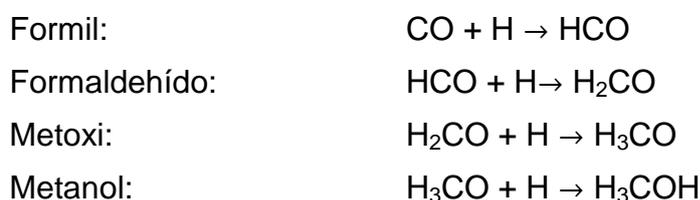
Para la búsqueda de los estados de transición con el método NEB se usó el código VASP 5.3.1.<sup>12-15</sup>

La búsqueda de estados de transición es de por sí un trabajo computacional largo y tedioso, de prueba y error. La dificultad de esta búsqueda aumenta conforme aumente la diferencia geométrica entre las configuraciones inicial y final. Entre las reacciones estudiadas en esta tesis hay dos donde la diferencia geométrica entre la

configuración inicial y final es pequeña: formación de formil y de metanol, mientras que en las reacciones para la formación de formaldehído y metanol existen diferencias geométricas significativas entre las configuraciones final e inicial.

A continuación se reportan, en la tabla 7-5, todas las energías de reacción y activación de las siguientes reacciones para la formación de las diferentes especies sobre todas las superficies estudiadas.

Formaciones:



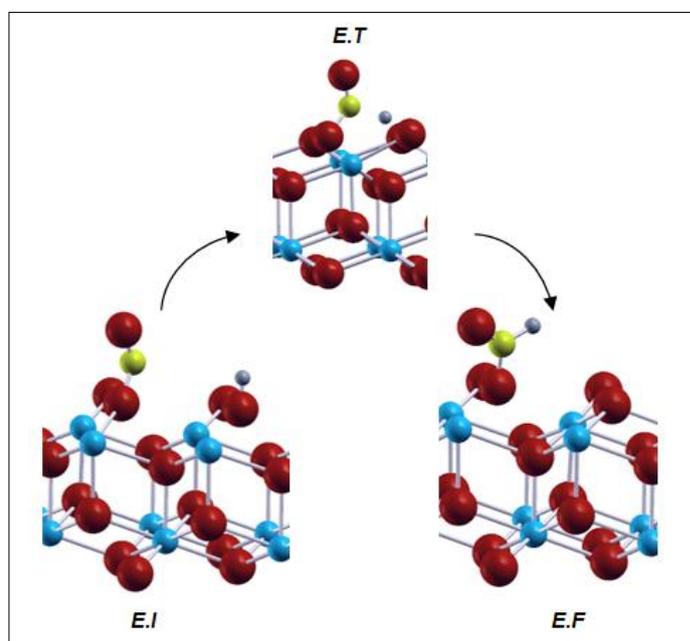
Nótese que en la tabla 7-5 hay celdas sin valores indicados para la energía de activación de algunas superficies. Esos estados de transición, que constituyen alrededor de un 25% del total, no pudieron ser encontrados por el método NEB. En el apartado siguiente se buscará la metodología más óptima para cuantificar las barreras de activación faltantes con el 75 % de los estados de transición hallados.

<i>Substrato</i>	<i>Formación</i>	<i>E reacción(eV)</i>	<i>E activación(eV)</i>
<i>ZnO(0001)</i>	<i>Formil</i>	-0.64	0.14
	<i>Formaldehído</i>	2.83	3.05
	<i>Metoxi</i>	3.34	-----
	<i>Metanol</i>	-0.91	0.4
<i>ZnO(0001)vacO</i>	<i>Formil</i>	-0.84	0.1
	<i>Formaldehído</i>	1.55	2.01
	<i>Metoxi</i>	-1.27	0.37
	<i>Metanol</i>	0.13	-----
<i>ZnO/CeO<sub>2</sub>(111)</i>	<i>Formil</i>	1.31	1.24
	<i>Formaldehído</i>	-0.09	0.48
	<i>Metoxi</i>	-----	-----
	<i>Metanol</i>	-0.22	0.9
<i>CeO<sub>2</sub>(111)</i>	<i>Formil</i>	-1.59	0.14
	<i>Formaldehído</i>	-0.23	2.97
	<i>Metoxi</i>	0.5	2.15
	<i>Metanol</i>	-0.05	0.13
<i>CeO<sub>2</sub>(111)vacO</i>	<i>Formil</i>	-0.43	-----
	<i>Formaldehído</i>	-1.59	0.89
	<i>Metoxi</i>	-2.1	0.19
	<i>Metanol</i>	-0.72	-----
<i>CeO<sub>2</sub>(331)</i>	<i>Formil</i>	-1.31	0.17
	<i>Formaldehído</i>	-0.02	-----
	<i>Metoxi</i>	0.58	2.36
	<i>Metanol</i>	0.3	0.51
<i>Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(100)</i>	<i>Formil</i>	-0.09	1.21
	<i>Formaldehído</i>	-3.69	1.37
	<i>Metoxi</i>	1.1	-----
	<i>Metanol</i>	0.49	-----
<i>Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(100)vacO</i>	<i>Formil</i>	-0.33	1.05
	<i>Formaldehído</i>	-3.28	0.39
	<i>Metoxi</i>	-1.92	-----
	<i>Metanol</i>	-0.75	0.7

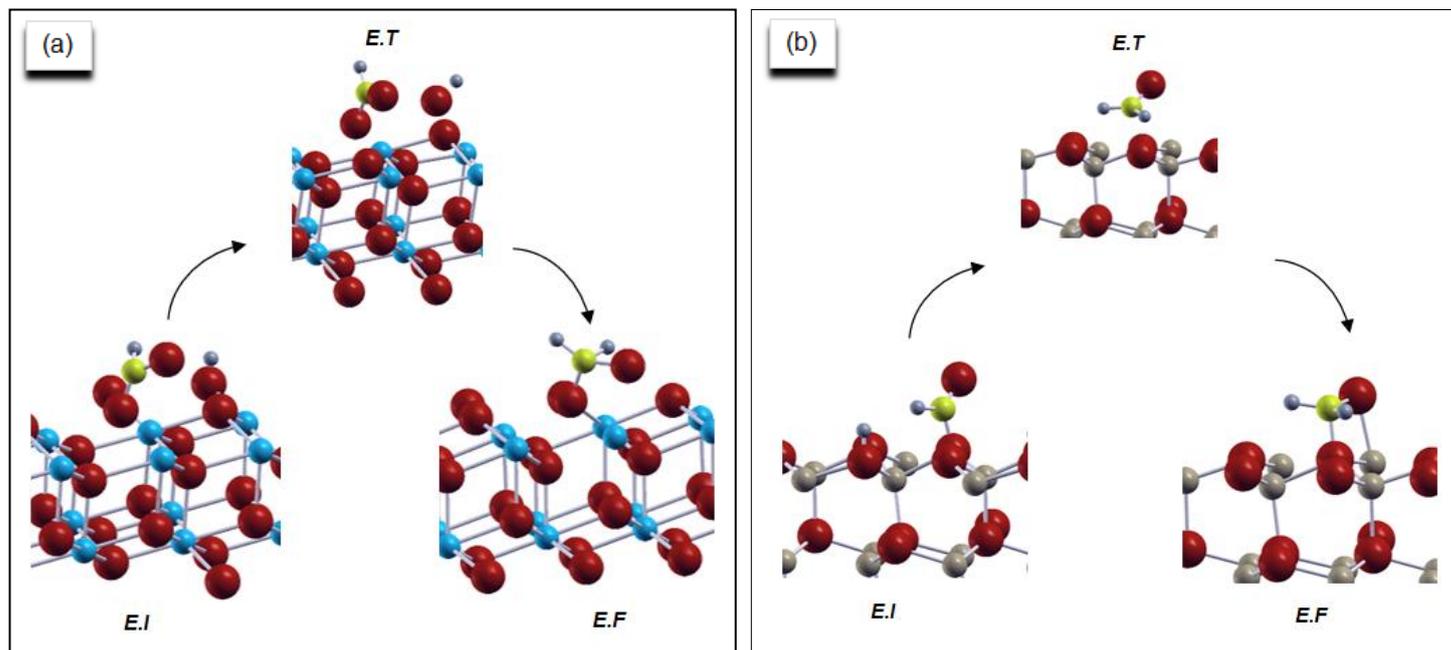
**Tabla 7-5** Energías de reacción y de activación para la formación de las distintas especies sobre todas las superficies estudiadas.

### 7.3.1- Geometrías de los estados inicial, final y de transición

Una observación importante que se debe hacer es acerca de las geometrías obtenidas para los diferentes estados de transición. Se ha encontrado que las geometrías de los estados iniciales, finales y de transición en las diferentes superficies son similares, habiendo sólo alguna excepción en el caso de la formación de metoxi, donde la geometría del estado de transición difiere significativamente de los estados finales e iniciales. Por consiguiente, se reportan sólo algunas gráficas de las geometrías de los estados de transición, al considerar que el resto contiene información redundante.



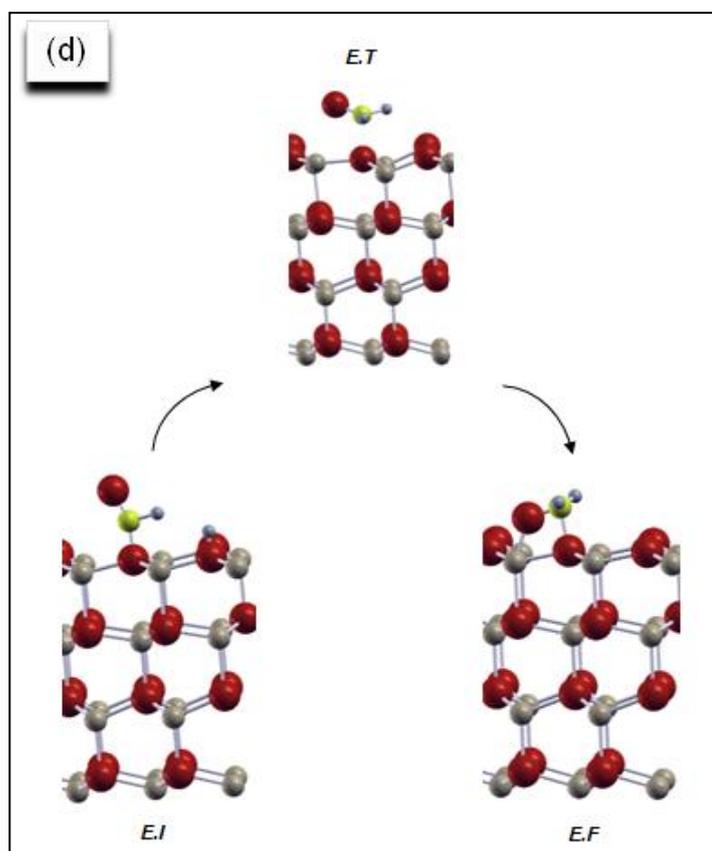
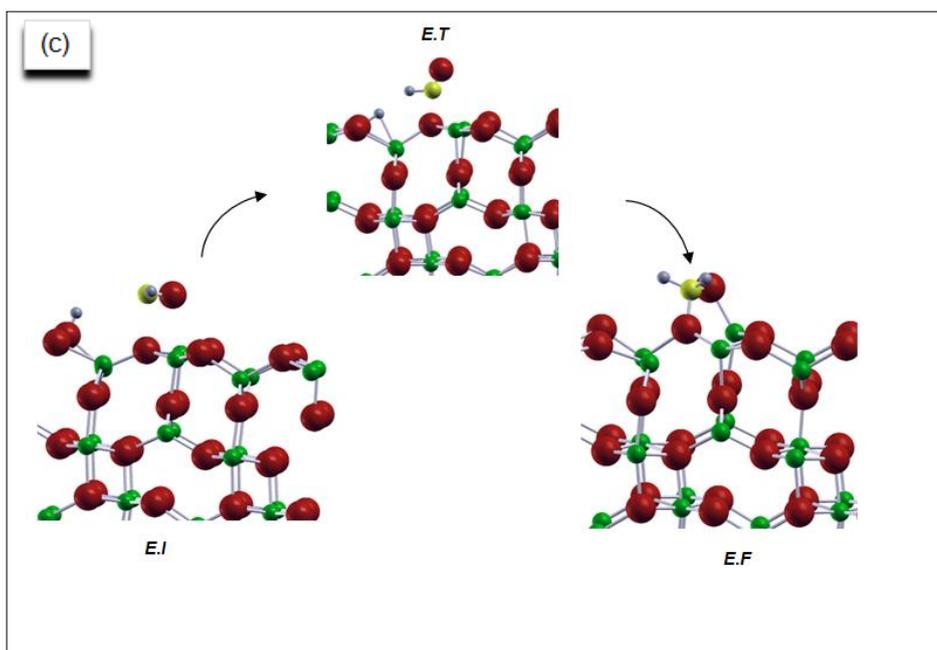
**Figura 7-2** Configuraciones inicial (E.I) – transición (E.T) – final (E.F), para la formación de la especie formil (HCO) sobre  $\text{CeO}_2(111)$ . Geometría del estado de transición similar al estado inicial.



**Figura 7-3** Configuraciones inicial (E.I) –transición (E.T) –final (E.F), para la formación de la especie formaldehído (H<sub>2</sub>CO).

(a) CeO<sub>2</sub>(111)vacO

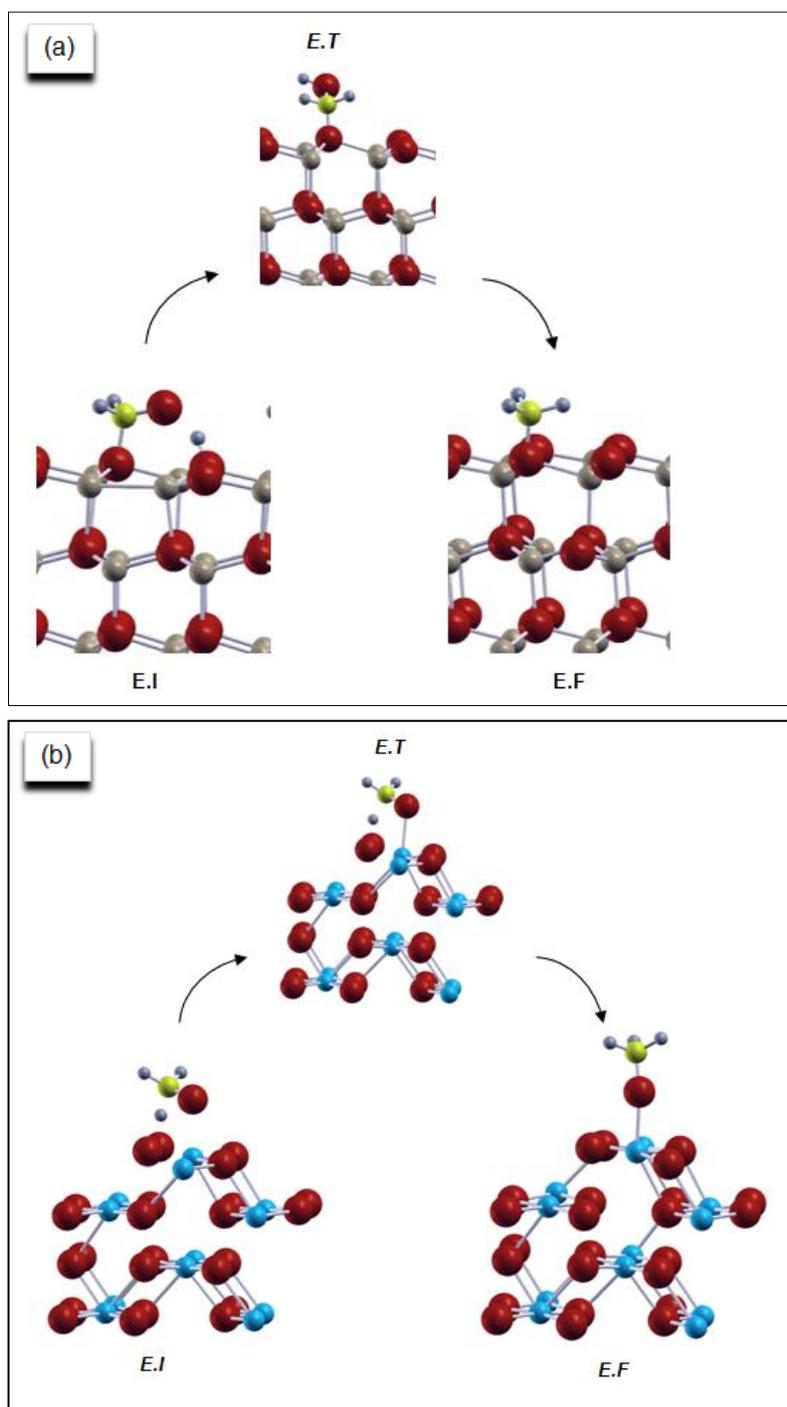
(b) ZnO(0001)



**Figura 7-3** (Cont.) Configuraciones inicial (E.I) –transición (E.T) –final (E.F), para la formación de la especie formaldehído (H<sub>2</sub>CO).

(c) Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(100)

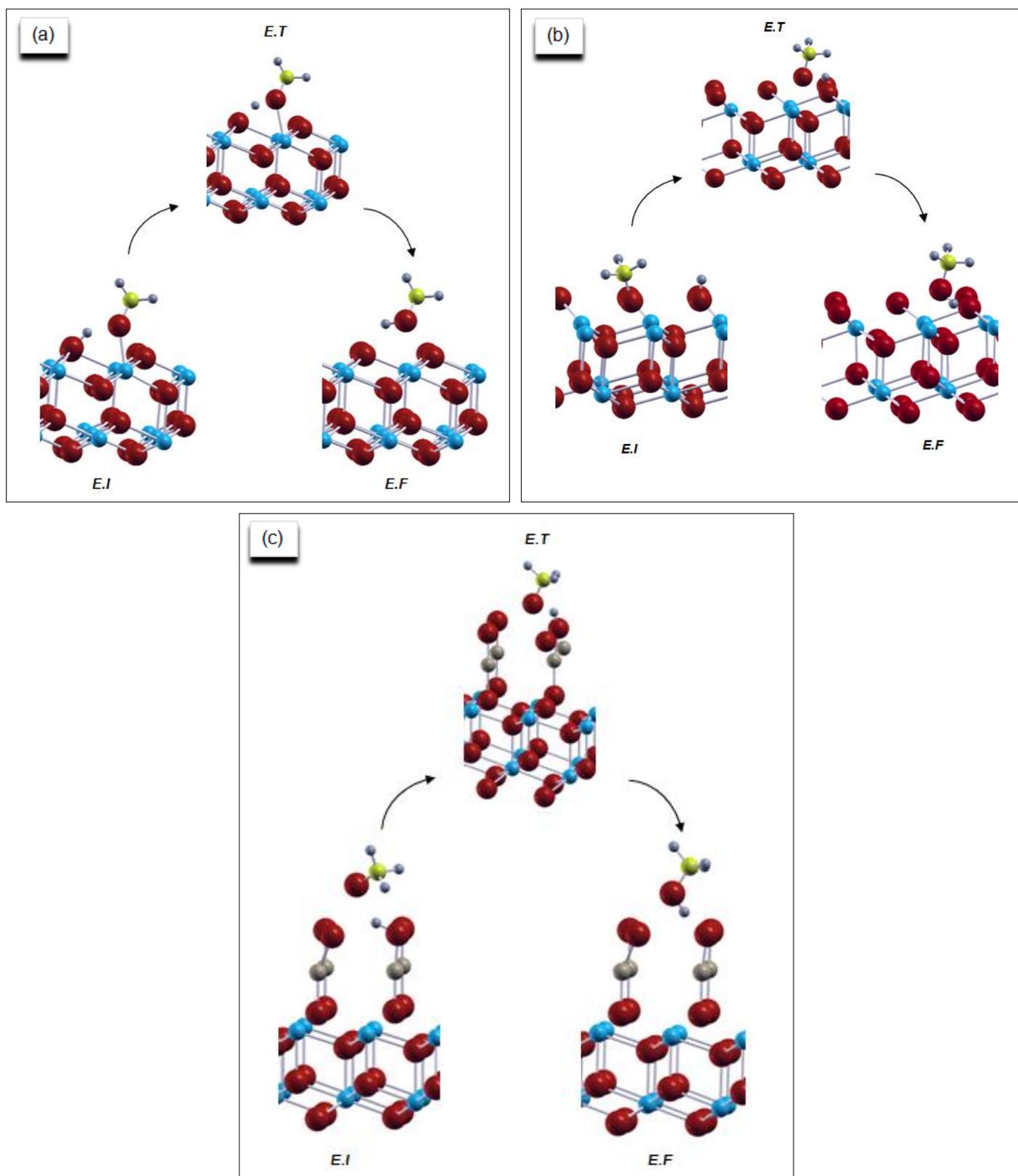
(d) ZnOvacO(0001)



**Figura 7-4** Configuraciones inicial (E.I) –transición (E.T) –final (E.F), para la formación de la especie metoxi (H<sub>3</sub>CO).

(a) ZnOvacO(0001)

(b) CeO<sub>2</sub>(331)



**Figura 7-5** Configuraciones inicial (E.I) –transición (E.T) –final (E.F), para la formación de la especie metanol ( $\text{H}_3\text{COH}$ ).

- (a)  $\text{CeO}_2(111)$
- (b)  $\text{CeO}_2(111)\text{vacO}$
- (c)  $\text{ZnO/CeO}_2(111)$

#### **7.4- Relaciones BEP (Brönsted-Evans-Polany) – Descriptores iniciales y finales.**

Con el fin de hallar todos los valores de las energías de activación (ver tabla 7-5), se analizarán diferentes herramientas utilizando aquellos valores que pudieron ser calculados, para poder predecir o estimar los faltantes.

En el capítulo 1, apartado (1.5.2), se trató con un fin predictivo a las relaciones lineales tipo BEP.<sup>16</sup>

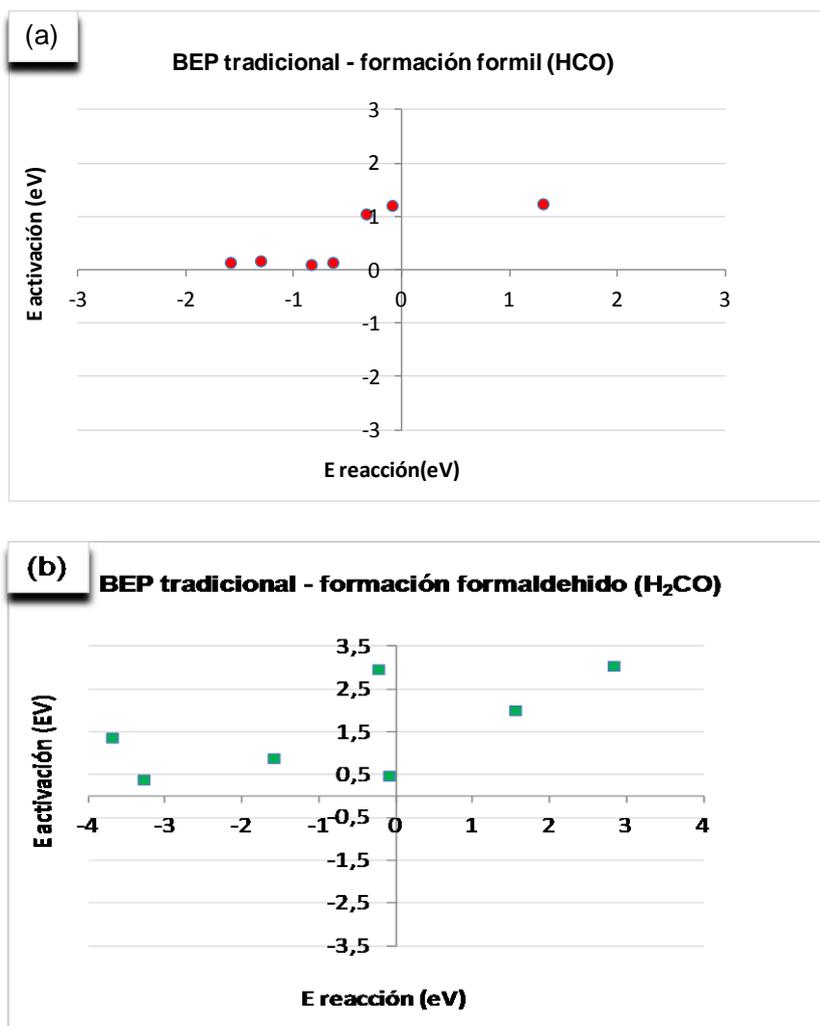
$$E_{\text{act}} = \alpha E_{\text{reac}} + \beta \quad (7.17)$$

Llamaremos a la relación 7.17, relación BEP-tradicional.

El objetivo ahora es encontrar una relación lineal entre las energías de activación y reacción, con los valores hallados con el método NEB, para cada una de las cuatro reacciones de hidrogenación sobre todas las superficies estudiadas. Entonces, ajustaremos mediante cuadrados mínimos la ecuación de una recta como la 7.17, que pueda servirnos como predictor para hallar los valores faltantes de la tabla 7-5. De esta forma, a partir del valor de la energía de reacción sobre las abscisas de la recta ajustada, se podrá hallar el valor estimado de la energía de activación que se corresponde con la ecuación 7.17.

En la Figura 7-6 se grafican, para las cuatro reacciones estudiadas, los valores de energías de activación y reacción de la tabla 7-5.

Como puede observarse, se ha encontrado solamente una relación lineal para la formación de la especie metoxi, figura 7-6 (c).



**Figura 7-6** BEP tradicional para las formaciones de: (a) formil (HCO); (b) formaldehído (H<sub>2</sub>CO); (c) metoxi (H<sub>3</sub>CO) y (d) metanol (H<sub>3</sub>COH).

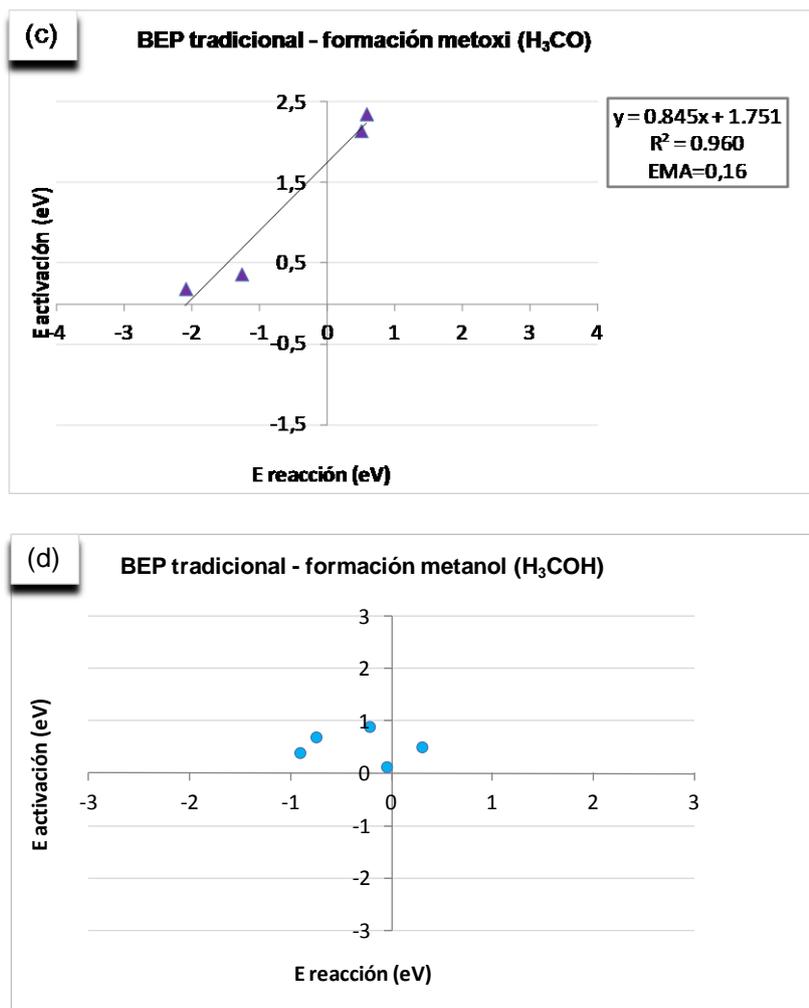


Figura 7-6 (Cont.) BEP tradicional para las formaciones de: (c) metoxi (H<sub>3</sub>CO) y (d) metanol (H<sub>3</sub>COH).

Sobre la figura 7-6 (c) (para la formación de metoxi), se graficó también la recta lineal de ajuste, encontrada por cuadrados mínimos, como así también se calculó el error absoluto (EA) como:

$$\text{Error}_{\text{Absoluto}} = E_{\text{real}} - E_{\text{ajuste}} \quad (7.18)$$

donde  $E_{\text{real}}$  es el valor de energía encontrado por vía método NEB y ecuación (7.11), y  $E_{\text{ajuste}}$  es el valor de energía obtenido desde los valores de energía de reacción y la recta de ajuste.

En principio se buscó una relación lineal con la BEP-tradicional que involucrara, en un mismo gráfico, todas las superficies y todas las reacciones de hidrogenación. En la figura 7-7 se reportan sobre un mismo gráfico los valores de

energías de activación y reacción para todas las reacciones y superficies de óxidos en estudio.

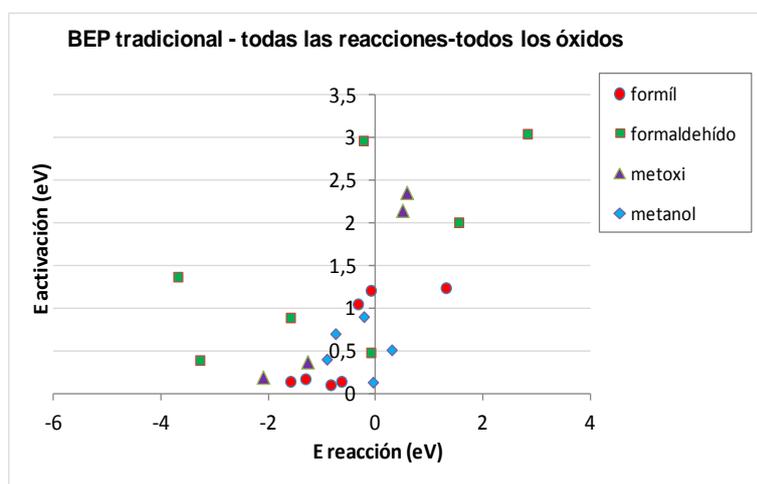


Figura 7-7 BEP tradicional para todas las superficies y todas las reacciones estudiadas

Como se puede observar la “nube” de puntos no sigue una relación lineal. Sin embargo, este gráfico pone en evidencia los porcentajes de las reacciones endotérmicas (energías de reacción negativas) y exotérmicas (energías de reacción positivas) que se encontraron en este estudio, teniéndose aproximadamente un 75% de reacciones exotérmicas y un 25 % endotérmicas.

Hasta aquí solo se ha hallado una relación predictiva de las energías de activación de las cuatro reacciones de hidrogenación consideradas. Sin embargo, se puede buscar aún alguna otra relación de tipo lineal que permita predecir las energías de activación faltantes. Algunos autores han encontrado relaciones lineales en base a descriptores diferentes de la energía de reacción. Por ejemplo, J.L.C Fajín et al.<sup>17</sup> encontraron relaciones lineales para la reacción de disociación de CH<sub>3</sub>OH sobre diferentes superficies metálicas en base a descriptores tales como la energía de co-adsorción de las especies CH<sub>3</sub>O y H y también descriptores en base a la energía de la adsorción de un átomo de oxígeno. Otros autores, como S. Wang et al.,<sup>18</sup> estudiando superficies de metales de transición, encontraron relaciones lineales con descriptores en base a la energía de disociación de las moléculas de CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>.

A. Vojvodic et.al.<sup>19</sup> probaron que es posible construir relaciones BEP para óxidos de metales de transición, las que son fuertemente dependientes de las propiedades de enlace de la disociación de la molécula y/o de la reactividad de la superficie. K.Lee et al.,<sup>20</sup> en un estudio DFT sobre superficies binarias Rh-Ni, para reacciones de disociación de C-H, O-H, C-C, C-O y C-OH, consideraron descriptores en base a la energía relativa de los estados final o inicial.

A partir de estos trabajos se ensayaron aquí diversos descriptores y se encontró que los últimos mencionados son los más apropiados en cuanto a los sistemas estudiados en esta tesis.

Con respecto al estado inicial:

$$\Delta E_{\text{transición}} = \alpha \Delta E_{\text{inicial}} + \beta \quad (7.19)$$

Con respecto al estado final:

$$\Delta E_{\text{transición}} = \alpha' \Delta E_{\text{final}} + \beta' \quad (7.20)$$

donde:

- $\Delta E_{\text{transición}} = E_{\text{transición}} - E_{\text{molécula}} - E_{\text{sup}}$
- $\Delta E_{\text{inicial}} = E_{\text{inicial}} - E_{\text{molécula}} - E_{\text{sup}}$
- $\Delta E_{\text{final}} = E_{\text{final}} - E_{\text{molécula}} - E_{\text{sup}}$

Aquí,  $E_{\text{inicial}}$ ,  $E_{\text{transición}}$  y  $E_{\text{final}}$  son las energías de los estados de inicial, transición y final respectivamente y  $E_{\text{molécula}}$  es la energía de la molécula gaseosa o de CO gaseoso más una fracción de  $H_2$ , tal como se discutió en 7.2.1.

A continuación se muestran las gráficas correspondientes para estos descriptores: el descriptor referido a la configuración inicial (7.14), y el referido a la configuración final (7.14) para todos los óxidos. En aquellos gráficos donde la

correlación de la dispersión supera el valor de 0.7 se ajusta la recta y se calcula el error medio absoluto (EMA).

- Figura 7-8: Reacción de formación de formil (HCO).
- Figura 7-9: Reacción de formación de formaldehído (H<sub>2</sub>CO).
- Figura 7-10: Reacción de formación de metoxi (H<sub>3</sub>CO).
- Figura 7-11: Reacción de: formación de metanol (H<sub>3</sub>COH).

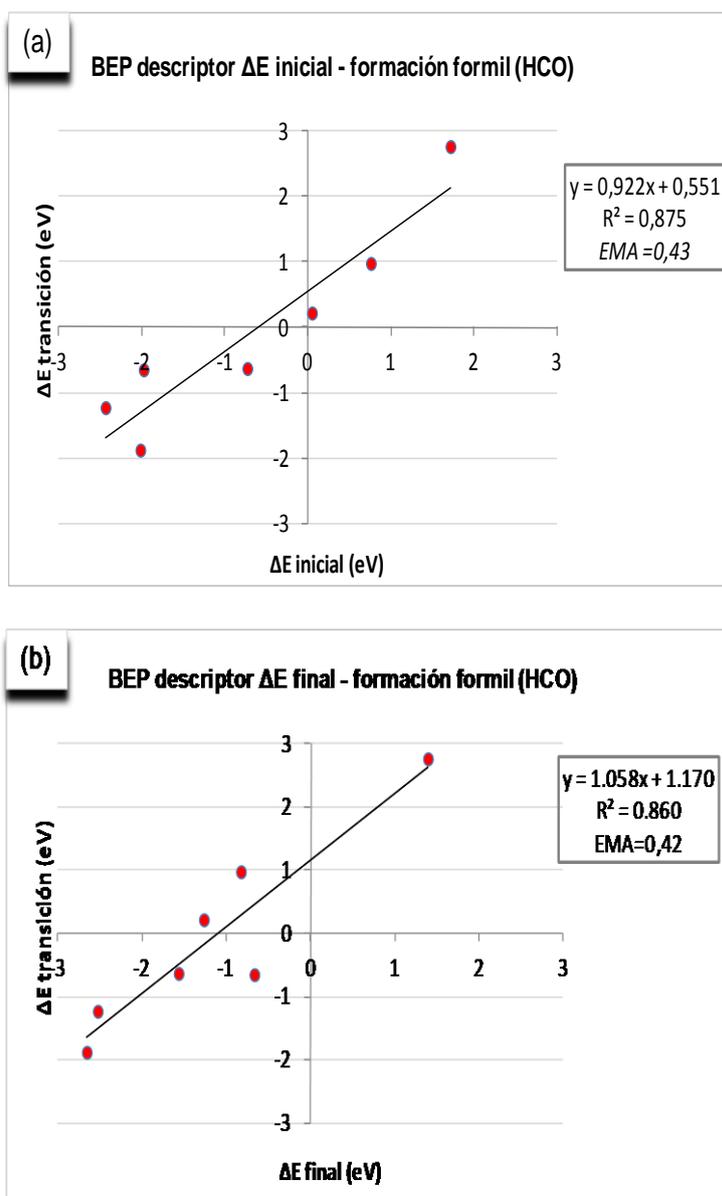
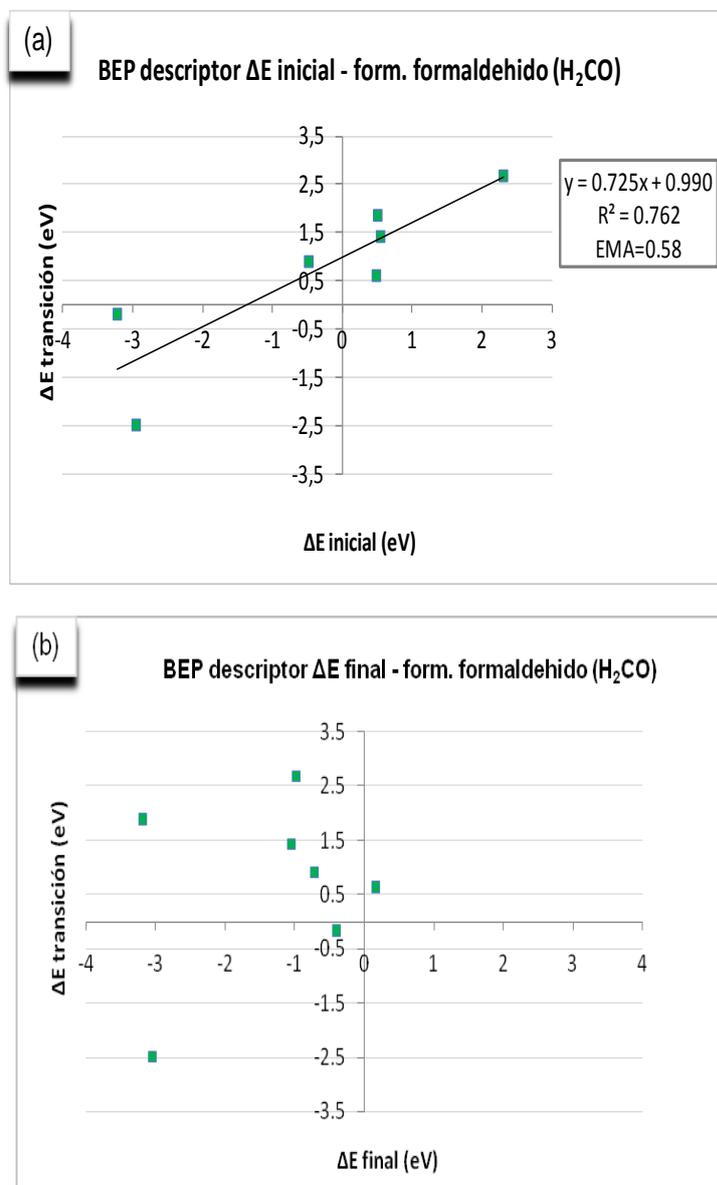
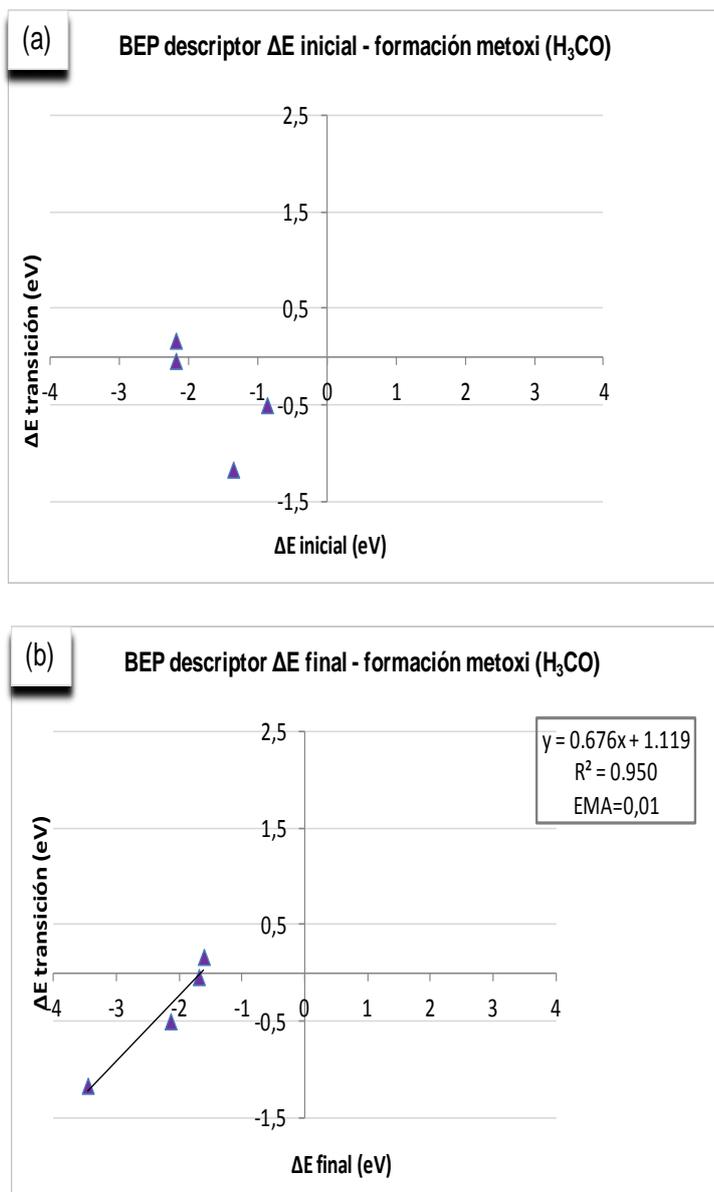


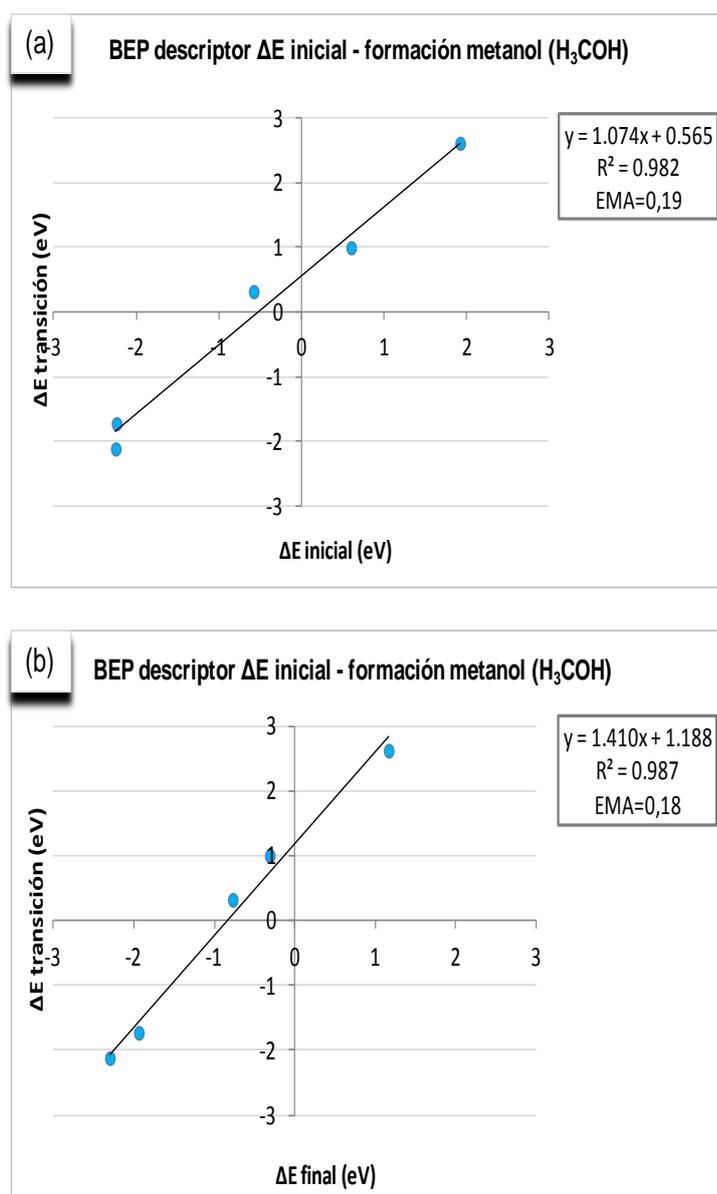
Figura 7-8 Relación BEP para la formación de formil (HCO) con los descriptores: (a)  $\Delta E$  inicial y (b)  $\Delta E$  final.



**Figura 7-9** Relación BEP para la formación de formaldehído ( $H_2CO$ ) con los descriptores: (a)  $\Delta E$  inicial y (b)  $\Delta E$  final.



**Figura 7-10** Relación BEP para la formación de metoxi ( $H_3CO$ ) con los descriptores: (a)  $\Delta E$  inicial y (b)  $\Delta E$  final.



**Figura 7-11** Relación BEP para la formación de metanol ( $H_3COH$ ) con los descriptores: (a)  $\Delta E$  inicial y (b)  $\Delta E$  final.

A partir de las figuras 7-8 a 7-11 se puede observar que se encontraron varias relaciones lineales utilizando los descriptores BEP relativos al estado inicial y/o al estado final.

Para la reacción de hidrogenación de CO, con formación de formil (figura 7-8), se puede considerar a los dos descriptores como aceptables, por tener similares coeficientes de correlación lineal.

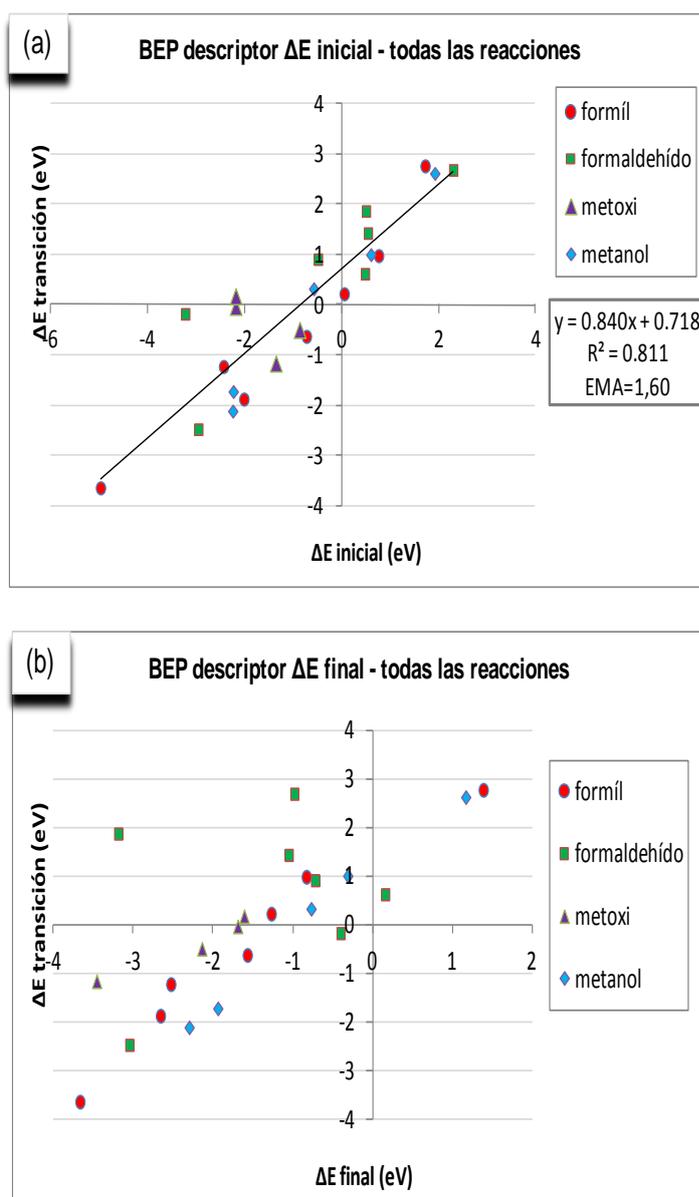
Para la reacción de hidrogenación de formil, con formación de formaldehído (figura 7-9), se encuentra un coeficiente de correlación bajo (0.762) utilizando un descriptor relativo al estado inicial; sin embargo éste es el único posible para esta reacción. Aquí se debe hacer la advertencia de los errores que puedan cometerse para predecir las barreras energéticas de activación.

En la literatura científica se presentan coeficientes de correlación para ajustes lineales BEP relativamente bajos, menores a 0.70,<sup>17</sup> como así también ajustes lineales con solo tres puntos.<sup>21</sup> En particular, nosotros creemos que los resultados de tales ajustes no pueden ser confiables para realizar interpolaciones lineales.

Para la hidrogenación de formaldehído, con formación de metoxi (figura 7-10), se encuentra un buen ajuste con el descriptor relativo a la energía final el cual, junto con el descriptor ya obtenido para la BEP tradicional en figura 7-6 (c), constituyen dos descriptores aceptables para la búsqueda de barreras de activación faltantes.

Por último, en el caso de la hidrogenación de metoxi, con formación del metanol (figura 7-11), se obtiene para ambos descriptores un alto coeficiente de correlación dando así dos predictores validos para la interpolación y obtención de barreras de activación.

A continuación se reportan gráficos con los valores de todas las reacciones sobre todas las superficies de óxidos, como se hizo para el caso de la BEP-tradicional, pero en este caso para los descriptores referidos al estado inicial y final, figuras 7-12 (a) y 7-12 (b) respectivamente.



**Figura 7-12** Relación BEP para todas las reacciones, sobre todos los óxidos de estudio, descriptor:  $\Delta E$  inicial (a),  $\Delta E$  final (b).

Como se observa de las gráficas, para todas las reacciones se encuentra un posible ajuste para BEP con descriptor relativo a la energía inicial, ver figura 7-12 (a). Sin embargo, al tener en algunas reacciones dos posibles predictores, como lo es para la formación de formil (figura 7.8), metoxi (figuras 7.6-c y 7.10-b) y metanol (figura 7.11), se podrán comparar las tres interpolaciones.

De acuerdo a los resultados obtenidos, se pueden destacar los siguientes descriptores, por mostrar relaciones lineales aceptables para futuras predicciones:

- Formación de formil (HCO)

*relativo al estado inicial:*

$$\Delta E_{\text{transición}} = 0.92\Delta E_{\text{inicial}} + 0.55 \quad (7.21)$$

*relativo al estado final:*

$$\Delta E_{\text{transición}} = 1.06\Delta E_{\text{final}} + 1.17 \quad (7.22)$$

- Formación de formaldehído (H<sub>2</sub>CO)

*relativo al estado inicial:*

$$\Delta E_{\text{transición}} = 0.73\Delta E_{\text{inicial}} + 0.99 \quad (7.23)$$

- Formación de metoxi (H<sub>3</sub>CO)

*BEP - tradicional:*

$$\Delta E_{\text{activación}} = 0.85\Delta E_{\text{reacción}} + 1.75 \quad (7.24)$$

*relativo al estado final:*

$$\Delta E_{\text{transición}} = 0.67\Delta E_{\text{final}} + 1.12 \quad (7.25)$$

- Formación de metanol (H<sub>3</sub>COH)

*relativo al estado inicial:*

$$\Delta E_{\text{transición}} = 1.07\Delta E_{\text{inicial}} + 0.56 \quad (7.26)$$

*relativo al estado final:*

$$\Delta E_{\text{transición}} = 1.41\Delta E_{\text{final}} + 1.19 \quad (7.27)$$

También se pondrá en consideración el predictor referido al estado inicial de la figura 7-12 (a) correspondiente a todas las reacciones.

$$\Delta E_{\text{transición}} = 0.84\Delta E_{\text{inicial}} + 0.718 \quad (7.28)$$

Utilizando las relaciones BEP antes mencionadas se pueden predecir las barreras de activación faltantes en la tabla 7-5; para ello se utilizarán los predictores 7.21 a 7.28 según corresponda. Ingresando el valor conocido de las abscisas, ya sea  $E_{\text{reacción}}$ ,  $\Delta E_{\text{inicial}}$  ó  $\Delta E_{\text{final}}$ , y mediante el uso de las ecuaciones 7-3 a 7-14, se calcularán dichas barreras energéticas. De igual manera, y a modo de prueba, se ensayará con el predictor 7.28.

Los valores se reportan en la tabla 7-6, la cual es semejante a la tabla 7-5, pero que ahora se encuentra completa con los valores interpolados en letra resaltada. En la columna “***E activación (eV)***” se reportan las energías de las barreras de activación encontradas vía NEB (simple), e interpoladas (negrita). Para las barreras interpoladas, donde existiese más de un predictor posible, se reporta primero el valor calculado con el predictor de mayor coeficiente de correlación. En la columna “***E activación.(eV) descriptor figura 7-12 (a)***” se reportan los valores interpolados, calculados con el predictor correspondiente a todas las reacciones (ecuación 7.28).

Capítulo 7: Reacciones de hidrogenación – síntesis de metanol

<i>Substrato</i>	<i>Formación</i>	<i>E reacción (eV)</i>	<i>E activación (eV)</i>	<i>E activación (eV) descriptor s/figura 7-12 (a)</i>
<i>ZnO(0001)</i>	<i>Formil</i>	-0.64	0.14	
	<i>Formaldehído</i>	2.83	3.05	
	<i>Metoxi</i>	3.34	<b>4.50 / 4.10</b>	<b>1.10</b>
	<i>Metanol</i>	-0.91	0.4	
<i>ZnO(0001)vacO</i>	<i>Formil</i>	-0.84	0.1	
	<i>Formaldehído</i>	1.55	2.01	
	<i>Metoxi</i>	-1.27	0.37	
	<i>Metanol</i>	0.45	<b>0.65 / 0.45</b>	<b>1.00</b>
<i>ZnO/CeO<sub>2</sub>(111)</i>	<i>Formil</i>	1.31	1.24	
	<i>Formaldehído</i>	-0.09	0.48	
	<i>Metoxi</i>	-----	-----	-----
	<i>Metanol</i>	-0.22	0.9	
<i>CeO<sub>2</sub>(111)</i>	<i>Formil</i>	-1.59	0.14	
	<i>Formaldehído</i>	-0.23	2.97	
	<i>Metoxi</i>	0.5	2.15	
	<i>Metanol</i>	-0.05	0.13	
<i>CeO<sub>2</sub>(111)vacO</i>	<i>Formil</i>	-0.43	<b>0.52 / 0.72</b>	<b>0.65</b>
	<i>Formaldehído</i>	-1.59	0.89	
	<i>Metoxi</i>	-2.1	0.19	
	<i>Metanol</i>	-0.72	<b>0.24 / 0.29</b>	<b>0.90</b>
<i>CeO<sub>2</sub>(331)</i>	<i>Formil</i>	-1.31	0.17	
	<i>Formaldehído</i>	-0.02	<b>1.29</b>	<b>0.89</b>
	<i>Metoxi</i>	0.58	2.36	
	<i>Metanol</i>	0.3	0.51	
<i>Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(100)</i>	<i>Formil</i>	-0.09	1.21	
	<i>Formaldehído</i>	-3.69	1.37	
	<i>Metoxi</i>	1.1	<b>2.68/2.55</b>	<b>1.10</b>
	<i>Metanol</i>	0.49	<b>0.60</b>	<b>1.21</b>
<i>Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(100)vacO</i>	<i>Formil</i>	-0.33	1,05	
	<i>Formaldehído</i>	-3.28	0.39	
	<i>Metoxi</i>	-1.92	<b>0.12/-0.60</b>	<b>0.40</b>
	<i>Metanol</i>	-0.75	0.7	

**Tabla 7-6** Energías de reacción y de activación para la formación de distintas especies sobre todas las superficies de estudio calculadas vía método NEB (trazo simple). Barreras de activación obtenidas por relaciones BEP (trazo grueso)

Haciendo una rápida observación de los valores de tabla 7-6, se infiere que en los casos donde se utilizaron dos predictores se obtienen resultados relativamente similares, con la menor diferencia entre ellos (0.05 eV) para la reacción metoxi-metanol sobre la superficie de  $\text{CeO}_2(111)\text{vacO}$ , y la mayor diferencia (0.4 eV) para la formación de metoxi sobre la superficie perfecta  $\text{ZnO}(0001)$ .

La excepción ocurre para la interpolación en la reacción de formación de metoxi sobre la superficie de  $\text{Ga}_2\text{O}_3(100)\text{vacO}$ . Con un predictor se obtiene un valor de 0.12 eV (con BEP-tradicional) y con el otro -0.60 eV (el predictor referido al estado final). Teniendo en cuenta que una barrera de energía no puede ser negativa, se podría explicar esta singularidad en base a que la energía del estado final difiere significativamente de la energía del estado de transición; lo mismo ocurre con sus respectivas geometrías. Estas pueden ser las causas de la mala predicción que conlleva utilizar a este predictor para el cálculo de la barrera de activación.

Luego se compararon las barreras interpoladas con el predictor que contiene todas la reacciones (ver 7.28), con aquellas que tuvieron dos buenos predictores. Se puede observar de la tabla 7.6 que éste subestima las mayores barreras energéticas, obtenidas en las superficies perfectas  $\text{ZnO}(0001)$  y  $\text{Ga}_2\text{O}_3(100)$ , y que en general sobrestima los valores para las barreras de activación mas pequeñas, como las calculadas en las superficies con vacancias de oxígenos,  $\text{ZnO}(0001)\text{vacO}$ ,  $\text{CeO}_2(111)\text{vacO}$  y  $\text{Ga}_2\text{O}_3(100)$ .

Realizando una observación global de todas las barreras de activación (interpoladas o halladas vía NEB) se encuentra que –en general- los valores mayores corresponden a las reacciones de hidrogenación de formil (formación de formaldehído) e hidrogenación de formaldehído (formación de metoxi) sobre las superficies perfectas. Aquí los valores máximos ocurren en  $\text{ZnO}(0001)$ , de 3.05 eV, para la formación de formaldehído, y de 4.5 eV para la formación de metoxi. En las superficies perfectas, las reacciones de formación de formaldehído y metoxi constituyen los pasos determinantes para la síntesis de metanol; el resto de las reacciones (formación de formil y de metanol) tiene barreras más pequeñas.

Es preciso destacar que las barreras (especialmente las de formación de formaldehído y metoxi) disminuyen considerablemente cuando las superficies tienen deficiencia de oxígenos.

Por otro lado, las menores barreras energéticas se encuentran para las reacciones de formación de formil y metanol, en todas las superficies aquí estudiadas.

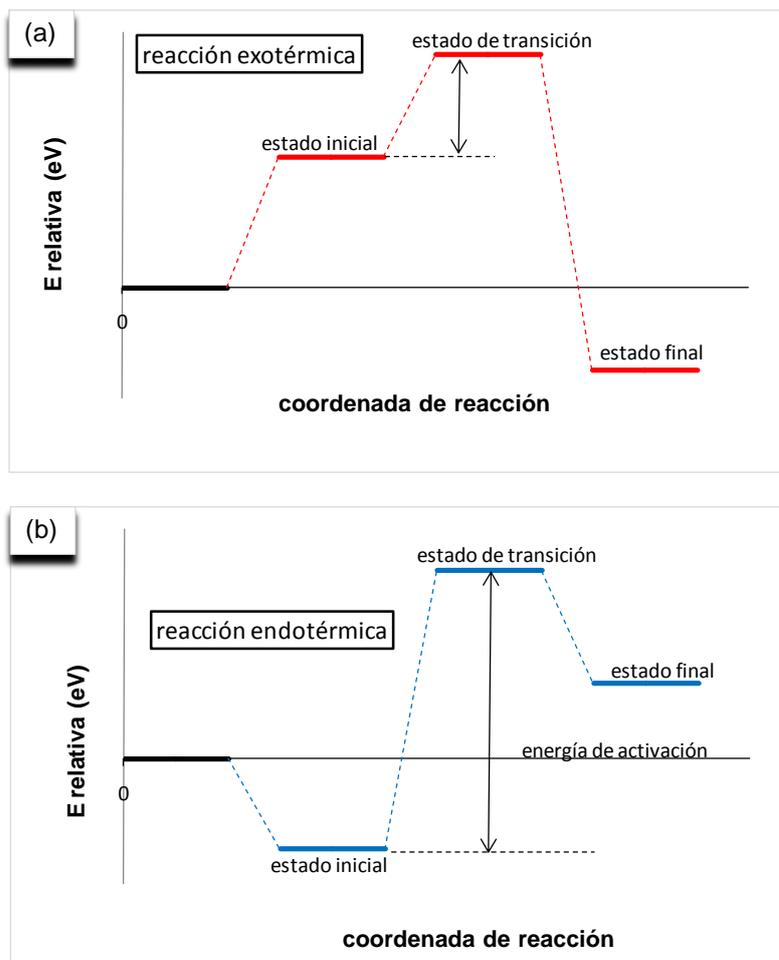
Debemos señalar en principio que estos resultados son propios de las superficies aquí estudiadas, y no deben ser considerados como una tendencia general a cualquier superficie, Fan Yaho et.col.<sup>7</sup> encontraron valores pequeños de energía de activación para la formación de formaldehido en la superficie de ZnO(0001) con Zn expuestos.

### ***7.5- Análisis de las Energías relativas – tendencia de la reacción.***

Se estudiará en este punto lo referente a la energía de adsorción (relativa) de los reactivos y productos, la barrera de activación para cada reacción, y el desplazamiento o tendencia de la reacción como un indicador para que dicha reacción ocurra.

A partir del análisis de los valores de todas las tablas del apartado anterior sobre energías relativas de reacción y de activación, nos encontramos ante una gran cantidad de información, lo que conlleva la dificultad de no poder realizar un análisis expeditivo y robusto para extraer conclusiones acordes. Por tanto, para salvaguardar toda la información y con el afán de no perder el espíritu del análisis, se ha intentado llevarla a gráficos-síntesis que agilicen el análisis de los datos volcados en las tablas anteriores.

Se graficaron entonces conjuntamente, sobre un mismo diagrama, los niveles de energía relativos de la configuración inicial y final, como así también la energía de activación, tal como se especifica en la figura 7-13.



**Fig. 7-13** Energías relativas del estado inicial, estado final y estado de transición para una reacción típica exotérmica (a) y endotérmica (b)

A continuación se muestra un conjunto de figuras con la estructura gráfica mostrada en la figura 7-13 para las 4 reacciones de hidrogenación estudiadas. En todos los casos se presenta la información separada en dos grupos:

- figuras (a), correspondientes a superficies perfectas: ZnO(0001), CeO<sub>2</sub>(111), CeO<sub>2</sub>(331) y Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(100)
- figuras (b), correspondientes a superficies con vacancias de oxígenos y/o soportadas: ZnO(0001)vacO, CeO<sub>2</sub>(111)vacO, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(100)vacO y ZnO/CeO<sub>2</sub>(111).

A partir de la observación de los valores para las barreras de energía de activación indicadas en la tabla 7-6 se ha hecho una separación de dichas barreras de activación en Grandes, Medianas y Pequeñas, a saber.

- Grande:  $E_{\text{act}} > 2.5 \text{ eV}$
- Mediana:  $1 \text{ eV} < E_{\text{act}} < 2.5 \text{ eV}$
- Pequeña:  $E_{\text{act}} < 1 \text{ eV}$

Como primer observación se encuentra que en las superficies perfectas y con vacancias de oxígeno todas las reacciones de formación de formil son exotérmicas y que solo en la superficie de ZnO soportado la reacción de tipo endotérmica (ver figura 7-14).

La barreras de activación más grandes (del orden de 1 eV) se hallan sobre las superficies de  $\text{Ga}_2\text{O}_3(100)$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3(100)\text{vacO}$  y  $\text{ZnO/CeO}_2(111)$  y en el resto de superficies las barreras son más pequeñas, menores a 0.5 eV.

Desde estas gráficas, y analizando las energías relativas a la configuración inicial, se puede proponer (en sentido figurado) un ‘sentido de desplazamiento’ para cada reacción, es decir: dada una reacción típica  $A + B \rightarrow C$ , inferir si la reacción estará desplazada termodinámicamente hacia la izquierda (dando así en el equilibrio una mayor proporción de los reactivos A+B), hacia la derecha (o sea, dando mayor proporción de los productos –en este caso C-) o si la reacción avanzaría hasta dar cantidades similares de ambos en el equilibrio.

Corresponde aclarar aquí que en termodinámica normalmente se habla del grado de avance de una reacción en sentido figurado, pero no hay –stricto sensu– ninguna dinámica de desplazamiento asociada con dicha terminología. Por ello, cuando aquí se hable del “desplazamiento” de una reacción hacia los productos o reactivos se tratará de describir, o predecir, las “tendencias” esperables en cuanto a la proporción de equilibrio de reactivos y productos (cada uno en su estado estándar, conforme al formalismo de Lewis y Randall).

Ahora bien, recordando la discusión acerca de la referencia usada para el cálculo de la energía relativa para la especie formilo (ecuaciones 7.3 y 7.4), quedó claro entonces que para la hidrogenación de CO con formación de este intermediario la referencia de las energías fue computada respecto de las especies gaseosas libres (CO y H<sub>2</sub>).

El punto cero corresponde entonces a:  $E_{superficie} + E(CO) + \frac{1}{2}E(H_2)$  (ver línea negra en la gráfica). Así, para las superficies CeO<sub>2</sub>(111), Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(100)vacO y CeO<sub>2</sub>(111)vacO desde la figura 7-14 se aprecia que aunque las barreras de activación sobre tales superficies son menores que 1 eV, aquí la reacción tiene más facilidad de desplazarse a la izquierda y regenerar los reactivos que de progresar hacia el estado de transición y luego al producto final (formil).

En las superficies ZnO(0001), Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(100), ZnO/CeO<sub>2</sub>(111) y ZnO(0001)vacO la reacción está energéticamente desplazada más hacia el estado final (pasando por el estado de transición) que hacia los reactivos, aunque las barreras en Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(100) y ZnO/CeO<sub>2</sub>(111) son de aproximadamente de 1.2 eV y –por ende– la interconversión entre ambos estados no ofrezca dificultades especiales. Por último en la superficie de Ceria(331) si bien en principio es difícil distinguir la dirección que tomará la reacción es de notar que la barrera de activación es muy pequeña y luego la reacción es significativamente exotérmica.

En la figura 7-15 se esquematizan las energías relativas a la formación de la especie formaldehído (H<sub>2</sub>CO) para las configuraciones iniciales, finales y de los estados de transición.

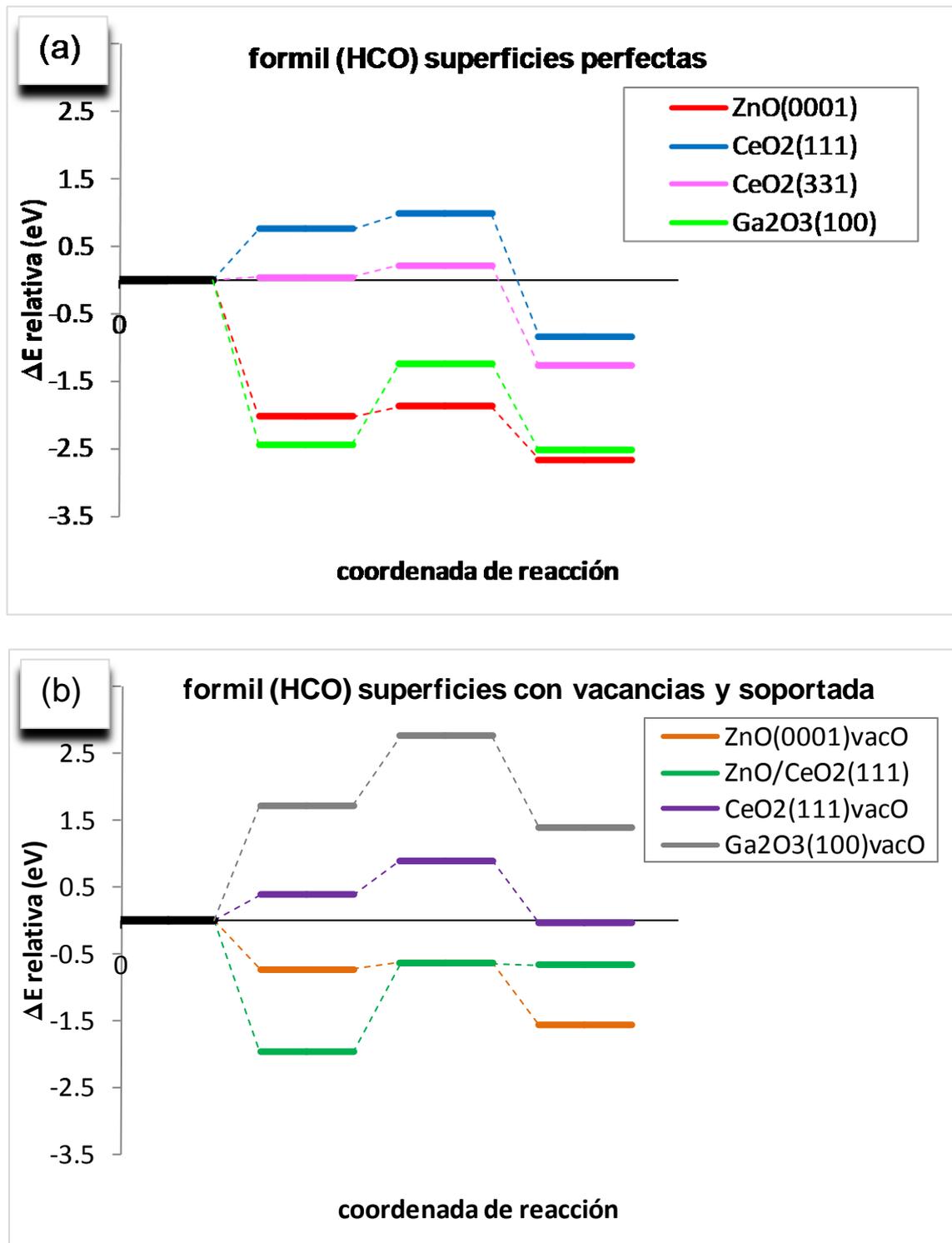
Aquí no se evidencia una preferencia exotérmica o endotérmica grupal para las superficies perfectas o con vacancias como lo presentaba la reacción anterior. Se encuentra –en cambio– una reacción marcadamente exotérmica para las superficies Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(100), Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(100)vacO, y CeO<sub>2</sub>(111)vacO, y marcadamente endotérmica para las superficies de ZnO(0001) y ZnO(0001)vacO.

No obstante lo dicho, si se compara cada una de las superficies perfectas (7-15 a) con la respectiva superficie con vacancias (figura 7-15 b) se encuentra, en todos los casos, una notable disminución de la barrera energética.

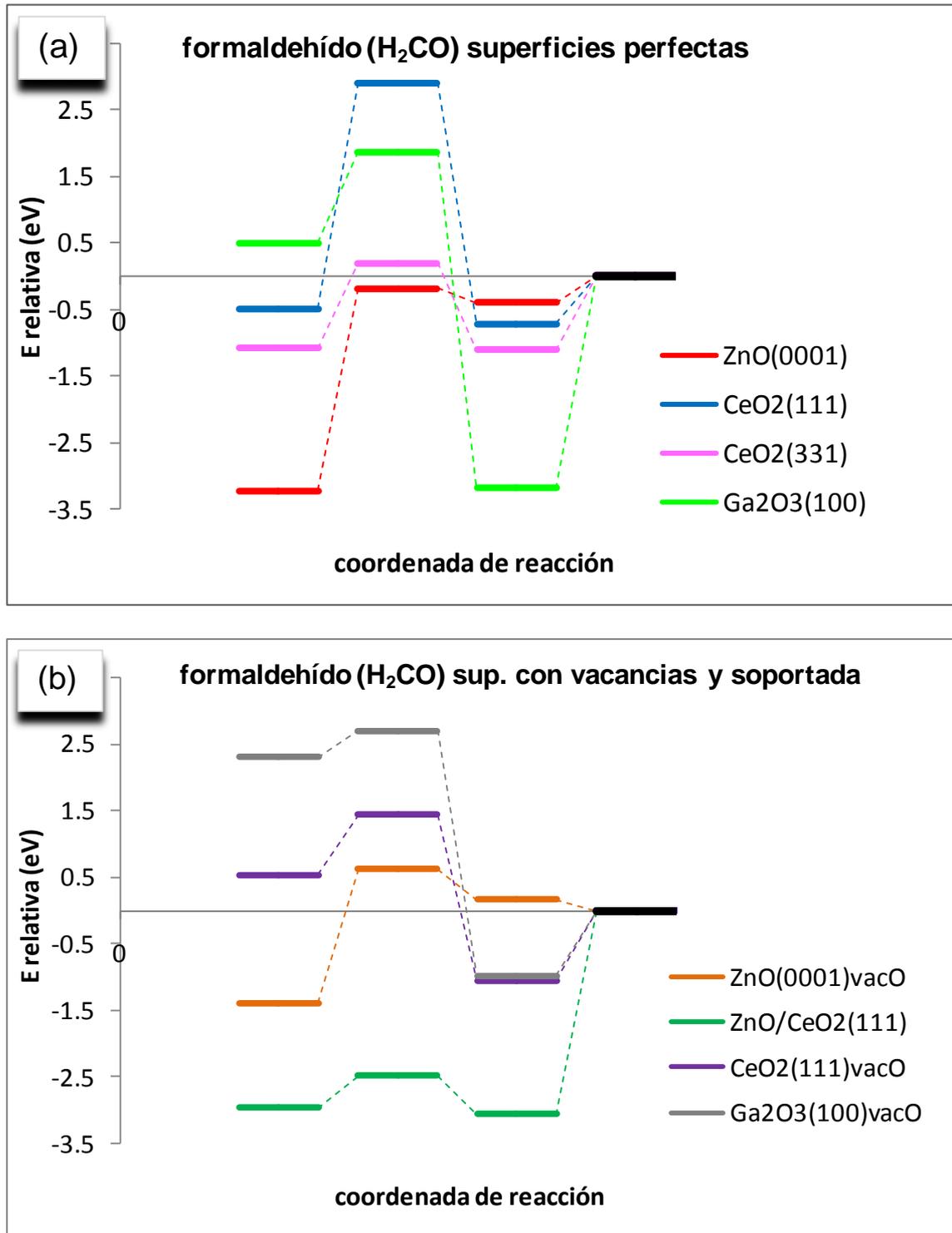
En cuanto a establecer el sentido de la reacción para la formación de esta especie, se requiere un análisis similar al realizado para la especie formil. Aquí, de la discusión seguida para las ecuaciones 7.6 a 7.8 y por la existencia de formaldehído en la fase gaseosa, se analizará la tendencia de la reacción con respecto al estado final. El punto cero (línea negra en la gráfica) corresponde a:  $E_{superficie} + E(H_2CO)$ .

Se puede observar que en las superficies perfectas y con vacancias de oxígeno de  $Ga_2O_3(100)$ ,  $CeO_2(111)$  y en la superficie de  $ZnO(0001)_{vacO}$ , la reacción se encuentra desplazada hacia los productos. Sin embargo, solamente las superficies de  $CeO_2(111)$  y  $Ga_2O_3(100)$  con vacancias de oxígeno presentan barreras menores a 1 eV siguiendo la coordenada de reacción reactivos > productos. En la superficie de  $ZnO$  soportado sobre ceria, empero, la reacción casi no está desplazada hacia la derecha con una barrera de activación pequeña. Observar aquí que el requerimiento energético desde el estado final,  $CH_2O/sup$ , hacia el “cero”  $CH_2O(gas) + sup$  es aproximadamente de 3 eV. Sin embargo, para retomar el estado de transición el requerimiento es menor a 1 eV.

Por último, en las superficies de  $ZnO(0001)$  y  $CeO_2(331)$  se puede pensar en un fácil desplazamiento hacia el equilibrio entre productos y reactivos, ya que la energía del estado de transición es muy cercana a la energía de los productos y las barreras se encuentran entre medianas, para la superficie de  $CeO_2(331)$  y grande, para la de  $ZnO(0001)$ .



**Fig. 7-14** Energías relativas del estado inicial, estado final y estado de transición para la reacción de formación de formil (HCO): (a) superficies perfectas; (b) superficies con vacancias de oxígeno y/o soportadas. Energías referidas a segmento en color negro (ver texto).



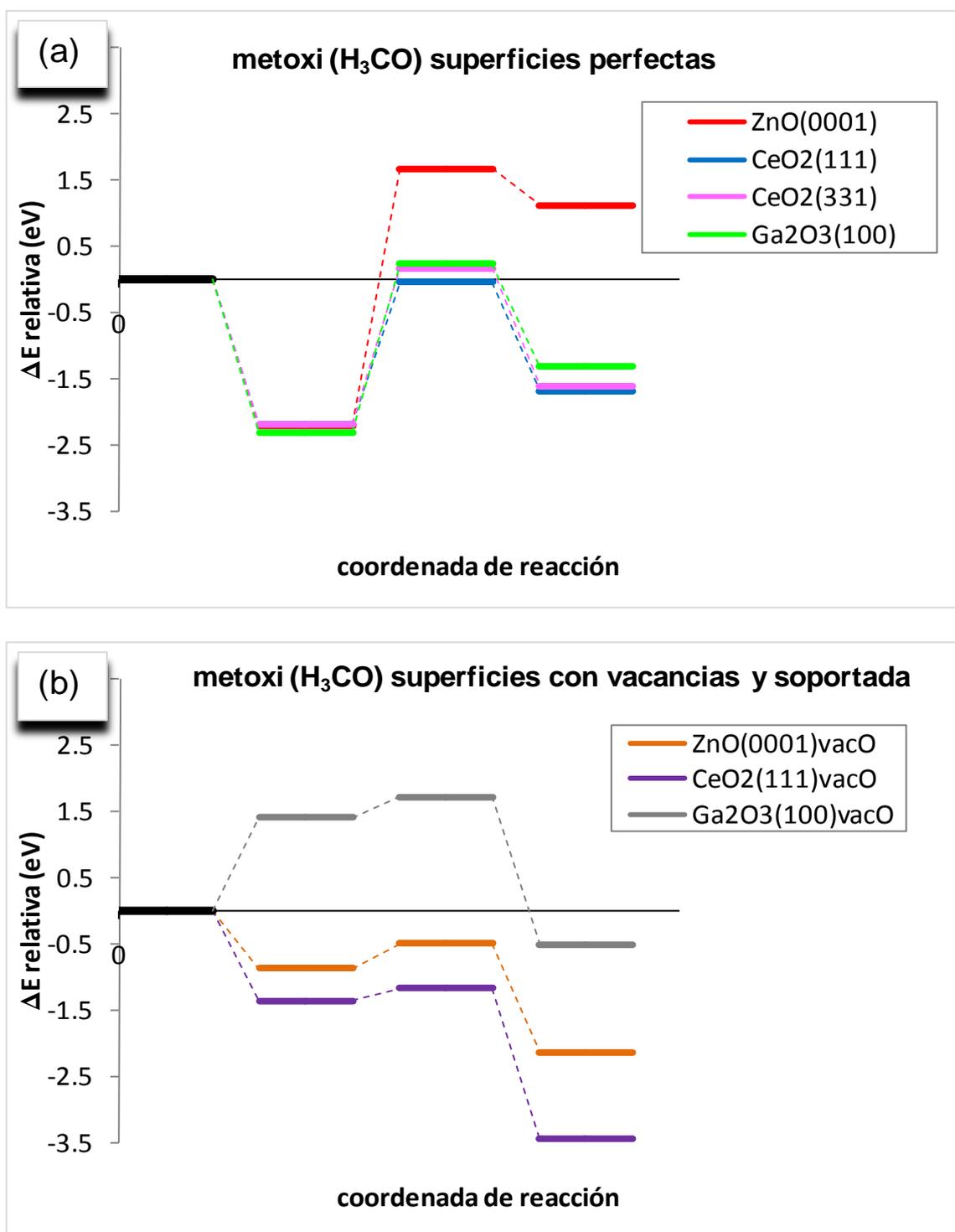
Para la formación de la especie metoxi ( $\text{H}_3\text{CO}$ ) (figura 7-16) la totalidad de las reacciones para las superficies con vacancias es de tipo exotérmico, mientras que para las superficies perfectas las reacciones son de tipo endotérmico.

Aquí, de igual modo que para la formación de la especie formil, las barreras energéticas mayores se encuentran en todas las superficies perfectas, teniendo la mayor barrera sobre la superficie  $\text{ZnO}(0001)$ : 4.50 eV (tabla 7-6).

Una vez más, el efecto de las vacancias de oxígeno superficiales consigue esta vez disminuir considerablemente todas las barreras energéticas de activación, como se observa al comparar las figuras 7-16 (a) y (b).

Para esta especie radical nos encontramos con una discusión similar que para la especie formil. Recordando lo ya dicho en el apartado 7.2.1 para la formación de las ecuaciones 7-9 a 7.11, se tomó la referencia con respecto a los reactivos:  $\text{CO} + 3/2 \text{H}_2$ , por lo que solamente la discusión es aquí válida para las configuraciones iniciales. El punto cero (línea negra en la gráfica) corresponde a:

$$E_{\text{superficie}} + E(\text{CO}) + \frac{3}{2} E(\text{H}_2)$$



**Fig. 7-16** Energías relativas del estado inicial, estado final y estado de transición para la reacción de formación de metoxi (H<sub>3</sub>CO) en: (a) superficies perfectas; (b) superficies con vacancias de oxígeno y/o soportadas. Energías referidas al segmento en color negro (ver texto).

Para las superficies de ZnO(0001) y Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(100)vacO la reacción se encuentra desplazada hacia la izquierda, es decir, tenderá a regenerar los reactivos en sus constituyentes más que a avanzar predominantemente hacia el estado final.

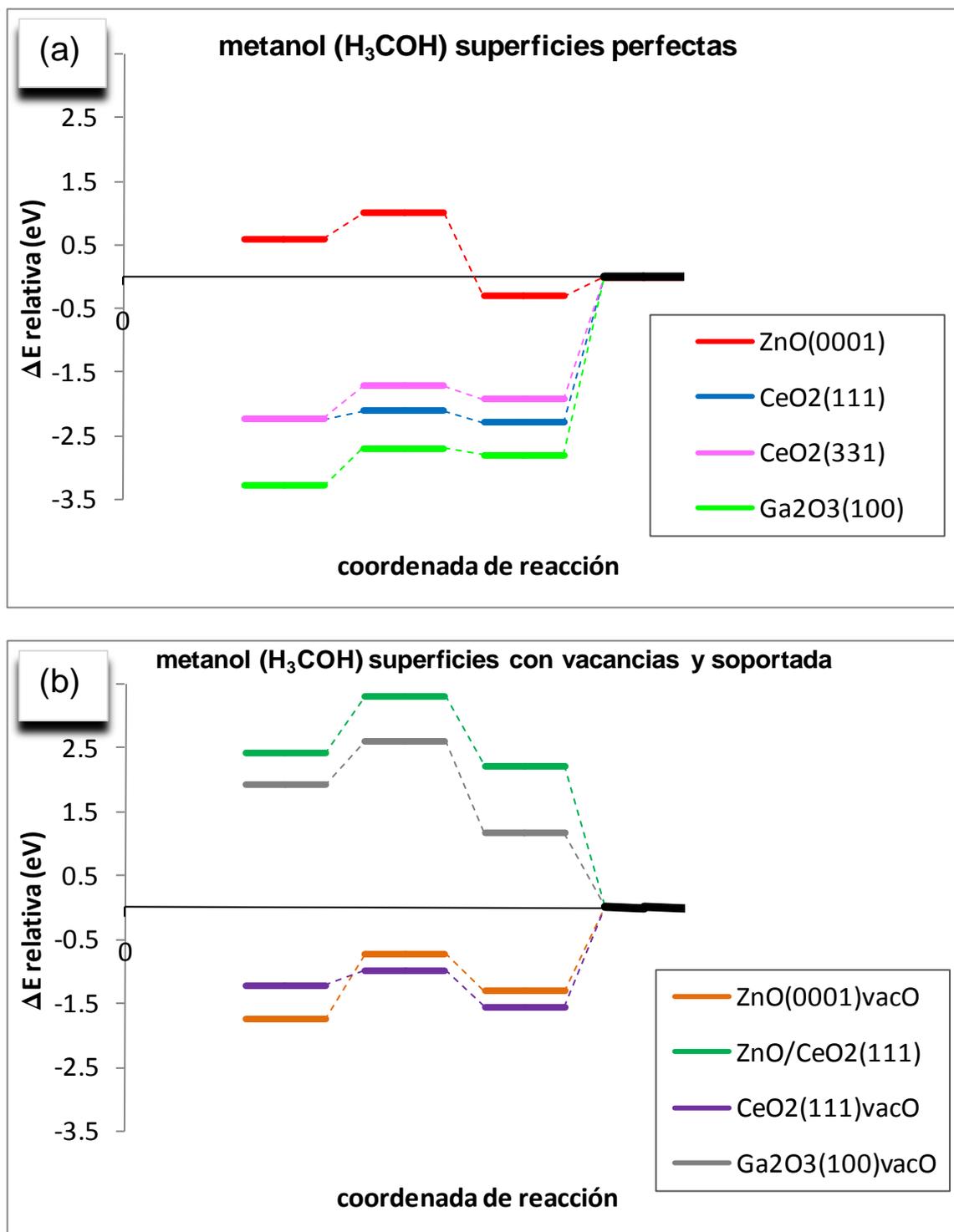
Por otro lado, en las superficies de ZnO(0001)vacO y CeO<sub>2</sub>(111)vacO, la reacción se encuentra desplazada hacia la derecha y además presenta barreras pequeñas. Por último, en las superficies de CeO<sub>2</sub>(111), CeO<sub>2</sub>(331) y Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(100) no hay una marcada tendencia de la reacción hacia el estado final o hacia los reactivos, como lo indica la figura 7-16 (a).

En la figura 7-17 se reportan en forma gráfica las energías relativas a las configuraciones iniciales, finales y de transición para la hidrogenación de metoxi (formación de la especie metanol).

Aquí, las superficies de ZnO(0001) y Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(100)vacO presentan una reacción significativamente exotérmica, siendo levemente exotérmica para las superficies CeO<sub>2</sub>(111), ZnO/CeO<sub>2</sub>(111) y CeO<sub>2</sub>(111)vacO. En cambio, en las superficies de CeO<sub>2</sub>(331), Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(100) y ZnO(0001)vacO la reacción es ligeramente endotérmica.

Todas la barreras energéticas de activación reportadas para esta especie son pequeñas en comparación con las barreras de las especies discutidas anteriormente. Probablemente esto se deba a que en esta última hidrogenación (metoxi a metanol) las configuraciones geométricas cambian muy poco, por cuanto prácticamente entre la configuración inicial y final se requiere solamente el movimiento de un hidrógeno (ver ejemplo en figura 7-5), en contraste con formaciones más complejas como (formil a formaldehído) o (formaldehído a metoxi) (figuras 7-3 y 7-4), donde son notables los cambios geométricos entre los estados iniciales y finales.

Por cuanto existe metanol en su fase gaseosa, la referencia de las energías para analizar la preferencia en la dirección de la reacción fue realizada aquí respecto del estado final (ver discusión apartado 7.2.1), con lo que solamente vuelve a tener sentido un análisis sobre la configuración final. El punto cero (línea negra en la gráfica) corresponde a:  $E_{superficie} + E(H_3COH)$



**Fig. 7-17** Energías relativas del estado inicial, estado final y estado de transición para la reacción de formación de metanol (H<sub>3</sub>COH) desde metoxi en: (a) superficies perfectas; (b) superficies con vacancias de oxígeno y/o soportadas. Energías referidas al segmento en color negro (ver texto).

A partir de las figuras 7-17 (a) y (b) observamos una tendencia hacia la derecha de la reacción, es decir desde el estado final hacia metanol gaseoso, para las superficies de ZnO(0001), ZnO/Ceria(111) y Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(100)vacO. La barrera más pequeña se encuentra para la superficie ZnO(0001).

Por otro lado las reacción presenta un desplazamiento hacia la izquierda en las superficies de CeO<sub>2</sub>(111), CeO<sub>2</sub>(331), Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(100), y las de ZnO(0001) y CeO<sub>2</sub>(111) con vacancias de oxígeno.

Con el fin de tener una mejor “visualización” del análisis expuesto anteriormente, fue confeccionada una tabla (7-7) donde se indica la tendencia y la magnitud de la barrera de cada reacción.

	ZnO(0001)	ZnO(0001)vacO	ZnO/CeO <sub>2</sub> (111)	CeO <sub>2</sub> (111)	CeO <sub>2</sub> (111)vacO	CeO <sub>2</sub> (331)	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (100)	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (100)vacO
FORMIL	⇒/CH	⇒/CH	⇒/M	⇐/CH	⇐/CH	⇐/CH	⇒/M	⇐/M
FORMALDEHIDO	⇐/G	⇒/G	⇐/CH	⇒/G	⇒/CH	⇐/M	⇒/G	⇒/CH
METOXI	⇐/G	⇒/CH	×	⇐/G	⇒/CH	⇐/G	⇐/G	⇐/CH
METANOL	⇒/CH	⇐/M	⇒/M	⇐/CH	⇐/CH	⇐/CH	⇐/CH	⇒/M

**Tabla 7-7** Esquema para las barreras de activación, y dirección de la reacción, para todas las reacciones sobre todos los óxidos de estudio de esta tesis.

**Barreras de activación:** grandes G > 2.5 eV; medianas 1 < M > 2,5 eV; y chicas CH < 1 eV.

**Dirección preferencial de la reacción:** “⇒” preferente hacia la derecha, “⇐” preferente hacia la izquierda, “⇐⇒” indistinto

En la celda donde aparece el símbolo × no pudo encontrarse la especie.

**NOTA: acerca de los errores absolutos**

Se considera conveniente concluir este capítulo haciendo una mención acerca de los errores cometidos en los cálculos.

Observando los errores medios absolutos (EMA) calculados para los ajustes lineales en las gráficas 7-6 (a), 7-8 (a) y (b), 7-9 (a), 7-10 (b), y 7-11 (a) y (b) se encontraron valores significativamente altos para el caso de las formaciones de las especies formil y formaldehído (EMA = 0.42 eV – 0.76 eV), y no así para la formación del metoxi o metanol. Si bien estos errores superan a la deseada y conocida “exactitud química”,<sup>18</sup> que es de unos 40 meV, en la teoría del funcional de la densidad, se hace imposible -sin embargo- estimar los errores cometidos al utilizar las aproximaciones LDA y GGA, y solo es posible confirmar o refutar los resultados por comparación con trabajos experimentales. Posiblemente los errores cometidos podrían estar en el mismo orden de magnitud que el cometido en los ajustes lineales para la formación de las especies formil y formaldehído. Min-Cheol et al,<sup>22</sup> en un desarrollo teórico acerca de los errores en DFT propone una disminución de los mismos mediante el uso de una densidad más precisa.

Cabe aclarar que aunque solamente en este capítulo se han reportado errores medios absolutos para las gráficas de ajuste, lo dicho aquí sobre errores es válido también para los cálculos realizados en capítulos anteriores.

**7.6- Superficies de Energía Potencial**

Hasta aquí se ha realizado un análisis energético para la formación de cada especie por separado. En este apartado, con el objetivo de tener una visión completa de las estabilidades relativas de las especies formadas en la hidrogenación para cada superficie, se han involucrado todas las reacciones en una misma gráfica. Para esto se graficaron las energías relativas vs la coordenada de reacción de la síntesis completa para cada óxido.

En base a lo discutido en apartados anteriores, nuevamente se debe elegir/definir un “cero” apropiado para el estudio energético de todas las reacciones. Anteriormente las energías de aquellas especies intermedias que pueden existir en fase gaseosa (formaldehído y metanol) eran definidas en base a su configuración

final, mientras que aquellas especies que existen como radical (formil y metoxi) estaban referidas a sus constituyentes iniciales ( $CO$  y  $H_2$ ).

Con el fin de tener un “cero” energético comparable, y puesto que, se analizarán todas las reacciones involucradas en la síntesis para cada óxido, éstas deben ser relativizadas respecto de un mismo valor. Se utilizará entonces la siguiente estrategia:

- Se define el cero de energía para cada óxido como:

$$E_{sup.sola} + E(2H_2) + E(CO)$$

donde:  $E_{sup.sola}$  es la energía de la superficie libre de adsorbatos,  $E(2H_2)$  la energía de dos moléculas de  $H_2$  gaseoso y  $E(CO)$  es la energía de la molécula  $CO$  en la fase gaseosa.

A fin de completar la cantidad de  $4H$ , involucrados en la síntesis, se sumará la energía de la fracción de  $H_2$  a cada superficie con adsorbato,

formil:	$+E\left(\frac{3}{2}H_2\right)$
formaldehído:	$+E(H_2)$
metoxi:	$+E\left(\frac{1}{2}H_2\right)$
metanol:	+0

A continuación y con la definición del cero de energía dado anteriormente se reportan las gráficas para todas las superficies estudiadas:

De las figuras 7-17 (a), (b) y (c) correspondientes a las superficies de  $ZnO(0001)$  perfectas, con vacancias y de  $ZnO$  soportado, se observa que la co-adsorción de todas las especies intermedias con un hidrógeno vecino está favorecida, aunque los “pozos de potencial” más pronunciados, donde se presenta una mayor estabilidad, están en la etapa de formación de formil y formaldehído co-adsorbido con un H. Para el caso de la superficie  $ZnO/Ceria$  (fig. 7-17(c)) se torna ligeramente inestable la co-adsorción de metoxi con H, aunque este fenómeno se debe al modelo de la superficie discutido anteriormente.

Las etapas intermedias (formación de formaldehído y metoxi) son las más demandantes energéticamente para las superficies ZnO(0001) perfecta y con vacancias (fig. 7-17(a) y (b)). A partir de estas figuras se puede observar que la superficie de ZnO(0001) con vacO se presenta como la mas favorable para el conjunto de reacciones de hidrogenación.

Las superficies de óxido de Ce, perfectas y con vacancias se muestran en las figuras 7-17 (d), (e) y (f). En los tres sustratos se observa la mayor estabilidad energética para la co-adsorción de metoxi con un átomo de H. Nuevamente se puede ver que las vacancias de oxígeno, ahora en CeO<sub>2</sub>(111) vuelven a la superficie mas reactiva.

En las figuras 7-17 (g) y (h) se muestran las superficies, perfecta y con vacancias de oxígeno, de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(100). En estos sustratos la co-adsorción con H, en general, no muestra incrementos en la estabilidad de las especies adsorbidas. En la superficie de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(100) no se encuentra un aumento en la reactividad con la presencia de vacancias de oxígeno.

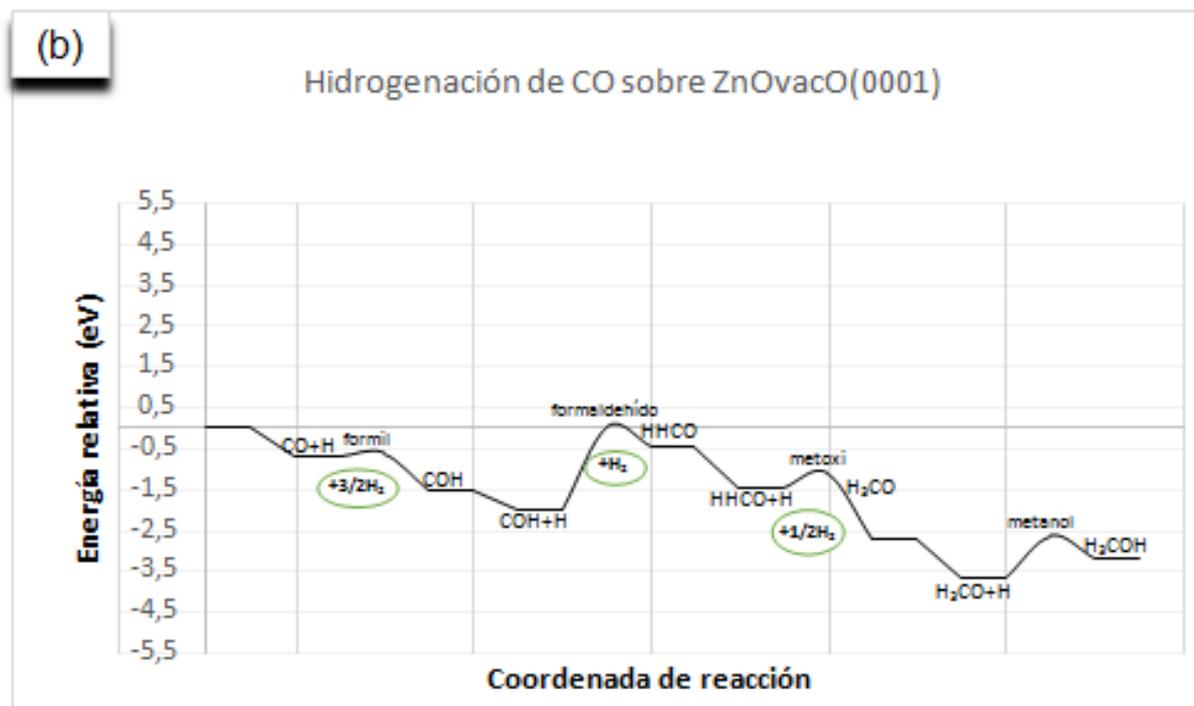
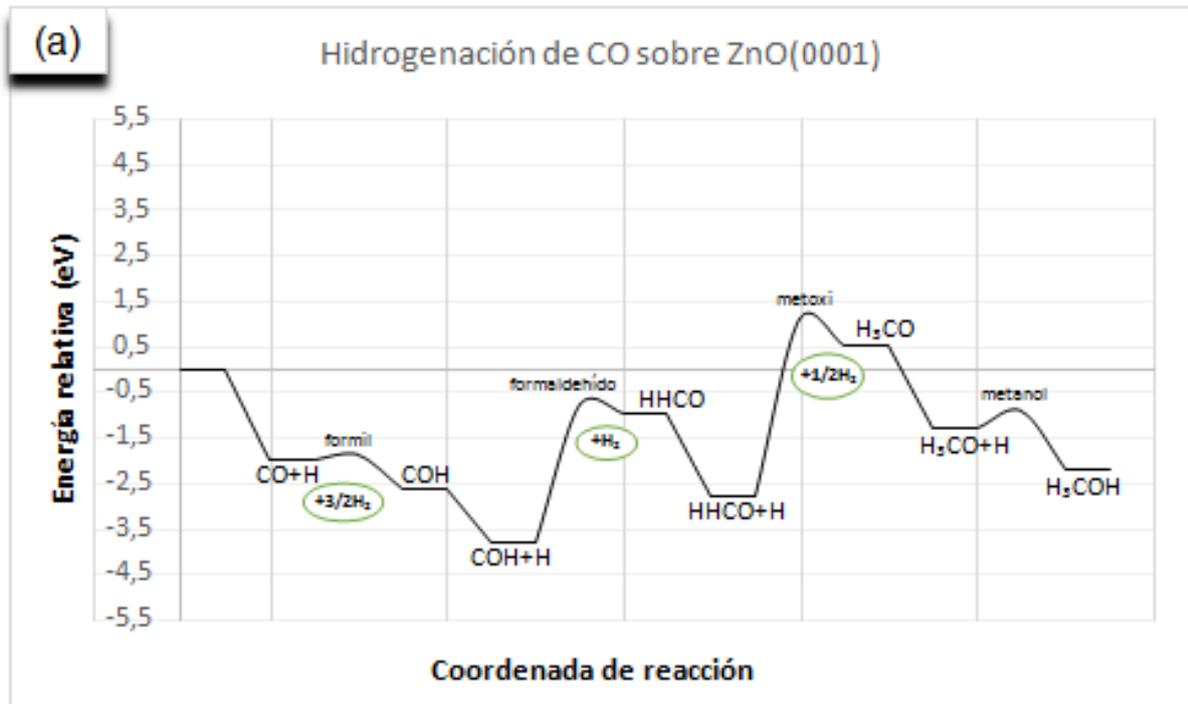


Figura 7-17 (a) (b) Representación de las energías relativas correspondiente a la hidrogenación de CO sobre:  
 (a) ZnO(0001).  
 (b) ZnO(0001)vacO.

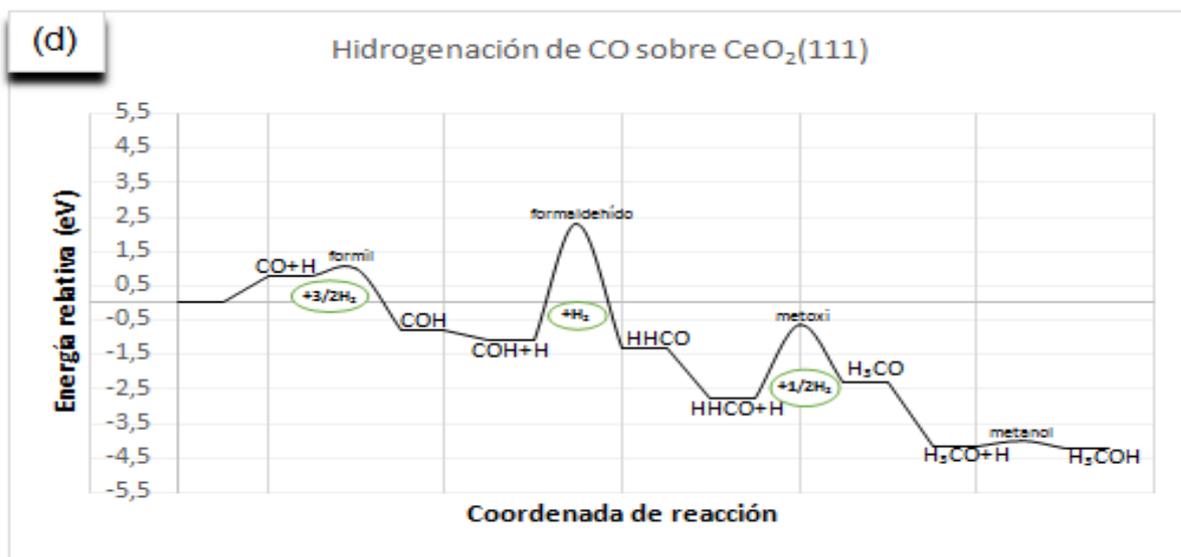
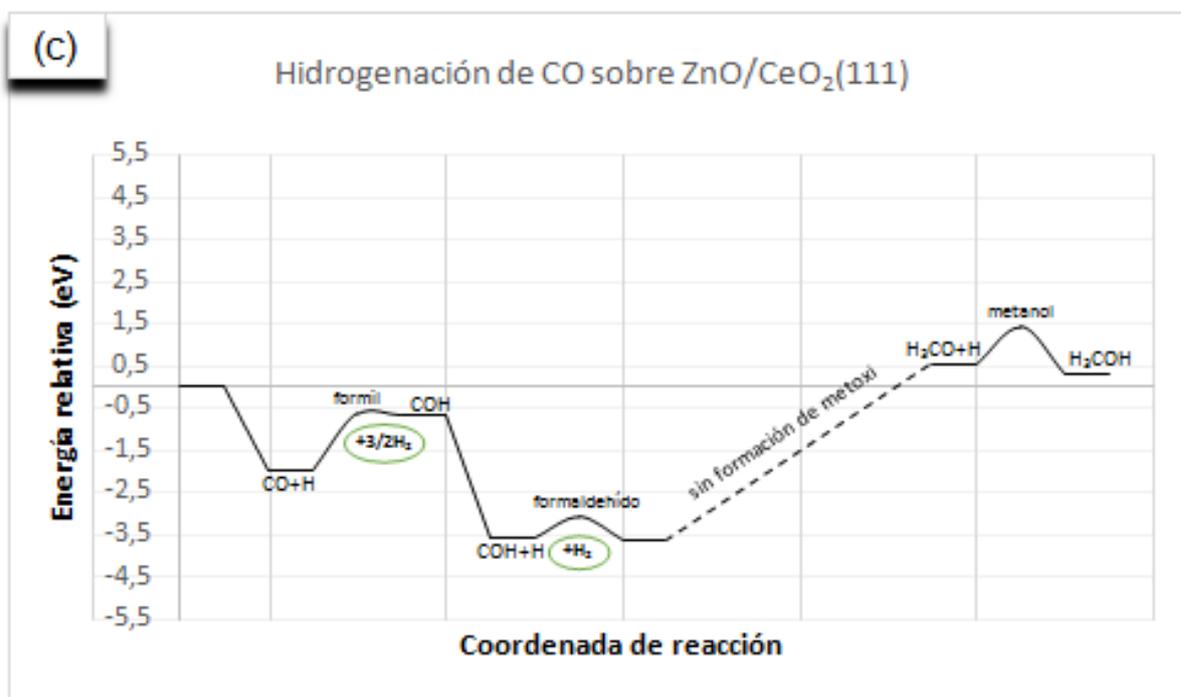


Figura 7-17 (c) (d) Representación de las energías relativas correspondiente a la hidrogenación de CO sobre:  
 (c) ZnO/CeO<sub>2</sub>(111).  
 (d) CeO<sub>2</sub>(111).

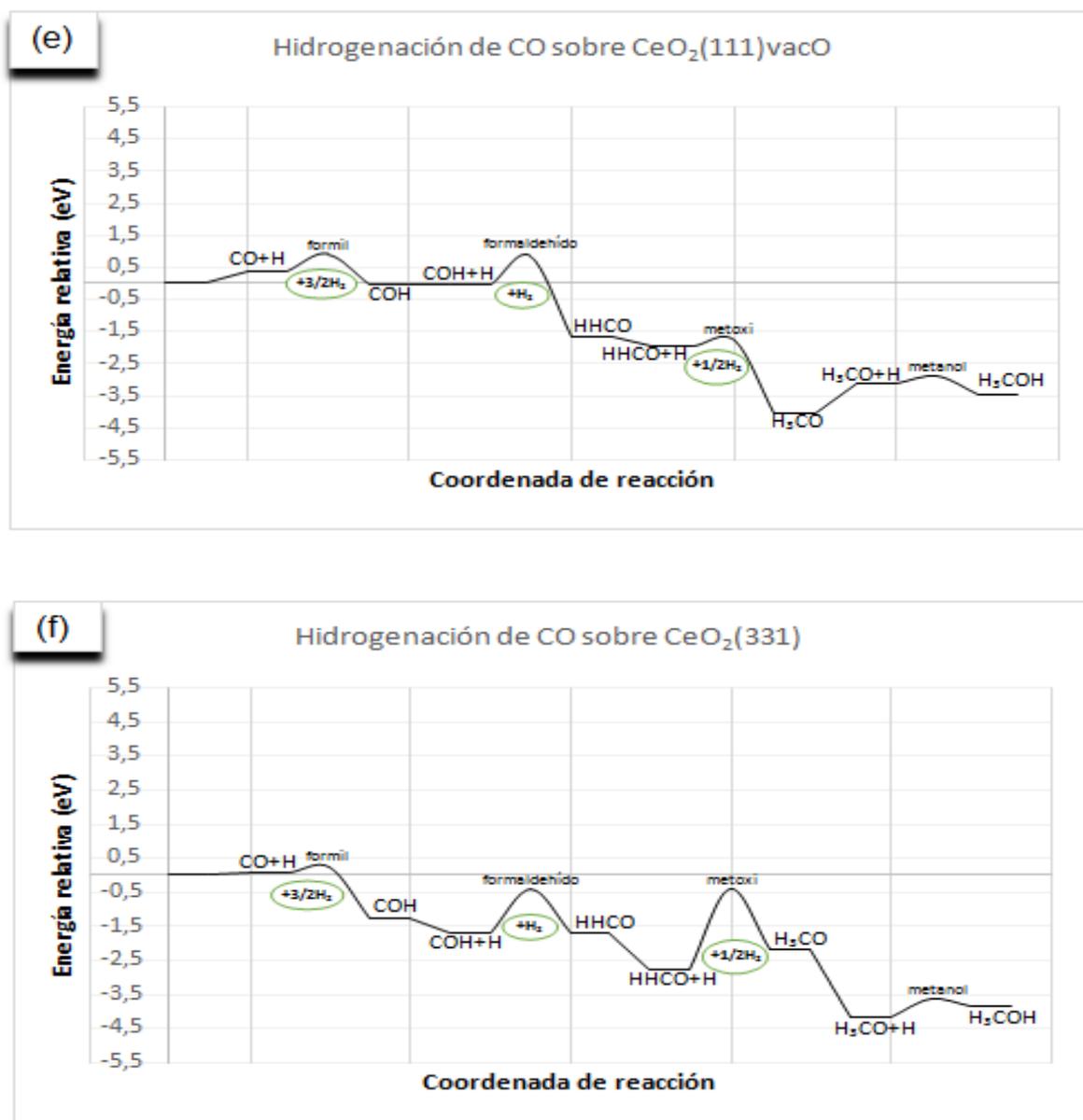


Figura 7-17 (e) (f) Representación de las energías relativas correspondiente a la hidrogenación de CO sobre:  
 (e) CeO<sub>2</sub>(111)vacO.  
 (f) CeO<sub>2</sub>(331).

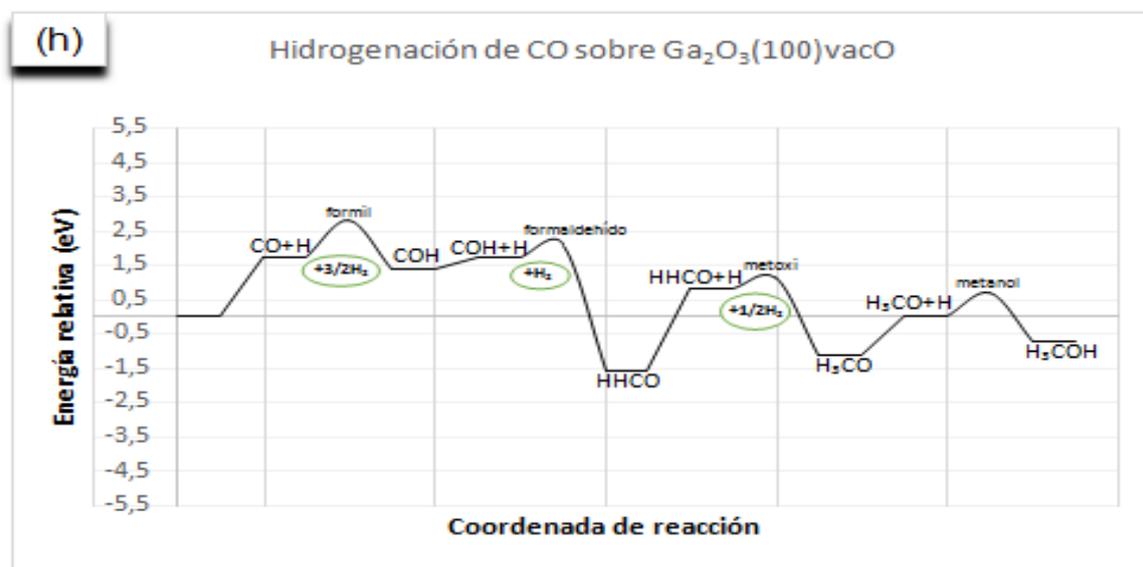
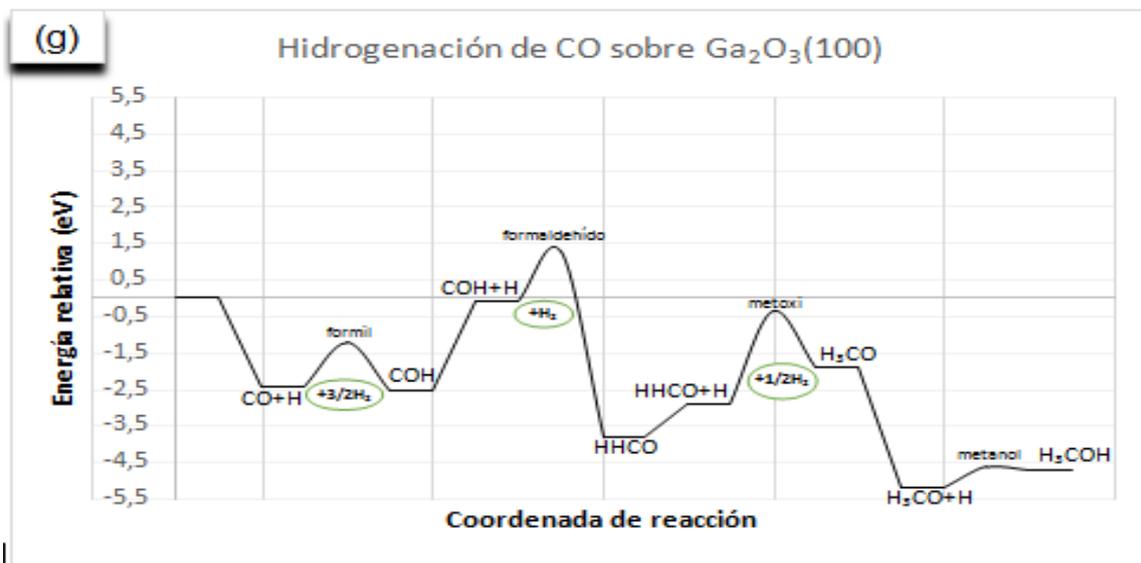


Figura 7-17 (g) (h). Representación de las energías relativas correspondiente a la hidrogenación de CO sobre:  
 (g) Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(100).  
 (h) Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(100)vacO.

**Conclusiones parciales:**

- La co-adsorción con H, de casi todas las especies intermedias, produce una disminución de la energía.
- Las barreras de activación más elevadas corresponden a la formación de formaldehído y metoxi, esto puede ser atribuido a la significativa diferencia geométrica entre las configuraciones inicial y final.
- La formación de metoxi no es posible en la superficie mixta ZnO/CeO<sub>2</sub>(111) debido al modelo desarrollado. Los oxígenos expuestos en esta superficie generan una fuerte repulsión con el oxígeno del adsorbato. Sin embargo, la co-adsorción de metoxi con H sí es posible para este modelo, ver figura 7-5 (c) correspondiente a la formación de metanol.
- En las relaciones BEP, para predecir las barreras de activación, se descarta la en general la opción tradicional:  $\Delta E_{\text{transición}}$  versus  $\Delta E_{\text{reacción}}$ , ya que no responde prácticamente en ningún caso a la ecuación de una recta.
- No se ha encontrado una preferencia general entre el descriptor inicial y final, para el cálculo de las energías de activación, ya que en algunas reacciones se ha hallado una buena descripción con el primero y en otras con el segundo.
- Las 32 reacciones estudiadas (4 por cada óxido) son en su mayoría exotérmicas (alrededor de un 70 por ciento).
- Considerando una “visión global” de todas las reacciones para cada óxido (Fig.7-17), encontramos que los catalizadores más óptimos para la síntesis de metanol son, en primer lugar la superficie de ZnO(0001)vacO, seguido por las superficies de CeO<sub>2</sub>(111)vacO y CeO<sub>2</sub>(331).

- <sup>1</sup> L.C. Grabow, M. Mavrikakis, *ACS Catal.* **1** (2011) 365.
- <sup>2</sup> C.T. Vo, L.K. Huynh, J.Y. Hung, J.C. Jiang, *Appl. Surf. Sci.* **280** (2013) 219.
- <sup>3</sup> Y. Yang, C.A. Mims, D.H. Mei, C.H.F. Peden, C.T. Campbell, *J. Catal.* **298** (2013) 10.
- <sup>4</sup> I.N. Remediakis, F. Abild-Pedersen, J.K. Nørskov, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 14535.
- <sup>5</sup> J. Kiss, J. Frenzel, N.N. Nair, B. Meyer, D. Marx, *J. Chem. Phys.* **134** (2011) 64710.
- <sup>6</sup> J. Kiss, J. Frenzel, B. Meyer, D. Marx, *J. Chem. Phys.* **139** (2013) 44705.
- <sup>7</sup> Y.F. Zhao, R. Rosseau, Jun Li, D. Mei, *J. Phys. Chem. C* **116** (2012) 15952.
- <sup>8</sup> Y.B. Kagan, L.G. Liberov, E.V. Slivinsky, S.M. Lockev, G.I. Lin, A.Ya. Rosovsky, A.N. Bashkurov, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **222** (1975) 1093.
- <sup>9</sup> G.C. Chinchén, P.J. Denny, D.G. Parker, M.S. Spencer, D.A. Whan, *Appl. Catal.* **30** (1987) 333.
- <sup>10</sup> V.E. Ostrovskii, *Catal. Today* **77** (2002) 141.
- <sup>11</sup> D.L. Chivassa, S.E. Collins, A.L. Bonivardi, M.A. Baltanás, *Chem. Eng. J.* **150** (2009) 204.
- <sup>12</sup> G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47** (1993) 558.
- <sup>13</sup> G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 13115.
- <sup>14</sup> K. Chuasiripattana, O. Warschkow, B. Delley, C. Stampfl, *Surf. Sci.* **604** (2010) 1742.
- <sup>15</sup> G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Review B* **54** (1996) 11169.
- <sup>16</sup> M.G. Evans, M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.* **34** (1938) 11.
- <sup>17</sup> J.L.C. Fajín, M.N.D.S. Cordeiro, F. Illas, J.R.B. Gomes, *J. Catal.* **313** (2014) 24.
- <sup>18</sup> S. Wang, V. Petzold, V. Tripkovic, J. Kleis, J.G. Howalt, E. Skúlason, E.M. Fernández, B. Hvolbaek, G. Jones, A. Toftelund, H. Falsing, M. Bjorketun, F. Studt, F. Abild-Pedersen, J. Rossmeisl, J.K. Nørskov, T. Bligaard, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** (2011) 20760.
- <sup>19</sup> A. Vojvodic, F. Calle-Vallejo, W. Guo, S. Wang, A. Toftelud, F. Studt, J.I. Matínez, J. Shen, I.C. Man, J. Rossmeisl, T. Bligaard, J.K. Nørskov, F. Abild-Pedersen, *The Journal of Physics* **134** (2011) 244509.
- <sup>20</sup> K. Lee, E. Lee, C. Song, M.J. Janik, *J. Catal.* **309** (2014) 248.

---

<sup>21</sup> H.Y. Ma, G.C. Wang, *J. Catal.* **281** (2011) 63.

<sup>22</sup> M.-C. Kim, E. Sim, K. Burke, *Phys. Rev. Lett.* **111** (2013) 073003.

## **CAPÍTULO 8**

En este capítulo, se exponen las conclusiones generales de los capítulos precedentes. Se realiza un análisis integral acerca de las reactividades y preferencias del sistema de óxidos estudiados para la adsorción de las moléculas de CO, H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> y de las especies hidrogenadas como formil, formaldehído, metoxi y metanol, como así también de las reacciones de hidrogenación de estas especies.

### **8.1 CONCLUSIONES GENERALES**

- 1) Las superficies muestran ser más reactivas para la adsorción de las moléculas de CO, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> cuando contienen vacancias de oxígenos o poseen un menor número de coordinación en los cationes superficiales, tal como ocurre en la superficie escalonada de CeO<sub>2</sub>(331). Sin embargo, se encontró la mayor adsorción de CO para las superficies de ZnO(0001) y ZnO/CeO<sub>2</sub>(111), teniendo valores altamente significativos para el caso de ZnO soportado. La justificación se basa en que ambas superficies presentan oxígenos expuestos, permitiendo al CO en la adsorción formar CO<sub>2</sub> lineal.
- 2) La formación de vacancias de oxígeno en las superficies de CeO<sub>2</sub>(111) y Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(100) reduce los cationes superficiales, generando una densidad de carga negativa en los huecos y favoreciendo así la adsorción de las moléculas.
- 3) La molécula de CO<sub>2</sub> se adsorbe más fuertemente en aquellas superficies donde reacciona formando especies carbonatos CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> y la adsorción es prácticamente nula para todas las superficies de ZnO, perfectas, con vacancias y soportadas. Las frecuencias reportadas son compatibles con las moléculas libres de CO<sub>2</sub> lineal y CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, según corresponda.

- 4) La molécula de  $H_2$  tiene muy débil adsorción en casi todas las superficies, a excepción de la superficie de  $CeO_2(111)_{vacO}$ , donde hay transferencia de carga desde el substrato al adsorbato disminuyendo aquí la frecuencia de vibración. Para las superficies  $Ga_2O_3(100)_{vacO}$  y  $Ga_2O_3/CeO_2(111)$  se presenta la escisión espontánea de la molécula, adsorbiéndose H atómico, con una gran transferencia de cargas desde la superficie, permitiendo así fuertes enlaces  $H-O_{superficial}$  y  $H-Ga$ .
  
- 5) De las 32 reacciones estudiadas alrededor de un 70 por ciento son exotérmicas. Las mayores barreras de activación fueron encontradas en las reacciones de hidrogenación de formil (formación de formaldehído) e hidrogenación de formaldehído (formación de metoxi). Estas reacciones presentan una significativa diferencia en la geometría de los estados iniciales y finales. Por otro lado, las reacciones de formación de formil ( $HCO$ ) y de metanol ( $H_3COH$ ) exhiben barreras de energía pequeñas; en estos casos se encontró que las configuraciones inicial y final son muy semejantes.
  
- 6) Las vacancias de oxígeno en todas las superficies de óxidos estudiadas favorecen la reactividad en la formación de formaldehído y metoxi.
  
- 7) La formación de metoxi no fue hallada en la superficie de  $ZnO/CeO_2(111)$ . Esto es debido a que el modelo desarrollado con todos los oxígenos expuestos, presenta una fuerte repulsión entre los oxígenos superficiales y el oxígeno del adsorbato. Sin embargo la co-adsorción de metoxi con H si es posible para este modelo, y a partir de esta co-adsorción se pudo estudiar la formación de metanol.

- 8) Las relaciones BEP tradicionales ( $\Delta E_{act}$  vs  $\Delta E_{reac}$ ) no han mostrado ser buenos predictores para estos sistemas. Sin embargo, las relaciones BEP referidas al estado inicial, ó al estado final, han permitido encontrar una buena correlación para hallar las barreras de activación.
  
- 9) Se puede concluir que entre los catalizadores aquí estudiados, los más óptimos para la síntesis de metanol son, en primer lugar la superficie de  $ZnO(0001)_{vacO}$ , seguido por las superficies de  $CeO_2(111)_{vacO}$  y  $CeO_2(331)$ .
  
- 10) Consideramos que la metodología utilizada en esta tesis para un estudio teórico de reacciones y catalizadores es efectiva por cuanto marca tendencias y preferencias en las diferentes reacciones intermedias y además permite una visualización global de la síntesis de estudio.

**Trabajos Científicos relacionados con el tema de tesis:**

### Trabajos publicados en revistas científicas:

- **Walter G. Reimers, Miguel A. Baltanas, Maria Marta Branda**, THEORETICAL STUDY ON THE REACTIVITY OF THE SURFACE OF PURE OXIDES: THE INFLUENCE OF THE SUPPORT AND OXYGEN VACANCIES. *Applied Surface Science* 274 (2013) 1–6.
- **Walter G. Reimers, Miguel A. Baltanas, Maria Marta Branda**, CO, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> ADSORPTION ON ZnO, CeO<sub>2</sub> AND ZnO/CeO<sub>2</sub> SURFACES: DFT SIMULATIONS *Journal of Molecular Modeling*, 20 (2014) 2270:1-10.

### Trabajos publicados en congresos Internacionales con referato:

- ADSORCIÓN DE CO EN GA<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Y GA<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CEO<sub>2</sub>  
(“XVII Congreso Argentino de Físicoquímica y Química Inorgánica” – Mayo 2011)
- ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE LAS CARAS SUPERFICIALES MÁS ESTABLES DE CERIA, GALIA Y GALIA/CERIA CON Y SIN DEFECTOS (Presentado en congreso “XXIII Congreso Iberoamericano de catálisis” Septiembre 2012)
- INFLUENCE OF THE SUPPORT AND OXYGEN VACANCIES IN THE SURFACE REACTIVITY OF ZNO(0001) (Presentado en congreso “XXXIX Congreso Internacional de Químicos Teóricos de Expresión Latina”- Junio 2013)
- SYNTHESIS OF METHANOL FROM HYDROGENATION ON SURFACES OF ZnO(0001), CeO<sub>2</sub>(111) and ZnO/CeO<sub>2</sub>(111) (congreso “10<sup>th</sup> Triennial Congress of world Association of theoretical and Computational Chemists”- CHILE - Octubre 2014)

### Trabajos presentados en congresos Nacionales e Internacionales sin referato:

- CARACTERIZACIÓN DE LA BASICIDAD Y ACIDEZ DE SUPERFICIES DE ÓXIDOS MIXTOS A PARTIR DE PROPIEDADES ELECTRÓNICAS (congreso “Asociación Física Argentina” - A.F.A- 2008)
- ADSORCIÓN DE CO EN GA<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Y GA<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CEO<sub>2</sub>  
(congreso “4to congreso de Física y Química de Superficies ” - 2009)
- ESTUDIO DE VACANCIAS DE OXÍGENO Y MIGRACIÓN DE VACANCIAS EN CeO<sub>2</sub> (congreso “4to congreso de Física y Química de Superficies ” - 2009)
- ADSORCIÓN DE CO<sub>2</sub> EN LAS SUPERFICIES DE GA<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Y CEO<sub>2</sub>  
(congreso “Asociación Física Argentina” - A.F.A- 2010)