



**SIMULACIÓ DE L'ENTORN EN L'ESTUDI TEÒRIC DE PROCESSOS DE
QUIMISORCIÓ SOBRE METALLS AMB MODELS FINITS**
Joan Torras Costa

ISBN: 978-84-694-2166-6

Dipòsit Legal: T.894-2011

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tesisenxarxa.net) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tesisenred.net) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tesisenxarxa.net) service has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading and availability from a site foreign to the TDX service. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service is not authorized (framing). This rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

DEPARTAMENT DE QUÍMICA

SIMULACIÓ DE L'ENTORN EN
L'ESTUDI TEÒRIC DE PROCESSOS DE
QUIMISORCIÓ SOBRE METALLS AMB
MODELS FINITS

JOAN TORRAS I COSTA

TARRAGONA, NOVEMBRE DE 1996



UNIVERSITAT
ROVIRA I VIRGILI

Departament de Química

**SIMULACIÓ DE L'ENTORN EN
L'ESTUDI TEÒRIC DE PROCESSOS DE
QUIMISORCIÓ SOBRE METALLS AMB
MODELS FINITS**

Joan Torras i Costa

Tarragona, Novembre de 1996

Departament de Química

**SIMULACIÓ DE L'ENTORN EN
L'ESTUDI TEÒRIC DE PROCESSOS DE
QUIMISORCIÓ SOBRE METALLS AMB
MODELS FINITS**

Memòria presentada per
Joan Torras i Costa
per optar al grau de
Doctor en Química

Tarragona, novembre de 1996

JOSEP MANEL RICART I PLA, professor titular
d'Universitat, del Departament de Química en l'Àrea de Química Física de la
Universitat Rovira i Virgili,

FAIG CONSTAR

Que el treball "Simulació de l'entorn en l'estudi teòric de
processos de quimisorció sobre metalls amb models finits" que presenta Joan
Torras i Costa per obtenir el Grau de Doctor en Química, ha estat realitzat sota
la meva direcció en el Departament de Química de la Universitat Rovira i
Virgili.

Tarragona, novembre de 1996

A handwritten signature in black ink, consisting of a large, stylized initial 'J' followed by 'M. R. i P.' and a horizontal line extending to the right.

Dr. Josep Manel Ricart i Pla

Cal donar el meu agraïment a totes les persones que d'una manera o altra han col·laborat en l'elaboració d'aquesta Tesi,

Al Josep Manel que, com a director, ha passat al meu costat molt de temps amb animades, divertides i molt profitoses discussions al voltant del treball, amb una bona dosi de paciència i optimisme, que ha fet possible la realització d'aquesta Tesi.

Al Francesc i al Jaime, que han anat seguint el decurs del meu treball amb un valuós recolzament i amb importants aportacions científiques i humanes.

A tot el grup de Química Física del Departament de Química de la Universitat Rovira i Virgili: Rosa, Joan, Josep Maria, Anna, Carles, Mar, Jordi, Oscar, Miquel i Jose. Per tota una sèrie d'hores passades de convivència tant a la feina com a *l'esmorzar*.

Al Toni, oi que n'és de pesat tantes hores de cotxe? Però, en conjunt crec que han estat prou agradables.

A tot el seguit de *tesinants* i *doctorants* que han anat posant la seva petita llavor a l'hora de compactar l'amistat i la relació dins dels grups de recerca de Tarragona i Barcelona durant aquests últims sis anys.

A la meva família, per la seva paciència i el seu recolzament incondicional.

A la Montse, per tot.

1. ÍNDEX

Índex	i
1. Introducció	1
2. Teoria de <i>cluster</i> en sistemes metàl·lics	7
2.1. Antecedents	10
2.2. Discussió de les tècniques d'anàlisis de les propietats electròniques	22
2.2.1. Geometria d'adsorció	23
2.2.2. Energia d'enllaç i CSOV	26
2.2.3. Efecte d'un camp elèctric	31
2.2.4. Càrrega de l'adsorbat	34
2.2.4.1. Projectió orbital	35
2.2.4.2. Corbes de moment dipolar	37
3. Aplicacions: Quimisorcions i reconstruccions superficials	41
3.1. Quimisorció d'oxigen atòmic sobre Cu(100) i Ag(100)	43
3.2. Quimisorció de nitrogen atòmic sobre Cu(100), Ag(100) i la seva relaxació induïda	55
3.3. Reconstrucció superficial del Cu(110) a causa de la quimisorció d'oxigen atòmic	74
3.4. Quimisorció d'oxigen molecular sobre Cu(100)	86
3.5. Quimisorció de monòxid de carboni sobre Cu(100)	97
3.6. Limitacions de la teoria de <i>cluster</i>	107
4. Teoria de la inclusió	113
4.1. Antecedents	115
4.1.1. Teoria MLEC de la inclusió	116
4.1.2. Localització de Whitten	121
4.1.3. Localització de Fantucci	124
4.1.4. Metodologia d'inclusió de Whitten	127

Índex

4.1.5.	Metodologia d'inclusió de Sellers	130
4.2.	Desenvolupament d'hipòtesis	132
4.2.1.	Potencial extern	133
4.2.2.	Simulació de <i>bulk</i>	143
4.2.3.	Zona frontera i potencial intern	154
4.2.3.1.	Optimació d'energies d'OM	162
4.2.3.2.	Optimació de les càrregues de Mulliken	165
4.2.3.3.	Optimació mixta	168
4.2.3.4.	Ampliació de base	170
4.3.	Proposta de treball	172
4.3.1.	Localització	172
4.3.2.	Zona local i zona frontera	173
4.3.3.	Projector $\lambda 4s\rangle\langle 4s $	173
4.3.4.	Optimació de les càrregues de Mulliken	174
5.	Sistemes de Cu(100) amb inclusió	177
5.1.	Quimisorció en <i>fourfold</i> . Cu_{29}X	179
5.1.1.	Quimisorció d'oxigen atòmic	181
5.1.2.	Quimisorció de nitrogen atòmic	185
5.1.3.	Quimisorció d' O_2	190
5.2.	Quimisorció en <i>ontop</i> . Cu_{22}	193
5.2.1.	Quimisorció d'hidrogen	200
5.2.2.	Quimisorció de CO	203
6.	Conclusions	211
7.	Bibliografia	217
	Apèndix I: Funcions de base	231
	Apèndix II: Potencials d'inclusió	239
	Apèndix III: Publicacions	243
	Apèndix IV: Consideració lingüística	247

I. INTRODUCCIÓ

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
SIMULACIÓ DE L'ENTORN EN L'ESTUDI TEÒRIC DE PROCESSOS DE QUIMISORCIÓ SOBRE METALLS AMB MODELS FINITS
Joan Torras Costa
ISBN:978-84-694-2166-6/DL:T.894-2011

L'estudi dels fenòmens superficials deu la seva importància a les nombroses aplicacions que podem trobar en els diferents camps de la ciència i fonamentalment dins de la indústria, i que augmenten dia a dia per la transcendència que estan assolint els processos amb catalitzadors heterogenis. Des de ja fa uns quants anys, la interfície sòlid-gas ha estat molt estudiada tant a nivell experimental com teòric. Així doncs, l'arribada de les tècniques d'ultra alt buit, i concretament la seva utilització en la fotoemissió angular, ha donat lloc a un conjunt de resultats que permeten d'introduir observables fins fa poc restringides a càlculs teòrics, donant-nos una visió global i conjunta prou acurada dels sistemes estudiats. Igualment, també al llarg dels últims anys hi ha hagut un augment en l'esforç per obtenir resultats teòrics, els quals han generat de la mateixa manera un volum de resultats prou considerable.

Per comprendre les reaccions que tenen lloc sobre les superfícies cal, en primer lloc, comprendre i interpretar correctament els fenòmens en les fases gas i sòlida, ja que en moltes aproximacions de les utilitzades per descriure'ls s'intenta lligar-los amb processos o models més coneguts o bé més senzills a l'hora d'abordar-los. Tanmateix, tota reacció química que tingui lloc sobre una superfície necessita, en una primera etapa, una adsorció de les espècies químiques a reaccionar; això implica la formació i el trencament d'enllaços d'aquestes espècies amb la superfície, la qual cosa dóna lloc a un balanç final d'energia favorable a la reorganització atòmica que s'hagi dut a terme en el procés d'adsorció, i es converteix en l'etapa més rellevant del procés de catàlisi. Posteriorment hi pot haver una difusió de l'espècie quimisorbida per la superfície fins a trobar d'altres reactius i completar el procés, o bé fins que es donin les característiques necessàries per a una dissociació d'ella mateixa.

Veiem que és necessari en primer lloc estudiar i comprendre el procés d'adsorció de les espècies que han de reaccionar sobre una superfície abans d'entrar en el mecanisme de la reacció.

1. Introducció

L'estudi dels processos d'adsorció química sobre superfícies pot realitzar-se per mitjà de diferents tècniques necessàries per tal de simular la superfície, algunes basades en la teoria de l'estat sòlid com podria ser el càlcul de sistemes infinits utilitzant la teoria de bandes, o bé mitjançant models basats en la química de la fase gas, models de *cluster*, en els quals es simula una part de la superfície amb un conjunt finit d'àtoms i que s'estudien com si es tractés d'una molècula en fase gas. Aquesta última tècnica es basa en la hipòtesi manifesta que molts sistemes presenten una interacció adsorbat-superfície de forma molt local, és a dir, que el nombre d'àtoms involucrats en l'adsorció és força reduït per part de la superfície, alhora que la interacció s'esvaeix molt ràpidament a mesura que ens allunyem de la zona de quimisorció. D'altra banda, a diferència de la teoria de bandes, el model de *cluster* permet l'estudi de sistemes amb poca simetria translacional, afrontant, per exemple, la possibilitat de relaxacions en la zona local de quimisorció.

En aquest treball s'han estudiat i recopilat tota una sèrie de sistemes formats per la quimisorció d'àtoms i molècules sobre superfícies metàl·liques de Cu i Ag en les cares cristal·logràfiques [100] i [110]. Aquests metalls tenen ambdós una configuració electrònica $nd^{10}(n+1)s^1$ en l'estat fonamental, la qual cosa els confereix unes característiques comunes a l'hora d'interaccionar amb les espècies químiques. Es considerarà la quimisorció de les espècies atòmiques hidrogen, oxigen i nitrogen, així com de les espècies moleculars O_2 i CO , les quals es disposen sobre la superfície metàl·lica en posicions tetracoordinada (*fourfold*) i monocoordinada (*ontop*). Aquest conjunt de sistemes ens dóna un ampli ventall per realitzar una comparació de tècniques d'anàlisi de l'enllaç i de la geometria de quimisorció, així com la seva evolució amb el consegüent augment de complicació en passar d'estudiar àtoms a estudiar molècules quimisorbides sobre la mateixa superfície metàl·lica.

El model de *cluster* presenta també serioses limitacions. Tal com s'ha dit, el model de *cluster* permet tractar una superfície infinita amb tan sols uns quants àtoms. Però aquest model finit és el que, depenent del sistema estudiat, dóna lloc a l'aparició del que s'anomena de forma genèrica *artefactes de cluster*, és a dir, de

comportaments anòmals per al que es suposa un model representatiu d'una superfície. En general, hi ha algunes magnituds com la distància d'equilibri o la freqüència de vibració que depenen relativament poc de la grandària del model, però d'altres, en particular l'energia d'adsorció, pot dependre fortament no sols de la grandària del model sinó també de la seva topologia.

El primer objectiu d'aquest treball és estudiar la interacció entre diferents espècies químiques, atòmiques i moleculars, sobre les superfícies (100) i (110) del coure i de la plata, i veure la influència de la grandària del model sobre diverses propietats significatives.

El segon objectiu d'aquest treball ha estat proposar un nou mètode d'inclusió per als models de *cluster* metàl·lics per tal d'evitar en la mesura que sigui possible els artefactes que indueixen la proximitat dels límits del *cluster* a la zona d'interacció amb l'adsorbat. Així doncs, els sistemes escollits en aquest treball, a part del seu propi interès químic, tenen un valor afegit alhora de citar-los com a punt de referència envers dels nous models de *cluster* amb inclusió que es proposen.

La memòria que exposem tot seguit es pot dividir en dues parts ben diferenciades. En els capítols 2 i 3 s'exposen les anàlisis dels diferents sistemes de *cluster* amb adsorbats atòmics i moleculars. La segona part ve formada pels capítols 4 i 5, que engloben el desenvolupament de la teoria d'inclusió per a *clusters* metàl·lics així com la seva aplicació sobre els mateixos sistemes estudiats en el capítol 3.

En el segon capítol es fa un repàs de les diferents tècniques emprades a l'hora d'estudiar i caracteritzar un enllaç de quimisorció amb models de *cluster* i que s'utilitzaran al llarg de tota la memòria en diferents sistemes. Es conclou amb una dissertació sobre el model de *cluster* en sistemes metàl·lics: avantatges i inconvenients.

1. Introducció

En el tercer capítol s'estudien les interaccions de l'àtom d'oxigen i nitrogen sobre les superfícies (100) i (110) de coure i plata. Per la qual cosa s'utilitzen tot un seguit de tècniques que ens permeten desglossar perfectament la interacció adsorbat-superfície.

En el mateix capítol s'estudien les relaxacions que indueixen aquests mateixos adsorbats sobre diferents superfícies de coure. Es posa de manifest la importància que pot tenir aquesta relaxació superficial en molts dels sistemes sota estudi, basant-nos en les diferències observades en la geometria de la quimisorció.

Les molècules també tenen el seu apartat en aquest capítol com a conseqüència evolutiva dels estudis d'adsorció d'espècies atòmiques. Les molècules de O_2 i CO són les que es consideren i estudien; la primera enfocant l'estudi de l'estructura i la posició de quimisorció més estable, i la segona de cara a una posterior comparació amb els models amb inclusió del capítol cinquè.

El quart capítol dóna una visió de l'estat de l'art pel que fa a les tècniques d'inclusió més utilitzades per als sistemes metàl·lics. També s'inclouen les diferents hipòtesis de treball elaborades per tal d'arribar a una proposta final d'inclusió basada en l'electroneutralitat dels àtoms que formen part del *cluster*, i evitar els desplaçaments de càrrega induïts per les insaturacions existents sobre els àtoms límits del *cluster*.

El capítol cinquè és una recopilació dels resultats obtinguts en utilitzar la metodologia d'inclusió sobre els mateixos sistemes estudiats en el capítol tercer, agafant-los com a punt de referència per tal de veure si la nova metodologia d'inclusió permet modelar millor les superfícies metàl·liques amb un petit increment del cost computacional. Finalment, en el capítol sisè s'exposen les conclusions del conjunt del treball.

2. TEORIA DE *CLUSTER* EN SISTEMES METÀL·LICS

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
SIMULACIÓ DE L'ENTORN EN L'ESTUDI TEÒRIC DE PROCESSOS DE QUIMISORCIÓ SOBRE METALLS AMB MODELS FINITS
Joan Torras Costa
ISBN:978-84-694-2166-6/DL:T.894-2011

Podríem definir d'una forma general el model de *cluster* com un conjunt d'un o més àtoms o ions (segons el sistema a modelar) amb unes certes condicions de contorn més o menys definides i que s'utilitza per estudiar propietats físiques o químiques del sistema que representen. Aquestes propietats se les suposa ben definides per la grandària del model o bé per les condicions de contorn imposades, permetent-nos extrapolar-les a sistemes molt més grans com pot ser un sòlid infinit o bé una superfície semi-infinita. Les posicions dels àtoms que formen el model de *cluster* es disposen de la mateixa manera com es troben en el sòlid o superfície no relaxada i en algunes ocasions, si és necessari en el problema a estudiar, es relaxen alguns dels àtoms que formen la pseudo superfície del model.

La problemàtica principal de la definició es troba en les esmentades condicions de contorn o la grandària del model, les quals vénen determinades a discreció de la persona que està estudiant el problema. Tot i així, hi ha una sèrie de fenòmens que es poden estudiar utilitzant el model de *cluster* i estan perfectament acceptats per la comunitat científica degut, fonamentalment, al seu caràcter local dins del sòlid o superfície infinita. Un d'aquests fenòmens és la quimisorció d'espècies químiques sobre superfícies, les quals presenten una interacció adsorbat-substrat molt local i característica. Precisament aquesta propietat dels processos de quimisorció sobre superfícies és la que dona al model de *cluster* un paper tan important que permet estudiar aquests sistemes sense haver d'emprar un temps molt gran per calcular models superficials amb un nombre d'àtoms molt elevat. Un altre avantatge d'aquest model és la possibilitat de tractar el sistema adsorbat-superfície com si fos una molècula, podent així estudiar més bé l'enllaç de quimisorció format amb la metodologia intuïtiva de la teoria d'orbitals moleculars. S'obre també la possibilitat de millorar la qualitat del càlcul de la funció d'ona mitjançant diferents tècniques d'interacció de configuracions, fins al punt de poder trobar un bon equilibri entre l'aproximació del model de *cluster* i les del càlcul de la seva corresponent funció d'ona en front dels resultats que es vulguin obtenir. La experiència demostra que per descriure correctament algunes propietats, en particular

2. Teoria de *cluster* en sistemes metàl·lics

l'energia d'interacció es necessari d'incloure la correlació electrònica. Donat que la grandària del model també pot ser important, es fa molt difícil l'obtenció de funcions de qualitat per a sistemes grans. Afortunadament, s'ha demostrat que la caracterització i comprensió de molts fenòmens els podem obtenir utilitzant el mètode autoconsistent de Hartree-Fock.

Cal ser conscient de les limitacions que tenim en qualsevol sistema de *cluster*, com poden ser les energies d'enllaç, que tal i com s'ha comentat en el paràgraf anterior depenen força del nombre d'àtoms que s'utilitzen en la descripció de la superfície, la rigidesa del model en el qual es fixen els àtoms en la posició de *bulk* sense permetre cap mena de relaxació superficial, i finalment la descripció de l'entorn de la zona local de quimisorció a causa d'una proximitat més o menys gran del límit del *cluster*. Més endavant però desglossarem els avantatges i desavantatges que presenten aquests tipus de models després de fer un breu repàs a una sèrie d'aplicacions que ens permetran extreure'n conclusions.

2.1. Antecedents

En la bibliografia podem trobar molts autors que han utilitzat l'aproximació del model de *cluster* per estudiar diferents sistemes, per la qual cosa, tot seguit farem un petit repàs pel que fa a quimisorcions d'àtoms i molècules sobre superfícies metàl·liques modelades per *clusters*, la finalitat de la qual és veure, més o menys cronològicament, els principals treballs en aquest camp. Tot i que no vol ser una revisió exhaustiva del tema, sí que es vol donar una visió global de la feina realitzada pels diferents grups d'investigació.

Bauschlicher *et al.* (1978-1983)¹ realitzen un estudi de la quimisorció de l'àtom d'hidrogen sobre una superfície de Be(0001), modelada per *clusters* amb diferent nombre d'àtoms de beril.li per poder veure la influència de la grandària del sistema sobre la geometria i l'energia d'adsorció de l'hidrogen. Aquest és

un dels primers treballs que utilitzen la teoria *ab-initio* en models de *cluster* per estudiar quimisorcions atòmiques aprofitant el caràcter local de la interacció adsorbat-substrat.

Bagus i Seel (1981)¹ fan un estudi de l'adsorció del CO sobre una superfície de Cu(100) a nivell SCF amb un model de *cluster* Cu₅CO. Per tal de poder demostrar la utilitat d'aquest model en estudiar les interaccions CO-Cu i l'espectre fotoelectrònic de raig-X des de nivells interns del *core*, fan una anàlisi exhaustiva de les distàncies d'enllaç i els potencials d'ionització per a l'estat fonamental. En tots els casos estudiats troben resultats molt semblants als experimentals, fins i tot per als potencials d'ionització. Observant, així, com un *cluster* petit de 5 àtoms és suficient per donar-nos uns potencials d'ionització a nivell intern del *core*, d'acord amb l'espectroscòpia fotoelectrònica de raig X del CO quimisorbit sobre una superfície de coure. L'estudi es centra principalment en dos possibles estats finals del *core*, C_{1s} o bé O_{1s}, els quals tenen una intensitat de fotoionització semblant. La distribució de les intensitats entre els dos possibles estats està estretament relacionada amb la retrodonació a l'orbital 2π* del CO. En l'estat fonamental es transfereix un electró de valència 4sp del Cu a l'orbital 2π* del CO fent un apantallament del forat del *core*. L'estat d'energia més alt és un estat normal d'ionització del *core*, on el metall contribueix a l'apantallament en poca mesura.

Koutecky i Pacchioni (1984)² analitzen petits *clusters* metàl·lics i no metàl·lics explicant l'estabilitat per mitjà de les propietats electròniques dels àtoms que els constitueixen o, més ben dit, per la teoria bàsica de l'enllaç químic. En aquest treball els autors fan notar la importància d'incloure funcions de polarització i la descripció dels efectes de la correlació per a tractaments teòrics posteriors dels enllaços químics en els *clusters*. Fan un repàs dels primers elements dels grups Ia, IIa, IIIa i IVa per mitjà de tetràmers a més d'altres *clusters* majors. Es recolza la possibilitat d'estudiar l'enllaç de quimisorció entre aquests petits *clusters* i l'àtom d'hidrogen, o bé la molècula de CO, i ressalten la importància de la retrodonació π sobre sistemes amb

2. Teoria de *cluster* en sistemes metàl·lics

metalls de transició.

Bagus, Hermann i Bauschlicher (1984)³ introdueixen i utilitzen la tècnica CSOV (constrained space orbital variation) per estudiar les polaritzacions interatòmiques, així com les donacions per les interaccions entre lligands i substrats. S'utilitzen dos tipus d'enllaç molt diferent: CO i NH₃ sobre Al(111) en posició *ontop*. Per a la quimisorció del CO és molt important la retrodonació entre el substrat i els orbitals π del lligand, en canvi no ho és per al NH₃. Com que el moment dipolar del CO és molt més petit que no pas el del NH₃, la interacció dels moments dipolars efectius entre els lligands i el substrats és molt més important per al NH₃. La tècnica CSOV s'utilitza també per a l'estudi de l'enllaç químic i per veure les diferents contribucions. Això ens permet separar perfectament la retrodonació de la polarització per poder veure així el pes de cada una dintre de l'enllaç.

Bagus, Hermann i Bauschlicher (1984)⁴ analitzen l'enllaç de quimisorció de les espècies NH₃, CO i PH₃ en superfícies de Cu(100) *ontop* per mitjà de la tècnica CSOV, la qual ens permet diferenciar quatre formes de contribució a l'enllaç:

- 1.- Energia de repulsió entre el lligand i el metall.
- 2.- La contribució del moment dipolar del lligand a la interacció electrostàtica entre el lligand i el *cluster*.
- 3.- La polarització intermolecular del lligand i el *cluster* metàl·lic.
- 4.- Les donacions intermoleculars de càrrega des del metall al lligand i del lligand al metall.

S'observa com la donació $d\pi$ augmenta a mesura que es treballa amb àtoms metàl·lics de transició menys pesats en l'ordre Fe>Ni>Cu. A més, la donació σ del lligand és major quan l'estructura $d\sigma$ no està plena i la seva contribució a l'energia d'enllaç roman raonablement petita. Així es comprova

com per al NH_3 no existeix una unió covalent important, més aviat existeix una atracció electrostàtica a causa de l'elevat moment dipolar del NH_3 . Per al CO i PH_3 el comportament és principalment covalent per la donació π del metall·ligand.

Flad, Ingel-Mann, Dolg, Preuss i Stoll (1985)^{5,6} fan un estudi de la quimisorció d'hidrogen sobre superfícies de coure i plata (100), (110) i (111) amb pseudopotencials i en diverses multiplicitats d'espín. S'observa un augment de la longitud de l'enllaç d'equilibri X-H en augmentar la coordinació de l'hidrogen i la grandària del *cluster* Cu_n . Les energies de quimisorció també augmenten amb la grandària del model per a les posicions *bridge* i *open*, però disminueixen per a la posició *ontop*.

Ribarsky, Luedtke i Landman (1985)⁷ treballen en la quimisorció d'una molècula d'aigua sobre una superfície de $\text{Cu}(100)$ en posició *ontop*, a través dels parells lliures de l'oxigen. S'han utilitzat els models de *cluster* $\text{Cu}/\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Cu}_5/\text{H}_2\text{O}$ (1,5). Els resultats de la geometria concorden força bé amb els experimentals, així com el moment dipolar i les freqüències de vibració dels enllaços.

Bagus i Hermann (1986)⁸ analitzen l'origen de la diferència del potencial d'ionització entre el orbital 5σ del CO i el orbital $3a_1$ del NH_3 observats en l'espectre de fotoemissió d'aquests quan estan adsorbits sobre una superfície d'un metall de transició com pot ser el $\text{Cu}(100)$. En aquest estudi demostren la dominant contribució electrostàtica en el potencial d'ionització observat dels parells solitaris per als CO i NH_3 quimisorbits.

Per al CO , el potencial d'ionització de l'orbital 1π al 4σ roman constant entre el CO lliure i l'adsorbit, mentre que el P.I. de l'orbital 5σ al 1π es redueix d'una forma dràstica. Tanmateix, per al NH_3 la separació del $3a_1-1e$ disminueix en ~ 1.5 eV. entre el NH_3 lliure i la molècula adsorbida, mentre que la separació $1e-2a_1$ es manté constant. Així en el cas de metalls que tinguin una capa *d*

2. Teoria de *cluster* en sistemes metàl·lics

oberta, on la donació del lligand al metall és important, també ho ha de ser el *shift* a causa de l'enllaç datiu $5\sigma-d$.

Illas, Rubio, Ricart i Garrido (1986)⁹ estudien la quimisorció d'halògens atòmics (Cl,Br,I) sobre Ag(100) per mitjà del model de *cluster* Ag₅ (4,1). S'observa com l'enllaç entre l'àtom d'halogen i la superfície Ag(100) ve dominat per la interacció entre els orbitals de la plata 5s i 4d i els orbitals p de l'halogen. També mostren que l'efecte de les interaccions laterals entre els diferents àtoms adsorbits és el responsable de la dependència que té la freqüència de vibració del recobriment. S'observa com les propietats electròniques dels àtoms adsorbits en els diferents sistemes depenen de la grandària del *cluster*, encara que les principals interaccions també apareixen quan s'utilitza un model de *cluster* més petit.

Madhavan i Newton (1987)¹⁰ realitzen l'estudi de la quimisorció d'oxigen en les posicions *fourfold*, *bridge* i *on-top* sobre una superfície de Cu(100). La simulació de la superfície es realitza per mitjà d'un model de *cluster* que té en compte la metodologia d'inclusió d'en Whitten (vegeu apartat 4.1.4). Els *clusters* utilitzats són Cu₂, Cu₅ (4,1) i Cu₂₅(12,9,4). S'observa una major estabilitat per a la posició tetracoordinada amb un valor una mica gran per a l'energia d'enllaç de 6.1 eV. i una distància d'equilibri perpendicular a la superfície de 0.7 Å. Hi ha una tendència a la formació de l'espècie O⁻ en la quimisorció *on-top* i la formació de l'espècie O⁼ en la posició de quimisorció *open*. En la utilització dels models més petits en la simulació de les superfícies Cu₂O i Cu₅O s'han trobat resultats qualitativament d'acord amb els del sistema Cu₂₅O.

Mattsson, Panas, Siegbahn, Wahlgren i Åkeby (1987)¹¹ estudien la quimisorció en posició *fourfold* d'hidrogen i d'oxigen atòmic en superfícies de Cu(100). Utilitzen el model de *cluster* Cu₅X (4,1) i Cu₂₅X (12,9,4) i realitzen els càlculs amb pseudopotencials a 1 electró modificats per introduir la relaxació dels orbitals 3d del core. Tenen en compte la correlació electrònica amb un

càlcul d'interacció de configuracions (CI) per trobar un millor resultat en l'energia d'enllaç. L'efecte de la reducció de l'àtom metàl·lic a pseudopotencials d'un electró s'estudia comparant els resultats amb càlculs *all electron* a nivell SCF. S'interpreta l'efecte de la relaxació com la disminució de la repulsió entre els orbitals 3d del metall i de l'adsorbat.

Gatti, Fantucci i Pacchioni (1987)¹² estudien el comportament topològic de la densitat electrònica (ρ) que surt de les funcions d'ona correlacionades dels sistemes de *cluster* formats per àtoms de liti; Li_2 , $\text{Li}_4(\text{D}_{2h})$, $\text{Li}_5(\text{C}_{2v})$, i $\text{Li}_6(\text{D}_{3h})$ en la seva geometria òptima d'equilibri. En aquest treball troben que l'estabilitat del *cluster* depèn del nombre o tipus de màxims que presenta ρ . L'anàlisi topològica diferencia clarament entre els àtoms de Li que ocupen diferents posicions de coordinació dins del *cluster* en termes de les seves propietats locals i mitjanes. En particular el grau d'hibridació *sp* és assenyalada la diferència que presente per a àtoms de Li amb dos, tres o quatre veïns. Això implica que una única definició de referència per a l'estat de valència d'àtoms i *clusters* és impossible.

Illas, Pouplana, Rubio i Ricart (1987)¹³ utilitzen un mètode de pseudopotencials mixtos per estudiar la quimisorció d'hidrogen en posició *ontop* sobre la superfície de Ag(100) simulada per mitjà dels *clusters* $\text{Ag}_5(1,4)$ i $\text{Ag}_9(5,4)$. Utilitzen pseudopotencials a 11 electrons per als àtoms de plata que interaccionen directament amb l'adsorbat i pseudopotencials a 1 electró per a la resta. D'aquesta manera es pot interpretar millor la introducció dels orbitals d en els àtoms de plata interaccionants. Els càlculs es realitzen sobre dos models diferents, ja esmentats, veient com l'energia de quimisorció és fortament dependent de la grandària del model de *cluster*, mentre que la distància d'equilibri, la freqüència de vibració i la càrrega neta Q_H són independents d'aquesta.

Panas, Schüle, Siegbahn i Wahlgren (1988)¹⁴ proposen l'anomenada regla de Stocolm, que suggereix una manera de calcular les energies de quimisorció

2. Teoria de *cluster* en sistemes metàl·lics

utilitzant models de *cluster* amb la finalitat d'evitar la dependència d'aquesta amb la grandària del sistema emprat. Normalment quan es treballa amb *clusters* relativament grans (50 àtoms o més) moltes vegades es fa necessari preparar els *clusters* i calcular estats excitats del supersistema de tal manera que donin el correcte estat enllaçant, ja que en molts casos no coincideix amb l'estat fonamental. Aquesta excitació és més fàcil com més gran és el sistema de partença. En aquest treball els autors basen les seves observacions a partir de la quimisorció de l'àtom d'hidrogen sobre les superfícies de Ni(100) i Ni(111).

Wahlgren, Pettersson i Siegbahn (1989)¹⁵ fan servir el model de Cu₅O per a simular una superfície de coure Cu(100) sobre de la qual s'adsorbeix un àtom d'oxigen en posició *fourfold*. Estudien la contribució dels orbitals 3*d* del coure en la formació de l'enllaç per mitjà de la separació de l'energia de correlació entre la banda *sp* i *d* del metall utilitzant la tècnica CSOV. S'observa una baixa contribució de la banda *d* en l'enllaç de quimisorció, 1-3 kcal. mol⁻¹ sobre 89 kcal.mol⁻¹. S'observa també que si s'utilitzen uns pseudopotencials a 1 electró modificats per a la relaxació dels orbitals *d* pràcticament no hi ha diferència amb el resultat *all electron*.

Illas, Rubio, Ricart i Daudey (1990)¹⁶ Utilitzen el model de *cluster* per estudiar la quimisorció d'oxigen atòmic sobre coure i plata (100) O/Cu₅ (O/Ag₅) a nivell SCF i CI però amb pseudopotencials a un electró per descriure les capes internes dels àtoms metàl·lics. Introdueixen els efectes de la polarització de core per mitjà del mètode pertorbatiu de segon ordre. S'observa com els efectes de la correlació dinàmica i la no dinàmica de valència són força importants. Els efectes de la correlació core-valència fan disminuir l'energia d'interacció calculada a nivell CI, fent-nos veure la importància d'aquesta no solament des del punt de vista quantitatiu sinó també des del punt de vista qualitatiu ja que els diferents estats electrònics es veuen afectats de diferent manera, duent-nos a canvis en l'ordenació dels diferents estats electrònics respecte d'un càlcul a nivell CI per a la valència.

Pacchioni, Bagus, Philpott i Nelin (1990)⁴⁶ fan un repàs a les principals tècniques d'anàlisi de l'enllaç de quimisorció que tenen lloc entre sistemes finits de *cluster* i àtoms o molècules com adsorbats; Operador de projecció, anàlisi de la corba de moment dipolar, i l'efecte d'un camp elèctric extern a la geometria de quimisorció. Per tal de mostrar la utilitat d'aquestes tècniques i com a exemple estudien els sistemes: F/Ag(111), O i CO/Cu(100).

Casanovas, Rubio i Illas (1991)¹⁷ realitzen un càlcul *full CI* de la interacció de l'àtom d'hidrogen amb els models de *cluster* Cu₅ i Ag₅ per simular les superfícies de Cu(100) i Ag(100). Observen que la descripció dels àtoms del *cluster* amb pseudopotencial a un electró dóna lloc a resultats no gaire correctes, fent necessari la inclusió dels electrons *d* dels àtoms metàl·lics a menys que s'incloguin els efectes de polarització del *core*.

Bagus, Pacchioni i Parmigiani (1991)¹⁸ presenten els resultats d'un treball experimental i teòric sobre els desplaçaments en les energies d'ionització dels electrons dels nivells de *core* per a la superfície d'alumini Al(100), com a representativa d'un metall *sp*, i de la superfície de coure Cu(100) com a representativa d'un metall de transició. El resultat de l'anàlisi de les dades aportades en aquest article permet als autors realitzar una interpretació unificada per als diferents comportaments dels metalls de transició o *sp*. S'observa una hibridització dels electrons *d* amb els electrons *4sp* a fi de poder participar en la formació de l'enllaç químic. El nombre d'electrons *d* promocionats des d'un àtom de *bulk* és major que no pas des d'un àtom de la superfície, ja que l'àtom de *bulk* està enllaçat amb més veïns. Podem veure així que els potencials d'ionització dels nivells de *core* per a un àtom que està en la superfície són més petits que no pas els del *bulk* ja que alguns electrons *3d* han estat promocionats dins de la banda difusa de conducció *4sp*.

Russier, Salahub i Mijoule (1990,1991)^{19,20} realitzen un estudi per intentar determinar d'una forma correcta les energies d'enllaç per a quimisorcions sobre sistemes metàl·lics i eliminar així els efectes induïts per la grandària del *cluster*.

2. Teoria de *cluster* en sistemes metàl·lics

El mètode per calcular l'energia de quimisorció es basa en la separació entre les contribucions electròniques i iòniques mitjançant la partició del procés de desadsorció en tres etapes. Així doncs, per a un sistema format per un àtom A, i un *cluster* M_n , l'energia d'interacció ve donada per:

$$E_{M-A}^{(n)} = E(M_n) + E(A) - E(M_n A) \quad (2.1)$$

La principal diferència respecte l'equació (2.1) a l'hora de calcular l'energia d'enllaç està en que el número d'electrons que s'extreuen en el primer pas, x , és una variable contínua. Aquest nombre d'electrons està d'acord amb la càrrega de l'ió a desadsorbir en el segon pas. El canvi d'energia que té lloc en el primer pas és, en el cas d'un *cluster* infinit, el potencial d'ionització del *cluster* que se l'hi han extret x electrons, $W_i(x) = E((M_n A)^{x+}) - E(M_n A)$, davant la presència de l'àtom A. S'ha de fer constar que $W_i^{(0)}(x)$, correspon al *cluster* sol i és molt proper a $W_i(x)$. Aleshores podem reescriure l'equació (2.1) com:

$$E_{M-A}^{(n)} = W_i(x) + W(A^{x+}) + (E(A) - E(A^{x+})) \quad (2.2)$$

aquí, $(E(A) - E(A^{x+}))$ és el valor oposat a l'energia d'ionització d' x electrons de l'àtom A, i $W(A^{x+})$ és l'energia d'enllaç de l'ió A^{x+} ,

$$W(A^{x+}) = E(M_n) + E(A^{x+}) - E(M_n A)^{x+} \quad (2.3)$$

En aquest cas però, es substitueix $W_i(x)$ per la funció de treball, $x\phi$, la qual és prou coneguda a nivell experimental per als principals sistemes metàl·lics. Això permet eliminar els efectes de la relaxació electrònica ja que s'introdueix la funció de treball del metall base en comptes del potencial d'ionització del *cluster* a l'hora de considerar les contribucions iòniques. D'aquesta manera es defineix l'energia d'enllaç modificada, $E_{M-A}^{*(n)}(x)$ d'acord amb

$$E_{M-A}^{*(n)}(x) = x\phi + W(A^{x+}) + (E(A) - E(A^{x+})) \quad (2.4)$$

Aquesta tècnica és similar a la que també s'utilitza en aquesta tesi, veure 2.2.2.

Illas i Bagus (1991)²¹ realitzen un estudi de la contribució dels orbitals *d* en la quimisorció d'oxigen en posició *fourfold* sobre una superfície de Cu(100), modelada per mitjà d'un *cluster* Cu₅O (4,1). També s'estudia l'enllaç de l'espècie CuO per veure el comportament dels orbitals *d* de l'enllaç a llargues distàncies. Es troba que la contribució d'aquests orbitals a l'enllaç és elevada, aproximadament 1.25 eV., per la qual cosa participen en els enllaços Cu-Cu i Cu-O. Interpretació que enceta un petit debat sobre la participació o no d'aquests orbitals *d* en la formació de l'enllaç de quimisorció, contràriament al que enunciaven Wahlgren *et al*¹⁵ en el seu treball. Així doncs, segons els autors, una part de la contribució a l'enllaç ve donada per la distorsió de la configuració esfèrica dels orbitals *d* en l'àtom de coure, per la distribució de càrrega dels electrons de valència i per als *cores* dels altres àtoms. Una altra part d'aquesta participació ve donada per la promoció i hibridació dels electrons *d* i *4sp* en els enllaços covalents. Totes aquestes contribucions no poden ser representades pels pseudopotencials a 1 electró. A causa de la ionicitat del sistema i la incorrecta descripció dels enllaços iònics per mitjà de càlculs SCF, es proposa trobar l'energia d'enllaç respecte als fragments iònics tot corregint-los utilitzant l'afinitat electrònica (AE) de l'oxigen i la funció de treball (PI) de la superfície de Cu(100) experimentals per determinar l'energia d'enllaç final respecte als fragments neutres però eliminant la principal font d'error a nivell HF-SCF: PI i AE.

Pettersson i Faxen (1993)²² realitzen un estudi de la quimisorció de l'àtom d'hidrogen sobre la superfície de Ni(100) utilitzant uns models de *cluster* que van del Ni₅ al Ni₁₈₁ per determinar les energies d'excitació, els potencials d'ionització i l'energia de quimisorció. Estudien també el *cluster* Ni₄₈₁ però es centren només en l'estructura dels nivells ocupats per a un estat. El concepte de la *bond-preparation* està present en l'avaluació de les energies de quimisorció per a pràcticament tots els sistemes estudiats, fins i tot per a aquells que tenen

2. Teoria de *cluster* en sistemes metàl·lics

més de 100 àtoms metàl·lics. Les energies d'excitació tenen un comportament de convergència molt lenta, de tal manera que la diferència d'energia per al *cluster* Ni₁₃₈ i el seu estat excitat més baix és de 0.1-0.2 eV.

Moskovits (1993)²³ ens fa una comparativa interessant entre les propietats i característiques de les molècules adsorbides en les superfícies i els lligands dels *clusters* metàl·lics. La ciència de superfícies i la que estudia els sistemes de *clusters*, molt sovint podrien aprendre una de l'altra. Tot i que el grau de comprensió dels problemes en un d'aquests camps pot dependre en molts casos de l'experimentació de l'altre, hi han força propietats de la superfície que no poden ser interpretades fàcilment utilitzant la metodologia de *cluster*. Contràriament, els petits *clusters* metàl·lics tenen un rang de propietats úniques que varien amb la grandària del model i que no tenen contrapartida en la ciència de superfícies.

King (1994)²⁴ realitza un *review* molt personal basat en la seva experiència sobre l'evolució de l'estudi de la quimisorció sobre metalls durant els últims trenta anys a nivell experimental, en els quals la interpretació i comprensió de la química de superfícies ha experimentat una evolució molt gran.

Nørskov (1994)²⁵ detalla en aquest treball un petit recull d'articles sobre la teoria de quimisorció basada en una combinació de càlculs del funcional de la densitat i modelatge dins de la teoria del medi eficaç (*effective medium theory*). A partir de les quimisorcions d'àtoms i molècules sobre superfícies de *jellium* al final dels setanta, ens descriu la teoria del medi eficaç i les seves aplicacions per comprendre les tendències de la quimisorció atòmica, les interaccions adsorbat-adsorbat, adsorbat-reconstrucció superficial i adsorció molecular.

Lou, Nordlander i Hellsing (1994)²⁶, utilitzant el mètode del funcional de la densitat amb l'aproximació local, realitzen un estudi comparatiu entre la

interacció de la molècula d'oxigen amb les superfícies de coure i níquel de la cara (100), modelada per mitjà de *clusters* petits. Troben que per al sistema de coure hi han dos estats estables de la molècula quimisorbida, mentre que en el sistema del níquel no es troben aquests estats. Això és degut fonamentalment a la presència d'orbitals d del níquel que estan buits i que tenen un paper molt important en la interacció adsorbat-metall. Així per a la interacció enllaçant d- π^* hi ha més transferència de càrrega cap al substracte de níquel, afeblint-se l'enllaç oxigen-oxigen. Pel que fa al sistema de coure, la banda d roman inert dins el procés de dissociació de la molècula d'oxigen.

Johnson, Gallup i Roberts (1994)²⁷ mostren un punt de vista crític dels sistemes de *cluster* quan s'utilitzen com a model de la catàlisi metàl·lica. Fan referència als principals problemes que hom es troba amb els models de *cluster*, com poden ser la identificació de les espècies adsorbides sobre de les superfícies i més particularment, l'estudi de l'enllaç existent entre els adsorbats i les diferents cares cristal·logràfiques existents.

Pettersson, Ågren, Vahtras i Carravetta (1996)²⁸, basant-se en la quimisorció de la molècula de CO sobre superfícies de Cu(100), calculen l'espectre d'emissió de raig-X dels adsorbats superficials. Avaluen també les intensitats dels raigs-X partint de l'anàlisi de població i de l'estat fonamental *frozen orbital* per tal de provar la validesa de les regles de selecció local (un centre), i les regles de l'estat inicial i final. Els resultats finals dels càlculs mostren que l'elecció entre les regles de l'estat inicial i final no és gaire important a l'hora d'interpretar la part principal de l'espectre, ni pels sistemes amb adsorbats a la superfície ni per a les molècules lliures.

Van Santen (1996)²⁹ utilitza la metodologia del funcional de la densitat per poder determinar intermedis de reacció. Per mitjà de l'aproximació de *cluster*, estudia diferents casos de catàlisi heterogènia. Pel que fa als *clusters* de metalls de transició, els utilitza per estudiar la simulació de les propietats d'una superfície infinita, i ens mostra com la informació obtinguda en els passos

2. Teoria de *cluster* en sistemes metàl·lics

elementals d'una reacció, per mitjà d'un model de *cluster*, es pot utilitzar per predir el conjunt de valors d'una reacció de catàlisi heterogènia.

Hammer i Nørskov (1996)³⁰ realitzen un extens treball sobre la teoria de l'adsorció i reaccions superficials. Posen fil a l'agulla exposant tres casos diferents d'adsorcions: adsorció atòmica, O sobre Pt(111), adsorció molecular, CO i N₂ sobre Ru(001) i una reacció superficial, dissociació de H₂ sobre Ni, Cu, Pt i Au(111). Posteriorment utilitzen aquests sistemes, i d'altres de la bibliografia, per desglossar els punts més importants dins la teoria general de l'adsorció i reaccions superficials.

2.2. Discussió de les tècniques d'anàlisi de les propietats electròniques

La química quàntica ha intentat durant força temps explicar les interaccions químiques entre diferents sistemes mitjançant magnituds de molt difícil confrontació experimental, com poden ser els ordres d'enllaç, diagrames d'orbitals, càrregues atòmiques, etc. Darrerament s'ha canviat una mica la filosofia a l'hora d'estudiar un sistema, s'utilitzen noves tècniques que donen lloc a valors normalment estudiats pels experimentals. Tanmateix, no sols els observables són importants, sinó que la interpretació dels fenòmens físics també ho és. D'aquesta manera s'augmenta la possibilitat de predicció de la química teòrica

Tot seguit es descriuen algunes tècniques d'anàlisi de les propietats electròniques que s'han utilitzat al llarg dels últims anys per comprendre i determinar més bé les interaccions entre l'adsorbat i la superfície metàl·lica. La majoria són tècniques que permeten preveure dades observables i que fan més fàcil la interpretació i caracterització de la interacció esmentada.

2.2.1. Geometria d'adsorció

Per determinar la geometria d'adsorció d'un sistema que utilitza un model de *cluster* per simular la superfície, se solen seguir les mateixes directrius. Se suposa que la superfície és ideal, per la qual cosa es disposen els àtoms metàl·lics d'igual manera que en la cel·la cristal·logràfica del *bulk* ideal, formant el *cluster* metàl·lic, on un dels costats es considera la superfície sobre la qual es realitzaran les interaccions amb l'adsorbat. Aquesta pseudo-superfície en la majoria dels casos, per tal de simplificar el model, no es deixa relaxar durant la determinació de la geometria d'equilibri del procés d'adsorció.

Si l'adsorbat està format solament per un àtom, la determinació de la geometria d'adsorció és força senzilla si prèviament s'ha escollit la posició de quimisorció de l'àtom, ja que en aquest cas només s'ha de moure una sola coordenada (distància a la superfície). Si en comptes de tenir un àtom tenim una molècula com a adsorbat, el nombre de coordenades a optimitzar augmenta força i s'ha de recórrer a una minimització de l'energia del sistema respecte al conjunt de coordenades cartesianes o internes definides com a variables d'optimització. Per trobar aquest mínim sobre la superfície d'energia potencial del sistema s'utilitzen tècniques basades en gradients analítics de l'energia.

Recentment s'ha demostrat com la relaxació és força important quan s'estudien quimisorcions sobre superfícies³¹, perquè hi ha sistemes en els quals la interacció comporta una reorganització important dels àtoms de la superfície, però els models de *cluster*, tal com ja s'ha dit, assumeixen una superfície no reconstruïda. Per tal de millorar els resultats i introduir l'efecte de la relaxació superficial, s'utilitza una aproximació a partir de la qual es deixen moure part d'aquests àtoms superficials sota alguna restricció geomètrica, alhora que es reorganitzen els àtoms que formen l'adsorbat. D'aquesta manera podem trobar una estructura adsorbat-superfície més propera amb la real.

Les geometries d'enllaç de les espècies quimisorbides són difícils

2. Teoria de *cluster* en sistemes metàl·lics

d'obtenir experimentalment. Durant els últims anys s'han anat utilitzant diferents tècniques per tal de determinar les distàncies dels adsorbats a la superfície o bé les distàncies interatòmiques de la molècula adsorbida. Així s'han desenvolupat les tècniques, *low energy electron diffraction* (LEED), *X-Ray photoelectron diffraction* (XPD), *extended x-ray adsorption fine structure* (EXAFS), *surface X-ray diffraction*, etc. Tanmateix, totes troben en els càlculs *ab initio* un bon complement per a la determinació de geometries.

Una altra de les dades fonamentals per caracteritzar els adsorbats són les freqüències de vibració. La comparació entre l'espectre vibracional calculat i el trobat experimentalment dóna una base suficientment sòlida per a la identificació d'espècies quimisorbides. La determinació de l'espectre vibracional es realitza estudiant la superfície d'energia potencial en funció del conjunt de modes normals de vibració. En el cas de tenir un sol àtom quimisorbit el problema es simplifica força. Si es fixa la posició de quimisorció, solament hi ha una coordenada, la distància vertical a la superfície. D'aquesta manera es redueix la superfície d'energia potencial a una corba parabòlica (assumint l'aproximació harmònica), de tal manera que:

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \text{ cm}^{-1} \quad (2.5)$$

on k és la constant de força de l'enllaç i μ és la massa reduïda del sistema. D'altra banda, si coneixem la funció de l'energia en front de la distància d'enllaç amb més termes anharmònics, una manera de determinar la freqüència és substituir, en la segona derivada de l'energia del sistema, el valor de la distància d'equilibri on és mínima l'energia d'interacció.

$$\nu = \frac{1}{\mu} \left(\frac{d^2E}{dx^2} \right)_{x_m}^{\frac{1}{2}} \quad (2.6)$$

on x_m és la coordenada on l'energia del sistema és mínima, i m és la massa de l'adsorbat.

Pacchioni³² conclou que les freqüències de vibració no depenen en tanta mesura de la grandària del sistema de *cluster* que s'utilitza, com succeeix a l'energia d'enllaç. Així doncs, va demostrar que el desplaçament de la freqüència de vibració ω de la molècula de CO quan es quimisorbeix sobre *clusters* comparada amb la molècula de CO és pràcticament independent del nombre d'àtoms del *cluster* utilitzat. Això és a causa del fet que en aquest cas l'acoblament entre l'adsorbat i el substrat és molt dèbil. Tot i així, les freqüències de vibració sí que són molt sensibles al nivell de càlcul utilitzat, sobretot quan s'introdueix la correlació electrònica.

Conjuntament amb la freqüència de vibració hi ha la intensitat d'aquesta com una altra dels observables que es poden determinar teòricament amb càlculs ab initio. Així, per a la intensitat d'una vibració s'utilitza la fórmula³³.

$$I = \left(\frac{N_a \pi d_i}{3c^2} \right) \left(\frac{d\mu}{dq_i} \right)^2 \quad (2.7)$$

on N_a és el número d'Avogadro, d_i és la degeneració del fonamental i -èsim, c és la velocitat de la llum i $d\mu/dq_i$ és la derivada del moment dipolar μ respecte al desplaçament nuclear q_i (moment dipolar dinàmic).

La tècnica experimental més utilitzada per a la determinació de freqüències de vibració d'espècies quimisorbides sobre superfícies és la determinació de l'espectre IR o bé la tècnica EELS, *electron energy loss spectroscopy*.

2. Teoria de *cluster* en sistemes metàl·lics

2.2.2 Energia d'enllaç i CSOV

Per tal de determinar l'energia d'enllaç entre l'adsorbat i un model superficial de *cluster* en càlculs *ab initio* Hartree-Fock s'ha de restar a l'energia del sistema enllaçat la de cada un dels fragments que el formen, adsorbat i model de *cluster*.

$$E_{INT} = E(M_n A) - E(M_n) - E(A) \quad (2.8)$$

on E_{INT} és l'energia d'enllaç per al sistema $M_n A$ respecte dels fragments neutres del *cluster* M_n i adsorbat A . Aquesta manera de determinar l'energia no té cap problema quan es tracta d'interaccions fonamentalment covalents, però el resultat és força diferent quan el sistema a estudiar presenta un important caràcter iònic en la interacció adsorbat-substrat. En aquest cas hi ha fortes variacions respecte de l'energia d'enllaç experimental degut fonamentalment a la incorrecta estimació a nivell Hartree-Fock SCF del potencial d'ionització i de l'afinitat electrònica de les diferents unitats interaccionants. En aquests casos podem obtenir una millor descripció de l'energia de dissociació calculant a nivell Hartree-Fock SCF l'energia dels límits iònics, i obtenir els valors corresponents a la asymptota neutra utilitzant els valors experimentals de l'afinitat electrònica i el potencial d'ionització dels fragments. Illas i Bagus²¹ utilitzen aquesta correcció en l'estudi de la quimisorció d'oxigen sobre una superfície de Cu(100) modelada per al *cluster* Cu_5O , la qual presenta una part important de caràcter iònic en la seva interacció. Així, per determinar l'energia d'enllaç:

$$E_{INT} = E(Cu_5O) - E(Cu_5^+) - E(O^-) - AE(O) + PI(Cu(100)) \quad (2.9)$$

on AE és l'afinitat electrònica de l'oxigen i PI és el potencial d'ionització o funció de treball de la superfície de Cu(100).

L'energia d'enllaç és una de les propietats més difícils de calcular teòricament, encara que és una de les més importants per tal de veure la força de l'enllaç de quimisorció, i és utilitzada també pels químics de superfícies experimentals en la desadsorció tèrmica programada (*thermal programmed desorption*, TPD) o bé en el mesurament calorimètric. Per tal de poder aconseguir uns valors significatius i comparables als experimentals, cal tenir cura en el nivell de càlcul que s'utilitza per determinar-la. De fet, si interessa un valor quantitatiu de l'energia d'adsorció, s'ha d'incloure la correlació electrònica post-HF, CI, DFT-GC o altres. Tot i així, s'ha de ser conscient del model de *cluster* utilitzat en el càlcul i de les seves limitacions. Molts han estat els autors que han estudiat la forta dependència que presenta l'energia d'enllaç amb la grandària del model^{34,35,36} de *cluster*. S'ha intentat disminuir la forta oscil·lació que presenta aquesta mitjançant la tècnica *bond preparation*¹⁴ que consisteix a determinar l'energia d'enllaç respecte de *clusters* l'estructura electrònica dels quals permet una correcta interacció amb la configuració electrònica de l'adsorbat en comptes de l'estructura electrònica que tindria l'estat de mínima energia. Com que aquests dos estats no tenen perquè ser els mateixos, a vegades s'ha d'utilitzar algun estat excitat del *cluster* de referència per calcular l'energia d'enllaç de la interacció. Utilitzant aquest mètode conjuntament amb la introducció de la correlació electrònica es poden determinar els valors d' E_{INT} amb força concordança amb els experimentals.

Recentment, van Santen *et al.*³⁷ han realitzat treballs encaminats a obtenir una energia d'enllaç no influïda pels límits del *cluster* en aquells models que no representen seccions cristal·logràfiques de la superfície sinó que vénen representades per mitjà d'un model amb una geometria propera a l'esfèrica. D'aquesta manera es poden eliminar els efectes de la insaturació que introdueixen els àtoms dels límits de *cluster*.

Una de les tècniques usades per estudiar l'energia d'interacció entre els dos fragments, adsorbat i substrat és la partició de l'energia CSOV (Constrained Space Orbital Variation)^{3,4}. Amb aquest mètode es fa possible determinar la

2. Teoria de *cluster* en sistemes metàl·lics

quantia de la contribució energètica de les diferents interaccions entre els orbitals de l'adsorbat i els orbitals del *cluster*. Un pas de la CSOV es defineix com la solució autoconsistent d'una equació N-electrònica per a un sistema que podem anomenar **AB**, en el qual una subunitat **A** pot representar l'àtom o la molècula adsorbida, i l'altra subunitat pot representar el *cluster* d'àtoms metàl·lics.

Per estudiar la naturalesa de l'enllaç i realitzar una anàlisi detallada de la interacció adsorbat-superfície, es poden considerar cinc possibles passos o interaccions diferents entre els orbitals de cada un dels fragments **A** i **B** que formen el supersistema **AB**. En ells s'aniran posant una sèrie de restriccions a cada un dels orbitals dels fragments que permetran de separar perfectament les contribucions a l'energia d'enllaç:

- Com a punt de referència es pren la superposició de densitats electròniques fixes de cada fragment, és a dir, dels conjunts **A(occ)** i **B(occ)**. En aquest punt no es permet cap variació en les densitats de càrrega de cada fragment, i solament es permet la normalització de la funció d'ona del sistema **AB**. En aquesta etapa es tenen en compte les interaccions coulòmbiques i la repulsió d'intercanvi que apareixen en ortogonalitzar els dos fragments, degut al solapament no enllaçant entre les distribucions de càrrega d'**A(occ)** i **B(occ)**.

- En el primer pas de la CSOV es mantenen fixos els orbitals del fragment **B** mentre que es deixen variar els orbitals ocupats del fragment **A(occ)** dins de l'espai variacional **A(occ)+A(virt)**. Polarització interna del fragment **A** degut a la presència del fragment **B**.

- En el segon pas, els orbitals del fragment **B** segueixen estant fixos, però ara es deixen variar els orbitals ocupats d'**A** en l'espai variacional: **A(occ)+A(virt)+B(virt)**. En aquest pas es té en compte la donació o enllaç covalent datiu entre els orbitals ocupats d'**A** i els virtuals de **B**, així com la

polarització del fragment **A**.

- El tercer pas permet la polarització interna del fragment **B**, per la qual cosa, es mantenen fixos els orbitals del fragment **A**; **A(occ)** i **A(virt)**, mentre es deixen variar els orbitals ocupats del fragment **B** en l'espai variacional: **B(occ)+B(virt)**. Aquesta etapa parteix dels orbitals obtinguts en el pas anterior.

- En el quart pas, es mantenen fixos els orbitals del fragment **A** mentre que es deixen variar els orbitals ocupats del fragment **B(occ)** dins de l'espai variacional: **B(occ)+B(virt)+A(virt)**, partint dels orbitals obtinguts en el pas anterior. Polarització interna del fragment **B** degut a la presència del fragment **A** més la donació de càrrega des dels orbitals ocupats de **B** als virtuals d'**A**.

- En el cinquè pas s'afegeix en sistemes que presenten una capa oberta en un dels dos fragments. Aquesta contribució addicional es considera deixant variar els orbitals de la capa oberta d'un dels fragments amb la capa tancada de l'altre fragment. Arribat aquest punt, l'energia obtinguda d'aquest últim pas tindria que coincidir amb l'energia d'interacció SCF sense restriccions.

Un exemple d'aplicació d'aquesta metodologia el presenten Hermann, Bagus i Nelin³⁴ en el seu treball sobre la quimisorció de CO sobre *clusters* metàl·lics de Cu(100). En l'anàlisi de la interacció utilitzen la metodologia CSOV per estudiar l'esmentada interacció.

El primer pas a estudiar és la superposició de les densitats de càrrega dels dos fragments separats a la geometria d'equilibri del sistema CO-Cu_n. La diferència entre l'energia obtinguda i les energies dels dos fragments dóna lloc a una energia d'interacció que representa l'efecte de la repulsió electrostàtica de la superposició dels fragments. En aquest primer pas es manté la densitat de càrrega de la molècula d'adsorbat en l'estat de la molècula lliure i resollem el sistema d'equacions variacionals per al *cluster* dins l'espai variacional de les funcions de base del *cluster*. La descripció física equivalent a la restricció

2. Teoria de *cluster* en sistemes metàl·lics

imposada al sistema és la reorganització d'ambdós fragments a causa de la presència de l'altre, bàsicament repulsió electrostàtica.

En el segon pas de la CSOV s'augmenta l'espai variacional dels orbitals del *cluster* mitjançant la inclusió dels orbitals virtuals de la molècula d'adsorbat, la qual cosa permet la transferència de càrrega i deixa que es formi un enllaç covalent datiu del *cluster* cap a l'adsorbat. Podem restringir l'esmentada transferència de càrrega a diferents simetries dels orbitals virtuals i, per tant, detallar més el seu estudi.

El tercer pas de la CSOV congela els orbitals del *cluster* provinents del pas anterior i les equacions variacionals de la molècula, es resolen en l'espai de les funcions de base de l'adsorbat. Aquest pas permet veure la polarització de l'adsorbat a causa de la presència del *cluster* gelat.

Després de la transferència de càrrega i de la polarització de l'adsorbat el quart pas permet la retrodonació de l'adsorbat al *cluster* per mitjà de la inclusió dels orbitals virtuals del *cluster* dins l'espai variacional del sistema. L'energia que s'obté en aquest pas ha de ser igual a l'energia variacional HF del sistema, si no és així és perquè hi han forts acoblaments entre els fragments i és una indicació d'un enllaç fortament covalent. També cal comprovar si la descripció és independent de l'ordre en que s'han efectuat els diferents passos de l'anàlisi. Peralta que l'anàlisi sigui considerat, cal fer-ho variant primer un fragment (el substrat, per exemple) i al inrevés, si en aquest cas també hi han diferències significatives es una indicació de fort acoblament.

El principal avantatge d'aquest mètode és que a cada pas es pot determinar l'energia variacional amb les condicions límit definides, podent així determinar les diferents contribucions a l'energia d'enllaç a causa de polaritzacions o transferències de càrrega, i veure la importància relativa de cada un d'ells en la interacció adsorbat-*cluster*. Tot i així, cal tenir en compte que els passos on es descriu la polarització dels fragments es poden veure

afectats per l'error de superposició de base. La tècnica CSOV no sols s'ha emprat per estudiar un enllaç, sinó que també permet estudiar la contribució concreta dels orbitals d del metall quan aquest actua com a substrat. Vegeu apartats 3.1 i 3.2.

2.2.3. Efecte d'un camp elèctric

Per tal d'obtenir més informació sobre el caràcter iònic entre l'adsorbat i el *cluster*, així com la càrrega de l'adsorbat, podem aplicar-hi un camp elèctric extern, \mathbf{F} , perpendicular a la superfície del *cluster*. Aquest camp elèctric pot induir desplaçaments en la distància i freqüència d'equilibri en sistemes que presenten un enllaç amb un cert caràcter iònic, és a dir, amb una transferència de càrrega important, i en menys mesura en aquells sistemes que no presenten un caràcter iònic tan manifest^{39,40,41}.

La teoria de pertorbacions de primer ordre per a un sistema sotmès a un camp elèctric uniforme, preveu que l'energia, $E(\mathbf{F})$, s'obtingui restant $\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{F}$ de l'energia sense camp, on $\boldsymbol{\mu}$ és el moment dipolar sense camp i \mathbf{F} és el camp elèctric. Això és el que s'anomena l'efecte Stark pur, on no s'han inclòs tots els canvis químics que poden tenir lloc a causa de la presència del camp elèctric. Tot i així, podem obtenir un resultat més precís modificant l'operador d'Hamilton en un càlcul variacional SCF.

$$H(\vec{F}) = H(0) + \vec{F} \left(\sum \vec{r}_i - \sum Q_i \vec{R}_i \right) \quad (2.10)$$

on Q_i i R_i són les càrregues i distàncies nuclears, i r_i són les coordenades electròniques.

El camp que normalment s'utilitza és $F = \pm 0.01$ u.a. = $\pm 5.2 \times 10^7$ V/cm. En una cel·la electroquímica, un potencial extern d'un volt pot crear un gradient de

2. Teoria de *cluster* en sistemes metàl·lics

camp proper a 10^7 V/cm en la superfície de l'elèctrode, Bockris³⁸. Així doncs, aquest camp de $F=0.01$ és semblant al que hi ha en una interfície electroquímica. El seu estudi ens permet, en una primera aproximació, veure què succeirà en un sistema d'aquest tipus sotmès a un camp uniforme.

Lambert³⁹ en el seu estudi UHV de CO/Ni(110) aplica un camp de $6.0 \cdot 10^4$ V/cm i realitza un desenvolupament de Taylor del potencial i la corba de moment dipolar per obtenir l'efecte Stark de primer ordre. Posteriorment Bagus *et al.*⁴⁰ estudien els sistemes CO/Cu(100) i CN/Cu(100), i Pacchioni i Bagus⁴¹ els sistemes CO/Cu(100) i CO/Pd(100). L'objectiu és trobar, per mitjà de càlculs teòrics, el desplaçament en les distàncies i freqüències d'equilibri produït per l'efecte Stark de la mateixa manera que Lambert. Es parteix dels següents desenvolupaments:

$$V = a_0 + a_2(r-r_e)^2 + a_3(r-r_e)^3 + \dots \quad (2.11)$$

$$\mu_z = M_0 + M_1(r-r_e) + M_2(r-r_e)^2 + M_3(r-r_e)^3 + \dots \quad (2.12)$$

Podem observar que no existeix el terme lineal del desenvolupament del potencial V . Això és perquè es considera que aquest potencial prové de la fórmula de Hooke amb més termes anarmònics.

L'energia Stark sota un camp extern F , en un sistema de càrrega Q , pot escriure's com:

$$E(F,Q) = E_{SCF}(0,Q) - \bar{\mu}(0,Q) \vec{F} \quad (2.13)$$

Substituint les equacions (2.11) i (2.12) per la (2.13) i agrupant termes,

obtenim l'expressió de la corba de potencial en funció del camp elèctric extern F aplicat:

$$V(r,F) = (a_0 - M_0 F) - M_1 F(r - r_e) + (a_2 - M_2 F) (r - r_e)^2 + \dots \quad (2.14)$$

D'aquesta expressió es dedueix la nova distància d'equilibri sota la influència del camp elèctric uniforme. Per això es fa la derivada de l'expressió (2.14) i tot aplicant la condició de mínim, s'aïlla r_e . També es podria obtenir la nova freqüència de vibració de l'enllaç.

En els treballs d'en Bagus *et al.*^{40,41}, s'obtenen d'aquesta forma l'expressió de la distància d'equilibri en funció del camp elèctric aplicat, considerant l'aproximació Stark.

$$r_e(F) = r_e(0) + \frac{M_1 F}{2a_2} + o(F^2) \quad (2.15)$$

on $o(F^2)$ fa referència a la notació o-minúscula en el truncament de sèries de potències.

Pel que fa a la freqüència, Bagus *et al.*^{40,41} obtenen una aproximació estudiant el canvi de la curvatura del potencial amb el camp, equació (2.14), $\partial^2 V(r,F)/\partial r^2$ en el punt $r_e(F)$. Aquesta té una contribució indirecta per l'increment de la distància d'equilibri, i una segona contribució per la curvatura del moment dipolar, M_2 :

$$\omega_e(r,F) = \omega_e(0) + \frac{3\omega_e(0) a_3}{2a_2} \Delta r_e - \frac{\omega_e(0) M_2 F}{2a_2} + O(F^2) \quad (2.16)$$

Per conveni s'estipula el signe del camp elèctric de la següent manera: quan hi ha un camp $F < 0$, aquest fa moure els electrons des de la superfície cap

2. Teoria de *cluster* en sistemes metàl·lics

a l'adsorbat. Així, si l'adsorbat presenta caràcter negatiu, serà allunyat de la superfície per efectes repulsius. Si el camp és positiu i el substrate negatiu, serà atret cap a la superfície. Els desplaçaments observats en les distàncies d'equilibri seran més grans com més gran sigui el caràcter iònic de l'adsorbat.

2.2.4. Càrrega de l'adsorbat

Quan s'estudia un procés de quimisorció, tant des del punt de vista experimental com del teòric, un dels punts importants de l'estudi és la transferència electrònica adsorbat-substrat, la qual es reflecteix en la càrrega de la molècula o àtom adsorbit. La tècnica CSOV, ja esmentada anteriorment, és útil per veure la transferència de càrrega existent entre els dos fragments de l'enllaç de quimisorció, adsorbat-substrat. Hi ha, però, altres tècniques que, basant-se en la determinació de la càrrega sobre l'adsorbat, permeten veure la mesura d'aquesta transferència de càrrega.

Projecció orbital. Si tenim un *cluster* que simula una superfície i un àtom o molècula adsorbida, es tracta de trobar les projeccions dels orbitals moleculars de l'adsorbat sobre tot el sistema per poder veure la càrrega a partir de les ocupacions d'aquests.

Corba de moment dipolar. S'utilitza el pendent de la corba de moment dipolar vers la distància d'enllaç d'un adsorbat per aproximar la seva càrrega, suposant que aquesta roman més o menys constant. També podem introduir una càrrega puntual que substitueixi l'adsorbat per tal de veure la polarització del substrate a causa de la càrrega de l'adsorbat. D'aquesta manera podem comparar el sistema *cluster*-càrrega puntual respecte al sistema *cluster*-adsorbat, sempre que l'enllaç tingui característiques iòniques.

CDA. Es proposa un altre mètode per a la determinació de les càrregues atòmiques dels àtoms que formen part de les molècules i adsorbats anomenat

CDA (*Charge Distribution Analysis*)⁴². Aquest mètode intenta obviar els problemes que apareixen quan s'utilitza l'anàlisi de població de Mulliken. Tot i que segueix mantenint la idea que les càrregues o bé la densitat electrònica dels àtoms està definida pel seu conjunt de base. S'utilitza la mateixa estratègia que en l'anàlisi de les corbes de moment dipolar però evitant els efectes de polarització els quals no permeten de relacionar el pendent de la corba de moment dipolar amb la càrrega de l'àtom.

Aquests mètodes ens donen una idea del tipus d'enllaç: iònic o covalent. El valor de la càrrega de l'adsorbat obtingut és orientatiu. Tot seguit es consideraran cada un dels mètodes emprats en aquest treball.

2.2.4.1. Projectió orbital

És una mesura que ens dóna l'ocupació electrònica de l'orbital ϕ dins d'una funció d'ona total del sistema Ψ , per mitjà del valor esperat de l'operador

$\hat{P}_{op}(\phi)$:

$$\hat{P}_{op}(\phi) = \frac{1}{N} \sum_i \phi(x_i) \phi(x_i)^* \quad (2.17)$$

on x_i fa referència a les coordenades de l'espai de la partícula i . El valor esperat de l'operador de projectió serà:

$$P_\phi = \langle \Psi_{SCF} | \hat{P}_{op}(\phi) | \Psi_{SCF} \rangle = \sum_i n_i |\langle \phi_i | \phi \rangle|^2 \quad (2.18)$$

on ϕ_i , i n_i són els orbitals i l'ocupació de les funcions SCF del sistema. P_ϕ serà el valor esperat de l'operador $\hat{P}_{op}(\phi)$, que és independent de la base

2. Teoria de *cluster* en sistemes metàl·lics

utilitzada⁴³.

P_ϕ ens mostra l'ocupació de l'orbital ϕ de l'adsorbat, dins de la funció d'ona total del *cluster* + adsorbat Ψ . Nelin, Bagus i Philpott⁴³ van observar tres possibles casos d'ocupació d'aquest orbital.

$P_\phi \approx 2$ On l'orbital ϕ està totalment ocupat en Ψ

$P_\phi \approx 0$ L'orbital ϕ no està ocupat

$0 < P_\phi < 2$ En aquest cas l'orbital ϕ de l'adsorbat està formant un enllaç covalent amb el *cluster*. Així doncs s'ha de tenir en compte el recobriment entre els orbitals ϕ de l'adsorbat aïllat i els orbitals del *cluster* com a substrat, quan aquestes unitats es superposen a la distància d'equilibri. L'ocupació més aproximada de l'orbital ϕ serà la que surt restant del valor propi de la projecció de ϕ sobre la funció d'ona del supersistema, la projecció de ϕ sobre la funció d'ona del *cluster* aïllat (substrat).

$$N_p = \langle \Psi_{\text{sis. ads.}} | \hat{P}_{op}(\phi) | \Psi_{\text{sis. ads.}} \rangle - \langle \Psi_{\text{cluster}} | \hat{P}_{op}(\phi) | \Psi_{\text{cluster}} \rangle \quad (2.19)$$

Així, la càrrega total de l'adsorbat serà $Q_p = Q_N - N_p$, on Q_N és la càrrega nuclear.

Quan es realitza una projecció, en realitat el que es fa és una localització dels orbitals de l'adsorbat sobre els de tot el sistema. Així, s'intenta veure la distribució que tindrà la funció d'ona i aproximar una càrrega per a l'adsorbat. Tot i així, aquesta localització fa que apareguin recobriments entre l'adsorbat i el *cluster* quan hi ha formació d'enllaç. En aquest cas dóna lloc a un excés de càrrega a causa de l'enllaç. Per poder eliminar aquest excés de càrrega restem el recobriment entre l'orbital i la funció d'ona del substrat. Quan la projecció és propera a 2 electrons, aleshores ens indica que es tracta d'un orbital molecular localitzat en l'adsorbat. Si per altra banda la projecció dóna un valor proper a zero, és senyal d'una contribució pràcticament nul·la a l'ocupació electrònica

sobre l'adsorbat.

Les projeccions es realitzen a la distància d'equilibri entre l'adsorbat i el *cluster*, tot i que no depèn en gran mesura d'aquesta. Les projeccions de l'adsorbat neutre i carregat permeten veure d'una forma aproximada les preferències dels orbitals de l'adsorbat. Aquest procediment d'estudiar la ionicitat d'un enllaç ha estat aplicat recentment en l'estudi d'halògens sobre plata⁴⁴, oxigen sobre coure⁴⁵, CO sobre coure⁴⁶, K/Cu(100), NO/Cu(100), SCN/Ag(100)⁴⁷ i altres.

2.2.4.2. Corbes de moment dipolar

Una altra de les eines utilitzades per a l'estudi de la ionicitat d'un enllaç de quimisorció són els pendents de les corbes de moment dipolar respecte de la distància d'enllaç en la zona propera a la d'equilibri.

Com a introducció de la teoria es podria fer una primera aproximació suposant un model ideal en el qual es poden separar les càrregues de les dues espècies adsorbat i *cluster* d'una forma senzilla. Així doncs, podríem suposar un sistema que tindria una càrrega $+q$ per al conjunt d'àtoms del *cluster* més propers a l'adsorbat i localitzat en l'origen de coordenades (model de superfície). Per altra banda tindríem una càrrega $-q$ localitzada sobre l'adsorbat, situat a una distància positiva de la coordenada z (perpendicular a la superfície considerada). Així, una senzilla aproximació ens permet relacionar la ionicitat d'un adsorbat amb la diferència entre el moment dipolar de la superfície i la del sistema adsorbit. Per tant, podem representar el moment dipolar del sistema com,

$$\mu \approx -q z \quad (2.20)$$

2. Teoria de *cluster* en sistemes metàl·lics

Aïllant la càrrega fàcilment s'arriba a la senzilla aproximació, sovint utilitzada per veure la ionicitat dels sistemes,

$$q \approx \frac{[\mu(abs) - \mu(subs)]}{z} \quad (2.21)$$

Però aquesta fórmula és totalment inconsistent amb els resultats de la ionicitat obtinguts per mitjà de la projecció orbital; Pettersson i Bagus⁴⁴ van estudiar el canvi de la funció de treball amb la distància d'enllaç per al sistema Cu_5X ($X=F, Cl$)

$$\Delta\mu \approx -q \Delta r \quad (2.22)$$

Van observar com els resultats no coincidien amb els obtinguts per a l'aproximació basada en el recobriment dels orbitals del Cu_5X i els orbitals del X lliure. L'explicació podem trobar-la en la polarització del sistema, la qual afecta molt al valor de la funció de treball, a causa de la formació d'una càrrega imatge. Utilitzant la tècnica CSOV que permet separar les contribucions de l'enllaç químic com la polarització i la transferència de càrrega, Pettersson i Bagus demostren que una part molt important del moment dipolar és a causa d'aquesta polarització. Així, la variació en la funció de treball per estudiar la càrrega no pot ser utilitzada, a causa de la sobreestimació d'aquesta.

Nelin, Bagus i Philpott⁴³ proposen l'estudi de la primera derivada del moment dipolar, ja que les variacions de la polarització seran menys importants que en l'estudi del moment dipolar directament, tal com succeeix amb la funció de treball. El valor obtingut no és, tampoc, una mesura quantitativa, però pot donar una idea aproximada de la ionicitat de l'enllaç. Aleshores, per a un enllaç totalment iònic entre dos unitats A^+B^- , el valor de la derivada hauria de ser de -1.

Bagus, Pacchioni i Philpott⁴⁵ aproximen el comportament del moment dipolar davant la distància d'enllaç, per a un desenvolupament de Taylor truncat en un polinomi d'ordre tres, per a un sistema Ag_4X , i simetria C_{4v} .

$$\mu(Ag_4X; z) = M_0 + M_1(z-z_e) + M_2(z-z_e)^2 + M_3(z-z_e)^3 + \dots \quad (2.23)$$

Per a un sistema iònic ideal la corba de moment dipolar en front de la distància d'enllaç $\mu(z)$ serà lineal; $M_i=0$ per a $i \geq 2$; la polaritzabilitat i el recobriment entre les distribucions de càrrega del fragment portaran a una desviació de la linealitat. Tanmateix, per un comportament més o menys lineal de $\mu(z)$, per el qual $|M_1| \gg |M_2|$, i M_1 sigui raonablement alt, és característic d'un enllaç iònic⁴³. Per a altra banda, els enllaços covalents es caracteritzen per a un valor petit de $|M_1|$ en particular si $|M_2|$ és gran⁴⁰.

La intensitat de les transicions vibracionals ve donada en bona mesura per M_1^2 Ibach i Mills⁴⁸, per a la qual cosa un enllaç iònic tindria una gran intensitat per a les transicions vibracionals. Aquesta intensitat pot ser mesurada amb l'espectroscòpia vibracional, IR o EELS, i alhora pot donar evidència experimental sobre la ionicitat.

El coeficient M_1 ens dóna una idea de la ionicitat de l'enllaç. Si el valor de la càrrega és superior al real, serà degut fonamentalment als efectes de polarització. Si tenim un substracte fàcilment polaritzable, formarà una càrrega imatge, la qual es manifestarà en el pendent del moment dipolar. Aquests efectes de polarització, els podem veure en el valor del coeficient M_2 tal i com ja s'ha comentat.

A fi efecte de poder comprendre la polarització deguda a la formació d'una càrrega imatge, podem estudiar la corba del moment dipolar, però substituint l'adsorbat per a una càrrega puntual $+q$ o $-q$, depenent del sistema. Bagus i Illas⁴⁹ estudien el sistema Cu_5O , substituint l'oxigen per a una càrrega

2. Teoria de *cluster* en sistemes metàl·lics

puntual -1, per a la qual cosa desplacen un electró de la banda de conducció del *cluster* a la posició de l'oxigen, $\text{Cu}_5(+)\text{-PC}(-1)$. També estudien el sistema $\text{Cu}_5(+)\text{-PC}(-2)$ per poder interpolar el pendent del Cu_5O entre els dos sistemes amb càrregues puntuals i eliminar així de forma qualitativa la polarització i extraure un valor d'ionicitat i càrrega acceptable. Els valors obtinguts seguint aquest procediment estan totalment d'acord amb els que s'obtenen a partir de les projeccions d'orbital.

3. PROCESSOS DE QUIMISORCIÓ I RECONSTRUCCIÓ SUPERFICIAL

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
SIMULACIÓ DE L'ENTORN EN L'ESTUDI TEÒRIC DE PROCESSOS DE QUIMISORCIÓ SOBRE METALLS AMB MODELS FINITS
Joan Torras Costa
ISBN:978-84-694-2166-6/DL:T.894-2011

Degut a les nombroses aplicacions existents en molts camps de la ciència i la indústria, l'estudi d'una superfície és d'un interès i una utilitat força elevats. La gran utilització de catalitzadors heterogenis en molts dels processos industrials fa que la interfície sòlid-gas hagi estat molt estudiada en les últimes dècades. L'estudi teòric podria posar llum en molts processos dels quals solament se'n coneixen les variables experimentals i la seva relació amb el resultat final. Així doncs, el primer pas per comprendre la química existent en un procés de catàlisi podria ser l'estudi de la quimisorció d'espècies reactives o bé dels productes de reacció. Això pot donar-nos informació de les possibles forces que lliguen reactius i productes amb la superfície. Per tal de dur a terme aquest estudi hom utilitza diferents models superficials un dels quals és el model de *cluster* que ens ocupa en aquest treball. El model en qüestió ha estat proposat per tal de simplificar el sistema real i ens permet d'introduir-nos millor en l'anàlisi dels fenòmens que tenen lloc sobre les superfícies.

En aquest apartat veurem l'estudi de tot un seguit de processos de quimisorció d'espècies atòmiques i moleculars sobre superfícies de coure i plata (100). Conjuntament amb l'estudi de l'enllaç de quimisorció s'analitzarà la dependència de certs paràmetres de l'enllaç, com pot ser l'energia d'interacció, amb la grandària del model de *cluster* emprat. També s'estudiaran els processos de relaxació superficial induïts per a l'adsorbat sobre algunes superfícies a l'hora d'interpretar més correctament la interacció adsorbat-superfície.

3.1 Quimisorció d'oxigen atòmic sobre Cu(100) i Ag(100)

La interacció d'oxigen atòmic amb les superfícies metàl·liques és un procés important, degut fonamentalment a la seva relació amb la catàlisi heterogènia i la corrosió, que ha dut a molts experimentals a estudiar aquests sistemes⁵⁰. Des del punt de vista teòric, la interacció de l'àtom d'oxigen amb la superfície de Cu(100) ha estat utilitzada com un sistema model per tal de

3. Processos de quimisorció i reconstrucció superficial

comprendre les principals característiques d'aquests processos. Així s'han realitzat càlculs a nivell *ab initio* SCF Hartree-Fock i d'interacció de configuracions (CI) per tal d'obtenir informació important sobre els paràmetres estructurals; distàncies d'equilibri de l'oxigen sobre la superfície, freqüència de vibració i l'energia d'interacció en *clusters* de diferent nombre d'àtoms^{10,11,54}.

La natura de l'enllaç de quimisorció de l'oxigen atòmic amb la superfície de Cu(100) ha estat estudiada en detall per Bagus i Illas⁴⁹ mitjançant una sèrie de noves tècniques ja descrites en els apartats anteriors (vegeu apartat 3.2). En aquest estudi els autors ens mostren com la naturalesa de l'enllaç O/Cu(100) és fonamentalment iònica tot i que té una significant contribució covalent. S'estima una càrrega neta sobre l'àtom d'oxigen de -1.5 electrons. Un altre punt d'interès que també s'apunta és la contribució que tenen els orbitals *d* del metall en la formació de l'enllaç. Aquest últim punt és molt interessant dins del món del modelatge de superfícies amb *clusters* d'un nombre finit d'àtoms metàl·lics. Així, si hom vol estudiar sistemes amb un gran nombre d'àtoms metàl·lics és força interessant incloure àtoms en els que no es considerin explícitament els electrons *d* del metall, però per altra banda, si volem determinar l'energia d'interacció d'una forma més acurada, es fa necessari incloure la contribució dels electrons *d* del metall a l'energia d'enllaç¹⁷.

La mesura de la participació dels electrons *d* en l'enllaç de quimisorció no és un problema fàcil, i ha estat punt de controvèrsia i alhora discutit en detall per diversos autors^{16,21,53}, (vegeu apartat 2.1), encara que actualment sembla clar que quan l'oxigen es quimisorbeix sobre la superfície de Cu(100) en una posició tetracoordinada, la participació dels electrons *d* a l'enllaç és de ~0.7 eV⁴⁹. Aquesta és una part de l'energia d'enllaç que no es recupera en les aproximacions que utilitzen àtoms amb pseudopotencials d'un sol electró de valència²¹. Si es compara aquest valor amb el càlcul CI de l'energia d'interacció (~3.3 eV) trobem que aquesta contribució és de l'ordre del 20%. Cal fer ara una reflexió sobre si és o no possible d'extrapolar a altres superfícies amb diferents metalls de transició, la contribució dels electrons *d* a l'energia d'enllaç. En

3. Processos de quimisorció i reconstrucció superficial

principi caldria esperar que els metalls de transició de la primera fila, com poden ser el Co, Ni i Zn, tinguin un comportament semblant, però pel que fa a la segona fila (Rh, Pd, Ag i Cd), els quals són força utilitzats en la catàlisi heterogènia, podria ser que el comportament no fos del tot semblant. Per tal de posar una mica de llum sobre el tema es realitza un estudi comparatiu i sistemàtic de la natura de l'enllaç entre l'oxigen atòmic i la superfície metàl·lica formada per àtoms d'ambdues files de la taula periòdica (Cu i Ag), així com l'efecte de la grandària del model sobre aquest.

Metodologia

En aquest apartat es detallen els resultats obtinguts en l'estudi de la quimisorció d'un àtom d'oxigen utilitzant l'aproximació de *cluster* per representar les superfícies de Cu(100) i Ag(100). Fonamentalment s'han utilitzat tres tipus diferents de geometries de *cluster*: $X_5(4,1)$, $X_{25}(16,9)$ i $X_{41}(16,9,16)$, essent $X=Cu$ o Ag , (vegeu figura 3.1). Les xifres entre parèntesi indiquen la quantitat d'àtoms de cada capa. Pel que fa al grup puntual de simetria, podem veure que per al primer i segon *cluster* és de C_{4v} mentre que la del tercer *cluster* és D_{4h} .

Les geometries de tots els sistemes es mantenen fixes segons els paràmetres experimentals de l'empaquetament metàl·lic, mentre que per a l'oxigen s'optima la distància a la superfície per a cada un dels *clusters*. S'agafen les distàncies experimentals inter-atòmiques de la xarxa metàl·lica ($d_{Cu-Cu} = 2.556 \text{ \AA}$ i $d_{Ag-Ag} = 2.883 \text{ \AA}$), i no es tenen en compte els efectes de la relaxació i reconstrucció superficial ja que es considera la descripció d'un model molt petit i d'un entorn aproximat.

S'utilitza una versió modificada del programa HONDO⁵¹ a fi i efecte de calcular la funció d'ona del *cluster* amb el mètode *ab initio* Hartree-Fock. S'han utilitzat dos tipus de pseudopotencials diferents per tenir en compte els efectes

3. Processos de quimisorció i reconstrucció superficial

dels *cores* interns dels àtoms metàl·lics del *cluster*. Així doncs, els cinc àtoms metàl·lics més propers a l'àtom d'oxigen han estat descrits de tal manera que s'inclouen els *cores* d'Ar (Kr) dins dels pseudopotencials deixant lliures els electrons de valència $d^{10}s^1$, i la resta d'àtoms metàl·lics en els *clusters* M_{25} i M_{41} han estat tractats com a àtoms amb un sol electró de valència. Solament l'electró de valència ns^1 s'ha considerat fora del pseudopotencial. En el cas de tenir un pseudo-àtom amb 11 electrons, s'ha utilitzat una base de gaussianes GTO concretes del tipus $[3s3p5d/2s1p1d]$, mentre que per als pseudo-àtoms amb un electró s'ha utilitzat la base de gaussianes GTO concretes del tipus $[4s/1s]$. Pel que fa a l'àtom d'oxigen, els electrons $1s^2$ s'han inclòs dins del pseudopotencial, així la base de gaussianes per a aquest àtom ha estat $[4s4p1d/2s2p1d]$ per descriure la resta d'electrons. Aquest procediment s'ha demostrat força útil per estudiar sistemes metàl·lics tal com $H/Ag(100)$ i $H/Cu(100)$ ^{52,13}.

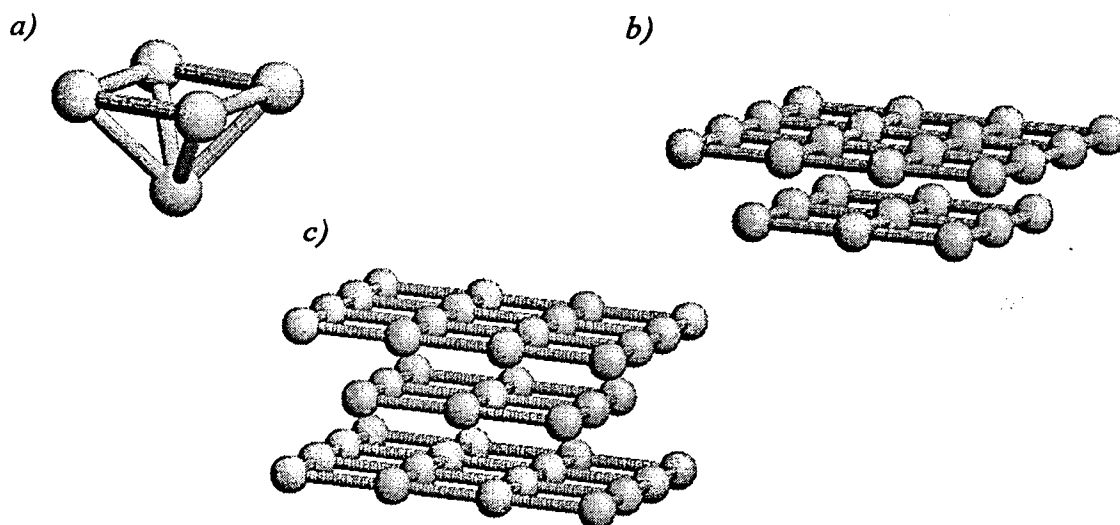


Figura 3.1 Representació gràfica dels *clusters* utilitzats en aquest treball per tal de modelar les superfícies de $Cu(100)$ i $Ag(100)$. (a) M_5 ; (b) M_{25} i (c) M_{41} , (M=Cu,Ag).

3. Processos de quimisorció i reconstrucció superficial

L'estructura electrònica dels sistemes Cu_5O i Ag_5O ha estat força estudiada i discutida en els treballs previs d'Illas *et al.*^{49,53,54}, on la interacció enllaçant es dona entre l'estat electrònic ^3P de l'àtom d'oxigen i l'estat ^2E del model de *cluster* provinent d'una ocupació e^3 de la capa oberta. L'estat final dels sistemes Cu_5O i Ag_5O és un ^2E provinent d'una ocupació e^1 de la capa oberta. Pel que fa als sistemes M_{25} i M_{41} , l'estat fonamental és un $^4\text{B}_2$ i $^2\text{B}_1$ els quals donen lloc a un $^2\text{B}_1$ i un ^2E respectivament quan interaccionen amb l'àtom d'oxigen.

Discussió de resultats

En la taula 3.1 podem veure els resultats de la quimisorció d'oxigen atòmic sobre diferents *clusters* que modelen la superfície $\text{Cu}(100)$ i $\text{Ag}(100)$. Podem trobar el valor de la distància d'equilibri sobre la superfície, la freqüència de vibració, l'energia de quimisorció D_e , i la càrrega neta de Mulliken per a l'àtom d'oxigen quimisorbit. Pel que fa a l'energia de quimisorció, s'ha obtingut restant l'energia del supersistema O/M_n ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Ag}$; $n=5,25,41$) corresponent a l'estat més estable, a la dels fragments iònics, també en l'estat de mínima energia (O^- i M_n^+) amb una correcció posterior per mitjà dels valors experimentals de l'afinitat electrònica (AE) i la funció de treball de la superfície (IP). És ben sabut que a nivell Hartree-Fock no s'obtenen uns valors gaire bons dels potencials d'ionització i de l'afinitat electrònica; això fa que sigui força utilitzada aquesta correcció en les interaccions iòniques⁴⁹. Els valors experimentals utilitzats són de 1.46 eV per a l'afinitat electrònica (AE) de l'oxigen⁵⁵, 4.59 eV per a la funció de treball del $\text{Cu}(100)$ i de 4.64 eV per a la superfície de $\text{Ag}(100)$ ⁵⁶. Aquesta aproximació suposa considerar que l'error que es fa a nivell HF és el mateix per als fragments que per al supersistema. Els potencials d'ionització teòrics són 4.72, 4.13, i 4.81 eV per als sistemes de Cu_n , i 4.42, 3.83, i 4.36 eV per als sistemes de Ag_n , on $n=5,25$ i 41 respectivament.

Les distàncies d'enllaç no canvien gaire amb la grandària del model. Si les comparem amb el resultat experimental de 0.8 Å utilitzant la tècnica

3. Processos de quimisorció i reconstrucció superficial

SEXAFS⁵⁷, les freqüències de vibració augmenten un xic amb la grandària dels sistemes. Les energies de quimisorció (corregides) són raonables i augmenten molt a poc a poc amb la grandària dels sistemes, amb uns valors molt propers als experimentals de 115-140 kcal mol⁻¹ per a l'oxigen atòmic sobre Cu(100)^{10,11}.

Taula 3.1 Resultats de la quimisorció d'oxigen atòmic sobre diferents *clusters* M_n metàl·lics per a la superfície (100) (M=Cu, Ag; n=5,25,41): r_e és la distància a la superfície en Å, v_e és la freqüència de vibració en cm⁻¹, D_e^a és l'energia de quimisorció respecte als fragments neutres en Kcal mol⁻¹, D_e^b és l'energia de quimisorció calculada respecte als fragments iònics amb una posterior correcció utilitzant els valors experimentals de l'afinitat electrònica AE i la funció de treball de la superfície, en Kcal mol⁻¹, i Q_O és la càrrega neta de Mulliken per a l'àtom d'oxigen en u.a.

Sistema	r _e	v _e	D _e ^a	D _e ^b	Q _O
Cu ₅ O	0.90	359	21.6	98.2	-0.98
Cu ₂₅ O	0.80	373	54.4	117.3	-0.96
Cu ₄₁ O	0.91	392	43.9	128.2	-1.02
Ag ₅ O	0.97	304	-15.6	52.9	-1.01
Ag ₂₅ O	0.86	322	28.3	83.2	-1.08
Ag ₄₁ O	0.97	336	57.2	90.2	-1.15

S'ha realitzat un estudi de les projeccions dels orbitals atòmics de l'oxigen sobre la funció d'ona del supersistema M_nO, en el qual l'oxigen està en la posició d'equilibri sobre la superfície. El valor de la projecció és un indicador de la quantia amb la qual un orbital està ocupat respecte al total de la funció d'ona. Aquests resultats els podem trobar en la Taula 3.2, on podem veure un comportament similar per a tots els sistemes estudiats. L'orbital 2s de l'oxigen està totalment ocupat. Pel que fa a l'orbital 2p_z, pot estar involucrat, encara que

3. Processos de quimisorció i reconstrucció superficial

no gaire mesura, en la formació d'un enllaç covalent, tot i que està gairebé ocupat. Per altra banda tenim l'orbital $2p_{\pi}$, el qual està un 14% per sota de l'ocupació completa de l'orbital (3.45). Si es sumen totes les projeccions per a l'àtom d'oxigen s'obté un valor de l'ordre de -1.3 electrons per a tots els sistemes. Així doncs, la interacció sembla força iònica i no hi ha gaire influència de la grandària del model.

Taula 3.2 Projecció dels orbitals atòmics de l'oxigen sobre la funció d'ona SCF del *cluster*.

	O/Cu ₅	O/Cu ₂₅	O/Cu ₄₁	O/Ag ₅	O/Ag ₂₅	O/Ag ₄₁
2s	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99
2p σ	1.85	1.80	1.83	1.89	1.85	1.87
2p π	3.44	3.46	3.54	3.31	3.39	3.48
Total	7.28	7.25	7.36	7.19	7.23	7.34

Petterson i Bagus⁴⁴ demostren que l'anàlisi de la corba de moment dipolar dóna una excel·lent indicació del grau d'ionicitat de l'enllaç. Així doncs, es determina el moment dipolar per a diferents punts al voltant de la distància d'equilibri de l'adsorbat sobre la superfície, i s'ajusta el resultat obtingut a una sèrie de Taylor, en funció de les variacions respecte de la distància d'equilibri esmentada (vegeu apartats anteriors). Els coeficients de l'expansió en sèrie de potències es troben en la Taula 3.3. Tal i com podem veure, les corbes són raonablement lineals (valors petits de M_2) i les seves pendents (M_1) properes a -1 en tots els casos. Això és una indicació del caràcter iònic de l'enllaç, el qual no canvia gaire amb la grandària del *cluster*.

3. Processos de quimisorció i reconstrucció superficial

Taula 3.3 Coeficients de la sèrie de Taylor de l'expansió de la funció del moment dipolar del sistema format per l'àtom d'oxigen i per una càrrega puntal de -1 sobre la posició tetracoordinada del model de *cluster* M_n ($M=Cu,Ag$; $n=5,25,41$).

	n	Cu_nO	Cu_nPCl	Ag_nO	Ag_nPCl
M_0	5	0.20	0.30	-0.57	-0.45
	25	-1.39	-0.45	-1.01	-0.38
	41	-0.70	0.13	-0.10	0.46
M_1	5	-0.97	-0.75	-0.89	-0.81
	25	-0.67	-0.47	-0.86	-0.79
	41	-0.80	-0.47	-1.07	-0.69
M_2	5	-0.33	-0.27	-0.25	-0.22
	25	0.05	-0.27	0.02	-0.28
	41	-0.02	-0.26	-0.10	-0.16

Cal tenir en compte que la càrrega de l'adsorbat indueix una polarització sobre la superfície del *cluster*, per la qual cosa cal realitzar alguns càlculs addicionals⁵⁸ per tal de minvar en la mesura que sigui possible aquests efectes a l'hora de determinar la càrrega de l'adsorbat. Per tant, es compara la corba de moment dipolar dels sistemes M_nO amb la corba obtinguda en substituir l'àtom d'oxigen per una càrrega puntal de -1.0. En aquest cas, el moment dipolar s'ha de calcular per al sistema M_n^+ més una càrrega puntal, PC, a fi de mantenir l'electro-neutralitat del supersistema. Els resultats de la segona corba els podem veure en la taula 3.3. Així, la comparació entre l'oxigen i una càrrega puntal de -1.0 sobre el model de *cluster* de la superfície ens dona, per una senzilla interpolació lineal, una càrrega neta de -1.4 per a l'oxigen sobre la superfície de coure i de -1.1 per a la superfície de plata.

Tal i com ja s'ha dit al començament d'aquest apartat, la contribució dels electrons d a la formació de l'enllaç és un tema força estudiat. A l'hora de quantificar la importància d'aquest en l'enllaç de quimisorció s'ha utilitzat la tècnica CSOV (veure apartat 2.2). El procés que s'ha seguit és molt semblant al utilitzat en la bibliografia^{19,36,49}. La contribució a l'enllaç es mesura amb l'energia d'interacció E_{int} obtinguda respecte als límits iònics.

Així doncs, per realitzar el càlcul partim dels orbitals dels fragments iònics (M_n^+ i O^-).

En primer lloc, 1^{er} pas, trobem l'energia E_{int} per mitjà de variar els orbitals nsp del *cluster* M_n i els de l'oxigen, sense modificar els electrons $3d$ ($4d$) del M_n els quals estaran gelats tal com formaven part del fragment inicial M_n^+ . En la taula 3.4 podem veure els resultats d'aquests càlculs. Pel que fa a l'energia E_{int} , en aquest primer pas augmenta a mesura que es va fent més gran el nombre d'àtoms que formen el *cluster* metàl·lic. Això és raonable perquè la banda s està més ben descrita en els models M_{25} i M_{41} .

En el 2^{on} pas deixem que variïn tots els 50 electrons d del *cluster* metàl·lic sobre tot l'espai virtual del *cluster* a fi de determinar la polarització dels electrons d del *cluster* pel fet de tenir l'adsorbat en la posició d'equilibri sobre la superfície. Si observem els resultats del càlcul per a aquest pas veiem com no hi ha gaires diferències entre els diferents sistemes pel que fa a la seva dependència de la grandària dels models de *cluster*.

En el 3^{er} pas es permet de que variïn els electrons d del metall sobre tot l'espai virtual, fins i tot el de l'oxigen. La diferència amb el pas anterior permet trobar una mesura de com n'estan d'involucrats aquests electrons en la formació de l'enllaç. De la mateixa manera que en els passos anteriors podem veure com hi ha resultats molt semblants per a ambdós sistemes Cu_n i Ag_n .

Finalment, tenim el 4^{art} pas. Aquest permet que variïn els orbitals de la

3. Processos de quimisorció i reconstrucció superficial

capa oberta amb els orbitals de la capa tancada a fi de trobar alguna contribució covalent addicional a l'enllaç dels electrons *d* del metall amb l'oxigen. Arribat aquest punt, la diferència que apareix entre aquest pas i el SCF complet, en el

Taula 3.4 Descomposició CSOV de l'energia d'interacció de l'oxigen atòmic amb el model de *cluster* M_n ($M=Cu, Ag$; $n=5,25,41$). Vegeu el text per a la descripció de cada un dels passos de la CSOV (els valors corresponen a la interacció respecte als límits iònics en eV i la xifra entre parèntesi és l'increment en E_{int} respecte al pas anterior).

	n	Cu_n / O	Ag_n / O
1 ^{er} Pas	5	5.73	4.43
(Variació 4sp i O)	25	6.64	5.80
	41	7.21	5.81
2 ^{on} Pas	5	6.81 (1.08)	5.08 (0.65)
(polarització d)	25	7.86 (1.22)	6.52 (0.72)
	41	8.29 (1.09)	6.38 (0.57)
3 ^{er} Pas	5	7.12 (0.31)	5.21 (0.13)
(donació d)	25	8.15 (0.30)	6.76 (0.24)
	41	8.60 (0.31)	6.57 (0.19)
4 ^{art} Pas	5	7.32 (0.20)	5.44 (0.23)
(oberta-tancada)	25	8.15 (0.00)	6.76 (0.00)
	41	8.61 (0.01)	6.58 (0.01)
5 ^e Pas	5	7.38 (0.06)	5.47 (0.03)
(SCF complet)	25	8.21 (0.01)	6.79 (0.03)
	41	8.69 (0.02)	6.60 (0.02)

qual no s'imposa cap mena de restricció a l'espai variacional, és força petita. Això demostra que s'han inclòs la majoria de les contribucions més importants de l'enllaç de quimisorció.

Tanmateix, cal prendre els resultats de l'etapa de polarització i donació dels electrons d amb molta cura, ja que la suposició d'una partició de l'espai virtual neta no és sempre del tot certa. Això és així perquè en alguns casos el recobriment entre el conjunt de base del metall M_n^+ i l'oxigen O^- no fa possible aquesta partició⁵³. Una manera força senzilla de veure fins a quin punt hi ha aquest recobriment, és realitzar l'anàlisi CSOV però amb l'ordre invers a l'esmentat prèviament. En aquest cas, quan s'ha realitzat la comprovació no s'han trobat diferències apreciables entre els dos sentits de càlcul de la CSOV.

La participació dels electrons d del metall ve donada per la suma de les contribucions a la E_{int} dels passos 2 a 4. Tot i així, per determinar la participació directament involucrada en la formació de l'enllaç de quimisorció cal restar-li la part corresponent a la polarització estàtica de la capa d deguda a la càrrega neta sobre l'àtom d'oxigen. Aquesta contribució pot ser determinada mitjançant la substitució de l'oxigen per una càrrega puntual col·locada en la posició d'equilibri d'aquest sobre la superfície del model de *cluster*. Tal com podem veure en la taula 3.5, el valor de la polarització estàtica queda determinada sumant els passos 2, 3 i 4 per a cada sistema.

La contribució directa dels electrons d del metall a l'enllaç de quimisorció ve donada per la diferència entre els models M_nO i M_nPC en els passos 2 a 4. Tot seguint els valors donats en les taules 3.4 i 3.5, les contribucions són de 1.59, 1.52, 1.40 eV per als sistemes Cu_nO , i 1.01, 0.96 i 0.77 eV per als sistemes Ag_nO ($n=5,25,41$ respectivament). Si ara traiem la contribució deguda a la polarització estàtica per a la càrrega de l'adsorbat ens queden de 1.06, 1.13, 0.95 eV per als sistemes Cu_nO i 0.56, 0.64 i 0.55 eV per als sistemes Ag_nO ($n=5,25,41$ respectivament). Veiem com la contribució directa a l'enllaç és de l'ordre de ~ 1 i ~ 0.55 eV per als sistemes de coure i plata respectivament. Hi ha

3. Processos de quimisorció i reconstrucció superficial

doncs una forta polarització dels sistemes a causa de la càrrega de l'oxigen que fa disminuir la contribució dels orbitals d en un 30% aproximadament, per la qual cosa caldrà tenir present la polarització dels sistemes de *cluster* en l'estudi dels sistemes iònics com és el cas de l'oxigen sobre Cu(100) i Ag(100).

Taula 3.5 Descomposició CSOV de l'energia d'interacció d'una càrrega puntual de -1.0 amb el model de *cluster* M_n ($M=Cu,Ag$; $n=5,25,41$), (Vegeu taula 3.4).

	n	Cu_n / PC	Ag_n / PC
1 ^{er} Pas	5	8.05	6.94
(Variació 4sp)	25	6.91	5.97
	41	8.61	7.79
2 ^{on} Pas	5	8.59 (0.54)	7.37 (0.43)
(polarització d)	25	7.29 (0.38)	6.28 (0.31)
	41	9.07 (0.45)	8.01 (0.22)
4 ^{art} Pas	5	8.60 (0.01)	7.39 (0.02)
(oberta-tancada)	25	7.30 (0.01)	6.29 (0.01)
	41	9.07 (0.00)	8.01 (0.00)
5 ^è Pas	5	8.60 (0.00)	7.40 (0.01)
(SCF complet)	25	7.31 (0.01)	6.30 (0.01)
	41	9.08 (0.01)	8.01 (0.00)

3.2 Quimisorció de nitrogen atòmic sobre Cu(100) i Ag(100) i la seva relaxació induïda

Molts esforços s'han esmerçat durant els últims anys per caracteritzar la quimisorció de l'àtom de nitrogen sobre la superfície metàl·lica de Cu(100)^{59,60,61,62,63,64,65,66,67}. És un fet força establert que el nitrogen s'adsorbeix en la posició tetracoordinada (*fourfold*) formant una estructura ordenada de $c(2 \times 2)$, la qual correspon a un recobriment de 0.5 unitats d'adsorbat. Tot i la quantitat de bibliografia existent sobre el tema i la quantitat de tècniques experimentals utilitzades per estudiar aquest sistema, moltes d'elles donen resultats contradictoris. Aquest treball pretén, doncs, aclarir una mica aquesta situació estudiant la naturalesa de l'enllaç de quimisorció, així com les geometries d'adsorció i reconstrucció superficial induïda des de el punt de vista teòric.

Burkstrand *et al.*⁵³, amb la tècnica de difracció d'electrons de baixa energia (LEED), espectroscòpia Auger d'electrons (AES), espectroscòpia electrònica de raigs-X (XPS), han estudiat la quimisorció de nitrogen atòmic $c(2 \times 2)N$ sobre Cu(100). Com a conclusió del treball proposen una posició tetracoordinada (*fourfold hollow*, FFH) per a la quimisorció i a una distància de 1.45 Å sobre la primera capa d'àtoms de coure. Aquests resultats experimentals coincideixen amb els obtinguts per Franchy, Wuttig i Ibach⁶¹ utilitzant les corbes de dispersió de fonons, tot i que proposen una distància a la superfície de 0.6 Å. Per altra banda, Zeng *et al.*⁶², utilitzant un analitzador LEED per estudiar les corbes d'intensitat envers l'energia de deu raigs difractats independents i comparant-los amb els calculats fent servir els mètodes de *multiple scattering*, conclouen que l'àtom de nitrogen està molt introduït dins la superfície. L'àtom de nitrogen pràcticament està en el mateix pla dels àtoms de coure de la primera capa, els quals es veuen desplaçats per sobre i per sota de les seves posicions d'equilibri de la superfície ideal. Així doncs, trobem que la relaxació induïda per la quimisorció és d'un 8% respecte de la distància entre-capes (1.81 Å) del *bulk* de coure. Més endavant, un treball de Lederer *et*

3. Processos de quimisorció i reconstrucció superficial

*al.*⁶⁵, utilitzant la tècnica SEXAFS per a una superfície $c(2 \times 2)$ del Cu(100), també referma la posició tetracoordinada per a l'àtom de nitrogen com la més estable, però dóna una distància d'equilibri de 0.4 Å per sobre de la superfície i una relaxació del 4% respecte als valors del *bulk*. Darrerament, utilitzant diverses tècniques per a estudis superficials, espectroscòpia fotoelectrònica UV, UPS, i espectroscòpia d'emissió de raigs-X, XRES, Will *et al.*⁶⁷ estudien la densitat d'estats parcial del N 2p. En aquest treball troben uns estats molt amples degut fonamentalment a la hibridització entre el N 2p i la banda 3d i 4sp del substrate i reclamen posteriors estudis teòrics.

Igual que en l'apartat anterior, es realitzarà un estudi exhaustiu de l'enllaç de quimisorció de l'àtom de nitrogen sobre superfícies de Cu(100) i Ag(100). Així doncs, utilitzarem la majoria de les tècniques enumerades anteriorment per tal de determinar i preveure les propietats estructurals, les energies d'interacció i la naturalesa de l'enllaç. S'inclou l'anàlisi de la corba de moment dipolar per a desplaçaments de l'adsorbat perpendicular a la superfície quan aquest està proper a la posició d'equilibri, l'aplicació d'un camp elèctric uniforme sobre el sistema, s'utilitzen els operadors de projecció, i finalment s'aplica el mètode CSOV per poder mesurar la contribució a l'energia d'enllaç que tenen els electrons *d*. Posteriorment es permet una petita relaxació dels àtoms superficials del model quan s'introdueix l'adsorbat. Per tal de dur a terme tot això s'han emprat les aproximacions de càlcul *ab initio* SCF Hartree-Fock, teoria de perturbacions de segon ordre, MP2, i interacció de configuracions multi-referencial, MRCI.

Metodologia

S'utilitzen dos models de *cluster* amb diferent nombre d'àtoms per tal de representar la superfície de Cu(100). Els *clusters* són el Cu₅(4,1) i el model

3. Processos de quimisorció i reconstrucció superficial

$\text{Cu}_{41}(16,9,16)$, on les xifres entre parèntesi fan referència al nombre d'àtoms que hi ha en la primera, segona o tercera capa respectivament. El model $\text{Ag}_5(4,1)$ ha estat utilitzat per estudiar la quimisorció sobre superfícies de $\text{Ag}(100)$. Els models podem veure'ls més bé en la figura 3.1 pel que fa al X_5 ($\text{X}=\text{Cu},\text{Ag}$) i la figura 3.2 per al model gran de Cu_{41} . Models com aquests ja s'han utilitzat en treballs previs, (vegeu apartat 2.1), de la quimisorció d'oxigen atòmic sobre la superfície de $\text{Cu}(100)$ i $\text{Ag}(100)$. De la mateixa manera que en l'apartat anterior,

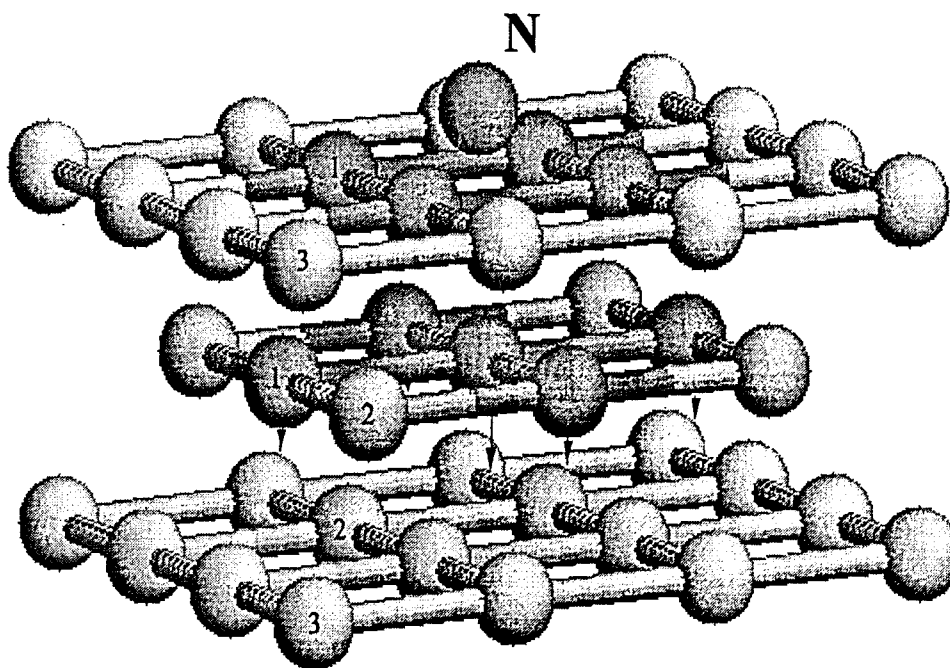


Figura 3.2 Representació esquemàtica del sistema Cu_{41}N . Els cercles de color gris fosc (tipus 1), grisos (tipus 2) i gris clar (tipus 3), són els àtoms de coure de més a menys qualitat de base. Les fletxes ens indiquen el desplaçament de la segona capa d'àtoms de coure en el relaxament, vegeu text.

3. Processos de quimisorció i reconstrucció superficial

mentre que la geometria del *cluster* es manté igual a la del *bulk* ideal ($d_{\text{Cu-Cu}}=2.556 \text{ \AA}$ i $d_{\text{Ag-Ag}}=2.883 \text{ \AA}$), la distància de l'àtom de nitrogen a la superfície s'optima per a cada un dels *clusters* emprats.

S'ha utilitzat una versió modificada del paquet de programes HONDO-CIPSI⁵¹ per tal d'obtenir les funcions d'ona *ab initio* SCF Hartree-Fock. Les geometries d'equilibri calculades a nivell SCF Hartree-Fock són força correctes^{49,53}, però podem considerar que les energies de quimisorció donen un resultat força pobre. Això es manifesta més quan es comparen els resultats HF amb els obtinguts amb un altre mètode on s'inclouen els efectes de correlació electrònica^{11,49,53,54}.

En l'estudi que ens ocupa aquest apartat, referent a la quimisorció de l'àtom de nitrogen sobre la superfície de Cu(100), s'han inclòs els efectes de la correlació electrònica a dos nivells diferents de càlcul. Un d'ells és el mètode de pertorbacions a segon ordre, utilitzant la partició Moller-Plesset de l'hamiltonià electrònic, MP2. Aquesta aproximació dóna una bona descripció de l'energia de correlació quan la contribució de la funció de referència HF a la funció d'ona correlacionada és gran. El segon procediment inclou la interacció instantània electró-electró, basada també en l'aproximació de segon ordre, però utilitzant la funció d'ona multi-referencial d'ordre zero escollida mitjançant l'algorisme CIPSI⁶⁸. En aquest mètode, al qual ens referirem com MR-MP2, l'energia de correlació s'obté a partir de dues contribucions diferents: una variacional mitjançant la diagonalització de la matriu d'hamilton, construïda en l'espai dels determinants, els quals tenen una contribució a la primera funció d'ona major que un cert valor, ζ , com a generadors de determinants (GD), i la segona part corresponent a la contribució de les pertorbacions de segon ordre de tots els determinants obtinguts per excitacions simples i dobles sobre cada un dels determinants de l'espai GD. La contribució pertorbacional s'obté utilitzant la partició baricèntrica Moller-Plesset de l'hamiltonià electrònic^{69,70}. A fi d'evitar els problemes de *size consistence*, s'ha calculat l'energia d'interacció del supersistema respecte als fragments a una distància infinita, i

3. Processos de quimisorció i reconstrucció superficial

els orbitals moleculars s'han construït partint dels orbitals dels fragments aïllats però escrits en la base del supersistema. A més, s'ha utilitzat el mateix espai GD per calcular tots els punts de la corba d'energia potencial del sistema al voltant del punt d'equilibri. En aquest cas, l'espai GD està format per uns 100 determinants (seleccionats fent servir un valor $\zeta=0.02$), el qual genera un espai de l'ordre de $1.3 \cdot 10^8$ determinants per tal de tractar-los amb la teoria de pertorbacions. L'embalum de l'espai generat és tan gran fa difícil qualsevol temptativa de millorar el càlcul. Illas *et al.*⁷¹ han estudiat el sistema Cu_5O amb o sense la inclusió dels electrons $3d$ del coure, observant que quan augmenta el nombre d'electrons a correlacionar dona lloc a un augment substancial de l'espai. Tot i així podem veure com no hi ha unes millores apreciables en els resultats finals.

De la mateixa manera que en els càlculs dels sistemes precedents, s'han utilitzat els pseudopotencials de Durand i Barthelat^{14,16} per representar els *cores* inerts dels àtoms de coure. S'han emprat diferents conjunts de bases i de pseudopotencials per als diferents sistemes estudiats. El model de *cluster* Cu_5 (Ag_5) inclou un pseudopotencial per descriure el *core* inert de Ar (Ne) en cada un dels àtoms metàl·lics. La resta dels electrons de valència del metall, $3d^{10}4s^1$ ($4d^{10}5s^1$) s'han descrit amb un conjunt de gaussianes GTO concretes $[4s3p5d/2s1p2d]$. Pel que fa al Cu_{41} , s'han inclòs dos tipus diferents de pseudo-àtoms. En un d'ells, es deixa lliure solament l'electró de valència $4s$ de l'àtom de coure, pseudo-potencial a un electró, i s'utilitza una base GTO concreta $[4s1p/2s1p]$. En l'altre tipus de pseudo-àtom es fa servir una representació mixta per millorar la qualitat de la base al voltant del centre de quimisorció. Així doncs, per als quatre àtoms de coure de la primera capa més propers a l'adsorbat, l'àtom immediatament sota l'adsorbat i els seus primers veïns de la segona capa (9 àtoms en total) s'han utilitzat pseudo-potencials a 11 electrons i una base GTO concreta $[4s3p5d/2s1p2d]$, mentre que els altres quatre àtoms metàl·lics de la segona capa i els quatre àtoms centrals de la tercera s'han descrit amb pseudo-potencials a un electró i un conjunt base GTO concreta de $[4s1p/2s1p]$. Per a la resta dels àtoms metàl·lics fins a completar el

3. Processos de quimisorció i reconstrucció superficial

total dels àtoms que formen el *cluster* s'ha utilitzat un pseudo-potencial a un electró, però amb un conjunt de base GTO contreta a $[4s/2s]$ (vegeu figura 3.2). En tots els casos, l'àtom de nitrogen s'ha calculat a nivell *all electron* i emprant el conjunt de base de Van Duijneveldt ⁷², tot i que s'ha afegit un orbital *d* de polarització amb un exponent 0.95. El conjunt de base de gaussianes contretes GTO final ha estat de $[9s5p1d/4s3p1d]$.

Amb les tècniques descrites en els paràgrafs anteriors hem calculat en primer lloc la distància d'equilibri de l'àtom de nitrogen quan es quimisorbeix en la posició tetracoordinada sobre el model de *cluster* Cu_5 (Ag_5) i Cu_{41} , els àtoms metàl·lics dels quals es mantenen fixos en les seves posicions del *bulk* d'un cristall de coure. Posteriorment s'ha deixat relaxar la segona capa d'àtoms metàl·lics del *cluster* Cu_{41} conjuntament amb l'adsorbat a fi de determinar la relaxació induïda per la quimisorció de l'àtom de nitrogen sobre la superfície de $\text{Cu}(100)$. S'han utilitzat els càlculs de quimisorció sobre el sistema gran de Cu_{41}N per veure els efectes d'un augment en la grandària del model i comparar les relaxacions superficials amb els valors observats experimentalment. Per altra banda es realitza l'estudi de la naturalesa de l'enllaç de quimisorció amb el model Cu_5N i Ag_5N , per la qual cosa s'utilitzen les tècniques de l'anàlisi de les corbes de moment dipolar, projecció orbital, efectes d'un camp elèctric extern i variacions de l'espai orbital constret, mètode CSOV, les quals ja han estat extensament explicades i esmentades en aquest capítol.

Discussió de resultats

En primer lloc estudiarem l'estructura i els estats energètics, així com la naturalesa de l'enllaç entre l'àtom de nitrogen i la superfície de $\text{Cu}(100)$ i $\text{Ag}(100)$ mitjançant els models de *cluster* més petits, Cu_5 i Ag_5 respectivament. Posteriorment s'estudiarà el relaxament superficial induït per la quimisorció del nitrogen amb un model de *cluster* més gran, Cu_{41} .

Estats i estructures

L'estructura electrònica del sistema Cu_5 i Ag_5 ha estat força estudiada en treballs previs^{36,49,53,54,73}, i s'hi troben dos estats molt propers en energia, el ${}^4\text{A}_2$ amb una capa oberta d'ocupació e^2a^1 i un ${}^2\text{E}$ amb una configuració e^3 . Així doncs, el ${}^4\text{A}_2$ és l'estat més estable a nivell SCF-HF, mentre que el ${}^2\text{E}$ apareix com l'estat més estable quan s'introdueix la correlació electrònica a l'hora de determinar l'energia del sistema (vegeu apartat 3.1). Per al sistema Cu_5N , l'estat més estable és una capa tancada ${}^1\text{A}_1$ que dissocia en els fragments neutres, els estats electrònics dels quals són ${}^4\text{A}_2$ i ${}^4\text{P}$ per al Cu_5 i N respectivament. S'ha trobat un altre estat ${}^3\text{E}$ per al sistema Cu_5N , encara que està 0.14 eV per sobre de l'estat fonamental a nivell HF amb una distància d'equilibri de 0.95 Å. Pel que fa al sistema Ag_5N , la situació és una mica diferent. A nivell HF l'estat ${}^3\text{E}$, el qual té una distància d'equilibri de 1.2 Å per sobre de la superfície, està 0.5 eV per sota del mínim de la corba d'energia potencial per a l'estat ${}^1\text{A}_1$. Tanmateix, l'estat ${}^1\text{A}_1$ apareix com l'estat de mínima energia si es té en compte la correlació electrònica. Aquesta quantitat d'estats electrònics quasi-degenerats que apareixen en els models de *cluster* metàl·lics són deguts fonamentalment al començament de la pseudo-banda de conducció, i aquests són més propers com més gran és el nombre d'àtoms que formen el *cluster*. Resultats molt semblants han trobat Illas *et al.*⁵⁴ en l'estudi dels estats per als sistemes d'oxigen atòmic quimisorbit sobre Cu_5 i Ag_5 . Tots ells, però, tenen un comportament molt semblant a l'estat de mínima energia, per la qual cosa es tindrà en compte només l'estat ${}^1\text{A}_1$ del supersistema.

En la taula 3.6 podem veure els resultats a diferents nivells de càlcul de l'energia d'enllaç, distàncies d'equilibri i freqüències de vibració, de la quimisorció de l'àtom de nitrogen sobre la superfície de $\text{Cu}(100)$ modelada pel sistema Cu_5N . S'observa com l'energia d'interacció respecte als fragments neutres és negativa (no enllaçant) a nivell SCF-HF, mentre que, si s'introdueixen els efectes de la correlació electrònica aquesta energia d'interacció es fa positiva (enllaçant) i de l'ordre de 93 kcal mol⁻¹ (4eV). Tal

3. Processos de quimisorció i reconstrucció superficial

com veurem més endavant, la interacció entre l'àtom de nitrogen i el model de *cluster* per a la superfície de Cu(100) és parcialment iònica, per la qual cosa no és possible determinar l'energia d'interacció respecte als fragments neutres amb un càlcul a nivell SCF-HF. En els apartats anteriors ja s'ha esmentat aquest problema, que comporta una pobre descripció del potencial d'ionització, IP, del *cluster* Cu₅ (Ag₅) i de l'afinitat electrònica, AE, del N. A fi d'esmenar aquest problema i seguint la metodologia exposada en els càlculs precedents, per obtenir una millor energia d'interacció sense necessitat d'introduir-hi la correlació electrònica, es pot calcular l'energia d'interacció respecte als fragments iònics i corregir-la mitjançant els valors experimentals de l'AE del nitrogen i el PI de la superfície de Cu(100) o Ag(100), segons el cas. Quan s'aplica la correcció esmentada a l'energia d'enllaç s'obté un valor millorat de 54.9 kcal mol⁻¹ per al N sobre Cu i de 3.46 kcal mol⁻¹ per al sistema de N sobre Ag, els qual encara estan per sota del valor obtingut a nivell CI, 93 kcal mol⁻¹ i 34.6 kcal mol⁻¹ respectivament. Això és una mostra clara de la necessitat de tenir cura de la correlació electrònica a l'hora de descriure correctament la interacció. De fet, en el cas del sistema Ag₅N, tot i realitzant la correcció de l'error en el càlcul SCF del PI i de l'AE ens suggereix que hi ha quelcom de més a considerar mitjançant la introducció de la correlació. Tanmateix, aquest comportament és normal per a un sistema que no és perfectament iònic, sinó que hi ha una bona participació covalent.

Pel que fa a la distància vertical d'equilibri del sistema Cu₅N, a nivell SCF-HF, obtenim un valor molt proper al proposat per Lederer *et al.*⁶⁵ de 0.4 Å per sobre de la superfície no reconstruïda. Arribat aquest punt cal fer constar que la dispersió en els resultats de l'equilibri poden ser deguts fonamentalment a la forma tan plana que presenta la corba d'energia potencial de la superfície. Pel que fa a l'energia d'enllaç, no hi han resultats experimentals. Pel que fa a la freqüència de vibració, hi ha treballs, com el de Mohamed i Kesmodel⁶³ en el qual utilitzen l'espectre HREELS, i el de Franchy, Wuttig i Ibach⁶¹ que comparen els espectres EELS amb els càlculs de la densitat espectral. Els resultats donats per a ambdós treballs són de 324 cm⁻¹ i 320 cm⁻¹

respectivament. Tanmateix, no fa gaire, Lederer *et al.*⁶⁵ utilitzant el model d'Einstein en una aproximació d'un oscil·lador quasi-harmònic en una sola dimensió, que descriu perfectament les propietats vibracionals d'un senyal SEXAFS, van obtenir un valor de 400(20)K per al sistema c(2x2)N/Cu(100) o 278(14) cm⁻¹, el qual és molt proper als valors obtinguts de 242 cm⁻¹ per al Cu₅N a nivell CI i 272 cm⁻¹ per al sistema Cu₄₁N a nivell SCF-HF de càlcul (veure taula 3.10). Pel que fa a les dades experimentals per al sistema N/Ag(100), no se'n coneixen, la qual cosa dóna peu al fet que aquest treball pugui estimular a nivell experimental futurs estudis en aquest camp.

Taula 3.6 Resultats de la quimisorció del sistema Cu₅N i Ag₅N per a diferents nivells de càlcul: r_e és la distància a la superfície en Å, ν_e és la freqüència de vibració en cm⁻¹ i D_e és l'energia de quimisorció calculada respecte als fragments neutres N (⁴P) i Cu₅ (⁴A₂) en kcal mol⁻¹.

	Cu ₅			Ag ₅		
	r_e	ν_e	D_e	r_e	ν_e	D_e
SCF-HF	0.491	210.8	-11.3	0.962	271.8	-63.2
MP2	0.320	244.1	95.0	0.966	170.8	46.6
MR-MP2	0.319	242.5	93.4	0.682	139.8	34.4

Naturalesa de l'enllaç

Una bona eina per tal d'examinar l'enllaç de quimisorció entre l'adsorbat i la superfície és l'aproximació de la funció d'ona HF-SCF del model de *cluster*. En la bibliografia⁷³ trobem treballs que estudien tot un ventall de sistemes diferents, els quals han estat calculats amb les metodologies SCF-HF i CI.

3. Processos de quimisorció i reconstrucció superficial

Ambdues funcions d'ona, HF i CI, presenten un comportament qualitativament semblant.

La primera eina utilitzada en l'estudi de la naturalesa de l'enllaç és la tècnica de projeccions d'orbitals atòmics per als sistemes Cu_5N (Ag_5N) (vegeu apartat 2.2.4.1), els resultats de la qual es poden trobar en la taula 3.7. Així pel que fa al sistema $\text{N}/\text{Cu}(100)$, la projecció dels orbitals 1s i 2s de l'àtom de nitrogen són 2.00 i 1.99 respectivament; aquests orbitals estan totalment ocupats, per la qual cosa no prenen part en la formació de l'enllaç. La projecció de l'orbital $2p_z$ (perpendicular a la superfície) és de 1.79 o bé un 10.5 % per sota de l'ocupació total, mentre que la dels dos orbitals $2p_\pi$ és de 3.33 o bé un 17 % per sota de l'ocupació completa. Per altra banda, si tenim en compte el recobriment, les projeccions es veuen modificades i esdevenen uns valors finals de 1.64 per a l'orbital $2p_z$ o 2.96 per al sistema π . Tal i com podem veure, les correccions degudes al recobriment entre l'orbital atòmic de l'adsorbat i la del *cluster* no són gens negligibles. Pel que fa al sistema Ag_5N , els resultats són molt semblants als trobats per al sistema del Cu_5N .

Taula 3.7 Resultats de la projecció d'orbitals atòmics del N sobre la funció d'ona total del sistema Cu_5N i Ag_5N . Els resultats entre parèntesi fan referència a les projeccions corregides pel recobriment, (vegeu text).

Orbital	N / Cu_5		N / Ag_5	
1s	2.00	(2.00)	2.00	(2.00)
2s	1.99	(1.99)	1.99	(1.99)
$2p_z$	1.79	(1.64)	1.92	(1.82)
$2p_\pi$	3.33	(2.96)	2.70	(2.47)
Total	9.11	(8.59)	8.61	(8.29)

L'anàlisi de les projeccions permet preveure una considerable transferència de càrrega del *cluster* cap a l'àtom de nitrogen de l'ordre de 1.6 electrons $[(2.00 + 1.99 + 1.64 + 2.96) - 7]$, encara que en realitat els orbitals de l'àtom de nitrogen estan parcialment ocupats en el sistema Cu_5N , la qual cosa ens indica una contribució covalent força apreciable a l'enllaç de quimisorció. Així doncs, trobem uns valors de la càrrega sobre el cluster de coure de l'ordre de $1.6 < q < 2.1$, mentre que per al sistema Ag_5N els valors estimats de la càrrega nuclear són de $1.3 < q < 1.6$.

Una manera addicional de veure les diferents transferències de càrrega i polaritzacions que pateix el supersistema, a causa de la formació de l'enllaç de quimisorció, és la utilització dels mapes de diferències de densitat, els quals s'obtenen mitjançant la diferència entre la densitat electrònica total del supersistema (amb el nitrogen en la posició d'equilibri) menys la dels fragments no interaccionants (també a la distància d'equilibri). En la figura 3.3 (a) i (b) representen les ja esmentades diferències de densitat per al pla XY (pla superficial, primera capa d'àtoms de coure) i per al XZ (pla perpendicular a la superfície que conté els àtoms de nitrogen i dos dels coures superficials), respectivament. Si analitzem els mapes presentats, és clara la pèrdua de densitat electrònica dels àtoms de coure de la primera capa en la direcció de l'àtom de nitrogen. A més, l'àtom de N augmenta la seva densitat electrònica, especialment en la direcció perpendicular a la superfície. Podem veure com no hi han canvis especials en la densitat electrònica dels àtoms de coure de la segona capa del *cluster* metàl·lic. Tot i així, no és possible de treure'n cap conclusió sobre la covalència de l'enllaç, degut fonamentalment a les reorganitzacions de càrrega que pateix el sistema pels efectes de la polarització⁷⁴.

3. Processos de quimisorció i reconstrucció superficial

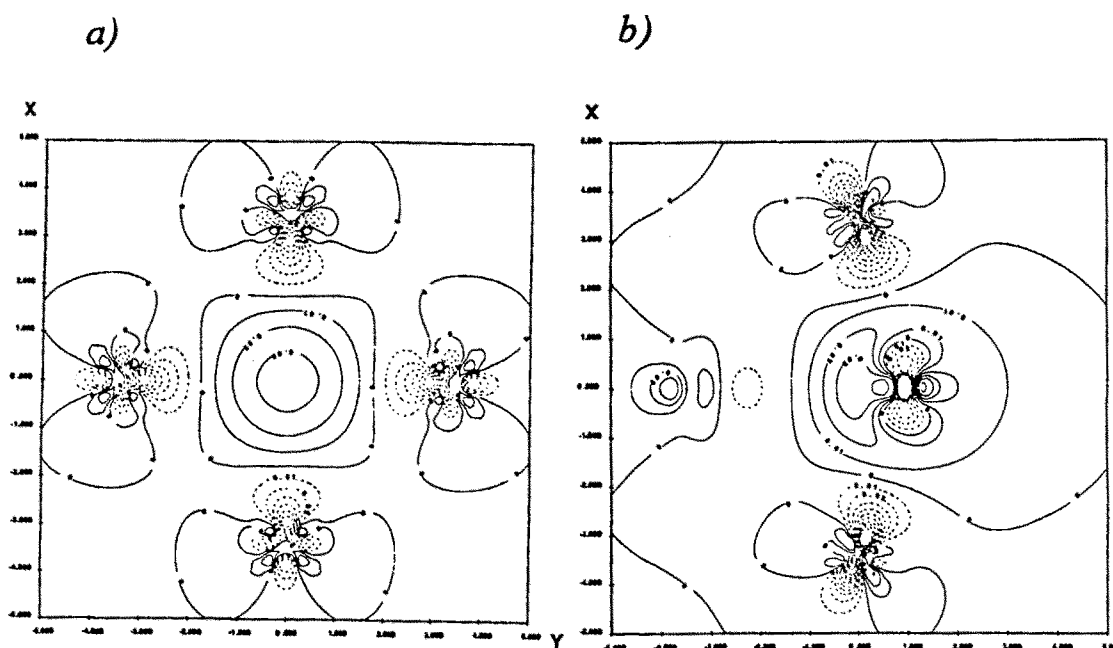


Figura 3.3 Mapa de diferències de densitat corresponents a la diferència de densitat total entre Cu_5N i la superposició de les densitats electròniques del Cu_5 i de l'àtom de nitrogen en les seves posicions d'equilibri. Els plans que s'han representat corresponen al pla superficial (a) i al pla perpendicular a la superfície, el qual conté l'àtom de nitrogen i dos dels coures superficials i un de la segona capa (b). La línia contínua indica un augment en la densitat electrònica, mentre que les línies discontinües indiquen una disminució respecte dels fragments no interaccionants.

Els resultats presentats en la taula 3.8 pertanyen a l'anàlisi de la corba del moment dipolar en front de la distància d'enllaç, (vegeu apartat 2.4.2). El primer que salta a la vista és el baix valor de M_1 per al sistema Cu_5N , el qual està força

3. Processos de quimisorció i reconstrucció superficial

lluny de -1, però tal i com s'indica en la bibliografia⁷³, per a valors petits de la distància d'equilibri (inferiors a 1 Å) el comportament lineal de la corba de moment dipolar corresponent a una càrrega puntual desapareix. Això és perquè aquesta deixa de comportar-se com una càrrega test que indueix una càrrega imatge, i interacciona fortament amb la densitat electrònica de la superfície per la proximitat física existent entre elles. En el cas que ens ocupa hi ha una distància d'equilibri molt propera a la superfície, la qual cosa no permet treure'n cap conclusió que depengui exclusivament de les corbes de moment dipolar. Solament podem estimar de forma aproximada la càrrega sobre l'àtom de nitrogen quimisorbit mitjançant un senzill interpolació lineal dels coeficients M_1 donats en la taula 3.8, de la qual en resulta un valor aproximat de 1.2 electrons per al nitrogen sobre coure i de 1.1 per al nitrogen sobre plata. En la mateixa taula podem observar uns valors relativament grans dels coeficients quadràtics M_2 , tanmateix, no podem atribuir aquests valors a un comportament covalent de l'enllaç per les mateixes raons esmentades anteriorment. En les figures 3.4 i 3.5 podem veure la forma de les corbes de moment dipolar per als sistemes quimisorbits i amb una càrrega puntual.

Taula 3.8 Coeficients de la sèrie de Taylor de l'expansió de la funció del moment dipolar del sistema format per l'àtom de nitrogen i per les càrregues puntals de -1 i -2 sobre la posició tetracoordinada del model de *cluster* Cu_5 i Ag_5 .

	Cu_5N	Cu_5PC1	Cu_5PC2	Ag_5N	Ag_5PC1	Ag_5PC2
M_0	0.022	0.536	0.616	-0.918	-0.495	-0.932
M_1	-0.447	-0.247	-1.062	-0.834	-0.774	-1.877
M_2	-0.289	-0.354	-0.681	-0.232	-0.228	-0.326

3. Processos de quimisorció i reconstrucció superficial

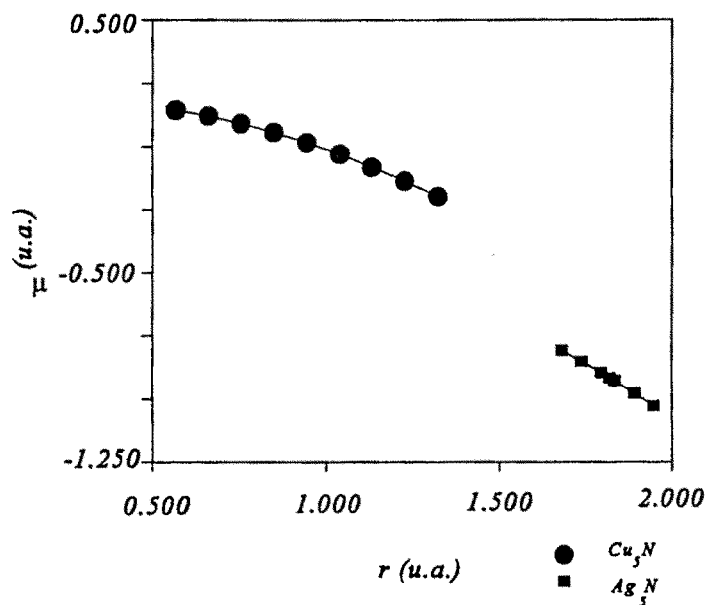


Figura 3.4. Corbes de moment dipolar per als sistemes Cu_5N i Ag_5N en front de la distància a la superfície. Ambdós valors en u.a.

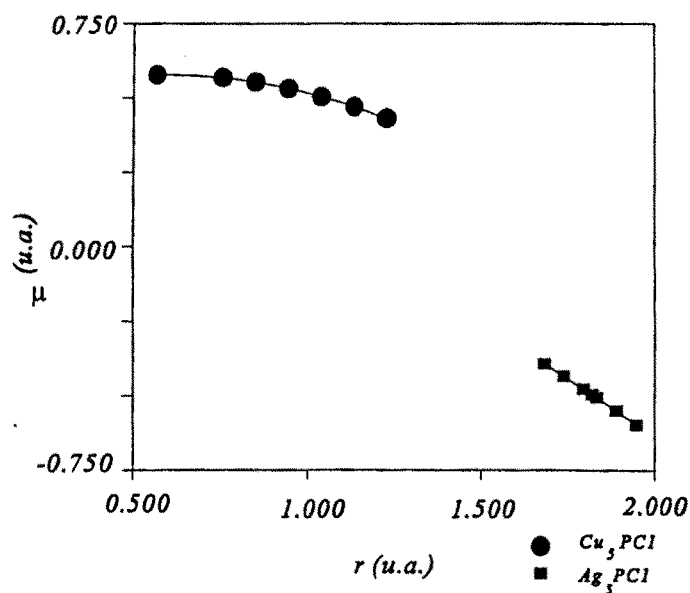


Figura 3.5. Corbes de moment dipolar per als sistemes Cu_5PCl i Ag_5PCl en front de la distància a la superfície. Ambdós valors en u.a.

Un altre dels mètodes emprats en l'estudi de la naturalesa de l'enllaç per al sistema Cu_5N i Ag_5N ha estat el de sotmetre'ls als efectes d'un camp elèctric uniforme i normal a la superfície, (apartat 2.2.3). El resultat d'aplicar aquesta tècnica de caracterització de l'enllaç estan recollits en la taula 3.9. Tal i com s'espera, la distància d'equilibri decreix quan s'aplica un camp elèctric positiu. Això ens mostra un cert caràcter iònic del nitrogen. Per al sistema Cu_5N , el desplaçament en la distància d'equilibri corresponent al càlcul variacional SCF és més gran que no pas la distància d'equilibri corresponent al càlcul de l'efecte Stark contràriament al que succeeix amb altres adsorbats com poden ser alguns halògens o bé l'oxigen^{36,46}. Això ens mostra que la densitat electrònica es veu afectada pel camp elèctric extern d'una o altra manera, tot i que no està del tot clar si aquest fet pot atribuir-se a la contribució covalent de l'enllaç o a la curta distància entre l'adsorbat i la superfície que presenta aquest sistema. Tanmateix, podem veure que per al sistema Ag_5N , en el qual la distància d'equilibri és més gran, de l'ordre de 0.96 Å, té una variació semblant a la del sistema del coure.

3.9 Distàncies d'equilibri dels sistemes de Cu_5N i Ag_5N en presència d'un camp elèctric, calculades variacionalment amb SCF-HF i amb l'aproximació Stark.

Camp (u.a.)	$z_e / \Delta z_e$ (Å) (%)	
	N/ Cu_5	N/ Ag_5
0.00	0.491/	0.962/
+0.01 SCF	0.362/-0.129 (26%)	0.830/-0.132 (14%)
Stark	0.410/-0.081 (16%)	0.854/-0.108 (11%)
-0.01 SCF	0.564/+0.073 (15%)	1.062/+0.100 (10%)
Stark	0.610/+0.119 (24%)	1.076/+0.114 (12%)

3. Processos de quimisorció i reconstrucció superficial

Finalment, s'ha utilitzat la tècnica CSOV (vegeu apartat 2.2.2) per tal d'investigar fins a quin punt els electrons *d* del metall estan involucrats en l'enllaç de quimisorció. La tècnica CSOV aplicada sobre els sistemes Cu₅N (Ag₅N) i Cu₅PC1 (Ag₅PC1) permet separar la contribució dels electrons *d* de l'enllaç de quimisorció en dues parts: polarització en resposta a la càrrega neta de l'àtom de nitrogen quimisorbit i participació directa a l'enllaç covalent. Els resultats es troben resumits en la taula 3.10. La mateixa metodologia emprada en aquest càlcul és la que s'utilitzà en l'anàlisi de l'enllaç de quimisorció de l'oxigen sobre la superfície de Cu(100) i Ag(100) modelades pels sistemes Cu₅O i Ag₅O, (vegeu apartat 3.1).

Taula 3.10 Descomposició CSOV de l'energia d'interacció de l'àtom de nitrogen i una càrrega puntual negativa de -1 amb el model de *cluster* Cu₅ i Ag₅. (els valors corresponen a la interacció respecte als límits iònics en eV i la xifra entre parèntesi és l'increment en E_{int} respecte al pas anterior.

	Cu ₅ / N	Cu ₅ / PC	Ag ₅ / N	Ag ₅ / PC
1 ^{er} Pas				
(Variació 4sp i N)	3.52	9.04	3.16	7.09
2 ^{on} Pas				
(polarització d)	6.04(2.53)	9.90(0.85)	4.39 (1.23)	7.52(0.43)
3 ^{er} Pas				
(donació d)	6.83(0.79)	-	4.44 (0.06)	.
4 ^{art} Pas				
(oberta-tancada)	6.83(0.00)	9.91(0.02)	4.44 (0.00)	7.52(0.00)
5 ^è Pas				
(SCF complet)	7.06(0.23)	9.95(0.04)	4.49 (0.05)	7.60(0.08)

Amb la finalitat de poder comparar els resultats d'aquest sistema amb els dels sistemes Cu_5O i Ag_5O , s'utilitzarà la definició d'energia d'interacció, E_{INT} , com:

$$E_{\text{INT}} = E(\text{M}_5\text{N}; ^1\text{A}_1) - (E(\text{M}_5^+; ^3\text{A}_2) - E(\text{N}; ^3\text{P}))$$
$$E_{\text{INT}} = E(\text{M}_5\text{PC}; ^3\text{A}_2) - (E(\text{M}_5^+; ^3\text{A}_2)); (\text{M}=\text{Cu}, \text{Ag})$$

la primera definició s'aplica als sistemes amb l'àtom de nitrogen quimisorbit, mentre que la segona definició s'aplicarà als sistemes en els on s'ha substituït l'adsorbat per una càrrega puntual.

La participació total dels electrons d s'ha trobat en addicionar les E_{int} dels passos 2 a 4 de la taula 3.10. Per altra banda, la part de la capa d del metall que intervé en l'enllaç deguda fonamentalment a la càrrega neta de l'adsorbat (polarització estàtica), es determina substituint l'àtom de nitrogen per una càrrega puntual, el resultat de la qual es substraïu als passos de l' E_{int} dels sistemes Cu_5N (Ag_5N) esmentats anteriorment. Quan es realitza la substracció s'esdevé un valor de 2.47 eV (0.86 eV) per a la contribució covalent del electrons d del metall a l'enllaç, el qual és un 35 % (19%) de l'energia d'interacció, E_{int} , calculada respecte als fragments iònics. En l'estudi de la naturalesa de l'enllaç per al sistema Cu_5O (Ag_5O) s'ha vist com aquesta contribució era només de 1.04 eV (0.56 eV), o sigui un 12 % (8%) respecte als límits iònics. Aquest resultat ens mostra com els electrons d del metall estan més involucrats en l'enllaç de quimisorció i aquest podria considerar-se més covalent quan és el nitrogen el que es disposa sobre la superfície metàl·lica en comptes de l'oxigen. Tanmateix la participació d és més important en el coure que no pas en la plata, tal i com ja s'havia trobat prèviament per a l'oxigen sobre ambdues superfícies^{36,168}. És clar, però, que els valors aquí donats no els podem prendre com una mesura absoluta sinó que s'han de prendre com una mesura aproximada de fins a quin punt estan involucrats els electrons d del metall en l'enllaç. Una conclusió important que s'extreu d'aquest estudi és que no podem fer servir pseudopotencials a un electró, $4s^1$, per tal de simular la zona local de

3. Processos de quimisorció i reconstrucció superficial

quimisorció d'un model de *cluster* per a la superfície del coure metàl·lic.

Efecte de la grandària del sistema i la relaxació superficial.

Per tal de poder estudiar la relaxació local del substracte induït per l'adsorbat, s'ha utilitzat el sistema Cu_{41} amb dos conjunts diferents de bases com a model de la superfície de $\text{Cu}(100)$. Per confirmar la importància d'incloure o no els orbitals d del metall en les variables que normalment s'estudien d'una quimisorció i d'acord amb les observacions de l'apartat anterior, en un dels dos conjunts de base utilitzats no hi ha inclosos els orbitals d del metall i s'utilitzen pseudopotencials a un electró, mentre que en l'altre s'utilitza una base mixta on es consideren solament els orbitals d del metall en la zona local de quimisorció, (vegeu apartat 3.2). Els resultats de les distàncies d'equilibri, freqüències de vibració i energies d'enllaç els trobem en la taula 3.11. Pel que fa a les energies d'enllaç, s'han calculat respecte als fragments iònics i s'han corregit amb els valors experimentals de la funció de treball per al $\text{Cu}(100)$, i l'afinitat electrònica del N. Per a una millor estimació d'aquesta caldria un tractament de la correlació electrònica. En la taula 3.11 es presenten també els resultats per a

Taula 3.11 Distàncies d'equilibri per al *cluster* no relaxat r_{e1} i després de la relaxació r_{e2} (en Å), energia d'enllaç respecte als fragments iònics i corregida utilitzant l'AE del nitrogen i la funció de treball del $\text{Cu}(100)$ (en kcal mol^{-1}) i la freqüència de vibració (en cm^{-1}) de l'adsorbat per al sistema Cu_5N no relaxat i relaxat (vegeu text). d_1 és la distància entre capes corresponent a l'àtom de coure per sota del nitrogen i d_2 és la distància entre capes corresponent als seus quatre veïns més propers.

	r_{e1}	ν_e	BE	r_{e2} (opt.)	d_1	d_2
Cu_{41} (ssp)	1.01	234	-1.61	0.99	1.85	1.82
Cu_{41} (mixta)	0.75	272	36.3	0.74	1.90	1.86
Exp.	-	278	-	0.4	1.89	1.79

la superfície relaxada, els quals han estat obtinguts per mitjà de la optimització de la coordenada z de la segona capa d'àtoms de coure i la coordenada z de l'àtom de nitrogen, mentre que la resta d'àtoms es mantenen fixos en les seves posicions del *bulk*.

En primer lloc, cal fer notar que si es realitza un càlcul utilitzant els pseudo-àtoms de coure sense els orbitals d , la distància d'equilibri es fa molt llarga i l'energia d'enllaç s'esdevé negativa (no enllaçant) tot i calculant-la respecte als fragments iònics amb correcció experimental inclosa. Aquest és un altre punt que confirma la necessitat d'inclusió dels orbitals d en els càlculs per tal de tenir una bona descripció de la interacció. Quan s'utilitza el conjunt de base millorat, la distància d'equilibri és de 0.74 \AA , la qual és apreciablement més gran que no pas amb el model de *cluster* de Cu_5 . Aquest fet remarca encara més la importància que té la grandària del model de *cluster* en aquest sistema, tot i que normalment la distància d'equilibri és independent d'aquesta variable. La forta dependència que hem trobat per al N sobre la superfície de $\text{Cu}(100)$ es deu probablement al fet que l'àtom de nitrogen està molt proper a la superfície i a la posició tetracoordinada que ocupa. La densitat electrònica en aquest punt depèn en força mesura de la grandària del model i això afecta a la distància d'equilibri perquè ambdós models del *cluster* Cu_{41} tenen una representació diferent de la repulsió de Pauli. Cal notar que les distàncies d'equilibri per als sistemes de Cu_5N en incloure la correlació electrònica s'esdevenen més curtes. Si considerem tot aquest conjunt podem predir una distància d'equilibri de $0.6 \pm 0.1 \text{ \AA}$, un valor que està molt proper als valors experimentals^{62,65}.

L'energia del sistema a nivell SCF-HF està per sota dels fragments neutres amb valors de 0.91 eV , encara que s'obté una energia d'interacció de 1.3 eV enllaçant quan aquesta es calcula respecte als fragments iònics i es corregeix utilitzant la funció de treball experimental del metall i l'afinitat electrònica de l'àtom de nitrogen. No ha estat possible considerar la correlació electrònica per tal de millorar el valor d'aquesta, a causa del nombre elevat d'àtoms i funcions d'ona atòmiques que s'han utilitzat. L'energia d'enllaç és inferior a la del sistema

3. Processos de quimisorció i reconstrucció superficial

Cu_5N . Això es deu fonamentalment a la diferent repulsió de Pauli dels fragments que interaccionen tal i com s'esmenta en treballs previs⁷⁴. La situació i tendència finals per a la relaxació parcial del model de *cluster* les podem veure en la figura 3.2 on les fletxes ens indiquen la direcció de desplaçament dels àtoms de coure que s'han deixat moure. L'àtom de nitrogen roman més o menys en la mateixa posició que el del sistema no relaxat. Així doncs, l'àtom de coure de la segona capa que està immediatament sota del N es desplaça allunyant-se de la primera capa uns 0.09 Å, (5 % respecte de la distància entre-capes ideal), per altra banda, els seus quatre veïns són empesos en la mateixa direcció però 0.05 Å respecte a la distància entre-capes ideal i la resta d'àtoms de la segona capa no es mouen. Els resultats de la relaxació parcial de la superfície obtinguts en aquest treball són molt semblants als donats per Lederer *et al.*⁶⁵ basats en la tècnica d'anàlisi *Multiple-scattering*, MS, per tal de tenir en compte les variacions de les amplituds dels senyals SEXAFS com una funció de l'angle d'incidència dels raigs-X. En aquest treball han trobat una relaxació del 4% de la primera capa d'àtoms de coure allunyant-se de les posicions ideals i amb una distància de 1.89 Å entre la primera i segona capa, així com un petit desplaçament de 0.1 Å dels quatre veïns de l'àtom de coure, que està immediatament sota l'àtom de nitrogen, en direcció a la primera capa. Tot i així, s'ha de tenir present que els resultats donats tant a nivell experimental com teòric per als desplaçaments atòmics, tenen uns valors tan petits que cal anar amb molta cura amb ells. Tanmateix, el punt més important en aquest cas és que les direccions de relaxament obtingudes en ambdós mètodes (experimental i teòric) tenen la mateixa tendència de desplaçament.

3.3 Reconstrucció superficial del Cu(110) a causa de la quimisorció d'oxigen atòmic

Continuant amb l'estudi dels processos de quimisorció sobre superfícies metàl·liques, en aquest apartat iniciem l'estudi d'una nova cara cristal·logràfica del coure com és la (110). És ben sabut el fet que l'oxigen es quimisorbeix de

3. Processos de quimisorció i reconstrucció superficial

forma dissociativa sobre la cara (110) del coure. També hi han evidències que en la quimisorció de l'oxigen 2x1 s'indueix una reconstrucció sobre la superfície d'allotjament per a valors de recobriment de 0.5 ML^{75,76}. S'ha trobat que els oxígens es disposen sobre dos coures superficials en la posició anomenada de pont llarg (*twofold long bridge*), en la direcció cristal·logràfica [001]. Tot i així, el coneixement en detall de la geometria de quimisorció sobre la superfície no és del tot clara. Mitjançant els experiments realitzats amb les tècniques: LEIS (*Low energy ion scattering*)^{77,78,79}, SEXAFS (*surface extended X-ray absorption fine structure*)⁸⁰, i la tècnica NEXAFS (*near edge X-ray absorption fine structure*)⁸¹, s'ha suggerit una estructura reconstruïda *missing-row* (MR), on cada segona filera d'àtoms de coure de la cara [001] desapareix. L'esquema d'aquest model el podem veure en la figura 3.6.

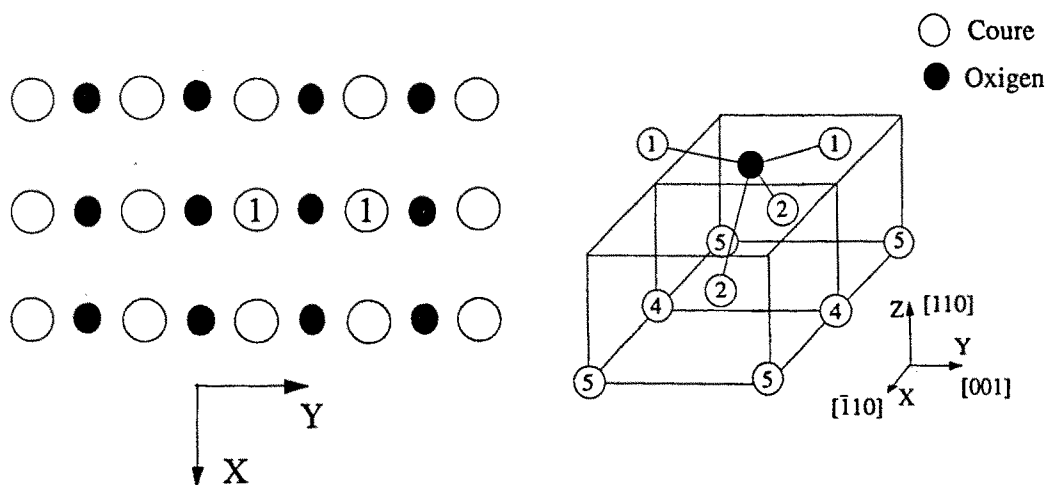


Figura 3.6 Diagrama esquemàtic de l'estructura atòmica per al model de superfície Cu(110)2x1-O *missing-row*.

3. Processos de quimisorció i reconstrucció superficial

Més endavant, utilitzant la tècnica STM (*scanning tunneling microscopy*) s'ha establert un model de reconstrucció superficial per al supersistema Cu(110)-O(2x1) anomenat *buckled-row* (BR), figura 3.7. En aquest nou model, les columnes alternades d'àtoms de coure en la superfície (110) es troben desplaçades uns $0.8 \pm 0.2 \text{ \AA}$ cap enfora de la superfície⁸².

Aquests resultats, però, no estan d'acord amb els que s'han obtingut utilitzant la difracció de raig-X⁸³, on es proposa una estructura en la qual la meitat de les fileres [001] d'àtoms de coure superficials han desaparegut i els oxígens estan localitzats sobre la posició de pont llarg a $0.34 \pm 0.17 \text{ \AA}$ per sota de la superfície i la capa *missing-row* està 0.05 \AA respecte de la superfície ideal del cristall. De tota manera, si hom examina acuradament aquests models pot veure com hi ha una descripció qualitativament semblant al voltant de l'àtom d'oxigen en ambdues geometries d'equilibri; on aquest es disposa per sota de la primera capa d'àtoms de coure amb les distàncies d'enllaç Cu-O de $1.84 \pm 0.17 \text{ \AA}$ i $1.81 \pm 0.2 \text{ \AA}$ entre l'oxigen i qualsevol dels àtoms de coure més sortits o bé als de la segona capa d'àtoms. S'observa doncs una semblança per tal d'estabilitzar el sistema reproduint l'estructura de l'òxid de coure, i ambdós casos tenen valors molt propers a les distàncies Cu-O de l'estructura del Cu₂O (1.85 \AA).

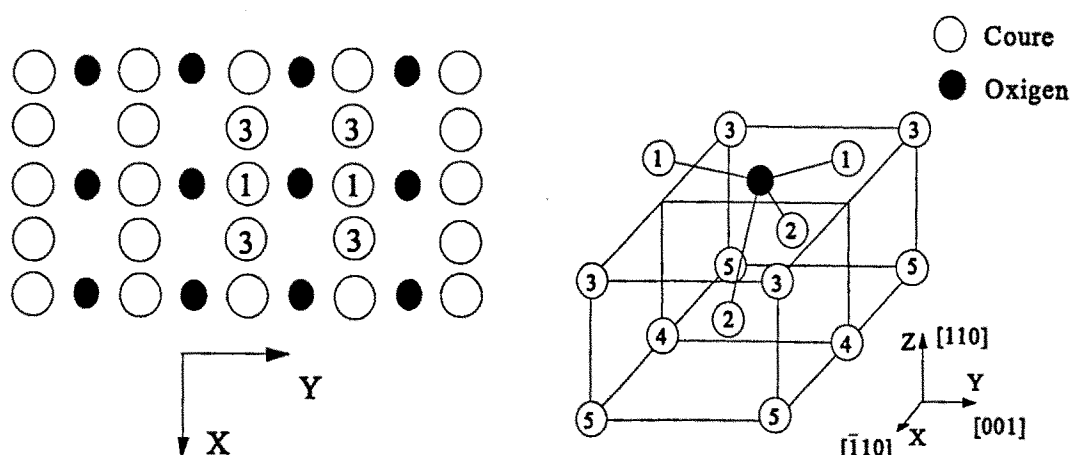


Figura 3.7 Diagrama esquemàtic de l'estructura atòmica per al model de superfície Cu(110)2x1-O *buckled-row*.

Des d'un punt de vista teòric, s'ha utilitzat un mètode semiempíric per estudiar ambdós models MR i BR⁸⁴, i els resultats es comparen amb les dades experimentals ARUPS (*angle-resolved ultraviolet photoelectron*) i ARIPS (*angle-resolved inverse photoemission*). Pel que fa al model BR, hi ha una bona concordança amb els resultats experimentals: els coures de les columnes superficials es relaxen 0.6 Å en direcció contrària a la superfície i l'àtom d'oxigen es disposa 0.1 Å per sota d'aquests. Quan es comparen les dades per al model MR, els autors del treball troben fortes discrepàncies entre els resultats teòrics i experimentals, i conclouen que el model més representatiu de la relaxació superficial és el BR. Finalment, una nova sèrie d'experiments de STM^{85,86} i d'ICISS (*impact-collision ion-scattering spectroscopy*)⁸⁷ suggereixen una nova possibilitat, que es descriu com una estructura *added-row*.

Molts treballs s'han centrat en l'adsorció d'oxigen sobre la superfície de Ag(110). Aquest procés és d'una importància reconeguda a causa de la seva relació amb processos catalítics com l'epoxidació de l'etilè i l'oxidació parcial del metanol⁸⁸. Les principals característiques d'aquest sistema són les mateixes que les descrites anteriorment per al sistema O/Cu(110). Estudis experimentals detallats sobre dispersió de fonons superficials per al sistema Ag(110)-O-(1x2)⁸⁹ donen una especial evidència que la superfície pateix una reconstrucció superficial seguint el model MR. Les dades extretes dels experiments utilitzant la tècnica ARUPS⁹⁰ estan més o menys d'acord en ambdós models MR i BR, encara que la millor aproximació s'obté quan la plata i l'oxigen en la columna Ag-O estan desplaçats cap enfora de l'ordre de 0.2 i 0.4 Å respectivament. Estudis experimentals SEXAFS^{91,92} confirmen la posició de quimisorció de pont llarg amb l'oxigen localitzat a una distància perpendicular a la superfície de 0.2 Å respecte als àtoms més extrems del *cluster*⁹¹ o bé 0.23 Å⁹² amb distàncies de 2.05 i 2.21 Å per al primer i segon veïns més propers, respectivament. Aquests valors estan d'acord amb els valors teòrics de 0.29 Å⁹³ o 0.26 Å⁹⁴ obtinguts mitjançant càlculs en models de *cluster*. En aquests treballs no es considera la possible relaxació superficial i s'assumeix que la superfície roman fixa en les seves posicions d'idealitat. Tot i així, es suggereix que la relaxació superficial

3. Processos de quimisorció i reconstrucció superficial

pot tenir un paper important en la quimisorció, desplaçant-se l'oxigen més a prop del pla superficial⁹³. S'ha de considerar també en aquest estudi, des del punt de vista teòric, un altre treball⁹⁵ en el qual s'estudien diferents llocs d'adsorció per a l'oxigen atòmic i molecular sobre la superfície de plata així com l'epoxidació de l'etilè utilitzant l'aproximació de Hückel estès. Finalment, cal esmentar el recent treball de FI-STM/STS (*field ion-scanning tunneling microscopy/spectroscopy*)⁹⁶ on es proposa un model *added-row*, essencialment idèntic al ja discutit anteriorment per al sistema Cu(110)-O⁸⁶.

En aquest apartat de la Tesi s'analitzarà fonamentalment, des d'un punt de vista estructural, la interacció de l'oxigen atòmic amb un model de *cluster* que simularà la superfície de Cu(110) i Ag(110). Posteriorment es considerarà, en la mesura que sigui possible, la relaxació del substracte utilitzant un mètode de càlcul Hartree-Fock SCF. S'estudiarà també la transferència de càrrega mitjançant dues tècniques ja descrites i utilitzades en els apartats anteriors; l'anàlisi de les corbes de moment dipolar per a desplaçaments de l'adsorbat perpendiculars a la superfície i propers a la posició d'equilibri, així com l'efecte sobre la distància d'equilibri d'un camp elèctric uniforme.

Metodologia

La superfície (110) s'ha simulat mitjançant un *cluster* de 24 àtoms metàl·lics, dels quals 12 estan en la primera capa, 6 en la segona i 6 més en la tercera. El model X₂₄(12,6,6) (X=Cu,Ag) és molt semblant al que s'utilitza per Upton *et al.*⁹⁷ i Martin i Hay⁹³. Les distàncies metall-metall s'han escollit iguals als valors experimentals del *bulk* metàl·lic. Vegeu figura 3.8.

S'han utilitzat càlculs *ab initio* Hartree-Fock per tal d'obtenir la funció d'ona dels diferents sistemes que es consideren en aquest apartat. A fi de simplificar els càlculs sense perdre exactitud s'han utilitzat els pseudopotencials de Durand i Barthelat^{164,165} per tal d'incloure els efectes de les capes internes

dels àtoms de Cu, Ag i O a la capa de valència. Per a l'oxigen, els electrons de valència $2s^2 2p^4$ es tracten explícitament amb un conjunt de gaussianes concretes CGTO de qualitat doble-z més polarització. Per als àtoms de Cu i Ag, s'utilitzen dos tipus diferents de pseudopotencials. Els quatre àtoms més propers a l'oxigen es tracten amb un pseudopotencial a 11 electrons, on els $nd^{10}(n+1)s^1$ electrons de valència es descriuen amb una base concreta de gaussianes [3s3p5d/2s1p1d]. Per a la resta d'àtoms metàl·lics del *cluster* s'inclouen els nd electrons de valència dins del *core* (pseudopotencial a 1 electró) i s'utilitza un conjunt de base mínima per descriure els orbitals *s* de valència. Aquest procediment és essencialment el mateix que el que s'utilitza en els apartats anteriors.

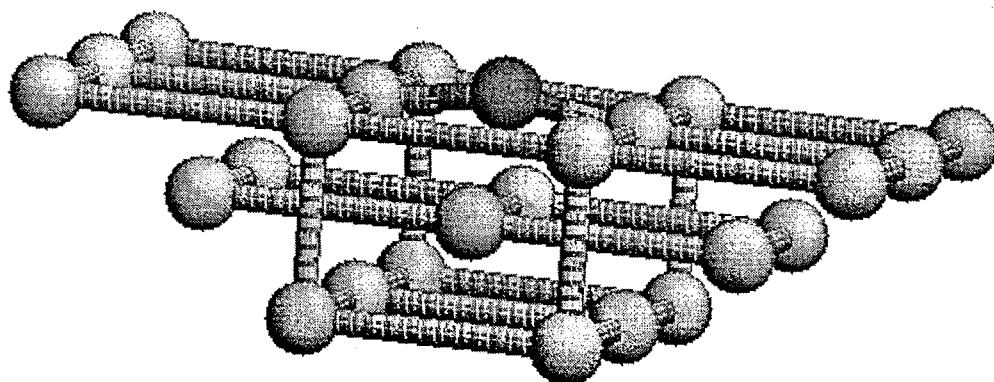


Figura 3.8 Representació esquemàtica del sistema Cu_{24}O (Ag_{24}O). L'àtom central de color gris fosc és l'oxigen en la seva posició d'equilibri sobre la superfície no relaxada.

3. Processos de quimisorció i reconstrucció superficial

Utilitzant els conjunts de bases descrits anteriorment, s'ha determinat l'estat fonamental per a cada un dels sistemes de quimisorció a estudiar, per la qual cosa es fa servir l'aproximació Hartree-Fock SCF inserida dins del paquet de programes HONDO-CIPSI⁵¹. S'ha tingut present l'error de superposició de base (BSSE), el qual s'avalua mitjançant el mètode suggerit per Boys i Bernardi⁹⁸. En un primer moment, els àtoms metàl·lics es mantenen fixos en les seves posicions del *bulk* mentre s'optima la posició de l'àtom d'oxigen (vegeu fig. 3.6). El segon conjunt de càlculs fa referència a la relaxació superficial induïda per la quimisorció de l'àtom d'oxigen. Així doncs, conjuntament amb l'àtom d'oxigen es deixen variar les coordenades perpendiculars a la superfície dels dos àtoms metàl·lics més propers en la direcció [001], a fi de poder determinar les posicions d'equilibri per a cada un d'ells. Durant tota l'optimització s'ha mantingut fix el grup puntual de simetria en C_{2v} .

Per estudiar la naturalesa de l'enllaç de quimisorció s'han utilitzat les tècniques complementàries ja explicades en els treballs paral·lels dels sistemes anteriors: Anàlisi de la corba de moment dipolar en punts propers al d'equilibri i l'efecte d'un camp elèctric uniforme sobre la distància d'enllaç.

Discussió de resultats

Els resultats corresponents a la quimisorció sobre la superfície no relaxada els podem veure en la taula 3.12. Les posicions de quimisorció de l'oxigen (0.31 Å per a O/Cu i 0.34 Å per a O/Ag) estan d'acord amb les dades experimentals disponibles, i també (en el cas de O/Ag) respecte a la determinació teòrica de Martin i Hay⁹³. Pel que fa a les freqüències de vibració, semblen ser força raonables; el valor obtingut de 374 cm^{-1} en aquest treball per al O/Cu està molt proper als resultats experimentals de 391 cm^{-1} obtinguts amb la tècnica EELS^{99,100,101}. Pel que fa al sistema O/Ag, les freqüències de vibració s'han determinat experimentalment^{102,103}, 310-325 cm^{-1} , valors amb els quals els nostres resultats estan en molt bona concordança.

Taula 3.12 Resultats de la quimisorció del sistema $X_{24}O$ sense relaxament superficial: Z_O és la distància de l'adsorbat a la superfície en Å, BE1 és l'energia de quimisorció calculada respecte als fragments neutres i BE2 és l'energia de quimisorció calculada respecte als fragments iònics i corregida mitjançant l'AE de l'oxigen i la funció de treball de la superfície en kcal mol⁻¹, ν_e és la freqüència de vibració en cm⁻¹ i Q_O és la càrrega neta de Mulliken per a l'oxigen.

	Z_O	BE1	BE2	ν_e	Q_O
$Cu_{24}O$	0.314	4.0	92.7	374.2	-1.03
$Ag_{24}O$	0.342	-28.7	39.0	322.1	-1.12
$Ag_{26}O^a$	0.29	9.0	-	327.0	-1.7

a) Ref. [93]

L'anàlisi de població de Mulliken dóna uns valors aproximats de $\sim -1 e^-$ per a la càrrega neta sobre l'oxigen. Aquest valor és inferior al calculat per Martin i Hay⁹³ de $\sim -1.7e^-$. Per tal de comparar el valor de la càrrega neta sobre l'àtom d'oxigen, s'estudia el comportament de les corbes de moment dipolar de cada sistema. Així, trobem els diferents coeficients de l'expansió de Taylor de les corbes de moment dipolar M_0 , M_1 i M_2 (vegeu taula 3.13). L'anàlisi dels esmentats coeficients mostra un caràcter força iònic en ambdós sistemes O/Cu i O/Ag. De fet, la forma de les corbes de moment dipolar és gairebé la d'una línia recta. El valor petit del coeficient quadràtic M_2 i el valor gran del coeficient lineal M_1 són una clara indicació de la ionicitat de l'enllaç. Això està d'acord amb el valor estimat de la ionicitat mitjançant la comparació entre la distància existent entre els veïns més propers i la seva corresponent longitud calculada per a un enllaç covalent simple d'un sistema de *bulk*⁹². En cap cas s'han de prendre els valors de M_1 (-0.646 i -0.775 per a Cu i Ag, respectivament) com a representatius d'una mesura directa de la càrrega neta

3. Processos de quimisorció i reconstrucció superficial

sobre l'adsorbat. Això és a causa de la polarització que experimenta el model de *cluster* com a resposta de la càrrega neta sobre l'adsorbat. Vegeu apartat 2.2.4.2.

Taula 3.13 Coeficients de la sèrie de Taylor de l'expansió de la corba de moment dipolar del sistema format per l'àtom d'oxigen en la posició d'equilibri i els models de *cluster* Cu_{24} i Ag_{24} , en unitats atòmiques.

	M_0	M_1	M_2
Cu_{24}O	-1.001	-0.646	0.085
Ag_{24}O	-1.496	-0.775	0.109

En la taula 3.14 exposem els resultats obtinguts en aplicar un camp elèctric uniforme de ± 0.01 unitats atòmiques. En ella podem veure com les variacions en les distàncies d'equilibri són de l'ordre de 0.04 \AA ($\sim 13 \%$) per al sistema O/Cu i 0.06 \AA ($\sim 18 \%$) per al sistema O/Ag. El sentit del camp és aquell en el qual un camp positiu atrauria una càrrega negativa cap a la superfície. Seguint aquest criteri, i veient els resultats de la taula 3.14, l'oxigen estaria carregat negativament, d'acord amb els resultats de l'anàlisi de les corbes de moment dipolar.

Taula 3.14 Variacions en les distàncies d'equilibri (\AA), per l'efecte d'un camp elèctric extern (F). Els valors entre parèntesi indiquen les diferències respecte d'un camp zero.

Camp (u.a.)	+0.01	0.00	-0.01
Cu_{24}O	0.273(-0.04)	0.314	0.354(0.04)
Ag_{24}O	0.282(-0.06)	0.342	0.414(0.07)

Podem comparar els resultats d'aquesta secció amb els obtinguts prèviament per a l'oxigen quimisorbit sobre superfícies de Cu(100) i Ag(100) per a petits models de *cluster* de cinc àtoms metàl·lics^{168,169}, (vegeu apartats 3.1 i 3.2). Per als sistemes Cu₅O i Ag₅O obtenim uns pendents de la corresponent corba de moment dipolar de -0.973 i -0.889, respectivament; valors lleugerament més grans que els obtinguts en els presents càlculs de Cu₂₄O i Ag₂₄O, que indiquen un caràcter lleugerament més iònic per a l'enllaç sobre les superfícies (100). Pel que fa al canvi en les distàncies d'enllaç induïdes per un camp elèctric, la variació ha estat de 0.07 Å per a una distància d'equilibri de 0.9 Å. Amb els sistemes de Ag₅O s'obtenen uns resultats semblants.

Després d'estudiar l'enllaç de quimisorció per a una superfície ideal (110) es deixa relaxar aquesta per tal de veure fins a quin punt té importància el moviment dels àtoms metàl·lics superficials que interaccionen amb l'oxigen. Les dades obtingudes d'aquest relaxament superficial es mostren en la taula 3.15. A l'hora d'obtenir aquests resultats s'ha deixat variar la coordenada z dels dos àtoms de coure veïns a l'oxigen en la direcció [001], alhora que s'optimitzava la posició d'aquest. La situació final després de l'optimització podem veure-la en la figura 3.9: l'àtom d'oxigen s'aproxima a la superfície uns 0.1 Å i els àtoms veïns de Cu(Ag) es mouen 0.98 Å (1.15 Å) cap enfora de la superfície ideal. Així doncs, l'oxigen es disposa en una posició gairebé tetraèdrica, coordinada amb els dos coures de la segona capa metàl·lica amb una distància O-Cu de 1.967 Å i 2.22 Å (O-Ag), i de 1.964 Å (O-Cu) i 2.230 Å (O-Ag) amb els àtoms relaxats de la primera capa. Tots aquests resultats estan perfectament d'acord amb els trobats experimentalment^{82,84,92,104}, sobretot quan es considera el model BR. Concretament, la relaxació resultant per al sistema O/Cu(110) és molt propera als valors de STM, 0.8±0.2 Å de la bibliografia experimental⁸².

3. Processos de quimisorció i reconstrucció superficial

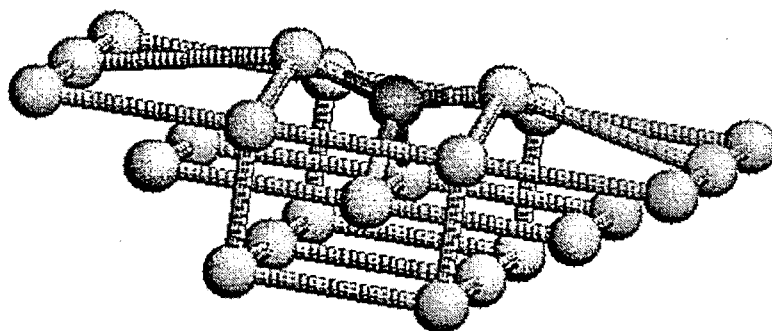


Figura 3.9 Representació esquemàtica del sistema Cu_{24}O (Ag_{24}O). L'àtom central de color gris fosc és l'oxigen en la seva posició d'equilibri sobre la superfície relaxada.

Taula 3.15 Resultats de la quimisorció dels sistemes X_{24}O relaxats ($\text{X}=\text{Cu}, \text{Ag}$); Z_{O} és la distància de l'adsorbat a la superfície ideal en Å, Z_{m} és la distància vertical dels coudes relaxats a la mateixa superfície ideal en Å; BE1, BE2 i Q_{O} tenen el mateix significat que en la taula 3.12.

	Z_{O}	Z_{m}	BE1	BE2	Q_{O}
Cu_{24}O	0.217	0.986	33.0	121.7	-1.07
Ag_{24}O	0.249	1.150	8.1	75.7	-1.15

El caràcter de l'enllaç no canvia quan es deixa relaxar el *cluster*. L'anàlisi de població de Mulliken dona valors molt semblants tant amb l'oxigen en la superfície relaxada com en la no relaxada. Aquesta observació es veu confirmada per l'anàlisi de la corba de moment dipolar (taula 3.16), on es fa palès que el pendent d'ambdues corbes de Cu i Ag roman gairebé invariant respecte dels valors obtinguts per a les superfícies no relaxades. A més a més, la corbatura augmenta lleugerament en els sistemes relaxats, la qual cosa accentua el caràcter covalent. Això pot ser a causa d'un reforçament de les interaccions covalents quan es permet que el sistema es relaxi.

Taula 3.16 Resultats de la corba de moment dipolar per als sistemes relaxats. (vegeu taula 3.13).

	M_0	M_1	M_2
Cu_{24}O	0.084	-0.676	-0.129
Ag_{24}O	0.099	-0.683	-0.236

Si posem l'atenció en les energies d'enllaç, aquestes augmenten de l'ordre de 30 kcal mol⁻¹, preveient una energia de quimisorció final d'uns 122 kcal mol⁻¹ per a l'àtom d'oxigen sobre la superfície de Cu(110) i de 76 kcal mol⁻¹ per a l'O sobre Ag(110) respecte dels límits iònics corregits. Per a l'oxigen sobre Ag(110) podem comparar el valor teòric obtingut en aquest treball amb el valor experimental¹⁰⁵ de 77 kcal mol⁻¹, que s'ha obtingut mesurant el calor d'adsorció de dos àtoms d'oxigen quimisorbits en la superfície de plata respecte de l'O₂ en fase gas i corregint el valor amb l'energia de dissociació experimental de la molècula d'oxigen.

Per tal de finalitzar aquesta discussió de resultats, cal apuntar que l'estudi realitzat en aquest treball sobre la relaxació és una senzilla aproximació i caldria

3. Processos de quimisorció i reconstrucció superficial

estudiar-la més a fons tenint en compte altres aspectes no considerats aquí. Aquests nous aspectes podrien ser el d'introduir un major nombre de graus de llibertat en la relaxació superficial, així com la introducció de la correlació electrònica per tal d'obtenir uns resultats més quantitius.

3.4 Quimisorció de O₂ sobre Cu(100)

A l'hora d'estudiar el procés d'adsorció dissociativa de l'oxigen molecular s'ha de comprendre en primer lloc la interacció existent entre l'oxigen quimisorbit i el substrate. El coneixement de la interacció entre l'oxigen molecular i les superfícies metàl·liques guarda una relació molt estreta amb molts processos d'oxidació. Això dona peu a l'existència d'una bibliografia molt extensa sobre l'adsorció d'O₂ sobre metalls de transició^{106,107,108,109,110,111}. Tot i que molts dels treballs teòrics i experimentals sobre quimisorció estan encaminats a l'estudi de la quimisorció d'àtoms, la continuació lògica d'aquests seria iniciar l'estudi de les interaccions existents entre els substrats i les espècies moleculars quimisorbides sobre d'ells. Tot encetant l'estudi dels processos de quimisorció de molècules, i com a continuació dels treballs previs de quimisorció d'àtoms^{112,168,169,176}, en el present estudi es proposarà una geometria de quimisorció de l'oxigen molecular sobre una superfície de Cu(100), utilitzant un model de *cluster* i amb diferents aproximacions de càlcul. Treballs experimentals recents^{106,107,113} sobre aquest tema ens han estimulat a aprofundir sobre el mecanisme elemental de la quimisorció de l'O₂. Pel que fa a estudis teòrics previs, Bo Hellsing i Shiwu Gao¹¹⁴ han comparat la quimisorció de l'oxigen molecular sobre diferents substrats metàl·lics de Cu i Ni(100) i Pt(111) a nivell semiempíric. Per altra banda, Fisher *et al*¹¹⁵ realitzen un estudi preliminar més elaborat a nivell *ab initio* HF-CI de la dissociació de l'oxigen molecular sobre la superfície de Cu(100) utilitzant un model de *cluster* amb una sola monocapa de nou àtoms de coure. Més endavant, Lou *et al*.¹¹⁶ realitzen un treball teòric amb DFT sobre la dissociació de la molècula d'oxigen en superfícies metàl·liques de coure i níquel. Per mitjà de petits *clusters* amb una

sola capa d'àtoms metàl·lics realitzen un estudi en diferents posicions de quimisorció. Obtenen dues posicions estables en la quimisorció de la molècula: la *ontop* i la tetracoordinada, amb unes energies d'enllaç de l'ordre de 0.1 eV, essent la segona posició la més estable. La distància O-O quimisorbit per a la posició tetracoordinada resulta de 1.50 Å, amb una distància a la superfície de 1.34 Å i una freqüència de vibració ν_{O-O} de 393 cm^{-1} .

Tal i com ja s'ha dit anteriorment, l'objectiu fonamental és estudiar els passos inicials de la quimisorció de l'O₂ sobre la superfície de Cu(100) emprant diferents models de *cluster* i llocs de quimisorció. Així, s'utilitzaran dos nivells diferents de càlcul: Hartree-Fock (HF) SCF, i el funcional de la densitat en les aproximacions local i no local. En primer lloc, i utilitzant l'aproximació HF-SCF, s'escodrinyarà tots els possibles llocs de quimisorció per al sistema O₂/Cu(100). Una vegada s'ha determinat la posició més estable de quimisorció, es recalcula aquesta utilitzant el mètode del funcional de la densitat en el model de cluster Cu₈O₂, per tal de veure els possibles efectes que la correlació electrònica pot tenir sobre les propietats calculades del sistema.

Metodologia

Els diferents llocs de quimisorció sobre la superfície de Cu(100) s'han simulat utilitzant diferents models de *cluster* per a cada un d'ells: Cu₈(6,2), Cu₈(4,4), Cu₉(5,4) i Cu₉(4,5), (vegeu figura 3.10), on els dos números entre parèntesi fan referència al nombre d'àtoms que hi ha en la primera i segona capa del model de *cluster* respectivament. La geometria dels diferents *clusters* s'ha mantingut constant i igual als valors del *bulk*, mentre que les coordenades de la molècula d'oxigen sobre la superfície s'han optimitat. No s'ha considerat, doncs, la relaxació superficial a fi de simplificar el model inicial d'estudi.

La funció d'ona del cluster s'obté mitjançant dos mètodes diferents de càlcul. En una primera aproximació s'utilitza el mètode *ab initio* Hartree-Fock

3. Processos de quimisorció i reconstrucció superficial

SCF inserit en el paquet de programes HONDO¹¹⁷. Igual que en el càlculs d'apartats precedents s'han utilitzat pseudopotencials a l'hora de descriure els *cores* dels àtoms de coure deixant lliures onze electrons de valència ($3d^{10}4s^1$), els quals es descriuen amb un conjunt de base de gaussianes concretes [$3s3p4d/2s1p1d$]. Pel que fa a l'àtom d'oxigen, s'ha utilitzat un conjunt de base *all electron* [$9s5p1d/4s3p1d$].

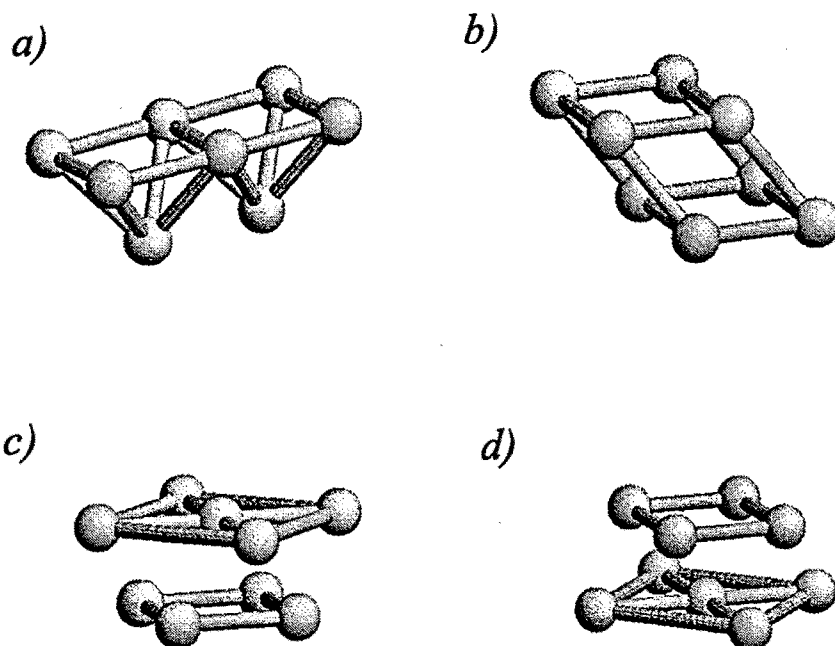


Figura 3.10 Diferents models de cluster utilitzats per a modelar la superfície de Cu(100) amb els quals s'han estudiat diferents posicions de quimisorció de l'O₂; Cu₈(6,2) (a), Cu₈(4,4) (b), Cu₉(5,4) (c) i Cu₉(4,5) (d).

En segon lloc s'ha emprat la teoria del funcional de la densitat per tal d'incloure efectes de correlació electrònica dins de la funció d'ona del cluster i veure les possibles variacions dels resultats de la quimisorció respecte a l'anterior càlcul. Concretament, l'aproximació utilitzada ha estat CGTO-MCP-

LSD/NLSD inserida dins del paquet de programes DEMON¹¹⁸. El model de cluster Cu₈(6,2) ha estat l'escollit per estudiar les interaccions O₂-superfície en les posicions més favorables de quimisorció, les quals s'han determinat prèviament a nivell Hartree-Fock. Les coordenades de la molècula d'oxigen s'han optimitzat a nivell local (LCGTO-MCP-LSD) mitjançant el potencial de correlació Vosko-Wilk-Nusair (VWN)¹¹⁹. Si per a la geometria d'enllaç l'aproximació local ha estat suficient, per a l'energia d'interacció s'ha tingut en compte la correcció no local (LCGTO-MCP-NLSD), utilitzant dos funcionals diferents per a l'intercanvi i la correlació; el funcional proposat per Perdew¹²⁰ és el que té cura de l'intercanvi, E_x^G , i el funcional proposat per Perdew i Yang¹²¹ és el que introdueix els efectes de la correlació electrònica en la funció d'ona a nivell no local, E_c^G . Així, després de modificar l'energia de l'aproximació local amb els dos funcionals esmentats tenim que l'energia total, E^{NLSD} , la qual té en compte la correcció no local, i que ve donada per,

$$E^{NLSD} = E^{LSD} + E_x^G + E_c^G \quad (3.1)$$

on el primer terme fa referència a l'energia obtinguda a nivell local, mentre que els altres dos representen les contribucions no locals d'intercanvi i correlació electrònica.

Pel que fa als àtoms de coure s'ha utilitzat un pseudopotencial de *core* (MCP) que té en compte els efectes relativistes (Cu⁺¹⁷), i que deixa lliures els 3p⁶3d¹⁰4s¹ electrons de valència¹²² per tal de tractar-los amb un conjunt de base (311/31/311) per a la funció d'ona molecular, i una base auxiliar (5,5;5,5) per ajustar el potencial d'intercanvi-correlació. El conjunt de base orbital i la base auxiliar per a l'àtom d'oxigen ha estat de (7111/411/1*) i (4,4;4,4) respectivament¹²³.

Es determina la freqüència de vibració per a la molècula d'oxigen quimisorbida i l'energia d'ionització de l'electró 1s de l'àtom d'oxigen de la

3. Processos de quimisorció i reconstrucció superficial

molècula d'O₂ quimisorbida o lliure. Aquest potencial d'ionització es troba restant a l'energia dels sistemes l'energia obtinguda quan es crea un forat en la densitat electrònica per a l'orbital 1s d'un dels àtoms de la molècula d'oxigen. Aquest mateix mètode ha estat utilitzat en altres treballs de la bibliografia¹²⁴. Les freqüències han estat calculades amb l'aproximació local LCGTO-MCP-LSD, ja que els resultats no canvien quan s'introdueixen les correccions no locals. Una altra dada interessant és el valor del *shift* de *core* per als àtoms d'oxigen de la molècula d'O₂ en passar d'una forma lliure a la quimisorbida.

Discussió de resultats

En la taula 3.17 es presenten els resultats a nivell Hartree-Fock SCF per a les diferents quimisorcions de la molècula d'oxigen sobre diversos models de cluster de la superfície de Cu(100). Tal com podem veure, la geometria de quimisorció més estable correspon a la posició pont-tetracoordinada, en la qual un dels oxígens està en la posició pont i l'altre està quimisorbit en la posició tetracoordinada més propera (vegeu figura 3.11a). Per a la molècula quimisorbida tenim una distància d'enllaç O-O de 1.30 Å i l'orientació és força paral·lela a la superfície. Si comparem aquesta distància de quimisorció amb el valor experimental de 1.45 Å^{106,107}, determinada usant la tècnica SEXAFS, veiem com aquesta és un xic més llarga que la primera. Si es calcula a nivell HF-SCF la distància d'enllaç O-O per a la molècula lliure d'oxigen es troba un valor de 1.20 Å, en comparació amb el valor experimental de 1.21 Å. La variació en la distància d'enllaç O-O entre l'oxigen quimisorbit i el lliure pot ser atribuïda a la transferència de càrrega del substracte a la molècula, degut a l'increment de la població de l'orbital antienllaçant π^* . Així doncs, la retrodonació existent entre la molècula i el substracte d'oxigen calculada dins l'aproximació de HF no és prou acurada per descriure bé l'enllaç. Tanmateix, s'observa que qualitativament la relaxació de l'enllaç O-O va en el bon sentit augmentant la distància interatòmica.

El valor de les distàncies existents entre el pla de la superfície i l'eix de l'enllaç O-O de la molècula quimisorbida en les posicions pont i tetracoordinada són de 1.61 i 1.45 Å respectivament, i es poden comparar amb els valors experimentals existents de 1.55 i 0.88 Å respectivament. Les diferències entre els valors experimentals i els resultats obtinguts del càlcul es poden atribuir fonamentalment a dos factors. En primer lloc, s'ha de considerar el petit nombre d'àtoms que s'han utilitzat per tal de modelar la superfície, la qual cosa pot afectar la polarització del *cluster* i introduir alguns artefactes degut a la proximitat dels extrems del cluster a la zona local de quimisorció. Per altra banda, cal introduir la correlació electrònica per millorar la geometria de la interacció així com la transferència de càrrega de l'enllaç. A més a més degut al caràcter parcialment iònic de la interacció, l'energia d'enllaç no pot ser descrita correctament amb els càlculs a nivell Hartree-Fock SCF. És doncs prou evident que la introducció de la correlació electrònica és necessària per continuar l'estudi més a fons.

Taula 3.17 Resultats de les geometries optimitzades HF-SCF de la quimisorció d'O₂. Les energies s'expressen en kcal mol⁻¹, les distàncies en Å i els angles en graus sexagesimals.

Cluster	Quimisorció	B.E.	d _{O-O}	d _{O1-Cu1}	d _{O1⊥Cu}	d _{O2⊥Cu}	αS _{Cu·O2}
Cu ₈ (6,2)	tetrac.-tetrac.	32	1.30	2.21	1.68	1.68	0
	top-top	38	1.30	1.95	1.85	1.85	0
	pont-tetrac.	45	1.33	2.06	1.61	1.45	7
	pont-top	35	1.32	2.29	1.90	1.88	1
Cu ₈ (4,4)	tetrac.-top	38	1.33	1.86	1.62	2.70	54
Cu ₉ (5,4)	pont-pont	18	1.32	2.04	1.93	1.93	0
Cu ₉ (4,5)	pont-tetrac.	42	1.32	2.47	1.69	1.53	6
Exp.	pont-tetrac.	-	1.45	2.01	1.55	0.88	27

3. Processos de quimisorció i reconstrucció superficial

Si continuem analitzant els resultats de la taula 3.17, veiem com hi ha dos centres actius de quimisorció totalment equivalents, volem dir, el mateix tipus de quimisorció però descrits amb dos models de *cluster* diferents. Els dos *clusters* $\text{Cu}_8(6,2)$ i $\text{Cu}_9(4,5)$ descriuen la mateixa posició pont-tetracoordinada amb resultats molt semblants. Encara que, com podem veure en la figura 3.10, el segon *cluster* no és un bon model per a la zona local de quimisorció, la qual cosa es manifesta amb una menor energia d'interacció en la quimisorció de la molècula d'oxigen.

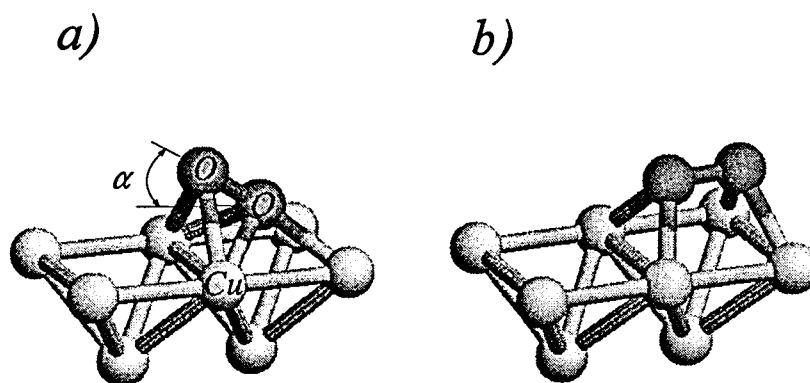


Figura 3.11 Geometries optimitzades per als estats singulet (a) i triplet (b) del sistema Cu_8O_2 corresponents a una disposició formant un angle α o bé a una disposició plana sobre la superfície del $\text{Cu}(100)$ respectivament.

Tot i que es reproduïen els resultats experimentals que donen la posició pont-tetracoordinada com la més favorable per a la quimisorció d' O_2 , hi ha un punt de controvèrsia en l'angle amb el qual la molècula d'oxigen es disposa sobre la superfície metàl·lica. Per una banda trobem treballs experimentals que,

3. Processos de quimisorció i reconstrucció superficial

utilitzant les tècniques LEED i NEXAFS, observen una situació plana per a la molècula d'O₂ sobre la superfície¹¹³, però per altra banda hi ha treballs experimentals que, utilitzant la tècnica SEXAFS, donen un valor de 27 graus per a l'angle que forma l'eix de la molècula d'oxigen amb la superfície^{106,107}. Si ara comparem aquests valors experimentals amb el resultat del càlcul veiem com a nivell Hartree Fock els estats més estables tenen un angle molt petit o pràcticament zero. Tanmateix, caldrà veure com es modificarà aquest angle quan s'introdueixi la correlació electrònica en l'optimització de geometries.

El següent pas de l'estudi es centra exclusivament en el model de *cluster* Cu₈(6,2) i amb diferents posicions de quimisorció de la molècula d'O₂. Utilitzant l'aproximació LCGTO-MCP-LSD dins la teoria del funcional de la densitat s'optima la geometria de quimisorció. Es deixen variar les coordenades de l'oxigen mentre que les coordenades dels àtoms metàl·lics del *cluster* es mantenen fixes en els seus valors de *bulk*. Els resultats que s'obtenen d'aquests càlculs els podem trobar resumits en la taula 3.18.

Taula 3.18 Resultats de les geometries optimitzades DFT en diferents llocs de la quimisorció per al sistema O₂/Cu₈(6,2). Les energies estan calculades amb la correcció NLSD (kcal mol⁻¹), les distàncies (Å) i els angles (graus sexagesimals) estan calculats amb l'aproximació LSD, vegeu text.

Quimis.	Multipl.	B.E.	d _{O-O}	d _{O1-Cu1}	d _{O1⊥Cu}	d _{O2⊥Cu}	αS _{Cu-O2}
top-top	3	19.2	1.36	1.91	1.81	1.81	0
	1	19.5	1.35	1.88	1.77	1.77	0
pont-tetrac.	3	15.4	1.44	2.03	1.45	1.49	-2
	1	7.79	1.44	2.18	1.76	1.02	31
pont-top	3	12.4	1.40	2.28	1.79	1.81	-1
	1	14.6	1.34	2.24	1.79	1.75	2
Exp.							
Quimisorb.	-	-	1.45	2.01	1.55	0.88	27
Fisisorbida	-	-	1.21	2.05	1.59	0.97	31

3. Processos de quimisorció i reconstrucció superficial

A fi d'optimar les coordenades de cada un dels llocs de quimisorció sobre la superfície de coure, s'han d'introduir algunes restriccions geomètriques a l'hora d'optimitzar les coordenades de la molècula d'oxigen. Així doncs, en la majoria dels casos es manté l'O₂ dins d'un pla perpendicular a la superfície durant l'optimització. En cada cas, el tipus de quimisorció ens mostra la direcció d'aquest pla sobre la superfície. Cal tenir però molta cura amb les restriccions imposades, ja que aquestes ens poden portar a un pseudomínim lluny de la situació òptima real. Així, per exemple, per a la quimisorció pont-tetracoordinada, si imposem una restricció amb la qual un dels oxígens es fixa en la posició tetracoordinada, deixant-lo moure només en l'alçada des de la superfície, i l'altre oxigen de la posició pont es deixa moure dins del pla perpendicular esmentat, s'obté una energia d'enllaç de -5.4 kcal mol⁻¹ (no enllaçant). Tanmateix, les geometries són properes a les experimentals. Però si en comptes d'això es deixen moure els dos oxígens en el mateix pla perpendicular, l'energia d'interacció és de 15.4 kcal mol⁻¹, amb una disposició pràcticament paral·lela a la superfície i, per tant, una geometria molt llunyana a l'experimental^{106,107}. La disposició òptima de la molècula d'oxigen sobre la superfície és molt diferent de la inicialment considerada pont-tetracoordinada, de tal manera que el centre de l'enllaç O-O està sobre la posició tetracoordinada, és a dir, està pràcticament sobre l'àtom de coure de la segona capa. Vegeu figura 3.11b.

Les energies de quimisorció per a les diferents posicions d'unió sobre la superfície de Cu(100) són de l'ordre de 15-20 kcal mol⁻¹. Els resultats presentats, però, cal prendre'ls amb molta cura pel que fa a les posicions *ontop* de quimisorció. El *cluster* de coure aquí considerat, Cu₈(6,2), no és el millor model de la superfície Cu(100) per descriure bé les posicions *ontop* de quimisorció sobre la superfície. Això és perquè els àtoms sobre els quals recau el major pes de les interaccions amb l'oxigen, presenten unes insaturacions intrínseques del mateix model que no tenen en la resta de posicions de quimisorció. Tanmateix, tot i que també es presenten, estan repartides entre un major nombre d'àtoms metàl·lics.

3. Processos de quimisorció i reconstrucció superficial

Continuant amb l'anàlisi dels valors de la taula 3.18, veiem com tots els models calculats donen lloc a una disposició plana de la molècula d'oxigen sobre la superfície de coure i solament l'estat singulet presenta una forma angular per a la posició pont-tetracoordinada.

Spitzer i Lüth¹²⁵ han identificat l'espècie molecular quimisorbida d'O₂ amb la configuració singulet $^1\Sigma_g^+$. Per a l'oxigen molecular quimisorbit sobre la superfície de Cu(100) l'espectre UPS presenta tres pics. Spitzer i Lüth donen una explicació basada en la multiplicitat d'espín de l'O₂. La multiplicitat d'espín és també la responsable de les cinc bandes d'emissió del triplet de l'O₂ fase gas ($^3\Sigma$). Així, per exemple, l'emissió podria venir donada per un electró del nivell $\pi_u(2p)$, vegeu figura 3.12, el qual al ionitzar-se pot deixar l'ió O₂⁻ en dos estats energètics finals diferents: un estat amb un espín desaparellat o un estat amb

<i>MOLÈCULA - O₂</i>		<i>ÀTOM - O</i>	
<i>TRIPLET</i>	<i>SINGULET</i>	<i>TRIPLET</i>	<i>SINGULET</i>
$\pi_g(2p) \text{ --- } 1$	$\pi_g(2p) \text{ --- } 1$		
$\pi_u(2p) \text{ +++ } 2$	$\pi_u(2p) \text{ +++ } 1$	$2p \text{ +++ } 2$	$2p \text{ +++ } 1$
$\sigma_g(2p) \text{ --- } 2$	$\sigma_g(2p) \text{ --- } 1$		
5	3	2	1

Figura 3.12 Esquema d'espín electrònic, singulet i triplet, per a la molècula i àtom d'oxigen. El número que apareix a la dreta indica el nombre de bandes de fotoemissió esperades degut a la multiplicitat. En l'última fila hi ha el total de les bandes de fotoemissió.

3. Processos de quimisorció i reconstrucció superficial

tres espins desaparellats. Per tant, ambdós orbitals, el π_u (2p) i el σ_g (2p) augmenten les seves dues bandes d'emissió, i l'orbital π_g (2p) augmenta una banda de l'UPS. Els corresponents cinc estats finals de l'ió O_2 són $X^2\Pi_g$, $a^4\Pi_u$, $A^2\Pi_u$, $b^4\Sigma_g^-$, $B^2\Sigma_g^-$ ¹²⁵. D'acord amb la figura 3.12 les tres bandes d'emissió per a l'oxigen adsorbit poder ser fàcilment explicades per a l' O_2 en l'estat singulet ($^1\Sigma_g^+$). L'emissió d'un electró des de $\pi_g(2p)$, $\pi_u(2p)$ o bé $\sigma_g(2p)$ del singulet sempre dona com a resultat l'estat final amb un sol espin desaparellat i solament tres bandes en l'espectre de fotoemissió¹²⁵.

Seguint el treball anteriorment esmentat hem calculat els estats singulet i triplet per a cada una de les quimisorcions amb la metodologia DFT. Si ens centrem en la posició de quimisorció que s'ha trobat com la més estable en la bibliografia i en el treball sistemàtic precedent a nivell HF, pont-tetracoordinada, veiem com l'estat triplet té l'energia d'interacció un xic més gran, però amb una geometria molt llunyana de l'experimental proposada per Arvanitis *et al.*^{106,107}. Si ens fixem ara en l'estat singulet per a la mateixa posició de quimisorció, aquest té una energia d'interacció de 7.79 kcal mol⁻¹ enllaçant i una geometria d'equilibri molt propera a l'experimental, (vegeu taula 3.18). Totes aquestes energies d'equilibri estan referides a l'estat singulet del *cluster* $Cu_8(6,2)$. Ambdós estats de quimisorció estan molt propers respecte a l'energia d'enllaç i podríem trobar-los plegats sobre la superfície del metall depenent de la temperatura del sistema. L'estat singulet de l' O_2 en fase gas és metaestable i se suposa que indueix reaccions d'oxidació en molècules orgàniques¹²⁶. Sobre la superfície del coure, aquest estat està estabilitzat per quimisorció i té una geometria a mig camí de l'adsorció dissociativa de la molècula d' O_2 tot i que aquest punt s'hauria d'estudiar en treballs posteriors.

Centrant-nos en la posició que hom reconeix com la de quimisorció, pont-tetracoordinada, s'estudia l'energia d'enllaç de l'orbital 1s de l'àtom d'oxigen de la molècula quimisorbida. Obtenim un valor de 538.1 i 537.6 eV en els estats singulet i triplet respectivament. Si comparem aquests valors amb l'energia calculada de l'orbital 1s de la molècula d'oxigen lliure 545.0 eV, veiem com

apareix un *shift* en les energies dels electrons de *core* de 6.9 i 7.4 eV respectivament. Com més estabilitzada està la molècula quimisorbida més gran és el *shift* de *core*, tot i que no hi ha gaire diferència entre els dos estats estudiats. Les dades experimentals extretes d'experiments de XPS^{106,107} donen uns valors de 538.5 i 531.0 eV per a l'electró 1s de l'àtom d'oxigen de la molècula d'O₂ fisisorbida i quimisorbida respectivament. Podem observar com aquests valors són molt propers als valors teòrics donats en aquest treball. Concretament tenim que pel que fa a l'energia de l'espècie fisisorbida, és pràcticament la mateixa que per a l'estat excitat singulet, mentre que per a l'estat triplet aquests valors són un mica més llunyans entre ells, així com la mateixa geometria de quimisorció anteriorment esmentada.

Després del recull d'informació d'aquest apartat podríem dir que l'O₂ amb els nivells de càlcul utilitzats en aquest treball, HF i DFT, es quimisorbeix sobre la superfície de Cu(100) amb unes energies d'enllaç molt petites i una disposició pràcticament plana sobre la posició tetracoordinada.

3.5 Quimisorció de CO sobre Cu(100)

Al llarg dels últims anys hi ha hagut un gran esforç experimental per tal de caracteritzar la naturalesa de l'enllaç de la molècula de CO en diferents superfícies metàl·liques¹²⁷. Una de les àrees d'interès és la força de l'enllaç CO-superfície per a diferents metalls, ambdós respecte del canvi en el nombre d'electrons *d* a l'hora de moure's al llarg de la fila periòdica del metall. En la majoria de sistemes dels quals es coneix la geometria d'adsorció es troba que l'àtom de carboni està enllaçat directament sobre l'àtom metàl·lic. Pel que fa a la quimisorció de CO sobre la superfície de Cu(100) es coneixen dades experimentals de la seva geometria de quimisorció. Així, mitjançant l'anàlisi de l'espectre d'energies de difracció electrònica (LEED) s'obté una distància d'enllaç $d_{\text{Cu-C}} = 3.59 \pm 0.19$ i $d_{\text{C-O}} = 2.17 \pm 0.19$ bohrs^{177,178}, o bé $d_{\text{Cu-C}} = 3.62 \pm 0.09$ bohrs¹⁷⁹. L'energia d'enllaç (D_0) és de 0.73 eV¹⁸⁰. Si ara considerem els

3. Processos de quimisorció i reconstrucció superficial

resultats experimentals de les freqüències fonamentals de vibració del sistema quimisorbit, trobem dues referències: $\nu_e(\text{C-O}) = 2089 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_e(\text{Cu-CO}) = 339 \text{ cm}^{-1}$ segons Sexton¹⁸¹, $\nu_e(\text{Cu-CO}) = 345 \text{ cm}^{-1}$ segons Hirschmugl *et al*¹⁸². Més endavant, Kampshoff *et al.*¹²⁸ demostren la correlació existent entre la freqüència de vibració del CO quimisorbit i la compressió dels substrats de Cu, la qual ve donada per les variacions en la distància Cu-Cu respecte de la distància ideal del *bulk*. Així doncs, Kampshoff *et al.*¹²⁸ dipositen Cu sobre pal·ladi per realitzar les experiències de quimisorció de CO sobre coure, i observen que la freqüència de vibració del CO depèn del nombre de capes dipositades de coure, ja que les distàncies Cu-Cu varien amb el nombre de capes sobre el pal·ladi. De fet, l'observació dels espectres vibracionals de les molècules quimisorbides dóna lloc a un mètode força útil per comprendre la química dels processos superficials. L'anàlisi dels modes de vibració interns de les molècules quimisorbides no solament les identifica, sinó que també revela més detalls sobre la configuració de l'enllaç amb la superfície a nivell local¹²⁹. Quan la molècula de CO s'adsorbeix en una superfície metàl·lica, la seva freqüència de vibració disminueix respecte de la seva fase gas (2143 cm^{-1}) en uns $50\text{-}200 \text{ cm}^{-1}$. Aquest *shift* vibracional pot venir donat per diverses causes encara que fonamentalment és a causa de la naturalesa de l'enllaç químic amb la superfície¹³⁰.

A nivell teòric, l'esforç no ha estat menys. Durant els últims anys s'han anat realitzant molts treballs al voltant de la quimisorció del CO sobre superfícies metàl·liques. Així doncs, ja en l'any 1981 Bagus i Seel¹, utilitzant un model de *cluster*, Cu_5CO , estudiaven l'espectre de fotoemissió de raig-X (XPS) dels nivells de *core* del CO quan aquest està quimisorbit sobre una superfície de Cu(100). Posteriorment, podem trobar més treballs sobre les energies d'ionització dels electrons de *core*^{131,132,133}. Un altre de les característiques estudiades ha estat la naturalesa de l'enllaç, per mitjà de tècniques diverses com poden ser la CSOV^{3,53,134,135}, ja esmentada en apartats precedents, la qual permet realitzar la descomposició de l'energia d'interacció, així com del moment dipolar de l'enllaç CO-superfície a nivell SCF, MCSCF i CASSCF. L'aplicació d'un

camp elèctric extern també ens dona informació sobre la naturalesa de l'enllaç. En la bibliografia podem trobar alguns articles sobre el tema^{136,137}, on apareixen petites variacions en la distància d'enllaç i la freqüència de vibració. Un interessant *review* de les diferents tècniques d'estudi de la natura de l'enllaç el trobem en el treball de Pacchioni *et al.*¹³⁸, en el qual es fa un repàs bibliogràfic de totes aquestes tècniques sobre diferents sistemes, així com la del CO quimisorbit sobre Cu(100).

Un treball a destacar és el de Hermann *et al.*³⁴ en el qual s'observa una forta variació en l'energia d'enllaç depenent de la grandària del model de *cluster* utilitzat per simular la quimisorció CO/Cu(100). (Vegeu taula 3.19). S'utilitzen *clusters* que comprenen des d'un a 34 àtoms metàl·lics. Per tal d'analitzar la interacció CO-metall s'utilitza la tècnica CSOV, la qual permet separar l'energia d'interacció en tres termes: (1) Superposició de càrrega dels fragments aïllats CO i *cluster* metàl·lic, (2) polarització dels fragments i (3) transferència de càrrega entre fragments.

Els autors fan referència a l'origen de la forta variació en l'energia d'interacció entre la molècula de CO i la superfície metàl·lica, la qual atribueixen pràcticament a la gran variació que experimenta la superposició

Taula 3.19 Configuracions electròniques per als sistemes Cu_n i Cu_nO i de l'energia d'interacció en eV, entre Cu_n i CO. Les distàncies d'enllaç són $d_{Cu-C}=3.70$ i $d_{C-O}=2.15$ bohrs i sense optimitzar. Valors negatius de E_{int} indiquen repulsió entre fragments. Ref. [34].

n	Estat	Configuració		$E_{int}(SCF)$
		Cu_n	Cu_nCO	
1	$^2A_1(^2S)$	$7a_1^11b_1^21b_2^23e^4$	$12a_1^11b_1^21b_2^24e^4$	-0.55
5	2E	$7a_1^21b_1^21b_2^24e^3$	$12a_1^21b_1^21b_2^25e^3$	0.45
10	1A_1	$8a_1^21b_1^22b_2^24e^4$	$13a_1^21b_1^22b_2^25e^4$	-0.40
14	1A_1	$8a_1^21b_1^22b_2^25e^4$	$13a_1^21b_1^22b_2^26e^4$	0.28
34	1A_1	$11a_1^24b_1^22b_2^27e^4$	$16a_1^24b_1^22b_2^28e^4$	-0.55

3. Processos de quimisorció i reconstrucció superficial

electrostàtica de càrrega i les contribucions de polarització del substrate. Aquestes contribucions depenen fortament de la grandària del model i de la seva geometria, vegeu figura 3.11. Per altra banda, la part més local de la interacció, que inclou la retrodonació i en concret, la polarització del CO i la donació σ , varia molt menys amb la grandària del model.

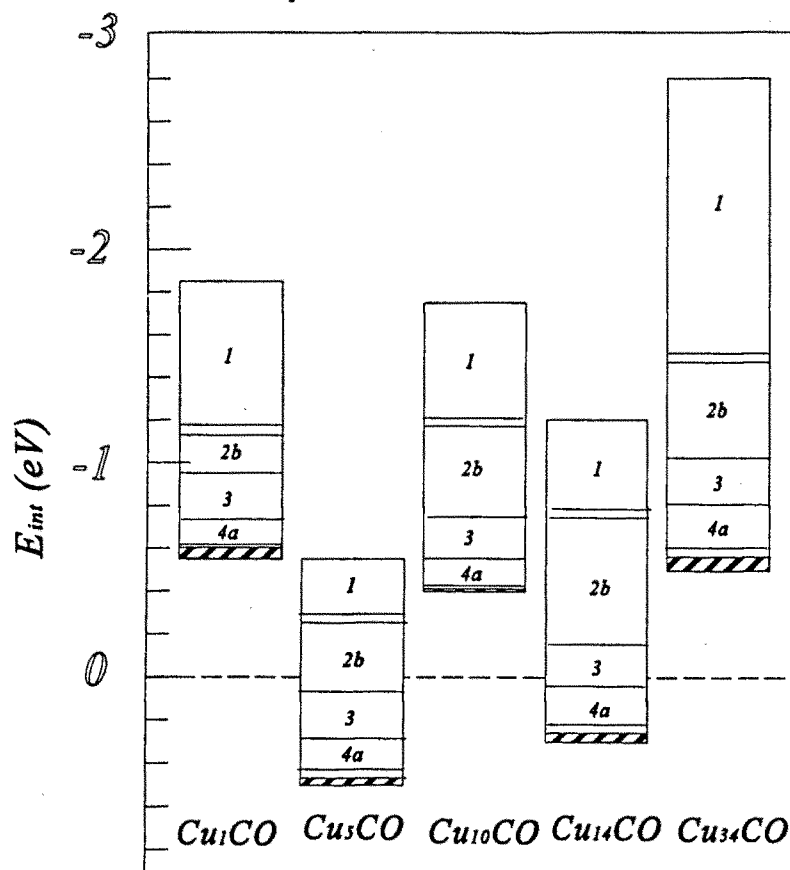


Figura 3.11 Diagrama de blocs, extret de la referència³⁴ que representa la descomposició CSOV de l'energia d'interacció, E_{int} , per als sistemes Cu_nCO fins al $Cu_{34}CO$. La part superior del bloc indica la superposició de càrrega dels fragments. La part inferior ens indica l' E_{int} total del sistema. La part ombrada fa referència a la diferència entre l'últim pas de la CSOV i el SCF complet. Els passos 2a són la donació σ del Cu al CO, i els passos 4b són la donació π del CO al Cu. Les distàncies d'enllaç per a tots els sistemes són $d_{Cu-C}=3.70$ i $d_{C-O}=2.15$ bohrs.

D'aquesta manera s'estableixen relacions entre l'estructura electrònica del *cluster* aïllat Cu_n i la interacció amb el CO. Si els nivells electrònics alts del *cluster* metàl·lic de simetria $\sigma(a_1)$ estan propers al nivell de Fermi del *cluster*, aleshores hi haurà una gran superposició electrostàtica de càrrega amb una conseqüent repulsió amb el CO, la qual està parcialment contrarestada per la polarització del substrate. Aquest comportament dóna lloc, en els casos examinats en l'article, a una interacció repulsiva entre els fragments. Per altra banda, si els nivells alts d'energia de simetria $\sigma(a_1)$ estan lluny del nivell de Fermi, la repulsió neta deguda a la superposició de càrrega és molt més petita i inclou altres reordenacions de càrrega que donen lloc a una interacció atractiva. Altrament, si els nivells de la banda de conducció del *cluster* $\pi(e)$ estan propers al nivell de Fermi, aleshores, la retrodonació π s'esdevé considerable.

Les consideracions realitzades en el treball de Hermann *et al.*³⁴ permeten considerar el sistema CO/Cu(100) com un bon punt de referència per verificar un model d'inclusió que tingui l'objectiu d'eliminar els artefactes de *cluster*. Més enllà d'una consideració d'estudi de la naturalesa de l'enllaç o bé de la quimisorció en si mateix, el càlcul d'aquest sistema en el nostre treball ha estat per tal de constatar la tècnica d'inclusió proposada. (Vegeu capítol 5è).

En un treball posterior, Bauschlicher¹³⁹ estudia la convergència de l'energia d'enllaç, la geometria i les freqüències de vibració per a la molècula de CO quimisorbida sobre Cu(100) mitjançant la utilització de models de *cluster* que tenen fins a 38 àtoms de coure, i un conjunt de base gran per als àtoms de coure que estan en la zona local de quimisorció i per a la molècula de CO. S'inclou la correlació electrònica a nivell MCPF (*Modified coupled-pair functional*). Aquesta aproximació de l'energia de correlació s'ha demostrat que està en concordança amb la tècnica de *coupled cluster singles and doubles* o bé la que inclou l'estimació de les triples excitacions de forma pertorbativa, (CCSD(T))^{140,141}.

3. Processos de quimisorció i reconstrucció superficial

La inclusió de la correlació electrònica fa augmentar de l'ordre d'un electró volt l'energia d'interacció CO-superfície, la qual dóna força propera als valors experimentals per als models de *cluster* grans que ha considerat. Els valors de l'energia d'enllaç MCPF per als sistemes més petits poden ser també més grans o més petits que no pas els valors experimentals. L'estudi del *shift* de la freqüència de vibració del CO quimisorbit i lliure dóna com a resultat uns valors de l'ordre dels 60-70 cm^{-1} i pràcticament independents de la grandària del model i de la consideració de la correlació electrònica. (Vegeu taula 3.20).

Continuant amb l'anàlisi i extracció de conclusions de les dades de l'article de Bauschlicher, la convergència de l'energia de CO i la geometria mostra una forta dependència amb la magnitud del *cluster* i especialment quan aquests són petits. S'observa, però, com a mesura que el nombre d'àtoms metàl·lics augmenta, milloren significativament els resultats, obtenint una concordança bona amb els resultats experimentals de que es disposen. Cal fer

Taula 3.20 Resum de les energies d'enllaç MCPF, les geometries i freqüències de vibració en funció de la grandària del *cluster*, extretes de la referència [139]. $\Delta v_{e(\text{CO})}$ és l'increment de la freqüència de vibració del CO quimisorbit respecte del CO lliure. Les distàncies d'enllaç s'expressen en bohrs, D_e en eV, i les freqüències de vibració en cm^{-1} .

<i>Cluster</i>	$r_{\text{Cu-C}}$	$r_{\text{C-O}}$	D_e	$v_{e(\text{C-O})}$	$v_{e(\text{Cu-CO})}$	$\Delta v_{e(\text{CO})}$
$\text{Cu}_5(1,4)\text{CO}$ (SCF)	4.010	2.080	0.39	2361	175	-59
$\text{Cu}_5(1,4)\text{CO}$	3.522	2.154	1.23	2125	350	-60
$\text{Cu}_{13}(9,4)\text{CO}$	3.714	2.145	0.14	2122	245	-63
$\text{Cu}_{14}(9,4,1)\text{CO}$	3.786	2.146	0.23	2114	204	-71
$\text{Cu}_{18}(9,4,5)\text{CO}$	3.632	2.152	0.85	2118	306	-67
$\text{Cu}_{33}(21,12)\text{CO}$	3.581	2.159	0.83	2112	307	-73
$\text{Cu}_{38}(21,12,5)\text{CO}$ (SCF)	4.233	2.085	-0.27	2356	105	-64
$\text{Cu}_{38}(21,12,5)\text{CO}$	3.558	2.156	0.78	2120	306	-65
Experimental	3.59 ± 0.19	2.17 ± 0.19	0.73	2089	339	-54
	3.62 ± 0.09				345	

notar que els bons resultats s'obtenen tant per a *clusters* de dues com per als de tres capes. Així, amb recobriments baixos, la polarització de la valència del coure pot succeir tant al llarg de la superfície com en la tercera capa. Per a recobriments alts està clar que una polarització al llarg de la superfície provocaria interferències en les molècules de CO més properes i quimisorbides.

En un altre treball gairebé paral·lel però utilitzant la tècnica LDF de càlcul dins la teoria de bandes, Velde i Baerends ¹⁴² troben una bona convergència per a l'energia de quimisorció amb el nombre de capes del substrat i amb la distància adsorbat-adsorbat, al contrari del que succeeix amb la pobra convergència que hi ha respecte de la grandària dels sistemes de *cluster*, tal com s'ha vist en l'estudi de la bibliografia dels treballs precedents. Així, Velde i Baerends expliquen que l'oscil·lació de l'energia d'enllaç que trobem en els models de *cluster* ve donada fonamentalment per la dificultat de trobar la configuració electrònica adequada al sistema. Això és a causa de la proximitat existent entre els nivells d'energia ocupats i buits del *cluster*. La necessitat de variar la configuració electrònica fonamental per tal de poder representar bé l'energia d'interacció i la seva convergència amb la grandària dels sistemes de *cluster* (*bond preparation*) reflecteix la incapacitat inherent dels *clusters*, a causa de l'espaiat finit de nivells energètics, de representar correctament la polaritzabilitat metàl·lica, que és molt important a l'hora de determinar de forma quantitativa l'energia d'adsorció. Segons Velde i Baerends, aquests canvis en la configuració electrònica del model finit de *cluster* no compleixen en la mesura suficient la determinació de l'energia d'interacció i cal utilitzar teoria de bandes amb models infinits de *cluster*.

La finalitat d'aquest treball és calcular i determinar la geometria de l'enllaç, així com l'energia d'interacció per a la molècula de CO quan es quimisorbeix sobre una superfície de Cu(100) modelada amb diferents *clusters* metàl·lics per tal de veure l'efecte de la inclusió d'un model per mitjà d'un potencial d'entorn sobre aquests sistemes en l'apartat 5.2.2.

3. Processos de quimisorció i reconstrucció superficial

Metodologia

Fonamentalment s'utilitzen tres models de *cluster* amb diferent nombre d'àtoms per tal de representar la superfície de Cu(100). Els *clusters* són el Cu₁₃(9,4), Cu₂₂(,9,12,1), i el model Cu₃₈(21,12,5) on els números entre parèntesi fan referència al nombre d'àtoms que hi ha en la primera, segona o tercera capa respectivament. Els models podem veure'ls més bé en la figura 5.3, 5.4, 5.5. De la mateixa manera que en els apartats anteriors, mentre que la geometria del *cluster* roman igual que la del *bulk* ideal de coure ($d_{\text{Cu-Cu}}=2.556 \text{ \AA}$), la distància dels àtoms de carboni i oxigen a la superfície s'han d'optimar per a cada un dels *clusters* emprats, encara que sempre s'ha imposat la restricció geomètrica que permet optimar les coordenades del CO mantenint-lo en la mateixa posició *ontop* de quimisorció tal com s'ha determinat experimentalment per a recobriments baixos, on el carboni està directament enllaçat amb un àtom metàl·lic de la superfície i l'eix de la molècula de CO es troba perpendicular a aquesta.

S'ha utilitzat una versió modificada del paquet de programes HONDO-CIPSI⁵¹ per obtenir les funcions d'ona *ab initio* SCF Hartree-Fock. Les geometries d'equilibri SCF Hartree-Fock són prou acurades^{49,53}, però, pel que fa a les energies de quimisorció, donen un resultat força pobre. Això es manifesta més quan es comparen els resultats HF amb els obtinguts amb un altre mètode on s'han d'inclòs els efectes de correlació electrònica^{11,49,53,54}.

Així doncs, dins l'estudi concret de la quimisorció de la molècula de CO sobre la superfície de Cu(100), s'ha considerat la correlació electrònica per mitjà del mètode de pertorbacions a segon ordre, utilitzant la partició Moller-Plesset de l'hamiltonià electrònic, MP2.

De la mateixa manera que en els càlculs dels sistemes precedents, s'han utilitzat els pseudopotencials de Durand i Barthelat^{164,165} per representar els *cores* inerts dels àtoms de coure. S'han emprat diferents conjunts de bases i de

pseudopotencials per als diferents sistemes estudiats. En tots els models l'àtom de coure que està directament enllaçat amb l'àtom de carboni té una base contraeta de gaussianes GTO [14s10p6d/8s5p2d]. Pel que fa a la resta d'àtoms de tots els sistemes, estan descrits amb un pseudopotencial a un electró per substituir-hi tots els electrons del *core* inert de Kr en cada un dels àtoms metàl·lics. La resta dels electrons de valència del metall, $4s^1$, es descriuen amb un conjunt de gaussianes GTO contraetes diferents segons la posició i el model de què es tracti. (Vegeu taula 5.5). Així doncs, excepte en el *cluster* Cu_{22} on hi ha els quatre àtoms metàl·lics de la segona capa més propers al coure *all electron*, centre de la quimisorció i que tenen un base doble zeta més polarització [4s1p/2s1p], la resta d'àtoms metàl·lics dels diferents sistemes utilitzen una base mínima GTO contraeta [4s/2s]. Pel que fa a la molècula de CO, ambdós àtoms tenen la mateixa descripció amb una base *all electron* i un conjunt de base [9s5p/4s3p].

La finalitat principal és determinar la geometria d'equilibri de la molècula de CO, per la qual cosa s'han optimitzat les distàncies perpendiculars a la superfície dels àtoms de carboni i oxigen mantenint fixa la resta de coordenades. L'optimització s'ha dut sempre dins la restricció de moviment que imposa un eix perpendicular a l'àtom metàl·lic *ontop* de quimisorció. Tal com ja s'ha esmentat, s'utilitzen dos nivells de càlcul els quals s'apliquen en l'optimització de les coordenades. Així doncs, en una primera aproximació optimitzem amb la metodologia HF-SCF i després, emprant el mètode pertorbacional MP2.

Discussió de resultats

En la taula 3.21 podem veure els resultats de la quimisorció de la molècula de CO sobre la superfície de Cu(100) modelada per a tres diferents *clusters* metàl·lics, els quals presenten una oscil·lació en el caràcter repulsiu dels seus fragments a nivell HF, mentre que, per altra banda, a nivell MP2, tots

3. Processos de quimisorció i reconstrucció superficial

ells presenten un mínim. Tanmateix s'observa que per al *cluster* més petit aquesta descripció no és encara prou acurada per tal d'obtenir una bona energia d'enllaç, ja que aquesta presenta valors no enllaçants entre els seus fragments.

La referència a aquests càlculs en capítols posteriors ens permetrà comparar els valors de la quimisorció de la molècula de CO en diferents models de *clusters* que tinguin o no en compte l'efecte d'entorn o potencial d'inclusió. Així doncs, els models escollits presenten com a punt d'interès la no existència d'un mínim de quimisorció, amb un caràcter repulsiu entre els fragments, degut fonamentalment als artefactes de *cluster* ja esmentats en l'apartat anterior. Per aquesta raó, en aquest apartat ens limitarem a donar els resultats obtinguts a nivell Hartree-Fock i MP2 per a cada un dels sistemes estudiats, i ens remetrem al capítol 5.2.2 de la Tesi per a més informació sobre la quimisorció de CO.

Taula 3.21 Resultats de la Quimisorció de CO sobre diferents *clusters* de Cu(100). Les distàncies s'expressen en bohrs, les freqüències en cm^{-1} , i les energies d'enllaç (B.E.) en eV.

<i>Cluster</i>		$r_{\text{C-Cu}}$	$\nu_{\text{C-Cu}}$	$r_{\text{C-O}}$	$\nu_{\text{C-O}}$	B.E.
Cu ₁₃	HF	-	-	-	-	-
	MP2	3.70	181	2.22	1940	-0.74
Cu ₂₂	HF	4.01	185	2.14	2335	0.20
	MP2	3.50	358	2.26	2120	1.45
Cu ₃₈	HF	-	-	-	-	-
	MP2	3.41	400	2.24	1923	1.12
Exp.		3.59	339	2.17	2089	0.73
		3.62	345			

Si comparem les dades de la taula 3.21 entre ells, podem veure com la geometria d'equilibri és força propera a l'experimental. Tanmateix, pel que fa a l'energia d'interacció a nivell MP2, observem com s'obtenen valors bastant llunyans als experimentals. Caldria utilitzar un mètode més acurat a l'hora de calcular l'energia de correlació. La necessitat d'introduir la correlació electrònica per tal de calcular bé l'energia d'enllaç ja s'ha esmentat i estudiat en la bibliografia¹³⁹.

3.5 Limitacions de la teoria de *cluster*

El creixement important que ha experimentat la quantitat d'articles amb aportacions teòriques i experimentals dins el camp de la recerca amb *clusters*, palesa fins a quin punt la comunitat científica copsa prou bé l'abast d'aquest camp. Tanmateix, es fa difícil arribar a una avinença sobre la interpretació de les propietats bàsiques dels *clusters*, els quals representen un pontó que de forma natural uneix els sistemes moleculars per un cantó i l'estat sòlid i líquid per l'altre.

La teoria de *cluster* s'ha desenvolupat fonamentalment per mitjà dels conceptes i mètodes de l'estat sòlid i de la química teòrica, que corresponen a dues interpretacions diferents però amb un rerafons general comú. Cal tenir present que la diferència entre alguns conceptes utilitzats en ambdós camps són força importants, per la qual cosa es fa necessària l'assumpció d'una sèrie de raons en la formulació dels problemes de la teoria de *cluster*, les quals ens poden ser útils per comprendre les seves limitacions.

Els *clusters* poden definir-se com un conjunt o pinya d'àtoms o molècules amb un nombre finit d'elements. La xifra de mitjana de veïns més propers d'un àtom que forma part d'un *cluster* no correspon a la seva valència química, ja que hi ha un nombre elevat d'àtoms que estan en la superfície del *cluster* i que presenten una manca de saturació de la seva valència química i fan disminuir

3. Processos de quimisorció i reconstrucció superficial

aquesta xifra de mitjana. Tot i així, a mesura que s'augmenta la grandària dels *clusters*, el valor mitjà de veïns no s'apropa gaire de pressa a la valència, ja que també augmenta el nombre d'insaturacions. És evident, doncs, que la possibilitat d'aplicar els mètodes basats en conceptes i nocions amplament demostrades dins la física de l'estat sòlid, poden ser força qüestionades quan s'utilitza un sistema de *cluster* petit. Tanmateix, s'han estudiat mètodes que intenten minvar l'efecte d'aquestes insaturacions per tal d'acostar en la mesura que sigui possible les valències químiques dels àtoms que formen els *clusters* amb la que realment tenen dins del sistema. Justament aquest treball pren com a propi aquest objectiu, discutint les possibilitats i inconvenients que apareixen al tractar els models de *clusters* amb la metodologia d'inclusió.

Una investigació fefaent de determinades propietats d'un sistema molecular, requereix aproximacions sofisticades de la química quàntica, les quals molt sovint no són viables si els sistemes a estudiar no són gaire petits. Es planteja doncs un problema amb la grandària del sistema. La utilització de mètodes sofisticats és desitjable per resoldre els problemes relatius a l'estructura electrònica dels *clusters*, tot i que la seva aplicabilitat es veu limitada solament a agregats força petits. El problema fonamental està en perdre la possibilitat d'examinar aquells *clusters*, la grandària dels quals dóna lloc a propietats que estan a mig camí entre el caràcter de molècula i l'estat sòlid.

A més de l'esmentat problema de la grandària, una bona part dels *clusters* més interessants i més freqüentment estudiats estan formats per àtoms relativament pesats i amb gran nombre d'electrons. Així doncs, en un *cluster* format per 41 àtoms de coure serien necessaris de considerar un total de 1189 electrons. A l'hora de calcular les propietats d'aquest *cluster* serien de difícil resolució si no s'utilitzessin pseudopotencials per als electrons del *core*, els quals ens permetran disminuir el nombre d'electrons total del sistema. Les dificultats augmenten quan són els metalls de transició els que formen part de la pinya d'àtoms que s'agregen en el *cluster*, ja que aquests tenen un espaiat molt dens dels seus nivells energètics. Aquesta propietat dóna lloc a un gran

nombre de possibilitats d'interacció del metall de transició amb adsorbats o lligands adients. Altrament, els efectes relativistes no es poden negligir per a una correcta interpretació de l'àtom pesat.

Per tal de comprendre més bé les possibilitat d'utilització dels mètodes de química quàntica cal assumir les seves limitacions dins la teoria de *cluster*.

Cal tenir clar que la utilització que fem dels models de *cluster* no pretén, en cap cas un estudi de les propietats del sòlid metàl·lic. Ens podríem preguntar, per exemple, quina grandària de *cluster* seria necessària per a poder tenir en compte propietats característiques dels sòlids com la conductivitat elèctrica o com el potencial d'ionització s'apropa a la funció de treball, o bé, com l'energia d'enllaç per àtom s'apropa a l'energia de cohesió. Malauradament els criteris per jutjar les diferències entre les propietats d'un cluster i les d'un sòlid no són evidents. Per exemple, el criteri normal per determinar la conductivitat elèctrica dins la teoria de l'estat sòlid, es basa en la banda contínua de conducció a causa del nombre infinit d'electrons que ocupen aquests nivells energètics i que donen lloc a una gran densitat d'estats al voltant del nivell de Fermi. Pel que fa a la teoria de *cluster*, el concepte de la densitat d'estats és un tret distintiu molt qüestionable per a molts d'ells, i de l'espectre continu per a sistemes finits ja no cal parlar-ne. Així doncs, l'amplada dels nivells energètics discrets d'un *cluster* no reproduïx necessàriament la densitat d'estats del cristall metàl·lic.

Sovint podem trobar per a un mateix *cluster* diferents estats electrònics que tenen una energia total molt propera entre ells, tot i que els seus espectres electrònics al voltant del nivell de Fermi, últims ocupats i primers virtuals, presenten diferències¹⁴³. Tanmateix, força sovint hi ha una sola configuració electrònica que té un pes molt important dins de l'expansió de la funció d'ona de diferents configuracions electròniques, per la qual cosa podem agafar com una mesura de la conductivitat el *gap* existent entre l'HOMO i el LUMO dels nivells energètics del *cluster*. Ara bé, aquest *gap* pot variar molt per a diferents estats electrònics propers en energia i amb la mateixa geometria de *cluster*. És

3. Processos de quimisorció i reconstrucció superficial

doncs una mica perillós extreure conclusions sobre la conductivitat elèctrica basant-se en els conceptes esmentats.

Un altre criteri seria considerar l'evolució dels diferents estats del *cluster* respecte de la seva grandària. Pel que ja s'ha comentat anteriorment, per als *clusters* que tenen un nombre d'àtoms no gaire elevat, podem trobar diversos estats excitats molt propers a l'estat fonamental com un criteri afí al criteri del *gap* d'energia vist anteriorment. Nogensmenys, s'han descrit alguns *clusters* amb caràcter semblant a un birradical¹⁴³ que pot venir acompanyat per petites diferències d'energia enmig de diferents estats amb diferents multiplicitats. Per consegüent podria argumentar-se que l'existència d'estats gairebé degenerats del *cluster* és una conseqüència de les propietats de la superfície i no de les propietats de l'interior del *cluster*. A causa de la naturalesa dels *clusters* que en major mesura són metàl·lics, la presència d'estats excitats molt propers en energia a l'estat fonamental ve donada probablement per dues causes: Per a *clusters* petits preval la influència de la superfície del *cluster*, i per a *clusters* metàl·lics suficientment grans és més important la conductivitat de l'interior d'aquests. La separació d'ambdues influències és pràcticament impossible.

Continuant amb les consideracions de la grandària d'un model de *cluster*, quan aquest s'utilitza per estudiar la quimisorció d'una espècie química sobre una superfície, hom es troba en situacions crítiques a l'hora d'estudiar certs observables com poden ser l'energia de quimisorció. (Vegeu apartat 2.2.2). Pel que fa a altres propietats, com la naturalesa de la interacció (adsorbat-substrat), la geometria d'adsorció, les freqüències de vibració i les transicions òptiques, són molt menys depenents de la grandària del model de *cluster*, per bé que la utilització dels models de *cluster* ha d'anar adjuntat d'un estudi de la dependència respecte la grandària dels sistemes. Altres limitacions sorgeixen quan s'estudia una quimisorció mantenint els àtoms del substrat en les posicions d'una superfície ideal truncada, de manera que no es té en compte el relaxament superficial induït per la interacció amb l'espècie química a adsorbir. D'igual manera trobem que en la majoria dels casos les interaccions adsorbat-adsorbat

no s'introdueixen en el model de *cluster*, per la qual cosa els resultats sorgits d'aquests models poden comparar-se en major mesura amb resultats experimentals obtinguts amb tècniques d'ultra alt buit, $p < 10^{-13}$ atmosferes, és a dir, recobriments molt petits.

La part més important d'aplicació en aquest treball de la teoria de *cluster*, fa referència a la quimisorció de diferents espècies químiques sobre *clusters* metàl·lics petits. Tal com s'ha vist, aquests sistemes són els que presenten un major nombre de limitacions i mancances a l'hora de descriure bé la superfície metàl·lica, per la qual cosa, de tot l'esmentat en aquest apartat es dedueix la necessitat de minvar en tant com sigui possible els efectes no desitjats que introdueixen els límits d'un model de *cluster* finit en la interacció adsorbat-substrat. Aquests normalment s'engloben dins del que s'anomenen *artefactes de cluster*. Així doncs, en la segona part de la Tesi s'estudiarà una nova manera d'eliminar aquests artefactes mitjançant el que s'anomena tècniques d'inclusió (*embedding*), i es comprovarà la fiabilitat contrastant amb els resultats obtinguts en el capítol 3 d'aquesta memòria.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

SIMULACIÓ DE L'ENTORN EN L'ESTUDI TEÒRIC DE PROCESSOS DE QUIMISORCIÓ SOBRE METALLS AMB MODELS FINITS

Joan Torras Costa

ISBN:978-84-694-2166-6/DL:T.894-2011



UNIVERSITAT
ROVIRA I VIRGILI

Departament de Química

**SIMULACIÓ DE L'ENTORN EN
L'ESTUDI TEÒRIC DE PROCESSOS DE
QUIMISORCIÓ SOBRE METALLS AMB
MODELS FINITS**

Joan Torras i Costa

Tarragona, Novembre de 1996

4. TEORIA DE LA INCLUSIÓ

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

SIMULACIÓ DE L'ENTORN EN L'ESTUDI TEÒRIC DE PROCESSOS DE QUIMISORCIÓ SOBRE METALLS AMB MODELS FINITS

Joan Torras Costa

ISBN:978-84-694-2166-6/DL:T.894-2011

En l'estudi dels processos de quimisorció i reaccions superficials, tal com s'ha vist en el recull bibliogràfic del capítol anterior, s'ha utilitzat d'una forma oberta la Teoria de *cluster*. Tot i que els resultats són prou acurats per a molts dels problemes que s'estudien, aquesta teoria té fonamentalment dos inconvenients. En primer lloc, no inclou les interaccions amb la resta del *bulk* i, en segon lloc, no té en compte l'efecte d'entorn del *cluster* degut a la grandària del model. De vegades les propietats convergeixen amb la grandària del model, però d'altres no, per exemple en el cas del CO es troben fortes oscil·lacions en l'energia d'enllaç.

Tot seguit veurem una sèrie de teories que s'han introduït al llarg dels últims anys per tal de evitar aquests inconvenients i, alhora, s'introduiran diferents conceptes que s'utilitzen dintre d'aquest tema.

4.1 Antecedents

La Teoria de la inclusió (*embedding*) va començar per estudiar l'efecte d'una pertorbació molt localitzada sobre una superfície. Això podria fer referència a una quimisorció o bé a un defecte superficial. Si es considera aquesta pertorbació com un fenomen local, es poden diferenciar tres zones:

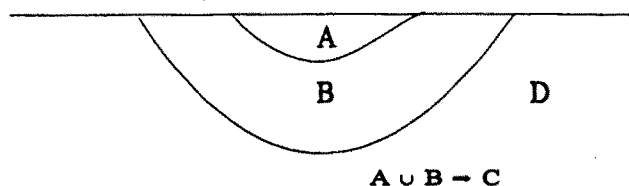


Figura 4.1. Partició de la superfície en diferents espais. **A** és la zona local, **B** és la zona frontera i **D** és el *bulk*.

4. Teoria de la inclusió

- **Zona local.** Part de la superfície que rep fonamentalment la pertorbació induïda per una quimisorció, defecte superficial, etc.

- **Zona frontera.** Part de la superfície que connecta la zona local amb la resta del *bulk* i que rep uns efectes pertorbadors molt més petits que no pas la zona local.

- **Bulk.** Fa referència a la resta del cos on no hi ha cap mena d'influència de la zona local.

4.1.1 Teoria MLEC de la inclusió

Avançats els anys setanta Grimley, Pisani *et al.*^{144,145,146} van plantejar la teoria MLEC de la inclusió (*Moderately-Large-Embedded-Cluster*). Aquesta teoria és una aproximació a la inclusió d'una zona local, en la qual s'introdueix una pertorbació en el model de *cluster* local com si aquest estigues inserit dins del *bulk* infinit. Per introduir la pertorbació en el sistema s'utilitza l'operador de Green¹⁴⁷.

Per a un sistema mecano-quàntic on s'ha de resoldre l'equació de Schrödinger tindrem que les principals propietats de l'operador de Green, $G(\epsilon)$, seran:

$$\begin{aligned} Q(\epsilon)G(\epsilon) &= I \\ Q(\epsilon) &= (\epsilon + i0)S - F(P) \\ P &= -\frac{1}{\pi} \text{Im} \int_{-\infty}^{\epsilon_F} G(\epsilon) d\epsilon \end{aligned} \tag{4.1}$$

on S és la matriu de recobriment, ϵ són els valors propis de les energies de cada funció d'ona molecular, ϵ_F és el nivell de Fermi, P la matriu densitat del supersistema, i Im fa referència a la part imaginària. Quant al sistema a estudiar, es tracta mitjançant aproximacions RHF les quals,

$$\begin{aligned}
 & F A = S A E \quad ; \quad E_{ij} = e_i \delta_{ij} \\
 P = A^* O \hat{A} \quad & \text{on} \quad O_{ij} = 2S_{ij} \theta(\epsilon_F - e_i) \\
 & A^t S A = I
 \end{aligned} \tag{4.2}$$

Si apliquem l'operador de Green a l'espai $C \cup D$ (Vegeu figura 4.1)

$$Q(\epsilon) = (\epsilon + i0) S - F = \begin{pmatrix} Q_C & Q_{CD} \\ Q_{DC} & Q_D \end{pmatrix} \tag{4.3}$$

tenint en compte que:

$$Q(\epsilon) G(\epsilon) = I = \begin{pmatrix} I_C & 0 \\ 0 & I_D \end{pmatrix} \tag{4.4}$$

podem plantejar un sistema d'equacions i aïllar G_C .

$$\begin{cases} Q_C G_C + Q_{CD} G_{DC} = I_C \\ Q_{DC} G_C + Q_D G_{DC} = 0 \end{cases} \tag{4.5}$$

$$(G_C)^{-1} = Q_C - Q_{CD} (Q_D)^{-1} Q_{DC}$$

Però, per altra banda, podem considerar la matriu $Q^f(\epsilon) = (\epsilon + i0) S - F^f$ com la del *cluster* lliure i no pertorbat per la presència de la resta del *bulk*.

S'introdueix l'aproximació per la qual el potencial V de pertorbació solament té el terme no nul per als elements de l'espai C . Així no es considera cap mena d'influència en els elements creuats de la divisió espacial.

4. Teoria de la inclusió

$$V = F - F^f = Q^f - Q = \begin{pmatrix} V_C & 0_{CD} \\ 0_{DC} & 0_D \end{pmatrix} \quad (4.6)$$

Aleshores, seguint les equacions anteriors, hom pot veure que l'operador de Green podem expressar-lo de la següent forma:

$$(G_C)^{-1} = Q_C - Q_{CD}^f (Q_D^f)^{-1} Q_{DC}^f \quad (4.7)$$

que és l'equació d'inclusió utilitzada per Van Santem i Toneman¹⁴⁸. Així, si es modifica la fórmula anterior tindrem:

$$\begin{aligned} (G_C)^{-1} &= (G_C^f)^{-1} - V_C \\ G_C &= [(G_C^f)^{-1} - V_C]^{-1} \\ G_C &= (I_C - G_C^f V_C)^{-1} G_C^f \end{aligned} \quad (4.8)$$

Partint d'una matriu P_C de prova, queden definides Q_C i V_C . Amb aquestes noves matrius es determina $G_C(\epsilon)$ mitjançant les equacions (4.8). Una vegada obtingut el nou operador de Green es recalcula la matriu densitat i es comença de nou el cicle fins assolir convergència.

Aquesta és una metodologia amb força paral·lelisme amb el mètode de perturbacions. Ambdues metodologies tracten la variació de la funció d'ona mitjançant la introducció d'un potencial V de perturbació sobre la matriu de Fock F , equació 4.6, encara que en aquest cas s'utilitza l'operador de Green per resoldre'l. Tot i així, els autors dels articles^{144,145,146} que fem referència fan notar les principals dificultats que hi ha:

- Necessitat de fer convergir el càlcul SCF a cada iteració.
- Càlcul de la integral de P_C (matriu densitat) cada vegada.

Així doncs, proposen una variació anomenada MLEC, com una manera d'evitar aquests problemes i tenir una metodologia més senzilla amb un menor cost de càlcul.

Es defineix una nova matriu $J_c(\epsilon) = Q_c^f(\epsilon) G_c^f(\epsilon)$ amb la hipòtesi addicional de,

$$J_c(\epsilon) V_c = V_c \quad (4.9)$$

De tot el conjunt de funcions de base es distingeixen dos subconjunts: un que forma part de la zona central i un altre subconjunt de funcions de base de la zona frontera entre la central i el *bulk*.

Si s'aplica la mateixa separació d'espais de la superfície a la matriu J_c , (vegeu fig. 4.1), i es fan zero els blocs no diagonals, aleshores podem expressar-ho com:

$$J_c(\epsilon) = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & X \end{pmatrix} \quad (4.10)$$

Així, si J_c té aquesta estructura, l'equació (4.9) serà certa quan $V \neq 0$ solament en la regió central.

Aplicant la hipòtesi plantejada sobre el *cluster* central:

$$\begin{aligned} Q_c &= Q_c^f - V_c = Q_c^f - J_c V_c = J_c (J_c^{-1} Q_c^f - V_c) \\ &= J_c ((G_c^f)^{-1} - V_c) = J_c (G_c)^{-1} \end{aligned} \quad (4.11)$$

d'on obtenim finalment,

4. Teoria de la inclusió

$$G_C(\epsilon) = (Q_C(\epsilon))^{-1}J_C(\epsilon) = \bar{G}_C(\epsilon)J_C(\epsilon) \quad (4.12)$$

De fet, si el conjunt de base $\bar{A} = \{\bar{a}_{mi} \text{ i } \bar{E} = \{\bar{e}_i \delta_{ij}\}$ són les solucions dels valors propis de:

$$H_C \bar{A} = S_C \bar{A} \bar{E} \quad (4.13)$$

on

$$\bar{A}' S_C \bar{A} = I_C \quad (4.14)$$

Si es continuen desenvolupant les matrius en funció d'aquestes funcions de base s'arriba a una expressió tan senzilla com:

$$P_{mn} = \sum_{l,i} \bar{a}_{mi} \bar{a}_{li} M_{ln}(\bar{e}_i) \quad (4.15)$$

on M_{ln} són integrals fixes per a cada iteració i es calculen un sol cop al principi de cada càlcul per a la solució del sòlid lliure. De fet els pseudo vectors propis

\bar{A} , que s'han obtingut amb un procediment de diagonalització convencional, ens permeten reconstruir la matriu densitat a cada iteració utilitzant la fórmula (4.15). Aquesta simplifica molt els càlculs del mètode anterior ja que elimina el càlcul de la integral i es substitueix per un doble sumatori. A partir d'aquesta nova matriu densitat podem tornar a recalculer la matriu H_C i repetir els càlculs fins a obtenir autoconsistència.

En els articles esmentats de Pisani *et al.*^{144,145,146} s'utilitza aquest nou mètode per estudiar la quimisorció de carboni sobre les cares (100) de diferents sòlids metàl·lics amb una banda s^{144} i sobre grafit¹⁴⁵. També s'ha utilitzat aquesta

metodologia per estudiar defectes sobre cristalls, com poden ser manca d'àtoms i impureses de bor i nitrogen sobre una superfície de grafit¹⁴⁶.

Aquestes tècniques s'han anat utilitzat durant el llarg d'aquest últims temps d'ençà de la implantació inicial de la teoria al voltant dels anys 74-78. Podem trobar articles on s'utilitza la tècnica MLEC de Pisani *et al.* per estudiar la quimisorció d'àtoms sobre superfícies metàl·liques senzilles, com pot ser hidrogen sobre liti^{149,150}.

4.1.2 Localització de Whitten

Més endavant, Whitten *et al.*^{151,152} van distingir més bé les zones locals mitjançant una localització de la funció d'ona molecular sobre la zona local d'interacció. Això va permetre distingir la distribució electrònica que romandrà invariant durant la interacció amb l'adsorbat. Aquesta distinció dona peu a un criteri d'escollir els orbitals moleculars que posteriorment tindran més pes a l'hora de fer un càlcul CI. Lògicament és necessari realitzar alhora una transformació dels O.M. virtuals per poder fer el càlcul C.I.

La formació d'enllaç entre els orbitals de l'adsorbat $\langle \varphi^A |$ i els del substrat $\langle \varphi^S |$ comporta, qualitativament la suma de les seves interaccions.

Una altra alternativa és considerar les contribucions dels orbitals de $\langle \varphi^S |$ per les quals la interacció entre els orbitals de l'adsorbat i els del substrat,

$|\langle \varphi_i^A | H_{eff} | \varphi_k^S \rangle|$, sigui la més gran possible, on H és l'Hamiltonià del

sistema. Una transformació unitària del tipus,

$$\langle \varphi' | = A \langle \varphi | \quad ; \quad A^\dagger = A^{-1} \quad (4.16)$$

4. Teoria de la inclusió

tal que

$$|\langle \varphi_i^A | H_{eff} | \varphi_k^S \rangle| \quad (4.17)$$

sigui màxima, ens portaria al mateix lloc.

El conjunt de base $\langle \varphi | = \varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_l$ pot ésser reduït tenint en compte solament les primeres p funcions d'ona transformades, les interaccions de les quals siguin prou considerables.

$$\langle \varphi' | = \langle \varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_p, \varphi_{p+1}, \dots, \varphi_N | \quad (4.18)$$

Per tal de poder trobar les funcions que tenen petites o grans contribucions o amplituds en la regió propera al lloc d'adsorció, s'utilitzen els valors propis de la transformació unitària esmentada. Aquesta transformació la podem fer tenint en compte i basant-nos en la maximització de les interaccions de bescanvi amb tots els àtoms del substrat al voltant del lloc d'adsorció.

$$\langle \varphi_i | \Rightarrow \langle \varphi'_i | \quad (4.19)$$

els quals interaccionen fortament amb els àtoms de la superfície, per la qual cosa es maximitza:

$$\gamma = \sum_{k=1}^M \left(\chi_k(1) \varphi'(1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_k(2) \varphi'(2) \right) \geq 0 \quad (4.20)$$

on

$$\varphi' = \sum c_i \varphi_i \quad (4.21)$$

Els valors propis obtinguts s'ordenen del valor més gran al més petit :

$$\gamma_1 \geq \gamma_2 \geq \gamma_3 \geq \dots \geq \gamma_N \quad (4.22)$$

on

$$\begin{aligned} \gamma_1 : \quad \varphi'_1 &= \sum_i c_{i1} \varphi_i \\ \gamma_2 : \quad \varphi'_2 &= \sum_i c_{i2} \varphi_i \\ &\dots \\ &\dots \\ &\dots \\ \gamma_N : \quad \varphi'_N &= \sum_i c_{iN} \varphi_i \end{aligned} \quad (4.23)$$

dels quals, els orbitals $\varphi'_{p+1}, \dots, \varphi'_\lambda$ tenen un valor negligible en la interacció de bescanvi amb els orbitals representatius de la zona local $\langle \chi |$.

Una vegada trobada la base més representativa de la zona local d'interacció podem augmentar la base d'aquesta i realitzar el càlcul C.I. amb un nombre d'electrons més reduït i més ben escollits. L'ampliació de la base és solament per tenir una millor descripció de la nostra zona local en càlculs posteriors.

Whitten ha desenvolupat aquesta metodologia per l'estudi de la zona

4. Teoria de la inclusió

local de quimisorció del titani^{151,152} a nivell CI, així com en els seus posteriors treballs sobre la inclusió en sistemes metàl·lics. (Vegeu 4.1.4)

4.1.3 Localització de Fantucci

Una altra temptativa semblant la van realitzar Fantucci *et al.*¹⁵³. En aquest cas sabem prèviament la zona local que tenim i s'intenta trobar una transformació del supersistema tal, que ens permeti veure quins orbitals moleculars seran més locals en la zona d'interès. Aleshores:

$|\chi_i\rangle$ base atòmica dels orbitals a localitzar (centre actiu)

$|\varphi_i\rangle$ base molecular del supersistema

$$|\varphi_i\rangle = \sum_p c_{pi} |\chi_p\rangle \quad (4.24)$$

però també podem expressar-ho com

$$|\varphi_i\rangle = \sum_p \tilde{c}_{pi} |\tilde{\chi}_p\rangle \quad (4.25)$$

on la base del supersistema és una combinació lineal de les bases atòmiques ortogonalitzades per Löwdin, és a dir, $|\tilde{\chi}\rangle = |\chi\rangle S^{-\frac{1}{2}}$, si es substitueixen dins la combinació lineal de la base molecular,

$$|\varphi_i\rangle = \sum_p \tilde{c}_{pi} \left(\sum_q S_{qp}^{-\frac{1}{2}} |\chi_q\rangle \right) = \sum_q \left(\sum_p S_{qp}^{-\frac{1}{2}} \tilde{c}_{pi} \right) |\chi_q\rangle \quad (4.26)$$

i escrit en forma matricial

$$C = S^{-\frac{1}{2}} \tilde{C} \rightarrow \tilde{C} = S^{\frac{1}{2}} C \quad (4.27)$$

Per definir la zona local construïm la matriu Λ diagonal, amb 1 en les posicions corresponents als orbitals que s'escullen com centre de la localització, i zeros en la resta de la diagonal.

Ara podem construir l'operador de projecció que anomenem \hat{W} .

$$\hat{W} = |\chi\rangle S^{-\frac{1}{2}} \Lambda S^{-\frac{1}{2}} \langle\chi| \quad (4.28)$$

on

$$W = \langle\varphi|\hat{W}|\varphi\rangle = \langle\varphi|\chi\rangle S^{-\frac{1}{2}} \Lambda S^{-\frac{1}{2}} \langle\chi|\varphi\rangle = \quad (4.29)$$

$$C^t \langle\chi|\chi\rangle S^{-\frac{1}{2}} \Lambda S^{-\frac{1}{2}} \langle\chi|\chi\rangle C$$

si n_{oc} és el nombre d'orbitals ocupats, podem representar-ho:

$$w = \underset{n_{oc} \times n}{C}^t \underset{n \times n}{S}^{-\frac{1}{2}} \underset{n \times n}{\Lambda} \underset{n \times n}{S}^{-\frac{1}{2}} \underset{n \times n_{oc}}{C} \quad (4.30)$$

Amb aquest tractament es considera el recobriment entre les funcions d'ona com una combinació lineal dels orbitals ortogonalitzats per Löwdin, i s'escull solament el centre actiu. Això pot comprovar-se:

4. Teoria de la inclusió

$$\begin{aligned}
 W &= \langle \varphi | \hat{\Lambda} | \varphi \rangle = \tilde{C}' \langle \tilde{\chi} | \hat{\Lambda} | \tilde{\chi} \rangle \tilde{C} = \tilde{C}' \Lambda \tilde{C} \\
 W &= (S^{\frac{1}{2}} C)' \Lambda (S^{\frac{1}{2}} C) \\
 &C' S^{\frac{1}{2}} \Lambda S^{\frac{1}{2}} C
 \end{aligned}
 \tag{4.31}$$

on s'arriba doncs al mateix resultat.

Si diagonalitzem la matriu W amb els vectors propis U tindrem que:

$$W U = U w \rightarrow w = U' W U \tag{4.32}$$

on la funció d'ona del supersistema transformada,

$$\begin{aligned}
 |\bar{\varphi}^0\rangle &= |\varphi\rangle U = |\tilde{\chi}\rangle \tilde{C} U = |\chi\rangle S^{-\frac{1}{2}} S^{\frac{1}{2}} C U \\
 |\bar{\varphi}^0\rangle &= |\chi\rangle \underset{nxnoc}{C} \underset{nocxnoc}{U}
 \end{aligned}
 \tag{4.33}$$

i on $|\bar{\varphi}^0\rangle$ serà la base dels orbitals moleculars que interaccionen més amb $|\chi\rangle$ ocupats. El criteri de selecció de quins són els orbitals moleculars més locals, vindrà donat pel valor propi de la diagonalització. Posteriorment a aquesta localització, per tal de construir l'espai C.I. de càlcul, s'ha de localitzar també l'espai virtual, que té un paper força important.

Per dur a terme la segona localització, es determina, dintre de l'espai virtual, quins són els orbitals de la zona local i quins no, per tal de poder realitzar correctament la interacció de configuracions entre els orbitals que corresponen a la zona local d'interacció adsorbat-substrat. Al contrari dels ocupats, els virtuals es transformen de manera que la seva interacció de

bescanvi sigui màxima amb els orbitals ocupats localitzats.

$$|\bar{\varphi}^v\rangle = |\varphi^v\rangle U^v \quad (4.34)$$

on U^v és la matriu de coeficients de la diagonalització de W amb els elements:

$$W_{ij} = \sum_{k=1}^{noc} \left(\langle \varphi_i^v \bar{\varphi}_k^0 | \bar{\varphi}_k^0 \varphi_j^v \rangle \right) \quad (4.35)$$

Aquesta és doncs una altra de les maneres que alguns autors han emprat per escollir més bé l'espai de variació i l'anàlisi de les funcions d'ona que més poden interaccionar dins una zona local. Fantucci *et al.*¹⁵³ la utilitzen per a seleccionar l'espai CI sobre el que es desenvoluparan els càlculs de la quimisorció de l'àtom d'hidrogen sobre diferents *clusters* de liti.

4.1.4 Metodologia d'inclusió de Whitten

Mandhavan, Whitten i Cremashi^{154,155} fan esment d'una altra manera d'estudiar la zona local de quimisorció tenint en compte l'efecte de l'entorn.

En primer lloc s'intenta descriure i particularitzar d'una manera acceptable la banda *s* del metall, per la qual cosa es realitza un càlcul SCF amb base mínima d'un model de *cluster* suficientment gran. Una vegada s'ha obtingut la funció d'ona del sistema gran, se li aplica una transformació unitària de tal manera que les integrals de bescanvi siguin màximes respecte a una zona local definida prèviament, a fi de localitzar al màxim els electrons en una zona concreta del *cluster* (local).

Una vegada s'ha fet aquesta localització, podem entrar a veure el nombre d'electrons que realment estan ocupant orbitals moleculars de la zona local.

4. Teoria de la inclusió

També podem determinar el nombre d'electrons que formen part d'un orbital molecular situat en una zona frontera. Aquests orbitals tenen unes cues fora de la zona local que poden ser més o menys importants depenent del valor propi de la transformació, (vegeu apartat 4.1.2). És doncs aquest el paràmetre que els permet diferenciar els orbitals i els electrons que ocupen les tres zones.

Per contrastar el grau de localització proposen un altre test a banda del ja esmentat valor propi de la transformació. Així, si es trunquen els orbitals localitzats en la zona externa de la definida com a local i es re-normalitzen de nou, podem ara calcular el recobriment amb els mateixos orbitals, però abans del truncament.

Com que els autors realitzen la localització sobre la zona de *bulk*, un valor de recobriment de 1.0 correspon a un orbital completament localitzat en aquesta zona.

$$\langle \phi_i | \phi'_i \rangle \approx 1 \rightarrow \phi_i \in \text{zona de } bulk$$

$$\langle \phi_i | \phi'_i \rangle \approx 0.5 \rightarrow \phi_i \in \text{zona frontera}$$

$$\langle \phi_i | \phi'_i \rangle \approx 0 \rightarrow \phi_i \in \text{zona local}$$

Entre el valor propi i el valor del recobriment podem arribar a comptar el nombre d'electrons, els quals, tot i formant part d'orbitals localitzats en la zona local, tenen una probabilitat alta de deslocalització en la zona de *bulk*. Aquests electrons es fixen i es gelen de forma uniforme en la zona anomenada frontera. Aquesta distribució es realitza mitjançant una densitat de simetria esfèrica sobre cada un dels àtoms frontera del *cluster* $\lambda\chi_s(1)\chi_s(1)$. L'orbital atòmic χ_s està format per gaussianes de simetria s els exponents de les quals es determinen per mitjà de prova i error, per tal de mantenir correcta la distribució de càrrega del *cluster* en cada un dels àtoms que formen la zona local i frontera, i obtenir un bon nivell de Fermi.

L'assignació d'aquestes densitats esfèriques als electrons frontera és solament correcta en forma qualitativa, tot i que les interaccions de coulomb i de bescanvi de la banda *s* electrònica exclosa de l'espai de valència actiu estigui suficientment representada mitjançant la introducció d'un potencial model que té en compte aquests electrons perduts en construir el model d'inclusió.

Una vegada s'han fet de forma correcta les particions de la funció d'ona del supersistema, es té clar el nombre d'electrons que ocupen cada zona, i s'han determinat l'efecte de coulomb i el de bescanvi degut a la presència dels electrons de *bulk*, podem ja realitzar un càlcul en un *cluster* exclusivament de la zona local més la zona frontera.

El *cluster* inicial del supersistema s'ha transformat en un altre *cluster* més petit on tenim en compte els orbitals més representatius de la zona activa de quimisorció. En aquest *cluster* més petit podem ara augmentar la base de la zona local. Tenim extrets els electrons que menys participen en la zona local i estan gelats en forma de densitat electrònica sobre els àtoms frontera. A més, hi ha descrites les interaccions de bescanvi i coulomb dels electrons de *bulk* que interaccionen amb la zona local, les quals s'afegeixen a la matriu de Fock directament o bé en forma de potencial model.

En aquest punt el tractament d'inclusió és suficient per descriure els processos de quimisorció sobre la zona local. Amb aquest nou model podem incorporar un tractament C.I. a fi de descriure més bé les interaccions adsorbat-substrat sense haver de recórrer a un espai de variació molt gran.

La metodologia d'inclusió de Whitten *et al.* s'ha utilitzat en tot un seguit de sistemes metàl·lics, com pot ésser la quimisorció d'hidrogen sobre diferents sistemes de titani en la cara (100)^{151,155,156,157}, o bé sobre sistemes de coure (100)^{158,171}. També s'ha utilitzat la mateixa metodologia d'inclusió per estudiar la quimisorció d'hidrogen sobre superfícies de níquel en la cara (111)¹⁵⁹ o bé de la molècula de benzè¹⁶⁰.

4. Teoria de la inclusió

4.1.5 Metodologia d'inclusió d'en Sellers

Més endavant, Sellers¹⁶¹ proposa un nou mètode d'inclusió basat en un potencial model que substitueix els àtoms més llunyans de la zona local del *cluster*, el qual suporta el gruix de les interaccions adsorbat-substrat. Fonamentalment es té cura de la inclusió d'una zona local tot introduint-hi àtoms metàl·lics eminentment electrostàtics (potencial model), a fi de representar l'efecte d'un entorn inexistent al voltant de la zona de quimisorció degut als àtoms metàl·lics més llunyans.

Utilitza els potencials model ECP d'Huzinaga¹⁶², ja que té en compte l'estructura amb nodes dels orbitals de valència de l'àtom metàl·lic a més de l'ortogonalitat entre els orbitals de valència del sistema i els orbitals perduts dels àtoms metàl·lics electrostàtics.

L'operador de Fock només té cura de les solucions de valència.

$$G^v = F - \sum_{i=1}^{core} \epsilon_i |\psi_i\rangle\langle\psi_i| \quad (4.36)$$

on F és l'operador de Fock que té en compte tots els electrons del sistema. La interacció entre els electrons de valència i la densitat electrònica del *core* perdut es representa amb un potencial model, de tal manera que per a una capa tancada tenim:

$$G^v = h^v + V^{PM} + \sum_{i=1}^{valencia} (2J_i^v - K_i^v) - \sum_{i=1}^{core} \epsilon_i |\psi_i\rangle\langle\psi_i| \quad (4.37)$$

on h^v és l'hamiltonià monoelèctric, J^v és l'operador de Coulomb, K^v l'operador de bescanvi i V^{PM} el potencial model, el qual es descriu amb la

fórmula:

$$V^{PM} = \frac{Z_{eff}}{r} + \sum_i \frac{A_i}{r} e^{(-\alpha_i r^2)} \quad (4.38)$$

i on $Z_{eff}=0$, degut a la suposició d'un apantallament complet del nucli metàl·lic per a les distàncies considerades. Tenim, doncs, un potencial amb un esvaïment exponencial amb la distància.

En el treball de Sellers es construeix la inclusió amb àtoms metàl·lics que tenen un sol electró en la seva capa de valència. Així, l'operador d'anihilació es construeix per a l'àtom metàl·lic partint de l'operador d'anihilació de l'àtom monoelèctric, afegint-li el terme que correspon a l'orbital ocupat amb un electró de l'àtom monoelèctric. Aleshores V^{MAP} contindrà tots els orbitals que estarien ocupats en un càlcul *all electron*. Al projector de *core* s'hi afegeix el de l'orbital de valència.

$$V^{MAP} = \sum_i \frac{A_i}{r} e^{(-\alpha_i r^2)} + \phi \quad (4.39)$$

on ϕ és el potencial electrostàtic de l'últim electró que queda en aquest àtom monoelèctric. Així, els elements de matriu de les integrals bielectròniques seran:

$$\langle \varphi_i | \phi | \varphi_j \rangle = \langle \varphi_i | \frac{\rho}{r_{12}} | \varphi_j \rangle \quad (4.40)$$

on ρ és la funció d'ona monoelèctrica al quadrat.

Per substituir aquest àtom metàl·lic que està prou lluny de la zona local,

4. Teoria de la inclusió

s'ha de fer de la següent manera. S'ajusta ρ amb un petit nombre de gaussianes (~ 5), de tal manera que es pugui substituir ρ en l'equació anterior i es simplifiquin els càlculs de les interaccions.

La representació de l'àtom electrostàtic esmentada en aquest apartat s'utilitza solament quan aquest es troba a llargues distàncies del lloc de quimisorció, ja que aleshores podem simplificar ϕ .

$$\phi \sim \frac{1}{r_{12}} \quad (4.41)$$

A llargues distàncies un àtom nota la presència de l'altre com si aquest últim tingués els orbitals de valència gelats. Així, si es situen dos àtoms metàl·lics a una certa distància, i la densitat d'un d'ells està gelada (valència), l'orbital de valència del primer canvia davant de l'àtom metàl·lic gelat. Aleshores es repeteix el càlcul, però ara substituint l'àtom gelat pel potencial model i s'ajusten els paràmetres per reproduir les energies d'orbital que corresponguin.

Sellers¹⁶¹ ha utilitzat aquest mètode per estudiar la quimisorció de l'àtom de nitrogen sobre la superfície de pal·ladi (111). Tanmateix, el model d'entorn metàl·lic en aquesta metodologia considera els àtoms veïns, prou allunyats, d'una forma merament electrostàtica, la qual cosa fa que la descripció de la zona frontera, entre el *cluster* local i la resta de *bulk*, no sigui gaire bona.

4.2 Desenvolupament d'hipòtesis

Tot seguit passarem a explicar algunes de les experiències realitzades, per tal d'esclarir els factors que intervenen en un model d'inclusió, així com la anàlisi dels resultats obtinguts i la hipòtesi de treball seguida per tal d'arribar a les conclusions finals d'aquesta Tesi.

4.2.1 Potencial extern

Per arribar a un model d'inclusió, en aquest primer apartat es treballa en la introducció d'uns *potencials externs* a la zona local del sistema, els quals tenen com a finalitat que *la funció d'ona molecular en la zona local de quimisorció sigui la mateixa que la d'un cluster molt més gran i representatiu del model de superfície*.

Per tal d'aconseguir això es construeix un model de *cluster* relativament gran com podria ser el Cu_{77} (36,25,16) per representar a una superfície de coure de la cara (100). Aquest nou model ens pot descriure bé les zones local, frontera i *bulk* del centre on es considera la quimisorció. Arribat aquest punt s'ha d'incloure una segona hipòtesi amb la qual es suposa que *el model de cluster és suficientment gran com per acotar-nos bé la pseudobanda sp del metall*. Dintre del model de *cluster* de la superfície s'escull una zona local de quimisorció. Aquesta serà diferent segons les posicions de quimisorció que es vulguin estudiar. Com que el gruix del treball realitzat gira al voltant de la posició de quimisorció tetracoordinada per a l'oxigen sobre la superfície metàl·lica de coure, podem considerar una zona d'interacció màxima adsorbat-superfície per al sub-*cluster* Cu_{25} (16,9), situant els quatre àtoms de coure superficials centrats dins del *cluster* major, tal com podem veure en la figura 4.2.

Una vegada s'ha escollit una zona local de quimisorció es realitza la localització de la funció d'ona del *cluster* Cu_{77} per determinar els valors propis de l'energia dels nous orbitals moleculars localitzats. Per això s'ha d'imposar una restricció en el càlcul no deixant barrejar els orbitals de la zona local amb els orbitals de la resta del *cluster*. Aquesta restricció dóna lloc a unes energies d'orbital autoconsistentes dintre de les condicions esmentades, que ens serveixen per acotar de forma aproximada el valor que tenen les energies dels orbitals moleculars de la zona local i que s'han de reproduir en un *cluster* més petit. En tots els càlculs que es realitzen s'utilitza la metodologia Hartree-Fock amb pseudopotencials a un electró i base mínima. S'ha emprat un orbital atòmic 4s

4. Teoria de la inclusió

per a cada electró de valència de l'àtom de coure. Això és així perquè s'intenta reproduir la pseudobanda s del metall amb la introducció dels potencials externs. S'utilitza el mot *pseudobanda* perquè el nostre sistema no és infinit sinó que està format per un nombre discret d'àtoms metàl·lics i, per tant, no existeix una banda continua d'energia per als electrons de valència s .

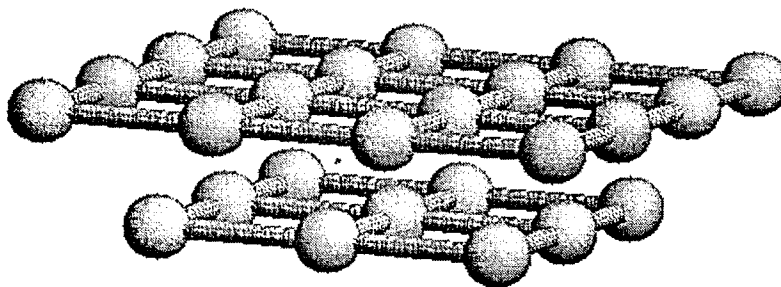


Figura 4.2. *Cluster* $\text{Cu}_{25}(16,9)$ representatiu de les zones local i frontera d'una superfície de $\text{Cu}(100)$ per estudiar les quimisorcions en la posició tetracoordinada.

Donat un sistema suficientment gran i format per N electrons, i $N/2$ orbitals ocupats, dels quals α electrons ($\alpha/2$ orbitals) pertanyen a la considerada zona local de quimisorció,

$$\hat{A}|\Psi_l \cdot \Psi_{nl}\rangle = |\Psi_l\rangle + |\Psi_{nl}\rangle \quad (4.42)$$

on \hat{A} és l'operador d'antisimetrització sobre les funcions d'ona molecular de la zona local i externa (no-local). Tot seguit s'imposa una restricció en el càlcul

SCF tal que no es deixen barrejar els orbitals de la zona local i els de l'externa dins del conjunt de base total, separant així el sistema en dues parts.

$$\begin{aligned} F &= F_l + F_{nl} \\ F_l |\varphi_l^i\rangle &= E_l^i |\varphi_l^i\rangle \\ F_{nl} |\varphi_{nl}^i\rangle &= E_{nl}^i |\varphi_{nl}^i\rangle \end{aligned} \quad (4.43)$$

Una vegada arribat aquest punt es construeix un nou sistema format exclusivament pels àtoms de la zona local del *cluster* gran, que té una solució HF-SCF que no té en compte la inclusió o l'efecte d'entorn, *cluster in vacuo*:

$$F_p |\varphi_p^i\rangle = E_p^i |\varphi_p^i\rangle \quad (4.44)$$

on el subíndex p fa referència al *cluster* petit en el buit, és a dir, sense l'efecte d'una zona externa per a la quimisorció.

Per tal de poder aconseguir l'efecte d'inclusió, (com si aquest sistema petit estigués envoltat d'un entorn més gran d'àtoms metàl·lics), es pot introduir un potencial extern, V_p^s , que només actua sobre els orbitals de simetria s .

$$F_p' = F_p + V_p^s \quad (4.45)$$

on les energies d'orbital $E_p^{i'}$ de la solució Hartree-Fock:

$$F_p' |\varphi_p^{i'}\rangle = E_p^{i'} |\varphi_p^{i'}\rangle \quad (4.46)$$

han de ser com més semblants millor a les energies E_l del càlcul HF restringit del sistema gran.

La forma del potencial extern V_p^s és la d'un projector del tipus $\lambda|4s\rangle\langle 4s|$

4. Teoria de la inclusió

utilitzat per Phillips i Kleinman¹⁶³ a l'hora d'introduir l'ortogonalitat en les funcions d'ona dels orbitals de *core* en càlculs de cristalls d'àtoms metàl·lics i semiconductors.

En el nostre cas la funció $|4s\rangle$, que forma part de l'operador de projecció, està constituïda per una combinació lineal de gaussianes $|\chi_j^s\rangle$ de simetria s que reproduïxen un orbital atòmic $4s$ de l'àtom de core.

$$|4s\rangle = \sum_j d_j |\chi_j^s\rangle \quad (4.47)$$

Així doncs, l'element de la matriu V_p , entre dos orbitals atòmics qualsevol de simetria s , ϕ_p^s i ϕ_q^s es pot expressar:

$$\begin{aligned} \langle \phi_p^s | V_p^s | \phi_q^s \rangle &= \lambda \langle \phi_p^s | 4s \rangle \langle 4s | \phi_q^s \rangle \\ &\lambda \sum_i \sum_j d_i d_j \langle \phi_p^s | \chi_i \rangle \langle \chi_j | \phi_q^s \rangle \end{aligned} \quad (4.48)$$

D'aquesta manera s'obté solament una combinació lineal de recobriments normals de gaussianes, i les derivades de l'operador són també recobriments entre gaussianes. Així doncs, aquest potencial només té efecte sobre les contribucions monoelèctriques de l'operador de Fock.

Tal com hem fet esment anteriorment, en primer lloc cal trobar els orbitals de la zona local, per la qual cosa es realitza la localització de les funcions d'ona molecular del supersistema sobre la zona local, seguint el procediment de Fantucci descrit en l'apartat 4.1.3. Tot seguit s'introdueix una restricció en el càlcul HF-SCF tot impedint que es barrejin els orbitals moleculars de la zona local i externa. Els valors propis de l'energia del càlcul, juntament amb el valor propi de la localització, com es poden veure en la taula

4.1. Aquests valors propis seran més propers a 1 com més pertanyi la funció d'ona molecular a la zona local. Així doncs, per ordre creixent de localització, es presenten en la taula 4.1 els 11 orbitals moleculars del supersistema més local.

Taula 4.1 Valors propis de les projeccions del *cluster* Cu₂₅ (zonal local) sobre el *cluster* Cu₇₇ (supersistema), w , així com de les simetries i energies, E_i (u.a.), dels 11 orbitals moleculars doblement ocupats ordenats de menor a major caràcter local.

w	simetria	E_i
.7711	e	-.3284
.8349	a ₁	-.2851
.9251	e	-.2356
.9639	b ₁	-.4118
.9720	a ₁	-.3796
.9875	e	-.4625
.9901	b ₂	-.3699
.9995	a ₁	-.5061

Per tal de procedir a la inclusió del sistema per mitjà del potencial extern es col·loquen els projectors centrats en la mateixa posició on es trobarien els primers àtoms veïns de coure. La disposició en el cas que ens afecta és la que podem veure en la figura 4.3. Hi podem veure un total de 45 projectors, dels quals n'hi ha 9 que tenen un valor diferent depenent de la posició en l'espai i la simetria del *cluster* (C_{4v}), i la resta són equivalents per simetria. Els coeficients d'aquests 9 projectors (taula 4.2) són els que s'optimen per tal de reproduir el

4. Teoria de la inclusió

mateix espectre energètic dels orbitals doblement ocupats de la localització estudiada en la taula 4.1. Amb aquest objectiu s'agafen els coeficients del potencial extern com a variables d'optimització i amb cada conjunt de valors es calcula l'energia del sistema. Amb les noves energies d'orbital obtingudes es determina el valor de la funció d'optimització F , com la suma de les mínimes distàncies al quadrat entre les energies calculades i les energies d'orbital locals del sistema gran. En el sistema optimitzat aquesta funció tindria un valor nul.

$$F = \sum_{i=1}^n (E_l^i - E_p^{/i})^2 \quad (4.49)$$

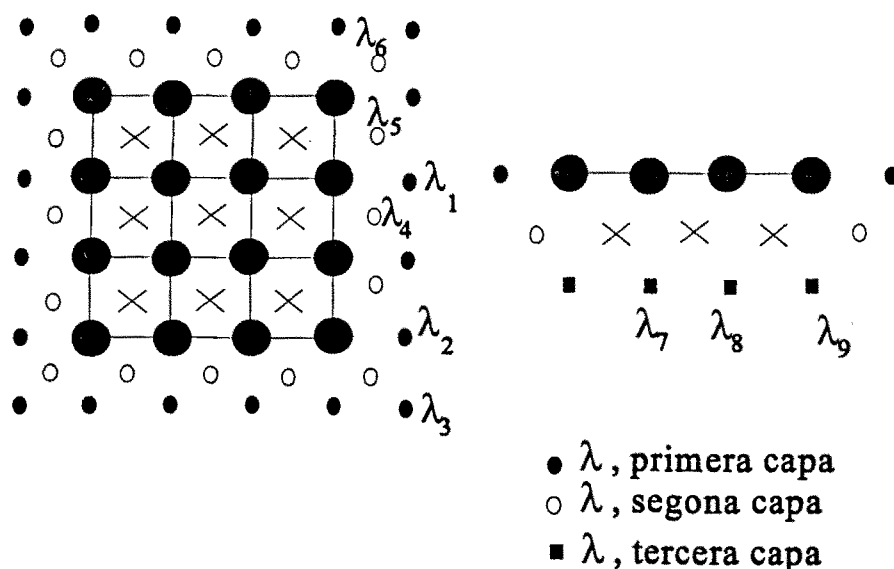


Figura 4.3. Sistema de $\text{Cu}_{25} + 45$ projectors. Les lambdes corresponen als punts de l'espai que tenen un projector com a potencial extern d'inclusió.

Taula 4.2. Resultats del càlcul HF-SCF en dos punts de l'optimització amb valors de la funció F diferents per al sistema Cu₂₅ amb inclusió per mitjà de potencials externs descrits en el text. F és el valor de la funció d'optimització, que hauria de ser zero. Les energies, les càrregues i el moment dipolar s'expressen en u.a. i l'error relatiu en tant per cent.

núm.	λ	simetria	E_i	e_r	λ	simetria	E_i	e_r
1	0.071068	a ₁	-0.4989	1.4	0.021373	a ₁	-0.5030	0.6
2	0.286691	e	-0.4625	3.5	0.693873	e	-0.4661	0.8
3	-0.438162	b ₁	-0.4254	3.3	-0.586250	b ₁	-0.4081	0.9
4	0.207263	a ₁	-0.3748	1.3	0.710123	a ₁	-0.3813	0.4
5	-0.195299	b ₂	-0.3999	8.1	-0.610615	b ₂	-0.3674	0.7
6	0.279881	a ₁	-0.3011	5.6	0.673512	a ₁	-0.2852	0.0
7	0.081063	e	-0.3282	0.1	0.040222	e	-0.3286	0.1
8	-0.103810	e	-0.2350	0.3	0.954668	e	-0.2351	0.2
9	-0.124391				-0.348539			

$$\mu = 1.571$$

$$F = 9.5 \cdot 10^{-4}$$

$$\mu = -0.028$$

$$F = 5.9 \cdot 10^{-5}$$

núm. àtom	q_i	q_i
1	0.47	0.50
2-5	1.04	1.01
6-9	0.68	0.93
10-17	1.27	1.49
18-21	0.29	0.02
22-25	1.57	1.19

4. Teoria de la inclusió

Els valors obtinguts de la optimització són força bons, però s'observa com, partint del mateix punt i a mesura que s'augmenta el grau d'optimització de les energies d'orbital, hi ha una polarització molt forta de les càrregues de Mulliken en el *cluster*. Això ens indica una descripció incorrecta de la densitat electrònica en la zona local de quimisorció. Per tal de veure com ens afecta aquesta polarització en aquest estudi es realitzarà una prova quimisorbint oxigen atòmic sobre el *cluster* amb inclusió.

Es calculen els diferents estats més propers del Cu_{25}O amb inclusió per mitjà de les dues lambdes obtingudes, per poder comparar el resultat i veure com afecta en una quimisorció una major precisió en l'optimització de les energies dels orbitals moleculars. El resum dels resultats de la quimisorció els podem veure en la taula 4.3.

Taula 4.3. Resum de la quimisorció d'oxigen sobre Cu_{25} amb inclusió. Distàncies d'enllaç en Å, freqüències en cm^{-1} , i energies d'enllaç en kcal mol^{-1} .

Estat	$F = 9.5 \cdot 10^{-4}$			$F = 5.9 \cdot 10^{-5}$		
	r_e	ν_e	B.E.	r_e	ν_e	B.E.
2A_1	-	-	-	0.631	296	62.2
2A_2	0.839	360	49.2	0.807	350	29.3
2B_1	0.837	354	10.7	-	-	-
2B_2	0.868	358	29.4	0.460	270	62.2
2E	0.791	346	5.71	-	-	-

L'estat del *cluster* Cu_{25} abans de quimisorbir-hi l'àtom d'oxigen és un $^4\text{A}_2$, el qual s'enllaça amb el ^3P de l'oxigen per donar un $^2\text{A}_1$. Tanmateix, aquest estat no convergeix per als dos conjunts de lambdes. S'observa doncs una gran dependència del conjunt de lambdes utilitzat, és a dir, del mínim trobat en l'optimització. No s'ha calculat l'error de superposició de base perquè aquests càlculs són tan sols per veure la dependència amb el grau d'optimització del sistema.

Pel que fa a l'esmentada dependència, s'observa una influència sobre la densitat electrònica que indueix una polarització dels àtoms de coure, la qual es veu reflectida en les càrregues de Mulliken sobre cada àtom. A mesura que la funció d'optimització F es fa més propera a zero, es produeix un canvi d'estat electrònic a més d'una gran diferència en la distància d'equilibri. Tot plegat ens fa sospitar de la validesa de la metodologia emprada per a la inclusió de sistemes de *cluster* metàl·lics. Tanmateix caldrà veure si totes o part de les diferències observades en la taula 4.3 són a causa d'haver considerat tot el sistema amb una base orbital massa petita.

A fi i efecte de veure fins a quin punt pot influir un augment de base del sistema, es parteix dels mateixos potencials externs obtinguts en l'optimització ($F=5.9 \cdot 10^{-5}$), i treballem amb una base *sspd* per a cada àtom de coure per reproduir els $3d^{10}4s^1$ electrons de valència. Pel que fa als electrons del *core*, es representen amb els pseudopotencials no empírics de Durand i Barthelat^{164,165}. Igualment s'obté un quadruplet per a l'estat fonamental del *cluster*, $^4\text{A}_1$, del qual s'espera que en interaccionar amb el ^3P de l'oxigen doni lloc a un $^2\text{A}_2$. Els resultats de quimisorbir oxigen els podem observar en la taula 4.4 on veiem els tres estat més estables que han convergit a nivell HF-SCF, essent el $^2\text{A}_1$ l'estat més estable de tots ells. Hi ha, doncs, un canvi d'estat altra vegada, així com una variació molt gran en la distància i freqüència de vibració.

En el mètode del potencial extern veiem com l'augment de la base fa que les distàncies d'enllaç siguin més properes a l'experimental. Tot i així es

4. Teoria de la inclusió

segueixen produint les polaritzacions del *cluster*, fet que ens fa dubtar de la fiabilitat dels resultats obtinguts.

En realitat, la disposició d'uns projectors en l'espai al voltant del *cluster* del tipus $\lambda|4s\rangle\langle 4s|$, indueix no solament un desplaçament energètic sobre els orbitals moleculars sinó que també indueix una polarització sobre la densitat electrònica del *cluster* degut al comportament d'aquests projectors com a densitats esfèriques de càrrega negativa o positiva, depenent del signe de la lambda. Per tal d'evitar això es va intentar trobar unes noves lambdes imposant la restricció:

$$\sum \lambda_i = 0 \quad (4.50)$$

El resultat fou semblant al ja obtingut en els càlculs anteriors. S'ha d'introduir, doncs, una nova metodologia que aprofiti els avantatges dels projectors en el desplaçament energètic dels orbitals però que alhora no indueixi un desplaçament de la densitat electrònica del *cluster* provocant una polarització exagerada d'aquest.

Taula 4.4. Resum de la quimisorció d'oxigen sobre Cu_{25} amb inclusió i amb la base ampliada *sspd* i pseudopotencial a $11e^-$. Distàncies d'enllaç en Å, freqüències en cm^{-1} , i energies d'enllaç en kcal mol^{-1}

Estat	r_e	ν_e	B.E.
2A_1	1.162	456	74.1
2A_2	0.953	384	43.4
2B_2	0.968	380	-4.42

4.2.2. Simulació de *bulk*

Tot orbital de core d'un àtom sent amb més o menys mesura els potencials d'interacció amb el seu entorn. Un àtom de core que està situat dintre del bulk s'ha de veure afectat per la resta d'àtoms i provocar en aquest un shift en el valor propi dels orbitals de core. S'intenta doncs simular el potencial d'entorn d'un àtom de core de tal manera que provoqui el mateix shift energètic que tindria lloc si aquest estigués situat en un cluster de bulk molt més gran. Si es negligeixen les diferències del shift energètic entre orbitals de core superficials i de bulk, podem construir una nova teoria d'inclusió de tal manera que la zona local es vegi afectada per un potencial d'entorn molt semblant al que sentiria el mateix cluster local inserit en un entorn superficial molt més gran.

Per tal de posar a punt aquesta nova hipòtesi de treball es construeix un nou cluster $\text{Cu}_{13}(4,5,4)$ amb un core central que té una base *all electron*, formada a partir de la base d'en Watchers¹⁶⁶ per al core, però ampliada amb una funció 4p i funcions difuses 3d¹⁶⁷. Això dona una base [14s10p6d/8s5p4d] per a l'àtom central de core, el qual està voltat de 12 àtoms més de core però amb pseudopotencials a 1 electró i base mínima [s] (vegeu fig 4.4).

L'espectre obtingut per als orbitals de *core* de l'àtom central s'ha d'agafar com a model per intentar reproduir-lo, però utilitzant un *cluster* format per un àtom de core amb base *all electron*, voltat de 12 pseudopotencials de core a 1e⁻ i sense base, i amb diferents tipus de projectors centrats en les posicions que ocupaven els primers veïns i que actuaran com a potencials per tal de modificar l'espectre energètic dels orbitals de *core* de l'àtom central.

Per tal d'aconseguir una millor i més ràpida optimització s'ha introduït un major nombre de graus de llibertat. Així no solament s'utilitzen diferents lambdes per a cada punt de l'espai, sinó que el potencial s'amplia a un sumatori d'operadors de projecció per a diferents simetries o moments angulars, l .

4. Teoria de la inclusió

$$\hat{V}_p = \sum_l \hat{V}_p^l \quad (4.51)$$

on

$$\hat{V}_p^l = \lambda_l |g^l\rangle \langle g^l| \quad (4.52)$$

essent $|g^l\rangle$ un operador combinació lineal de gaussianes $|\chi_j^l\rangle$ amb un moment angular, l .

$$|g^l\rangle = \sum_i d_i^l |\chi_i^l\rangle \quad (4.53)$$

L'optimització es duu a terme variant les λ_l per a cada simetria així com els coeficients d_i^l de les combinacions lineals de gaussianes. Els exponents d'aquestes no s'optimitzen i s'escullen repartits de forma més o menys equitativa dins els valors normalment utilitzats per a un orbital 4s de l'àtom de coure.

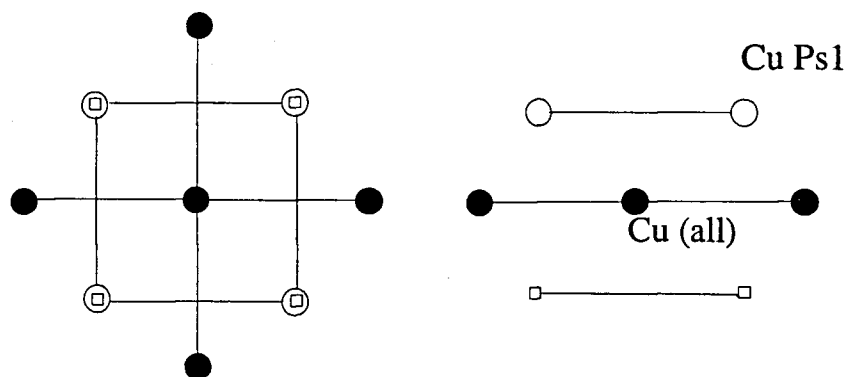


Figura 4.4. *Cluster* Cu₁₃ amb un coure central *all electron* i 12 àtoms de coure amb pseudopotencials a 1 e⁻.

En l'estudi d'aquesta nova metodologia es consideraran els següents casos en funció del tipus de projector utilitzat:

- 2 lambdes diferents. Una per a cada posició equivalent a l'espai. En el sistema de la figura 4.4 podem veure com els 8 àtoms dels extrems superior i inferior ocupen la mateixa posició en l'espai respecte de l'àtom central de coure, i com els 4 àtoms de la capa intermèdia són igualment equivalents entre ells. En introduir dos projectors amb un coeficient diferent per a cada posició esmentada s'obtenen dos graus de llibertat. Projector $\lambda|4s\rangle\langle 4s|$, igual que en l'apartat anterior.

- Podem considerar un sol projector general per a cada posició en l'espai. En aquest cas hi ha un coeficient lambda factor comú d'un projector de l'orbital atòmic 4s format per una combinació lineal de 8 gaussianes de simetria s. 9 graus de llibertat.

- Igual que en el cas anterior però procurant influir en un espectre més gran d'orbitals atòmics, ampliant el nombre d'orbitals projectats. Continuant amb el nombre quàntic $n=4$, però utilitzant moments angulars $l=0,1$. Combinació lineal de 6 gaussianes per a les simetries s i p. A cada simetria li correspon una lambda diferent, λ_l . 14 graus de llibertat.

- Combinació lineal de 6 gaussianes per a cada una de les simetries s, p i d. A cada simetria li correspon una lambda diferent, λ_l . 21 graus de llibertat.

En la taula 4.5 podem veure els resultats de les optimitacions. S'observa una millor aproximació quan s'utilitzen més d'una combinació lineal de gaussianes de diferent moment angular per als projectors externs. L'optimitació és més difícil com més graus de llibertat hi hagi facilitant de caure en un mínim local del qual sigui difícil que en surti el procés d'optimitació. En el nostre cas s'utilitzarà els coeficients de 8 gaussianes s, ja que s'ha obtingut un millor ajust

4. Teoria de la inclusió

en les energies d'orbitals de *core* $F=1.14 \cdot 10^{-3}$ i ens permetrà fer una primera interpretació de la metodologia que es proposa.

Per testejar aquest mètode s'utilitzarà una zona local formada per un *cluster* amb 5 àtoms de coure $\text{Cu}_5(4,1)$. 4 àtoms en la superfície i 1 en la segona capa. Aquest model simularà una superfície de coure(100) i es procedirà a la quimisorció d'oxigen igual que en l'apartat 4.2, per poder comparar més bé tots els resultats obtinguts. Igual que en la resta de càlculs del treball, cada àtom de coure utilitza els pseudopotencials de Durand i Barthelat^{164,165} per descriure els electrons de *core*, deixant lliure els $11e^-$ ($3d^{10}4s^1$) de valència, amb una base [sspd] per a cada àtom metàl·lic.

Taula 4.5. Resultats de les optimitacions dels coeficients del potencial de bulk per tal de reproduir les energies dels orbitals de *core* del Cu de *bulk*. La primera columna d'energies correspon al Cu *all electron* envoltat de 12 Cu amb PP a $1e^-$. Totes les energies són en u.a.

Orbital	Cu_{13} E_i	Cu (all + inclusió)			
		opt. 2λ $ 4s\rangle\langle 4s $	8 gauss. [s] opt. 9 var.	6 gauss. [sp] opt. 14 var.	6 gauss. [spd] opt. 21 var.
1s	-328.818410	-328.978609	-328.822996	-328.82033	-328.828200
2s	-40.825875	-40.945990	-40.808084	-40.808009	-40.818789
2p	-35.637513	-35.778924	-35.624595	-35.624555	-35.632735
3s	-5.014614	-5.153645	-5.017170	-4.998386	-5.056959
3p	-3.317514	-3.512183	-3.327368	-3.333182	-3.315484
3d(3)	-0.468526	-0.699964	-0.492382	-0.500600	-0.467930
3d(2)	-0.468526	-0.699625	-0.491793	-0.500683	-0.475512
F		$1.00 \cdot 10^{-1}$	$1.14 \cdot 10^{-3}$	$1.83 \cdot 10^{-3}$	$2.02 \cdot 10^{-3}$

A fi d'introduir l'efecte de l'entorn en la zona local esmentada cal posar al voltant d'aquesta els projectors optimitats. La seva funció serà la d'actuar com si es tractés d'un pseudopotencial que provocarà un desplaçament dels nivells d'energia, de tal manera que col·locarà la pseudobanda *sp* del metall en la posició correcta d'energia. És a dir, com si la pseudobanda fos desplaçada energèticament per la presència de la resta d'àtoms de coure del *bulk*. S'utilitza la combinació lineal senzilla de 8 gaussianes *s* i una sola lambda per tal de fer un estudi previ amb un model senzill que posteriorment es millorarà. De la funció d'ona s'espera que no quedi gaire modificada pels efectes del potencial de *bulk*.

Els resultats de la quimisorció es poden veure en la taula 4.6. En primer lloc cal dir que el potencial d'ionització augmenta significativament (6.84 eV) si el comparem amb la funció de treball experimental (4.59 eV) fonamentalment perquè el nivell de Fermi no queda gaire ben descrit a causa de l'exagerada estabilitat que indueix el potencial de *bulk* introduït sobre els nivells d'energia propers al nivell de Fermi. En calcular l'energia d'enllaç respecte als fragments

Taula 4.6. Resultats de la quimisorció d'oxigen sobre Cu₅ amb inclusió, i comparació amb el mateix *cluster* sense el potencial d'inclusió. Les B.E.^a estan calculades respecte als fragments neutres i les B.E.^b estan calculades respecte a les asímptotes iòniques amb les correccions esmentades en el text. Les distàncies s'expressen en Å, les freqüències en cm⁻¹, energies d'enllaç en kcal mol⁻¹ i els coeficients de la corba de moment dipolar en u.a.

<i>Cluster</i>	Estat	<i>r_e</i>	<i>v_e</i>	B.E. ^a	B.E. ^b	<i>M₀</i>	<i>M₁</i>	<i>M₂</i>
inclusió	⁴ A ₂	1.19	279	6.2	132	-0.219	-0.625	-0.216
	² E	0.70	302	18.8	144	-0.450	-0.622	-0.142
no-inclu.	⁴ A ₂	0.86	340	23.5	100			
		1.32	258	25.6	102	0.204	-0.973	-0.327
	² E	0.90	359	21.6	98			

4. Teoria de la inclusió

neutres veiem com aquesta disminueix lleugerament respecte al mateix càlcul sense inclusió. S'ha vist com el potencial d'ionització és molt més dolent quan es fan els càlculs tenint en compte aquest model d'entorn (inclusió). És sabut que els càlculs a nivell HF-SCF donen bons resultats respecte a la descripció de l'enllaç, però és ben sabut que s'obtenen pobres energies d'interacció en sistemes iònics. Això és perquè el potencial d'ionització i l'afinitat electrònica SCF per a cada un dels fragments aïllats és molt més petit que no pas els valors experimentals. Per poder tenir una energia d'enllaç més significativa es pot corregir calculant l'energia d'enllaç respecte a les asímptotes iòniques i corregir-la amb els valors experimentals de l'afinitat electrònica i funció de treball de la superfície, tal com s'ha realitzat en treballs anteriors^{168,169}.

$$BE^a = E(\text{Cu}_n) + E(\text{O};^3\text{P}) - E(\text{Cu}_n\text{O}) \quad (4.54)$$

$$BE^b = E(\text{Cu}_n^+) + E(\text{O};^2\text{P}) - E(\text{Cu}_n\text{O}) + AE(\text{O}) - \text{PI}(\text{Cu}[100])$$

Podem observar com l'energia d'enllaç BE^b en aquest cas augmenta força, apropant-se més als valors experimentals. Així doncs, la correcció respecte de les asímptotes iòniques ens permet referir-nos als fragments Cu_5^+ i O^- , els quals estan més ben descrits quan s'introdueix el potencial de *bulk* en el càlcul, eliminant d'aquesta manera la dolenta descripció del potencial d'ionització per a aquests models de *cluster*.

Estudis previs⁵⁴ han demostrat que l'estat més estable a nivell HF és el $^4\text{A}_2$ per al *cluster* $\text{Cu}_5(4,1)$ utilitzant els pseudopotencials a 11 electrons. En el mateix treball es demostra que quan s'inclou la correlació electrònica l'estat més estable és el ^2E . Treballs anteriors on s'estudiava l'efecte de la grandària del *cluster*¹⁶⁹ obtenen estats doblet més estables en front del quadruplet en treballar amb *cluster* més grans. Quan en aquest treball es reproduïxen els càlculs, però utilitzant el potencial de *bulk*, s'observa com l'estat més estable és el ^2E . Sembla doncs que la inclusió d'aquest potencial fa que s'estabilitzi l'estat correcte i es minimitzin els artefactes de *cluster* que provoca la grandària del model. En la

figura 4.5 podem veure les corbes d'energia vers distància, entre l'oxigen i el *cluster*.

Continuant l'anàlisi de la taula 4.6 podem veure com la distància de quimisorció es fa sensiblement més petita i com l'energia de quimisorció augmenta considerablement i s'acosta als valors experimentals per a l'estat doblet més estable. Les corbes de moment dipolar ens indiquen una reorientació de la densitat electrònica del *cluster*, com podem veure en el signe del coeficient d'ordre zero i la disminució del coeficient M_1 . Aquesta disminució ve donada per una menor acumulació de càrrega sobre l'oxigen que es quimisorbeix perquè el potencial d'ionització del *cluster* aïllat és més alt, i la polarització del *cluster* és menor.

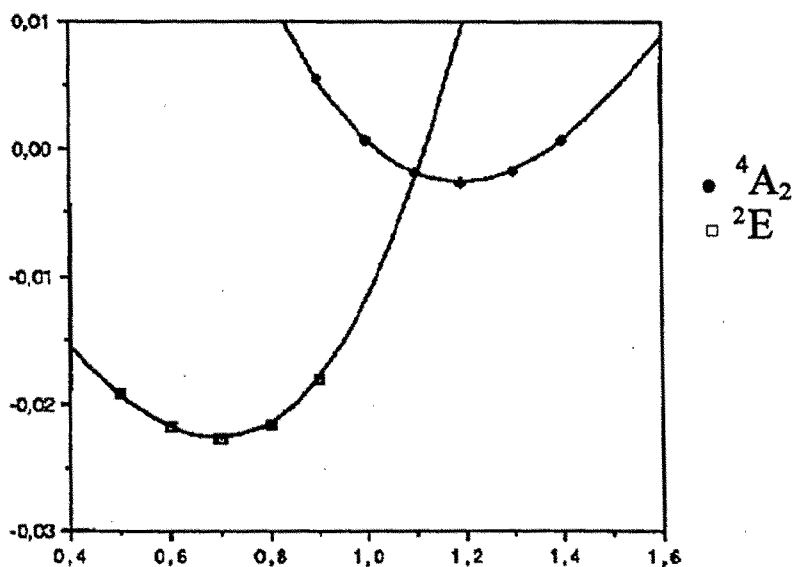


Figura 4.5. Corbes d'energia vers distància de quimisorció dels estats 4A_2 i 2E del Cu_5 amb inclusió.

4. Teoria de la inclusió

Es fa necessari confirmar la viabilitat d'aquest mètode d'inclusió que s'ha encetat en aquest apartat. Cal doncs continuar en aquest camí introduint potencials de *bulk* més bons, és a dir, que s'hagin obtingut respecte a uns models millors. Per tal d'aconseguir això, s'haurà de recalculer els valors propis de l'energia dels orbitals de *core* del coure *all-electron* amb inclusió, tal com ja s'ha explicat, però utilitzant uns models d'entorn millors. Els models proposats per al Cu_{13} són els següents:

- Coure central *all electron* envoltat pels 12 àtoms de coure veïns més propers i amb pseudopotencials a 1 electró, utilitzant base mínima per a l'electró 4s de valència o bé base doble zeta més polarització.

- Coure central *all electron* voltat per 12 àtoms de coure veïns amb pseudopotencials a 11 electrons, utilitzant les bases [ssp], [sspd] i [sspdd] per als electrons $3d^{10}4s^1$.

La tendència dels valors del *shift* de *core* es mostra en la taula 4.7. S'observa com en millorar la descripció de l'entorn els desplaçaments de les energies d'orbital es van homogeneïtzant i no presenten tantes oscil·lacions per a cada un d'ells tal com succeïa quan s'utilitzava base mínima [s] i PP $1e^-$. Hi ha també un trencament en la degeneració de les energies d'orbital de simetria t_2 degut a la inclusió d'orbitals p i d . En les optimitacions posteriors s'utilitzaran els valors de les energies d'orbital de *core* corresponents a l'últim dels sistemes emprats. Aquest és el que té un *shift* de *core* major i la seva descripció es considera prou acurada per descriure els efectes de l'entorn.

Per obtenir el potencial de *bulk* s'ha realitzat l'optimitació del mateix model ja descrit anteriorment d'un Cu *all electron* central envoltat de 12 potencials de coure a un electró i el potencial de *bulk* en les posicions dels àtoms veïns.

Taula 4.7. *Shift* dels orbitals de *core* de l'àtom de *core* del *bulk* amb diferents entorns. S'utilitzen les bases mínima [s] i [ssp] per a àtoms amb PP a 1e⁻. Per descriure els àtoms d'entorn s'utilitzen PP a 11e⁻ i les bases [ssp] i [sspdd]. Δ representa el *shift* de *core* respecte de l'orbital atòmic del *core* aïllat.

Orbital	Cu ₁		Cu		Cu ¹³						
	<i>all electron</i>	[s]	[ssp]	Δ	[ssp]	Δ					
1s	a ₁	-328.8259	-328.8184	0.20	a _{1g}	-328.8494	-0.64	-328.8578	-0.87	-328.8602	-0.93
2s	a ₁	-40.8129	-40.8259	-0.35	a _{1g}	-40.8441	-0.85	-40.8533	-1.10	-40.8558	-1.17
2p	t ₁	-35.6292	-35.6375	-0.23	a _{2u}	-35.6610	-0.86	-35.6696	-1.10	-35.6723	-1.17
					e _u	-35.6594	-0.82	-35.6691	-1.08	-35.6718	-1.15
3s	a ₁	-5.0133	-5.0146	-0.04	a _{1g}	-5.0398	-0.72	-5.0503	-1.01	-5.0525	-1.07
3p	t ₁	-3.3270	-3.3175	0.26	a _{2u}	3.3528	-0.70	-3.3633	-0.98	-3.3654	-1.04
					e _u	-3.3518	-0.67	-3.3629	-0.97	-3.3650	-1.03

4. Teoria de la inclusió

Els resultats obtinguts de l'optimització amb diferents combinacions lineals de gaussianes els podem veure en la taula 4.8. Del conjunt de coeficients (λ s) dels projectors de les dues optimitzacions s'utilitzaran les segones. La diferència entre ambdues està en la convergència SCF. Mentre un model assolia la convergència de forma ràpida i sense gaires oscil·lacions, l'altre conjunt de λ s necessitava moltes més iteracions i les oscil·lacions al voltant del mínim eren més acusades.

Taula 4.8. Optimització de les energies d'orbital de *core* del sistema Cu (*all electron*) + 12 potencials de *bulk*, sobre pseudopotencials a un electró sense base. Es presenten dues optimitzacions obtingudes partint de dos punts diferents. Les energies s'expressen en u.a.

	Espectre Ideal	spd 6gaus. (6gaus + 1 λ)xsim.	
a_{1g}	-328.8602	-328.8695	-328.8660
a_{1g}	-40.8558	-40.8575	-40.8593
a_{2u}	-35.6723	-35.6739	-35.6737
e_u	-35.6718	-35.6739	-35.6737
a_{1g}	-5.0525	-5.0504	-5.0567
a_{2u}	-3.3654	-3.3627	-3.3591
e_u	-3.3650	-3.3627	-3.3591
F		$1.09 \cdot 10^{-4}$	$2.02 \cdot 10^{-4}$
G ²		$1.62 \cdot 10^{-5}$	$4.80 \cdot 10^{-4}$

Seguidament es calcula de nou el sistema Cu_5O amb inclusió mitjançant el potencial de *bulk* obtingut i centrat en les posicions dels primers veïns. És doncs el mateix sistema que s'havia estudiat anteriorment, però en aquest cas s'utilitza un potencial de *bulk* més acurat, obtingut respecte a un *shift* dels nivells de *core* de l'àtom de coure del *bulk* més ben calculat. En els resultats s'observa una estabilització molt més gran que l'esperada per als orbitals moleculars propers al nivell de Fermi, la qual cosa es veu reflexada en el valor del potencial d'ionització del *cluster*, que és de 8.21 eV respecte dels 6.84 eV del mateix sistema amb base mínima i dels 4.59 eV de l'experimental per a la superfície. Aquest valor del potencial d'ionització dóna peu a una sospita més que fonamentada sobre el mètode d'inclusió proposat en aquest apartat. Aquesta optimització, tot i que pot ser prou acurada pel que fa als *shifts* de les energies dels nivells de *core*, no descriu prou bé el nivell de Fermi del sistema.

Taula 4.9. Resultats de la quimisorció d'oxigen atòmic en la posició tetracoordinada sobre un *cluster* Cu_5 amb inclusió per mitjà de la tècnica dels potencials de *bulk*. Distància en Å, freqüència en cm^{-1} i energia en kcal mol^{-1} .

Estat	r_e	ν_e	B.E.(a)	B.E.(b)
${}^2\text{E}$	0.65	260	-63.4	93.5

El resultat de la quimisorció estan resumits en la taula 4.9, on podem veure com hi ha una gran disminució de la distància d'enllaç conjuntament amb la freqüència d'equilibri. Pel que fa a l'energia d'enllaç, degut al valor tan exagerat del potencial d'ionització del sistema, s'obté un super-sistema no enllaçat amb una BE^a de $-63.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ respecte als fragments iònics que, en corregir l'artificialitat introduïda pel potencial de *bulk* recalculant els valors respecte als fragments iònics amb correcció posterior, dóna lloc a una BE^b de

4. Teoria de la inclusió

93.5 kcal mol⁻¹ força més propera als valors experimentals.

Com a conclusió d'aquesta metodologia d'inclusió per mitjà d'un potencial de *bulk* podríem dir que es tracta d'un potencial model amb una forta dependència de la geometria del sistema emprat. Els resultats inicials obtinguts (taula 4.6) no estaven gaire influïts pel model, degut fonamentalment a la forma d'obtenir-lo. Aquest s'havia determinat mitjançant una optimització per simular els nivells de *core* d'un àtom de coure envoltat per un entorn metàl·lic relativament senzill, que provoca desplaçaments dels nivells molt petits. En augmentar la precisió del càlcul del *shift* de *core*, introduint una millor descripció de l'entorn, apareixen uns valors més grans del *shift* dels nivells de *core*, i per consegüent, ens ha dut a un potencial d'inclusió massa influent en les pseudobandes **d** i **sp** del *cluster*, provocant-t'hi una estabilitat excessiva i deixant el nivell de Fermi molt per sota del valor experimental, la qual cosa ens fa dubtar dels resultats que es puguin derivar de l'aplicació d'aquest mètode.

Per altra banda, tot i que el model és prou bo quan es manté la geometria inicial del Cu₁₃, és a dir, un àtom central envoltat de 12 potencials de *bulk*, quan aquesta geometria es canvia a la del Cu₅ (model de superfície) amb inclusió, els valors de les energies d'orbital semblen incorrectes (degut a l'excessiva estabilització dels nivells electrònics al voltant del nivell de Fermi) i el model deixa de descriure bé els nivells interns dels àtoms que formen part del *cluster* central. Podríem dir que aquest mètode no és aplicable degut a una dependència important de la geometria del sistema.

4.2.3 Zona frontera i potencial intern

S'ha pogut observar que una hipòtesi d'un potencial de *bulk* no és del tot coherent amb el mètode utilitzat per portar a terme la simulació d'entorn. Hi ha quelcom en la funció d'ona final que impedeix la generalització de la inclusió. S'ha observat una dependència del *cluster*. També hi ha un efecte de

polarització sobre la funció d'ona final quan s'introdueix el potencial des de fora, mitjançant un potencial extern centrat en els àtoms veïns. Seria molt atractiu si en comptes d'utilitzar aquest potencial extern es treballés amb un potencial intern i centrat sobre diferents àtoms del sistema, induint un *shift* en el valor propi de l'energia de cada orbital molecular. Així podríem tenir un model d'inclusió més controlat i que no provocaria un desplaçament tan gran de la densitat de càrrega electrònica.

Les equacions que segueix el potencial intern d'inclusió són les mateixes que teníem en l'apartat 4.2.1 del potencial extern. La diferència és que aquest potencial s'inclou en uns certs àtoms al voltant de la zona local de quimisorció i que s'anomenen àtoms frontera. Aquests són àtoms de coure descrits amb pseudopotencials a un electró i base mínima a més d'un projector de l'estil d'en Phillips-Kleinman¹⁶³ $\lambda|4s\rangle \langle 4s|$ i un terme addicional que proporciona una càrrega nuclear efectiva.

$$\sum_{\alpha} V_p^{\alpha} = \sum_{\alpha} \left[\frac{Z^{\alpha}}{r} + \lambda^{\alpha} |4s\rangle \langle 4s| \right] \quad (4.55)$$

on $|4s\rangle$ és una combinació lineal de gaussianes $|\chi_j^s\rangle$ de simetria s que reproduïxen l'orbital atòmic $4s$ de l'àtom de coure.

$$|4s\rangle = \sum_j d_j |\chi_j^s\rangle \quad (4.56)$$

i α s'estén solament als àtoms que formen la zona frontera. Z^{α} és la càrrega d'apantallament obtinguda de repartir equitativament sobre tots els àtoms frontera els electrons que, tot i essent dels àtoms de coure del sistema, es troben deslocalitzats majoritàriament fora d'aquest (zona local+frontera) quan es troba

4. Teoria de la inclusió

inclòs dins d'un sistema molt més gran o bé del *bulk* infinit. Vegeu la localització que es duu a terme en l'apartat 4.2.1, així com la separació del nombre d'electrons que formen part de cada una de les zones.

El potencial intern actuarà sobre el sistema modificant l'operador de Fock de tal manera que permeti: reproduir correctament certs paràmetres del *cluster* de la zona local com si aquest es trobés inserit dins d'un supersistema més gran; reproduir una pseudobanda sp ; i mantenir la neutralitat dels àtoms de coure del sistema o ambdues coses alhora. A fi d'aconseguir això, s'utilitza la λ de cada àtom equivalent per simetria com a paràmetre d'optimització.

Un escull important és el de determinar el nombre d'electrons que formen part d'un sistema local quan aquest es troba inclòs dins d'un supersistema molt més gran. A tal efecte, i mitjançant la localització sobre una zona determinada, s'identificaran el nombre d'orbitals moleculars que, tot i essent de la zona local, presenten unes cues més grans dins del *bulk*.

Prèviament s'ha de determinar un supersistema que representi la superfície. Una vegada escollida la zona local de quimisorció del supersistema, es determinen els orbitals moleculars que en formen part i s'aïllen de la resta per tal d'esbrinar el valor propi de l'energia de cada un d'ells. La funció d'ona del supersistema ens donarà la informació necessària mitjançant una localització sobre el *bulk*. Del conjunt de funció d'ona molecular del supersistema es realitza una partició corresponent a la zona local i frontera per una part i a la resta del *bulk* per l'altra. Whitten^{170,171} descriu la metodologia que utilitza per esbrinar quins orbitals pertanyen a cada part, (vegeu apartat 4.1.4). Per tal d'explicar millor quin és el procediment seguit es realitzarà conjuntament amb l'exposició dels resultats de la quimisorció de l'àtom d'oxigen sobre la superfície de Cu(100) en la posició *tetracoordinada*, tal com s'ha vingut realitzant fins al moment per comprovar tots els mètodes d'inclusió.

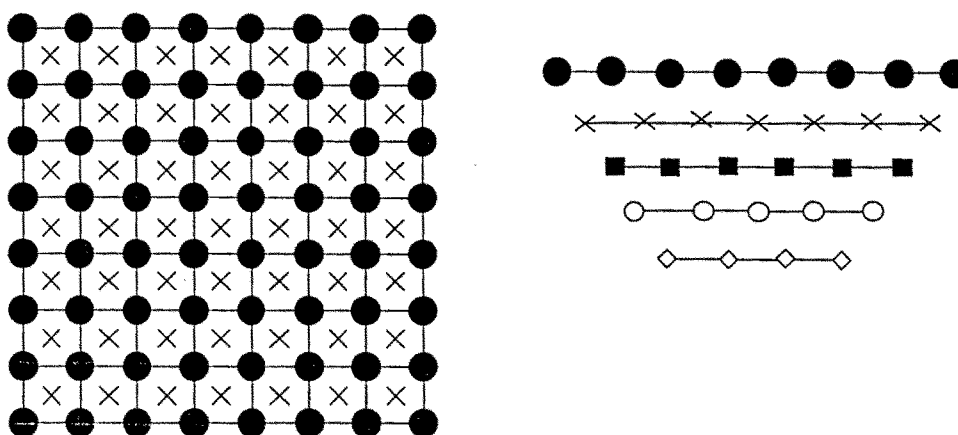


Figura 4.6 Cu_{190} (64,49,36,25,16)

El supersistema que es tria per simular una superfície de coure (100) infinita i acotar la pseudobanda sp del metall és el $\text{Cu}_{190}(64,49,36,25,16)$ tal com podem veure en la figura 4.6. Així doncs, com que l'interès es centra solament sobre la banda s del metall, el càlcul es realitza amb pseudopotencials a 1 electró i base mínima.

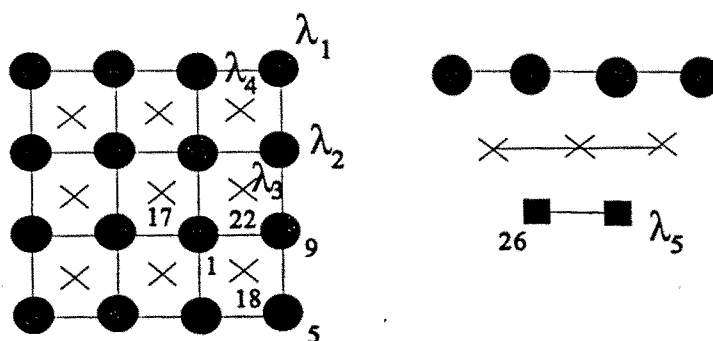


Figura 4.7. Zona local i frontera per al *cluster* Cu_{29} . Les lambdes corresponen als àtoms que tenen un projector d'inclusió.

4. Teoria de la inclusió

La zona local i frontera del *cluster* adient per a una posterior interacció amb oxigen atòmic en la posició *tetracoordinada* de quimisorció pot estar formada per un total de 29 àtoms de coure (Cu_{29}) disposats en tres capes (16,9,4) tal com podem veure en la figura 4.7. En primer lloc es realitza una localització dels àtoms complementaris a 190 del sistema petit (Cu_{29}) sobre tot el supersistema, (vegeu apartat 4.1.3). La transformació esmentada (equació 4.33) dóna uns valors propis que ens permeten veure quins orbitals moleculars del supersistema formen part del *bulk* (valor propi proper a la unitat) i quins orbitals moleculars del supersistema formen part de la zona local i frontera (vegeu apartat 4.1). Continuant amb la discriminació dels orbitals moleculars locals i no locals, una altra de les eines que s'utilitzen per veure millor la localització dels orbitals moleculars és el valor del recobriment existent entre l'orbital molecular del supersistema i el mateix orbital però amb zeros en els coeficients dels orbitals atòmics dels àtoms de la zona local, $\langle \varphi_i | \varphi_i' \rangle$.

El detall de la transformació esmentada el podem veure en la taula 4.10. En aquesta taula es mostren els diferents valors propis de la localització, w , i el recobriment, $\langle \varphi_i | \varphi_i' \rangle$, observat. Seguint aquests resultats podem veure com els nou primers orbitals pertanyen pràcticament a la zona local i fins i tot els orbitals 10 i 11 tenen molt poques cues en el *bulk*; però a partir de l'orbital 12 hi ha un canvi brusc en el valor propi de la transformació de la localització així com en el valor del recobriment $\langle \varphi_i | \varphi_i' \rangle$. És a partir d'aquest punt d'on s'ha de considerar quins són els orbitals moleculars del supersistema que actuen com a pont entre la zona local i el *bulk* (zona frontera). Un altre punt important és el d'esbrinar quants orbitals cal considerar de la zona local per tenir una descripció prou acurada de la pseudobanda *sp* del nostre sistema.

L'energia total del sistema localitzat no canvia, però apareixen alguns problemes tècnics quan s'intenta determinar el valor de l'energia de cada orbital molecular localitzat, ja que la solució autoconsistent és sempre la mateixa amb uns vectors propis que no són els de la localització. Per tal d'evitar això s'ha d'introduir una restricció en el càlcul SCF del supersistema. S'escullen un

nombre d'orbitals moleculars de la zona local que no es deixen barrejar amb la resta, de manera que no es desfaci la transformació i es pugui fer la correspondència entre orbital molecular localitzat i valor propi de l'energia.

Taula 4.10. Localització del *bulk*
 (supersistema - zona local) sobre el Cu_{190} .

Orbital	w	$\langle \varphi_i \varphi_i \rangle$	Simetria
1	0.00036	-0.29270	a_1
2,3	0.00335	-0.34224	e
4	0.01625	-0.28216	a_1
5	0.03443	-0.26233	b_2
6	0.03713	-0.29164	a_1
7	0.04757	-0.22782	b_1
8,9	0.14080	0.03576	e
10,11	0.23994	0.28606	e
12	0.46213	0.75937	a_1
13	0.55045	0.86902	b_1
14	0.58171	0.88190	a_1
15,16	0.68546	0.92447	e
17	0.75650	0.95222	b_2
18	0.80106	0.96698	a_2
19,20	0.81567	0.96279	e
21	0.82016	0.96879	b_1
22	0.83040	0.92781	a_1
23,24	0.84524	0.92641	e
25,26	0.87388	0.97135	e
27	0.88056	0.92929	b_1
28	0.90379	0.95950	a_1
29	0.97159	0.98400	b_1
30,31	1.00000	0.98802	e
...

4. Teoria de la inclusió

Així, hom espera que les energies dels orbitals moleculars localitzats no canviïn tant com per a desestimar el valor obtingut.

L'espectre d'energies d'orbital molecular del supersistema, així com les energies de la partició corresponent als primers orbitals més localitzats del sistema els podem veure en la figura 4.8. S'observa com totes les particions tenen el nivell de Fermi més o menys a -0.15 Hartree. Totes les funcions d'ona molecular localitzades tenen definits els extrems superior i inferior de la pseudobanda, és a dir, els orbitals es reparteixen per tota l'amplada de la banda sp del sistema. A mesura que s'amplia el nombre d'orbitals es van definint més bé els punts intermedis de la banda.

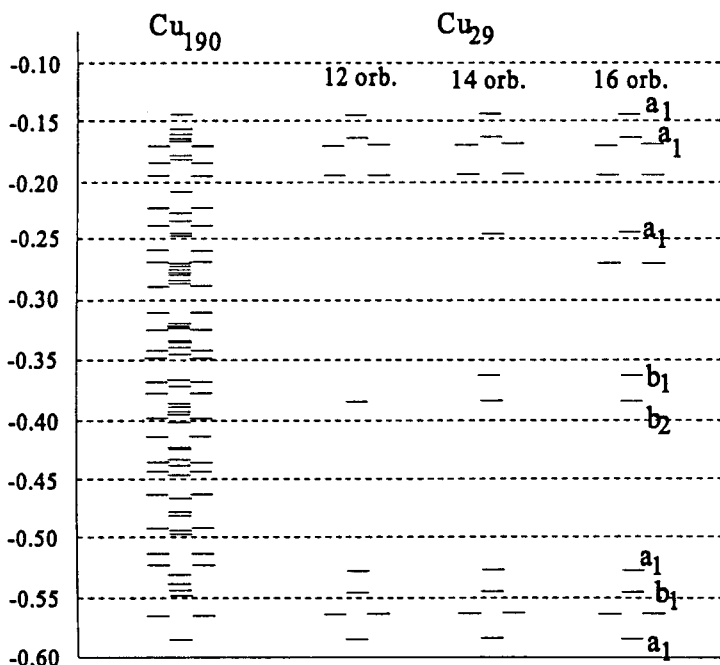


Figura 4.8. Espectre de la pseudobanda i les corresponents particions dels orbitals localitzats del Cu_{190} . El nombre d'orbitals corresponen a la quantitat que es considera que formen part de la zona local de quimisorció.

Si la zona local i frontera està formada per un total de 29 àtoms de coure, els quals es descriuen amb pseudopotencials a un electró, hi haurà un total de 29 electrons de valència 4s. Depenent de la partició que tinguem en compte en aquest punt podem esbrinar la quantitat d'electrons que es considera que formen part de la zona esmentada. En la taula 4.10. hem vist com a partir de l'orbital molecular localitzat número 12, les funcions d'ona tenen unes cues més grans en la zona de *bulk*. Això vol dir que hi ha $29 - 2 \times 12 = 5$ electrons que estan deslocalitzats entre la zona frontera i la resta del *bulk* (supersistema Cu_{190}), i els seus corresponents orbitals moleculars presenten unes cues fora de la zona local que els caracteritzen. Seguint la metodologia de Whitten¹⁷², els electrons que fan de pont entre la zona local i el bulk poden ésser fixats en una zona anomenada frontera d'una forma homogènia. Així els 5 electrons que tenim de pont es reparteixen equitativament entre els 24 àtoms de coure de l'extrem del *cluster* (primers veïns de la zona local). Es considera que aquesta càrrega electrònica puntual apantalla la càrrega nuclear de l'àtom de coure on està situat. Al final tenim un sistema neutre amb 29 àtoms de coure, i 24 electrons lliures.

En aquest punt disposem d'un model de cluster relativament petit, en el qual hi ha una zona local $\text{Cu}_5(4,1)$ i una zona frontera amb els primers 24 àtoms de coure veïns. El sistema disposa de 24 electrons que es considera que formen part del cluster i uns 5 electrons que estan fixats als extrems, els quals actuen com a pont amb la resta del bulk no present, contribuint-hi d'una forma pràcticament electrostàtica. El següent punt és el d'introduir un potencial al sistema de tal manera que el nou model així creat tingui en compte, d'una forma u altra, els àtoms de coure del bulk que ara no hi són presents, i que podrien portar a la formació d'artefactes en els càlculs posteriors. Aquest nou potencial s'introduirà sobre els mateixos àtoms de la zona frontera mitjançant els ja utilitzats projectors de Phillips i Kleinman $\lambda|4s\rangle\langle 4s|$, tal com s'ha detallat al començament d'aquest apartat.

Bàsicament hi ha tres possibles vies d'obtenir els coeficients dels projectors depenent del tipus d'actuació que es vulgui fer sobre el model de

cluster. Seguidament es detallen cada una de les tres possibilitats.

4.2.3.1 Optimació d'energies d'OM

En realitzar la partició de l'espai orbital del supersistema en dues zones, indirectament s'obté l'espectre que tindrien els orbitals moleculars del cluster petit quan estigués voltat de la resta d'àtoms del bulk i interaccionant amb ells. Si es pren com a model ideal aquest espectre, podem optimitzar els valors propis de l'energia orbital del sistema petit per tal de col·locar-les dins de la pseudobanda *sp* del supersistema i en el lloc que els pertoca.

La hipòtesi de treball en aquest cas és que si aconseguim trobar uns coeficients adequats del projector de manera que desplaci correctament el valor propi de cada una de les energies d'orbital del sistema petit, aquests orbitals moleculars seran més o menys els que tindria el cluster quan estigués inclòs dins del supersistema. També caldrà veure fins a quin punt pot influir el potencial introduït en les polaritzacions del sistema. L'optimació es duu a terme amb el Cu_{29} esmentat en l'apartat 4.2.3. Després d'haver localitzat i determinat el nombre d'electrons del sistema es procedeix a introduir-hi els projectors tal com es veu en la figura 4.7. Cada lambda implica la presència d'un projector. Hi ha 5 tipus diferents de projectors depenent de la zona en l'espai que ocupen dins del cluster; la resta són equivalents a aquests cinc per simetria i en total n'hi ha 24. En la taula 4.11 podem veure els resultats de l'optimació del potencial per tal d'obtenir l'espectre correcte d'energies d'orbital, així com altres aspectes del càlcul final; energia total, càrregues de Mulliken, moment dipolar, etc. Podem veure com la funció *F* d'optimació amb un valor de 0.02 no és molt petita, però tot i així cal fer notar que l'espectre d'energies es reparteix força bé dins els límits de la pseudobanda *sp* del sistema més gran, Cu_{190} (vegeu figura 4.9). El gradient és força bo i ens mostra la condició de mínim. El mateix càlcul del sistema sense el potencial intern dóna un espectre molt més desplaçat i concentrat al voltant del nivell de Fermi del supersistema gran, tot i que quan

Taula 4.11 Resultats de l'optimització dels coeficients dels projectors en el sistema Cu_{29} depenent del mètode emprat. Es realitza una comparació entre el mateix model sense el potencial i respecte als valors òptims del supersistema localitzat, energies o bé càrregues de Mulliken. F fa referència al valor final de la funció d'optimització. Totes les energies, les càrregues, i el moment dipolar s'expressen en u.a.

Orbital	No Opt.	Mulliken	Energies	Mixta	Model
1	-0.4387	-0.3817	-0.5920	-0.5102	-0.5842
2	-0.3525	-0.3279	-0.5729	-0.4224	-0.5662
3	-0.3525	-0.3036	-0.5616	-0.4224	-0.5662
4	-0.3107	-0.3036	-0.5616	-0.4090	-0.5482
5	-0.2802	-0.2659	-0.4375	-0.3533	-0.5296
6	-0.2618	-0.2272	-0.3317	-0.3363	-0.3852
7	-0.2483	-0.2246	-0.2571	-0.2877	-0.1968
8	-0.2117	-0.2085	-0.2571	-0.2586	-0.1968
9	-0.2117	-0.2085	-0.1796	-0.2586	-0.1693
10	-0.1824	-0.1759	-0.1796	-0.2246	-0.1693
11	-0.1824	-0.1759	-0.1700	-0.2246	-0.1666
12	-0.1107	-0.0998	-0.1463	-0.1311	-0.1454
núm. àtom	Càrregues				
1	0.94	0.99	1.28	0.88	1.00
5	0.84	0.78	0.62	0.83	0.79
9	0.71	0.78	0.66	0.78	0.79
17	1.10	1.06	0.88	0.95	1.00
18	0.83	0.79	1.61	0.84	0.79
22	0.97	0.79	0.02	0.79	0.79
26	0.73	0.82	0.91	0.84	0.79
μ	1.557	0.933	3.636	1.927	
G^2		$8.7 \cdot 10^{-5}$	$4.1 \cdot 10^{-9}$	$4.0 \cdot 10^{-9}$	
F		0.008	0.019	0.211	

4. Teoria de la inclusió

s'optima respecte de les energies d'orbital n'hi ha algunes que no es poden reproduir bé. Qualitativament, però, tal com ja s'ha fet esment, es distribueixen per tot l'ample de banda, estabilitzant més tot el sistema, de la mateixa manera com actuaria la densitat electrònica de l'entorn si hi fos present.

Tot i la cura tinguda en l'optimització de les energies dels orbitals moleculars del sistema es troba de nou una exagerada polarització del cluster per la presència del potencial intern. Això es manifesta fonamentalment en un valor massa gran del moment dipolar total. Un examen més acurat dels resultats de la taula 4.11 fa palesa un transtorn en les càrregues de Mulliken. La situació esmentada no ens ve de nou, en experiències anteriors s'ha observat el mateix comportament davant la presència dels projectors. Caldrà veure, però, fins a quin punt poden modificar-se els resultats d'una quimisorció.

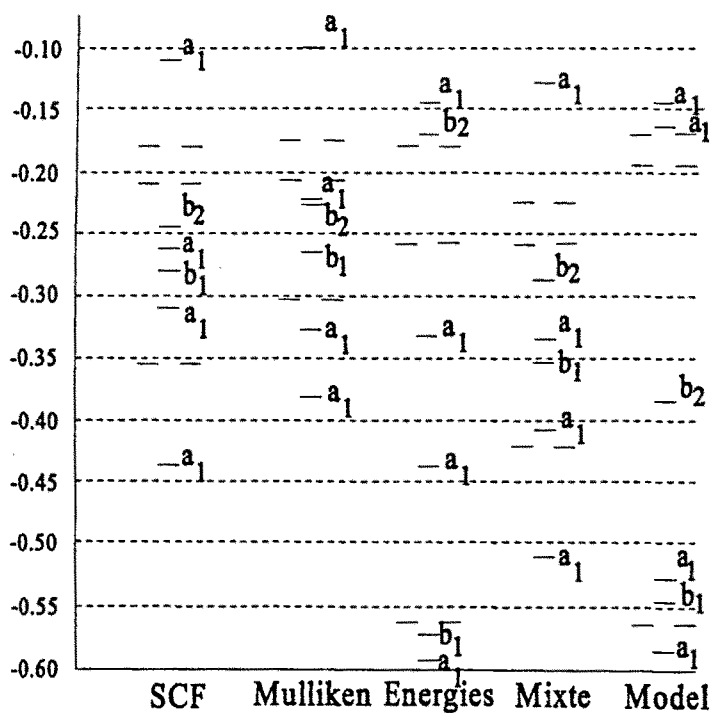


Figura 4.9. Espectre de la pseudobanda del Cu₂₉ sense optimitzar, optimitzant per energies, Mulliken, mixta i el model dels orbitals localitzats del Cu₁₉₀

A l'hora de posar a prova el potencial intern en una quimisorció, es disposa sobre la superfície metàl·lica un àtom d'oxigen en la posició tetracoordinada, la base del qual és la mateixa que la utilitzada en altres càlculs de quimisorció de sistemes semblants. Un primer pas seria veure com reaccionaria el sistema amb una base mínima per al cluster després de l'optimització del potencial intern, els resultats de la qual es resumeixen en la taula 4.12. Tal com calia esperar, els valors obtinguts no milloren les previsions fetes en el paràgraf anterior. La polarització del cluster afecta i força el comportament de l'enllaç de quimisorció. L'augment del moment dipolar del sistema quimisorbit és el resultat d'un augment en la polarització del sistema. L'estudi en detall de les càrregues de Mulliken ens permet veure la raó d'aquest comportament. Observem com l'àtom 22 del sistema, així com els seus equivalents per simetria, tenen una càrrega pràcticament nul·la, lògicament induïda pel potencial intern, igual que abans de la quimisorció. L'optimització per energies observem com provoca un desplaçament artificial del centre de càrrega del sistema. Pel que fa a l'energia d'enllaç respecte dels fragments neutres, és lleugerament no enllaçant i molt més inestable que no pas la resta de càlculs amb diferents optimitzacions. Tenim doncs un conjunt de resultats que no ens donen gaire confiança a l'hora d'escollir aquest com el millor mètode d'optimització del potencial intern d'inclusió. Per arribar a una conclusió millor caldrà veure la resta d'optimitzacions i estudiar en conjunt tots els resultats.

4.2.3.2 Optimització de les càrregues de Mulliken

Qualsevol àtom ideal del bulk té la càrrega nuclear totalment equilibrada amb la seva densitat electrònica dins del sistema metàl·lic. Així podríem simular l'entorn infinit d'un àtom mantenint la seva càrrega totalment neutre. Una altra manera de realitzar això seria mantenir la mitjana de la població electrònica de cada àtom igual a la càrrega nuclear. Si es manté la càrrega de Mulliken a zero ve a ser el mateix. Encara que aquestes no siguin una bona mesura de les càrregues atòmiques, si que ens poden fer servei a l'hora de trobar una mitjana

4. Teoria de la inclusió

de densitat electrònica que deixi cada àtom metàl·lic més o menys neutre. És clar que el nostre model intenta simular una zona local que no és del bulk, però sí que aquest hi té una influència notable sobre els processos de quimisorció. Fonamentalment en realitzar càlculs en models de cluster ens trobem possibles artefactes deguts molt probablement a les dimensions finites dels models. Els extrems d'aquests estan formats per àtoms metàl·lics amb defecte de càrrega i que indueixen un desplaçament d'aquesta des del centre de quimisorció cap a l'extrem. Això no succeiria si aquests extrems estiguessin ben definits amb un

Taula 4.12 Resultats de la quimisorció d'oxigen atòmic sobre Cu(100), sistema Cu_{29}O amb pseudopotencials a un electró i base mínima per a tot el sistema, (vegeu text). Distàncies en Å, freqüències en cm^{-1} , B.E. en kcal mol^{-1} i el moment dipolar i les corbes de moment dipolar en u.a.

	No Opt.	Mulliken	Energies	Mixta
r_c	0.770	0.769	0.808	0.736
ν	324	325	320	311
B.E.	67	82	-4	87
μ	0.212	-0.417	4.019	0.157
núm. àtom	Càrregues			
1	0.63	0.67	0.71	0.61
5	0.66	0.63	0.48	0.68
9	0.85	0.94	0.86	0.92
17	1.09	1.26	1.37	1.01
18	0.75	0.65	1.47	0.71
22	0.90	0.67	0.05	0.69
26	0.80	0.92	0.97	0.92
O	7.09	7.06	7.03	7.08
M_0	+0.212	-0.417	+4.019	+0.157
M_1	-0.568	-0.611	-0.510	-0.597
M_2	-0.135	-0.124	-0.291	-0.155

entorn uniforme. També ens podem trobar amb resultats no gaire acurats en no poder reproduir bé la banda de valència del metall.

L'optimització duta a terme en aquest apartat fa referència solament a les càrregues de Mulliken. Així la funció F d'optimització és la suma de les distàncies al quadrat entre les càrregues calculades per a cada àtom i les que té el seu nucli. El punt òptim seria aquell conjunt de paràmetres (λ s) de potencial que fes zero la funció d'electroneutralitat en les càrregues de Mulliken del sistema, F . En aquest punt es considera que part dels àtoms del sistema tenen càrregues més petites degut l'apantallament de la distribució dels electrons pont entre la zona frontera i la resta del bulk.

El resultat de l'optimització, amb una funció $F=0.008$ i un gradient de $9 \cdot 10^{-5}$, és prou bo. Podem comprovar que la densitat electrònica del cluster no està molt polaritzada tal com succeïa en les optimitzacions per nivells d'energia. Si observem ara l'espectre orbital del sistema optimitzat veiem com aquest s'ha desplaçat cap a la banda alta d'energia. Els nivells energètics s'acosten als de Fermi i es concentren una mica més que no pas el càlcul del mateix sistema però sense potencial intern.

Si observem la taula 4.12 on es troben els resultats de la quimisorció, podem veure com les càrregues de Mulliken del sistema quimisorbit ens indiquen que aquest no està molt polaritzat. El moment dipolar del *cluster* amb l'oxigen està en direcció contrària a la resta de sistemes. Això és degut a la homogeneïtzació de la densitat electrònica que provoca el potencial intern sobre el sistema respecte les altres possibilitats d'optimització. Pel que fa a la geometria de la quimisorció veiem com la distància d'enllaç és molt semblant a la resta de sistemes. Una dada força interessant podem trobar-la quan estudiem l'energia d'enllaç que amb un valor de 82 kcal mol^{-1} , ens mostra un sistema força estable i més quan es compara amb el sistema optimitzat respecte a les energies d'OM.

Si observem els coeficients de la corba de moment dipolar en front de la

4. Teoria de la inclusió

distància ($r - r_0$) podem comprovar com M_1 és el valor més gran de tots, la qual cosa ens indica una major càrrega sobre l'àtom d'oxigen. El coeficient quadràtic M_2 , que dóna idea de la polarització i covalència del sistema, presenta un valor dels més petits, indicant-nos fonamentalment una menor interacció (polarització + covalència). Segons aquests resultats sembla que l'homogeneïtzació de la densitat electrònica del sistema equilibra força la polarització induïda en repartir els electrons *pont* en la zona frontera així com l'efecte del potencial, (vegeu apartat anterior). També sembla provocar un efecte estabilitzant del sistema, però no és gaire agradable l'espectre d'orbitals que en resulta.

4.2.3.3. Optimació mixta

Els paràmetres d'inclusió utilitzats en els dos models anteriors han estat l'espectre d'energies d'orbital i l'homogeneïtzació de la densitat electrònica del sistema. S'han estudiat totes dues metodologies per separat. Què succeiria si s'optimitzés el potencial intern respecte de les energies d'orbital i les càrregues de Mulliken?. Si aconseguim trobar un sistema que tingui un espectre més o menys repartit per l'ample de la banda *sp* del supersistema i alhora no doni una polarització excessiva del sistema, tindrem el que hem optat per anomenar optimació mixta. La funció F d'optimació en aquest cas no és gaire bona $F=0.21$, tot i que el gradient ens indica l'existència d'un mínim. De fet en aquesta optimació hi ha un nombre de variables a optimar molt gran. No solament s'optimitzen les 12 energies d'orbital, sinó que també tenim les càrregues de Mulliken. En total hi ha 41 variables per ajustar i solament 9 graus de llibertat o paràmetres (λ des) del potencial intern per variar. Tenim doncs un nombre de graus de llibertat molt elevat, per la qual cosa l'optimació s'esdevé molt més complicada.

El mínim trobat amb aquest mètode distribueix una mica més l'espectre dins l'ample de banda *sp* que no pas quan s'optima per Mulliken exclusivament, encara que aquest està una mica lluny del ideal, (vegeu figura 4.9). Respecte a

la distribució de càrregues *per al cluster* és acceptable i no hi ha gaires desviacions de les càrregues nuclears de cada àtom. El moment dipolar és moderadament positiu i molt més petit que no pas el valor obtingut en l'optimització per energies d'orbital. El manteniment de les restriccions en les càrregues atòmiques dels àtoms metàl·lics del sistema ha fet romandre la polarització del sistema dins d'un marge de valors no gaire grans. Al observar els resultats de la quimisorció en base mínima de la taula 4.12 trobem unes distàncies d'enllaç una mica més curtes que la resta d'optimitzacions, tot i que qualitativament són del mateix ordre per a tots els sistemes. Pel que fa a l'energia d'enllaç, és la més gran: 87 kcal mol^{-1} . Caldrà veure com és modifiquen els paràmetres de la quimisorció quan hi ha una ampliació de la base molecular conjuntament amb el potencial d'entorn que s'ha optimitzat en els apartats anteriors. És evident, que els valors de l'energia d'interacció amb base mínima per al substrat, estan afectats per un error de superposició de base gran, però aquestes dades solament s'utilitzen com a test de la metodologia d'inclusió.

4.2.3.4 Ampliació de base

Una vegada s'ha realitzat l'optimització del model de *cluster* i es determinen els coeficients del potencial d'inclusió, s'ha de posar a prova el mètode. Un primer intent són els resultats de la quimisorció d'oxigen atòmic sobre el *cluster* amb base mínima, taula 4.12. Una segona prova seria l'augment de la base del sistema per tal de poder descriure millor la zona local, que és la que interacciona més directament amb l'adsorbat. Per portar a terme aquests càlculs s'amplia la zona local del *cluster* $\text{Cu}_5(4,1)$ posant-hi àtoms de coure amb pseudopotencials a 11 electrons i una base [sspd]. La resta d'àtoms de coure de la zona frontera (24) es mantenen amb pseudopotencials a 1 electró i base mínima [s]. Els coeficients del potencial intern d'inclusió es conserven igual que en l'optimització amb base mínima. Es quimisorbeix l'àtom d'oxigen en posició tetracoordinada. En la quimisorció s'utilitza una base doble zeta més polarització [ssppd] per tal de descriure els 6 electrons de valència que deixa

4. Teoria de la inclusió

lliures el pseudopotencial de l'oxigen. Els resultats es troben resumits en la taula 4.13.

Una primera dada a estudiar podria ser el potencial d'ionització del *cluster* amb inclusió. Podem veure com l'optimització per energies (4.24 eV) és

Taula 4.13 Resultats de la Quimisorció d'oxigen atòmic sobre Cu(100), sistema Cu₂₉O. B.E.^a i B.E.^b són les energies d'enllaç respecte als fragments neutres i les asíptotes iòniques respectivament. El P.I. ve donat en eV, les distàncies en Å, les freqüències en cm⁻¹, les B.E. en kcal mol⁻¹ i el moment dipolar, les corbes de moment dipolar i les energies d'orbital en u.a.

	No Opt.	Mulliken	Energies	Mixta
P.I./Cu ₂₉	3.46	2.84	4.24	4.05
r _e	0.918	0.931	0.978	0.899
v _e	382	374	372	364
B.E. ^a	39	43	-6.8	42
B.E. ^b	86	88	59	103
μ	0.218	-0.334	4.492	0.138
núm. àtom	Càrregues			
1	10.37	10.38	10.48	10.36
5	0.70	0.70	0.49	0.71
9	0.96	1.04	0.95	1.02
17	10.05	10.21	10.18	10.06
18	0.82	0.72	1.51	0.78
22	1.00	0.82	0.26	0.83
26	0.92	1.02	1.09	1.02
O	7.00	6.98	6.94	6.99
M ₀	+0.218	-0.334	+4.492	+0.138
M ₁	-0.698	-0.813	-1.039	-0.792
M ₂	-0.126	-0.081	-0.086	-0.117

el que se'ns acostava més a l'experimental (4.59 eV). Aquest sistema presenta un nivell de Fermi força ben col·locat, mentre que en el cas de l'optimització per a les càrregues de Mulliken el P.I. no és gaire acurat (2.84 eV). Tot i així, els resultats de la quimisorció no són negligibles. Per altra banda tenim l'optimització mixta (4.05 eV) en un punt intermedi. Per una banda podem controlar bé el nivell de Fermi i per l'altra la densitat electrònica del sistema.

Quan es comencen a desglossar les dades obtingudes en la quimisorció de l'oxigen ens trobem amb uns resultats qualitativament molt semblants entre ells. La geometria de la quimisorció no canvia gaire. Tots els valors de la taula estan al voltant de 0.9 Å per a la distància d'equilibri i al voltant de 370 cm⁻¹ per a la freqüència de vibració de l'enllaç adsorbat-substrat. Les energies d'enllaç continuen en la mateixa tònica que amb base mínima, però el seu valor absolut és més petit. En ampliar la base del sistema amb inclusió sembla que han canviat les densitats electròniques en la zona local, que han provocat un comportament global una mica diferent. S'han allargat les distàncies d'enllaç i han augmentat les freqüències de vibració, allunyant-se una mica dels valors experimentals (vegeu taula 5.1). Això és degut a una relaxació de la interacció amb l'adsorbat. Si comparem els valors de les càrregues de Mulliken de les taules 4.12 i 4.13 podem veure com hi ha una major distribució de càrrega fora de la zona local en ampliar la base d'aquesta, relaxant així una mica l'efecte que indueix el potencial d'entorn. Hi ha una major disminució de les càrregues de Mulliken en els àtoms de la zona local i un augment en la resta en ampliar la base. La impressió global que hom en treu de veure aquests resultats és que ampliant la base s'ha obtingut una millor descripció de la zona local d'interacció amb l'adsorbat, amb una millor base per al càlcul, encara que hi ha una disminució en l'efecte d'entorn induint una relaxació de l'enllaç de quimisorció. La pretensió d'aquest potencial d'entorn és disminuir els possibles artefactes de *cluster* que apareixen quan s'utilitzen sistemes petits i obtenir resultats menys dependents de la grandària dels models. Així doncs, el fet d'ampliar la base dona lloc a un nou sistema en el qual podem seguir utilitzant el mateix potencial d'entorn obtingut en l'optimització amb base mínima.

4. Teoria de la inclusió

4.3 Proposta final de treball

Al llarg de l'exposició de les diferents metodologies emprades per descriure l'entorn d'una zona de quimisorció, s'han anat exposant els pros i contres de cada una d'elles. Fruit de tot això és el que s'exposa en aquest nou apartat. La proposta d'inclusió per a un model de superfície metàl·lica.

4.3.1 Localització

Tenint en compte l'adsorbat a estudiar i el tipus de quimisorció a realitzar s'escull una zona local. A partir d'aquesta zona local s'amplia de tal manera que el supersistema final es pugui considerar com un model infinit i prendre'l com a punt de referència.

Es calcula l'energia total i les energies d'orbital del supersistema amb base mínima. No cal realitzar un càlcul més exhaustiu ja que la intenció és veure d'una forma global la banda s del sistema: nivell superior d'energia (nivell de Fermi), nivell inferior d'energia, distribució de nivells, i localització. De totes les funcions d'ona moleculars del sistema cal determinar quantes d'aquestes pertanyen a la zona local, per la qual cosa es realitza una transformació unitària a la funció d'ona total del sistema per tal de localitzar-la. Quan es té clar la zona local de quimisorció que tenim, s'escull com a zona de localització la seva complementària en el supersistema. Això és el que s'anomena localització respecte al *bulk*, el resultat de la qual ens dóna la separació entre la zona local i la resta del *bulk*. Aquesta segueix la metodologia vista en l'apartat anterior i basada en el recobriment respecte d'una zona predeterminada. (Fantucci, apartat 4.1.3).

4.3.2 Zona local i zona frontera

Després d'haver escollit la zona local i realitzar la localització ja podem veure bé quins són els orbitals que tenen una densitat de càrrega més gran en la zona local i quins són els que no en tenen pràcticament cap. Hi ha doncs prou informació per poder separar perfectament els orbitals que amb tota probabilitat seran de la zona local i quins seran els del *bulk*. Tot i així, hi ha molts orbitals que estan deslocalitzats entre les dues zones esmentades i que comporten la major dificultat en la separació de les zones. Per resoldre això, s'ha definit una nova zona anomenada frontera. Aquesta té la missió de fer de lligam entre la zona local de quimisorció i el *bulk*. El problema principal vindrà quan aquest *bulk* s'elimini per tal de disminuir la grandària del nostre model.

Seguint la metodologia descrita en l'apartat 4.2.3 es determinen els electrons de valència dels àtoms de la zona local, que ocupen uns orbitals moleculars amb cues en la zona de *bulk*. Aquests electrons són els que realment fan de lligam entre ambdues zones. Dintre del model localitzat aquests tenen molt poc pes en la interacció amb l'adsorbat, però molta importància a l'hora de la descripció de l'entorn. De manera que s'ha optat per fixar-los sobre els àtoms de la zona frontera com una densitat electrònica puntual i sense base que apantalla la càrrega nuclear d'aquests, i ens queda un sistema on solament compten els electrons que s'han determinat com a locals.

4.3.3 Projector $\lambda|4s\rangle\langle 4s|$

S'ha d'introduir dintre de l'Hamiltonià del sistema un potencial que tingui cura de l'entorn. Això es realitza mitjançant els projectors de Phillips i Kleinman $\lambda|4s\rangle\langle 4s|$ (apartat 4.2.3) situats sobre cada un dels àtoms de la zona frontera. Aquests projectors actuen com a potencial que desplaça la densitat de càrrega del sistema d'acord a mantenir l'electroneutralitat dels àtoms del *cluster*.

4. Teoria de la inclusió

4.3.4 Optimació de les càrregues de Mulliken

Tot àtom d'un bulk infinit està equilibrat electrònicament, per tant la seva càrrega atòmica ha de ser zero. Si considerem les càrregues de Mulliken com un indicatiu del desplaçament mig de la densitat electrònica del sistema, podem escollir-les com a indicadors de l'electroneutralitat del sistema. Quan s'optimitzen els coeficients dels potencials interns (λ) es fa de tal manera que les distàncies al quadrat entre les càrregues de Mulliken de cada àtom i la seva corresponent càrrega nuclear siguin zero.

S'ha construït un model de *cluster* on solament actuaran els electrons que en el sistema infinit tindrien una densitat electrònica major en la zona de quimisorció. La resta d'electrons hi són presents en forma electrostàtica en fixar-los en la zona frontera i en incloure un potencial intern que busca l'electroneutralitat de cada àtom del sistema com si es tractés d'un àtom de *bulk*. En realitat no tots els àtoms del model són àtoms de *bulk*, però es consideren com a tals a fi d'aconseguir una bona aproximació i eliminar els artefactes de *cluster* que apareixen en sistemes petits per la proximitat de l'extrem. Aquesta optimació fa que no s'acumuli densitat de càrrega sobre els extrems dels *clusters* degut a la insaturació dels àtoms que l'ocupen.

Un augment de la base de la zona local fa que aquesta estigui més ben descrita i, per tant, que la quimisorció tingui una major credibilitat en no utilitzar una base mínima, però alhora disminueix l'efecte del potencial intern. Tot i així aquesta disminució no afecta de forma excessiva la descripció d'entorn de la zona de quimisorció.

Si comparem el mètode proposat en aquest treball amb els diferents metodologies d'inclusió més utilitzades per als sistemes metàl·lics, com poden ser la de Pisani (vegeu 4.1.1) o bé la de Whitten (vegeu 4.1.2) podríem dir que si les diferències amb la metodologia de Pisani són prou evidents, les diferències entre el mètode proposat aquí i la metodologia d'inclusió de Whitten

no són tan clares. Les dues metodologies treballen sobre models de *cluster* que representen una zona local determinada per mitjà d'una localització i a partir d'un model de *cluster* prou gran com per suposar-lo un model de superfície metàl·lica infinita amb una pseudobanda s prou ben descrita. Posteriorment s'introdueix un potencial sobre la zona frontera de *cluster* per tal d'introduir l'efecte de la inclusió en el *cluster* de la zona local. Les diferències les trobem fonamentalment en el fet que la metodologia de Whitten substitueix l'efecte dels àtoms metàl·lics externs per un potencial model, alhora que introdueix uns projectors sobre la zona frontera amb uns coeficients determinats amb el mètode de prova i error per tal que la pseudobanda s i les càrregues no es desplacin gaire. Per altra banda, en la metodologia que proposem també es realitza una localització (Fantucci 4.1.3) però s'utilitza per determinar el nombre de parelles d'electrons que ocupen els orbitals moleculars de la zona local de quimisorció. També s'introdueix un potencial al voltant de la zona local, però té la forma d'un projector els paràmetres del qual s'optimen per tal d'obtenir un model de *cluster* amb una càrrega neta zero sobre cada un dels àtoms metàl·lics que el formen, com si estiguessin inclosos dins d'un *bulk* infinit. Així doncs, procurant mantenir l'electroneutralitat de cada àtom del sistema de forma individual es va més enllà d'una consideració finita com pot ser la que introdueix la metodologia de Whitten amb el seu potencial model.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
SIMULACIÓ DE L'ENTORN EN L'ESTUDI TEÒRIC DE PROCESSOS DE QUIMISORCIÓ SOBRE METALLS AMB MODELS FINITS
Joan Torras Costa
ISBN:978-84-694-2166-6/DL:T.894-2011

5. SISTEMES DE Cu(100) AMB INCLUSIÓ

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

SIMULACIÓ DE L'ENTORN EN L'ESTUDI TEÒRIC DE PROCESSOS DE QUIMISORCIÓ SOBRE METALLS AMB MODELS FINITS

Joan Torras Costa

ISBN:978-84-694-2166-6/DL:T.894-2011

En aquest capítol s'estudien els principals models de *cluster* per simular quimisorcions d'àtoms i molècules en una superfície de Cu(100). Els adsorbats triats per realitzar aquestes quimisorcions es disposen sobre les posicions tetracoordinada i *ontop*.

Tal com s'ha explicat en el capítol anterior, en tots els sistemes estudiats es realitza un modelatge d'inclusió basant-nos en l'electro-neutralitat de les càrregues dels àtoms de *bulk*. Per a qualsevol sistema que es quimisorbeix en la posició tetracoordinada de la cara (100) del coure metàl·lic, ja ha estat descrit el procediment emprat en l'apartat 4.2.3. Pel que fa a les quimisorcions dels diferents sistemes en la posició *ontop* es procedirà a la construcció del potencial d'inclusió en l'apartat 5.2.

5.1. Quimisorcions en la posició tetracoordinada. Cu_{29}X

En les figures 4.6 i 4.7 podem veure el model del supersistema i la zona local d'inclusió. Sobre aquest model superficial de base ampliada s'hi han quimisorbit els àtoms d'oxigen i nitrogen, així com la molècula d'oxigen.

Per tal de poder comparar bé l'efecte de l'entorn que s'introdueix en la metodologia proposada, calculem els mateixos sistemes de Cu_{29}X , però amb un nou *cluster* que no disposa del potencial d'entorn i amb la totalitat dels seus electrons de valència, sense càrregues nuclears fraccionàries en els àtoms frontera.

Els dos sistemes de Cu_{29} (amb i sense inclusió) disposen de cinc àtoms en la seva zona local, quatre en la primera capa i 1 en la segona capa, tal com podem veure en la figura 5.1. Així, els electrons de *cores* atòmic vénen descrits pels pseudopotencials de Durand i Batherlat^{164,165}, deixant 11 electrons lliures en la banda de valència $[3d^{10}4s^1]$. En la resta d'àtoms s'utilitzen també pseudopotencials de Durand i Batherlat, però amb un sol electró per a la zona

5. Sistemes de Cu(100) amb inclusió

de valència $[4s^1]$. És a dir, s'utilitza una base mixta per a tot el sistema. Per a la zona local tenim una base $[sspd]$ i per a la resta del *cluster* s'utilitza una base mínima $[s]$.

Tots els càlculs s'han realitzat amb dues aproximacions diferents. Per una part es realitza un càlcul Hartree-Fock normal per als dos tipus de sistemes (amb i sense inclusió), i per l'altra s'hi introdueix part de correlació electrònica amb el mètode de perturbacions de segon ordre, utilitzant la partició Moller-Plesset de l'hamiltonià electrònic, MP2. La principal finalitat d'això és veure la influència que pot tenir sobre la descripció de l'entorn la introducció de la correlació electrònica en alguns models per mitjà de càlculs DFT.

Hi ha sistemes en els quals a nivell Hartree-Fock la quimisorció no està gaire ben descrita, i apareixen resultats molt diversos utilitzant diferents sistemes. En aquests casos cal la utilització d'altres metodologies més acurades

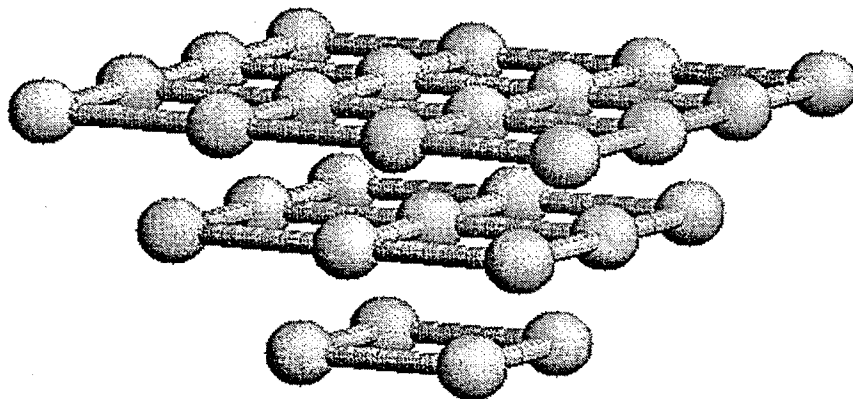


Figura 5.1. *Cluster* Cu₂₉ utilitzat per descriure la superfície de Cu(100) i realitzar-hi una quimisorció en la posició tetracoordinada.

que descriguin millor la funció d'ona. És també en aquests casos on podem veure millor l'efecte del potencial d'entorn introduït per tal d'eliminar possibles artefactes del *cluster* que afavoreixen aquesta desigual presentació de resultats en l'enllaç de quimisorció.

5.1.1 Quimisorció d'oxigen atòmic

Per poder comparar millor l'efecte de la grandària del *cluster* s'han utilitzat diferents sistemes per tal de simular la superfície de Cu(100). D'ells, solament un correspon a un model amb inclusió i la resta seran emprats com a punt de referència per veure com afecta aquest potencial d'entorn les diferents dades obtingudes del càlcul de quimisorció. Els resultats obtinguts en la quimisorció de l'oxigen atòmic es poden trobar en la taula 5.1. Una bona part

Taula 5.1. Resultats de la quimisorció d'oxigen atòmic sobre diferents *clusters* de Cu(100) sense inclusió i de Cu₂₉ amb inclusió. Les distàncies s'expressen en Å, les freqüències en cm⁻¹, i les energies d'enllaç (B.E.) respecte als fragments neutres, en kcal mol⁻¹.

<i>Cluster</i>	Inclusió			Sense-Inclusió			
	r _e	v _e	B.E.	r _e	v _e	B.E.	
HF				0.90	359	27	
Cu ₅ O	MP2			0.92	323	76	
	DFT			1.03	308	101	
Cu ₂₅ O	HF			0.80	373	54	
Cu ₄₁ O	HF			0.91	392	44	
	HF	0.93	374	43	0.86	347	18
Cu ₂₉ O	MP2	0.92	317	120	0.87	338	80
Exp.		0.7-0.8	339	115-135	0.7-0.8	339	115-135

5. Sistemes de Cu(100) amb inclusió

dels sistemes utilitzats en aquesta secció s'han descrit en més detall en l'apartat 3.3. Es trobaran doncs, alguns resultats repetits en els dos llocs esmentats. Tanmateix, aquests s'usen per tal de tenir diferents punts de referència amb els quals poder comparar les dades obtingudes en els sistemes amb inclusió.

En la taula 5.1 podem veure com els sistemes de Cu_xO sense inclusió tenen un comportament respecte a les geometries d'enllaç molt semblant en tots els sistemes. En augmentar la grandària d'aquests, les distàncies d'enllaç i les freqüències de vibració són pràcticament les mateixes o hi ha poques variacions. Solament l'energia d'enllaç presenta una tendència ascendent amb la grandària del sistema, encara que aquesta no és molt clara amb els resultats presentats.

Cal veure també com el càlcul del sistema amb inclusió dona com a geometria de quimisorció uns valors molt propers al *cluster* més gran Cu_{41}O sense inclusió calculat utilitzant la metodologia Hartre-Fock. Fins i tot les energies d'enllaç són molt properes entre elles. Podem deduir, doncs, que l'efecte d'entorn podrà veure's reflectit si es comparen aquests dos càlculs. En aquest cas considerem el sistema Cu_{41}O com la referència que té l'entorn de la zona local més ben descrita. Una altra dada important que referma aquestes observacions la tenim en el mateix sistema del Cu_{29}O però sense el potencial d'entorn. En aquest cas, si es comparen els resultats amb el sistema amb inclusió, les diferències són molt grans. Podem veure com no és possible recuperar tanta energia d'enllaç tal com succeeix amb el sistema amb inclusió, i les distàncies d'enllaç i freqüències de vibració són més petites.

En aquest mateix apartat dèiem que cal millorar la funció d'ona calculada mitjançant la introducció de la correlació electrònica. Per a tal fi s'utilitza el càlcul MP2 realitzat sobre la funció d'ona obtinguda del càlcul HF i un càlcul *Density Functional* (DFT). La finalitat d'aquest últim és tenir un altre model de comparació que introdueixi una correlació electrònica més gran que el MP2 i sigui alhora una metodologia prou ràpida.

El càlcul DFT s'ha realitzat utilitzant el mètode d'aproximació no local LCGTO-LSD (NLSD) introduïda en el programa DEMON¹¹⁸. El model emprat ha estat el *cluster* de Cu₅ (4,1), en el qual cada àtom de coure té un potencial model per substituir els electrons interns de *core*, i s'ha calculat de tal manera que tingui en compte els efectes relativistes. El nou *core* Cu⁺¹⁷ així obtingut¹²² ens permet introduir i tractar de forma correcta els electrons de valència 3p⁶3d¹⁰4s¹. S'han utilitzat els següents conjunts de base: (7111/411/1*) per a l'àtom d'oxigen, i la base (311/31/311) per als àtoms de coure. Les bases auxiliars han estat (4,4;4,4) per a l'oxigen i (5,5;5,5) per al coure¹²³.

El càlcul DFT dona com a resultat una distància d'enllaç de l'ordre d'un àngstrom i una freqüència de vibració de 308 cm⁻¹, i amb bon acord amb el resultat experimental de 339 cm⁻¹ de Mohamed i Kesmodel⁶³ emprant la tècnica HREELS.

A l'hora de calcular l'energia d'enllaç i la freqüència cal millorar la funció d'ona molecular i introduir-hi correlació electrònica. Una vegada fet això observem que la freqüència és molt propera a l'obtinguda amb el càlcul DFT i que l'energia d'enllaç està dintre de les previsions experimentals. Introduint correlació en la funció d'ona podem reproduir els valors obtinguts en el millor dels càlculs realitzats, així com reproduir els resultats experimentals per als valors més conflictius, com pot ser l'energia d'enllaç del sistema, sempre dins d'un marge raonable de comparació.

Si comparem els resultats dels càlculs MP2 en els sistemes Cu₂₉O amb i sense inclusió, podem veure com la freqüència de vibració i la distància d'equilibri són més properes a l'experimental.

5. Sistemes de Cu(100) amb inclusió

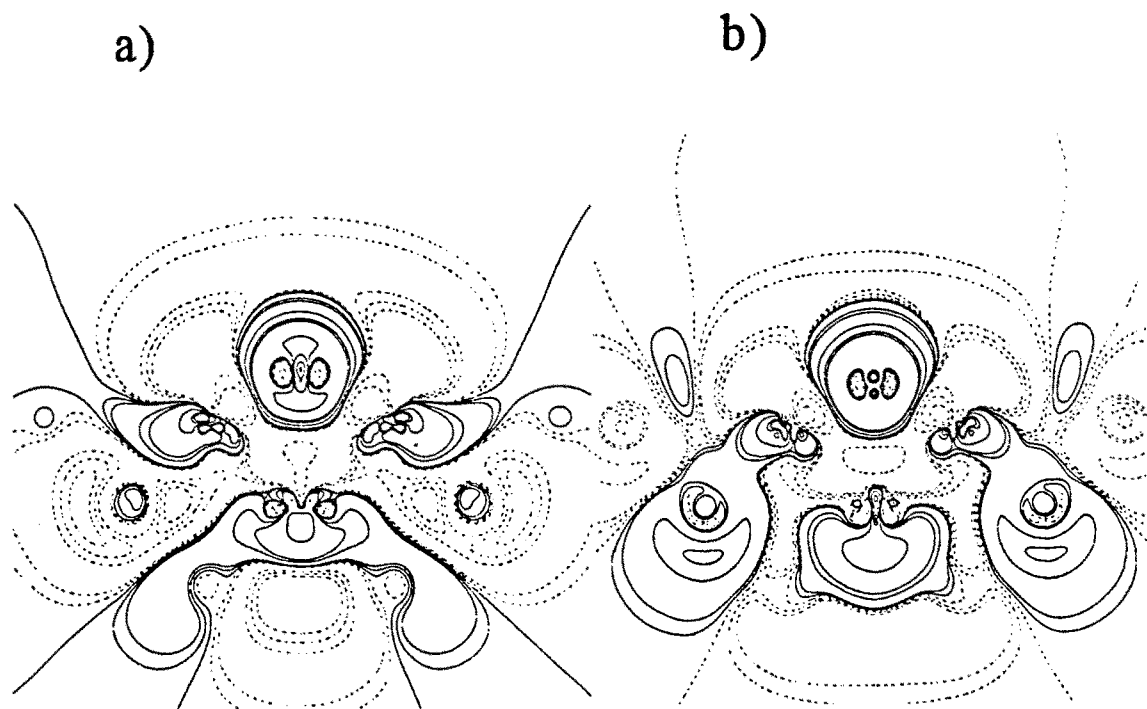


Figura 5.2 Mapa de diferències de densitat electrònica corresponents a la diferència entre el model de *cluster* del Cu_{29}O amb inclusió i la superposició de les densitats electròniques dels fragments aïllats de Cu_{29} amb inclusió i la de l'oxigen en la posició d'equilibri del supersistema. El pla que s'ha representat correspon al pla perpendicular a la superfície, el qual conté l'àtom d'oxigen i dos dels coures superficials i un de la segona capa. La figura b correspon al mapa de densitat isoelectrònica del sistema sense inclusió. Les línies contínues indiquen un augment en la densitat electrònica, mentre que les línies discontinües indiquen una disminució respecte d'un dels fragments no interaccionants.

Una altra descripció de l'enllaç de quimisorció que s'obté entre l'adsorbat i el substrat la podem obtenir dels mapes de diferències de densitat, els quals es determinen per mitjà de la diferència de la densitat electrònica total del supersistema (amb l'oxigen atòmic en la posició d'equilibri) menys la dels fragments no interaccionants (també a la distància d'equilibri). La figura 5.2 (a) representa la ja esmentada diferència de densitat per al pla XZ (pla perpendicular a la superfície que conté els àtoms d'oxigen i dos dels coures superficials) dels sistema Cu_{29}O amb inclusió. La figura 5.2 (b) representa el mateix mapa de diferència de densitats però per al sistema sense inclusió. Si s'analitzen els mapes presentats és prou clara la formació de l'enllaç entre l'oxigen i els àtoms de la primera capa així com per a l'àtom de coure immediatament per sota de l'oxigen en la segona capa. Podríem dir que qualitativament la interacció és la mateixa per a tots dos sistemes tot i que hi ha reorganitzacions de càrrega al voltant de la zona local l'anàlisi del qual es deixa per als sistemes de quimisorció posteriors.

5.1.2 Quimisorció de nitrogen atòmic

Ja en l'apartat 3.3.2 s'ha realitzat un estudi exhaustiu de la quimisorció de l'àtom de nitrogen sobre superfícies metàl·liques de coure i plata en la cara cristal·logràfica (100). Aquest estudi abraçava des de la naturalesa de l'enllaç fins a la relaxació superficial induïda per la quimisorció del nitrogen atòmic. A mesura que avançava l'estudi s'anaven manifestant una sèrie de comportaments força peculiars a l'hora de tractar el sistema $\text{Cu}_x(100)$ per mitjà dels models de *cluster*. Fonamentalment era la dependència dels paràmetres de quimisorció amb la grandària del model. Aquesta peculiaritat del sistema de *cluster* és la que ens permetrà estudiar l'abast de la metodologia d'inclusió i veure fins a quin punt es deu a la proximitat del límit del *cluster* i, òbviament, fins a quin punt es poden minvar els efectes induïts sobre la quimisorció utilitzant aquesta metodologia.

5. Sistemes de Cu(100) amb inclusió

Les dades resumides de les geometries de quimisorció del nitrogen atòmic sobre diferents sistemes de *cluster* que simulen la superfície de Cu(100) es troben en la taula 5.2. Els sistemes utilitzats i descrits en l'apartat 3.3.2 són els mateixos que s'han emprat en aquest. Per tal de poder comparar els resultats s'han introduït de nou algunes dades que es troben repetides en l'esmentada taula.

Aquest és un sistema que presenta una gran diversitat de resultats, ja que s'estudia per a diferents models de *cluster* de la superfície de Cu(100). Tal com podem veure en la taula 5.2, quan augmenta la grandària del *cluster*, així com quan s'introdueix la correlació a nivell MP2, els resultats són força diferents uns dels altres. Hi ha la necessitat de considerar més correlació electrònica en el càlcul i estudiar-ho d'una manera més exhaustiva. En treballs previs¹⁷³ s'arriba a un resultat similar.

Taula 5.2. Resultats de la quimisorció de nitrogen atòmic sobre diferents *clusters* de Cu(100) sense inclusió i de Cu₂₉ amb inclusió. Les distàncies s'expressen en Å, les freqüències en cm⁻¹, i les energies d'enllaç respecte als fragments neutres (B.E.) en kcal mol⁻¹.

<i>Cluster</i>		Inclusió			Sense-Inclusió		
		r_e	ν_e	B.E.	r_e	ν_e	B.E.
Cu ₅ N	HF				0.49	195	-6.7
	MP2				0.32	244	92
	DFT				0.48	308	93
Cu ₄₁ N	HF				0.75	272	21
	MP2	0.33	102	-17	0.17	256	-16
Cu ₂₉ N	MP2	0.53	292	63	0.72	248	69
Exp.		0.4-0.6	320	-	0.4-0.6	320	-

Si tan sols fem l'extracte de les distàncies d'enllaç en els sistemes sense inclusió, sistemes amb 5, 29 i 41 àtoms de coure, els corresponen unes distàncies de 0.49, 0.17 i 0.75 àngstroms respectivament. Com podem veure, no hi ha indicis d'una convergència de la distància amb la grandària del model. Si la comparació la realitzem respecte a les energies d'enllaç a nivell HF, el transtorn és encara més ample. Per tal de posar quelcom en clar i poder comparar bé les B.E. entre ells realitzem els càlculs MP2. En aquest cas les energies són més raonables i trobem que el sistema és enllaçant. És sorprenent, però, que les diferències entre les B.E. del Cu_{29}N amb i sense inclusió siguin tan petites, mentre que les distàncies i v_e són força més diferents. Necessitem doncs un altre càlcul en el qual puguem recuperar més energia d'enllaç per extreure'n conclusions.

A raó de tot això es calcula el sistema Cu_5N , amb el mètode DFT en una aproximació no-local (vegeu apartat anterior), que és prou gran per determinar la geometria d'enllaç i recuperar la major part de l'energia d'enllaç. D'aquesta manera podem tenir ara un punt de referència que tingui molt més en compte la correlació electrònica del sistema que no pas amb l'aproximació MP2. La base utilitzada per al nitrogen ha estat (7111/411/1*), i la resta de les funcions de base i bases auxiliars són les mateixes que en el sistema anterior de Cu_5O . El resultat obtingut per a aquest càlcul (vegeu taula 5.2), és força concordant amb les dades experimentals.

El sistema Cu_{29}N amb inclusió i calculat amb la metodologia Hartree-Fock dona una distància més llarga que no pas l'obtinguda amb el mateix sistema sense el potencial d'entorn. La freqüència de vibració és també força baixa. El límit del *cluster* està molt proper a la zona local de quimisorció i això fa que el defecte de densitat electrònica existent en els extrems desplaci part d'aquesta cap a l'extrem del *cluster*, induint una distància d'enllaç més curta de l'esperada en l'adsorbat. No obstant, la distància obtinguda en el sistema amb inclusió s'esdevé més llarga que no pas la que tenim en el mateix sistema sense inclusió i alhora més propera a l'experimental. Això és un altre indicador clar

5. Sistemes de Cu(100) amb inclusió

d'un entorn més ben descrit que no pas sense el potencial d'inclusió. Tot i així, és necessari considerar la correlació electrònica per obtenir millors resultats. Quan això es porta a terme amb un càlcul MP2 els resultats són molt semblants als que s'obtenen en un càlcul DFT (vegeu taula 5.2), igual que en el sistema Cu₅O de l'apartat anterior. Continuant amb l'anàlisi de les dades obtingudes, la distància d'enllaç es fa una mica més llarga, fins a 0.53 Å, obtenint uns valors per a la distància i freqüència de les més properes a l'experimental. Però per altra banda, aquest allargament no és tan exagerat si el comparem amb la distància en el Cu₂₉N (MP2) sense inclusió, la qual s'esdevé més llarga, fins a 0.72 Å. En aquest últim sistema no hi ha un potencial d'entorn que eviti una relaxació excessiva de l'enllaç.

Respecte a l'energia d'enllaç, podem veure com aquesta és no-enllaçant en tots els càlculs HF, i es torna enllaçant quan s'introdueix una part de l'energia de correlació electrònica. En el sistema amb inclusió, si considerem el càlcul DFT com un límit mínim de l'energia d'enllaç total, fent el càlcul MP2 es recupera fins a un 68% de l'energia esmentada. Aquest sistema necessita d'una major consideració de l'energia de correlació amb un càlcul més acurat si volem recuperar més energia d'interacció.

Tal com ja s'ha esmentat en apartats anteriors, una manera molt interessant de veure les diferents transferències de càrrega i polaritzacions que pateix el supersistema, degut a la formació de l'enllaç de quimisorció, és la utilització dels mapes de diferències de densitat, els quals s'obtenen mitjançant la diferència entre la densitat electrònica total del supersistema (amb el nitrogen en la posició d'equilibri) menys la dels fragments no interaccionants (també a la distància d'equilibri). En la figura 5.3 (c) i (d) hi ha representades les ja esmentades diferències de densitat per al pla XY (pla superficial, primera capa d'àtoms de coure) i el pla XZ (pla perpendicular a la superfície que conté els àtoms de nitrogen i dos dels coures superficials), respectivament. Si s'analitzen els mapes presentats és evident la pèrdua de densitat electrònica dels àtoms de coure de la primera capa en la direcció de l'àtom de nitrogen. A més a més,

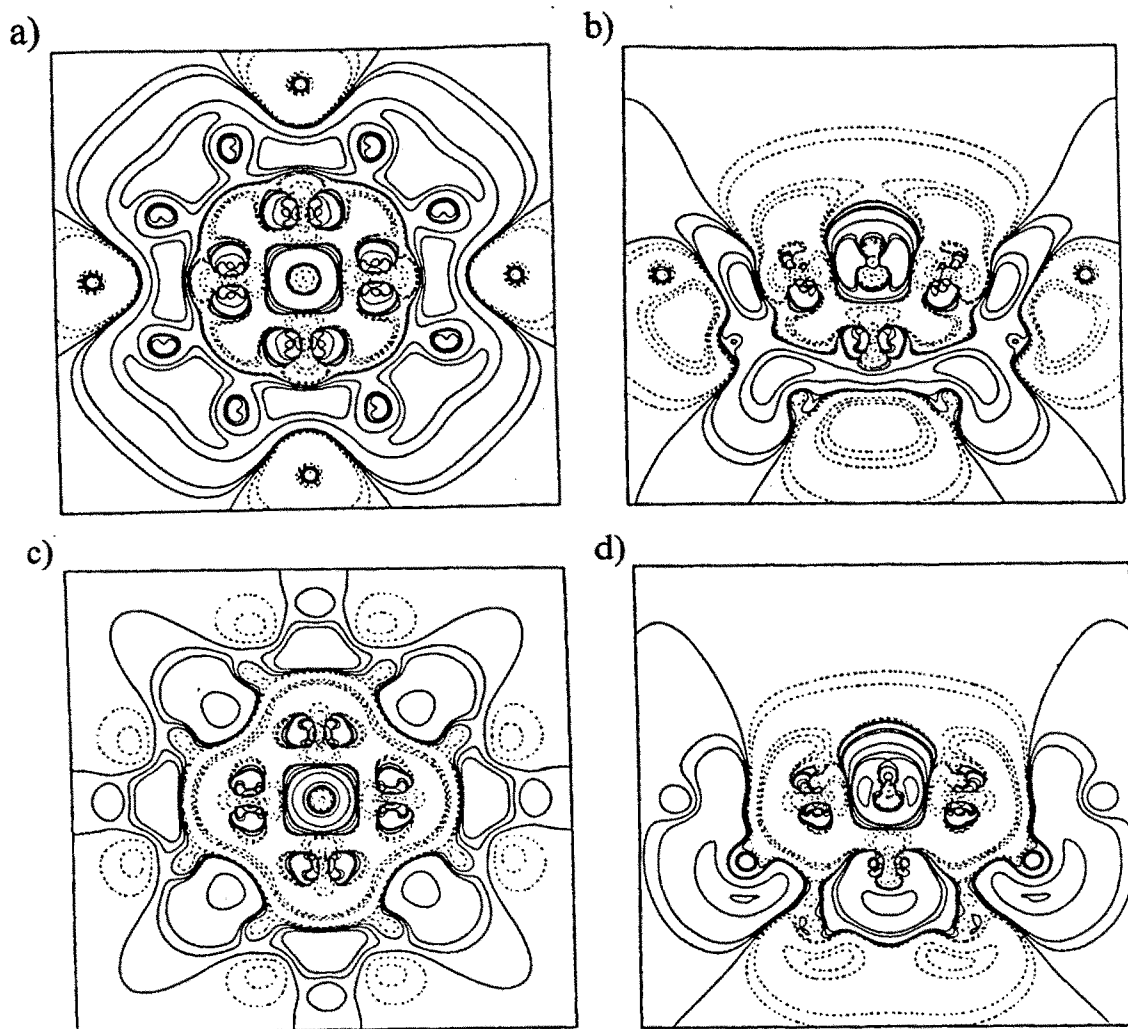


Figura 5.3 Aquesta figura ens mostra el mapa de diferències de densitat electrònica corresponents a la diferència entre el model de *cluster* del Cu_{29}N amb inclusió i la superposició de les densitats electròniques dels fragments aïllats de Cu_{29} amb inclusió i la del nitrogen en la posició d'equilibri del supersistema. Els plans que s'han representat corresponen al pla superficial (a) i al pla perpendicular a la superfície, el qual conté l'àtom de nitrogen i dos dels coures superficials i un de la segona capa (b). Els mapes corresponents a la densitat isoelectrònica dels sistemes sense inclusió són les figures (c) i (d). La línia contínua indica un augment en la densitat electrònica, mentre que les línies discontinües indiquen una disminució respecte un dels fragments no interaccionants.

5. Sistemes de Cu(100) amb inclusió

l'àtom de N augmenta la seva densitat electrònica, especialment en la direcció perpendicular a la superfície. Podem veure com no hi ha canvis especials en la densitat electrònica dels àtoms de coure de la segona capa del *cluster* metàl·lic. Tot i així, no és possible treure'n cap conclusió sobre la covalència de l'enllaç, degut fonamentalment a les reorganitzacions de càrrega que pateix el sistema pels efectes de la polarització, tal com ja havíem esmentat en l'apartat 3.2.2.

En la mateixa figura 5.3 (a) i (b), podem trobar els corresponents mapes de densitat isoelectrònica per al sistema Cu_{29}N amb inclusió. En aquest podem veure una descripció qualitativament semblant de l'enllaç d'interacció nitrogen-superfície per a tots dos sistemes. Tanmateix, si es comparen les figures dels mapes de densitat isoelectrònics corresponents als sistemes amb i sense inclusió, veiem com en els sistemes amb potencials d'inclusió hi ha una major concentració de càrrega al voltant de la zona local que no deixa que la densitat electrònica es distribueixi sobre els àtoms frontera del sistema per tal de contrarestar la insaturació que els imposa la seva condició d'àtom límit de *cluster*.

5.1.3 Quimisorció de O_2

Ja en l'apartat 3 d'aquest treball esmentàvem que per arribar a comprendre el procés d'adsorció dissociativa de la molècula d'oxigen s'ha de copsar primer la interacció de la molècula amb el substracte. Per aquesta raó s'estudia en primer lloc la quimisorció del O_2 directa sobre una superfície metàl·lica de Cu(100).

Per introduir l'efecte de l'entorn s'utilitza el model de *cluster* Cu_{29} ja detallat en els apartats anteriors, damunt del qual es disposa la molècula d'oxigen de tal manera que un dels àtoms que la formen està en posició tetracoordinada i l'altre en posició bridge, tal com podem veure en les figures 3.9 i 5.4. En realitzar el càlcul s'ha deixat optimitzar les coordenades de l'oxigen

mantenint fixes les del substrat metàl·lic. El resultat de l'optimització i la seva comparació amb els valors experimentals es poden trobar en la taula 5.3.

Observant els valors de la taula veiem com la posició de quimisorció de la molècula d'oxigen està amb una disposició pràcticament paral·lela sobre la superfície metàl·lica. Aquesta posició no canvia entre el sistema amb o sense inclusió. De fet la dada que canvia més respecte a la inclusió del sistema és l'energia d'enllaç, la qual és enllaçant en el sistema amb inclusió i estat singlet, mentre que en la resta de sistemes trobats a nivell HF són no enllaçants. Es produeix doncs una estabilització de l'enllaç de la molècula d'oxigen pel fet d'introduir els potencials d'entorn. Tot i així, la geometria és força diferent respecte a l'experimental i cal tenir en compte quelcom més per poder descriure més bé les interaccions adsorbat-substrat del sistema.

Taula 5.3. Resultats de la geometria d'optimització del sistema Cu_{29}O_2 amb i sense inclusió. Les energies d'enllaç (B.E.) s'expressen en kcal mol^{-1} , les distàncies en Å i els angles amb graus.

2S+1	B.E.	$d_{\text{O1-Cu1}}$	$d_{\text{O2-Cu1}}$	$d_{\text{O-O}}$	$d_{\perp\text{O1}}$	$d_{\perp\text{O2}}$	$\alpha_{\text{O-O}}$
HF							
Amb inclusió							
1	21.2	2.35	1.99	1.46	1.50	1.51	0.5
Sense inclusió							
4	-3.7	2.33	1.97	1.46	1.48	1.49	0.5
DFT							
3	15.4	2.83	2.03	1.44	1.49	1.45	-1.5
1	7.8	2.10	2.18	1.44	1.02	1.76	31.0
exp. ^a	-	2.01	2.01	1.45	0.88	1.55	27.0

a) Arvanitis *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32** (1993) 371

5. Sistemes de Cu(100) amb inclusió

Una nova metodologia ja utilitzada per altres sistemes i descrita en apartats anteriors ha estat la del funcional de la densitat (DFT). Aquest mètode ens permet comparar els resultats amb i sense correlació electrònica. Tal com ja es va comentar en l'apartat de la quimisorció d'oxigen molecular sobre superfícies de coure del tercer capítol, s'han trobat dos estats amb geometries molt diferents. L'estat triplet és el més estable, però té una disposició paral·lela a la superfície, mentre que el singulet té una forma angular i molt propera a l'observada experimentalment tot i que és més inestable energèticament. La diferència d'energia d'enllaç observada no ens permet separar perfectament els dos estats i obre la possibilitat de trobar l'estat singulet, més excitat, quan aquest té la possibilitat d'actuar com a precursor d'una reacció d'oxidació per trencament de l'enllaç O-O (vegeu apartat 3.3.4).

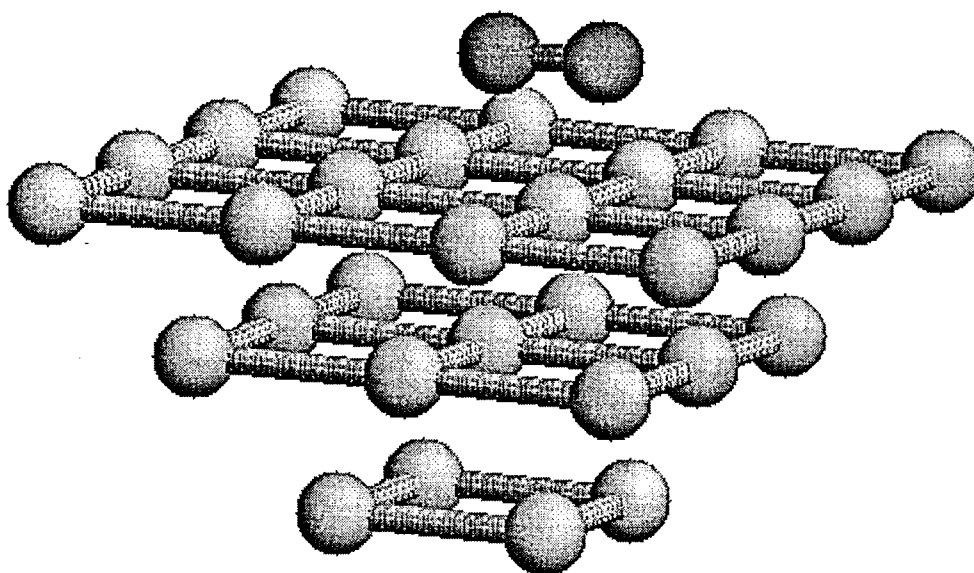


Figura 5.4. Disposició de l'oxigen molecular sobre la superfície de Cu(100) simulada amb el *cluster* Cu₂₉O₂.

Quan comparem els càlculs realitzats amb DFT sobre el sistema amb inclusió trobem que els dos estats més estables tenen una geometria de quimisorció molt propera entre elles. La disposició de l'oxigen molecular és plana en ambdós càlculs i les energies d'enllaç són enllaçants i del mateix ordre. En el cas del sistema sense inclusió, hi ha una geometria qualitativament semblant als anteriors, però no és enllaçant. Tornem a trobar de nou una bona descripció de l'entorn utilitzant els potencials model, encara que en aquest cas caldria anar una mica més enllà introduint la correlació electrònica però no ha estat possible per problemes de convergència conjuntament amb l'optimització de més d'una variable geomètrica.

5.2. Quimisorció en *ontop*. Cu_{13}X , Cu_{22}X i Cu_{38}X

Continuant en l'exposició dels resultats de les quimisorcions sobre superfícies metàl·liques de Cu(100) s'ha optat per construir un altre model de *cluster* amb un potencial intern d'inclusió i estudiar les posicions *ontop* de quimisorció per a diferents àtoms i molècules que ja han estat estudiades prèviament, (vegeu capítol 3). S'hi han observat certs comportaments anòmals atribuïts fonamentalment a artefactes del model de *cluster* emprat, que depenen de la grandària del sistema i de la proximitat dels àtoms de l'extrem del sistema, i que ens poden servir per posar a prova el model d'inclusió proposat en aquest treball.

En la figura 5.5 podem veure el *cluster* del supersistema que s'ha utilitzat per tal de simular l'entorn d'una zona local de quimisorció en posició *ontop* per a una superfície de Cu(100).

Del supersistema s'han extret tres zones locals amb diferents nombres d'àtoms de coure que presenten interacció amb l'adsorbat. D'aquesta manera podem veure l'efecte de la grandària de la zona local sobre un sistema amb inclusió. Cada sistema s'ha optimitzat seguint el procediment descrit en l'apartat

5. Sistemes de Cu(100) amb inclusió

4.3, que té per finalitat aconseguir un potencial intern tal que doni lloc a un *cluster* on la densitat electrònica quedi més o menys distribuïda i la càrrega de Mulliken de cada àtom sigui zero. Els sistemes escollits són els següents:

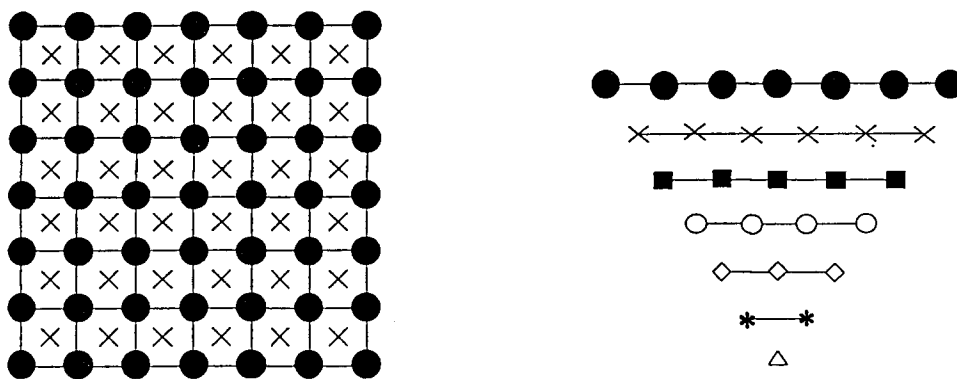


Figura 5.5 Cu₁₄₀ (49,36,25,16,9,4,1)

- Cu₁₃ : un àtom de coure en la zona local que rebrà la major part del gruix de les interaccions amb l'adsorbat i els primers 12 veïns en la zona frontera.
- Cu₂₂ : cinc àtoms de zona local (1,4) i els 17 restants de zona frontera.
- Cu₃₈ : tretze àtoms de zona local (9,4) i els 25 àtoms restants de zona frontera.

Els diferents sistemes de *cluster* emprats els podem veure millor en les figures 5.6, 5.7 i 5.8, en les quals es detalla més bé on estan situades les lambdes i la seva col·locació en l'esquema del sistema amb inclusió. En la taula 5.3 podem trobar els resultats de l'optimització dels tres sistemes. Aquests han estat calculats utilitzant pseudopotencials a un electró i una base mínima per als electrons de valència 4s de cada àtom de coure sobre dels quals actuarà el potencial d'inclusió.

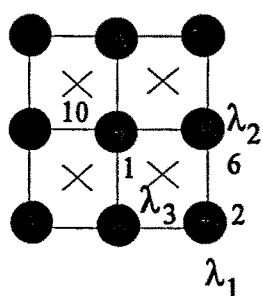


Figura 5.6. Sistema Cu_{13} . Zona local (1) + frontera (12). Les lambdes corresponen als àtoms que tenen un projector d'inclusió.

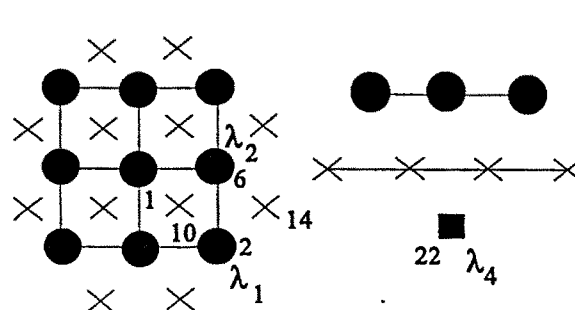


Figura 5.7. Sistema Cu_{22} . Zona local (5) + frontera (17). Les lambdes corresponen als àtoms que tenen un projector d'inclusió.

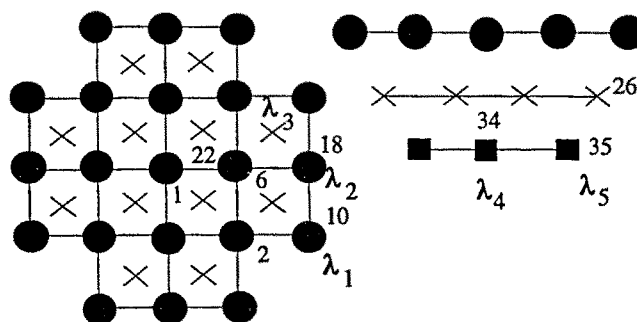


Figura 5.8. Sistema Cu_{38} . Zona local (13) + frontera (25). Les lambdes corresponen als àtoms que tenen un projector d'inclusió.

El sistema Cu_{13} (vegeu figura 5.6) és el sistema més petit utilitzat en la inclusió per a una posició *ontop* sobre la superfície de Cu(100). La zona local d'aquest consta d'un sol àtom de coure, que correspon al que realitza la interacció directa amb l'adsorbat (àtom central de la primera capa). Després de

5. Sistemes de Cu(100) amb inclusió

L'optimització de les càrregues de Mulliken, el resultat de la qual el podem veure en la taula 5.4, observant el valor del gradient $G^2=5,6 \cdot 10^{-9}$ podem dir que s'ha trobat un mínim, però aquest presenta un valor de la funció d'optimització una mica elevat, $F=0.308$, degut fonamentalment a la desviació existent de la càrrega de Mulliken de l'àtom central. Tot i aquesta desviació, quan es realitzen les corresponents quimisorcions podem veure com l'entorn el tenim prou ben descrit com per considerar els resultats acceptables. La base utilitzada en aquest càlcul és una base mínima [s] per descriure els únics electrons de valència (4s) que deixen lliure els pseudopotencials emprats per substituir el *core* de l'àtom de coure. Per realitzar la partició de la zona local i frontera respecte a la resta del *bulk* en el supersistema de Cu_{140} s'han escollit un total de 6 funcions d'ona moleculars prou locals com per considerar que pertanyen a ella i ha quedat 1 electró que fa de nexa entre la zona local+frontera i la resta del *bulk*. Aquest electró es reparteix entre els 12 àtoms frontera i queda una càrrega nuclear final de +0.92 u.a en cada un d'ells. Aquesta serà, doncs, la càrrega ideal que s'ha intentat aconseguir l'optimització per a tots els àtoms frontera i arribar al màxim d'electroneutralitat possible per a cada un d'ells.

El sistema Cu_{22} (vegeu figura 5.7) és el segon sistema més petit utilitzat en la metodologia d'inclusió. La quimisorció es realitza en una posició *ontop*, en la zona local de la qual trobem l'àtom de coure de la primera capa i quatre de la segona. Els restants 17 àtoms es troben repartits en la zona anomenada frontera i que fan de nexa amb la resta de *bulk*, mitjançant la introducció d'un potencial intern dispost sobre d'ells. Aquest potencial es determina de tal manera que les càrregues de Mulliken de cada àtom del *cluster* sigui neutre. Després de l'optimització, el resultat de la qual el podem veure en la taula 5.4, observem el mínim obtingut amb un gradient de $G^2=2,7 \cdot 10^{-4}$. En aquest cas, la funció d'optimització té un valor més baix que no pas el sistema anterior, $F=0.026$. La desviació de la idealitat es troba fonamentalment en l'àtom central de la superfície (centre de quimisorció), induint una petita acumulació de càrrega sobre aquests, (vegeu taula 5.4). La base utilitzada, igual que en el sistema anterior, és una base mínima [s] per descriure els únics electrons de valència

(4s) que deixen lliure els pseudopotencials emprats per substituir el *core* de l'àtom de coure. La partició de la zona local i frontera respecte a la resta del *bulk*

Taula 5.4 Resultats de l'optimització dels coeficients dels projectors en el sistema Cu₁₃, Cu₂₂, i Cu₃₈ amb base mínima. Per a cada sistema es presenten el valor final optimitzat de les càrregues de Mulliken així com el valor ideal per a l'electroneutralitat. Totes les energies, les càrregues, i els moments dipolar són en u.a.

Orbital	Cu ₁₃	Deg.	Cu ₂₂	Deg.	Cu ₃₈	Deg.
1	-0.2928	1	-0.5096	1	-0.5044	1
2	-0.2348	2	-0.3946	2	-0.4261	2
3	-0.2135	1	-0.3361	1	-0.3682	1
4	-0.1817	1	-0.2923	1	-0.3406	1
5	-0.1034	1	-0.2873	1	-0.3280	1
6			-0.2714	1	-0.3209	1
7			-0.1665	2	-0.2831	2
8			-0.0847	2	-0.2454	2
9					-0.2118	2
10					-0.1890	1
11					-0.1621	1
12					-0.1520	1
13					-0.1363	1
núm. àtom	Càrregues					
	opt.	ide.	opt.	ide.	opt.	ide.
1	1.15	1.00	1.14	1.00	0.87	1.00
2	0.90	0.92	0.88	0.88	0.92	1.00
6	0.90	0.92	0.90	0.88	1.05	1.00
10	0.90	0.92	0.98	1.00	0.82	0.84
18			0.87	0.88	0.83	0.84
22			0.84	0.88	1.05	1.00
26					0.84	0.84
34					0.91	0.84
35					0.88	0.84
μ	-0.176		-0.842		2.424	
G^2	$5.6 \cdot 10^{-9}$		$2.7 \cdot 10^{-4}$		$7.4 \cdot 10^{-6}$	
F	0.3077		0.0262		0.0803	

5. Sistemes de Cu(100) amb inclusió

en el supersistema té un total d'11 funcions d'ona moleculars que li pertanyen, i queden 2 electrons que fan de nexa entre la zona local+frontera i la resta del *bulk*. Aquests electrons es reparteixen amb una densitat de càrrega fixa entre els 17 àtoms frontera els quals finalment queden amb una càrrega nuclear de +0.88 u.a en cada un d'ells degut a l'apantallament.

El mapa de diferències de densitat que es mostra en la figura 5.9 és prou clar a l'hora de veure les principals diferències existents entre un sistema amb i sense inclusió. Hi ha un desplaçament de càrrega dels extrems del *cluster* cap a la zona local de quimisorció (àtom central de coure) intentant contrarestar l'efecte que indueix la proximitat del límit del *cluster* amb àtoms insaturats. Aquesta frontera per a la densitat electrònica fa que la interacció adsorbat-substrat pugui ser molt més forta augmentant les energies d'enllaç i homogeneïtzant la descripció de la zona local de quimisorció com si aquesta tingués els àtoms de coure límits molt més llunyans.

El sistema Cu₃₈ (vegeu figura 5.8) és el sistema més gran dels emprats en l'estudi de la inclusió. La zona local ve descrita pel *cluster* Cu₁₃ (9,4) i els restants 25 àtoms de coure s'utilitzen per compondre la zona frontera amb el *bulk*. Cada un dels àtoms de la zona frontera té un potencial intern tal que les càrregues de Mulliken de cada àtom del *cluster* amb inclusió siguin neutres. Després de l'optimització, el resultat de la qual el podem veure en la taula 5.4, observem el mínim obtingut. La funció d'optimització té un valor més alt que no pas el sistema anterior, F=0.080. En aquest cas la desviació de l'optimització està més repartida entre totes les càrregues del sistema. Observem també com l'àtom de coure centre de la quimisorció té un defecte de càrrega, al contrari del que succeïa en les optimitzacions anteriors. La base utilitzada en aquest càlcul és una base mínima [s] per descriure els únics electrons de valència (4s) que deixen lliure els pseudopotencials a un electró emprats per substituir el *core* de l'àtom de coure. La partició de la zona local i frontera respecte de la resta del *bulk* en el supersistema té un total de 17 funcions d'ona moleculars que pertanyen a ella, i queden 4 electrons que enllacen entre la zona local+frontera

i la resta del *bulk*. Aquests electrons es reparteixen amb una densitat de càrrega fixa entre els 25 àtoms frontera els quals, finalment, degut a l'apantallament nuclear dels electrons esmentats, queden amb una càrrega nuclear de +0.84 u.a en cada un d'ells.

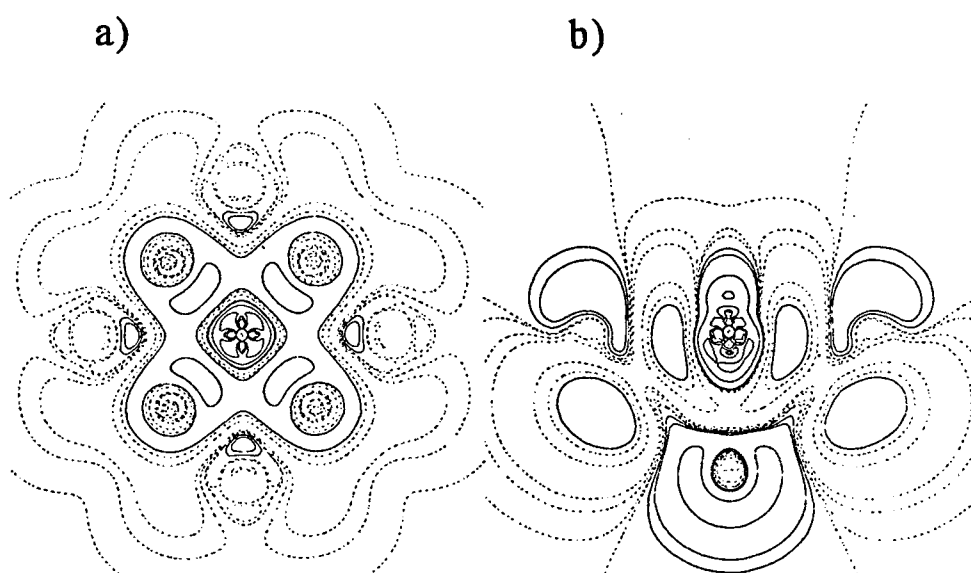


Figura 5.9 Mapa de diferències de densitat electrònica corresponents a la diferència entre el model de *cluster* del Cu_{22} amb i sense inclusió. El pla que s'ha representat en la primera figura (a) correspon al pla de la superfície que inclou l'àtom de coure sobre el que es quimisorbiran les diferents espècies químiques i els quatre veïns més propers. La segona figura correspon al pla perpendicular a la superfície, el qual conté l'àtom de coure superficial de la posició ontop i dos dels àtoms de coure superficials. Les línies contínues indiquen un augment en la densitat electrònica, mentre que les línies discontinúes indiquen una disminució respecte als fragments no interaccionants.

5. Sistemes de Cu(100) amb inclusió

5.2.1 Quimisorció d'hidrogen

El coure és un metall extensament utilitzat com a catalitzador dels processos d'hidrogenació, normalment formant un aliatge amb altres metalls o òxids metàl·lics. De fet, la interacció de l'hidrogen amb les superfícies de coure és d'un interès considerable a l'hora de determinar els diferents mecanismes que intervenen en les reaccions d'hidrogenació. Al contrari del que succeeix en la resta de metalls de transició, la interacció del coure i la plata amb l'hidrogen no ha estat gaire caracteritzada experimentalment¹⁷⁴ tot i que es coneixen algunes dades experimentals com pot ser l'energia d'activació per a la dissociació de la molècula d'hidrogen sobre superfícies amb uns índexs de Miller no gaire elevats 0.1- 0.3 eV¹⁷⁵. També es coneix l'energia d'enllaç de l'hidrogen atòmic sobre superfícies amb un índex de Miller alt, Cu(311), la qual ha estat determinada amb un valor de 2.4-2.5 eV (55.3 - 57.6 kcal mol⁻¹)¹⁷⁶. Tot i que no es coneixen els valors de l'energia d'enllaç per a altres superfícies del coure, sí que aquesta ens pot donar una idea del valor sobre la qual es mou.

Si ens centrem sobre la superfície de coure Cu(100) trobem que Madhavan i Whitten¹⁵⁴, utilitzant una altra metodologia d'inclusió proposada per ells, realitzen un estudi CI de la quimisorció de la molècula i de l'àtom d'hidrogen sobre un *cluster* amb 38 àtoms de coure. Flad *et al.*⁶ estudien també la mateixa quimisorció però utilitzen un model de *cluster* més reduït, Cu₅H. Els càlculs els duen a terme utilitzant pseudopotencials i emprant la metodologia DFT per calcular l'energia de correlació del sistema. Més tard Illas *et al.*⁵², utilitzant diferents nivells de càlcul CI (CASCI i CIPSI), estudien el mateix sistema Cu₅H obtenint resultats semblants als de Flad *et al.*⁶

En aquest treball es realitzarà la quimisorció d'hidrogen atòmic sobre una superfície de coure Cu(100) per mitjà d'un model de *cluster* amb o sense inclusió, tal com s'ha anat fent al llarg d'aquest capítol. Posteriorment es compararan els resultats obtinguts entre ells mateixos (inclusió o no) i amb els de la bibliografia per tal de veure l'abast de la metodologia d'inclusió proposada.

Ja que l'obtenció del potencial d'entorn es realitza amb un model de cluster amb base mínima, cal millorar la descripció de la base de la zona local per a iniciar qualsevol quimisorció amb éll, (vegeu apartat 5.1). Els potencials interns que simulen l'entorn del *cluster* són els mateixos que en els sistemes de base mínima descrits anteriorment. Se suposa que no canvia gaire la descripció de l'entorn pel fet d'ampliar la base de la zona local, (vegeu resultats de l'apartat 5.1). Les bases utilitzades en cada un dels àtoms dels sistemes emprats es descriuen en la taula 5.5. Els nombres d'àtom corresponen als que s'indiquen en les figures 5.6, 5.7 i 5.8.

Taula 5.5. Bases per a cada àtom de coure dels diferents models de *cluster* utilitzats. Els nombres d'àtom corresponen al de les figures 5.6, 5.7 i 5.8 i fan referència a tots els equivalents per simetria del sistema.

Base	P.P.	Cu ₁₃	Cu ₂₂	Cu ₃₈
[8s5p2d]	-	1	1	1
[ssp]	1	-	10	-
[s]	1	2,6,10	2,6,14,22	2,6,10,18 26,34,35

Una vegada quimisorbit l'àtom d'hidrogen sobre els diferents models de *cluster* amb i sense inclusió s'obtenen els resultats mostrats en la taula 5.6. En ells podem destacar en primer lloc la poca diferència existent entre els resultats amb un potencial intern que modela l'efecte de l'entorn o bé sense aquest potencial d'inclusió. Veiem com hi ha una dependència en la grandària del sistema més forta que la que pot arribar a contrarestar l'esmentat potencial intern. És evident en aquest cas que l'efecte d'inclusió no té pràcticament cap mena d'influència en la geometria de quimisorció tot i que la interacció

5. Sistemes de Cu(100) amb inclusió

hidrogen-superfície és molt local.

Taula 5.6. Resultats de la quimisorció d'hidrogen sobre diferents *clusters* de Cu(100) amb i sense inclusió. Les distàncies s'expressen en Å, les freqüències en cm^{-1} , i les energies d'enllaç (B.E.) en kcal mol^{-1} .

<i>Cluster</i>		Inclusió			Sense inclusió		
		$r_{\text{H-Cu}}$	$\nu_{\text{H-Cu}}$	B.E.	$r_{\text{H-Cu}}$	$\nu_{\text{H-Cu}}$	B.E.
Cu ₁₃	HF	1.55	1945	37.5	1.55	1927	45.7
	MP2	1.48	2123	39.9	1.48	2118	47.7
Cu ₃₈	HF	1.61	1583	49.0	1.59	1657	37.9
	MP2	1.52	1928	76.6	1.49	1945	72.8
Cu ₅	HF	1.59 ^a	1528 ^a	36.0 ^a			
	CIPSI	1.54 ^a	1693 ^a	56.3 ^a			
	DFT	1.55 ^b	-	51.7 ^b			
Cu ₃₃	HF	1.85 ^c	-	50.7 ^c			
	CI	-	-	60.0 ^c			

a) Ref. [52]

b) Ref. [6]

c) Ref. [154] en el qual s'utilitza la metodologia d'inclusió d'en Whitten.

A l'hora de comparar els valors de la taula amb els trobats en la bibliografia podem veure com pel que fa a la distància d'equilibri són molt propers excepte per al càlcul de Whitten. Respecte a la freqüència d'equilibri, veiem com aquesta és molt dependent de la grandària del sistema per la qual cosa no es poden treure gaires conclusions. Ni tan sols observant les dades de

la bibliografia no es pot veure cap mena de convergència amb el gran del sistema. Podríem dir que aquest valor pot estar al voltant dels 1700-2000 cm^{-1} . Pel que fa a les energies d'enllaç, veiem com són molt dependents de la topologia i grandària de cada sistema, tot i que els càlculs més precisos de la bibliografia les situen al voltant dels 50-60 kcal mol^{-1} valor molt proper al trobat experimentalment per a la cara Cu(311) de la superfície de coure. Cal fer constar l'existència d'un valor una mica més exagerat per al sistema més gran de Cu_{38} quan es calcula l'energia d'interacció mitjançant l'aproximació MP2, de la mateixa manera que amb altres sistemes, com la quimisorció del CO, (vegeu apartat següent).

5.2.2 Quimisorció de CO

La molècula de CO es quimisorbeix sobre la posició *ontop* de la superfície de Cu(100), i ha estat un dels sistemes més estudiats durant els últims anys, ja que s'ha utilitzat com a prototipus en molts estudis de quimisorció. La naturalesa de l'enllaç en l'estat fonamental es compren força bé. El CO enllaça amb la superfície per mitjà de l'àtom de carboni i es disposa perpendicularment respecte a aquesta, (vegeu figura 5.10). Normalment, la molècula de CO s'enllaça amb els metalls de transició de la mateixa manera. Hi ha fonamentalment dues interaccions: la primera correspon a la donació de càrrega des de l'orbital 5σ del CO cap al metall (bàsicament el parell electrònic de l'àtom de carboni), i la segona interacció correspon a la retrodonació des del metall cap l'orbital molecular antienllaçant $2\pi^*$ del CO. L'última interacció és la que li dóna una major contribució a l'enllaç amb el metall de transició.

Experimentalment s'ha estudiat el sistema CO-Cu(100) utilitzant la tècnica de l'anàlisi de l'energia de difracció electrònica (LEED), de tal manera que podem conèixer la geometria de quimisorció. Aquests estudis donen una distància d'enllaç $d_{\text{Cu-C}} = 3.59 \pm 0.19$ i $d_{\text{C-O}} = 2.17 \pm 0.19$ Å^{177,178}, o bé $d_{\text{Cu-C}} = 3.62 \pm 0.09$ Å¹⁷⁹. L'energia d'enllaç (D_0) és de 0.73 eV¹⁸⁰. Pel que fa als

5. Sistemes de Cu(100) amb inclusió

resultats experimentals de les freqüències fonamentals de vibració del sistema quimisorbit trobem dues referències: $\nu_e(\text{C-O}) = 2089 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_e(\text{Cu-CO}) = 339 \text{ cm}^{-1}$ segons Sexton¹⁸¹ $\nu_e(\text{Cu-CO}) = 345 \text{ cm}^{-1}$ segons Hirschmugl *et al*¹⁸².

Per realitzar la quimisorció s'han triat els tres sistemes de *cluster* Cu_{13} , Cu_{22} i Cu_{38} per modelar la superfície de Cu(100). Fem interaccionar cada un d'ells amb la molècula de CO en la posició *ontop*. L'eix de la molècula es manté perpendicular a la superfície, i l'àtom de carboni és el que realitza la interacció més directa amb el coure superficial de la posició *ontop*. Les bases ampliades dels *clusters* de coure ja s'han descrit en l'apartat anterior i, respecte al CO, tenen la mateixa descripció l'àtom de carboni i l'àtom d'oxigen amb una base *all electron* [4s,3p] utilitzant les contraccions (5+2+1+1,3+1+1). Els resultats els podem trobar en la taula 5.7.

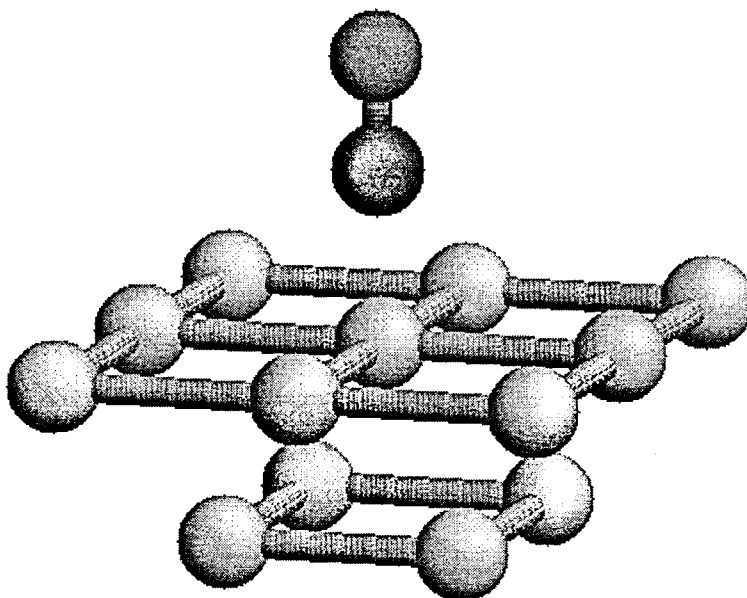


Figura 5.10. Quimisorció de la molècula de CO en la posició *ontop* sobre un *cluster* Cu_{13} per simular la superfície metàl·lica de Cu(100).

Hermann *et al*¹⁸³ estudien la forta dependència de l'energia d'enllaç respecte a la grandària del model de *cluster*. La raó fonamental d'aquesta dependència es troba en la gran variació de les contribucions CSOV de superposició de càrrega electrostàtica i de la polarització del substrat. Aquests corresponen doncs a artefactes de *cluster* que depenen de la seva topologia. L'explicació a nivell molecular la troben en la gran repulsió amb el CO degut a la superposició electrostàtica de càrrega que existeix quan l'orbital $\sigma(a_1)$ del *cluster* està molt proper al nivell de Fermi.

Aquesta és una de les raons que dóna peu a estudiar aquest sistema utilitzant els *clusters* amb i sense inclusió de Cu₁₃, Cu₂₂ i Cu₃₈. D'aquests sistemes podem veure com no existeix un mínim per als sistemes de Cu₁₃ i el

Taula 5.8. Resultats de la quimisorció de CO sobre diferents *clusters* de Cu(100) amb i sense inclusió. Les distàncies s'expressen en bhors, les freqüències en cm⁻¹, i les energies d'enllaç (B.E.) en eV.

Cluster		Inclusió					Sense inclusió				
		r _{C-Cu}	v _{C-Cu}	r _{C-O}	v _{C-O}	B.E.	r _{C-Cu}	v _{C-Cu}	r _{C-O}	v _{C-O}	BE
Cu ₁₃	HF	3.42	455	2.25	1807	-1.40	-	-	-	-	-
	MP2	3.29	482	2.30	1853	-0.27	3.70	181	2.22	1940	-0.74
Cu ₂₂	HF	4.28	118	2.12	2317	-0.01	4.01	185	2.14	2335	0.20
	MP2	3.56	337	2.28	1758	1.22	3.50	358	2.26	2120	1.45
Cu ₃₈	HF	3.84	253	2.14	2171	0.54	-	-	-	-	-
	MP2	3.40	413	2.26	1939	2.16	3.41	400	2.24	1923	1.12
Exp.		3.59	339	2.17	2089	0.73	3.59	339	2.17	2089	0.73
		3.62	345				3.62	345			

5. Sistemes de Cu(100) amb inclusió

de Cu_{38} sense inclusió, mentre que en tots els sistemes amb inclusió s'ha trobat un mínim de quimisorció i amb unes geometries raonables tenint en compte la metodologia de càlcul utilitzada. Veient els resultats de la quimisorció de la taula 5.7 es demostra la importància del potencial d'inclusió que s'ha introduït en els diferents sistemes per tal d'evitar aquest conegut artefacte de *cluster*.

Tal com ja s'ha vist en sistemes estudiats anteriorment, quan es millora el nivell de càlcul introduint-hi correlació electrònica amb l'aproximació MP2 trobem mínims més propers als experimentals. Això s'aplica per als diferents sistemes, amb o sense inclusió.

Continuant amb l'anàlisi global de l'enllaç de quimisorció CO-Cu(100), s'han calculat diversos mapes de diferències de densitat electrònica per al sistema Cu_{22}CO , que és l'únic que presenta un mínim a nivell HF sense inclusió i permet fer comparacions entre ambdós sistemes, amb i sense inclusió. Aquests mapes els podem trobar en la figura 5.11. De l'anàlisi d'aquestes figures es poden extreure les mateixes conclusions que en els anteriors mapes de diferències de densitat: descripció qualitativament semblant de l'enllaç de quimisorció i reforç de la densitat de càrrega de la zona local. Tanmateix s'observa una petita diferència en les acumulacions i defectes de càrrega al voltant de l'àtom de coure de la superfície, la qual ve donada pels potencials d'inclusió que té al voltant, que concentren més la densitat de càrrega sobre aquesta zona.

L'observació global que podem treure després d'analitzar els resultats obtinguts per a aquests sistemes seria que els mateixos *clusters* amb inclusió descriuen més bé la densitat electrònica de la zonal local obtenint resultats més propers a l'experimental. Per tal de veure si les petites variacions que hi ha en els resultats de la geometria de quimisorció corresponen a la dependència del potencial intern respecte a la base utilitzada, s'han optimitat de nou respecte a les càrregues de Mulliken però amb la base ampliada per als *clusters*. Els resultats els trobem en la taula 5.8, on podem veure com l'optimitació respecte a una base

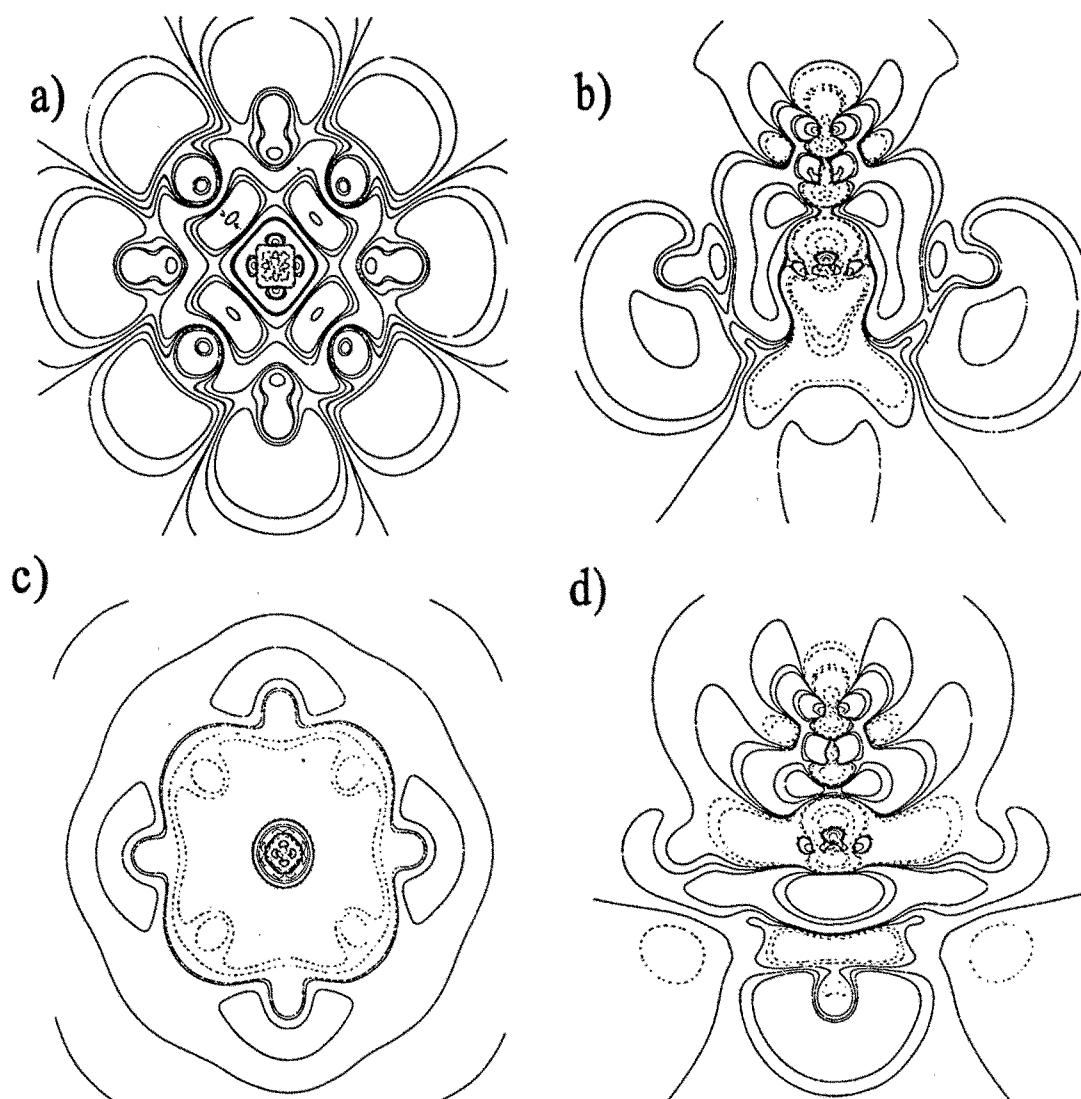


Figura 5.11 Aquesta figura ens mostra el mapa de diferències de densitat electrònica corresponents a la diferència entre el model de *cluster* del Cu_{22}CO amb inclusió i la superposició de les densitats electròniques dels fragments aïllats de Cu_{22} amb inclusió i la del CO en la posició d'equilibri del supersistema. Els plans que s'han representat corresponen al pla superficial (a) i al pla perpendicular a la superfície (b), el qual conté l'àtom de nitrogen i dos dels coures superficials i un de la segona capa. Els corresponents mapes de densitat isoelectrònica dels sistemes sense inclusió són els de les figures (c) i (d). La línia contínua indica un augment en la densitat electrònica, mentre que les línies discontinües indiquen una disminució respecte a un dels fragments no interaccionants.

5. Sistemes de Cu(100) amb inclusió

gran de la zonal local permet en aquest cas una major optimització de la càrrega del àtom de la zona frontera. Tots ells tenen una càrrega de Mulliken més propera a l'òptim, però continua apareixent una petita desviació de l'esmentada càrrega en l'àtom de coure que fa de centre de quimisorció del *cluster*.

Taula 5.8 Resultats de l'optimització dels coeficients dels projectors en el sistema Cu₂₂, i Cu₃₈ amb base ampliada de la zona local. Per a cada sistema es presenten el valor final de les càrregues de Mulliken així com el valor ideal per a l'electroneutralitat sobre cada àtom metàl·lic del *cluster*. Totes les energies, les càrregues, i els moments dipolar s'expressen en u.a.

núm. àtom	Cu ₂₂		Cu ₃₈	
	opt.	ideal	opt.	ideal
1	28.86	29.00	28.69	29.00
2	0.89	0.88	0.94	1.00
6	0.88	0.88	1.03	1.00
10	0.99	1.00	0.85	0.84
18	0.90	0.88	0.87	0.84
22	0.89	0.88	0.98	1.00
26			0.86	0.84
34			0.84	0.84
35			0.86	0.84
μ	-0.884		1.154	
G ²	9.9 10 ⁻⁵		8.6 10 ⁻⁶	
F	0.0245		0.1242	

Tot seguit s'estudiarà la quimisorció de la molècula de CO sobre aquests sistemes de *cluster* amb el nou potencial d'inclusió, i els resultats apareixen en la taula 5.9, on podem veure com no canvien gaire els resultats ja obtinguts quan s'ha utilitzant una base mínima (vegeu taula 5.7) Cal buscar doncs

l'explicació de les petites variacions trobades en la mateixa topologia del *cluster* i en el mínim local al qual s'ha arribat en l'optimització. Quan es treballa amb tants graus de llibertat és difícil la convergència cap al mínim i sempre hi ha petites variacions en la distribució de càrrega. En el nostre cas l'àtom de coure, centre de la quimisorció, és el que rep amb més quantia les desviacions respecte del mínim buscat. Tot i així, tot mínim que pugui reproduir més bé la densitat electrònica de la zona central ens ha de permetre descriure més bé l'enllaç de quimisorció sobre aquest.

Taula 5.9. Resultats de la quimisorció de CO sobre diferents *clusters* de Cu(100) amb inclusió i amb la base ampliada en la zona local. Les distàncies s'expressen en Å, les freqüències en cm^{-1} , i les energies d'enllaç (B.E.) en eV.

<i>Cluster</i>		$r_{\text{C-Cu}}$	$\nu_{\text{C-Cu}}$	$r_{\text{C-O}}$	$\nu_{\text{C-O}}$	B.E.
Cu ₂₂	HF	3.99	195	2.14	2220	-0.07
	MP2	3.53	292	2.28	2041	1.89
Cu ₃₈	HF	3.91	218	2.13	2258	0.38
	MP2	3.41	414	2.25	1900	1.90
Exp.		3.59	339	2.17	2089	0.73
		3.62	345			

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
SIMULACIÓ DE L'ENTORN EN L'ESTUDI TEÒRIC DE PROCESSOS DE QUIMISORCIÓ SOBRE METALLS AMB MODELS FINITS
Joan Torras Costa
ISBN:978-84-694-2166-6/DL:T.894-2011

6. CONCLUSIONS

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
SIMULACIÓ DE L'ENTORN EN L'ESTUDI TEÒRIC DE PROCESSOS DE QUIMISORCIÓ SOBRE METALLS AMB MODELS FINITS
Joan Torras Costa
ISBN:978-84-694-2166-6/DL:T.894-2011

Totes les interaccions estudiades adsorbat-superfície s'han realitzat simulant una superfície (100) de coure i/o plata en les posicions tetracoordinada i/o *ontop* depenent del tipus d'adsorbat emprat. Aquests adsorbats han estat els àtoms d'oxigen, nitrogen i hidrogen, i les molècules d'O₂ i de CO. Els càlculs s'han realitzat a nivell Hartree-Fock emprant pseudopotencials *ab-initio* per tractar els *cores* dels àtoms implicats en cada un d'ells. S'ha introduït la correlació electrònica a nivell MP2 que permet afegir-la sense haver de modificar la funció d'ona HF, podent, així, comparar-la entre els models amb i sense inclusió. També s'ha utilitzat la metodologia DFT en certs sistemes estudiats.

S'han utilitzat diferents tècniques per caracteritzar l'enllaç de quimisorció de l'àtom d'oxigen i nitrogen sobre les superfícies de coure i plata (100). Concretament, l'anàlisi de les corbes de moment dipolar, projeccions d'orbital, substitució de l'adsorbat per una càrrega puntual, aplicació d'un camp elèctric extern i la tècnica CSOV per desglossar l'energia d'interacció en diferents contribucions.

L'enllaç d'oxigen atòmic amb la superfície metàl·lica és considerablement iònic amb una càrrega sobre l'adsorbat d'aproximadament 1.5 electrons. Per altra banda, existeix una significant contribució covalent. Aquesta conclusió es dedueix de les tècniques d'anàlisi de l'enllaç esmentades en el paràgraf anterior. La participació covalent dels electrons *d* dels àtoms metàl·lics de l'enllaç s'avalua per mitjà de la tècnica CSOV amb un ordre de participació del 18 % (15 %) per als sistemes de coure (plata), veient com hi ha una major interacció *d*-covalent per part dels sistemes de coure. Tanmateix podríem dir que el comportament és força semblant per a ambdós sistemes.

Pel que fa a la quimisorció de l'àtom de nitrogen sobre les superfícies metàl·liques de coure i plata (100), s'ha trobat una interacció fonamentalment covalent, però amb considerables transferències de càrrega des del substrat cap a l'adsorbat, essent més grans per als sistemes de coure que no pas per als de plata.

6. Conclusions

Tanmateix, degut a la proximitat a la superfície de l'àtom de nitrogen, és perillós assignar càrregues netes a l'adsorbat o bé a la superfície. Pel que fa a la participació covalent a l'energia d'interacció dels electrons d , cal dir que és força elevada, de l'ordre del 35% (19%) per als sistemes de coure (plata). En aquest cas el comportament d -covalent és força més diferent entre ambdós sistemes, degut fonamentalment a la distància de quimisorció més gran que presenten els sistemes de plata.

La relaxació superficial induïda per la presència dels adsorbats: oxigen i nitrogen sobre les superfícies de coure(110) i coure(100) respectivament, ens ha permès millorar els resultats obtinguts, acostant-nos més als valors experimentals i posant de manifest la validesa d'aquesta tècnica, que permet eliminar la rigidesa del model de *cluster*, acostant més el model a la realitat experimental.

S'ha dut a terme la interacció de la molècula d'oxigen sobre la superfície de coure (100) per avaluar la seva geometria de quimisorció. S'han caracteritzat dos estats, molt propers amb energia, i corresponents a la posició pont-tetracoordinada de l'O₂ que es quimisorbeix paral·lel a la superfície metàl·lica o bé formant un angle amb ella. Tanmateix, el centre de l'enllaç de la molècula d'oxigen està força proper a la posició tetracoordinada.

S'ha proposat una nova metodologia d'inclusió per tal de modelar les superfícies metàl·liques de coure en la cara (100) i evitar els artefactes de *cluster* deguts a la proximitat dels àtoms metàl·lics insaturats de l'extrem i a caràcters no tan locals com s'esperava d'alguns sistemes de quimisorció. Aquest mètode està basat en l'electroneutralitat que presenten tots els àtoms quan estan situats dins d'un *bulk* infinit, el manteniment de la qual permet evitar una bona part dels artefactes de *cluster* provinents de la fuga de densitat electrònica que hi ha de la zona local d'interacció en la direcció de l'extrem del *cluster*.

Els sistemes adsorbat-substrat metàl·lics emprats en la memòria ens han permès veure l'efecte diferencial que teníem pel fet d'incloure o no els models de

cluster dins d'un entorn més extens.

La quimisorció amb o sense inclusió de l'àtom d'oxigen no mostra diferències apreciables. Tanmateix, s'observa que no és necessària la presència de tants àtoms de coure per reproduir els mateixos resultats. Hi ha present un efecte d'inclusió que permetrà tractar el sistema amb un menor nombre d'electrons.

El sistema N-Cu(100) presenta una dependència força elevada respecte a la topologia i la base utilitzada en el càlcul sense inclusió. Quan es prepara un sistema amb inclusió, aquest dona lloc a uns resultats molt més propers als valors experimentals i considerablement millors que no pas el mateix sistema, sense inclusió.

La quimisorció de l'àtom d'hidrogen sobre la superfície de coure té un comportament molt local, degut a la interacció directa amb un àtom de la superfície, i la introducció de la inclusió en el model de *cluster* no modifica apreciablement els resultats

Per altra banda, el sistema CO-Cu(100) presenta una oscil·lació de l'energia d'interacció, trobant-se de forma alternada interaccions repulsives i interaccions amb o sense mínim, en funció de la grandària del sistema. Aquestes oscil·lacions s'eliminen quan s'introdueixen els potencials d'inclusió.

S'observa com la metodologia d'inclusió proposada permet eliminar alguns dels artefactes observats en certs sistemes de *cluster*, tot i que es posa en evidència que l'abast d'aquest mètode ve donat pel tipus d'interacció, així com per la pròpia topologia del *cluster*. En tots els casos estudiats en aquesta memòria s'han trobat resultats més d'acord amb els valors experimentals que no pas els del mateix sistema *in vacuo*, o bé amb altres càlculs teòrics que es prenen com a punt de referència, amb mètodes més acurats, o bé, amb un major nombre d'àtoms formant part del supersistema. En cap cas la metodologia d'inclusió ha

6. Conclusions

empitjorat els resultats del sistema aïllat.

En tot cas, la inclusió dels models de *cluster* permet treballar en sistemes més reduïts quan es vol introduir la correlació electrònica post-HF.

El procés d'inclusió proposat és susceptible de millora si es modifiquen els potencials d'inclusió per tal de col·locar el nivell de Fermi del *cluster* inclòs en el seu lloc, així com si s'ajusten les energies d'orbital de la pseudo-banda *sp* del sistema finit de *cluster*, mantenint sempre l'electroneutralitat sobre cada un dels àtoms metàl·lics.

7. BIBLIOGRAFIA

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
SIMULACIÓ DE L'ENTORN EN L'ESTUDI TEÒRIC DE PROCESSOS DE QUIMISORCIÓ SOBRE METALLS AMB MODELS FINITS
Joan Torras Costa
ISBN:978-84-694-2166-6/DL:T.894-2011

1. C.W. Bauschlicher, P.S. Bagus i H.F. Schaefer III, *IBM J. Res. Develop.* **22** (1978) 213.
P.S. Bagus, H.F. Schaefer III, i C.W. Bauschlicher, *J. Chem. Phys* **78** (1983) 1390.
P.S. Bagus i M. Seel, *Phys. Rev. B* **23** (1981) 2065.
2. J. Koutecky i G. Pacchioni, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **88** (1984) 233
3. P.S. Bagus, K. Hermann i C.W. Bauschlicher, *J. Chem. Phys.* **81** (1984) 1966
4. P.S. Bagus, K. Hermann i C.W. Bauschlicher, *J. Chem. Phys.* **80** (1984) 4378
5. J. Flad, G. Igel-Mann, M. Dolg, H. Preuss i H. Stoll, *Surf. Sci.* **156** (1985) 930
6. J. Flad, G. Igel-Mann, M. Dolg, H. Preuss i H. Stoll, *Surf. Sci.* **163** (1985) 285
7. M.W. Ribarsky, W.D. Luedtke i U. Landman, *Phys. Rev. B* **32** (1985) 1430
8. P.S. Bagus i K. Hermann, *Phys. Rev. B* **33** (1986) 2987.
9. F. Illas, J. Rubio, J.M. Ricart i J.A. Garrido, *J. Electroanal. Chem.* **200** (1986) 47
10. P.V. Madhavan i M.D. Newton, *J. Chem. Phys.* **86**(7) (1987) 4030
11. P.V. Mattsson, I. Panas, P. Siegbahn, U. Wahlgren i H. Åkeby, *Phys. Rev. B* **36**(14) (1987) 7389
12. C. Gatti, P. Fantucci i G. Pacchioni, *Theor. Chim. Acta* **72** (1987) 433
13. F. Illas, R. Pouplana, J. Rubio i J.M. Ricart, *J. Electroanal. Chem.* **216** (1987) 29
14. I. Panas, J. Schüle, P. Siegbahn i U. Wahlgren, *Chem. Phys. Lett.* **149**(3) (1988) 265

7. Bibliografia

15. U. Wahlgren, L.G.M. Pettersson i P. Siegbahn, *J. Chem. Phys.* **90**(8) (1989) 4613
16. F. Illas, J. Rubio, J.M. Ricart i J.P. Daudey, *J. Chem. Phys.* **93** (1990) 2521
17. J. Casanovas, J. Rubio i F. Illas, *Chem. Phys. Lett.* **180** (1991) 578
18. P.S. Bagus, G. Pacchioni, i F. Parmigiani, *Phys. Rev. B* **43** (1991) 5172
19. V. Russier, D.R. Salahub i C. Mijoule, *Phys. Rev. B* **42**(8) (1990) 5046
20. V. Russier i C. Mijoule, *J. Phys.: Condens. Matter* **3** (1991) 3193
21. F. Illas i P.S. Bagus, *J. Chem. Phys.* **94**(2) (1991) 1236
22. L.G.M. Pettersson i Torgny Faxen, *Theor. Chim. Acta* **85** (1993) 345
23. M. Moskovits, *J. Mol. Cat.* **82** (1993) 195
24. D.A. King, *Surf. Sci.* **299/300** (1994) 678
25. J.K. Nørskov, *Surf. Sci.* **299/300** (1994) 690
26. L. Lou, P. Nordlander i B. Hellsing, *Surf. Sci.* **320** (1994) 320
27. B.F.G. Johnson, M. Gallup i Y.V. Roberts, *J. Mol. Cat.* **86** (1994) 51
28. L.G.M. Pettersson, A. Ågren, O. Vahtras i V. Carravetta, *Surf. Sci.* **365** (1996) 581
29. R.A. Van Santen, *Franqui meeting*, Bruselas, 1996 i Curs NATO N.32: *Chemisorption and reactivity on supported clusters and thin films*, Erice, Itàlia, 1996.
30. B. Hammer i J.K. Nørskov, Curs NATO N.32, *Chemisorption and reactivity on supported clusters and thin films*, Erice, Itàlia, (1996)
31. G.A. Somorjai i M.A. Van Hove, *Prog. Surf. Sci.* **30** (1989) 201
32. G. Pacchioni, *Heterogeneous Chemistry Reviews* **2** (1995) 213
33. R.D. Amos, *Advan. Chem. Phys.* **67** (1987) 99

34. K. Hermann, P.S. Bagus i C.J. Nelin, *Phys. Rev. B* **35** (1987) 9467
35. G. de Velde i E.J. Baerends, *Chem. Phys.* **177** (1993) 399
36. J.M. Ricart, J. Torras, F. Illas i J. Rubio, *Surf. Sci.* **307/309** (1994) 107
37. M.C. Zonnevylle, J.J.C. Geerlings, R.A. van Santen, *J. Catal.* **148** (1994) 417
38. J. Bockris i A.K.N. Reddy, *Electroquímica Moderna* (Reverté, 1980), Vol 2.
39. D.K. Lambert, *Solid State Commun.* **51** (1984) 297
40. P.S. Bagus, C.J. Nelin, W. Müller, M.R. Philpott i H. Seki, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 559
41. G. Pacchioni, P.S. Bagus, *Phys. Rev B* **40** (1989) 6003
42. P.S. Bagus, A. Clotet, D. Curulla, F. Illas i J.M. Ricart, *J. Mol. Cat.*, en premsa
43. C.J. Nelin, P.S. Bagus i M.R. Philpott; *J. Chem. Phys.* **87** (1987) 2170
44. L.G.M. Pettersson i P.S. Bagus, *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 500
45. P.S. Bagus, G. Pacchioni i M.R. Philpott, *J. Chem. Phys.* **90** (1989) 4287
46. G. Pacchioni, P.S. Bagus, M.R. Philpott i C.J. Nelin, *Int. J. Quantum Chem.* **38** (1990) 675
47. P.S. Bagus i G. Pacchioni, IBM Research Report RJ 8177 (1991)
48. H. Ibach i P.L. Mills; *Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations*, Acad. Press N.Y. (1982)
49. P.S. Bagus i F. Illas, *Phys. Rev. B* **42** (1990) 10852
50. C.R. Brundle i J.Q. Broughton; "The chemical physics of solid surfaces and heterogeneous catalysis", Vol. 3, Eds. D.A. King i D.P. Woodruff (Elsevier, New York, 1991)

7. Bibliografia

51. M. Dupuis, J. Rys i H.F. King, programa HONDO-76 número 338 del QCPE, University of Indiana, Bloomington IN 47401. Adaptació del pseudopotencial per J.P. Daudey i M. Pélissier. Adaptació general del mètode ROHF per R. Caballol i J.P. Daudey. Adaptació de la CSOV per J. Rubio i F. Illas.
52. F. Illas, J. Rubio i J.M. Ricart, *J. Chem. Phys.* **88** (1988) 260
53. P.S. Bagus i F. Illas, *J. Chem. Phys.* **96** (1992) 8962
54. F. Illas, M. Bachs, J. Rubio i J.M. Ricart, *J. Chem. Phys.* **91** (1989) 5466
55. H. Hotop i W.C. Lineberger, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **14** (1985) 3
56. Handbook of Chemistry and Physics, 67 edició (CRC Press, Cleveland, Ohio) 1988
57. T. Lederer, D. Arvanitis, G. Comelli, L. Tröger i K. Babershke, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 15390
58. N.D. Lang, *Surf. Sci.* **127** (1983) L118
59. R. N. Lee i H.E. Farnsworth, *Surf. Sci.* **3** (1965) 461
60. J.M. Burkstrand, G.G. Kleinmann, G.G. Tibbetts i J.C. Tracy, *J. Vac. Sci. Technol.* **13** (1976) 291.
G.G. Tibbetts, J.M. Burkstrand i J.C. Tracy, *Phys. Rev. B* **15** (1977) 3652
G.G. Kleimann i J.M. Burkstrand, *Solid State Commun.* **21** (1977) 5
61. R. Franchy, M. Wuttig i H. Ibach, *Z. Phys. B* **64** (1986) 453
62. H.C. Zeng, R.N.S. Sodhi i K.A.R. Mitchell, *Surf. Sci.* **188** (1987) 599.
H.C. Zeng i K.A.R. Mitchell, *Langmuir* **5** (1989) 829.
63. M.H. Mohamed i L.L. Kesmodel, *Surf. Sci.* **185** (1987) L467
64. F.M. Leibsle, C.F.J. Plipse i A.W. Robinson, *Phys. Rev. B* **47** (1993) 15865. F.M. Leibsle, S.S. Dhesi, S.D. Barrett i A.W. Robinson, *Surf. Sci.*

317 (1994) 309

65. T. Lederer, D. Arvanitis, M. Tischer, G. Comelli, L. Tröger i K. Baberschke, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 11277
66. G. Leschik, R. Courths i H. Wern, *Surf. Sci.* **294** (1993) 355
67. T. Will, H. Tillborg, A. Nilsson, N. Wassdahl, N. Martensson i J. Nordgren, *Surf. Sci. Lett.* **304** (1994) L451
68. R. Cimiraglia i M. Persico, *J. Comp. Chem.* **8** (1987) 39
69. B. Huron, J.P. Malrieu i P. Rancurel, *J. Chem. Phys.* **58** (1973) 57445
70. J.P. Daudey i J.P. Malrieu, *Current Aspects of Quantum Chemistry 1981*, editor R. Carbó (Elsevier, Amsterdam, 1982) p. 35
71. F. Illas, J. Rubio i J.M. Ricart, *J. Chem. Phys.* **95** (1991) 4225
72. F.B. Van Duijneveldt, IBM Research Report N° RJ 945, 1971 (no publicat)
73. J.M. Ricart, A. Clotet, F. Illas i J. Rubio, *J. Chem. Phys.* **100** (1994) 1988
74. G. Pacchioni, *Heterogeneous Chem. Reviews* **2** (1995) 213
75. G. Ertl, *Surf. Sci.* **6** (1967) 208
76. F.H.P.M. Habraken i G.A. Bootsma, *Surf. Sci.* **87** (1979) 333
77. E. Van de Riet, J.B.J. Smeets, J.M. Fluit i A. Niehaus, *Surf. Sci.* **214** (1989) 111
78. A.G.J. de Wilt, R.P.M. Bronckers i J.M. Fluit, *Surf. Sci.* **82** (1979) 177
79. R.P.N. Bronckers i A.G.J. de Wilt, *Surf. Sci.* **140** (1981) 133
80. M. Bader, A. Puschmann, C. Ocal i J. Haase, *Phys. Rev. Lett.* **57** (1986) 3273
81. F. Feidenhans'l i I. Stensgaard, *Surf. Sci.* **133** (1983) 453
82. F.M. Chua, Y. Kuk i P.J. Silverman, *Phys. Rev. Lett.* **63** (1989) 386

7. Bibliografia

83. R. Feindenhans'l, F. Grey, R.L. Johnson, S.G.J. Mochrie, J. Bohr i M. Nielsen, *Phys. Rev. B* **41** (1990) 5420
84. L.H. Tjeng, M.B.J. Meinders i G.A. Sawatzky, *Surf. Sci.* **233** (1990) 163
85. F. Jensen, F. Besenbacher, E. Laegsgaard i I. Stensgaard, *Phys. Rev. B* **41** (1990) 10233
86. D.J. Coulman, J. Wintterlin, R.J. Behm i G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.* **6** (1990) 1761
87. H. Dürr, R. Schneider i Th. Fauster, *Phys. Rev. B* **43** (1991) 1802
88. R.A. van Santen i H.P.C.E. Kuipers, *Adv. Catal.* **35** (1987) 265
89. L. Yang, T.S. Rahman, G. Bracco i R. Tatarek, *Phys. Rev. B* **40** (1989) 12271
90. L.H. Tjeng, M.B.J. Meinders i G.A. Sawatzky, *Surf. Sci.* **236** (1990) 341
91. A. Puschmann i J. Haase, *Surf. Sci.* **144** (1984) 559
92. L. Becker, S. Aminpirooz, A. Schmalz, B. Hillert, M. Pedio i J. Haase, *Phys. Rev. B* **44** (1991) 13655
93. R.L. Martin i P.J. Hay, *Surf. Sci.* **130** (1983) L283
94. A. Selmani, J. Andzelm i D.R. Salahub, *Int. J. Quantum Chem.* **29** (1986) 829
95. K.A. Jorgensen i R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* **94** (1990) 3046
96. T. Hashizume, M. Taniguchi, K. Motai, Hua Lu, K. Tanaka i T. Sakurai, *Surf. Sci.* **266** (1992) 282
97. T.H. Upton, P. Stevens i R.J. Madix, *J. Chem. Phys.* **88** (1988) 3988
98. S. Boys i F. Bernardi, *Mol. Phys.* **19** (1970) 553
99. J.M. Mundenar, A.P. Baddorf, E.W. Plummer, L.G. Sneddon, R.A. Didio i D.M. Zehner, *Surf. Sci.* **188** (1987) 15

100. J.F. Wendelken, *Surf. Sci.* **108** (1981) 605
101. J.A. Stroschio, M. Persson, S.R. Bare i W. Ho, *Phys. Rev. B* **33** (1986) 6758
102. B.A. Sexton i R.J. Madix, *Chem. Phys. Lett.* **76** (1980) 294
103. C. Backx, C.P.M. de Groot i P. Biloen, *Appl. Surf. Sci.* **6** (1980) 256
104. A. Puschmann i J. Haase, *Surf. Sci.* **144** (1984) 559
105. J.H. Lin i B.J. Garrison, *J. Chem. Phys.* **80** (1984) 2904
106. D. Arvanitis, T. Yokoyama, T. Lederer, G. Comelli, M. Tischer i K. Baberschke, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1992) 371
107. T. Yokoyama, D. Arvanitis, T. Lederer, M. Tischer, L. Tröger, K. Bagerschke i G. Comelli, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 15405
108. C. Backx, C.P.M. de Groot i P. Biloen, *Surf. Sci.* **104** (1981) 300
109. K. Prabhakaran, P. Sen i C.N.R. Rao, *Surf. Sci.* **177** (1986) L971
110. W. Wurth, S. Stör, P. Feulner, X. Pan, K.R. Baunchspiess, Y. Baba, E. Hudel, G. Rocker i D. Mentzel, *Phys. Rev. Lett.* **65** (1990) 2426
111. C. Rettener i C. Mullins, *J. Chem. Phys.* **94** (1991) 1626
112. J.M. Ricart, J. Torras, A. Clotet i J.E. Sueiras, *Surf. Sci.* **301** (1994) 89
113. M.C. Asensio, M.J. Ashwin, A.L.D. Kilcoyne, D.P. Woodruff, A.W. Robinson, Th. Lindner, J.S. Somers, D.E. Ricken i A.M. Bradshaw, *Surf. Sci.* **236** (1990) 1
114. Bo Hellsing i Shiwu Gao, *Chem. Phys. Lett.* **187** (1991) 137
115. C.R. Fischer, J.L. Whitten, *Phys. Rev. B* **40** (1989) 5745
116. L. Lou, P. Nordlander i B. Hellsing, *Surf. Sci.* **320** (1994) 320
117. M. Dupuis, A. Marquez i S. Chin, *HONDO 8.4 from CHEM-Station*,

7. Bibliografia

- (1993) IBM Corporation, Neighborhood Road, Kingston, NY.
118. A. St. Amant, PhD thesis, Université de Montreal, (1992)
119. S.H. Vosko, L. Wilk i M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58** (1980) 1200
120. J.P. Perdew, *Phys. Rev. B* **33** (1986) 8822
121. J.P. Perdew i Y. Wang, *Phys. Rev. B* **33** (1986) 8800
122. V. Musolino, N. Russo i M. Toscano, *Phys. Lett.* **165 A** (1992) 377
123. N. Godbout, D.R. Salahub, J. Andzelm i E. Wimmer, *Can. J. Chem.* **70** (1992) 560
124. L. Pedochi, N. Russo i D.R. Salahub, *Phys. Rev. B* **47** (1993) 12992
125. A. Spitzer i H. Lüth, *Surf. Sci.* **118** (1982) 121
126. A.U. Khan, *J. Phys. Chem.* **80** (1976) 2219
127. P.S. Bagus, K. Hermann i M. Seel, *J. Vac. Sci. Technol.* **18** (1981) 435,
i totes les referències aquí esmentades.
128. E. Kampshoff, E. Hahn i K. Kern, *Phys. Rev. Lett.* **73** (1994) 704
129. Y.J. Chabal, *Surf. Sci. Rep.* **8** (1988) 211
130. A. Bradshaw i E. Schweizer, *Advances in Spectroscopy: Spectroscopy of Surfaces* (Wiley, New York, 1988)
131. P.S. Bagus, A.R. Rossi i Ph. Avouris, *Phys. Rev. B* **31** (1985) 1722
132. P.S. Bagus, K. Hermann, Ph. Avouris, A.R. Rossi i K.C. Prince,
Chem. Phys. Letters **118** (1985) 311
133. Ph. Avouris, P.S. Bagus i A.R. Rossi, *J. Vac. Sci. Technol B* **3** (1985)
1484
134. K. Hermann, P.S. Bagus i C.W. Bauschlicher, *Phys. Rev. B* **30** (1984)
7313

-
135. C.W. Bauschlicher, P.S. Bagus, C.J. Nelin i B.O. Roos, *J. Chem. Phys.* **85** (1986) 354
136. P.S. Bagus, C.J. Nelin, W. Müller, M.R. Philpott i H. Seki, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 559
137. P.S. Bagus, C.J. Nelin, K. Hermann i M.R. Philpott, *Phys. Rev. B* **36** (1987) 8169
138. G. Pacchioni, P.S. Bagus, M.R. Philpott i C.J. Nelin, *Int. J. Quantum Chem.* **38** (1990) 675
139. C.W. Bauschlicher, *J. Chem. Phys.* **101** (1994) 3250
140. R.J. Bartlett, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **32** (1981) 359
141. K. Raghavachari, G.W. Trucks, J.A. Pople i M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **157** (1989) 479
142. G. te Velde i E.J. Baerends, *Chem. Phys.* **177** (1993) 399
143. J. Koutecký i P. Fantucci, *Chem. Rev.* **86** (1986) 539
144. T.B. Grimley i C. Pisani, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **7** (1974) 2831
145. C. Pisani, *Phys. Rev. B* **17** (8) (1978) 3143
146. C. Pisani, R. Dovesi i P. Carosso, *Phys. Rev. B* **20**(12) (1979) 5345
147. A. Szabo i N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry. 'Introduction to Advanced Electronic Structure Theory'*, Macmillan Publishing Co. Inc., New York 1982, Pag. 380
148. R.A. Van Santen i L.H. Toneman, *Int. J. Quantum Chem.* **12** Suppl. 2 (1977) 83
149. W. Ravenek i F. M.M. Geurts, *J. Chem. Phys.* **84** (3) (1986) 1613
150. Yoshifumi Fukunishi i Hiroshi Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* **87** (1992) 6535
151. J.L. Whitten, Tapani A. Pakkanen, *Phys. Rev. B* **21**(10) (1980) 4357

7. Bibliografia

152. J.L. Whitten, *Phys. Rev. B* **24**(4) (1981) 1810
153. P. Fantucci, V. Bonačić Koutecký, J. Koutecký, *Phys. Rev. B* **34** (1986) 2777
154. P. Madhavan i J.L. Whitten, *J. Chem. Phys.* **77**(5) (1982) 2673
155. P. Cremaschi i J.L. Whitten, *Theor. Chim. Acta* **72** (1987) 485
156. P. Cremaschi i J.L. Whitten, *Chem. Phys. Lett.* **111** (1984) 215
157. P. Cresmaschi i J.L. Whitten, *Surf. Sci.* **149** (1985) 273
158. P.V. Madhavan i J.L. Whitten, *Surf. Sci.* **112** (1981) 38
159. Hong Yang i J.L. Whitten, *J. Chem. Phys.* **89** (1988) 5329
160. Ze Jing i J.L. Whitten, *Surf. Sci.* **250** (1991) 147
161. H. Sellers, *Chem. Phys. Lett.*, **178**(4) (1991) 351
162. S. Huzinaga, M. Klobukowski i Yoshiko Sakai, *J. Phys. Chem.* **88** (1984) 4880
163. J.C. Phillips i L. Kleinman, *Phys. Rev.* **116** (1959) 287
164. Ph. Durand i J.C. Barthelat, *Theor. Chim. Acta* **38** (1975) 283
165. M. Pelissier i Ph. Durand, *Theor. Chim. Acta* **55** (1980) 43
166. A.J.H. Watchters, *J. Chem. Phys.* **52** (1970) 1033
167. P.J. Hay, *J. Chem. Phys.* **66** (1977) 4377
168. J. Torras, J.M. Ricart, F. Illas i J. Rubio, *Surf. Sci.* **297** (1993) 57
169. F. Illas, J. Rubio, J.M. Ricart i G. Pacchioni, en premsa
170. J.L. Whitten, *Phys. Rev. B* **24** (1981) 1810
171. J.L. Whitten, *Chem. Phys.* **177** (1993) 387
172. J.L. Whitten, 'Cluster Models for Surface and Bulk Phenomena',

Edited by G. Pacchioni *et al.*, Plenum Press, New York, 1992

173. J.M. Ricart, J. Torras, J. Rubio i F. Illas, *Surf. Sci.*, en premsa
174. F. Greuter i E.W. Plummer, *Solid State Commun.* **48** (1983) 37
175. M. Balooch, M.J. Cardillo, D.R. Miller i R.E. Stickney, *Surf. Sci.* **46** (1974) 358
176. J. Pritchard, T. Catterick i R.K. Gupta, *Surf. Sci.* **53** (1975) 1
177. S. Andersson i J.B. Pendry, *Phys. Rev. Lett.* **43** (1979) 363
178. M. Passler, A. Ignatiev, F. Jona, D.W. Jepsen, i P. M. Marcus, *Phys. Rev. Lett.* **43** (1979) 360
179. C.F. McConvill, D.P. Woodruff, K.C. Prince, G. Paolucci, V. Chab, M. Surman i A. M. Bradshaw, *Surf. Sci.* **166** (1986) 221
180. J.C. Tracy, *J. Chem. Phys.* **56** (1972) 2748
181. B.A. Sexton, *Chem. Phys. Lett.* **63** (1979) 451
182. C.J. Hirschmugl, G.P. Williams, F.M. Hoffmann, i Y.J. Chabal, *Phys. Rev. Lett.* **65** (1990) 480

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

SIMULACIÓ DE L'ENTORN EN L'ESTUDI TEÒRIC DE PROCESSOS DE QUIMISORCIÓ SOBRE METALLS AMB MODELS FINITS

Joan Torras Costa

ISBN:978-84-694-2166-6/DL:T.894-2011

APÈNDIX I : FUNCIONS DE BASE

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

SIMULACIÓ DE L'ENTORN EN L'ESTUDI TEÒRIC DE PROCESSOS DE QUIMISORCIÓ SOBRE METALLS AMB MODELS FINITS

Joan Torras Costa

ISBN:978-84-694-2166-6/DL:T.894-2011

Taula AI.1. Valors per als exponents i coeficients de contracció utilitzats per a l'àtom de coure a 1 electró, base (4 1/2 1) i (4/1).

ORBITAL	EXPONENT	COEF. CONTRACCIÓ
S	0.697292	-0.266842
	0.173491	0.412099
	0.053174	0.691790
	0.018852	0.085142
P	0.150000	1.000000

Taula AI.2. Valors per als exponents i coeficients de contracció utilitzats per a l'àtom de coure a 11 electrons, base (3 3 5 / 2 1 1).

ORBITAL	EXPONENT	COEF. CONTRACCIÓ
S	0.654000	-0.189000
	0.110200	0.623800
	0.037600	0.507500
P	0.191400	0.379900
	0.077600	0.508500
	0.031600	0.221900
D	28.870000	0.069800
	7.727300	0.296500
	2.355500	0.479400
	0.656900	0.433700
	0.120000	0.129800

Apèndix I

Taula AI.3. Valors per als exponents i coeficients de contracció utilitzats per a l'àtom de coure *all electron* (14 10 6 / 8 5 2).

ORBITAL	EXPONENT	COEF. CONTRACCIÓ
S	337200.0	0.000280
	50072.90	0.002170
	11373.40	0.011220
	3239.820	0.044620
	1071.970	0.138360
	395.0990	0.312550
	158.3990	0.410600
	67.35910	0.214530
	22.29830	1.000000
	9.393570	1.000000
	2.578480	1.000000
	0.964080	1.000000
	0.113303	1.000000
	0.040791	1.000000
P	2245.290	0.002260
	532.1060	0.018410
	172.1950	0.086460
	65.32390	0.254500
	27.05510	0.434190
	11.74350	1.000000
	4.693820	0.346970
	1.906670	0.569360
	0.711445	1.000000
	0.124712	1.000000
D	48.54390	0.030904
	13.54900	0.162125
	4.516280	0.376462
	1.473290	0.463171
	0.414875	0.303038
	0.149100	0.057012
	0.149100	0.057012

Taula AI.4. Valors per als exponents i coeficients de contracció utilitzats per a la plata a 1 electró, base (4 1/2 1).

ORBITAL	EXPONENT	COEF. CONTRACCIÓ
S	0.456876	-0.406158
	0.162164	0.557161
	0.046107	0.700613
	0.014048	0.046319
P	0.080000	1.000000

Taula AI.5. Valors per als exponents i coeficients de contracció utilitzats per a l'àtom de plata a 11 electrons, base (3 3 5 / 2 1 1).

ORBITAL	EXPONENT	COEF. CONTRACCIÓ
S	0.513364	-0.295598
	0.105987	0.750719
	0.027494	1.000000
P	0.226330	0.367650
	0.071235	0.611257
	0.029285	0.192997
D	31.007447	-0.001246
	10.575429	-0.018590
	2.155256	0.400242
	0.818955	0.512477
	0.256276	0.298606

Apèndix I

Taula AI.6. Valors per als exponents i coeficients de contracció utilitzats per a l'àtom d'oxigen a 6 electrons, base (4 4 1 / 2 1 1).

ORBITAL	EXPONENT	COEF. CONTRACCIÓ
S	5.799125	-0.137734
	1.298338	0.292953
	0.547297	0.531222
	0.226132	0.602855
P	12.655163	0.068201
	2.953693	0.274403
	0.886188	0.482324
	0.259961	0.416022
D	1.250000	1.000000

Taula AI.7. Valors per als exponents i coeficients de contracció utilitzats per a l'àtom d'oxigen *all electron*, base (9 5 / 4 3).

ORBITAL	EXPONENT	COEF. CONTRACCIÓ
S	10662.30	0.000799
	1599.710	0.006153
	364.7250	0.031157
	103.6520	0.115596
	33.90580	0.301552
	12.28750	0.444870
	4.756800	0.243172
	1.004270	1.000000
	0.300686	1.000000
P	34.85650	0.015648
	7.843130	0.098197
	2.308270	0.307748
	0.723164	1.000000
	0.214882	1.000000

Taula AI.8. Valors per als exponents i coeficients de contracció utilitzats per a l'àtom de carboni *all electron*, base (9 5 / 4 3).

ORBITAL	EXPONENT	COEF. CONTRACCIÓ
S	5240.640	0.000937
	782.2050	0.007228
	178.3510	0.036344
	50.81590	0.130600
	16.82360	0.318931
	6.175780	0.438742
	2.418050	0.214974
	0.511900	1.000000
0.156590	1.000000	
P	18.84180	0.013887
	4.159240	0.086279
	1.206710	0.288744
	0.385540	1.000000
	0.121940	1.000000

Taula AI.9. Valors per als exponents i coeficients de contracció utilitzats per a l'àtom d'hidrogen, base (4 / 1).

ORBITAL	EXPONENT	COEF. CONTRACCIÓ
S	13.24790	0.019255
	2.003130	0.134420
	0.455867	0.469565
	0.124695	0.515286

Apèndix I

Taula AI.10. Valors per als exponents i coeficients de contracció utilitzats per a l'àtom de nitrogen *all electron*, base (9 5 1 / 4 3 1).

ORBITAL	EXPONENT	COEF. CONTRACCIÓ
S	8104.070	0.000802
	1216.020	0.006174
	277.2340	0.031233
	76.90400	0.116198
	25.87440	0.298951
	9.346770	0.447349
	3.579790	0.245003
	0.739610	1.000000
	0.222617	1.000000
P	26.86900	0.014478
	5.991230	0.091156
	1.750840	0.297420
	0.560511	1.000000
	0.175948	1.000000
D	0.950000	1.000000

APÈNDIX II : POTENCIALS D'INCLUSIÓ

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
SIMULACIÓ DE L'ENTORN EN L'ESTUDI TEÒRIC DE PROCESSOS DE QUIMISORCIÓ SOBRE METALLS AMB MODELS FINITS
Joan Torras Costa
ISBN:978-84-694-2166-6/DL:T.894-2011

Taula AII.1. Valors per als exponents i coeficients de contracció utilitzats per a la base del projector $|4s\rangle\langle 4s|$ del potencial inter.

ORBITAL	EXPONENT	COEF. CONTRACCIÓ
S	0.697292	-0.266842
	0.173491	0.412095
	0.053174	0.691802
	0.018852	0.085134

Taula AII.2. Valors dels coeficients, λ , del potencial intern d'inclusió per al sistema Cu_{29} , (Vegeu figura 4.7)

Núm.	λ
1	0.6060640 E-02
2	-0.4960020 E-02
3	0.2866590 E-01
4	0.6776809 E-01
5	-0.1625526 E-01

Apèndix II

Taula AII.3. Valors dels coeficients, λ , del potencial intern d'inclusió per al sistema Cu_{13} , (Vegeu figura 5.6)

Núm.	λ
1	-0.17557825 E-01
2	0.98014375 E-01
3	0.11172976 E-01

Taula AII.4. Valors dels coeficients, λ , del potencial intern d'inclusió per al sistema Cu_{22} , (Vegeu figura 5.7)

Núm.	λ
1	0.46602221 E-01
2	0.36171002 E-01
3	0.42815034 E-01
4	0.46710993 E-02

Taula AII.5. Valors dels coeficients, λ , del potencial intern d'inclusió per al sistema Cu_{38} , (Vegeu figura 5.8)

Núm.	λ
1	0.29047543 E-01
2	-0.94736814 E-02
3	0.19827811 E-02
4	0.98797955 E-02
5	-0.53673847 E-01

APÈNDIX III : PUBLICACIONS

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
SIMULACIÓ DE L'ENTORN EN L'ESTUDI TEÒRIC DE PROCESSOS DE QUIMISORCIÓ SOBRE METALLS AMB MODELS FINITS
Joan Torras Costa
ISBN:978-84-694-2166-6/DL:T.894-2011

Els articles publicats o en premsa que fan referència a algun dels capítols de la tesi són els següents:

- J. Torras, J.M. Ricart, F. Illas i J. Rubio, “Bonding of atomic oxygen to Cu(100) and Ag(100) surface: a theoretical comparative study”, *Surf. Sci.* **297** (1993) 57.
- J.M. Ricart, J. Torras, A. Clotet i J.E. Sueiras, “Atomic oxygen chemisorption on Cu(110) and Ag(110): an ab initio study”, *Surf. Sci.* **301** (1994) 89.
- J.M. Ricart, J. Torras, F. Illas i J. Rubio, “Bonding of atomic oxygen to Cu(100) and Ag(100) surface: a study of the nature of the interaction”, *Surf. Sci.* **307/309** (1994) 107.
- J. Torras, M. Toscano, J.M. Ricart i N. Russo, “Density Functional study of atomic nitrogen and oxygen chemisorption on model clusters simulating the Cu and Ag (100) surfaces” *J. Mol. Cat.* (1996). En premsa.
- J.M. Ricart, J. Torras, J. Rubio i F. Illas, “Ab initio cluster model study of geometry and bonding character of atomic nitrogen chemisorbed on the Cu(100) and Ag(100) surfaces”, *Surf. Sci.* (1996). En premsa.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
SIMULACIÓ DE L'ENTORN EN L'ESTUDI TEÒRIC DE PROCESSOS DE QUIMISORCIÓ SOBRE METALLS AMB MODELS FINITS
Joan Torras Costa
ISBN:978-84-694-2166-6/DL:T.894-2011

**APÈNDIX IV :
CONSIDERACIÓ
LINGÜÍSTICA**

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
SIMULACIÓ DE L'ENTORN EN L'ESTUDI TEÒRIC DE PROCESSOS DE QUIMISORCIÓ SOBRE METALLS AMB MODELS FINITS
Joan Torras Costa
ISBN:978-84-694-2166-6/DL:T.894-2011

Consideració lingüística:

Aquest treball gira al voltant de la descripció de l'entorn d'agregats d'àtoms metàl·lics, com si aquests estiguessin inserits dins d'una superfície infinita. El terme anglès que descriu aquest efecte en qualsevol tipus d'agregat és *embedding*, que s'utilitza amplament dins la comunitat científica.

Per a la traducció d'aquest terme, en el diccionari de l'enciclopèdia catalana trobem una sèrie de mots que en altres camps científics s'utilitzen per descriure una acció semblant:

Immersió	<i>mat.</i>	Aplicació injectiva f d'un conjunt A en un altre B que conserva les estructures.
Encastament	<i>tecnol.</i>	Fixar (una cosa) en una altra fent-la entrar en part en un entrant o buit d'aquesta; adherir íntimament (una cosa) a una altra.
Inclusió	<i>crystal·l.</i>	Substància que resta englobada a l'interior d'un cristall en el moment de cristal·litzar.
	<i>histol.</i>	Tècnica histològica que consisteix en la introducció d'una substància en un material biològic per tal de donar-li consistència i poder-lo tallar en seccions fines o superfines.
	<i>lòg.</i>	En àlgebra de classes i en la de relacions, pertinença de tots els membres d'una classe a una altra, d'unes relacions a unes altres.
	<i>mat.</i>	Relació d'ordre parcial entre dos conjunts A i B en la qual es compleix que tots els elements del conjunt A ho són també de B.

Inclusió sembla ésser el terme més adient per a la tècnica que consisteix a introduir un agregat d'àtoms metàl·lics en un entorn artificial descrit per una funció de potencial de tal manera que l'agregat tingui les mateixes propietats que

Apèndix IV

les d'una superfície metàl·lica infinita.

Cal agrair a TERMCAT, centre de terminologia, l'ajuda en l'elaboració d'aquesta consideració lingüística a l'hora de traduir el terme anglès al català.