

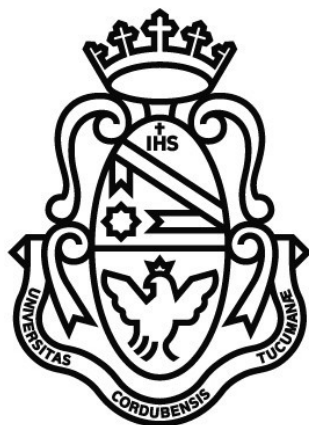
Tesis Doctoral

Lic. Elizabeth del Valle Gómez

---

Estudios computacionales y  
experimentales de reacciones  
superficiales relacionadas con celdas  
de combustible

---



Facultad de Ciencias Químicas  
Universidad Nacional de Córdoba  
Mayo 2021

Directora: Dra. M. Cecilia Gimenez



Córdoba, 26 de Mayo de 2021

El presente trabajo fue realizado en la Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación bajo la dirección de la Prof. Dra. M. Cecilia Gimenez y se presentará a consideración de la Facultad Ciencias Químicas para optar al grado de Doctora en Ciencias Químicas.

**Comisión de Tesis:**

- Dra. M. Cecilia Gimenez
- Dr. Ezequiel P. M. Leiva
- Dr. Marcelo Puiatti

- *A mis padres, sobrinas y sobrino-*

*"La gente no cree que sus acciones  
realmente van a marcar la diferencia.  
Pero los niños lo entienden.  
Ellos saben.  
Y todos se entusiasman con la diferencia  
que están haciendo."*

*Jane Goodall*



# Agradecimientos

- A Cecilia y a Lucía, por su dedicación en el trabajo de estos años, por todo lo compartido, por cada aprendizaje que me dejaron y por sobre todas las cosas por su gran paciencia.
- A mi comisión de tesis, por el apoyo, por guiarme durante estos años. Gracias por su compromiso, paciencia y por cada una de las contribuciones y devoluciones para con mi trabajo.
- A Sebas Amaya Roncancio, por haberme enseñado a usar el programa quantum-espresso, por el profesionalismo y la buena predisposición de siempre para trabajar.
- A mi papá y a mi mamá, por su amor y por ser incondicionales. Por el valioso regalo de haberme brindado la oportunidad de realizar mis estudios universitarios.
- A mis sobrinos que son los amores de mi vida: Rosio, Valentina, Augusto y Mía. Gracias por tantas sonrisas. Son alegría, paz e inspiración.
- A mi abuelo Raúl, por aparecer en mis sueños en los momentos justos, por sus abrazos hermosos, inesperados y tan necesarios.
- A Mauro, por su cariño, por las horas de desvelo en muchas oportunidades, acompañándome durante la escritura de la tesis. Por los mates compartidos, por escucharme, por su corazón y su mirada nobles que transmiten pura paz. Por las charlas constructivas, por alentarme a no rendirme y ayudarme a visualizar la meta.
- A mis compañeros de la oficina 229-230 de la FAMAF: Sonia, Leito, Diego, Guille, Ale. Por cada almuerzo, por cada café, por las charlas y las risas compartidas. Por lo buena gente y por siempre generar un ambiente de trabajo agradable y comfortable. A mis amigos Javier y Joha, que hoy son parte de mi vida gracias al haber pasado por estas oficinas.

- A mis amigas de Catamarca: Nancy. C, Mavi, Ceci, Nancy. A, Nati, Mica. Por estar siempre presentes a pesar de las distancias y por conservar tan hermosa amistad.
- A mis compañeros de la cátedra de Química Analítica de la FCA-UNCa, Fede, Vanesa, profe Patricia, gracias por su apoyo, por acompañarme en este camino y por dejarme formar parte de este gran equipo.
- A CONICET por el otorgamiento de la beca para realizar el doctorado.
- A la Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación de la Universidad Nacional de Córdoba.
- A la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Nacional de Córdoba.
- A la Facultad de Ciencias Agrarias de la Universidad Nacional de Catamarca.
- A los colegios donde he trabajado durante estos últimos años. A mis alumnas y alumnos que significaron un cable a tierra y serán siempre motivo de superación.

Gracias a la educación pública y gratuita. Gracias a toda mi familia, amigas, amigos y a cada persona que me acompañó, que creyó en mí y me brindó una palabra de aliento cuando más lo necesité. Han sido apoyo fundamental para llegar hasta aquí y poder dar cierre a esta etapa tan valiosa de formación académica y de vida.



# Índice general

Agradecimientos	VII
<b>I Introducción</b>	<b>1</b>
<b>1. Introducción general</b>	<b>3</b>
1.1. Estructura de la tesis . . . . .	4
1.2. Publicaciones . . . . .	5
<b>2. Fundamentos teóricos y metodología</b>	<b>7</b>
2.1. Cálculos de primeros principios . . . . .	7
2.2. Monte Carlo Metrópolis . . . . .	9
2.3. Metodología experimental . . . . .	10
2.3.1. Voltametría cíclica . . . . .	11
2.3.2. Transitorios corriente-tiempo . . . . .	11
<b>II Cálculos a partir de métodos de primeros principios</b>	<b>13</b>
<b>3. Estudio de la adsorción y difusión de <math>H</math> atómico sobre superficies metálicas aplicando métodos de DFT</b>	<b>15</b>
3.1. Introducción . . . . .	15
3.2. Modelo y método de cálculo . . . . .	16
3.3. Resultados y discusión . . . . .	18
3.3.1. Adsorción de hidrógeno . . . . .	18
3.3.2. Análisis de la distribución de carga y de la LDOS . . . . .	20
3.3.3. Camino de difusión del hidrógeno sobre diferentes superficies metálicas . . . . .	23
3.3.4. Cálculo de las velocidades de difusión del hidrógeno sobre superficies metálicas . . . . .	26
3.4. Conclusiones . . . . .	27

<b>4. Estudio de la adsorción y difusión de átomos y moléculas sobre <math>Cu(100)</math> aplicando métodos de DFT</b>	<b>29</b>
4.1. Introducción . . . . .	29
4.2. Modelo y método de cálculo . . . . .	30
4.3. Resultados y discusión . . . . .	30
4.3.1. Adsorción de $O$ sobre $Cu(100)$ . . . . .	30
4.3.2. Adsorción de $O_2$ sobre $Cu(100)$ . . . . .	33
4.3.3. Adsorción de $OH$ sobre $Cu(100)$ . . . . .	35
4.3.4. Adsorción de $H_2O$ sobre $Cu(100)$ . . . . .	35
4.3.5. Camino de difusión de diferentes especies químicas sobre $Cu(100)$ . . . . .	37
4.3.6. Velocidades de difusión de diferentes especies químicas sobre $Cu(100)$ . . . . .	41
4.4. Conclusiones . . . . .	45
<b>5. Estudio de la adsorción y difusión de átomos de <math>H</math> y <math>O</math> en presencia de átomos vecinos sobre <math>Cu(100)</math> aplicando métodos de DFT</b>	<b>47</b>
5.1. Introducción . . . . .	47
5.2. Modelo y método de cálculo . . . . .	48
5.3. Resultados y discusión . . . . .	48
5.3.1. Adsorción de $H$ y $O$ sobre $Cu(100)$ . . . . .	48
5.3.2. Adsorción de $H$ y $O$ sobre $Cu(100)$ en presencia de primeros vecinos . . . . .	49
5.3.3. Camino de difusión del $H$ y $O$ atómico sobre $Cu(100)$ en presencia de primeros vecinos . . . . .	50
5.3.4. Velocidades de difusión para $H$ y $O$ atómico sobre $Cu(100)$ en presencia de primeros vecinos . . . . .	52
5.4. Conclusiones . . . . .	54
<b>6. Estudio de la adsorción y difusión de átomos de <math>H</math> y <math>O</math> en superficies de metálicas aplicando métodos de DFT</b>	<b>57</b>
6.1. Introducción . . . . .	57
6.2. Modelo y método de cálculo . . . . .	58
6.2.1. Modelo de <i>cluster</i> . . . . .	58
6.2.2. Modelo de <i>slab</i> periódico . . . . .	58
6.3. Resultados y discusión . . . . .	59
6.3.1. Energías de adsorción . . . . .	59
6.3.2. Camino de mínima energía y cálculo de las velocidades de difusión . . . . .	63
6.3.3. Energías de adsorción en presencia de vecinos . . . . .	69
6.3.4. Comparación de los modelos empleados . . . . .	69

6.4. Conclusiones . . . . .	70
<b>III Simulación computacional: Métodos Monte Carlo</b>	<b>75</b>
<b>7. Percolación de átomos de hidrógeno adsorbidos en superficies de <math>Cu(100)</math>: Técnicas de DFT, Monte Carlo y escaleo de tamaño finito</b>	<b>77</b>
7.1. Introducción. . . . .	77
7.2. Modelo y método de cálculo . . . . .	78
7.2.1. Cálculos de DFT . . . . .	78
7.2.2. Esquema de simulación Monte Carlo . . . . .	79
7.2.3. Percolación, método de escaleo finito y exponentes críticos	80
7.3. Resultados y discusión . . . . .	81
7.3.1. Cálculos de DFT . . . . .	81
7.3.2. Simulaciones Monte Carlo. Isotermas de adsorción . . . . .	83
7.3.3. Percolación, diagrama de fases y primeros vecinos . . . . .	86
7.3.4. Parámetro de orden, susceptibilidad y exponentes críticos .	89
7.4. Conclusiones . . . . .	93
<b>8. Simulaciones Monte Carlo y Aproximación de Racimo aplicada a sis- temas <math>H/Cu(100)</math>, <math>H/Ag(100)</math> y <math>O/Cu(100)</math></b>	<b>95</b>
8.1. Introducción . . . . .	95
8.2. Modelo y método de cálculo . . . . .	97
8.2.1. Cálculos de DFT . . . . .	97
8.2.2. Esquema de simulación Monte Carlo . . . . .	97
8.2.3. Aproximación de Racimo . . . . .	98
8.3. Resultados y discusión . . . . .	101
8.3.1. Resultados DFT . . . . .	101
8.3.2. Simulaciones Monte Carlo . . . . .	103
8.3.3. Aproximación de Racimo: comparación con las simula- ciones Monte Carlo . . . . .	104
8.3.4. Distribución espacial de los átomos adsorbidos . . . . .	107
8.4. Conclusiones . . . . .	110
<b>IV Experimentos</b>	<b>113</b>
<b>9. Investigación de la reacción de desprendimiento de hidrógeno en su- perficies monocristalinas de cobre con orientación 100</b>	<b>115</b>
9.1. Introducción . . . . .	115
9.2. Cálculo de las constantes de velocidad heterogéneas . . . . .	116

9.3. Mediciones experimentales . . . . .	118
9.4. Resultados y discusión . . . . .	118
9.4.1. Voltamperogramas cíclicos . . . . .	118
9.4.2. Efecto del sobrepotencial . . . . .	119
9.4.3. Efecto de la temperatura . . . . .	120
9.4.4. Constantes de velocidad . . . . .	121
9.5. Conclusiones . . . . .	123
<b>V Conclusiones Generales</b>	<b>125</b>
<b>10. Conclusiones y perspectivas futuras</b>	<b>127</b>
<b>A. Información complementaria del Capítulo 3</b>	<b>131</b>
A.1. Propiedades de <i>bulk</i> . . . . .	131
A.2. Optimización de parámetros de <i>slabs</i> . . . . .	133
<b>B. Información complementaria del Capítulo 7</b>	<b>139</b>
<b>C. Información complementaria del Capítulo 9</b>	<b>149</b>

# Índice de figuras

3.1. Representación esquemática del <i>slab</i> utilizado. (a) Vista superior. Pueden distinguirse los tres sitios de adsorción característicos ( <i>top</i> , <i>bridge</i> y <i>hollow</i> ). (b) Vista lateral del <i>slab</i> . Permite visualizar las cinco capas empleadas. . . . .	17
3.2. Vistas superior y lateral de la isosuperficie de la diferencia de densidad electrónica para el <i>H</i> adsorbido sobre <i>Pt</i> (100) en los sitios: (a) <i>hollow</i> , (b) <i>bridge</i> y (c) <i>top</i> , para una densidad de $0,002 \text{ eV}/\text{\AA}^3$ . La región de color rojo que envuelve al átomo de <i>H</i> , corresponde a la acumulación de carga, mientras que, la de color azul indica depleción. (d) LDOS del átomo de <i>H</i> adsorbido sobre un sitio <i>bridge</i> de la superficie <i>Pt</i> (100). . . . .	20
3.3. Vistas superior y lateral de la isosuperficie de la diferencia de densidad electrónica para el <i>H</i> adsorbido sobre <i>Cu</i> (100) en los sitios: (a) <i>hollow</i> y (b) <i>bridge</i> , para una densidad de $0,002 \text{ eV}/\text{\AA}^3$ . La región de color rojo que envuelve al átomo de <i>H</i> , corresponde a la acumulación de carga, mientras que, la de color azul indica depleción. (c) LDOS del átomo de <i>H</i> adsorbido sobre un sitio <i>hollow</i> de la superficie <i>Cu</i> (100). . . . .	21
3.4. Vistas superior y lateral de la isosuperficie de la diferencia de densidad electrónica para el <i>H</i> adsorbido sobre <i>Ag</i> (100) en los sitios: (a) <i>hollow</i> , (b) <i>bridge</i> y (c) <i>top</i> , para una densidad de $0,002 \text{ eV}/\text{\AA}^3$ . La región de color rojo que envuelve al átomo de <i>H</i> , corresponde a la acumulación de carga, mientras que, la de color azul indica depleción. (d) LDOS del átomo de <i>H</i> adsorbido sobre un sitio <i>hollow</i> de la superficie <i>Ag</i> (100). . . . .	22

3.5.	Vistas superior y lateral de la isosuperficie de la diferencia de densidad electrónica para el $H$ adsorbido sobre $Au(100)$ en los sitios: (a) <i>bridge</i> y (b) <i>top</i> , para una densidad de $0,002 \text{ eV}/\text{\AA}^3$ . La región de color rojo que envuelve al átomo de $H$ , corresponde a la acumulación de carga, mientras que, la de color azul indica depleción. (c) LDOS del átomo de $H$ adsorbido sobre un sitio <i>bridge</i> de la superficie $Au(100)$ . . . . .	22
3.6.	(a) Energía del sistema como una función del camino de difusión para el átomo de $H$ sobre la superficie de $Pt(100)$ , desde un sitio <i>bridge</i> a otro sitio <i>bridge</i> , pasando a través de uno <i>top</i> . Vistas superior y lateral de (b) estado inicial, (c) estado de transición y (d) estado final. . . . .	24
3.7.	(a) Energía del sistema como una función del camino de difusión para el átomo de $H$ sobre la superficie de $Cu(100)$ , desde un sitio <i>hollow</i> a otro sitio <i>hollow</i> , pasando a través de uno <i>bridge</i> . Vistas superior y lateral de (b) estado inicial, (c) estado de transición y (d) estado final. . . . .	25
3.8.	(a) Energía del sistema como una función del camino de difusión para el átomo de $H$ sobre la superficie de $Ag(100)$ , desde un sitio <i>hollow</i> a otro sitio <i>hollow</i> , pasando a través de uno <i>bridge</i> . Vistas superior y lateral de (b) estado inicial, (c) estado de transición y (d) estado final. . . . .	25
3.9.	(a) Energía del sistema como una función del camino de difusión para el átomo de $H$ sobre la superficie de $Au(100)$ , desde un sitio <i>bridge</i> a otro sitio <i>bridge</i> , pasando a través de uno <i>top</i> . Vistas superior y lateral de (b) estado inicial, (c) estado de transición y (d) estado final. . . . .	26
3.10.	Velocidad de difusión como una función de la temperatura para un átomo de $H$ sobre superficies (100) de los cuatro metales estudiados ( $Ag$ , $Cu$ , $Pt$ y $Au$ ). La velocidad se calculó entre sitios de adsorción adyacentes (los más estables). . . . .	28
4.1.	Vistas superior y lateral para la adsorción de (a) $O$ , (b) $O_2$ , (c) $OH$ y (d) $H_2O$ sobre $Cu(100)$ en la configuración energéticamente más favorable. . . . .	31
4.2.	Vistas superior y lateral de la isosuperficie de la diferencia de densidad electrónica para el $O$ adsorbido sobre $Cu(100)$ en los sitios: (a) <i>hollow</i> , (b) <i>bridge</i> y (c) <i>top</i> , para una densidad de $0,002 \text{ eV}/\text{\AA}^3$ . La región de color rojo que envuelve al átomo de $O$ , corresponde a la acumulación de carga, mientras que, la de color azul indica depleción. . . . .	32

4.3.	Densidades de estados locales para un átomo de $O$ adsorbido sobre diferentes sitios de la superficie $Cu(100)$ y la del átomo de $Cu$ próximo al átomo de $O$ en cada caso; (a) $O$ en el sitio <i>hollow</i> , (b) $O$ en el sitio <i>bridge</i> y (c) $O$ en el sitio <i>top</i> . El nivel de Fermi corresponde a $0 eV$ . . . . .	33
4.4.	(a) Vistas superior y lateral de la isosuperficie de la diferencia de densidad electrónica para el $O_2$ adsorbido sobre $Cu(100)$ en el sitio <i>hollow</i> , para una densidad de $0,002 eV/\text{Å}^3$ . La región de color rojo que envuelve a los átomos de $O$ , corresponde a la acumulación de carga, mientras que, la de color azul indica depleción. (b) Densidad local de estado para un átomo de $Cu$ libre de adsorbato, para un átomo de $O$ adsorbido sobre el sitio <i>hollow</i> de la superficie $Cu(100)$ y la del átomo de $Cu$ próximo al átomo de $O$ . El nivel de Fermi corresponde a $0 eV$ . . . . .	34
4.5.	(a) Vistas superior y lateral de la isosuperficie de la diferencia de densidad electrónica para el $OH$ adsorbido sobre $Cu(100)$ en el sitio <i>hollow</i> , para una densidad de $0,002 eV/\text{Å}^3$ . La región de color rojo que envuelve a la especie $OH$ , corresponde a la acumulación de carga, mientras que, la de color azul indica depleción. (b) Densidad local de estado para un átomo de $Cu$ libre de adsorbato, para un átomo de $O$ adsorbido sobre el sitio <i>hollow</i> de la superficie $Cu(100)$ y la del átomo de $Cu$ próximo al átomo de $O$ . El nivel de Fermi corresponde a $0 eV$ . . . . .	36
4.6.	(a) Vistas superior y lateral de la isosuperficie de la diferencia de densidad electrónica para el $H_2O$ adsorbido sobre $Cu(100)$ en el sitio <i>top</i> , para una densidad de $0,002 eV/\text{Å}^3$ . La región de color rojo que envuelve al átomo de $O$ , corresponde a la acumulación de carga, mientras que, la de color azul indica depleción. (b) Densidad local de estado para un átomo de $Cu$ libre de adsorbato, para un átomo de $O$ adsorbido sobre el sitio <i>top</i> de la superficie $Cu(100)$ y la del átomo de $Cu$ próximo al átomo de $O$ . El nivel de Fermi corresponde a $0 eV$ . . . . .	37
4.7.	(a) Energía del sistema como una función del camino de difusión para el átomo de $O$ sobre la superficie de $Cu(100)$ , desde un sitio <i>hollow</i> a otro sitio <i>hollow</i> , pasando a través de un sitio <i>bridge</i> . Vistas superior y lateral de (b) estado inicial, (c) estado de transición y (d) estado final. . . . .	39

4.8.	(a) Energía del sistema como una función del camino de difusión para la molécula de $O_2$ sobre la superficie de $Cu(100)$ , desde un sitio <i>hollow</i> a otro sitio <i>hollow</i> , pasando a través de un sitio <i>bridge</i> . Vistas superior y lateral de (b) estado inicial, (c) estado de transición y (d) estado final. . . . .	40
4.9.	(a) Energía del sistema como una función del camino de difusión para la especie $OH$ sobre la superficie de $Cu(100)$ , desde un sitio <i>hollow</i> a otro sitio <i>hollow</i> , pasando a través de un sitio <i>bridge</i> . Vistas superior y lateral de (b) estado inicial, (c) estado de transición y (d) estado final. . . . .	41
4.10.	(a) Energía del sistema como una función del camino de difusión para la molécula de $H_2O$ sobre la superficie de $Cu(100)$ , desde un sitio <i>top</i> a otro sitio <i>top</i> , pasando a través de un sitio <i>hollow</i> . Vistas superior y lateral de (b) estado inicial, de transición y final para configuración CI, (c) estado inicial, de transición y final para configuración CII. La importancia física, está dada por los puntos que son estados calculados a partir del NEB. Las líneas continuas, representan una extrapolación de dichos puntos. . . . .	42
4.11.	(a) Energía del sistema como una función del camino de difusión para la molécula de $H_2O$ sobre la superficie de $Cu(100)$ , trayectoria $t1$ , configuración CIII. En los paneles inferiores se presentan una vista superior de las configuraciones muestreadas a lo largo del camino, etiquetadas como (I) - (VII). La importancia física, está dada por los puntos que son estados calculados a partir del NEB. Las líneas continuas, representan una extrapolación de dichos puntos. . . . .	43
4.12.	(a) Energía del sistema como una función del camino de difusión para la molécula de $H_2O$ sobre la superficie de $Cu(100)$ , desde un sitio <i>top</i> a otro sitio <i>top</i> , pasando a través de un sitio <i>bridge</i> . Vistas superior y lateral de (b) estado inicial, de transición y final para configuración CI, (c) estado inicial, de transición y final para configuración CII y (d) estado inicial, de transición y final para configuración CIII. La importancia física, está dada por los puntos que son estados calculados a partir del NEB. Las líneas continuas, representan una extrapolación de dichos puntos. . . . .	44
5.1.	Sistema $O$ sobre $Cu(100)$ . Vistas lateral (5.1(a)) y superior en posiciones <i>hollow</i> (5.1(b)), <i>bridge</i> (5.1(b)) y <i>top</i> (5.1(c)). . . . .	49
5.2.	Posibles entornos para la adsorción del átomo de $O$ sobre la superficie de $Cu(100)$ , de acuerdo al número de vecinos. . . . .	49



5.3. Procesos de difusión para un átomo de $H$ en presencia de un átomo de $O$ vecino. 5.3(a) Proceso directo. 5.3(b) Proceso inverso. . . . .	51
5.4. Energía del sistema como una función del camino de difusión para el $H$ (5.4(a)) y para el $O$ (5.4(b)) sobre la superficie de $Cu(100)$ , desde un sitio <i>hollow</i> a otro sitio <i>hollow</i> , pasando a través de un sitio <i>bridge</i> . Porceso directo: de izquierda a derecha. Proceso inverso: de derecha a izquierda. . . . .	53
6.1. Sitios de adsorción para una superficie (100). Vistas superior y lateral: (a) Modelo de <i>cluster</i> y (b) modelo de <i>slab</i> periódico. . . . .	59
6.2. (a) Esquematación de un átomo de $H$ sobre un sitio <i>hollow</i> de la superficie de $Cu(100)$ , coordenada $z$ . (b) Camino de reacción: representado desde un sitio <i>hollow</i> al próximo sitio <i>hollow</i> , pasando a través de uno <i>bridge</i> . . . . .	60
6.3. Energías de adsorción del $H$ (panel superior) y $O$ (panel inferior) en función de la coordenada $z$ para las superficies de $Cu(100)$ , $Ag(100)$ y $Au(100)$ . (a) y (b) Coordenadas $x, y$ correspondiente al sitio de adsorción <i>hollow</i> . (c) y (d) Coordenadas $x, y$ correspondiente al sitio de adsorción <i>bridge</i> . (e) y (f) Coordenadas $x, y$ correspondiente al sitio de adsorción <i>top</i> . . . . .	61
6.4. Diferencia de las energías, entre el primer y segundo sitios más estables para la adsorción ( $\Delta E_{ads}$ ) y energías de activación ( $E_a$ ) obtenidas a partir de: (a) modelo de <i>cluster</i> . (b) Modelo de <i>slab</i> periódico. (c) Energías de activación ( $E_a$ ) obtenidas con los dos modelos empleados. . . . .	65
6.5. Energías de adsorción en función de la coordenada $y$ para: (a) Difusión del $H$ sobre $Cu(100)$ . (b) (c) y (d) Difusión del $O$ sobre $Cu(100)$ , $Ag(100)$ y $Au(100)$ , respectivamente. . . . .	66
6.6. (a) Energía del sistema como una función del camino de difusión para el átomo de $O$ sobre la superficie de $Ag(100)$ , desde un sitio <i>hollow</i> a otro sitio <i>hollow</i> , pasando a través de uno <i>bridge</i> . Vistas superior y lateral de (b) estado inicial, (c) estado de transición y (d) estado final. . . . .	67
6.7. (a) Energía del sistema como una función del camino de difusión para el átomo de $O$ sobre la superficie de $Au(100)$ , desde un sitio <i>bridge</i> a otro sitio <i>bridge</i> , pasando a través de uno <i>hollow</i> . Vistas superior y lateral de (b) estado inicial, (c) estado de transición y (d) estado final. . . . .	67

6.8.	(a) Energía del sistema como una función del camino de difusión para el átomo de $O$ sobre la superficie de $Pt(100)$ , desde un sitio <i>bridge</i> a otro sitio <i>bridge</i> , pasando a través de uno <i>hollow</i> . Vistas superior y lateral de (b) estado inicial, (c) estado de transición y (d) estado final. . . . .	68
7.1.	Sistema $H$ sobre $Cu(100)$ . Vistas lateral (7.1(a)) y superior en posiciones <i>hollow</i> (7.1(b)), <i>bridge</i> (7.1(c)) y <i>top</i> (7.1(d)). . . . .	79
7.2.	Posibles entornos para la adsorción del átomo de $H$ sobre la superficie de $Cu(100)$ , de acuerdo al número de vecinos. . . . .	82
7.3.	Isotermas de adsorción, grado de cubrimiento $\theta$ , como función del potencial químico, $\mu$ para el $H$ sobre $Cu(100)$ a bajas temperaturas (7.3(a)) y altas temperaturas (7.3(b)). <i>Inset</i> de la Figura 7.3(a): Aproximación de la región de mesetas. . . . .	84
7.4.	<i>Frames</i> para cuatro grados de cubrimiento del $H$ sobre $Cu(100)$ para $T = 50 K$ . Los sitios ocupados están marcados como sólidos. . . . .	85
7.5.	<i>Frames</i> para cuatro grados de cubrimiento del $H$ sobre $Cu(100)$ para $T = 300 K$ . Los sitios ocupados están marcados como sólidos. . . . .	85
7.6.	7.6(a): $R^U$ en función de $\theta$ , para diferente tamaño de sistemas y $T = 300 K$ . <i>Inset</i> : Derivada de $R^U$ en función de $\theta$ . 7.6(b): Umbral de percolación, $\theta_p$ en función de $L^{-1/\nu}$ para $T = 300 K$ . . . . .	86
7.7.	7a: Número promedio de primeros vecinos en función del grado de cubrimiento, para diferentes temperaturas. 7b: Número promedio de primeros vecinos en función de la temperatura, para diferente grados de cubrimiento. 7c: Diagrama de fase, $\theta_p$ vs $T$ , que muestra la curva de separación de la percolación (P) y regiones no percolantes (NP). 7d: Número promedio de primeros vecinos en función de la temperatura, para diferente grados de cubrimiento, para el grado de cubrimiento de los umbrales de percolación. . . . .	88
7.8.	7.8(a): Susceptibilidad y 7.8(b): parámetro de orden en función del grado de cubrimiento para varios tamaños de sistema y temperatura $T = 300 K$ . <i>Inset</i> para la Figura 7.8(b): Derivada de $P$ en función de $\theta$ . . . . .	90
7.9.	Ajustes lineales para obtener los exponentes críticos desde las pendientes, para varias temperaturas. Las pendientes en las representaciones de $\log((\frac{dR^U}{d\theta})_{max})$ , $\log(\Delta R^U_L)$ , $\log(\chi_{max})$ y $\ln((\frac{dP}{d\theta})_{max})$ , todas ellas como una función del $\log(L)$ que permiten obtener $1/\nu$ , $-1/\nu$ , $\gamma/\nu$ y $(1 - \beta)/\nu$ . . . . .	91

7.10. Datos colapsados de la probabilidad de percolación $R_L^U(\theta)$ vs $(\theta - \theta_c)L^{1/\nu}$ . Recuadro superior izquierdo: datos colapsados del parámetro de orden de percolación $PL^{\beta/\nu}$ vs. $ \theta - \theta_c L^{1/\nu}$ . Parte inferior derecha del recuadro: datos colapsados de la susceptibilidad $\chi L^{-\gamma/\nu}$ vs. $(\theta - \theta_c)L^{1/\nu}$ . Se han considerado dos casos: $T = 100K$ (7.10(a)) y $T = 300K$ (7.10(b)). . . . .	93
8.1. Posibles entornos para la adsorción de un átomo $H$ sobre la superficie $Ag(100)$ , de acuerdo con el número de primeros vecinos más cercanos. . . . .	97
8.2. Relación entre las interacciones no aditivas de las partículas adsorbidas y los primeros y segundos vecinos. Las partículas de color rojo se denominan $1_{NN}$ y solo tienen un vecino. La partícula de color azul se llama $3_{NN}$ y tiene tres vecinos. . . . .	100
8.3. Un nuevo esquema con una partícula adsorbida entre los dos grupos de la Figura 8.2. Tenga en cuenta los cambios en las interacciones laterales correspondientes a los primeros y segundos vecinos de la partícula adsorbida. Las partículas de color verde tienen solo dos vecinos y se denominan $2_{NN}$ . . . . .	100
8.4. Isotermas de adsorción para el sistema $H/Cu(100)$ , a cuatro temperaturas diferentes. Comparación de los resultados del presente trabajo (líneas negras continuas) con los expuestos en el Capítulo 7 (líneas rojas discontinuas), referencia [72]. . . . .	103
8.5. Isotermas de adsorción para el sistema $H/Cu(100)$ , a cuatro temperaturas diferentes. Comparación de simulaciones de Monte Carlo (círculos negros) y aproximación de <i>cluster</i> (líneas rojas discontinuas). . . . .	105
8.6. Isotermas de adsorción para el sistema $H/Ag(100)$ , a cuatro temperaturas diferentes. Comparación de simulaciones de Monte Carlo (círculos negros) y aproximación de <i>cluster</i> (líneas rojas discontinuas). . . . .	106
8.7. Isotermas de adsorción para el sistema $O/Cu(100)$ , a cuatro temperaturas diferentes. Comparación de simulaciones de Monte Carlo (círculos negros) y aproximación de <i>cluster</i> (líneas rojas discontinuas). . . . .	106
8.8. <i>Frames</i> para dos temperaturas y tres grados de cubrimiento para el sistema $H/Cu(100)$ . . . . .	107
8.9. <i>Frames</i> para dos temperaturas y tres grados de cubrimiento para el sistema $H/Ag(100)$ . . . . .	108
8.10. <i>Frames</i> para dos temperaturas y tres grados de cubrimiento para el sistema $O/Cu(100)$ . . . . .	109

8.11. Número promedio de primeros vecinos ( $\langle nn \rangle$ ) en función del grado de cubrimiento ( $\theta$ ), para diferentes temperaturas y tres sistemas estudiados: $H/Cu(100)$ 8.11(a), $H/Ag(100)$ 8.11(b) y $O/Cu(100)$ 8.11(c). . . . .	110
9.1. Voltamperograma cíclico de $Cu(100)$ en soluciones de $HClO_4$ . Velocidad de barrido $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . . . . .	119
9.2. Perfiles de densidad de corriente vs. tiempo (j -t) para el electrodo de $Cu(100)$ en soluciones de $HClO_4$ para: (a) $-0,625 \text{ V}$ y (b) $-0,750 \text{ V}$ . . . . .	120
9.3. Perfiles de densidad de corriente vs. tiempo (j -t) para el electrodo de $Cu(100)$ en $0,1 \text{ M } HClO_4$ a $T = 273 \text{ K}$ y a temperatura ambiente, $T = 298 \text{ K}$ . (a) $V_{inicial} = -0,5 \text{ V}$ , $V_{trans} = -0,68 \text{ V}$ vs. $SCE$ . (b) $V_{inicial} = -0,5 \text{ V}$ , $V_{trans} = -0,80 \text{ V}$ vs. $SCE$ . . . . .	121
9.4. Perfiles de densidad de corriente vs. tiempo (j -t) para el electrodo de $Cu(100)$ en $0,07 \text{ M } HClO_4 + 0,03 \text{ M } KClO_4$ a $T = 273 \text{ K}$ y a temperatura ambiente, $T = 298 \text{ K}$ . (a) $V_{inicial} = -0,5 \text{ V}$ , $V_{trans} = -0,68 \text{ V}$ vs. $SCE$ . (b) $V_{inicial} = -0,5 \text{ V}$ , $V_{trans} = -0,80 \text{ V}$ vs. $SCE$ . . . . .	122
9.5. $\ln j_{(0)}$ en función del potencial ( $E$ ) para: (a) $HClO_4$ $0,1 \text{ M}$ . (b) $HClO_4$ $0,07 \text{ M} + KClO_4$ $0,03 \text{ M}$ . (c) $HClO_4$ $0,05 \text{ M} + KClO_4$ $0,05 \text{ M}$ . (d) $HClO_4$ $0,01 \text{ M} + KClO_4$ $0,09 \text{ M}$ . Temperatura ambiente, $T = 298 \text{ K}$ . . . . .	122
9.6. $\ln j_{(0)}$ en función del potencial ( $E$ ) para: (a) y (b) $HClO_4$ $0,1 \text{ M}$ . (c) y (d) $HClO_4$ $0,07 \text{ M} + KClO_4$ $0,03 \text{ M}$ . Temperaturas: $T = 273 \text{ K}$ y $T = 298 \text{ K}$ . . . . .	124
A.1. Parámetro de red calculado para: (a) $Cu$ , (b) $Pt$ , (c) $Ag$ y (d) $Au$ . . . . .	132
A.2. Cálculo de puntos k para los diversos metales estudiados: (a) $Cu$ , (b) $Pt$ , (c) $Ag$ y (d) $Au$ . . . . .	134
A.3. Cálculo de las energías de corte para los diversos metales estudiados: (a) $Cu$ , (b) $Pt$ , (c) $Ag$ y (d) $Au$ . . . . .	135
B.1. B.1(a): Frames para $\theta = 0,515$ de $H$ sobre $Cu(100)$ para $T = 150 \text{ K}$ y B.1(b): $\theta = 0,57$ de $H$ sobre $Cu(100)$ para $T = 200 \text{ K}$ . Sitios ocupados están marcados como sólido. . . . .	140

B.2. B.2(a):  $R^U$  en función de  $\theta$ , para diferente tamaño de sistemas y  $T = 50 K$ . *Inset* para la Figura B.2(a): Derivada de  $R^U$  en función de  $\theta$ . B.2(b): Umbral de percolación,  $\theta_p$  en función de  $L^{-1/\nu}$ . B.2(c): Susceptibilidad y B.2(d): parámetro de orden en función del grado de cubrimiento para varios tamaños de sistema y temperatura  $T = 50 K$ . *Inset* para la Figura B.2(d): Derivada de  $P$  en función de  $\theta$ . . . . . 141

B.3. B.3(a):  $R^U$  en función de  $\theta$ , para diferente tamaño de sistemas y  $T = 100 K$ . *Inset* para la Figura B.3(a): Derivada de  $R^U$  en función de  $\theta$ . B.3(b): Umbral de percolación,  $\theta_p$  en función de  $L^{-1/\nu}$ . B.3(c): Susceptibilidad y B.3(d): parámetro de orden en función del grado de cubrimiento para varios tamaños de sistema y temperatura  $T = 100 K$ . *Inset* para la Figura B.3(d): Derivada de  $P$  en función de  $\theta$ . . . . . 142

B.4. B.4(a):  $R^U$  en función de  $\theta$ , para diferente tamaño de sistemas y  $T = 150 K$ . *Inset* para la Figura B.4(a): Derivada de  $R^U$  en función de  $\theta$ . B.4(b): Umbral de percolación,  $\theta_p$  en función de  $L^{-1/\nu}$ . B.4(c): Susceptibilidad y B.4(d): parámetro de orden en función del grado de cubrimiento para varios tamaños de sistema y temperatura  $T = 150 K$ . *Inset* para la Figura B.4(d): Derivada de  $P$  en función de  $\theta$ . . . . . 143

B.5. B.5(a):  $R^U$  en función de  $\theta$ , para diferente tamaño de sistemas y  $T = 200 K$ . *Inset* para la Figura B.5(a): Derivada de  $R^U$  en función de  $\theta$ . B.5(b): Umbral de percolación,  $\theta_p$  en función de  $L^{-1/\nu}$ . B.5(c): Susceptibilidad y B.5(d): parámetro de orden en función del grado de cubrimiento para varios tamaños de sistema y temperatura  $T = 200 K$ . *Inset* para la Figura B.5(d): Derivada de  $P$  en función de  $\theta$ . . . . . 144

B.6. B.6(a):  $R^U$  en función de  $\theta$ , para diferente tamaño de sistemas y  $T = 500 K$ . *Inset* para la Figura B.6(a): Derivada de  $R^U$  en función de  $\theta$ . B.6(b): Umbral de percolación,  $\theta_p$  en función de  $L^{-1/\nu}$ . B.6(c): Susceptibilidad y B.6(d): parámetro de orden en función del grado de cubrimiento para varios tamaños de sistema y temperatura  $T = 500 K$ . *Inset* para la Figura B.6(d): Derivada de  $P$  en función de  $\theta$ . . . . . 145

- B.7. B.7(a):  $R^U$  en función de  $\theta$ , para diferente tamaño de sistemas y  $T = 800 K$ . *Inset* para la Figura B.7(a): Derivada de  $R^U$  en función de  $\theta$ . B.7(b): Umbral de percolación,  $\theta_p$  en función de  $L^{-1/\nu}$ . B.7(c): Susceptibilidad y B.7(d): parámetro de orden en función del grado de cubrimiento para varios tamaños de sistema y temperatura  $T = 800 K$ . *Inset* para la Figura B.7(d): Derivada de  $P$  en función de  $\theta$ . . . . . 146
- B.8. B.8(a):  $R^U$  en función de  $\theta$ , para diferente tamaño de sistemas y  $T = 1000 K$ . *Inset* para la Figura B.8(a): Derivada de  $R^U$  en función de  $\theta$ . B.8(b): Umbral de percolación,  $\theta_p$  en función de  $L^{-1/\nu}$ . B.8(c): Susceptibilidad y B.8(d): parámetro de orden en función del grado de cubrimiento para varios tamaños de sistema y temperatura  $T = 1000 K$ . *Inset* para la Figura B.8(d): Derivada de  $P$  en función de  $\theta$ . . . . . 147
- B.9. Ajustes lineales para obtener los exponentes críticos desde las pendientes, para varias temperaturas. Las pendientes en las representaciones de  $\log((\frac{dR^U}{d\theta})_{max})$ ,  $\log(\Delta R^U_L)$ ,  $\log(\chi_{max})$  y  $\ln((\frac{dP}{d\theta})_{max})$ , todas ellas en una función del  $\log(L)$  que permiten obtener  $1/\nu$ ,  $-1/\nu$ ,  $\gamma/\nu$  y  $(1 - \beta)/\nu$ . . . . . 148
- C.1. Perfiles de densidad de corriente vs. tiempo (j -t) para el electrodo de  $Cu(100)$  en: (a) y (b)  $HClO_4$  0,1 M y (c) y (d)  $HClO_4$  0,07 M +  $KClO_4$  0,03 M, obtenidos a temperatura ambiente,  $T = 298 K$ .  $V_{inicial} = -0,5 V$ . . . . . 150
- C.2. Perfiles de densidad de corriente vs. tiempo (j -t) para el electrodo de  $Cu(100)$  en: (a) y (b)  $HClO_4$  0,05 M +  $KClO_4$  0,05 M M y (c) y (d)  $HClO_4$  0,01 M +  $KClO_4$  0,09 M, obtenidos a temperatura ambiente,  $T = 298 K$ .  $V_{inicial} = -0,5 V$ . . . . . 151
- C.3. Perfiles de densidad de corriente vs. tiempo (j -t) para el electrodo de  $Cu(100)$  en  $HClO_4$  0,1 M, obtenidos a  $T = 273 K$  y a temperatura ambiente,  $T = 298 K$ .  $V_{inicial} = -0,5 V$ . . . . . 152
- C.4. Perfiles de densidad de corriente vs. tiempo (j -t) para el electrodo de  $Cu(100)$  en 0,07 M  $HClO_4$  + 0,03 M  $KClO_4$ , obtenidos a  $T = 273 K$  y a temperatura ambiente,  $T = 298 K$ .  $V_{inicial} = -0,5 V$ . 152

# Índice de cuadros

3.1.	Energías de adsorción ( $E_{ads}$ ) del $H$ en diferentes sitios de adsorción y distancias del $H$ al plano de la superficie ( $d_{H-Sup}$ ). * Indica que el átomo de $H$ no adsorbió en este sitio. . . . .	19
3.2.	Frecuencias vibracionales alrededor del mínimo ( $\nu$ ); energías de activación ( $E_a$ ) y velocidades de difusión ( $v$ ) para los sistemas en estudio y una temperatura de $T = 300 K$ . . . . .	27
4.1.	Energías de adsorción para las diferentes especies $A$ ( $A= O, O_2, OH$ o $H_2O$ ) sobre los diferentes sitios de adsorción ( $E_{ads}$ ) y distancias desde $A$ al plano de la superficie ( $d_{A-Sup}$ ). * Indica que la especie $A$ no adsorbió en este sitio. . . . .	31
4.2.	Frecuencias vibracionales alrededor del mínimo ( $\nu$ ); energías de activación ( $E_a$ ) y velocidades de difusión ( $v$ ) para los sistemas en estudio, para una temperatura de $T = 300 K$ . . . . .	45
5.1.	Energías de adsorción correspondientes para el átomo de $H$ y $O$ en los diferentes sitios de adsorción ( $E_{ads}$ ) y distancias entre el átomo de $H$ y $O$ con el plano de la superficie ( $d_{A-Sup}$ ). * Indica que la especie $A$ no adsorbió en este sitio. . . . .	48
5.2.	Energías de adsorción ( $E_{ads}$ ) para los átomos de $H$ y $O$ , de acuerdo al número de primeros vecinos sobre la superficie de $Cu(100)$ . $2V - p1$ y $2V - p2$ corresponden a la posición 1 (Figura 5.2(c)) y la posición 2 (Figura 5.2(d)), respectivamente. . . . .	50
5.3.	Frecuencias vibracionales alrededor del mínimo ( $\nu$ ); energías de activación ( $E_a$ ) y velocidades de difusión ( $v$ ), según diferentes entornos de primeros vecinos, para una temperatura de $T = 300 K$ . . . . .	54
5.4.	Frecuencias vibracionales alrededor del mínimo ( $\nu$ ); energías de activación ( $E_a$ ) y velocidades de difusión ( $v$ ), según diferentes entornos de primeros vecinos, para una temperatura de $T = 300 K$ . . . . .	55

6.1.	Energías de adsorción ( $E_{ads}$ ) y distancias al plano de la superficie ( $d_{A-Sup}$ ), de los átomos de $H$ y $O$ , en los diferentes sitios de adsorción posibles, considerando el modelo de <i>cluster</i> ( $M_{48}$ ). . . . .	62
6.2.	Energías de adsorción ( $E_{ads}$ ) y distancias al plano de la superficie ( $d_{A-Sup}$ ), de los átomos de $H$ y $O$ , en los diferentes sitios de adsorción posibles, considerando el modelo de <i>slab</i> periódico. . . . .	72
6.3.	Frecuencias vibracionales alrededor del mínimo ( $\nu$ ); energías de activación ( $E_a$ ) y velocidades de difusión ( $v$ ) para los sistemas en estudio, para una temperatura de $T = 300 K$ . . . . .	73
6.4.	Energías de adsorción ( $E_{ads}$ ) y energías de interacción de pares promedio ( $J$ ) para el átomo de $H$ u $O$ , de acuerdo con el número de primeros vecinos más cercanos sobre la superficies (100) de $Cu$ u $Ag$ . . . . .	74
7.1.	Energías de adsorción para el átomo de hidrógeno en los diferentes sitios de adsorción ( $E_{ads}$ ) y distancias entre el átomo de $H$ y el plano de la superficie ( $d_{H-Sup}$ ). . . . .	82
7.2.	Energías de adsorción ( $E_{ads}$ ) y energías de interacción de a pares promedio ( $J$ ) para el átomo de $H$ , de acuerdo al número de primeros vecinos de $H$ sobre la superficie de $Cu(100)$ . $2V - p1$ y $2V - p2$ corresponden a la posición 1 (7.2(c)) y la posición 2 (7.2(d)), respectivamente, en la Figura 7.2. . . . .	83
7.3.	Exponentes críticos obtenidos desde las pendientes de los ajustes en la relación lineal de la Figura 7.9. . . . .	92
8.1.	Energías de adsorción en diferentes sitios de adsorción ( $E_{ads}$ ) y distancias desde el átomo del adsorbato al plano de la superficie ( $d_{A-Sup}$ ). * Indica que la especie $A$ no adsorbió en este sitio. . . . .	102
8.2.	Energías de adsorción ( $E_{ads}$ ) y energías de interacción de pares promedio ( $J$ ) para el átomo $H$ u $O$ , de acuerdo con el número de primeros vecinos más cercanos sobre la superficie (100). . . . .	102
9.1.	Constantes de velocidad heterogénea ( $k_{(0)}$ ) a diferentes pH, altos y bajos sobrepotenciales y temperatura ambiente, $T = 298 K$ . . . . .	123
9.2.	Constantes de velocidad heterogénea ( $k_{(0)}$ ) para dos concentraciones, altos y bajos sobrepotenciales y diferentes temperaturas ( $T = 273 K$ y $T = 298 K$ ). . . . .	123
A.1.	Parámetros estructurales obtenidos en el presente trabajo, comparados con los valores experimentales [37] y los obtenidos por Hass <i>et al.</i> [38] y Janthon <i>et al.</i> [39]. . . . .	133



- 
- A.2. Energías de adsorción ( $E_{ads}$ ) en el sitios *hollow*, para diferentes tamaños de celdas, con 5 capas de espesor. . . . . 136
- A.3. Energías de adsorción ( $E_{ads}$ ) en el sitios *hollow*, considerando diferente número de capas para una celda  $p(2 \times 2)$ . . . . . 137



# **Parte I**

## **Introducción**



# Capítulo 1

## Introducción general

Algunos de los principales desafíos sociales en los tiempos actuales son los crecientes problemas ambientales, los recursos fósiles limitados y la dependencia geopolítica del petróleo crudo. Las celdas de combustible tienen el potencial de producir soluciones a los problemas ecológicos y económicos, debido a su alta eficiencia eléctrica y conversión de energía limpia [1–3]. Éstas, convierten el hidrógeno (o algún combustible rico en hidrógeno) y un oxidante (generalmente oxígeno puro u oxígeno del aire) directamente en electricidad, mediante un proceso electroquímico [4].

El hidrógeno es una alternativa atractiva a los combustibles a base de carbono, ya que se puede producir a partir de diversos recursos, tanto renovables (energía hidroeléctrica, eólica, solar, geotérmica y aquella que se puede obtener de la biomasa) como no renovables (carbón, gas natural, energía nuclear)[1, 2]. Además, es abundante y se distribuye ampliamente en todo el mundo.

En las celdas de combustible, se producen reacciones químicas en los electrodos, que en algunos casos consisten en superficies metálicas, que desempeñan el papel de catalizadores [5, 6]. Estas reacciones químicas pueden implicar adsorción, difusión y combinaciones de hidrógeno y oxígeno entre ellas y otras especies. Por lo tanto, conocer los mecanismos catalíticos resulta relevante e indispensable para diseñar nuevos catalizadores y aumentar su eficacia. La actividad catalítica de una superficie depende de su composición, su estructura y la interacción con los reactivos en las condiciones en que se produce la catálisis [7–12].

Los electrocatalizadores aceleran la cinética de reacción electroquímica en la interfaz electrodo-electrolito de las celdas de combustible, lo que afecta el rendimiento y la vida útil de las mismas. Por lo tanto, se realizan enormes esfuerzos para investigar electrocatalizadores para celdas de combustible. Los catalizadores basados en Pt son los más efectivos para las celdas de combustible, aún así el diseño cuidadoso de los electrocatalizadores sigue siendo un desafío importante. Muchas investigaciones se centran en la incorporación de metales de transición

(*Fe*, *Co*, *Ni* y *Cu*) abundantes en la tierra con bajo costo y buen rendimiento catalítico [13].

Por su parte, el gran incremento en la potencia computacional en los últimos años y el desarrollo de códigos teóricos eficaces, está haciendo que la química computacional sea un área de importancia en aumento en ciencia de superficies y en catálisis heterogénea. En la actualidad, existen métodos teóricos que predicen propiedades moleculares con una exactitud comparable a la de los métodos experimentales más sofisticados. La simulación computacional tiene la gran ventaja de permitir evaluar una teoría sin las desviaciones que surgen del estudio de un sistema experimental real, además de permitir un análisis de magnitudes que suelen ser inalcanzables en experimentos reales y controlando todas las variables del sistema. Los métodos teóricos permiten explicar la naturaleza del enlace adsorbato - superficie y obtener propiedades importantes como posiciones de adsorción del adsorbato, superficies de energía potencial, frecuencias vibracionales, caminos de reacción, barreras energéticas, y otras propiedades interesantes.

En este contexto, el propósito central de esta tesis fue estudiar la adsorción y reactividad de varias especies químicas sencillas, sobre superficies de metales de transición utilizando diferentes modelos teóricos y experimentos.

## 1.1. Estructura de la tesis

El contenido de la presente tesis se organiza de la siguiente forma:

En el *Capítulo 2* se presenta la fundamentación teórica correspondiente a los métodos utilizados dentro del esquema de la teoría del funcional de la densidad, el método de Monte Carlo y se describe además la metodología experimental implementada.

En el *Capítulo 3* se exponen los resultados obtenidos, a partir de cálculos exhaustivos realizados en el marco de la teoría funcional de densidad (DFT), de la adsorción y difusión de un átomo de *H* sobre diferentes superficies metálicas (*Pt*(100), *Cu*(100), *Ag*(100) y *Au*(100)).

En el *Capítulo 4* se exponen los resultados obtenidos a partir de cálculos de DFT, de la adsorción y difusión de varias especies químicas (*O*, *O*<sub>2</sub>, *OH* y *H*<sub>2</sub>*O*) sobre la superficie de *Cu*(100).

En el *Capítulo 5* se exponen los resultados obtenidos a partir de cálculos de DFT, de la adsorción y difusión de *H* y *O* sobre *Cu*(100), en presencia de primeros vecinos.

En el *Capítulo 6* se exponen los resultados obtenidos a partir de cálculos de DFT, de la adsorción y difusión de *H* y *O* sobre superficies (100) de diferentes metales de transición, aplicando diferentes modelos de cálculo (modelo de *cluster* y de *slab* periódico).

En el *Capítulo 7* se presenta un estudio de percolación, con cálculos de DFT, aplicado a un sistema real (adsorción de átomos de  $H$  en una superficie de  $Cu(100)$ ). Se describen brevemente, el método de Monte Carlo, la teoría de percolación y el método de escaleo finito. Se detallan finalmente los principales resultados obtenidos.

En el *Capítulo 8* se extiende el estudio del Capítulo 7. Se presenta un estudio de la adsorción de  $O$  e  $H$  atómico en superficies metálicas ( $H/Cu(100)$ ,  $H/Ag(100)$  y  $O/Cu(100)$ ), combinando cálculos de DFT, simulaciones de Monte Carlo y cálculos teóricos basados en el conteo exacto de configuraciones en celdas pequeñas (aproximación de tipo racimo). Se describe la metodología empleada y se discuten los principales resultados obtenidos.

En el *Capítulo 9* se describe brevemente la metodología empleada y los principales resultados experimentales obtenidos, en relación al estudio del mecanismo de la reacción de desprendimiento de hidrógeno (*her*, Hydrogen evolution reaction) en  $Cu(100)$ .

En el *Capítulo 10* se resumen las principales conclusiones y perspectivas futuras relacionadas con la presente tesis.

Finalmente, se incluyen Apéndices, que contienen información complementaria de los Capítulos 3, 7 y 9.

## 1.2. Publicaciones

Los resultados de esta tesis han sido publicados o serán publicados en los siguientes artículos:

- DFT study of adsorption and diffusion of atomic hydrogen on metal surfaces.  
**Gómez, E. del V.**; Amaya Roncancio, S.; Avalle, L. B.; Linares, D. H. & Gimenez, M. C.  
*Appl. Surf. Sci.* **2017**, *420*, 1 - 8.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.032>
- Percolation of hydrogen atoms adsorbed on  $Cu(100)$  surfaces: DFT, Monte Carlo and finite size scaling techniques.  
**Gómez, E. del V.**; Avalle, L. B. & Gimenez, M. C.  
*Int. J. Hydrog. Energy* **2019**, *44*, 7083 - 7094.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.213>
- Monte Carlo simulations and Cluster-exact Approximation applied to  $H/Cu(100)$ ,  $H/Ag(100)$  and  $O/Cu(100)$  systems.

Sanchez-Varretti, F. O.; **Gómez, E. del V.**; Avalor, L. B.; Bulnes, F. M.; Gimenez, M. C. & Ramirez-Pastor, A. J.

*Appl. Surf. Sci.* **2020**, *500*, 144034.

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144034>

- DFT study of adsorption and diffusion of  $H$  and  $O$  atoms on metallic (100) surfaces.  
**Gómez, E. del V.**; Burgos Paci, M. A.; Amaya Roncancio, S.; Avalor, L. B. & Gimenez, M. C.  
En preparación.
- DFT study of adsorption and diffusion of  $H_2O$  and related species on  $Cu(100)$  surfaces.  
**Gómez, E. del V.**; Amaya Roncancio, S.; Avalor, L. B. & Gimenez, M. C.  
En preparación.



# Capítulo 2

## Fundamentos teóricos y metodología

### 2.1. Cálculos de primeros principios

Para una descripción detallada del mundo microscópico el lenguaje natural es la mecánica cuántica. Dentro de esta teoría, el *estado* de un sistema está representado por la función de onda  $\Psi$ , que contiene toda la información posible acerca del mismo.

El problema central en mecánica cuántica consiste en resolver la ecuación:

$$\mathcal{H}\Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} \quad (2.1)$$

donde  $\mathcal{H}$  es el operador Hamiltoniano del sistema y  $\hbar = h/2\pi$ , siendo  $h$  la constante de Planck. El concepto de función de onda y la ecuación que describe su cambio con el tiempo fueron desarrollados en 1926 por el físico austríaco E. Schrodinger (1887-1961).

Afortunadamente, para muchas aplicaciones de la mecánica cuántica a la química, no es necesario utilizar la ecuación de Schrodinger dependiente del tiempo. En su lugar utilizaremos la ecuación de Schrodinger independiente del tiempo:

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi \quad (2.2)$$

que tiene la forma de una ecuación de autovalores, donde  $E$  es la energía total del sistema.

El operador Hamiltoniano de un sistema de  $N$  electrones y  $M$  núcleos, en unidades atómicas, está dado por la siguiente expresión [14]:

$$\mathcal{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.3)$$

donde  $M_A$  es la masa del núcleo A en unidades de masa del electrón,  $Z_A$  y  $Z_B$  son los números atómicos de los núcleos A y B, respectivamente,  $r_{ij}$  es la distancia entre el i-ésimo y el j-ésimo electrón,  $r_{iA}$  es la distancia entre el i-ésimo electrón y el núcleo A y  $R_{AB}$  es la distancia entre los núcleos A y B. Los operadores Laplacianos  $\nabla_i^2$  y  $\nabla_A^2$  involucran diferenciación con respecto a las coordenadas del electrón  $i$  y del núcleo A, respectivamente.

El primer término en la ecuación anterior es el operador para la energía cinética de los electrones; el segundo término es el operador para la energía cinética de los núcleos; el tercer término representa la atracción coulombica entre los electrones y los núcleos; el cuarto y quinto términos representan la repulsión entre electrones y entre núcleos, respectivamente.

El cálculo exacto de la función de onda se vuelve imposible de abordar con las herramientas actuales si se trata de un sistema de muchos electrones interactuantes. Una buena solución consiste en plantear los observables buscados como un funcional de la densidad electrónica del sistema. Así, el problema se reduce a encontrar una función ( $\rho$ ) que depende sólo de tres variables (las coordenadas espaciales  $x$ ,  $y$ ,  $z$ ) en vez de la función de onda completa, que depende de las coordenadas espaciales y de espín de todos los electrones.

Una primera aproximación en esa dirección fue el modelo de Thomas-Fermi [15, 16]. Actualmente se utiliza la teoría del funcional de la densidad electrónica (TFDE) dentro del formalismo de Hohenberg y Kohn [17] y las ecuaciones de Kohn-Sham [18].

Las ecuaciones de Kohn-Sham son ecuaciones de autovalores de la siguiente forma:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \nu_{eff}(r)\right]\psi_i(r) = \epsilon_i\psi_i(r) \quad (2.4)$$

donde  $\nu_{eff}(r)$  es el potencial efectivo que se puede descomponer según:

$$\nu_{eff}(r) = \nu_{eff}[\rho(r)] = \nu_{ext}(r) + \nu_H[\rho(r)] + \nu_{xc}[\rho(r)] \quad (2.5)$$

el primer término de la ecuación, representa el potencial externo, el segundo término el potencial de Hartree y el último el potencial de correlación e intercambio. Las ecuaciones (2.4) y (2.5) son un procedimiento práctico para obtener la densidad electrónica dada por:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (2.6)$$

Las funciones de onda  $\psi_i(r)$  son los orbitales de Kohn-Sham y no tienen un significado físico claro.

Las ecuaciones de Kohn-Sham deben ser resueltas en forma iterativa. Es decir, si se comienza con alguna densidad electrónica inicial, se puede calcular el potencial efectivo a partir de la ecuación (2.5). Resolviendo las ecuaciones de Kohn-Sham (2.4), se pueden obtener las funciones de onda correspondientes,  $\psi_i(r)$ . Utilizando la ecuación (2.6), se puede recalcularse la densidad electrónica. El procedimiento se repite hasta lograr la convergencia, es decir, que el resultado buscado no cambie al repetir la iteración.

## 2.2. Monte Carlo Metrópolis

El método de Monte Carlo consiste en generar una trayectoria en el espacio de las configuraciones (el conjunto de todos los estados posibles del sistema). Las posibles configuraciones del sistema son muestreadas con una función peso conocida y a partir de estos estados generados se pueden calcular distintas cantidades promedio que caracterizan al sistema. La extensión del espacio de las configuraciones muestreado puede variar, pero la mayoría de los estudios realizados emplea el colectivo canónico (colectivo de sistemas tales que todos tienen la misma composición  $N$ , volumen  $V$  y temperatura  $T$ ). El isotérmico-isobárico (se fijan la composición  $N$ , la presión  $P$  y la temperatura  $T$ ) y el gran canónico (se fijan el potencial químico  $\mu$ , el volumen  $V$  y la temperatura  $T$ ) también suelen ser utilizados.

Supongamos que queremos generar un conjunto de puntos en el espacio de las configuraciones, donde los diferentes estados posibles del sistema,  $\mathbf{X}$ , están distribuidos de acuerdo con una densidad de probabilidad  $\omega(\mathbf{X})$ . El algoritmo de Metrópolis [19] genera una secuencia de puntos,  $\mathbf{X}_0, \mathbf{X}_1, \dots$ , como aquellos visitados sucesivamente por un caminante aleatorio que se mueve a través del espacio de las configuraciones. Si el caminante se encuentra en el punto  $\mathbf{X}_n$  de la secuencia, para generar el punto  $\mathbf{X}_{n+1}$ , se realiza un paso de prueba hacia un nuevo punto  $\mathbf{X}_t$ . Este nuevo punto puede ser elegido de diversas maneras <sup>1</sup>.

El paso de prueba  $\mathbf{X}_t$  es aceptado o rechazado con probabilidad:

$$p = \min \left[ 1, \frac{\omega(\mathbf{X}_t)}{\omega(\mathbf{X}_n)} \right] \quad (2.7)$$

Esto significa que, si  $\omega(\mathbf{X}_t) > \omega(\mathbf{X}_n)$ , el paso es aceptado (esto es:  $\mathbf{X}_{n+1} = \mathbf{X}_t$ ), mientras que, en caso contrario, habrá que decidir si el nuevo paso es aceptado o no, de acuerdo al valor de  $p$ .

<sup>1</sup>En general, existe mucha libertad para la implementación del algoritmo, por lo que no está comprobado que exista una correspondencia directa entre la evolución de la simulación computacional y la evolución temporal del sistema real. Es por esta razón que el algoritmo de Metrópolis permite estudiar propiedades de equilibrio del sistema y no propiedades dinámicas.

Esto se lleva a cabo generando un número aleatorio uniformemente distribuido en el intervalo  $[0, 1]$ ,  $\eta$  y comparándolo con el valor de  $p$ . Si  $\eta < p$ , el paso es aceptado y  $\mathbf{X}_{n+1} = \mathbf{X}_t$ , mientras que, en caso contrario, el paso es rechazado y  $\mathbf{X}_{n+1} = \mathbf{X}_n$ , es decir, el sistema no cambia. El mismo procedimiento se utiliza para generar el punto  $\mathbf{X}_{n+2}$  a partir de  $\mathbf{X}_{n+1}$ , y así sucesivamente. Cualquier punto arbitrario,  $\mathbf{X}_0$ , puede ser utilizado como punto de partida de la caminata aleatoria.

Algunos problemas en físico química pueden resolverse en forma exacta, pero no todos, debido a su complejidad. Las simulaciones computacionales juegan un importante papel al proveer resultados más precisos para problemas en físico química que de otra forma sólo serían solubles por métodos aproximados. En este sentido, la simulación computacional sirve para verificar la validez de los modelos teóricos. Por otro lado, los resultados de simulaciones computacionales pueden compararse también con experimentos reales, ayudando así a una mejor comprensión de los procesos involucrados.

### 2.3. Metodología experimental

Las técnicas electroquímicas utilizadas fueron Voltametría Cíclica y Pulsos Corriente-tiempo y Potencial-tiempo. Se trabajó con monocristales de *Cu* de orientación cristalográfica (100), de acuerdo a los índices de Miller.

Las superficies monocristalinas fueron preparadas en el laboratorio del Institut für Schichten und Grenzflächen am Forschungszentrum Jülich, Institut für Biound Nanosysteme IBN 4 (Alemania) y controladas con rayos X con una precisión de 0,1 grados. La tecnología de crecimiento de los cristales fue desarrollada en este instituto. Los cristales fueron crecidos a partir de alambres de alta pureza de acuerdo con la referencia [20].

Se utilizó una celda electroquímica de tres electrodos:

- electrodo de referencia: se dispuso de electrodo comercial de calomel saturado, electrodo de *Ag – AgCl* en solución de *KCl* saturada.
- contra electrodo: se utilizó un alambre de *Pt*.

Previo a las medidas electroquímicas, se realizó burbujeo con  $N_2$  (pureza 99,999 %) de la celda, para obtener las características iniciales de corriente-potencial.

### 2.3.1. Voltametría cíclica

Se aplica un potencial que cambia linealmente con el tiempo a diferentes velocidades de barrido y diferentes límites de potencial. Permite determinar las condiciones iniciales de trabajo, como por ejemplo, pureza del sistema en estudio, regiones de potencial donde se encuentran procesos capacitivos y faradaicos. Las velocidades de barrido para un equipo convencional se encuentran entre 0 y 1000  $mVs^{-1}$ . La dependencia de la corriente (asociada a un determinado proceso) con la velocidad de barrido de potencial permite determinar, en una primera aproximación, si un proceso es predominantemente difusional o presenta control mixto, es decir, la etapa determinante de la velocidad de un determinado proceso posee componentes difusionales y de transferencia de carga.

### 2.3.2. Transitorios corriente-tiempo

Inicialmente se aplica un potencial de electrodo en la región de la doble capa eléctrica de la interface, donde no ocurre transferencia de carga neta. Una vez estabilizado el sistema, se cambia el potencial a un valor donde ocurre la reacción de desprendimiento de hidrógeno y se registra la corriente. Este procedimiento se repite a diferentes valores de potencial y durante diferentes tiempos del pulso de potencial aplicado al electrodo. Esto permite medir las constantes cinéticas de la reacción eliminando las componentes difusional y capacitiva.



## **Parte II**

# **Cálculos a partir de métodos de primeros principios**





## Capítulo 3

# Estudio de la adsorción y difusión de $H$ atómico sobre superficies metálicas aplicando métodos de DFT

Applied Surface Science 2017, 420, 1 - 8.

---

Elizabeth del V. Gómez<sup>(1)</sup>, Sebastián Amaya-Roncancio<sup>(2)</sup>, Lucía B. Avalor<sup>(1)</sup>,  
Daniel H. Linares<sup>(2)</sup> & M. Cecilia Gimenez<sup>(1)</sup>

(1) IFEG, CONICET, FaMAF, UNC, Córdoba, Argentina.

(2) INFAP, CONICET, UNSL, San Luis, Argentina.

---

### 3.1. Introducción

El estudio del hidrógeno adsorbido en superficies metálicas ha sido durante mucho tiempo un tema de interés para la ciencia e ingeniería y se ha investigado a través de métodos experimentales [21–26] y teóricos [7, 8, 27–30].

Existen antecedentes experimentales de la adsorción y difusión del hidrógeno en superficies de metales de transición con orientación (100). Lauhon *et al.* estudiaron la difusión de átomos de hidrógeno en  $Cu(100)$  mediante mediciones de STM. Determinaron un cambio en el mecanismo de difusión a la temperatura de 60 K [25].

Si bien también existen muchos trabajos teóricos relacionados con este tema, en todos los casos existen diferencias en parámetros técnicos que influyen sobre los resultados. Entre ellos se pueden mencionar el tamaño de la celda unidad, cubrimiento, espesor del *slab* e incluso en el nivel de aproximación y funcional de correlación e intercambio utilizados. Existen estudios sistemáticos llevados a cabo por Ferrin *et al.* [7], quienes estudiaron la difusión del hidrógeno desde la

superficie hacia interior del *bulk*, haciendo uso del funcional PW91 [31], mientras que, por su parte, Kristinsdóttir *et al.* [8] estudiaron la difusión sobre la superficie de metales, utilizando el funcional RPBE [32]. Aún así, la superficie (100) de 4 metales de transición con estructura cristalina cúbica centrada en las caras (fcc): *Pt*, *Cu*, *Ag* y *Au*, presentan un gran interés debido a su aplicación y papel en el futuro del consumo de energía de la población.

En el presente capítulo se presentan los resultados obtenidos a partir de cálculos exhaustivos realizados en el marco de la teoría funcional de densidad (DFT), conforme al nivel de aproximación de gradiente generalizado (GGA- PBE).

El principal objetivo es comprender de manera detallada el mecanismo microscópico y la influencia de diferentes superficies metálicas en la velocidad de difusión del átomo de hidrógeno.

## 3.2. Modelo y método de cálculo

Todos los cálculos de DFT se realizaron con paquetes del programa QUANTUM-ESPRESSO [33]. Las interacciones electrón – ion fueron descritas por pseudopotenciales ultralivianos según el método Rappe Rabe Kaxiras Joannopoulos (RRKJUS) [34], que incluye los efectos relativistas escalares. Las interacciones de correlación e intercambio fueron descritas por la aproximación de gradiente generalizado (GGA) utilizando el funcional de Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [35].

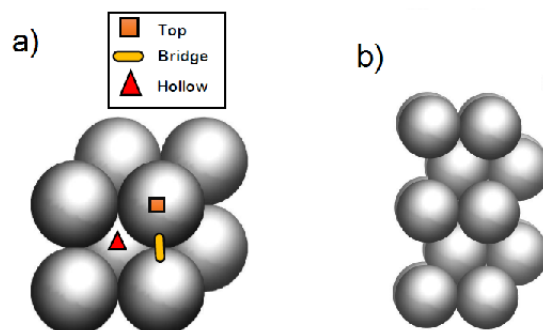
Los orbitales de Kohn–Sham fueron expandidos en ondas planas y el corte para las funciones de onda y densidades de carga utilizados fueron para el *Pt*: 80 y 800 *Ry*, *Cu*: 60 y 600 *Ry* y para la *Ag* y el *Au*: 70 y 700 *Ry*. El límite para la autoconsistencia utilizado fue de  $1 \times 10^{-6}$  eV. Se empleó una grilla de  $12 \times 12 \times 12$  y  $4 \times 4 \times 1$  puntos  $k^1$  para la integración en la zona de Brillouin en el caso de los *bulk* y de las superficies respectivamente, según el esquema de Monkhorst-Pack [36].

Los parámetros de red calculados para el *Pt*, *Cu*, *Ag* y *Au* fueron 4,00 Å, 3,67 Å, 4,16 Å y 4,18 Å respectivamente. Estos valores son consistentes y han sido comparados con valores experimentales [37] y los obtenidos por demás trabajos teóricos previos [38, 39]. El detalle de estos resultados se exponen en la Sección A.1 en el Apéndice A de la presente tesis.

Se usó una supercelda  $p(2 \times 2)$  con cinco láminas del metal (ver Figura 3.1). El tamaño elegido es suficiente para describir la energía de adsorción con una precisión de 0,01 eV. Para los diferentes sistemas, se permitió relajar las dos ca-

---

<sup>1</sup>Los puntos  $k$  son los puntos correspondientes a la red recíproca que se relacionan con las ondas planas que sirven como base de las funciones de onda electrónicas.



**Figura 3.1:** Representación esquemática del *slab* utilizado. (a) Vista superior. Pueden distinguirse los tres sitios de adsorción característicos (*top*, *bridge* y *hollow*). (b) Vista lateral del *slab*. Permite visualizar las cinco capas empleadas.

pas superiores y sobre estas se adsorbió el átomo de hidrógeno. Las tres capas restantes mantuvieron sus posiciones fijas.

El uso de este modelo, está justificado después de haber comprobado que la energía de adsorción converge con el número de capas de metal, el tamaño de celda, número de puntos  $k$  y energía de cut-off de las ondas planas (Apéndice A).

El vacío entre las imágenes se fijó en  $10 \text{ \AA}$  de espesor a lo largo de la dirección  $\langle 001 \rangle$ .

La relajación de la geometría se realizó utilizando el algoritmo Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) quasi-Newton hasta que las fuerzas que actúan sobre cada átomo fueron menores a  $10^{-5} \text{ eV/\AA}$  y la diferencia de energía de los pasos consecutivos fueron menores de  $10^{-5} \text{ eV}$ .

Se estudió la adsorción del hidrógeno en tres sitios diferentes: *top*, *bridge* y *hollow*, como se muestra en la Figura 3.1 (a).

Por su parte, para encontrar el camino de menor energía (MEP) y los estados de transición para la difusión de  $H$  sobre la superficie (100) de los diferentes metales estudiados (*Pt*, *Cu*, *Au* y *Ag*), se utilizó el método de la banda elástica (NEB)[40]. Los mínimos locales se encontraron a través de la técnica de gradiente conjugado (CG).

Todas las figuras se realizaron utilizando el software XCRYSDEN [41].

### 3.3. Resultados y discusión

#### 3.3.1. Adsorción de hidrógeno

Antes de llevarse a cabo el estudio de los mecanismos de difusión del  $H$  sobre la superficie (100) del  $Pt$ ,  $Cu$ ,  $Ag$  y  $Au$ , se calcularon las energías de adsorción del átomo de hidrógeno en los diferentes sitios de adsorción (*top*, *bridge* y *hollow*), y los valores obtenidos se compararon con lo informado por otros autores [7, 42–49].

Las energías ( $E_{ads}$ ) se calcularon según la siguiente ecuación:

$$E_{ads} = E_{H/slabb} - (E_{slabb} + E_H) \quad (3.1)$$

donde  $E_{H/slabb}$  es la energía de todo el sistema (hidrógeno adsorbido en la superficie),  $E_{slabb}$  denota la energía de la superficie limpia y  $E_H$  es la energía de un átomo de hidrógeno en el vacío. Tanto las energías como las distancias de equilibrio obtenidas se muestran en la Tabla 3.1.

De acuerdo a los valores de la Tabla 3.1, puede observarse que, para la superficie de  $Pt(100)$ , el sitio *bridge*, resultó ser el sitio más favorable para la adsorción del hidrógeno sobre este metal. Esto coincide con lo expuesto en trabajos previos [42–44], que informaron esta tendencia. Moussounda *et al.* [42] y Nave *et al.* [43] han estudiado la energía de adsorción para un sólo átomo de  $H$  y luego para la especie  $CH_3$  en  $Pt(100)$  para encontrar la ruta de disociación de la molécula de  $CH_4$  en esta superficie. Los resultados para la adsorción de  $H$  expuestos por ellos, están en buen acuerdo con los obtenidos en el presente trabajo.

Las energías registradas fueron:  $-3,96 eV$ ,  $-3,74 eV$  y  $-3,62 eV$  para los sitios *bridge*, *top* y *hollow*, respectivamente. Mientras que, las distancias de equilibrio encontradas fueron  $1,02 \text{ \AA}$ ,  $1,57 \text{ \AA}$  y  $0,57 \text{ \AA}$ , valores que concuerdan bastante bien con los expuestos por Nave *et al.* [43], quienes reportaron valores de  $1,06 \text{ \AA}$ ,  $1,57 \text{ \AA}$  y  $0,59 \text{ \AA}$  para los mismos sitios de adsorción. Por su parte, también las energías de adsorción reportadas están en buen acuerdo con las obtenidas en el presente trabajo, a pesar del hecho de que los autores mencionados [43] utilizaran cuatro capas atómicas en sus cálculos.

Para el caso de la superficie de  $Cu(100)$ , se obtuvieron energías de  $-3,42 eV$  y  $-3,27 eV$  para los sitios *hollow* y *bridge* respectivamente. Cabe aclarar, que sólo se tuvo en cuenta la adsorción del hidrógeno sobre estos sitios, debido a que el átomo de hidrógeno ubicado inicialmente sobre un sitio *top* de la superficie de  $Cu(100)$  terminó posicionándose en uno *hollow* durante la optimización de la geometría. Sin embargo, el sitio *hollow* resultó ser el más estable para la adsorción del hidrógeno atómico coincidiendo con demás antecedentes [7, 45].

De acuerdo a los resultados obtenidos, el sitio más estable para la adsorción del átomo de hidrógeno sobre la superficie de  $Ag(100)$ , fue el sitio *hollow*, con un

valor de la energía de  $-3,00$  eV. En tanto, los sitios *bridge* y *top*, menos estables, presentaron energías de  $-2,95$  eV y  $-2,44$  eV, respectivamente. Si bien existen antecedentes acerca de esta tendencia [46, 47], Ferrin *et al.* [7] y Eichler *et al.* [48] reportaron como sitio preferencial para la adsorción del átomo de hidrógeno, al sitio *bridge*, aunque, la diferencia de energía entre estos sitios fuera menor a  $0,06$  eV. Particularmente, en el presente estudio se registró una diferencia de energía entre los sitios discutidos (*hollow* y *bridge*) poco significativa de  $0,05$  eV, resultando el *hollow* el sitio energéticamente más estable (ver Tabla 3.1).

Respecto a la superficie de  $Au(100)$ , sólo se consideró la adsorción del átomo de hidrógeno sobre los sitios *bridge* y *top*, ya que el átomo de hidrógeno en posición *hollow*, tuvo tendencia a moverse al sitio *bridge* durante la optimización de la geometría. Este comportamiento fue observado también por N'Dollo *et al.* [49] previamente. Así, la energía más baja registrada, fue para el sitio *bridge* con un valor de  $-3,27$  eV, resultando éste el sitio más estable para la adsorción del átomo de hidrógeno sobre dicha superficie. Este comportamiento es comparable con resultados de trabajos previos [7, 49]. Por su parte, la energía registrada para la adsorción sobre el sitio *top* fue de  $-2,87$  eV.

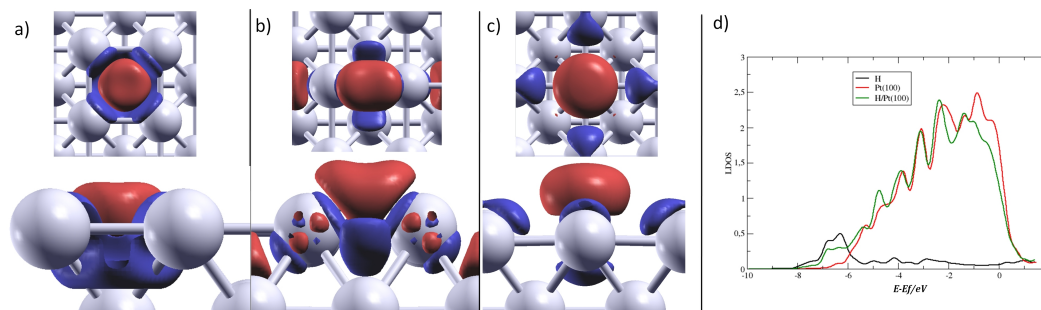
Las distancias de equilibrio para el sitio más adsorptivo, son comparables en todos los casos con las reportadas por Ferrin *et al.* [7], quienes informaron distancias de  $1,02$  Å (sitio *bridge*);  $0,56$  Å (sitio *hollow*) y  $0,93$  Å (sitio *bridge*) para las superficies (100) de  $Pt$ ,  $Cu$  y  $Au$  respectivamente.

<i>Sistema</i>	$E_{ads}$ (eV)			$d_{H-Sup}$ (Å)		
	<i>Hollow</i>	<i>Bridge</i>	<i>Top</i>	<i>Hollow</i>	<i>Bridge</i>	<i>Top</i>
$H/Pt(100)$	-3,62	-3,96	-3,74	0,57	1,02	1,57
$H/Cu(100)$	-3,42	-3,27	*	0,45	1,03	*
$H/Ag(100)$	-3,00	-2,95	-2,44	0,33	1,03	1,67
$H/Au(100)$	*	-3,27	-2,87	*	0,89	1,60

**Tabla 3.1:** Energías de adsorción ( $E_{ads}$ ) del  $H$  en diferentes sitios de adsorción y distancias del  $H$  al plano de la superficie ( $d_{H-Sup}$ ).

\* Indica que el átomo de  $H$  no adsorbió en este sitio.

La preferencia por el sitio de adsorción por parte del átomo de  $H$  parece estar correlacionada con el parámetro de red del metal. Los metales con parámetros de red más pequeño (como es el caso del  $Cu$ ) presentan al sitio *hollow* como al más estable en la superficie (100). Mientras que, aquellos metales con parámetros de red más grandes (por ejemplo el  $Au$ ) muestran el sitio *bridge* como más estable [7].



**Figura 3.2:** Vistas superior y lateral de la isosuperficie de la diferencia de densidad electrónica para el  $H$  adsorbido sobre  $Pt(100)$  en los sitios: (a) *hollow*, (b) *bridge* y (c) *top*, para una densidad de  $0,002 \text{ eV}/\text{\AA}^3$ . La región de color rojo que envuelve al átomo de  $H$ , corresponde a la acumulación de carga, mientras que, la de color azul indica depleción. (d) LDOS del átomo de  $H$  adsorbido sobre un sitio *bridge* de la superficie  $Pt(100)$ .

### 3.3.2. Análisis de la distribución de carga y de la LDOS

Con el objetivo de comprender la interacción electrónica del hidrógeno adsorbido con las superficies metálicas ( $Pt(100)$ ,  $Cu(100)$ ,  $Ag(100)$  y  $Au(100)$ ), se evalúa la densidad de carga electrónica, para el átomo adsorbido sobre cada sitio de adsorción de los metales estudiados. Se calculó utilizando la Ecuación 3.2, según lo propuesto por Dal Corso *et al.* [34]:

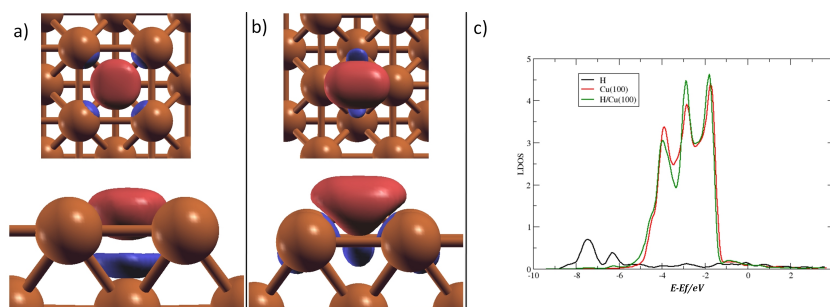
$$\Delta\rho = \rho_{H/slab} - (\rho_{slab} + \rho_H) \quad (3.2)$$

donde  $\rho$  es la densidad de carga electrónica y los subíndices  $H/slab$ ,  $slab$  e  $H$  se refieren al hidrógeno/*slab*, *slab* solo y al átomo de hidrógeno aislado, respectivamente.

Los cálculos de densidad de carga electrónica en cada sitio de adsorción, obtenidos a partir de la Ecuación 3.2, se muestran en las Figuras 3.2 - 3.5. La acumulación de densidad de carga alrededor del  $H$  respecto a las superficies metálicas, revela la naturaleza covalente de la unión con los átomos metálicos. De manera similar, una pérdida de la densidad de carga se observa en todas las superficies metálicas, indicando que éstas compensan la falta de densidad electrónica del hidrógeno adsorbido y demuestran el comportamiento de los metales como catalizadores.

A modo de estudio complementario, se analizó también la densidad local de estados electrónicos (LDOS), sobre cada átomo, en el sitio energéticamente más estable.

A pesar de que los resultados obtenidos, a partir de los cálculos de densidad

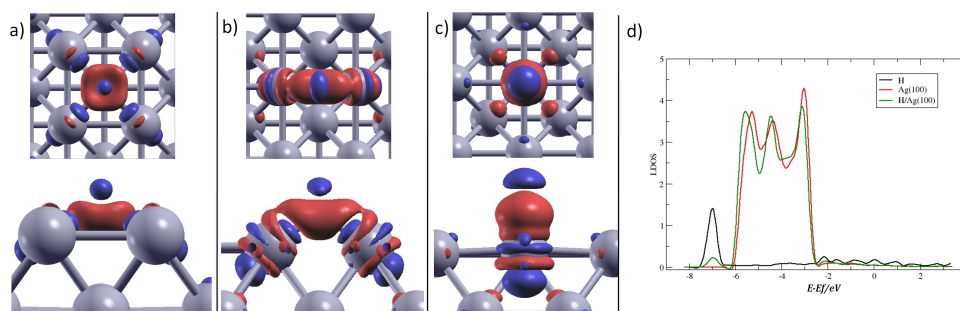


**Figura 3.3:** Vistas superior y lateral de la isosuperficie de la diferencia de densidad electrónica para el  $H$  adsorbido sobre  $Cu(100)$  en los sitios: (a) *hollow* y (b) *bridge*, para una densidad de  $0,002 \text{ eV} / \text{\AA}^3$ . La región de color rojo que envuelve al átomo de  $H$ , corresponde a la acumulación de carga, mientras que, la de color azul indica depleción. (c) LDOS del átomo de  $H$  adsorbido sobre un sitio *hollow* de la superficie  $Cu(100)$ .

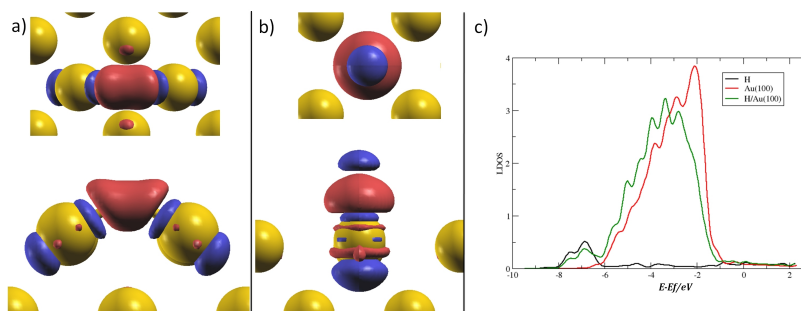
de carga, son similares para todos los metales estudiados, la transferencia de densidad electrónica depende en gran medida del sitio de adsorción. En función de lo expuesto, se puede inferir de acuerdo a lo observado en la Figura 3.2, para el sistema  $H/Pt(100)$ , que la acumulación de densidad electrónica, es mayor en el sitio *bridge*, respecto a la calculada para los sitios *top* y *hollow*. Este hecho está respaldado por el cálculo de las LDOS, donde los estados de  $Pt$  presentan un cambio hacia el estado de  $H$  adsorbido en comparación con los del metal limpio (Figura 3.2(d)).

En el caso del sistema  $H/Cu(100)$ , puede observarse una acumulación de densidad de carga alrededor del hidrógeno adsorbido, en los sitios de *hollow* y *bridge*, y una pérdida de la carga entre la primera y la segunda capa de la superficie de  $Cu$ , como se muestra en la Figura 3.3. La pérdida principal entre los dos sitios de adsorción se observa en un sitio *hollow*, comportamiento que concuerda con la energía de adsorción y los cálculos de las LDOS. Los estados del  $Cu$  se modifican por la presencia de  $H$  indicando una naturaleza covalente de la adsorción (Figura 3.3(c)).

Para el sistema  $H/Ag(100)$ , la pérdida de carga generada sobre la superficie de  $Ag$ , por efecto de la presencia del hidrógeno adsorbido, se observó en una mayor cantidad que para el resto de los metales estudiados, como puede verse en la Figura 3.4. En este metal, los sitios *hollow* y *bridge* presentan energías de adsorción similares, y los lóbulos de acumulación se ubican entre los átomos de  $H$  y  $Ag$  (Figuras 3.4(a) y (b)). En el cálculo de LDOS (Figura 3.4(d)), el comportamiento de los estados es similar al de los casos anteriores en el sentido de que los estados del metal se desplazan hacia el estado de  $H$ .



**Figura 3.4:** Vistas superior y lateral de la isosuperficie de la diferencia de densidad electrónica para el  $H$  adsorbido sobre  $Ag(100)$  en los sitios: (a) *hollow*, (b) *bridge* y (c) *top*, para una densidad de  $0,002 \text{ eV}/\text{\AA}^3$ . La región de color rojo que envuelve al átomo de  $H$ , corresponde a la acumulación de carga, mientras que, la de color azul indica depleción. (d) LDOS del átomo de  $H$  adsorbido sobre un sitio *hollow* de la superficie  $Ag(100)$ .



**Figura 3.5:** Vistas superior y lateral de la isosuperficie de la diferencia de densidad electrónica para el  $H$  adsorbido sobre  $Au(100)$  en los sitios: (a) *bridge* y (b) *top*, para una densidad de  $0,002 \text{ eV}/\text{\AA}^3$ . La región de color rojo que envuelve al átomo de  $H$ , corresponde a la acumulación de carga, mientras que, la de color azul indica depleción. (c) LDOS del átomo de  $H$  adsorbido sobre un sitio *bridge* de la superficie  $Au(100)$ .



Finalmente, para el sistema  $H/Au(100)$ , el hidrógeno presenta una acumulación/pérdida de carga en su sitio de adsorción preferencial, similar a la de los sistemas antes descritos. En el caso de hidrógeno adsorbido en el sitio *bridge*, en la superficie  $Au(100)$ , incluso cuando la pérdida es fácilmente observable, no presenta densidad de carga como en los casos anteriores (ver Figura 3.5(a)). Para el hidrógeno adsorbido en el sitio *top* de  $Au(100)$ , se puede ver una acumulación de carga alrededor del hidrógeno adsorbido como se muestra en la Figura 3.5(b). Este hecho sugiere que el hidrógeno adsorbido puede difundir fácilmente a través de estos sitios. Los lóbulos de acumulación que se pueden observar en el sitio *bridge* (Figura 3.5(a)), explican la diferencia entre las energías de adsorción en los diferentes sitios. El cálculo de LDOS (Figura 3.5(c)) respalda la preferencia del átomo de  $H$  para ser adsorbido en el sitio *bridge*, donde los estados  $d$  del  $Au$  están fuertemente modificados por la presencia del átomo de hidrógeno.

### 3.3.3. Camino de difusión del hidrógeno sobre diferentes superficies metálicas

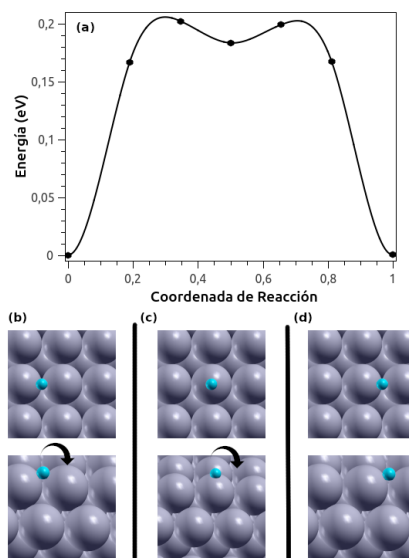
Para caracterizar la difusión del átomo de hidrógeno sobre las superficies analizadas ( $Pt(100)$ ,  $Cu(100)$ ,  $Ag(100)$  y  $Au(100)$ ), se estudió el camino de mínima energía <sup>2</sup> para la difusión sobre cada metal. Para ello, se tuvo en cuenta el sitio más estable para la adsorción del átomo de hidrógeno y los cálculos se llevaron a cabo desde éste sitio al próximo sitio más estable.

Como puede observarse en la Tabla 3.1, los sitios de adsorción más estables son el *bridge* para el caso de las superficies de  $Au$  y  $Pt$  y el *hollow* para el caso de las superficies de  $Cu$  y  $Ag$ . El camino para la difusión entre los sitios de adsorción más estables se produce a través del segundo sitio de adsorción más estable (*top* para los dos primeros casos y *bridge* para los dos últimos casos).

Así, para el caso del  $Pt(100)$ , la difusión del hidrógeno se realizó desde un sitio *bridge* al próximo sitio *bridge*, como se muestra en la Figura 3.6. Aquí, el hidrógeno atómico adsorbido en el sitio *bridge* (Figura 3.6(b)), se promueve al sitio *top* vecino, como se muestra en la Figura 3.6(c). La energía requerida para la difusión del hidrógeno desde un sitio *bridge* a uno *top* adyacente se estimó en  $0,18 eV$ .

La difusión del átomo de hidrógeno sobre  $Cu(100)$  se calculó desde un sitio *hollow* al próximo sitio *hollow* como se puede ver en la Figura 3.7. Aquí, se encuentra que el camino de menor energía para la difusión pasa a través del sitio

<sup>2</sup>El camino de mínima energía es el camino de mayor peso estadístico en una reacción. En cualquier punto sobre el camino de mínima energía, la fuerza que actúa sobre los átomos apunta en la dirección del camino de reacción. El máximo de energía sobre el camino de mínima energía nos indica un punto de silla o estado de transición y nos proporciona la barrera de energía que debe superarse para que se produzca la reacción.



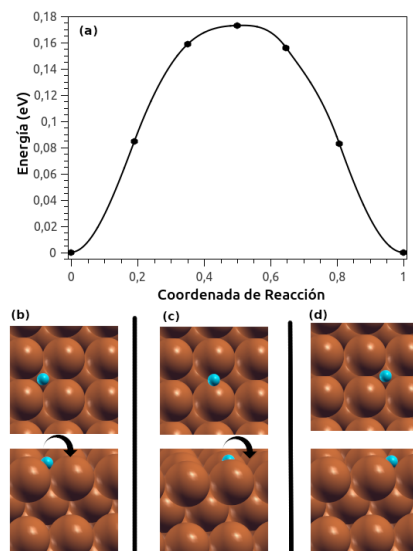
**Figura 3.6:** (a) Energía del sistema como una función del camino de difusión para el átomo de  $H$  sobre la superficie de  $Pt(100)$ , desde un sitio *bridge* a otro sitio *bridge*, pasando a través de uno *top*. Vistas superior y lateral de (b) estado inicial, (c) estado de transición y (d) estado final.

*bridge* adyacente como se muestra en la Figura 3.7(c). La energía requerida para la difusión fue de  $0,17 \text{ eV}$  (ver la Tabla 3.2).

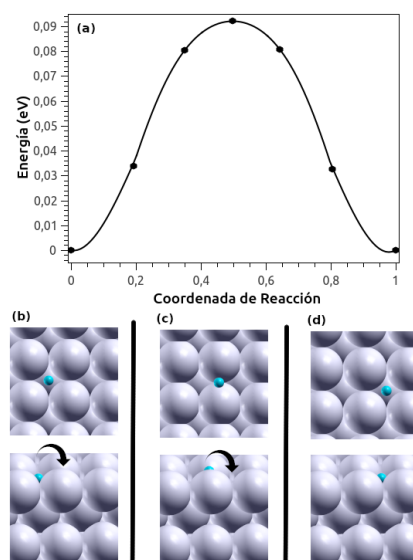
Para la difusión del hidrógeno sobre  $Ag(100)$  (Figura 3.8), la configuración inicial adoptada fue el hidrógeno adsorbido en un sitio *hollow*. El comportamiento observado es similar al del  $Cu$ , la energía de activación para el sistema  $H/Ag(100)$  se calculó en  $0,10 \text{ eV}$  como se muestra en la Tabla 3.2 y la Figura 3.8. En este caso, la difusión del hidrógeno presenta su valor máximo en el sitio *bridge* (Figura 3.8(c) y Tabla 3.2).

Para  $Au(100)$ , el camino para la difusión del hidrógeno adsorbido presenta una energía de activación calculada en  $0,40 \text{ eV}$  (ver Figura 3.9 y Tabla 3.2). Tanto la configuración inicial como la final obtenidas en los cálculos fueron sitios *bridge* ya que estos son los sitios de adsorción más estables. El valor de la velocidad de difusión se calculó pasando a través de un sitio *top* y es consistente con los cálculos anteriores, en cuanto a los de sitios de adsorción.

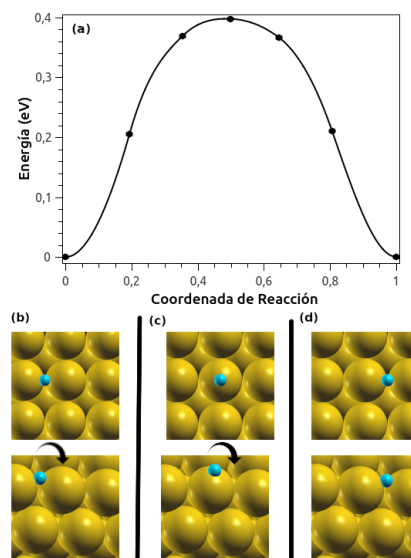
Puede observarse que, la barrera de difusión del hidrógeno atómico calculada para los metales estudiados, está entre  $0,09 \text{ eV}$  y  $0,40 \text{ eV}$ . Estos valores muestran que la difusión de hidrógeno es relevante para los metales estudiados y que es viable en condiciones experimentales como lo informan en [26].



**Figura 3.7:** (a) Energía del sistema como una función del camino de difusión para el átomo de  $H$  sobre la superficie de  $Cu(100)$ , desde un sitio *hollow* a otro sitio *hollow*, pasando a través de uno *bridge*. Vistas superior y lateral de (b) estado inicial, (c) estado de transición y (d) estado final.



**Figura 3.8:** (a) Energía del sistema como una función del camino de difusión para el átomo de  $H$  sobre la superficie de  $Ag(100)$ , desde un sitio *hollow* a otro sitio *hollow*, pasando a través de uno *bridge*. Vistas superior y lateral de (b) estado inicial, (c) estado de transición y (d) estado final.



**Figura 3.9:** (a) Energía del sistema como una función del camino de difusión para el átomo de  $H$  sobre la superficie de  $Au(100)$ , desde un sitio *bridge* a otro sitio *bridge*, pasando a través de uno *top*. Vistas superior y lateral de (b) estado inicial, (c) estado de transición y (d) estado final.

### 3.3.4. Cálculo de las velocidades de difusión del hidrógeno sobre superficies metálicas

Para el cálculo de las velocidades de difusión se estimaron las frecuencias vibracionales en el sitio de partida y se utilizó la teoría de las velocidades absolutas, en base a la fórmula:

$$v = \nu \times \exp(-E_a/k_B T) \quad (3.3)$$

donde  $\nu$  es la frecuencia vibracional,  $E_a$  es la energía de activación (diferencia entre el máximo y el mínimo),  $k_B$  es la constante de Boltzman y  $T$  es la temperatura, considerada en este caso como  $T = 300 \text{ K}$ . Para calcular la frecuencia vibracional se agregaron puntos en el camino de reacción, suponiendo que es simétrico alrededor del mínimo y se ajustó una parábola en torno a éste. A partir del coeficiente del término cuadrático se obtuvo la constante elástica del resorte, suponiendo un movimiento armónico y luego la frecuencia se calculó como:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_H}} \quad (3.4)$$

donde  $k$  es la constante elástica del resorte y  $m_H$  es la masa atómica del hidrógeno.

<i>Sistema</i>	$\nu$ ( $s^{-1}$ )	$E_a$ (eV)	$v$ ( $s^{-1}$ )
<i>H/Pt(100)</i>	$6,60 \times 10^{13}$	0,21	$2,31 \times 10^{10}$
<i>H/Cu(100)</i>	$3,99 \times 10^{13}$	0,17	$4,93 \times 10^{10}$
<i>H/Ag(100)</i>	$2,35 \times 10^{13}$	0,09	$6,44 \times 10^{11}$
<i>H/Au(100)</i>	$5,41 \times 10^{13}$	0,40	$1,13 \times 10^{07}$

**Tabla 3.2:** Frecuencias vibracionales alrededor del mínimo ( $\nu$ ); energías de activación ( $E_a$ ) y velocidades de difusión ( $v$ ) para los sistemas en estudio y una temperatura de  $T = 300 K$ .

En la Figura 3.10 se muestra la velocidad de difusión del átomo de hidrógeno en función de la temperatura para los cuatro metales estudiados.

Para el cálculo de la velocidad en función de la temperatura se utilizó la fórmula 3.3 y las frecuencias y energías de activación proporcionadas en la Tabla 3.2.

Puede observarse que la velocidad se mantiene en valores relativamente bajos, hasta un determinado valor umbral de temperatura, a partir del cual sube abruptamente. Tomando como criterio que la velocidad supere el valor de  $1 \times 10^7 s^{-1}$  (valor considerado arbitrariamente, tomando como base a la escala del gráfico) las temperaturas umbrales encontradas son,  $T = 300 K$  para el *Au*,  $T = 160 K$  para el *Pt*,  $T = 140 K$  para el *Cu* y  $T = 80 K$  para la *Ag*.

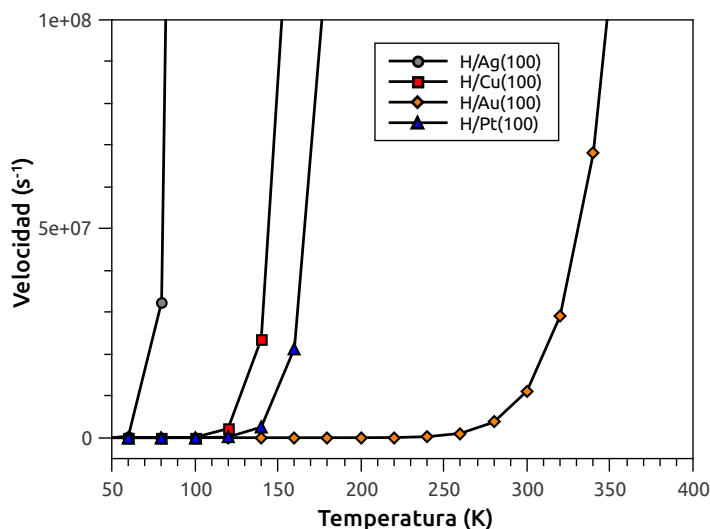
### 3.4. Conclusiones

Se realizaron cálculos de DFT con el objetivo de encontrar las velocidades de difusión microscópicas del átomo de hidrógeno sobre las superficies (100) de *Pt*, *Cu*, *Ag* y *Au*.

Se calcularon las energías de adsorción del átomo de hidrógeno, en los diferentes sitios de adsorción de las superficies (100), y se encontró que los sitios más estables resultaron ser: el sitio *hollow* para la *Ag* y *Cu* y el sitio *bridge* para las superficies de *Au* y *Pt*.

La diferencia de pseudo carga calculada, para cada uno de los sistemas estudiados, muestra que en todos los casos, el hidrógeno toma carga de la superficie, generando una fuerte interacción covalente. Sin embargo, dicha interacción electrónica no afecta a la movilidad del hidrógeno sobre las superficies metálicas.

La difusión estudiada en las diversas superficies metálicas, mediante el cálculo del camino de mínima energía, revela que, las barreras de difusión calculadas son: 0,20 eV, 0,18 eV, 0,10 eV y 0,40 eV para el *Pt*, *Cu*, *Ag* y *Au* respectivamente.



**Figura 3.10:** Velocidad de difusión como una función de la temperatura para un átomo de  $H$  sobre superficies (100) de los cuatro metales estudiados ( $Ag$ ,  $Cu$ ,  $Pt$  y  $Au$ ). La velocidad se calculó entre sitios de adsorción adyacentes (los más estables).

Los resultados obtenidos nos permiten llegar a la conclusión de que la alta energía de adsorción de los átomos de hidrógeno lo mantiene en las superficies metálicas, pero no afecta su movilidad a través de la superficie.

Se empleó la teoría de las velocidades absolutas para calcular las velocidades de difusión para el átomo de hidrógeno desde un sitio de adsorción hasta el sitio vecino más próximo. Se encontró que a  $T = 300 K$ , las velocidades de difusión fueron:  $1,13 \times 10^7 s^{-1}$  para  $H/Au(100)$ ,  $2,31 \times 10^{10} s^{-1}$  para  $H/Pt(100)$ ,  $4,93 \times 10^{10} s^{-1}$  para  $H/Cu(100)$  y  $6,44 \times 10^{11} s^{-1}$  para  $H/Ag(100)$ . Es decir que, el átomo de hidrógeno difunde más rápidamente sobre la superficie de  $Ag$ , con una velocidad de un orden de magnitud mayor de la estimada en las superficies de  $Pt$  y  $Cu$ , y cuatro órdenes de magnitud mayor que sobre la superficie de  $Au$ .

# Capítulo 4

## Estudio de la adsorción y difusión de átomos y moléculas sobre $Cu(100)$ aplicando métodos de DFT

### 4.1. Introducción

La interacción del agua y sus fragmentos de disociación,  $H$ ,  $O$  y  $OH$  con superficies metálicas, es de interés fundamental debido al papel de estas especies en electroquímica, catálisis y corrosión.

El cobre se utiliza ampliamente en muchas aplicaciones debido a que es un metal noble, económico (si se lo compara con el precio del  $Pt$  por ejemplo) y tiene varias propiedades útiles, como la buena conductividad eléctrica y resistencia a la corrosión. Este material es históricamente uno de los más importantes y continúa siendo vital para la sociedad moderna. A pesar de la larga historia del cobre y su uso generalizado, todavía hay una serie de preguntas abiertas sobre sus propiedades básicas. Los detalles atomísticos de la interacción entre el agua y este metal aún no se comprenden completamente. Dado a que el cobre en la mayoría de las aplicaciones está expuesto a un ambiente húmedo, y en condiciones ambientales generalmente está cubierto por una delgada película de óxido (principalmente como cuprita,  $Cu_2O$ ), es de fundamental interés obtener un conocimiento más profundo sobre los procesos que tienen lugar en la interfaz:  $Cu - H_2O$  o  $Cu_2O - H_2O$ .

Se elige el cobre como sustrato con la intención de examinar este material como a un potencial catalizador más barato.

En el presente capítulo, se estudia la adsorción y difusión de  $O$ ,  $O_2$ ,  $OH$  y  $H_2O$  sobre una superficie metálica (100) de  $Cu$ , mediante cálculos de DFT con el código QUANTUM-ESPRESSO, y las velocidades de difusión se estiman me-

diante el método Nudge Elastic Band (NEB).

## 4.2. Modelo y método de cálculo

Todos los cálculos de DFT se realizaron con paquetes del programa QUANTUM-ESPRESSO [33], al igual que los cálculos realizados en el Capítulo 3. Cronológicamente, éstos fueron realizados posteriormente y se consideraron algunas modificaciones con el fin de obtener mejores resultados. Fueron incluidas las interacciones de van der Waals mediante el método DFT-D2 [50] y todos los cálculos se llevaron a cabo teniendo en cuenta la polarización de espín. En cuanto al resto de los detalles computacionales son los mismos que los utilizados, para el caso de las diferentes superficies estudiadas previamente (Sección 3.2 del Capítulo 3).

El parámetro de red utilizado fue el calculado en  $3,67 \text{ \AA}$  (Apéndice A).

Se utilizó, también para el presente estudio, una celda  $p(2 \times 2)$  con cinco capas del metal. Se dejó relajar las dos capas superiores y sobre estas se situó la especie química a estudiar ( $O$ ,  $O_2$ ,  $OH$  y  $H_2O$ ). Las tres capas restantes mantuvieron sus posiciones fijas.

Se estudió la adsorción en los tres sitios posibles para la superficie (100), incluyendo la adsorción directamente encima de un átomo de  $Cu$  (*top*), entre dos átomos de  $Cu$  (*bridge*), y por último sobre la posición del hueco, entre cuatro átomos del metal (*hollow*), como se muestra en la Figura 3.1.

## 4.3. Resultados y discusión

Primero se discutirán las propiedades de adsorción del  $H_2O$  y las de sus productos de disociación en una superficie limpia de  $Cu(100)$ .

Se describirán las energías de adsorción calculadas según:

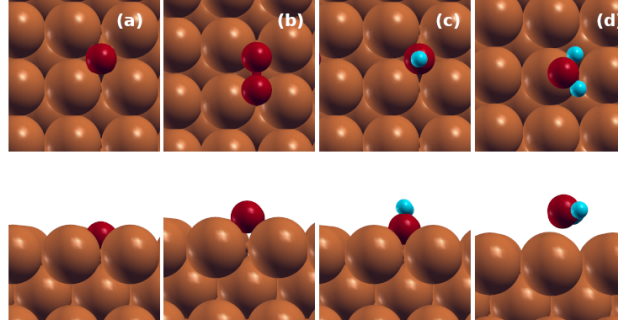
$$E_{ads} = E_{A/slab} - (E_{slab} + E_A) \quad (4.1)$$

donde  $E_{A/slab}$  es la energía de la especie química en estudio ( $A = O$ ,  $O_2$ ,  $OH$  o  $H_2O$ ) sobre la superficie,  $E_{slab}$  es la energía de la superficie limpia y  $E_A$  es la energía de la especie química en estudio, en el vacío.

### 4.3.1. Adsorción de $O$ sobre $Cu(100)$

En la Tabla 4.1 se muestran los valores para las energías,  $E_{ads}$ , y distancias de equilibrio,  $d_{O-Sup}$ , para la adsorción del oxígeno atómico sobre la superficie de  $Cu(100)$ .





**Figura 4.1:** Vistas superior y lateral para la adsorción de (a)  $O$ , (b)  $O_2$ , (c)  $OH$  y (d)  $H_2O$  sobre  $Cu(100)$  en la configuración energéticamente más favorable.

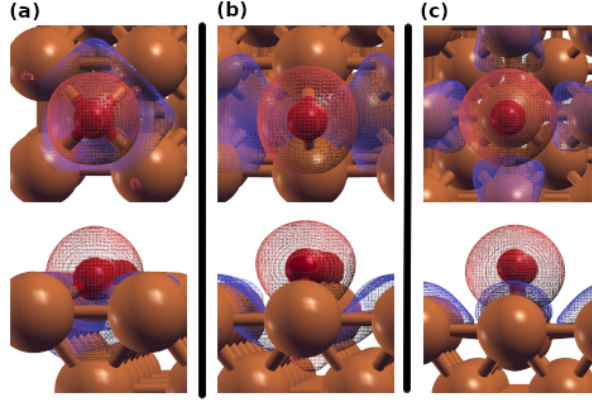
Sistema	$E_{ads}$ (eV)			$d_{A-Sup}$ (Å)		
	Hollow	Bridge	Top	Hollow	Bridge	Top
$O/Cu(100)$	-6,65	-5,84	-3,99	0,76	1,22	2,03
$O_2/Cu(100)$	-4,15	-2,16	*	1,32	1,85	*
$OH/Cu(100)$	-3,84	-3,73	*	1,14	1,40	*
$H_2O/Cu(100)$	*	*	-0,71	*	*	2,23

**Tabla 4.1:** Energías de adsorción para las diferentes especies  $A$  ( $A= O, O_2, OH$  o  $H_2O$ ) sobre los diferentes sitios de adsorción ( $E_{ads}$ ) y distancias desde  $A$  al plano de la superficie ( $d_{A-Sup}$ ).

\* Indica que la especie  $A$  no adsorbió en este sitio.

Es evidente que las energías de adsorción son elevadas, indicando esto, desde ya, una adsorción muy fuerte y una gran afinidad del  $Cu$  por el oxígeno. Se observa que la energía de adsorción depende del sitio y sigue el orden: *hollow* ( $-6,65 eV$ ) < *bridge* ( $-5,84 eV$ ) < *top* ( $-3,99 eV$ ). Así, la energía más negativa registrada fue para el sitio *hollow*, resultando éste, el sitio más estable para la adsorción del átomo de oxígeno sobre la superficie de  $Cu(100)$  (Figura 4.1 (a)). En coincidencia con lo reportado por otros autores [6, 51, 52].

En cuanto a las distancias de equilibrio a la superficie, la tendencia registrada fue: *hollow* (0,76 Å) < *bridge* (1,22 Å) < *top* (2,03 Å). La distancia en el sitio *hollow* es mucho menor en comparación a los otros dos sitios de adsorción. Esto se debe por un lado, a que en los huecos hay menos repulsión estérica entre átomos vecinos, por lo que el átomo de oxígeno puede acercarse más a la superficie. Por otro lado, debido a la importante interacción del oxígeno con los átomos de cobre de la superficie. El aumento de la distancia debido al proceso de adsorción es indicio de que el enlace se va debilitando.



**Figura 4.2:** Vistas superior y lateral de la isosuperficie de la diferencia de densidad electrónica para el  $O$  adsorbido sobre  $Cu(100)$  en los sitios: (a) *hollow*, (b) *bridge* y (c) *top*, para una densidad de  $0,002 eV/\text{\AA}^3$ . La región de color rojo que envuelve al átomo de  $O$ , corresponde a la acumulación de carga, mientras que, la de color azul indica depleción.

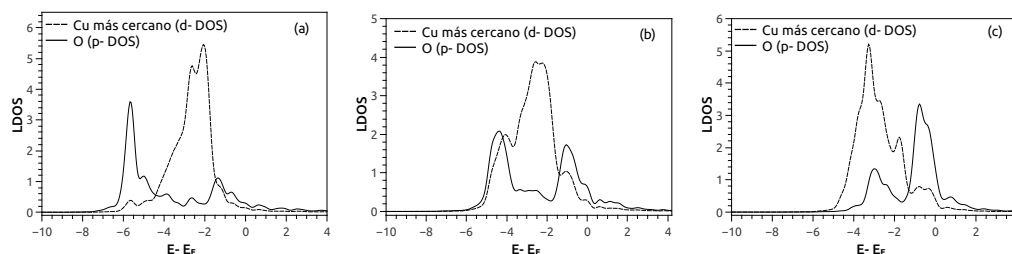
Se analizan ahora las energías de adsorción para el  $O$  en la superficie desde el punto de vista de los efectos electrónicos. Para ello, se calcula por un lado, la diferencia de la densidad de carga electrónica para el átomo adsorbido sobre cada sitio de adsorción del metal, según lo propuesto por Dal Corso *et al.* [34]:

$$\Delta\rho = \rho_{O/slab} - (\rho_{slab} + \rho_O) \quad (4.2)$$

donde  $\rho$  es la densidad de carga electrónica y los subíndices  $O/slab$ ,  $slab$  y  $O$  se refieren al oxígeno/ $slab$ ,  $slab$  solo y al átomo de oxígeno aislado, respectivamente.

En la Figura 4.2 se muestra la isosuperficie de la diferencia de densidad electrónica obtenidos a partir de la Ecuación 4.2, para el  $O$  adsorbido sobre  $Cu(100)$  en los diferentes sitios de adsorción estudiados. Puede observarse que la perturbación causada por la adsorción de  $O$  se localiza principalmente en el átomo de oxígeno y la capa superior de los átomos de cobre. Se aprecia un aumento de densidad electrónica alrededor del átomo de oxígeno y una depleción de carga sobre el plano superficial del metal. La carga eléctrica fluye desde la superficie hacia el átomo de  $O$  adsorbido. Como resultado, se genera un momento dipolar y su amplitud aumenta con la separación del átomo de  $O$  de la superficie. El grado de acumulación de densidad electrónica entre el  $O$  y los átomos de  $Cu$  superficiales es más pronunciado cuando el adsorbato se localiza en la posición *hollow* (ver Figura 4.2).

Se representan las LDOS para el oxígeno en los sitios *hollow*, *bridge* y *top*. Cabe aclarar que el nivel de Fermi corresponde a  $0 eV$ . Por debajo de éste, es decir,



**Figura 4.3:** Densidades de estados locales para un átomo de  $O$  adsorbido sobre diferentes sitios de la superficie  $Cu(100)$  y la del átomo de  $Cu$  próximo al átomo de  $O$  en cada caso; (a)  $O$  en el sitio *hollow*, (b)  $O$  en el sitio *bridge* y (c)  $O$  en el sitio *top*. El nivel de Fermi corresponde a  $0 eV$ .

a energías más negativas que  $E_F$ , las DOS describen estados ocupados mientras que, a energías más positivas que  $E_F$  las DOS describen estados no ocupados.

En la Figura 4.3 puede verse que en todos los sitios hay cierta hibridización entre la DOS del  $Cu$  más cercano y la DOS del  $O$ . La hibridización se puede observar más claramente en los casos en que el oxígeno está en los sitios *top* y *bridge*. Mientras que para el sitio *hollow*, se observa mayor ocupación en el estado de enlace a energías más bajas. Los estados  $p$  del  $O$  se extienden a  $8 eV$  por debajo del nivel de Fermi, indicando la fuerte interacción entre el  $O$  y los átomos de  $Cu$  de la superficie en este sitio. Hecho que hace que el sitio *hollow* sea más favorable que los otros dos sitios de adsorción analizados.

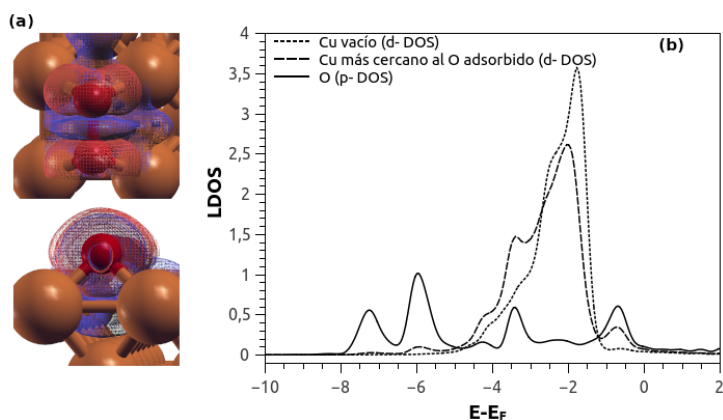
La considerable concentración de carga entre el adsorbato y la superficie, junto con la mezcla de estados electrónicos entre el  $O$  y los átomos superficiales de  $Cu$  son un indicio del fuerte enlace covalente.

### 4.3.2. Adsorción de $O_2$ sobre $Cu(100)$

En la Tabla 4.1 se muestran las energías,  $E_{ads}$  y las distancias de equilibrio,  $d_{Sup-O_2}$ , para la adsorción del oxígeno molecular sobre  $Cu(100)$ . Los resultados expuestos, corresponden a la molécula de  $O_2$  ubicada en posición paralela a la superficie <sup>1</sup> y teniendo en cuenta una longitud de enlace experimental  $O - O$  de  $1,208 \text{ \AA}$  [54].

Los cálculos revelan que sólo los sitios *hollow* y *bridge* son favorables para la adsorción del oxígeno molecular, mientras que, la molécula ubicada inicialmen-

<sup>1</sup>Alatalo *et al.* [53] encontraron a partir de cálculos GGA de primeros principios que las energías de adsorción en configuraciones horizontales de la molécula de oxígeno son mayores que las de las configuraciones verticales, sugiriendo que el  $O_2$  no se adsorbe verticalmente en  $Cu(100)$ . La molécula de  $O_2$  originalmente establecida en esta posición (vertical), se relajó de nuevo al estado precursor horizontal en el sitio *hollow*.



**Figura 4.4:** (a) Vistas superior y lateral de la isosuperficie de la diferencia de densidad electrónica para el  $O_2$  adsorbido sobre  $Cu(100)$  en el sitio *hollow*, para una densidad de  $0,002 eV/\text{\AA}^3$ . La región de color rojo que envuelve a los átomos de  $O$ , corresponde a la acumulación de carga, mientras que, la de color azul indica depleción. (b) Densidad local de estado para un átomo de  $Cu$  libre de adsorbato, para un átomo de  $O$  adsorbido sobre el sitio *hollow* de la superficie  $Cu(100)$  y la del átomo de  $Cu$  próximo al átomo de  $O$ . El nivel de Fermi corresponde a  $0 eV$ .

te sobre un sitio *top* de la superficie, migra espontáneamente a uno *hollow* como resultado de la optimización de geometría. Cabe destacar, que el sitio *hollow* es energéticamente más estable para la adsorción, con una energía calculada de  $-4,15 eV$  y distancia perpendicular, entre uno de los átomos de  $O$  y la superficie, de  $1,32 \text{\AA}$  (Figura 4.1 (b)).

En los estados de adsorción molecular, la longitud del enlace de la molécula se alarga considerablemente, si se la compara con la longitud de enlace experimental ( $1,208 \text{\AA}$ ). En el sitio *hollow*, sitio más favorable para la adsorción la longitud de enlace  $O - O$  es de  $1,51 \text{\AA}$ . Este comportamiento fue reportado por Alatalo *et al.* [53], sin embargo, la distancia de enlace informada por este grupo fue de  $1,61 \text{\AA}$ .

La adsorción del oxígeno molecular también se refleja en cambios de la estructura electrónica, expresado a partir de las diferencias de densidades electrónicas de carga ( $\Delta\rho$ ) y de la densidad local de estados (LDOS), como puede observarse en la Figura 4.4 y que discutiremos ahora.

En la Figura 4.4 (b), se observa que la presencia de  $O$  en la superficie ocasiona un corrimiento de la curva hacia valores más negativos de energía, con la aparición de nuevos picos, los cuales se pueden asociar a la formación del enlace metal-adsorbato. La disminución del pico más alto se debe a que durante el proceso de adsorción el metal transfiere carga al adsorbato, hecho que se deduce del análisis de diferencia de densidad electrónica a partir de la Figura 4.4 (a).

### 4.3.3. Adsorción de $OH$ sobre $Cu(100)$

En la Tabla 4.1 se muestran los resultados de las energías,  $E_{ads}$  y las distancias de equilibrio,  $d_{Sup-OH}$ , obtenidos para la adsorción de la especie  $OH$  sobre  $Cu(100)$ . Los valores presentados corresponden al adsorbato  $OH$  orientado en posición vertical, con el  $O$  próximo al plano del metal. Considerando, además, una distancia de enlace  $O - H$  de  $0,97 \text{ \AA}$  [54].

Análogamente a lo hallado previamente para el oxígeno atómico y molecular, se encontró, para la especie  $OH$ , que el sitio *hollow*, presenta la energía de adsorción más baja y por tanto, resulta ser el sitio preferencial de adsorción (Figura 4.1 (c)).

Los valores calculados indican que existe una diferencia de energía, poco considerable, entre los sitios *hollow* y *bridge*, de  $0,11 \text{ eV}$  (esto si se tienen en cuenta los valores de energías registrados para los diferentes sitios de adsorción del  $O$  y  $O_2$  sobre la superficie). La especie  $OH$  ubicada inicialmente sobre un sitio *top* se movió hacia uno *hollow* durante la optimización de geometría correspondiente.

Analizamos ahora la estructura electrónica estudiando las densidades locales de estados (LDOS) y la diferencia de densidad electrónica en el sitio de adsorción preferencial para la especie  $OH$  en los átomos de  $Cu$  en la capa superficial.

En la Figura 4.5 (b) puede observarse claramente la hibridización entre los estados  $p$  del  $O$  y los estados  $d$  del  $Cu$ . Los estados  $d$  para el átomo de  $Cu$  más cercano al  $O$  están levemente desplazados hacia valores más negativos en comparación con los estados  $d$  de un átomo de  $Cu$  sin adsorbato. Se observa también la aparición de un pico, ubicado a  $-5,32 \text{ eV}$  respecto al nivel de Fermi, asociado a la formación del enlace metal- adsorbato.

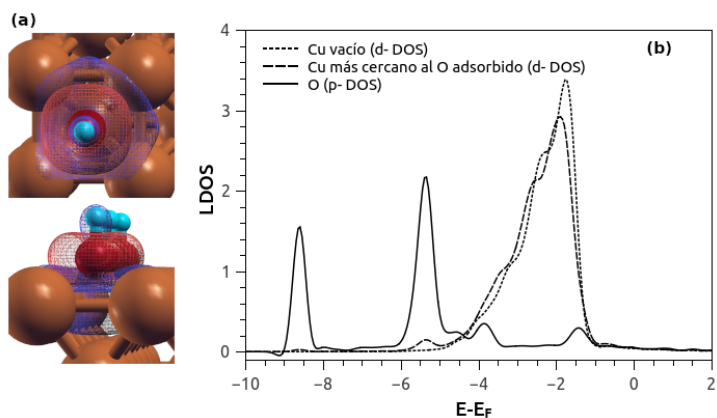
Por su parte, se deduce de la Figura 4.5 (a) que la mayor parte de la acumulación de carga tiene lugar alrededor del átomo de oxígeno adsorbido, mientras que la depleción de carga en la primera capa de átomos de cobre sugieren que esta acumulación es el resultado de la transferencia de carga principalmente de los átomos de cobre de la superficie al átomo de oxígeno adsorbido.

Los resultados concuerdan bien con los cálculos de DFT de Koper *et al.* [6], con respecto a las energías de adsorción y a las geometrías optimizadas.

### 4.3.4. Adsorción de $H_2O$ sobre $Cu(100)$

En la Tabla 4.1 se presentan los resultados de las energías,  $E_{ads}$  y las distancias de equilibrio,  $d_{Sup-H_2O}$ , obtenidos para la adsorción de la molécula de  $H_2O$  sobre  $Cu(100)$ .

Los parámetros estructurales, obtenidos de la geometría optimizada, muestran que la molécula de agua, mantiene esencialmente la misma forma durante la adsorción en la superficie con una longitud del enlace  $O - H$  de  $0,98 \text{ \AA}$  y un ángulo



**Figura 4.5:** (a) Vistas superior y lateral de la isosuperficie de la diferencia de densidad electrónica para el  $OH$  adsorbido sobre  $Cu(100)$  en el sitio *hollow*, para una densidad de  $0,002 \text{ eV}/\text{\AA}^3$ . La región de color rojo que envuelve a la especie  $OH$ , corresponde a la acumulación de carga, mientras que, la de color azul indica depleción. (b) Densidad local de estado para un átomo de  $Cu$  libre de adsorbato, para un átomo de  $O$  adsorbido sobre el sitio *hollow* de la superficie  $Cu(100)$  y la del átomo de  $Cu$  próximo al átomo de  $O$ . El nivel de Fermi corresponde a  $0 \text{ eV}$ .

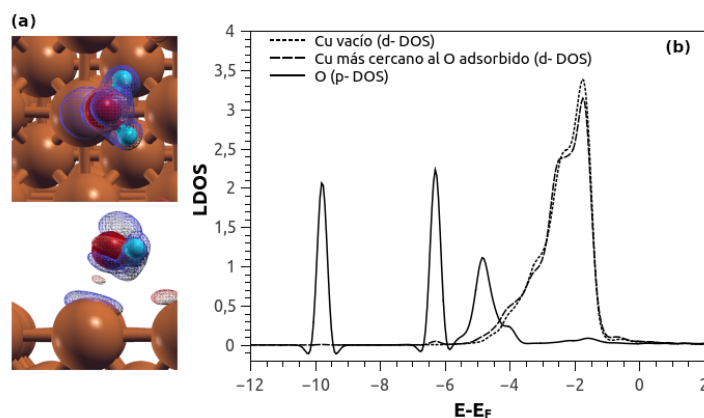
$H - O - H$  de  $104,22^\circ$ , en buen acuerdo con los valores experimentales [55] de  $0,96 \text{ \AA}$  y  $104,47^\circ$ , respectivamente.

Producto de la optimización de geometría, la molécula de agua se posicionó en la configuración más estable para su adsorción, sobre un sitio *top* unida a la superficie de  $Cu$  a través del átomo de oxígeno, con el eje molecular inclinado  $64^\circ$  y ligeramente alejado de la superficie normal (ver Figura 4.1 (d)).

Las optimizaciones realizadas para las configuraciones *bridge* y *hollow* resultaron en una eventual relajación de la molécula de agua hacia un sitio *top* adyacente, con geometría inclinada. Probablemente la molécula muestra una tendencia a adsorberse en este sitio al poseer una geometría más abierta en comparación con los otros sitios de la superficie, que están más impedidos estéricamente.

La pequeña energía de adsorción resultante, de  $-0,71 \text{ eV}$ , evidencia la débil interacción entre la superficie y la molécula de  $H_2O$ , posicionada a  $2,23 \text{ \AA}$  de distancia al plano de la superficie, luego de la optimización.

Estos resultados pueden correlacionarse con los resultados EELS (Electron Energy-Loss Spectroscopy) de Nyberg *et al.* [56] que observaron que el agua se adsorbe como monómeros en los sitios *top* de las superficies de  $Cu(100)$  y  $Pd(100)$ , a bajos cubrimientos y a temperaturas de aproximadamente de  $10 \text{ K}$ . Los resultados obtenidos son también consistentes con los informados en diferentes estudios de DFT. Tang *et al.* [57], Wang y Chen [58] reportaron en sus trabajos que los monómeros de agua se adsorben por encima de los átomos metálicos del



**Figura 4.6:** (a) Vistas superior y lateral de la isosuperficie de la diferencia de densidad electrónica para el  $H_2O$  adsorbido sobre  $Cu(100)$  en el sitio *top*, para una densidad de  $0,002 \text{ eV}/\text{\AA}^3$ . La región de color rojo que envuelve al átomo de  $O$ , corresponde a la acumulación de carga, mientras que, la de color azul indica depleción. (b) Densidad local de estado para un átomo de  $Cu$  libre de adsorbato, para un átomo de  $O$  adsorbido sobre el sitio *top* de la superficie  $Cu(100)$  y la del átomo de  $Cu$  próximo al átomo de  $O$ . El nivel de Fermi corresponde a  $0 \text{ eV}$ .

$Cu(100)$ .

Para una mejor comprensión acerca de la naturaleza de la unión entre el  $Cu$  y la molécula de  $H_2O$  se analiza la diferencia de densidad electrónica y la densidad local de estados. En la Figura 4.6 (b) se compara la LDOS del metal vacío con respecto a la LDOS del metal con el adsorbato y a la LDOS para el átomo de  $O$  (del agua) unido a la superficie. El principal cambio de la DOS con la adsorción de agua se encuentra en la región de baja energía alrededor de  $5 \text{ eV}$  por debajo del nivel de Fermi. Se observa un leve corrimiento de la curva con la aparición de un nuevo pico, ubicado a  $-6,34 \text{ eV}$  respecto al nivel de Fermi, que puede asociarse a la formación del enlace metal- adsorbato. Este hecho queda reflejado por la hibridización de los estados  $p$  del  $O$  y los estados  $d$  del  $Cu$ .

Este resultado prueba la débil interacción adsorbato-sustrato, en línea con la diferencia de densidad electrónica que puede observarse en la Figura 4.6 (a) y a la energía de adsorción calculada ( $E_{ads} = -0,71 \text{ eV}$ ).

#### 4.3.5. Camino de difusión de diferentes especies químicas sobre $Cu(100)$

Con el propósito de seguir indagando acerca de la reactividad de las diferentes especies en estudio sobre el  $Cu(100)$ , se determinó el camino de mínima ener-

gía que conecta dos mínimos locales, haciendo uso del algoritmo *NEB* (nudged elastic band) [40]. Se tuvieron en cuenta los sitios más estables para la adsorción de cada una de las especies químicas, y los cálculos se llevaron a cabo desde este sitio al próximo sitio más estable.

Puede observarse en la Tabla 4.1, que el sitio *hollow* resulta ser el más estable para la adsorción de las especies  $O$ ,  $O_2$ ,  $OH$ , mientras que el *top* lo es para la molécula de  $H_2O$  sobre  $Cu(100)$ .

El camino para la difusión entre los sitios de adsorción más estables, se produce a través del segundo sitio de adsorción más estable. Es por eso que, la difusión de  $O$ ,  $O_2$ ,  $OH$  sobre la superficie del metal, implica la promoción desde sitios *hollow* a través de sitios *bridge*.

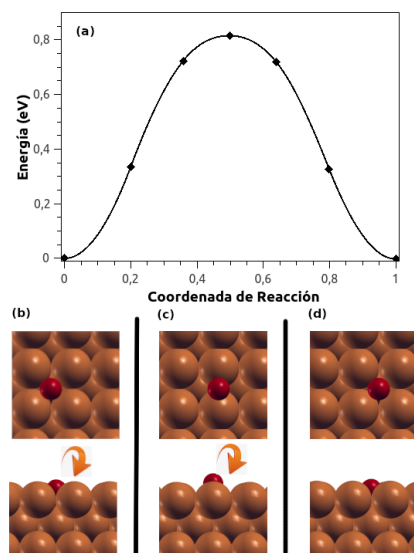
Para el caso del  $H_2O$  (que adsorbe sólo en sitio *top*), se estudió a modo de exploración, su difusión desde un sitio *top* al próximo sitio *top*, pasando por uno *hollow* (trayectoria 1,  $t1$ ) y se estimó, también, su difusión a través de un sitio *bridge* (trayectoria 2,  $t2$ ). Así mismo, se consideraron tres configuraciones diferentes para el estudio de la difusión de la molécula de agua <sup>2</sup>, según:

- Configuración I (**CI**): la molécula de  $H_2O$  puede girar libremente alrededor de la superficie durante la búsqueda del camino de mínima energía. Dicho camino comienza y finaliza con la molécula adsorbida sobre la posición *top* de la superficie modelada a partir de una celda  $p(2 \times 2)$ , ver Figuras 4.10(b) y 4.12(b).
- Configuración II (**CII**): el camino de mínima energía comienza y finaliza con la molécula adsorbida sobre la posición *top* de la superficie, modelada a partir de una celda  $p(2 \times 2)$ . Para este caso, se optimizó una geometría intermedia para la molécula de  $H_2O$ , fijando su posición en la dirección perpendicular a la superficie (coordenada  $z$ ) unida a ésta a través del átomo de oxígeno, con los átomos de  $H$  apuntando hacia arriba, ver Figuras 4.10(c) y 4.12(c).
- Configuración III (**CIII**): la molécula de  $H_2O$  puede girar libremente alrededor de la superficie durante la búsqueda del camino de mínima energía. Dicho camino comienza y finaliza con la molécula adsorbida sobre la posición *top* de la superficie, modelada a partir de una celda  $p(3 \times 3)$ , ver Figuras 4.11 y 4.12(d).

---

<sup>2</sup>Se optó por estudiar las configuraciones CII y CIII, luego de observar un comportamiento particular para la configuración CI: la molécula giró sobre su propio eje durante la búsqueda del camino de mínima energía. En el máximo de energía (estado de transición), la molécula de  $H_2O$  se posicionó perpendicularmente a la superficie, unida a ésta a través de los átomos de  $H$ . La idea fue encontrar un camino de mínima energía más favorable a los encontrados para la configuración CI, ver Figuras 4.10(b) y 4.12(b).





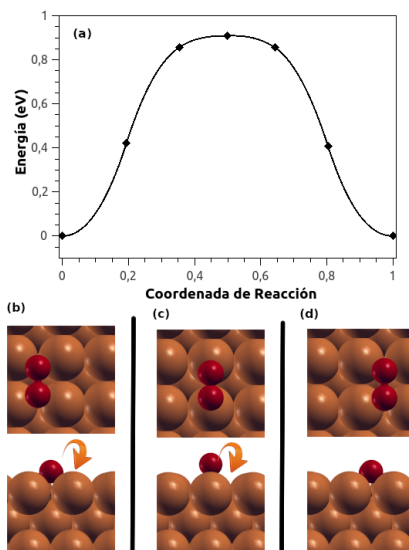
**Figura 4.7:** (a) Energía del sistema como una función del camino de difusión para el átomo de  $O$  sobre la superficie de  $Cu(100)$ , desde un sitio *hollow* a otro sitio *hollow*, pasando a través de un sitio *bridge*. Vistas superior y lateral de (b) estado inicial, (c) estado de transición y (d) estado final.

En la Tabla 4.2, se exponen los resultados obtenidos a partir de cálculos realizados, utilizando 7 imágenes que conectaron estados iniciales y finales.

La difusión del oxígeno atómico se realizó desde un sitio *hollow* al próximo sitio *hollow* (sitio más estable para su adsorción), con  $E_{ads} = -6,65 \text{ eV}$ . Energía que al compararla con la obtenida para la adsorción en el sitio *bridge*,  $E_{ads} = -5,84 \text{ eV}$ , se obtiene una barrera de difusión de  $0,81 \text{ eV}$ , que se confirma mediante cálculos NEB, como puede observarse en la Figura 4.7 y Tabla 4.2. Este resultado se puede comparar con el trabajo de Alatalo *et al.* quienes también utilizaron el método NEB y estimaron una barrera de difusión de  $0,74 \text{ eV}$  [53]. Un valor ligeramente menor que el valor estimado en el presente trabajo de  $0,81 \text{ eV}$ .

Para la difusión del oxígeno molecular sobre la superficie de  $Cu(100)$ , la configuración inicial adoptada fue el  $O_2$  adsorbido en un sitio *hollow* (Figura 4.8(b)). La energía de activación para el sistema  $O_2/Cu(100)$  se calculó en  $0,91 \text{ eV}$ , como se muestra en la Tabla 4.2 y Figura 4.8. En este caso, la difusión del  $O_2$  presenta su valor máximo en el sitio *bridge*.

Para el sistema  $OH/Cu(100)$ , el camino para la difusión de la especie  $OH$  adsorbido, presenta una energía de activación calculada en  $0,23 \text{ eV}$  (ver Figura 4.9 y Tabla 4.2). Tanto la configuración inicial como la final obtenidas en los cálculos son sitios *hollow* ya que estos son los sitios de adsorción más estables.



**Figura 4.8:** (a) Energía del sistema como una función del camino de difusión para la molécula de  $O_2$  sobre la superficie de  $Cu(100)$ , desde un sitio *hollow* a otro sitio *hollow*, pasando a través de un sitio *bridge*. Vistas superior y lateral de (b) estado inicial, (c) estado de transición y (d) estado final.

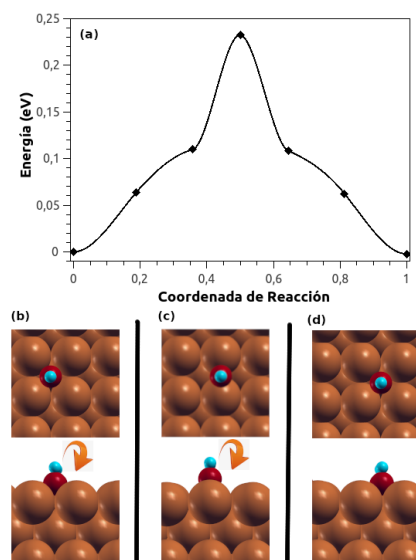
El valor de la velocidad de difusión se calculó pasando a través de un sitio *bridge*.

Phatak *et al.* [59] estimaron una barrera de difusión en  $0,21 \text{ eV}$  sobre la superficie  $Cu(111)$ , suponiendo la vía de difusión del  $OH$  desde un sitio *hollow* a otro sitio *hollow* a través de uno *bridge*.

Las Figuras 4.10 (a) y 4.12 (a) muestran el perfil de mínima energía del  $H_2O$  para las trayectorias  $t1$  y  $t2$  respectivamente. Puede observarse que:

- Si la molécula sigue la trayectoria  $t1$ , encuentra un máximo de energía en la posición *hollow*. Los estados de transición presentaron energías relativas alrededor de  $0,17$  y  $0,27 \text{ eV}$  para las configuraciones CI y CII respectivamente (Figura 4.10). Para el caso de la configuración CIII, se encontraron dos máximos de energía que se corresponden a sitios *bridge* por los que atravesó la molécula para alcanzar el sitio *top* transversal (Figura 4.11).
- Si la molécula sigue la trayectoria  $t2$ , encuentra un máximo de energía en la posición *bridge*. Los estados de transición presentaron energías relativas alrededor de  $0,13$ ;  $0,18$  y  $0,15 \text{ eV}$  para las configuraciones CI, CII y CIII respectivamente (Figura 4.12).

Estas barreras, resultaron muy pequeñas, indicando una gran movilidad del  $H_2O$  sobre la superficie. Se pueden comparar con el valor medido experimental-



**Figura 4.9:** (a) Energía del sistema como una función del camino de difusión para la especie  $OH$  sobre la superficie de  $Cu(100)$ , desde un sitio *hollow* a otro sitio *hollow*, pasando a través de un sitio *bridge*. Vistas superior y lateral de (b) estado inicial, (c) estado de transición y (d) estado final.

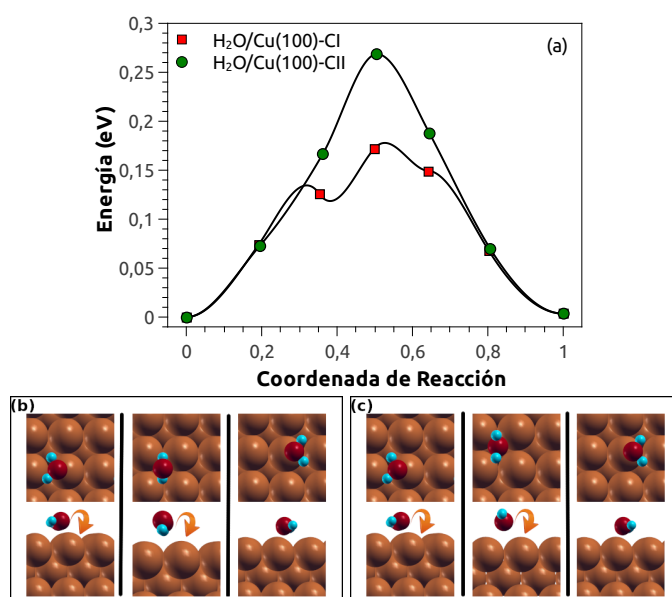
mente de  $0,13 \text{ eV}$  para el sistema  $H_2O/Pd(111)$  [60] y con el valor de  $0,17 \text{ eV}$  obtenido para la difusión del átomo de  $H$  sobre  $Cu(100)$  discutido en el Capítulo 3.

El camino de mínima energía para la difusión de la molécula de agua para la configuración CII (molécula de agua fija, respecto a la coordenada  $z$ , con sus átomos de hidrógeno posicionados hacia arriba) resultó ser la más desfavorable energéticamente, respecto a las configuraciones I y III (molécula de agua relajada, para superficies modeladas a partir de celdas  $p(2 \times 2)$  y  $p(3 \times 3)$ , respectivamente).

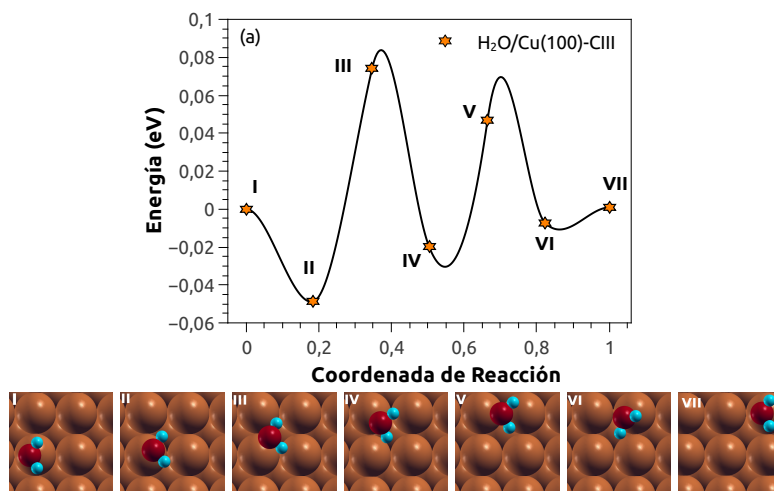
#### 4.3.6. Velocidades de difusión de diferentes especies químicas sobre $Cu(100)$

Los resultados obtenidos de las velocidades de difusión, se presentan en la Tabla 4.2, conjuntamente con las frecuencias vibracionales y las energías de activación correspondientes a cada sistema estudiado.

Se estima que en general, cuanto más baja sea la energía de adsorción (en valor absoluto), menor será la energía de activación y, por lo tanto, el adsorbato difundirá más fácilmente sobre la superficie. Sin embargo, tal comportamiento resulta limitado por la segunda energía de adsorción más favorable. En virtud de



**Figura 4.10:** (a) Energía del sistema como una función del camino de difusión para la molécula de  $H_2O$  sobre la superficie de  $Cu(100)$ , desde un sitio *top* a otro sitio *top*, pasando a través de un sitio *hollow*. Vistas superior y lateral de (b) estado inicial, de transición y final para configuración CI, (c) estado inicial, de transición y final para configuración CII. La importancia física, está dada por los puntos que son estados calculados a partir del NEB. Las líneas continuas, representan una extrapolación de dichos puntos.



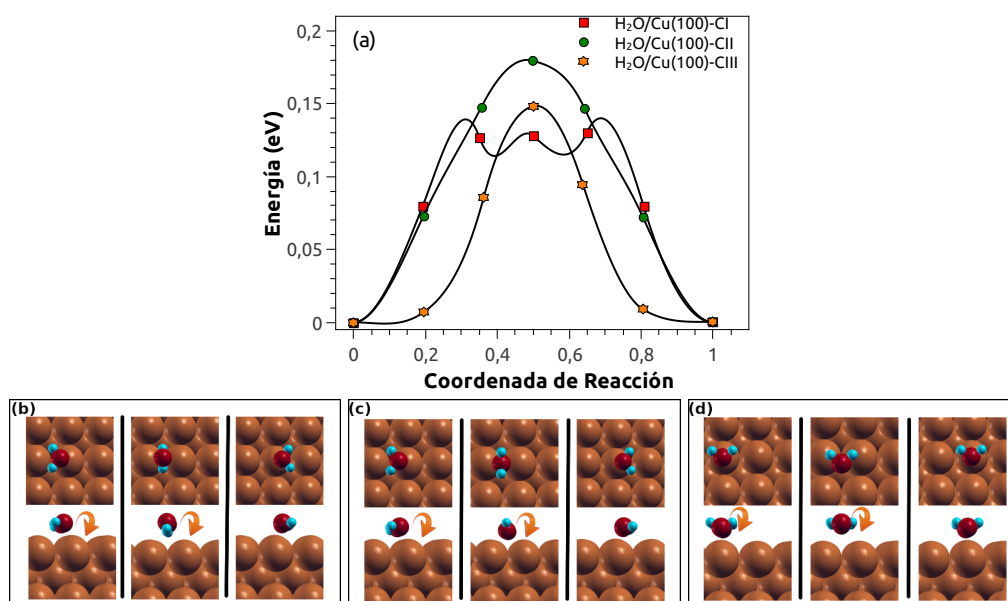
**Figura 4.11:** (a) Energía del sistema como una función del camino de difusión para la molécula de  $H_2O$  sobre la superficie de  $Cu(100)$ , trayectoria  $t1$ , configuración CIII. En los paneles inferiores se presentan una vista superior de las configuraciones muestreadas a lo largo del camino, etiquetadas como (I) - (VII). La importancia física, está dada por los puntos que son estados calculados a partir del NEB. Las líneas continuas, representan una extrapolación de dichos puntos.

esto, se analizaron los resultados expuestos en la Tabla 4.1 y se encuentra que la diferencia de energía, entre el primer y segundo sitio de adsorción más favorable, para los diferentes sistemas sigue el orden:  $O_2$  ( $-1,99$  eV) <  $O$  ( $-0,81$  eV) <  $OH$  ( $-0,11$  eV) <  $H_2O$ . A partir de esta información se puede hacer una primera aproximación cualitativa y predecir que las velocidades de difusión aumentarán según:  $O_2 < O < OH < H_2O$ . Esta aproximación se confirma una vez realizados los cálculos pertinentes.

Las velocidades de difusión, se calcularon empleando la teoría de las velocidades absolutas, tal como se mencionó en la Sección 3.3.4 del Capítulo 3, por lo que se recomienda referirse allí, para una completa descripción de la metodología empleada.

Se estimó, que a  $T = 300$  K, las velocidades de difusión para las diferentes configuraciones estudiadas, para la molécula de agua, (especie química que se adsorbe más débilmente sobre el  $Cu(100)$ , con  $E_{ads} = -0,71$  eV) varían entre  $0,03 \times 10^{10} s^{-1}$  y  $7,12 \times 10^{10} s^{-1}$ . Siendo el adsorbato que difunde más velozmente sobre la superficie en estudio.

La especie  $OH$ , presentó una velocidad de difusión de  $0,11 \times 10^{10} s^{-1}$ , valor comparable con los obtenidos para las velocidades de difusión del agua en la configuración menos favorable (configuración CII, ver Tabla 4.2).



**Figura 4.12:** (a) Energía del sistema como una función del camino de difusión para la molécula de  $H_2O$  sobre la superficie de  $Cu(100)$ , desde un sitio *top* a otro sitio *top*, pasando a través de un sitio *bridge*. Vistas superior y lateral de (b) estado inicial, de transición y final para configuración CI, (c) estado inicial, de transición y final para configuración CII y (d) estado inicial, de transición y final para configuración CIII. La importancia física, está dada por los puntos que son estados calculados a partir del NEB. Las líneas continuas, representan una extrapolación de dichos puntos.

Por su parte, los adsorbatos que difundieron más lentamente sobre la superficie, fueron el oxígeno atómico y molecular, con velocidades estimadas en  $0,33 s^{-1}$  y  $0,006 s^{-1}$  respectivamente.

<i>Sistema</i>	$\nu (s^{-1})$	$E_a(eV)$	$v (s^{-1})$
$O/Cu(100)$	$1,65 \times 10^{13}$	0,81	0,33
$O_2/Cu(100)$	$1,22 \times 10^{13}$	0,91	0,006
$OH/Cu(100)$	$0,92 \times 10^{13}$	0,23	$0,11 \times 10^{10}$
$H_2O/Cu(100) - t1$ (CI)	$0,84 \times 10^{13}$	0,17	$1,39 \times 10^{10}$
$H_2O/Cu(100) - t2$ (CI)	$1,15 \times 10^{13}$	0,13	$6,74 \times 10^{10}$
$H_2O/Cu(100) - t1$ (CII)	$0,94 \times 10^{13}$	0,27	$0,03 \times 10^{10}$
$H_2O/Cu(100) - t2$ (CII)	$0,89 \times 10^{13}$	0,18	$0,84 \times 10^{10}$
$H_2O/Cu(100) - t1$ (CIII)	$1,21 \times 10^{13}$	0,13	$7,12 \times 10^{10}$
$H_2O/Cu(100) - t2$ (CIII)	$0,43 \times 10^{13}$	0,15	$1,29 \times 10^{10}$

**Tabla 4.2:** Frecuencias vibracionales alrededor del mínimo ( $\nu$ ); energías de activación ( $E_a$ ) y velocidades de difusión ( $v$ ) para los sistemas en estudio, para una temperatura de  $T = 300 K$ .

## 4.4. Conclusiones

Se estudió la adsorción y la difusión del  $H_2O$  y de las especies  $O$ ,  $O_2$  y  $OH$  sobre la superficie de  $Cu(100)$  haciendo uso de cálculos de primeros principios.

Se encontró que el  $H_2O$  prefiere unirse débilmente sobre un sitio *top* a través del extremo de oxígeno con el plano molecular paralelo al plano del sustrato.

Por su parte, el  $O$ ,  $O_2$  y  $OH$  son adsorbidos en un sitio *hollow*.

Los análisis de la densidad local de estados indican que la banda  $d$  del metal y el orbital  $2p$  del  $O$  están fuertemente implicados en el mecanismo de la unión.

Las energías de adsorción calculadas revelaron que las interacciones entre los adsorbatos y la superficie de  $Cu$  aumentan en el orden de:  $H_2O < OH < O_2 < O$ .

La difusión estudiada mediante el cálculo del camino de menor energía, reveló que el oxígeno atómico y molecular presentaron barreras de difusión significativas entre  $0,81$  y  $0,91 eV$  respectivamente, y que la especie  $OH$  y el  $H_2O$  parecen ser mucho más móviles, con barreras de difusión estimadas entre  $0,13$  y  $0,27 eV$ .

Se empleó la teoría de las velocidades absolutas para calcular las velocidades de difusión de diferentes adsorbatos, desde un sitio de adsorción hasta el sitio vecino más próximo. Se encontró que a  $T = 300 K$ , las velocidades de difusión aumentaron según:  $O_2 < O < OH < H_2O$ . De todas las especies estudiadas, el agua siempre difundió más velozmente sobre la superficie de  $Cu(100)$  y el oxígeno molecular lo hizo más lentamente.



## Capítulo 5

# Estudio de la adsorción y difusión de átomos de $H$ y $O$ en presencia de átomos vecinos sobre $Cu(100)$ aplicando métodos de DFT

### 5.1. Introducción

El cobre es un material ampliamente estudiado y utilizado por lo que resulta importante comprender cómo interactúa con su entorno [61–63]. Se ha descubierto en los últimos años que la parte catalíticamente activa de la superficie puede ser, de hecho, el óxido metálico y no el metal en sí mismo, ya que en muchos casos, el metal se oxida durante la catálisis [64].

Para obtener un conocimiento más profundo sobre estos procesos interesantes y poder controlarlos, es crucial conocer los mecanismos de oxidación a menor escala. Resulta necesario saber cómo se deposita el oxígeno en la superficie limpia, cómo difunden los átomos adsorbidos en la superficie y cómo la superficie misma cambia a medida que se modifica el cubrimiento de átomos de oxígeno.

En el presente capítulo se presenta un estudio de las estructuras y energías de adsorción de átomos de hidrógeno y oxígeno en presencia de vecinos sobre la superficie de  $Cu(100)$ , empleando el formalismo previsto por la teoría del funcional de la densidad (DFT). También se calcularon las barreras de difusión y se estimaron las velocidades de difusión.

## 5.2. Modelo y método de cálculo

Como en los casos presentados previamente, los cálculos se realizaron con paquetes del programa QUANTUM-ESPRESSO [33]. Se recomienda entonces, para obtener una completa descripción de la metodología, referirse a la Sección 3.2.

Particularmente, para el presente estudio, la integración de la zona de Brillouin se realizó utilizando una grilla de  $3 \times 3 \times 1$  puntos  $k$  de tipo Monkhorst-Pack [36]. La superficie de  $Cu(100)$  se representó por una lámina de 5 capas de metal, y una celda  $p(3 \times 3)$  (Figura 5.1). Considerar este tamaño de celda nos permitiría incorporar átomos vecinos sobre la superficie. Se permitió que los átomos de  $Cu$  de las dos capas superiores pudieran moverse durante la optimización de la geometría, y sobre estas se situó la especie química a estudiar ( $H$  u  $O$ ). Las tres capas restantes mantuvieron sus posiciones fijas.

Se estudió la adsorción en tres sitios posibles, como se muestra en la Figura 5.1: *hollow* (Figura 5.1(b)), *bridge* (Figura 5.1(c)) y *top* (Figura 5.1(d)).

## 5.3. Resultados y discusión

Con el fin de identificar cuál de diferentes sitios de adsorción presenta la energía más negativa y por ende, resulta ser el más favorable para la adsorción, se calcularon las energías, según la ecuación 4.1. Los resultados obtenidos son expuestos en la Tabla 5.3.

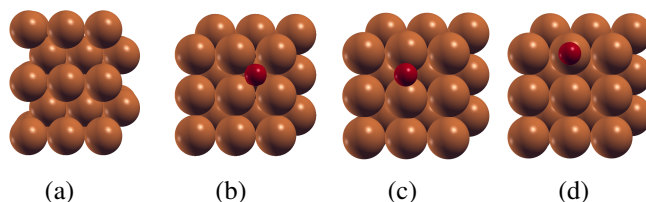
<i>Sistema</i>	$E_{ads}(eV)$			$d_{A-Sup}(\text{Å})$		
	<i>Hollow</i>	<i>Bridge</i>	<i>Top</i>	<i>Hollow</i>	<i>Bridge</i>	<i>Top</i>
$H/Cu(100)$	-3,60	-3,46	-2,92	0,51	1,04	1,54
$O/Cu(100)$	-7,01	-6,23	*	0,74	1,18	*

**Tabla 5.1:** Energías de adsorción correspondientes para el átomo de  $H$  y  $O$  en los diferentes sitios de adsorción ( $E_{ads}$ ) y distancias entre el átomo de  $H$  y  $O$  con el plano de la superficie ( $d_{A-Sup}$ ).

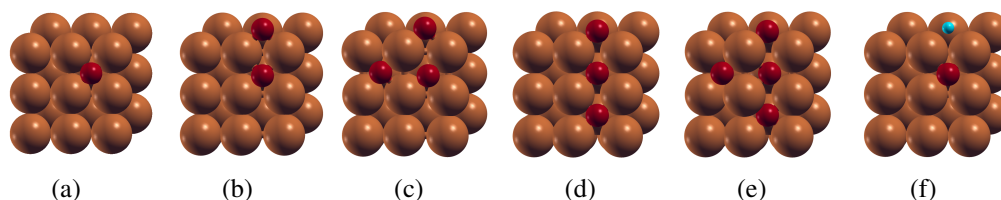
\* Indica que la especie  $A$  no adsorbió en este sitio.

### 5.3.1. Adsorción de $H$ y $O$ sobre $Cu(100)$

Se encontró que el sitio más favorable para adsorción del adsorbato sobre la superficie metálica, es el sitio *hollow*, con energías de  $-3,60$  y  $-7,01 eV$ , para



**Figura 5.1:** Sistema  $O$  sobre  $Cu(100)$ . Vistas lateral (5.1(a)) y superior en posiciones *hollow* (5.1(b)), *bridge* (5.1(b)) y *top* (5.1(c)).



**Figura 5.2:** Posibles entornos para la adsorción del átomo de  $O$  sobre la superficie de  $Cu(100)$ , de acuerdo al número de vecinos.

los sistemas  $H/Cu(100)$  y  $O/Cu(100)$ , respectivamente. La tendencia general de estos resultados se encuentra en buen acuerdo con lo discutido previamente en los Capítulos 3 y 4 (Tablas 3.1 y 4.1), sin embargo, las energías registradas para una celda  $p(3 \times 3)$  resultaron más negativas que para una celda  $p(2 \times 2)$  debido a que el cubrimiento total cambia ( $\theta = 1/9$  en lugar de  $\theta = 1/4$ ). Al ser repulsivas las interacciones entre adsorbatos, un menor cubrimiento implica mayor distancia entre los átomos adsorbidos, por lo tanto, la energía disminuye. Otros autores reportaron lo mismo en referencia a la adsorción del  $H$  sobre  $Cu$  [7, 45] y a la adsorción del  $O$  sobre  $Cu$  [6, 51, 52].

Cabe señalar que, para el sistema  $O/Cu(100)$ , sólo se informa la adsorción del oxígeno sobre los sitios *hollow* y *bridge*, debido a que el átomo de oxígeno ubicado inicialmente sobre un sitio *top* de la superficie de  $Cu(100)$  terminó posicionándose en uno *hollow* durante la optimización de la geometría.

### 5.3.2. Adsorción de $H$ y $O$ sobre $Cu(100)$ en presencia de primeros vecinos

Posteriormente, una vez determinado el sitio *hollow* como el sitio energéticamente más favorable para la adsorción sobre la superficie estudiada, se calcularon las energías, pero ahora, en presencia de átomos vecinos. Se calcularon las energías de adsorción para un átomo de oxígeno en presencia de átomos de oxígeno vecinos (1, 2 y 3 átomos) y también para un átomo de oxígeno en presencia de uno

	$E_{ads}(eV)$	
	$H/Cu(100)$	$O/Cu(100)$
$0V$	-3,60	-7,01
$1OV$	-3,40	-6,54
$1HV$	-3,58	-6,76
$2V-p1$	-3,58	-6,17
$2V-p2$	-3,56	-5,35
$3V$	-3,54	-5,35

**Tabla 5.2:** Energías de adsorción ( $E_{ads}$ ) para los átomos de  $H$  y  $O$ , de acuerdo al número de primeros vecinos sobre la superficie de  $Cu(100)$ .  $2V - p1$  y  $2V - p2$  corresponden a la posición 1 (Figura 5.2(c)) y la posición 2 (Figura 5.2(d)), respectivamente.

de hidrógeno vecino como se muestra en la Figura 5.2. Análogamente, se calcularon las energías de adsorción para un átomo de hidrógeno en presencia de átomos de hidrógeno vecinos (1, 2 y 3 átomos) y también para un átomo de hidrógeno en presencia de uno de oxígeno.

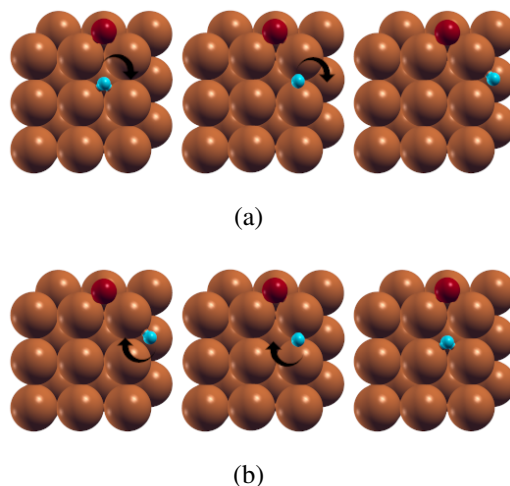
Los resultados obtenidos se exponen en la Tabla 5.2. Puede observarse que la energía de adsorción crece a medida que aumenta el cubrimiento, comportamiento que se atribuye a las interacciones laterales repulsivas entre vecinos de la misma especie. Sin embargo, el  $O$  presentó energías de interacción más fuertes.

Estos resultados serán utilizados con el fin de encontrar el camino de mínima energía, que conecta las geometrías relajadas (iniciales y finales), del proceso de difusión. Tema que será abordado con más detalle en la próxima sección.

### 5.3.3. Camino de difusión del $H$ y $O$ atómico sobre $Cu(100)$ en presencia de primeros vecinos

En esta sección, se discute el efecto que sufren las barreras de difusión, a partir de la adsorción e incorporación de átomos de  $O$  e  $H$  sobre la superficie de  $Cu$  (ver Figura 5.2).

Los caminos y las barreras de difusión de los adsorbatos ( $O$  e  $H$ ) sobre la superficie, se calcularon empleando el método de la banda elástica, NEB [40]. Se utilizaron para este caso, once imágenes para conectar el camino entre las configuraciones iniciales y finales, de los procesos de difusión superficial. Se tuvieron en cuenta, tanto el primero como el segundo sitio de adsorción más estables, su-



**Figura 5.3:** Procesos de difusión para un átomo de  $H$  en presencia de un átomo de  $O$  vecino. 5.3(a) Proceso directo. 5.3(b) Proceso inverso.

poniendo que la difusión se produce a través de éste último, tal como se viene implementando en las secciones anteriores.

De acuerdo a esto y observando los resultados expuestos en la Tabla 4.1, la difusión del  $O$  e  $H$  sobre la superficie implicará la promoción desde sitios *hollow* a través de uno *bridge*. Además, las barreras que deberá superar el  $H$  para difundir en el camino de mínima energía, serán más pequeñas respecto a las que deberá superar el  $O$ , que presentó energías de adsorción más negativas.

Es importante aclarar, para poder hacer una mejor interpretación de los resultados, que se consideran dos situaciones para el estudio de la difusión superficial:

- Proceso directo (d): difusión del adsorbato ( $H$  u  $O$ ) desde una geometría inicial optimizada, en presencia de vecinos hacia una geometría final optimizada en ausencia de vecinos (Figura 5.3(a)).
- Proceso inverso (i): difusión del adsorbato ( $H$  u  $O$ ) desde una geometría inicial optimizada, en ausencia de vecinos hacia una geometría final optimizada en presencia de vecinos (Figura 5.3(b)).

Los resultados obtenidos e ilustrados en la Figura 5.4 nos muestran que las barreras se producen a mitad de camino, entre las posiciones *hollow*, es decir la posición *bridge*, la cual corresponde al estado de transición para la difusión superficial.

En la Figura 5.4(a) se muestra el perfil de mínima energía para la difusión superficial del  $H$  sobre el  $Cu(100)$ . Se observa que las barreras energéticas son

bajas y que la presencia de otras especies químicas preadsorbidas las reduce significativamente.

Los cálculos demuestran que la movilidad del  $H$  está limitada por una barrera de difusión de  $0,16 eV$ , en ausencia átomos vecinos. En presencia de vecinos, las barreras energéticas varían entre  $0,08$  y  $0,13 eV$  para el proceso directo. Mientras que para el proceso inverso, se registraron energías que van desde  $0,09$  a  $0,18 eV$ . La difusión del  $H$  desde una geometría inicial, en presencia de un átomo de  $O$  vecino, hacia una final, en ausencia de vecinos presentó una barrera de  $0,08 eV$  para el camino directo y de  $0,18 eV$  para el inverso, resultando éste un proceso exotérmico ( $\Delta H_{H/Cu(100)-OV-i} = -0,1 eV$ ). La diferencia de energía entre el estado inicial y final para la difusión, no necesariamente ha de coincidir con la diferencia de energías de adsorción con la cantidad de vecinos correspondientes, debido a que la presencia de átomos vecinos afecta de alguna manera a ambos sitios.

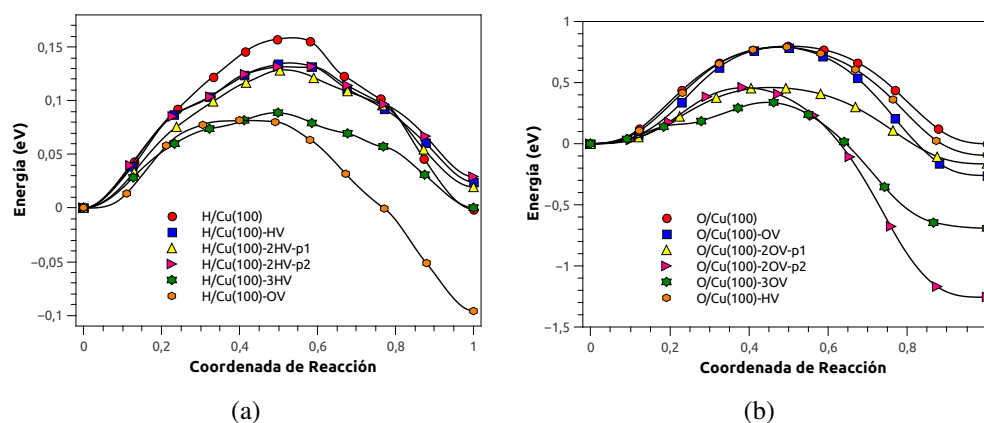
En la Figura 5.4(b) se muestra el perfil de mínima energía para la difusión superficial del  $O$  sobre el  $Cu(100)$ . Los cálculos demuestran que la movilidad del  $O$  está limitada por una barrera de difusión de  $0,80 eV$ , en ausencia átomos vecinos,  $0,64 eV$  más que para la difusión de  $H$ , lo que significa una movilidad más lenta  $O$  sobre el sustrato. En presencia de vecinos, las barreras energéticas varían entre  $0,34$  y  $0,79 eV$  para el proceso directo. Mientras que para el proceso inverso, se registraron energías de  $0,62$  a  $1,71 eV$ . Las barreras de difusión para todos los procesos directos, es decir, cuando el átomo de oxígeno se alejó directamente de los átomos preadsorbidos, resultaron menores que para los procesos inversos, cuando el átomo de oxígeno difunde desde una geometría en ausencia de vecinos a una en presencia de ellos. Lo que indica que, a los átomos de oxígeno no les gusta estar juntos.

Alatalo *et al.* [53] estimaron para la difusión de un átomo de oxígeno en presencia de un vecino de su misma especie, una barrera de energía  $0,71 eV$ , barrera ligeramente más baja que la estimada en el presente trabajo de  $0,79 eV$ .

Es interesante notar que la barrera de difusión del  $H$  en presencia de un átomo de  $O$  vecino es más baja que la barrera de difusión del  $O$  en presencia de un átomo de  $H$  vecino, sin embargo la diferencia de energías entre los procesos directo e inverso son las mismas en ambos casos,  $\Delta H = -0,1 eV$ .

### 5.3.4. Velocidades de difusión para $H$ y $O$ atómico sobre $Cu(100)$ en presencia de primeros vecinos

Las velocidades de difusión, se calcularon empleando la teoría de las velocidades absolutas, tal como se mencionó en la Sección 3.3.4 del Capítulo 3, por lo que se recomienda referirse allí, para una completa descripción de la metodología



**Figura 5.4:** Energía del sistema como una función del camino de difusión para el  $H$  (5.4(a)) y para el  $O$  (5.4(b)) sobre la superficie de  $Cu(100)$ , desde un sitio *hollow* a otro sitio *hollow*, pasando a través de un sitio *bridge*. Proceso directo: de izquierda a derecha. Proceso inverso: de derecha a izquierda.

empleada.

Los resultados obtenidos, de las velocidades de difusión, se presentan en las Tablas 5.3 y 5.4, conjuntamente con las frecuencias vibracionales y las energías de activación correspondientes a cada sistema estudiado.

A la vista de los valores obtenidos queda claro que la difusión del  $H$  sobre el  $Cu(100)$  es muy rápida (del orden de  $10^{11} - 10^{13} s^{-1}$ ), y que la presencia de átomos pre-adsorbidos promueve significativamente la difusión. Los procesos inversos, para la difusión del  $H$ , presentaron velocidades ligeramente superiores a la de los procesos directos (excepto para el caso de la difusión del  $H$  en presencia de un átomo de  $O$  vecino).

En el caso de la difusión del oxígeno, para el proceso directo, puede notarse una mayor velocidad de difusión del orden de  $10^{06} - 10^{08} s^{-1}$ , asociada con una reducción en la barrera de energía, cuando el cubrimiento es mayor ( $\theta = 3/9$  y  $\theta = 4/9$ ). Sin embargo, cuando el cubrimiento es bajo,  $\theta = 1/9$  y  $\theta = 2/9$ , las especies se mueven a velocidades del orden de  $0,5 - 0,6 s^{-1}$ . Los procesos inversos presentaron velocidades de difusión, significativamente más bajas a los procesos directos. Es de resaltar el caso de la difusión del  $O$  en presencia de dos átomos vecinos de su misma especie ( $O/Cu(100) - 2OV - p2 - i$ ), según muestra la Figura 5.2(d), cuyo valor estimado de la velocidad es de  $0,12 \times 10^{-15} s^{-1}$ , veintiún órdenes de magnitud menores que para el proceso directo.

<i>Sistema</i>	$\nu$ ( $s^{-1}$ )	$E_a$ (eV)	$v$ ( $s^{-1}$ )
$H/Cu(100)$	$4,09 \times 10^{13}$	0,16	$0,88 \times 10^{11}$
$H/Cu(100) - HV - d$	$4,12 \times 10^{13}$	0,13	$0,22 \times 10^{12}$
$H/Cu(100) - 2HV - p1 - d$	$3,38 \times 10^{13}$	0,13	$0,23 \times 10^{12}$
$H/Cu(100) - 2HV - p2 - d$	$4,31 \times 10^{13}$	0,13	$0,26 \times 10^{12}$
$H/Cu(100) - 3HV - d$	$3,21 \times 10^{13}$	0,09	$0,10 \times 10^{13}$
$H/Cu(100) - OV - d$	$1,29 \times 10^{13}$	0,08	$0,55 \times 10^{12}$
$H/Cu(100) - HV - i$	$4,26 \times 10^{13}$	0,11	$0,59 \times 10^{12}$
$H/Cu(100) - 2HV - p1 - i$	$3,81 \times 10^{13}$	0,11	$0,56 \times 10^{12}$
$H/Cu(100) - 2HV - p2 - i$	$4,31 \times 10^{13}$	0,10	$0,82 \times 10^{12}$
$H/Cu(100) - 3HV - i$	$3,84 \times 10^{13}$	0,09	$0,13 \times 10^{13}$
$H/Cu(100) - OV - i$	$4,83 \times 10^{13}$	0,18	$0,51 \times 10^{11}$

**Tabla 5.3:** Frecuencias vibracionales alrededor del mínimo ( $\nu$ ); energías de activación ( $E_a$ ) y velocidades de difusión ( $v$ ), según diferentes entornos de primeros vecinos, para una temperatura de  $T = 300$  K.

## 5.4. Conclusiones

Se estudiaron las barreras de difusión para los átomos de  $H$  y  $O$  en presencia de átomos vecinos preadsorbidos sobre la superficie de  $Cu(100)$ . Se corroboró en principio que el sitio de adsorción preferencial para ambos adsorbatos en la superficie  $p(3 \times 3)$  es el sitio *hollow*.

Frente a la presencia de átomos vecinos de su misma especie, las interacciones laterales entre los átomos de  $H$  y  $O$  resultaron repulsivas, sin embargo, el  $O$  presentó energías de interacción más fuertes.

La presencia de átomos de  $O$  preadsorbidos disminuyó la barrera de difusión del átomo  $O$ , lo que hace que éste sea más móvil en la superficie. Se encontró que los procesos directos resultaron energéticamente más favorables que los procesos inversos, lo que indica la tendencia de los átomos de oxígeno a no estar juntos.

A pesar de que la presencia de átomos de  $O$  preadsorbidos promueven la velocidad de difusión de los adsorbatos, el átomo de  $H$  difunde más velozmente que el átomo de  $O$  sobre la superficie de  $Cu(100)$ , en varios órdenes de magnitud superior.



<i>Sistema</i>	$\nu$ ( $s^{-1}$ )	$E_a$ (eV)	$v$ ( $s^{-1}$ )
<i>O/Cu(100)</i>	$1,34 \times 10^{13}$	0,80	0,52
<i>O/Cu(100) – OV – d</i>	$0,92 \times 10^{13}$	0,79	0,49
<i>O/Cu(100) – 2OV – p1 – d</i>	$0,81 \times 10^{13}$	0,46	$0,15 \times 10^{06}$
<i>O/Cu(100) – 2OV – p2 – d</i>	$0,58 \times 10^{13}$	0,46	$0,12 \times 10^{06}$
<i>O/Cu(100) – 3OV – d</i>	$1,18 \times 10^{13}$	0,34	$0,25 \times 10^{08}$
<i>O/Cu(100) – HV – d</i>	$1,26 \times 10^{13}$	0,79	0,62
<i>O/Cu(100) – OV – i</i>	$1,02 \times 10^{13}$	1,05	$0,23 \times 10^{-04}$
<i>O/Cu(100) – 2OV – p1 – i</i>	$0,82 \times 10^{13}$	0,62	$0,25 \times 10^{03}$
<i>O/Cu(100) – 2OV – p2 – i</i>	$0,75 \times 10^{13}$	1,71	$0,12 \times 10^{-15}$
<i>O/Cu(100) – 3OV – i</i>	$0,88 \times 10^{13}$	1,03	$0,45 \times 10^{-04}$
<i>O/Cu(100) – HV – i</i>	$1,35 \times 10^{13}$	0,89	0,02

**Tabla 5.4:** Frecuencias vibracionales alrededor del mínimo ( $\nu$ ); energías de activación ( $E_a$ ) y velocidades de difusión ( $v$ ), según diferentes entornos de primeros vecinos, para una temperatura de  $T = 300$  K.



# Capítulo 6

## Estudio de la adsorción y difusión de átomos de $H$ y $O$ en superficies de metálicas aplicando métodos de DFT

### 6.1. Introducción

El uso de técnicas computacionales en catálisis se ha generalizado y extendido, principalmente debido a la sofisticación de varios programas que desarrollan métodos de DFT.

Existen dos métodos principales para modelar una superficie: mediante el modelo de *cluster* y a partir del modelo de *slab* periódico. En el modelo de *cluster*, la superficie metálica se modela mediante un grupo finito de hasta unas pocas decenas de átomos. La principal debilidad de este modelo es la descripción bastante limitada de la estructura de bandas del metal, y las energías de adsorción dependen claramente del tamaño particular del *cluster* utilizado para modelar la superficie. Aun así, sigue siendo un modelo bastante útil para predecir propiedades locales, como geometrías de adsorción y frecuencias vibracionales para bajos cubrimientos. Por el contrario, el modelo de *slab* periódico evita estos problemas.

En el presente capítulo, se describe a partir de la teoría del funcional de la densidad (DFT), la adsorción de átomos de  $H$  y  $O$  sobre las superficies de:  $Pt(100)$ ,  $Cu(100)$ ,  $Ag(100)$  y  $Au(100)$ , considerando diferentes sitios posibles. El objetivo es obtener geometrías, energías de adsorción, frecuencias vibracionales y energías de activación. Finalmente, se pretende estimar las velocidades de difusión.

Además de presentar nuevos datos, se realizará una comparación entre los resultados obtenidos con los modelos de *cluster* y de *slab* periódico, destacando las ventajas y limitaciones de cada uno. Esta información resulta muy útil e interesante para comprender con mayor detalle, la reactividad de las especies de  $H$  y  $O$

sobre las superficies (100) de diferentes metales de transición.

## 6.2. Modelo y método de cálculo

Se describe el detalle metodológico para cada uno de los modelos implementados en el presente estudio:

### 6.2.1. Modelo de *cluster*

El modelo de *cluster*, ha sido ampliamente utilizado, y su validez probada en numerosos estudios [65–67]. Este modelo, al no tener en cuenta la periodicidad del metal, proporciona una descripción limitada de la estructura de bandas. Sin embargo, predice de forma precisa, propiedades locales como: las geometrías de equilibrio o las frecuencias vibracionales.

Los cálculos se realizaron con el código Gaussian 03 [69] usando el funcional B3LYP [70, 71] en conjunto con las bases LanL2MB para los átomos de los metales de transición y 6-21G para los átomos de oxígeno e hidrógeno.

Las superficies de: *Cu*(100), *Ag*(100) y *Au*(100) fueron representadas por grupos de 48 átomos de metal, denotado  $M_{48}$  ( $M = Cu, Ag$  u  $Au$ ). Como es habitual, las posiciones de los átomos en el cluster se fijaron utilizando el parámetro de red experimental: 3,61 Å, 4,09 Å y 4,08 Å para el *Cu*, *Ag* y *Au* respectivamente. Cada superficie monocristalina, se modeló mediante una lámina de 3 capas, con 16 átomos cada una (ver Figura 6.1(a)).

Se calcularon las energías de adsorción, del oxígeno e hidrógeno, en los tres sitios posibles, según la orientación cristalográfica del metal (ver Figura 6.1(a)). Para llevar a cabo este cálculo, se minimizó la energía con respecto a la coordenada vertical, coordenada  $z$  (ver Figura 6.2 (a)).

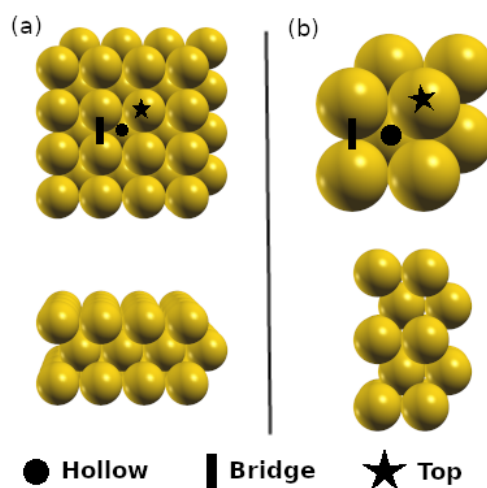
Posteriormente, determinado el camino de reacción <sup>1</sup>, se calculó la energía de adsorción para diferentes valores de la coordenada horizontal, coordenada  $y$ , para pasar de un sitio al vecino (ver Figura 6.2 (b)). El objetivo de esto, fue calcular la energía de activación y la frecuencia de vibración alrededor del mínimo  $y$ , de esta manera, estimar posteriormente, la velocidad de difusión del átomo en cada superficie 100, mediante la teoría de las velocidades absolutas.

### 6.2.2. Modelo de *slab* periódico

Todos los cálculos de DFT se realizaron con paquetes del programa QUANTUM-ESPRESSO [33], al igual que los cálculos realizados en los Capítulos 3, 4, 5, 6

---

<sup>1</sup>Se determina una vez conocidos el primer y segundo sitios, geoméricamente más estables, para la adsorción del *H* y *O*.



**Figura 6.1:** Sitios de adsorción para una superficie (100). Vistas superior y lateral: (a) Modelo de *cluster* y (b) modelo de *slab* periódico.

y 7, antes descriptos. En cuanto al resto de los detalles computacionales son los mismos que los utilizados, para el caso de las diferentes superficies estudiadas previamente (ver Sección 3.2 del Capítulo 3).

Los parámetros de red optimizados para el *Pt*, *Cu*, *Ag* y *Au* son: 4,00 Å, 3,67 Å, 4,16 Å y 4,18 Å respectivamente. Estos valores, se obtuvieron de nuestro estudio anterior [68] (descrito en el Capítulo 3) y se utilizaron para fijar las posiciones de los átomos de los diferentes metales estudiados.

Se utilizó una celda  $p(2 \times 2)$  (Figura 6.1(b)) y la superficie de los diferentes metales se representó mediante una lámina o *slab* de 5 capas de metal. Se permitió que los átomos de las dos capas superiores, pudieran moverse durante la optimización de la geometría, mientras que, los de las tres capas restantes se mantuvieron fijas.

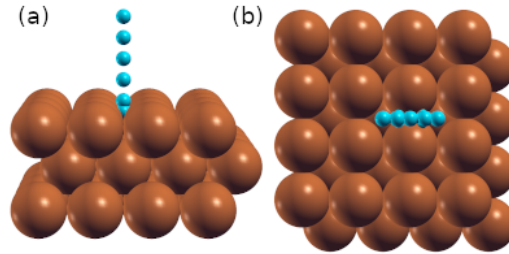
Para producir el efecto de la superficie, en el modelo periódico, se fijó un vacío entre las imágenes en 10 Å de espesor a lo largo de la dirección  $\langle 001 \rangle$ .

## 6.3. Resultados y discusión

### 6.3.1. Energías de adsorción

Las energías de adsorción se calcularon según:

$$E_{ads} = E_{sys} - (E_M + E_A) \quad (6.1)$$



**Figura 6.2:** (a) Esquemización de un átomo de  $H$  sobre un sitio *hollow* de la superficie de  $Cu(100)$ , coordenada  $z$ . (b) Camino de reacción: representado desde un sitio *hollow* al próximo sitio *hollow*, pasando a través de uno *bridge*.

donde  $E_{sys}$  es la energía de todo el sistema (hidrógeno u oxígeno adsorbido en la superficie del metal),  $E_M$  denota la energía de la superficie metálica limpia ( $M = Pt, Cu, Ag$  u  $Au$ ) y  $E_A$  es la energía de un átomo de adsorbato (hidrógeno u oxígeno), en el vacío.

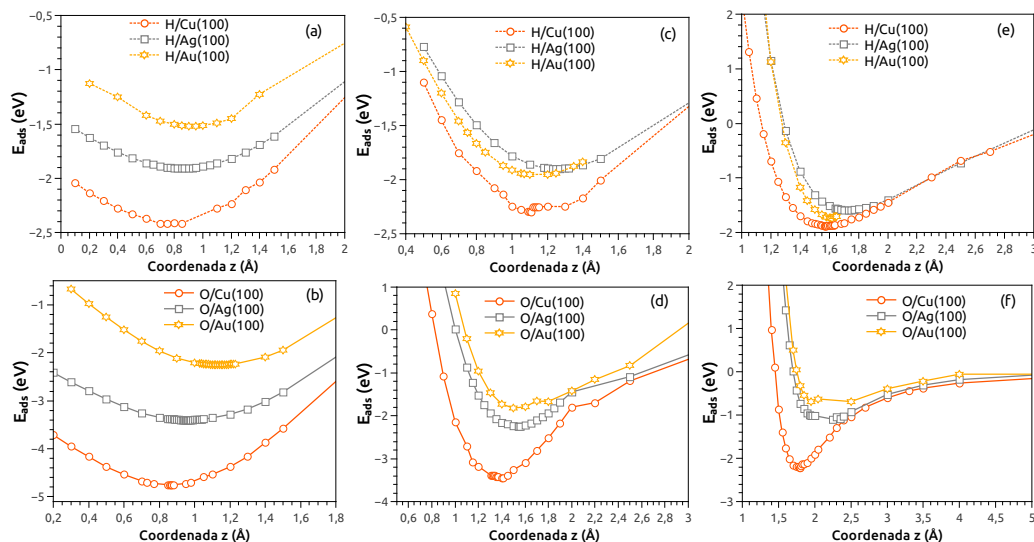
Las energías de adsorción y las distancias de equilibrio obtenidas, a través del modelo del *cluster*, se muestran en la Figura 6.3 y Tabla 6.1. Mientras que, en la Tabla 6.2, se exponen los resultados, para la adsorción de  $H$  u  $O$  sobre diferentes metales, obtenidos haciendo uso del modelo del *slab* periódico. Algunos de estos resultados fueron ya discutidos en el 3 y 4 y se considerarán sólo a modo de poder realizar un análisis comparativo de los modelos de cálculo implementados.

### Adsorción del átomo de hidrógeno

En esta Sección se presentan las energías de adsorción y distancias de equilibrio, para el átomo de hidrógeno sobre superficies metálicas de:  $Cu(100)$ ,  $Ag(100)$  y  $Au(100)$ , aplicando el modelo de *cluster*. Se discuten y comparan estos resultados, con los publicados recientemente por el grupo [68] (obtenidos haciendo uso del modelo de *slab* periódico) y demás literatura disponible [46, 67].

En la Tabla 6.1 y Figura 6.3 se muestran los resultados obtenidos con el modelo del *cluster*. En las Figuras 6.3 (a), (c) y (e) ( $E_{ads}$  para los sitios: *hollow*, *bridge* y *top* respectivamente), puede observarse claramente, que la superficie de  $Cu(100)$ , resulta ser la más reactiva a la adsorción del átomo de hidrógeno, frente a las otras dos superficies metálicas estudiadas. Así mismo, puede advertirse que el sitio más estable para la adsorción del átomo de hidrógeno sobre la superficie de  $Cu(100)$  resulta ser el sitio *hollow*. Se observa que la energía de adsorción depende del sitio y sigue el siguiente orden: *hollow* ( $-2,39$  eV) < *bridge* ( $-2,27$  eV) < *top* ( $-1,92$  eV). En cuanto a las distancias de equilibrio a la superficie, la tendencia registrada fue: *hollow* ( $0,72$  Å) < *bridge* ( $1,14$  Å) < *top* ( $1,59$  Å).

Por su parte, el sitio más estable para la adsorción del átomo de hidrógeno so-



**Figura 6.3:** Energías de adsorción del  $H$  (panel superior) y  $O$  (panel inferior) en función de la coordenada  $z$  para las superficies de  $Cu(100)$ ,  $Ag(100)$  y  $Au(100)$ . (a) y (b) Coordenadas  $x, y$  correspondiente al sitio de adsorción *hollow*. (c) y (d) Coordenadas  $x, y$  correspondiente al sitio de adsorción *bridge*. (e) y (f) Coordenadas  $x, y$  correspondiente al sitio de adsorción *top*.

bre la superficie de  $Ag(100)$ , fue también el sitio *hollow*, con un valor de energía de  $-1,91 eV$ . Si bien compite en energía con el sitio *bridge* ( $-1,89 eV$ ), la diferencia registrada resulta poco significativa ( $0,02 eV$ ). El sitio *top*, menos estable, presentó una energía de adsorción de  $-1,59 eV$ . Quin *et al.* [46] reportaron en un estudio teórico de cálculo de primeros principios, al sitio *hollow*, como al más estable para la adsorción del  $H$  a una distancia perpendicular de la superficie de  $0,75 \text{ \AA}$ . Esta distancia resulta ser menor a la obtenida en el presente trabajo, con una diferencia de  $0,1 \text{ \AA}$ .

Respecto a la superficie de  $Au(100)$ , la energía de adsorción más baja registrada, fue para el sitio *bridge* con un valor de  $-1,97 eV$ , resultando éste el sitio más estable para la adsorción del átomo de hidrógeno sobre dicha superficie. Las energías registradas para la adsorción sobre los sitios *top* y *hollow* fueron de  $-1,82 eV$  y  $-1,51 eV$  respectivamente. Un estudio previo de Pessoa *et al.* [67], quienes emplearon el mismo método DFT-B3LYP, pero con condiciones diferentes a las actuales (por ejemplo: *cluster* constituido por 25 átomos), concluyeron que el  $H$  prefiere adsorberse en el sitio *bridge*, a una distancia de equilibrio de  $1,115 \text{ \AA}$  de la superficie. Apenas  $0,06 \text{ \AA}$  de diferencia con la distancia calculada para nuestro sistema ( $d_H - Sup = 1,17 \text{ \AA}$ , ver Tabla 6.1).

Si consideramos lo expuesto, y comparamos estos resultados con los publicados recientemente por el grupo de trabajo (ver Tabla 6.2), se puede inferir que,

Modelo	Adsorbato	Superficie	Sitio	$E_{ads}(eV)$	$d_{A-Sup}(\text{Å})$	
Cluster	$H$	$Cu(100)$	<i>Hollow</i>	-2,39	0,72	
			<i>Bridge</i>	-2,27	1,14	
			<i>Top</i>	-1,92	1,59	
		$Ag(100)$	<i>Hollow</i>	-1,91	0,85	
			<i>Bridge</i>	-1,89	1,26	
			<i>Top</i>	-1,59	1,73	
	$Au(100)$	<i>Hollow</i>	-1,51	0,93		
		<i>Bridge</i>	-1,97	1,17		
		<i>Top</i>	-1,82	1,69		
		$O$	$Cu(100)$	<i>Hollow</i>	-4,75	0,85
				<i>Bridge</i>	-3,43	1,38
				<i>Top</i>	-2,22	1,79
$Ag(100)$	<i>Hollow</i>		-3,40	0,96		
	<i>Bridge</i>		-2,24	1,54		
	<i>Top</i>		-1,08	2,12		
$Au(100)$	<i>Hollow</i>	-2,25	1,14			
	<i>Bridge</i>	-1,83	1,53			
	<i>Top</i>	-0,70	1,96			

**Tabla 6.1:** Energías de adsorción ( $E_{ads}$ ) y distancias al plano de la superficie ( $d_{A-Sup}$ ), de los átomos de  $H$  y  $O$ , en los diferentes sitios de adsorción posibles, considerando el modelo de *cluster* ( $M_{48}$ ).

si bien las energías de adsorción ya presentadas [68], resultaron ser más grandes (en valor absoluto), existe un comportamiento idéntico, en cuanto a los sitios geoméricamente más estables, para la adsorción del átomo de  $H$ .

### Adsorción del átomo de oxígeno

Las energías de adsorción calculadas y las distancias de equilibrio, para la adsorción de un átomo de oxígeno en las superficies (100) de diferentes metales, se detallan en las Tablas 6.1 y 6.2. Los resultados demuestran que las energías de adsorción calculadas para el oxígeno, son significativamente más elevadas que las obtenidas para el átomo de hidrógeno. Esto indica desde ya, una adsorción muy fuerte y una gran afinidad de los metales por el oxígeno.

El orden de las preferencias de adsorción para el oxígeno sobre la superficie de  $Cu(100)$  es igual para ambos modelos, *cluster* y periódico: *hollow* > *bridge* > *top*. Suleiman *et al.* [75], encontraron que el sitio más estable, para la adsorción del oxígeno atómico en  $Cu(100)$ , es el sitio *hollow*, informando una distancia



vertical, entre el átomo de  $O$  y la superficie, de  $0,80 \text{ \AA}$ . Es decir, distancia de equilibrio comparable con las presentadas en las Tablas 6.1 y 6.2 de  $0,85 \text{ \AA}$  y  $0,76 \text{ \AA}$ , para los modelos de *cluster* y de *slab* periódico respectivamente.

Los resultados para la adsorción de  $O/Cu(100)$ , según el modelo de *slab*, fueron discutidos previamente en el Capítulo 4, Sección 4.3.1.

Con respecto a la superficie de  $Ag(100)$ , se obtiene nuevamente, el mismo orden de preferencias para la adsorción, con los dos modelos considerados: *hollow* > *bridge* > *top*. Las energías registradas en el sitio energéticamente más estable (*hollow*) fueron:  $-3,40 \text{ eV}$  y  $-5,58 \text{ eV}$ , para los modelos de *cluster* y periódico respectivamente. Lei *et al.* [65] en su trabajo, llevado a cabo a nivel DFT-PW91PW91/[LANL2DZ, 6-31G(d)], informaron al sitio *hollow*, como al sitio más estable para la adsorción del  $O$  sobre esta superficie (modelo de *cluster*). Lo mismo reportaron Zhu *et al.* [76] y Wang *et al.* [77], en sus trabajos teóricos para un modelo periódico (DFT-GGA).

En el caso de la superficie  $Au(100)$ , el modelo de *cluster* predice el siguiente orden para la adsorción del  $O$ : *hollow* > *bridge* > *top*, que es diferente al alcanzado por los cálculos periódicos del *slab*: *bridge* > *hollow* > *top*. A diferencia de nuestros resultados, Pessoa *et al.* [67] registraron el mismo orden de preferencia con los dos modelos considerados: *hollow* > *bridge* > *top*. Sin embargo, existen antecedentes [78] que informan igual tendencia a la encontrada en el presente trabajo, respecto al sitio más estable para la adsorción del  $O/Au(100)$ , para un modelo periódico (sitio geoméricamente más estable: *bridge*).

Por su parte, para la superficie de  $Pt(100)$ , no se obtuvieron resultados mediante el modelo de *cluster*, aún así, discutiremos los obtenidos a partir del modelo de *slab* periódico. Se encontró el siguiente orden de preferencias, para la adsorción del  $O$  en esta superficie: *bridge* ( $-5,92 \text{ eV}$ ) > *hollow* ( $-5,47 \text{ eV}$ ) > *top* ( $-4,85 \text{ eV}$ ). Moussanda *et al.* [79] y Gu *et al.* [80], revelaron también, de acuerdo con resultados teóricos (DFT-GGA), al sitio *bridge* como el más favorable para la adsorción del átomo de  $O$  en  $Pt(100)$ .

### 6.3.2. Camino de mínima energía y cálculo de las velocidades de difusión

#### Energías de activación

Con el propósito de seguir indagando acerca de la reactividad del hidrógeno y oxígeno sobre las superficies (100), se determinó el camino de mínima energía para los sistemas:

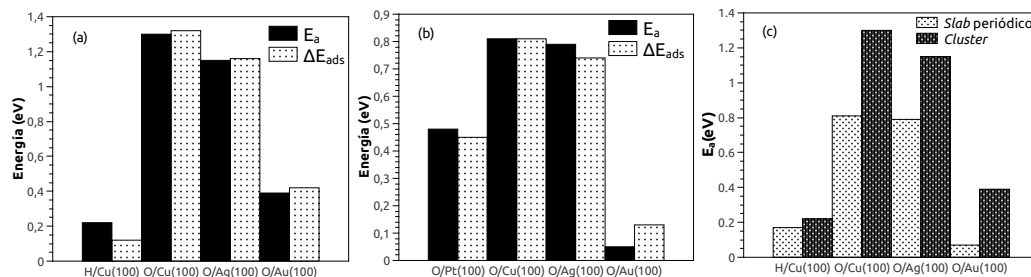
- $H/Cu(100)$ , calculada haciendo uso del modelo de *cluster*.

- $O/M(100)$  ( $M= Cu, Ag$  y  $Au$ ), obtenidas aplicando ambos modelos (*cluster* y *slab* periódico).
- $H/Pt(100)$ , calculada sólo para el modelo de *slab* periódico.

Si observamos los resultados expuestos en las Tablas 6.1 y 6.2 y consideramos que para determinar el camino de mínima energía, se tienen en cuenta el *primer* y *segundo* sitios más estables para la adsorción de los adsorbatos ( $H$  y  $O$ ), los caminos de reacción, para los diferentes sistemas, quedarán determinados de la siguiente manera:

- Para el sistema  $H/Cu(100)$  (modelo de *cluster*): la difusión del  $H$  sobre la superficie implica su promoción desde sitios *hollow* a través de uno *bridge* (Figura 6.5(a)).
- Para los sistemas  $O/Cu(100)$  y  $O/Ag(100)$  (modelo de *cluster* y de *slab* periódico): la difusión del  $O$  sobre la superficie implica su promoción desde sitios *hollow* a través de uno *bridge* (Figuras 6.5(b), 6.5(c), 4.7 y 6.6).
- Para el sistema  $O/Au(100)$  (modelo de *cluster* y de *slab* periódico): el camino para la difusión del  $O$  sobre la superficie, varía de un modelo a otro. En función de las  $E_{ads}$  obtenidas:
  - Modelo de *cluster*: la difusión del  $O$  sobre la superficie implica su promoción desde sitios *hollow* a través de uno *bridge* (Figura 6.5(d)).
  - Modelo de *slab* periódico: la difusión del  $O$  sobre la superficie implica su promoción desde sitios *bridge* a través de uno *hollow* (Figura 6.7).
- Para el sistema  $O/Pt(100)$  (modelo de *slab* periódico): la difusión del  $O$  sobre la superficie implica su promoción desde sitios *bridge* a través de uno *hollow* (Figura 6.8).

En la Figura 6.4, se presentan gráficos de barra, a modo de facilitar la interpretación de los resultados expuestos en la Tabla 6.3. En la Figura 6.4(a) se comparan las diferencias de energías de adsorción entre el primer y segundo sitios más estables ( $\Delta E_{ads}$ ) con las energías de activación ( $E_a$ ), obtenidas a partir del modelo de *cluster*. En la Figura 6.4(b) se presenta igual información, aunque en este caso se representan a los resultados obtenidos a partir de utilizar el modelo de *slab* periódico. Analizando estas gráficas, se observa claramente, que no existe una diferencia demasiado marcada entre las  $\Delta E_{ads}$  y las  $E_a$ . Es decir, que ambos modelos empleados, predicen de manera acertada las barreras energéticas que deberán superar los átomos de  $H$  y  $O$ , para difundir en los metales.



**Figura 6.4:** Diferencia de las energías, entre el primer y segundo sitios más estables para la adsorción ( $\Delta E_{ads}$ ) y energías de activación ( $E_a$ ) obtenidas a partir de: (a) modelo de *cluster*. (b) Modelo de *slab* periódico. (c) Energías de activación ( $E_a$ ) obtenidas con los dos modelos empleados.

Por su parte en la Figura 6.4(c), se pretende contrastar las energías de activación calculadas con los dos modelos empleados. Puede observarse para todos los casos, que siempre se obtuvieron  $E_a$  más pequeñas cuando se empleó el modelo de *slab* periódico.

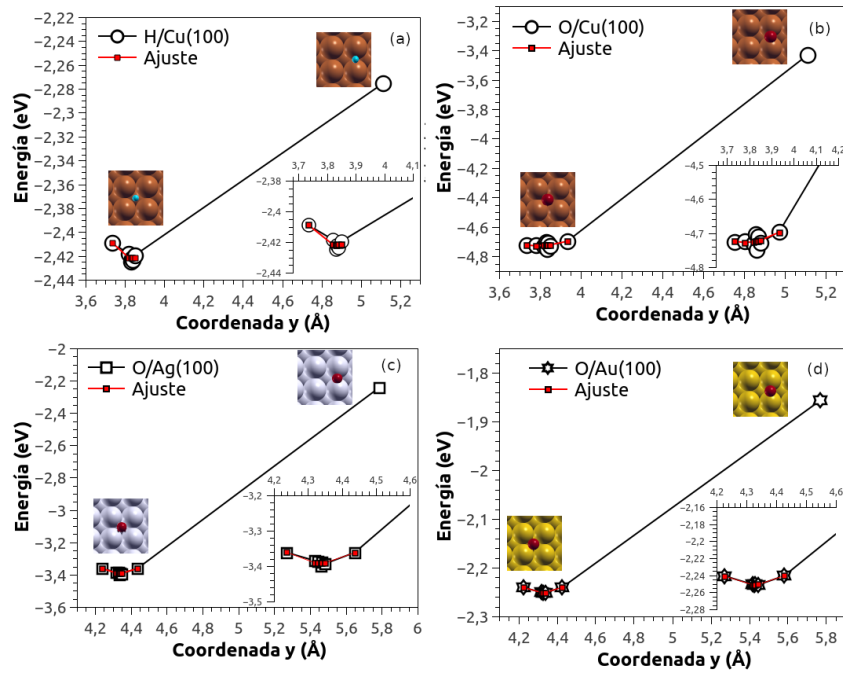
Sin embargo, en función de lo calculado según el modelo de *slab* para el sistema  $O/Au(100)$ , se encontró un comportamiento particular. En principio, como puede observarse en la Figura 6.7, los mínimos encontrados por el método NEB, no coinciden con los estados inicial y final; calculados previamente como los sitios más estables para la adsorción del átomo de oxígeno en esta superficie metálica. En cuanto a la energía de activación, ésta resultó muy pequeña y por consiguiente la velocidad de difusión elevada. Para este sistema se encontró a diferencia de los demás sistemas comparados, una discrepancia muy marcada en las  $E_{act}$  calculadas por los modelos considerados.

### Velocidades de difusión

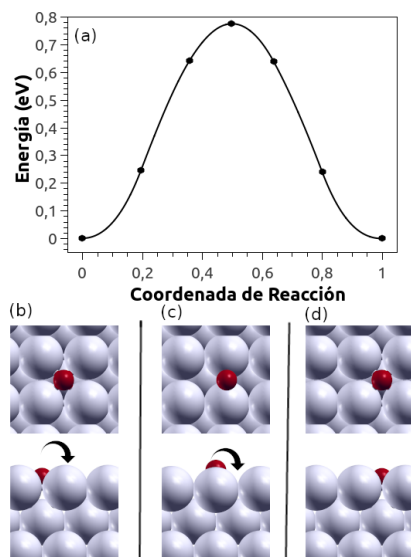
Las velocidades de difusión, se calcularon empleando la teoría de las velocidades absolutas, tal como se mencionó en la Sección 3.3.4 del Capítulo 3, por lo que se recomienda referirse allí, para una completa descripción de la metodología empleada.

De los resultados expuestos en las Tablas 6.1, 6.2 y Figuras 6.4(a) y (b), se puede realizar un primera aproximación cualitativa, acerca de las velocidades de difusión de los diferentes sistemas estudiados, considerando los dos modelos aplicados. En este sentido, las velocidades de difusión aumentarán según:

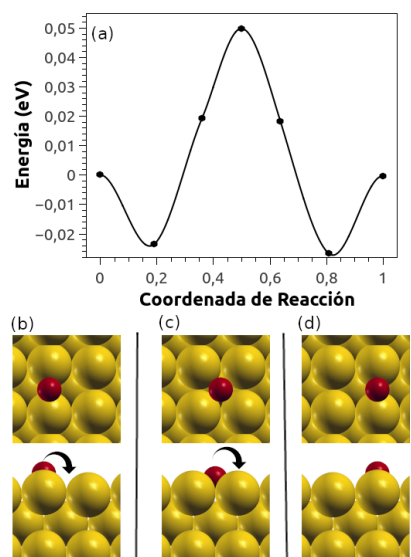
- Modelo de *cluster*:  $O/Cu(100) < O/Ag(100) < O/Au(100) < H/Cu(100)$ .
- Modelo de *slab* periódico:  $O/Cu(100) < O/Ag(100) < O/Pt(100) < O/Au(100)$ .



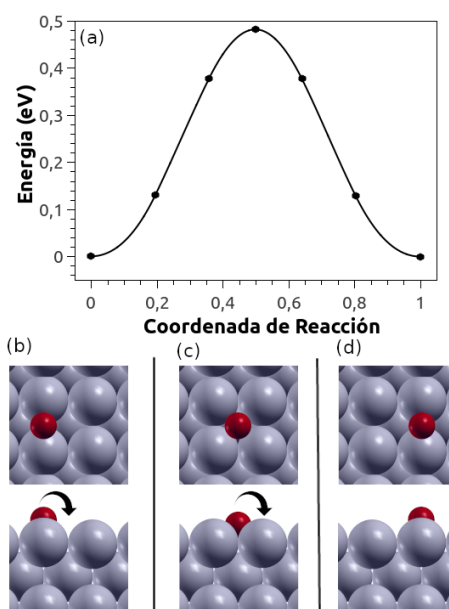
**Figura 6.5:** Energías de adsorción en función de la coordenada  $y$  para: (a) Difusión del  $H$  sobre  $Cu(100)$ . (b) (c) y (d) Difusión del  $O$  sobre  $Cu(100)$ ,  $Ag(100)$  y  $Au(100)$ , respectivamente.



**Figura 6.6:** (a) Energía del sistema como una función del camino de difusión para el átomo de  $O$  sobre la superficie de  $Ag(100)$ , desde un sitio *hollow* a otro sitio *hollow*, pasando a través de uno *bridge*. Vistas superior y lateral de (b) estado inicial, (c) estado de transición y (d) estado final.



**Figura 6.7:** (a) Energía del sistema como una función del camino de difusión para el átomo de  $O$  sobre la superficie de  $Au(100)$ , desde un sitio *bridge* a otro sitio *bridge*, pasando a través de uno *hollow*. Vistas superior y lateral de (b) estado inicial, (c) estado de transición y (d) estado final.



**Figura 6.8:** (a) Energía del sistema como una función del camino de difusión para el átomo de  $O$  sobre la superficie de  $Pt(100)$ , desde un sitio *bridge* a otro sitio *bridge*, pasando a través de uno *hollow*. Vistas superior y lateral de (b) estado inicial, (c) estado de transición y (d) estado final.

Esta aproximación se confirma luego, una vez realizados los cálculos pertinentes. Los resultados obtenidos de las velocidades de difusión se presentan en la Tabla 6.3, conjuntamente con las frecuencias vibracionales y las energías de activación correspondientes a cada sistema estudiado.

Del análisis de la misma, se desprende que el sistema  $H/Cu(100)$  registró la velocidad de difusión más alta y el sistema  $O/Cu(100)$  la velocidad de difusión más baja. Esta tendencia se respeta para ambos modelos utilizados en este estudio. Aún así, las velocidades calculadas a partir del modelo de *slab*, siempre son superiores a las calculadas por el modelo de *cluster*.

### 6.3.3. Energías de adsorción en presencia de vecinos

Se calcularon las energías de adsorción, empleando el modelo de *cluster*, pero esta vez en presencia de los primeros vecinos más cercanos, y se muestran en la Tabla 6.4.

Suponiendo interacciones de pares entre el átomo central y cada uno de los primeros átomos vecinos, el valor de  $J$  (energía de interacción de pares promedio) se estimó de acuerdo con:

$$J = J(n) = \frac{1}{n}[E_{ads}(n) - E_{ads}(0)] \quad (6.2)$$

$n$  es el número de vecinos para la configuración considerada.

Para todos los sistemas, los valores de  $J$  son positivos, lo que indica una interacción repulsiva entre los vecinos más cercanos. Destaca el sistema  $O/Cu(100)$ , para el cual, los valores de  $J$ , además de resultar positivos, son significativamente mayores, indicando esto, interacciones repulsivas muy fuertes entre los átomos de  $O$  vecinos más cercanos.

Se incorporó a la Tabla 6.4, los resultados previos calculados a partir de considerar el modelo de *slab* periódico [72, 73], a modo de poder realizar un análisis comparativo de los mismos.

Se observa una tendencia similar en cuanto a las energías de interacción ( $J$ ), resultando todas repulsivas; excepto para el sistema  $H/Ag(100)$ , calculadas según el modelo de *slab* periódico, que registró valores de  $J$  positivos sólo en presencia de 4 átomos vecinos.

Se encontró que las energías de adsorción, registradas a partir de considerar el modelo de *cluster*, presentaron mayor dependencia respecto al cubrimiento.

### 6.3.4. Comparación de los modelos empleados

Como puede verse en las Tablas 6.1 y 6.2, la aplicación de los diferentes modelos, definitivamente influye en las energías de adsorción. En términos generales,

las energías aumentan considerablemente, cuando el modelo cambia del *cluster* al modelo periódico. Las diferencias registradas entre un modelo y otro (considerando sólo la energía de los sitios geoméricamente más estables), varían entre 1,03 a 1,30 eV, para los sistemas  $H/M(100)$  y entre 1,90 a 2,52 eV, para los sistemas  $O/M(100)$ .

Del análisis de la Tabla 6.3, se distingue que ambos modelos coinciden en cuanto a la tendencia para estimar cuál de los sistemas resultará ser el más veloz o el más lento. Sin embargo, los valores de las velocidades registrados varían al aplicar un modelo u otro.

Por otro lado, al comparar los resultados de la Tabla 6.4, se distingue la dependencia de las energías con el cubrimiento de la superficie, encontrándose un aumento de la energía (valores más positivos) al aumentar la cantidad de vecinos (excepto para el sistema  $H/Ag(100)$ ). En este sentido, el caso más notable resulta el obtenido mediante el modelo de *cluster* para los sistemas  $O/Cu(100)$  y  $O/Ag(100)$ .

Se comprueba que una de las principales limitaciones del modelo de *cluster* en contraste con el de *slab* periódico, está relacionada con el número pequeño de átomos que se contempla para los cálculos. Lo que puede resultar inadecuado para estudiar estos sistemas, cuya densidad electrónica se caracteriza por su gran deslocalización y sólo se logra alcanzar a un cierto tamaño. Sin embargo, pese a su sencillez, resulta ser muy útil para obtener propiedades locales. Permitiría una exploración inicial del sistema en estudio, por ejemplo, para determinar geometrías de adsorción, con costos computacionales relativamente más bajos que los se requiere al momento de trabajar con un modelo periódico [65–67].

Se considera que el modelo periódico, proporciona una descripción mucho más realista de una superficie metálica que el modelo de *cluster*, por lo que proveería una descripción mucho mejor de los sistemas estudiados.

## 6.4. Conclusiones

Se estudió la adsorción y la difusión de átomos de hidrógeno y oxígeno sobre diferentes superficies metálicas con orientación 100, aplicando diferentes modelos dentro de la aproximación de DFT.

Los cálculos de la interacción del oxígeno con los *clusters* y *slabs*, presentados en la Sección 6.3.1, muestran claramente que el sitio *hollow* resultó ser el más favorable para la adsorción en cobre, plata y oro. Excepto para el caso de la adsorción del oxígeno en oro, cuya energía calculada según el modelo de *slab*, resultó favorecer al sitio *bridge*. Mientras tanto, para el átomo de hidrógeno, los resultados muestran al sitio *hollow* como al más favorable para adsorber en los *clusters*  $Cu_{48}$  y  $Ag_{48}$  y al *bridge* como el más estable para hacerlo en el *cluster*



$Au_{48}$ . Esto coincide con los resultados obtenidos utilizando el modelo de *slab*.

A pesar de respetar una tendencia respecto a las geometrías para la adsorción, las energías difieren de un modelo a otro.

Por otro lado, las energías de adsorción calculadas revelaron que las interacciones entre los adsorbatos y las superficies aumentan en el siguiente orden:  $O/Cu(100) < O/Ag(100) < H/Cu(100)$ . De manera similar lo hacen las energías de activación y velocidades de difusión, como puede observarse de los resultados expuestos en la Sección 6.3.2. Se observa una tendencia tanto para la adsorción de  $O$  como para la del átomo de  $H$ , en la serie  $Cu, Ag, Au$  (grupo 11 de la tabla periódica) que consiste en una disminución en valor absoluto en la energía de adsorción a medida que aumenta el tamaño del átomo.

Es decir que de los diferentes sistemas estudiados, el hidrógeno siempre difundió más velozmente sobre la superficie de  $Cu(100)$  y el oxígeno lo hizo más lentamente, sobre esta misma superficie metálica. Esto se da igual para los dos modelos aplicados, siempre con diferencias en los valores obtenidos.

Los cálculos de la interacción del oxígeno con los *clusters* y *slabs*, presentados en la Sección 6.3.3, muestran una fuerte dependencia de las energías con el cubrimiento, sobre todo para los sistemas que se estudiaron a partir del modelo de *cluster*.

De todo lo expuesto, se concluye que los resultados estructurales obtenidos a partir del modelo de *cluster* y de *slab* periódico muestran, cualitativamente las mismas tendencias.

Modelo	Adsorbato	Superficie	Sitio	$E_{ads}(eV)$	$d_{A-Sup}(\text{Å})$
<i>Slab</i>	$H$	$Pt(100)^a$	<i>Hollow</i>	-3,62	0,57
			<i>Bridge</i>	-3,96	1,02
			<i>Top</i>	-3,74	1,57
		$Cu(100)^a$	<i>Hollow</i>	-3,42	0,45
			<i>Bridge</i>	-3,27	1,03
			<i>Top</i>	-2,44	1,67
		$Ag(100)^a$	<i>Hollow</i>	-3,00	0,33
			<i>Bridge</i>	-2,95	1,03
			<i>Top</i>	-2,44	1,67
	$Au(100)^a$	<i>Bridge</i>	-3,27	0,89	
		<i>Top</i>	-2,87	1,60	
	$O$	$Pt(100)$	<i>Hollow</i>	-5,47	1,06
			<i>Bridge</i>	-5,92	1,29
			<i>Top</i>	-4,85	1,84
		$Cu(100)^b$	<i>Hollow</i>	-6,65	0,76
			<i>Bridge</i>	-5,84	1,23
			<i>Top</i>	-3,99	2,03
$Ag(100)$		<i>Hollow</i>	-5,58	0,64	
		<i>Bridge</i>	-4,84	1,33	
		<i>Top</i>	-3,78	2,01	
$Au(100)$		<i>Hollow</i>	-4,64	0,86	
		<i>Bridge</i>	-4,77	1,26	
		<i>Top</i>	-3,53	1,93	

<sup>a</sup>Referencia[68].

<sup>b</sup>Referencia[74].

**Tabla 6.2:** Energías de adsorción ( $E_{ads}$ ) y distancias al plano de la superficie ( $d_{A-Sup}$ ), de los átomos de  $H$  y  $O$ , en los diferentes sitios de adsorción posibles, considerando el modelo de *slab* periódico.

Método	Modelo	Adsorbato	Superficie	$\nu$ (s <sup>-1</sup> )	$E_a$ (eV)	$v$ (s <sup>-1</sup> )
B3LYP	Cluster	<i>H</i>	<i>Cu</i> (100)	$1,28 \times 10^{13}$	0,22	$0,24 \times 10^{10}$
		<i>O</i>	<i>Cu</i> (100)	$0,63 \times 10^{13}$	1,30	$1,03 \times 10^{-09}$
			<i>Ag</i> (100)	$0,95 \times 10^{13}$	1,15	$5,13 \times 10^{-07}$
			<i>Au</i> (100)	$0,56 \times 10^{13}$	0,39	$1,35 \times 10^{06}$
GGA-PBE	Slab	<i>H</i>	<i>Cu</i> (100) <sup>a</sup>	$3,99 \times 10^{13}$	0,17	$4,93 \times 10^{10}$
		<i>O</i>	<i>Pt</i> (100)	$0,94 \times 10^{13}$	0,48	$7,59 \times 10^{04}$
			<i>Cu</i> (100) <sup>b</sup>	$1,65 \times 10^{13}$	0,81	0,33
			<i>Ag</i> (100)	$1,24 \times 10^{13}$	0,77	1,20
			<i>Au</i> (100)	$0,84 \times 10^{13}$	0,07	$4,78 \times 10^{11}$

<sup>a</sup>Referencia[68].

<sup>b</sup>Referencia[74].

**Tabla 6.3:** Frecuencias vibracionales alrededor del mínimo ( $\nu$ ); energías de activación ( $E_a$ ) y velocidades de difusión ( $v$ ) para los sistemas en estudio, para una temperatura de  $T = 300$  K.

**Tabla 6.4:** Energías de adsorción ( $E_{ads}$ ) y energías de interacción de pares promedio ( $J$ ) para el átomo de  $H$  u  $O$ , de acuerdo con el número de primeros vecinos más cercanos sobre la superficies (100) de  $Cu$  u  $Ag$ .

Método	Modelo	Adsorbato	Superficie	0V	1V	2V-p1	2V-p2	3V	4V	
<b>B3LYP</b>	<i>Cluster</i>	$H$	$Cu(100)$	$E_{ads}$ (eV)	-2,39	-2,12	-2,09	-2,07	-1,99	-2,09
			$J$	0,27	0,15	0,16	0,13	0,07		
			$Ag(100)$	$E_{ads}$ (eV)	-1,91	-1,59	-1,52	-1,59	-1,48	-1,57
	$O$	$J$	0,32	0,19	0,16	0,14	0,08			
		$Cu(100)$	$E_{ads}$ (eV)	-4,75	-4,03	-3,07	-3,42	-2,22	-1,11	
		$J$	0,72	0,84	0,66	0,84	0,91			
<b>GGA-PBE</b>	<i>Slab</i>	$H$	$Ag(100)^b$	$E_{ads}$ (eV)	-3,40	-2,94	-2,50	-2,21	-1,68	-1,25
			$J$	0,46	0,45	0,59	0,57	0,54		
			$Cu(100)^{a,b}$	$E_{ads}$ (eV)	-3,60	-3,58	-3,58	-3,56	-3,54	-3,47
	$O$	$J$	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,0325		
		$Ag(100)^b$	$E_{ads}$ (eV)	-3,36	-3,38	-3,42	-3,37	-3,39	-3,21	
		$J$	-0,02	-0,03	-0,005	-0,01	0,0375			
$O$	$Cu(100)^b$	$E_{ads}$ (eV)	-7,01	-6,54	-6,17	-5,36	-5,35	-4,76		
	$J$	0,47	0,42	0,825	0,5533	0,5625				

<sup>a</sup> Referencia [72].  
<sup>b</sup> Referencia [73].

## **Parte III**

# **Simulación computacional: Métodos Monte Carlo**



## Capítulo 7

# Percolación de átomos de hidrógeno adsorbidos en superficies de $Cu(100)$ : Técnicas de DFT, Monte Carlo y escaleo de tamaño finito

---

International Journal of Hydrogen Energy 2019, 44, 7083 - 7094.

Elizabeth del V. Gómez<sup>(1)</sup>, Lucía B. Avalor<sup>(1)</sup>  
& M. Cecilia Gimenez<sup>(1)</sup>

(1) IFEG, CONICET, FaMAF, UNC, Córdoba, Argentina.

---

### 7.1. Introducción.

La percolación es un tema ampliamente estudiado, desde un punto de vista teórico [81–88]. En el presente capítulo se representa una aplicación de esta teoría a un sistema real, a saber, la adsorción de átomos de hidrógeno en una superficie de  $Cu(100)$ . La importancia de este estudio radica en la comprensión de las propiedades geométricas de los átomos de hidrógeno adsorbidos en una red bidimensional y en la caracterización de la distribución espacial de ellos y la formación de *clusters*. El hidrógeno adsorbido puede cambiar las propiedades de la superficie del  $Cu$ . En este sentido, la percolación de hidrógeno en las superficies de cobre es útil, por ejemplo, en la industria metalúrgica, donde se realizan estudios del estrés/deformación de los materiales durante la deposición química de  $Cu$ . El efecto de la reacción de la evolución del hidrógeno en el estrés de los materiales no se comprende completamente, y las investigaciones de corto alcance proporcionan una manera útil de estimar dónde ocurrirá la percolación [89].

El problema de percolación es uno de los problemas centrales en la mecánica estadística, y la investigación en este campo todavía está en vigor [81, 82, 90–98]. En el modelo de percolación tradicional, los sitios de una red se ocupan aleatoriamente con una probabilidad  $p_s$  o están vacíos con una probabilidad de  $1 - p_s$ . Los sitios vecinos próximos ocupados forman estructuras llamadas islas o *clusters*.

La idea principal de la teoría clásica de la percolación se basa en encontrar el grado de cubrimiento mínimo de partículas adsorbidas para las cuales una isla atraviesa por todo el sistema [95]. Este valor particular del grado de cubrimiento se denomina umbral de percolación y determina una transición de fase en el sistema, donde se separa una fase de islas finitas de una fase donde está presente una isla macroscópica o infinita.

De hecho, la mayoría de los estudios de percolación se aplican a partículas que se depositan irreversiblemente [83]. Sin embargo, en varios sistemas de importancia teórica y práctica, las partículas adsorbidas están en equilibrio termodinámico y la distribución espacial del adsorbato también se puede caracterizar utilizando el modelo de percolación [84–88].

En este capítulo, se presenta el estudio de percolación aplicado a un sistema real, la adsorción de átomos de hidrógeno en superficies de  $Cu(100)$ . Las energías de adsorción se calculan mediante cálculos de DFT, teniendo en cuenta los diferentes entornos, de acuerdo con el número de átomos de hidrógeno adsorbidos en los sitios vecinos más cercanos. Esta información se tiene en cuenta en las simulaciones de Monte Carlo y se calcula el umbral de percolación para diferentes temperaturas produciendo un diagrama de fases que separa las regiones percolantes de las no percolantes.

## 7.2. Modelo y método de cálculo

### 7.2.1. Cálculos de DFT

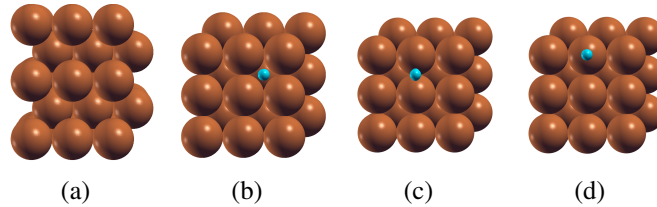
Todos los cálculos de DFT se realizaron con paquetes del programa QUANTUM-ESPRESSO [33], al igual que los cálculos realizados en los Capítulos 3, 4 y 5.

Se recomienda entonces, para obtener una completa descripción de la metodología, referirse a la Sección 5.2, ya que se utilizó este modelo.

Se estudió la adsorción en los tres posibles sitios (*hollow*, *bridge* y *top*) para la superficie (100), como se muestra en la Figura 7.1.

Se calcularon luego, las energías de adsorción en los sitios *hollow* en presencia de 1, 2, 3 y 4 átomos de hidrógeno vecinos.





**Figura 7.1:** Sistema  $H$  sobre  $Cu(100)$ . Vistas lateral (7.1(a)) y superior en posiciones *hollow* (7.1(b)), *bridge* (7.1(c)) y *top* (7.1(d)).

### 7.2.2. Esquema de simulación Monte Carlo

En simulaciones por computadora, los modelos reticulares son muy útiles en los estudios de adsorción en superficies, ya que permiten tratar una gran cantidad de partículas [99–102].

Consideremos una superficie de  $Cu(100)$  representada por una red cuadrada bidimensional de  $M = L \times L$  sitios con condiciones de contorno periódicas. Cada sitio de adsorción se puede describir como ocupado por un átomo de hidrógeno o vacío.

La simulación consiste en la realización de un cierto número de Pasos Monte Carlo (MCS) para equilibrar el sistema (es decir, alcanzar una distribución cercana al equilibrio, en la que no quede memoria del estado inicial), y luego otro conjunto de MCS para evaluar, las cantidades termodinámicas de interés (como el grado de cubrimiento o la probabilidad de percolación) para obtener el valor promedio.

Para el caso de las isotermas de adsorción, esto se realiza para valores fijos de temperatura y potencial químico (ensamble gran canónico).

Por otro lado, para el estudio de la percolación, la temperatura y el grado de cubrimiento permanecen constante para cada simulación.

Cada MCS implica la realización de  $M$  procesos (ensayos).

En el caso del ensamble gran canónico, cada prueba consiste en selección aleatoria de un sitio de la red, con la aparición de uno de los siguientes procesos:

- a) Si el sitio está vacío (ocupación 0), se intenta la adsorción de un átomo de hidrógeno (obteniendo ocupación 1).
- b) Si el sitio está ocupado por un átomo de hidrógeno (ocupación 1), se intenta su desorción (ocupación 0).

Por otro lado, para el ensamble canónico, cada prueba consiste en la selección aleatoria de dos sitios, y se tienen en cuenta dos casos:

- a) Si ambos sitios están vacíos (con ocupación 0), o ambos sitios están ocupados (con ocupación 1), no pasa nada.

- b) Si un sitio está ocupado por un átomo de hidrógeno (ocupación 1) y el otro está vacío (ocupación 0), se intentan intercambiar la ocupación de ambos sitios.

Este método para el ensamble canónico se conoce como dinámica de Kawasaki [103].

En todos los casos, el cambio se acepta con probabilidad:

$$P = \min\left\{1, \exp\left[-\frac{\Delta E - \mu\Delta N_a}{k_B T}\right]\right\} \quad (7.1)$$

donde  $\Delta E$  ( $\Delta N_a$ ) representa la diferencia entre las energías (número de partículas adsorbidas) de los estados final e inicial,  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura y  $\mu$  es el potencial químico. Se debe tener en cuenta que el valor de  $\Delta N_a$  es  $+1$  en el caso  $a$ ),  $-1$  en el caso  $b$ ) para el ensamble gran canónico y  $0$  en el caso del ensamble canónico. El valor de  $\Delta E$  se calcula como  $E_{ads}$  para el caso  $a$ ) y  $-E_{ads}$  para el caso  $b$ ) del ensamble gran canónico. Por otro lado, para el ensamble canónico  $\Delta E = -E_{ads,ini} + E_{ads,fin}$ , donde consideramos como inicial el sitio originalmente ocupado y como final, el sitio originalmente vacío. Para todos los casos,  $E_{ads} = E_{ads}(nn)$ ,  $nn = 0, 1, 2, 3$  o  $4$  es una función del número de sitios vecinos ocupados por átomos de hidrógeno. Las energías de adsorción se calcularon mediante DFT y se usan como parámetros para  $\Delta E$  en cada MCS.

### 7.2.3. Percolación, método de escaleo finito y exponentes críticos

La idea central de la teoría de percolación se basa en encontrar el mínimo grado de cubrimiento para el cual una isla se extiende de un lado al otro del sistema. Este valor particular del grado de cubrimiento se denomina umbral de percolación y determina una transición de fase en el sistema. En el presente capítulo buscamos el valor de  $\theta_c$  (umbral de percolación) para el que se produce la percolación para una temperatura dada.

El umbral de percolación representa una transición de fase geométrica y, como toda transición de fase de segundo orden, en las cercanías de la misma, las propiedades del sistema se aproximan al valor crítico con exponentes característicos, los cuales determinan la universalidad a la que pertenece cada transición. En el caso de la deposición aleatoria de partículas en una red cuadrada, se conoce que los principales exponentes son:  $\nu$ ,  $\gamma$  y  $\beta$  [95].

Como predice la teoría de escaleo [104], cuanto más grande sea el sistema estudiado, más precisos son los valores del umbral obtenido. Por lo tanto, la teoría de escaleo de tamaño finito nos da la base para obtener el umbral de percolación y los exponentes críticos de un sistema con una precisión razonable. Para este

propósito, la probabilidad  $R = R_L^U(\theta)$  que una red de  $L \times L$  sitios percolantes de concentración  $\theta$ , se define como la probabilidad de encontrar un *cluster* percolante en alguna de la dos direcciones del plano de la superficie (es decir, en direcciones  $x$  ó  $y$ ) [95, 105].

Se empleó el algoritmo de Hoshen y Kopelman [106] para cada simulación canónica, para estudiar la distribución de islas y la percolación. Así se analizaron  $n$  estados de la superficie para obtener el número  $m^U$  de estados que contienen un *cluster* percolante. Se define entonces,  $R_L^U = m^U/n$ . Este procedimiento se repite para cada grado de cubrimiento ( $\theta$ ) y se obtienen las curvas de  $R_L^U(\theta)$  en función de  $\theta$ . En el presente, un conjunto de  $n = 10000$  muestras se consideran para el tamaño de red  $L$  ( $L= 100, 150, 200, 250, 300$ ).

Además de la probabilidad de percolación,  $R_L^U(\theta)$ , se calcularon, el parámetro de orden de percolación ( $P = \langle S_L \rangle / M$ ) [107, 108] y la susceptibilidad ( $\chi = [\langle S_L^2 \rangle - \langle S_L \rangle^2] / 2L^2$ ) para cada modelo, donde  $S_L$  es el tamaño del isla más grande y  $\langle \dots \rangle$  representa el promedio sobre los diferentes estados (o configuraciones). Este procedimiento se repite para los diferentes tamaños de red,  $L$  y luego se extrapola  $\theta_c^U(L)$  hacia el límite  $L \rightarrow \infty$  utilizando la hipótesis de escaleo.

$$\theta_c^U(L) = \theta_c(\infty) + A^U L^{-\frac{1}{\nu}} \quad (7.2)$$

donde  $A^U$  es una constante no universal y el exponente crítico  $\nu$  se considera igual a  $\nu = 4/3$  como en el caso de la percolación aleatoria [95].

Así, a partir del ajuste lineal de  $\theta_c^U(L)$  en función de  $L^{-\frac{1}{\nu}}$ , se obtiene la ordenada al origen, que es el valor buscado de  $\theta_c(\infty)$ .

## 7.3. Resultados y discusión

### 7.3.1. Cálculos de DFT

Las energías de adsorción para el átomo de hidrógeno en los diferentes sitios posibles se calcularon de acuerdo con:

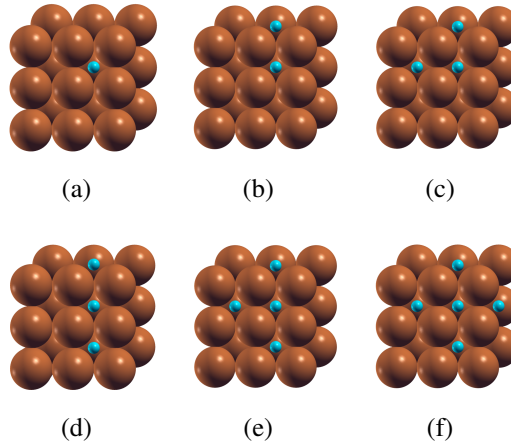
$$E_{ads} = E_{H/slab} - (E_{slab} + E_H) \quad (7.3)$$

donde  $E_{H/slab}$  es la energía del sistema completo, incluida la superficie de cobre y el átomo de hidrógeno,  $E_{slab}$  es la energía de la superficie limpia y  $E_H$  es la energía correspondiente al átomo de hidrógeno en vacío.

Tanto las energías de adsorción como las distancias obtenidas se resumen en la Tabla 7.1. Se puede notar que el sitio de adsorción más favorable para el átomo de hidrógeno en la superficie de  $Cu(100)$  es la posición *hollow*, con  $E_{ads} = -3,60$  eV, en coincidencia con resultados previos [7, 45, 68].

	$H/Cu(100)$		
	<i>Hollow</i>	<i>Bridge</i>	<i>Top</i>
$E_{ads}$ (eV)	-3,60	-3,46	-2,92
$d_{H-Sup}$ (Å)	0,51	1,04	1,54

**Tabla 7.1:** Energías de adsorción para el átomo de hidrógeno en los diferentes sitios de adsorción ( $E_{ads}$ ) y distancias entre el átomo de  $H$  y el plano de la superficie ( $d_{H-Sup}$ ).



**Figura 7.2:** Posibles entornos para la adsorción del átomo de  $H$  sobre la superficie de  $Cu(100)$ , de acuerdo al número de vecinos.

Una vez que se determinó el sitio más favorable para la adsorción de  $H$  en  $Cu(100)$ , se calcularon las energías de adsorción, pero esta vez, en presencia de los primeros vecinos, como se muestra en la Figura 7.2.

Las energías de adsorción correspondientes a los diferentes entornos se muestran en la Tabla 7.2. Dichos valores han sido expuestos previamente en la Tabla 5.2 del Capítulo 5, pero se informan nuevamente en el presente capítulo para facilitar su lectura.

Asumiendo las interacciones de pares entre el átomo central y cada uno de los primeros átomos vecinos, el valor de  $J$  (energía de interacción de par promedio) se estimó de acuerdo con:

$$J = J(n) = \frac{1}{n} [E_{ads}(n) - E_{ads}(0)] \quad (7.4)$$

siendo  $n$  el número de vecinos para la configuración considerada.

Para dos vecinos, son posibles dos configuraciones diferentes, por lo que hemos tomado el valor promedio ( $-3,57$  eV) en las simulaciones de Monte Carlo.

		$H/Cu(100)$					
		$0V$	$1V$	$2V-p1$	$2V-p2$	$3V$	$4V$
$E_{ads}(eV)$		-3,60	-3,58	-3,58	-3,56	-3,54	-3,47
$J$			0,02	0,01	0,02	0,02	0,03

**Tabla 7.2:** Energías de adsorción ( $E_{ads}$ ) y energías de interacción de a pares promedio ( $J$ ) para el átomo de  $H$ , de acuerdo al número de primeros vecinos de  $H$  sobre la superficie de  $Cu(100)$ .  $2V - p1$  y  $2V - p2$  corresponden a la posición 1 (7.2(c)) y la posición 2 (7.2(d)), respectivamente, en la Figura 7.2.

Esta aproximación se realiza con el fin de simplificar el modelo y se espera que, en promedio, la diferencia entre los dos valores no sea significativa.

Se encontró un comportamiento no lineal para las interacciones laterales, siendo todas repulsivas. Para el caso de la configuración con cuatro vecinos, la magnitud de la interacción fue mayor.

Estas diferencias son más importantes para bajas temperaturas, ya que a altas temperaturas, el efecto de las interacciones laterales se reduce mediante el término:  $\exp(-\Delta E/k_B T)$  en las simulaciones de Monte Carlo.

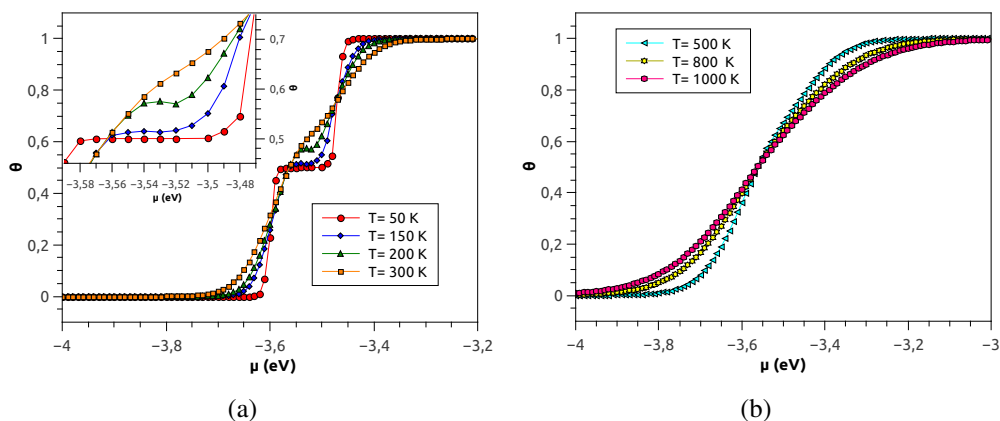
Este tipo de interacciones laterales repulsivas no aditivas se estudiaron por Pinto *et al.* [109, 110] en el contexto de problemas de percolación y se encontró un comportamiento particular e interesante para esos sistemas. En ese caso, el modelo empleado fue uno matemático ideal. Por otro lado, en el presente caso, basado en cálculos de DFT realistas, hemos encontrado un sistema con características similares.

### 7.3.2. Simulaciones Monte Carlo. Isotermas de adsorción

Por medio de simulaciones de Monte Carlo gran canónicas, se simularon isotermas de adsorción (grado de cubrimiento,  $\theta$ , como función del potencial químico,  $\mu$ ) a diferentes temperaturas, para sistemas de tamaño  $L \times L = 100 \times 100$ .

Las isotermas se muestran en la Figura 7.3. Como era de esperar, a altas temperaturas, la forma general se asemeja a las isotermas de tipo Langmuir, debido al hecho de que a alta  $T$ , la relación  $\Delta E/k_B T$  se hizo relativamente pequeña. Así, la isoterma final es menos dependiente de la interacción lateral. Por otro lado, para temperaturas suficientemente bajas, se encontró una meseta en  $\theta = 0,5$  correspondiente a una estructura de tablero de ajedrez, como se esperaba para las interacciones laterales repulsivas.

Para  $T = 50 K$ , esta meseta se extiende entre  $\mu \approx -3,60 eV$  y  $\mu \approx -3,47 eV$ , en concordancia con el rango de energías de adsorción correspondientes a las



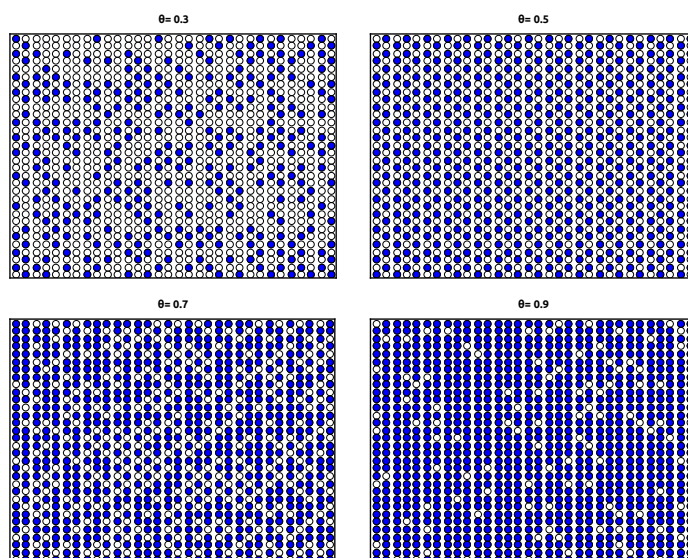
**Figura 7.3:** Isotermas de adsorción, grado de cubrimiento  $\theta$ , como función del potencial químico,  $\mu$  para el  $H$  sobre  $Cu(100)$  a bajas temperaturas (7.3(a)) y altas temperaturas (7.3(b)). *Inset* de la Figura 7.3(a): Aproximación de la región de mesetas.

diferentes configuraciones. Las observaciones anteriores para los casos límite se pueden entender fácilmente sobre la base del conocimiento de las simulaciones clásicas de Monte Carlo. Sin embargo, a temperaturas intermedias, se encuentra un comportamiento inusual. Por ejemplo, a  $T = 200 K$ , la meseta se produce a mayores valores de  $\theta$  (entre  $\theta = 0,57$  y  $\theta = 0,58$ ) y presenta un pequeño máximo local y un pequeño mínimo local, alrededor de  $\mu \approx -3,53 eV$  y  $\mu \approx -3,52 eV$ , respectivamente. Esto se puede explicar por la no linealidad de las interacciones laterales, como un comportamiento emergente que aún no se comprende completamente. Pero podría asociarse con la simplicidad del modelo, que solo toma en cuenta a los primeros vecinos. De hecho, la no linealidad de las interacciones de a pares puede traer consecuencias a las interacciones de orden superior.

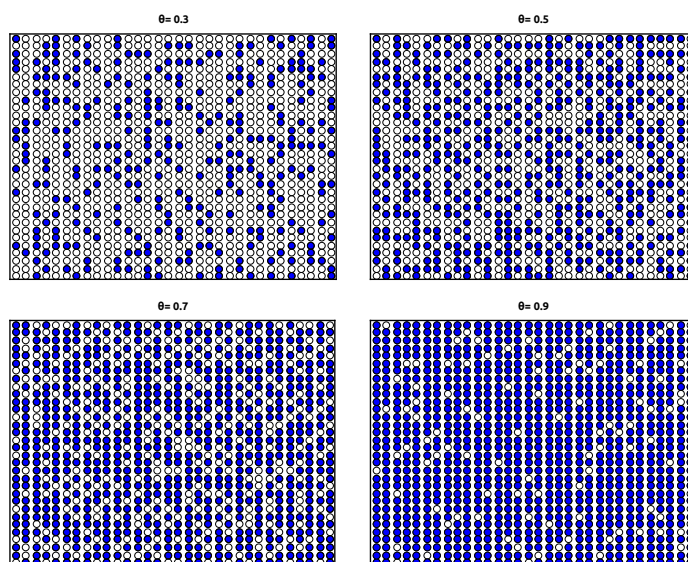
Para obtener cierta intuición sobre la distribución microscópica de átomos de hidrógeno en la superficie, se realizaron algunas simulaciones canónicas de Monte Carlo, a grados de cubrimientos fijos. Se presentan *frames* a dos temperaturas diferentes en las Figuras 7.4 y 7.5.

Para bajas temperaturas ( $T = 50 K$  en este caso), en bajos cubrimientos, no se observan posiciones ocupadas por vecinos más cercanos, debido a las interacciones laterales repulsivas. Esto se puede ver para  $\theta = 0,3$  y  $\theta = 0,5$ . En este último caso, se puede observar una estructura perfecta similar a un tablero de ajedrez, con los sitios alternativamente ocupados y desocupados. Para altos grados de cubrimiento ( $\theta = 0,7$  y  $\theta = 0,9$ ), se puede ver que los pocos sitios vacíos no ocupan posiciones cercanas.

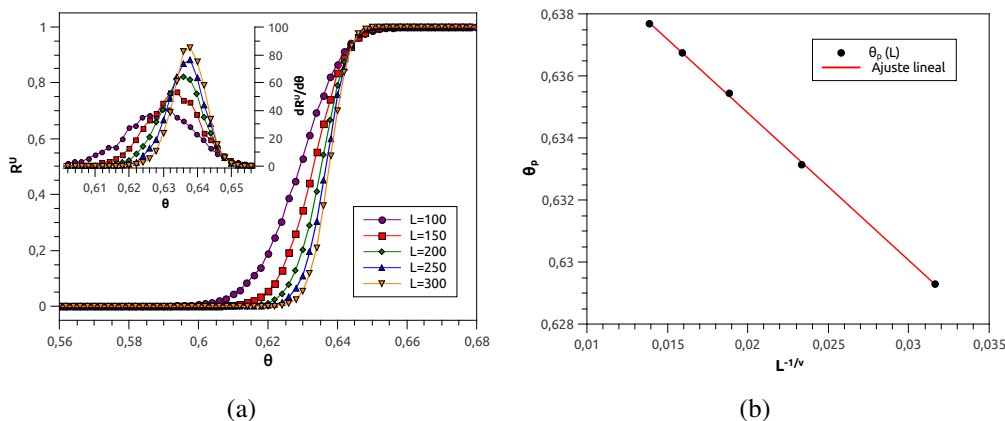
Para altas temperaturas ( $T = 300 K$  en el caso de Figura 7.5) la distribución



**Figura 7.4:** *Frames* para cuatro grados de cubrimiento del  $H$  sobre  $Cu(100)$  para  $T = 50$  K. Los sitios ocupados están marcados como sólidos.



**Figura 7.5:** *Frames* para cuatro grados de cubrimiento del  $H$  sobre  $Cu(100)$  para  $T = 300$  K. Los sitios ocupados están marcados como sólidos.



**Figura 7.6:** 7.6(a):  $R^U$  en función de  $\theta$ , para diferente tamaño de sistemas y  $T = 300 K$ . *Inset:* Derivada de  $R^U$  en función de  $\theta$ . 7.6(b): Umbral de percolación,  $\theta_p$  en función de  $L^{-1/\nu}$  para  $T = 300 K$ .

del adsorbato parece ser más aleatoria, y es difícil encontrar cierta regularidad simplemente mirando los *frames*. Para cuantificar la distribución del adsorbato para diferentes grados de cubrimiento y temperaturas, se calculó el número promedio de vecinos y se analiza en la siguiente sección.

### 7.3.3. Percolación, diagrama de fases y primeros vecinos

El umbral de percolación para la adsorción de  $H$  en la superficie  $Cu(100)$  se calculó para diferentes temperaturas. Para hacer eso, se hicieron simulaciones canónicas de Monte Carlo, de acuerdo con la dinámica de Kawasaki [103]. Para cada grado de cubrimiento, se calculó la probabilidad de percolación  $R^U(\theta)$  y se representó gráficamente como una función de  $\theta$ . Esto se hizo para diferentes tamaños de sistema, para cada temperatura (Figura 7.6(a) para el caso de  $T = 300 K$ ).

El umbral de percolación se calcula indirectamente mediante técnicas de escaleo de tamaño finito. El valor máximo de la derivada de  $R^U(\theta)$  ajustado por una gaussiana se considera el umbral de percolación para cada tamaño de sistema  $L$ . Para extrapolar el valor de  $\theta_p$  para un sistema infinito, se hace un ajuste lineal para  $\theta_p(L)$  como una función de  $L^{-1/\nu}$ , de acuerdo con la ecuación 7.2. Esto se muestra en la Figura 7.6(b) para el caso de  $T = 300 K$ .

Este procedimiento se repitió para diferentes temperaturas, con el fin de obtener un diagrama de fases de  $\theta_p$  en función de  $T$ , separando las regiones de percolación de las regiones no percolantes. El diagrama de fase resultante se muestra en la Figura 7.7(c).



Para temperaturas mayores o iguales a  $T = 200 K$ , el comportamiento es el esperado para la interacción lateral repulsiva (ver referencias [85, 86] para un sistema idealizado, con interacciones lineales repulsivas). Con el aumento de la temperatura puede considerarse una disminución de las interacciones repulsivas laterales. Para bajas temperaturas (o interacciones de alta repulsión), el umbral de percolación es mayor que el esperado para la distribución aleatoria ( $\theta_P \approx 0,59$ , para la deposición aleatoria en una red cuadrada). A medida que la temperatura aumenta, el valor de  $\theta_P$  se aproxima al valor aleatorio, porque las interacciones laterales se vuelven menos significativas.

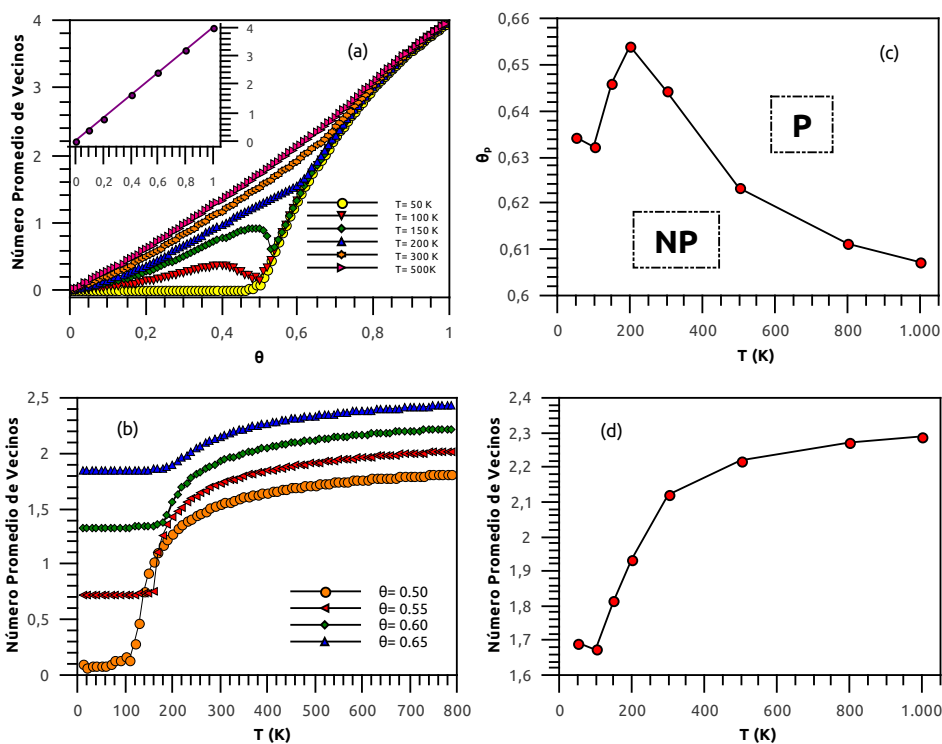
Por otro lado, para temperaturas inferiores a  $T = 200 K$ , el comportamiento es un poco extraño y no se entiende completamente. Este comportamiento puede explicarse por la no linealidad de las interacciones laterales, que parece ser más evidente a bajas temperaturas.

Como se puede ver en el Apéndice B, las curvas de  $R^U$  en función de  $\theta$  para bajas temperaturas no son tan regulares ni se comportan tan bien como a altas temperaturas. Además, los ajustes lineales para la extrapolación de  $\theta_c$  hacia el tamaño infinito del sistema se ven muy diferentes, en el sentido de que la pendiente tiene el signo opuesto a bajas temperaturas. Todas estas observaciones indican que el comportamiento a bajas temperaturas es anómalo y probablemente se deba a la no linealidad de las interacciones laterales. La repulsión es significativamente mayor para cuatro vecinos y esto puede influir en la conectividad del grupo que se extiende cerca del umbral de percolación.

La Figura 7.7(a) muestra el número promedio de primeros vecinos como una función del grado del cubrimiento, para diferentes temperaturas. Las simulaciones se realizaron en el ensamble canónico, empleando la dinámica de Kawasaki (como en el caso de los *frames* mostrado antes).

Si la distribución de los átomos de adsorbato fuera aleatoria, se esperaría una relación lineal entre el cubrimiento y  $\langle nn \rangle$  ( $\langle nn \rangle =$  número promedio de primeros vecinos para cada átomo de adsorbato), con una pendiente igual a 4 ( $\langle nn \rangle = 4 \times \theta$ ). Este es el caso de lo observado para altas temperaturas. Por otro lado, a temperaturas muy bajas ( $T = 50 K$ ),  $\langle nn \rangle \approx 0$  hasta  $\theta = 0,5$  y comienza a crecer hasta alcanzar el comportamiento lineal en altos cubrimientos. Para temperaturas inferiores a  $200 K$  aparece un comportamiento extraño: las curvas muestran un máximo, una región de disminución, y luego presenta un mínimo, justo antes de unirse a la curva correspondiente a  $T = 50 K$ . Esto podría ser un efecto de la no linealidad de las interacciones laterales.

Cuando el grado de cubrimiento es suficientemente alto (de aproximadamente  $\theta \approx 0,8$ ), todas las curvas de  $\langle nn \rangle$  vs.  $\theta$  tienden a la esperada para el sistema ideal (con pendiente igual a 4) porque, incluso para las interacciones repulsivas, cuando el sistema se ve obligado a aumentar el grado de cubrimiento, las partículas adicionales no tienen demasiadas opciones donde alojarse. Por lo



**Figura 7.7:** 7a: Número promedio de primeros vecinos en función del grado de cubrimiento, para diferentes temperaturas. 7b: Número promedio de primeros vecinos en función de la temperatura, para diferente grados de cubrimiento. 7c: Diagrama de fase,  $\theta_p$  vs  $T$ , que muestra la curva de separación de la percolación (P) y regiones no percolantes (NP). 7d: Número promedio de primeros vecinos en función de la temperatura, para diferente grados de cubrimiento, para el grado de cubrimiento de los umbrales de percolación.

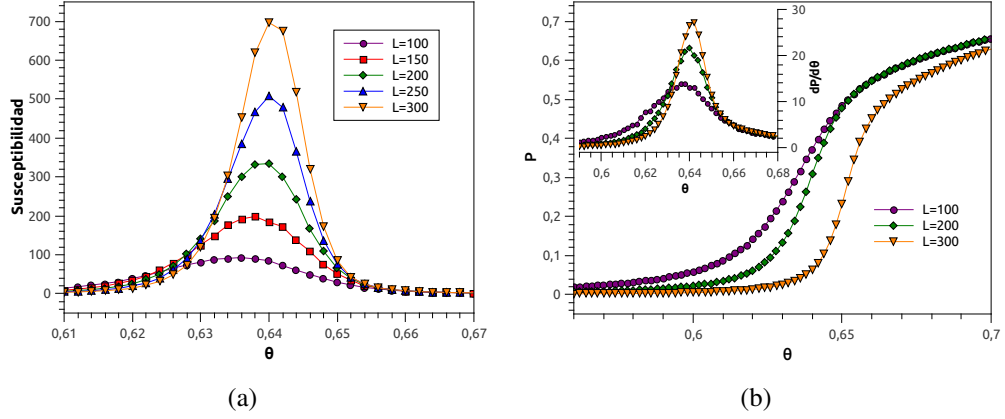
tanto, deben ocupar los sitios vacíos restantes, aumentando el número promedio de vecinos y acercándose a la curva límite. La relación con el estado de percolación está en el rango de  $\theta \approx 0,6$  a  $\theta \approx 0,66$ . En esta región, la Figura 7.7(a) muestra una marcada diferencia para temperaturas superiores o iguales a  $200 K$ , pero las curvas casi se superponen para temperaturas de hasta  $T = 200 K$ . Esta observación puede explicar el comportamiento para altas temperaturas, en el que podemos correlacionar un mayor número de vecinos con una disminución en el umbral de percolación. Por otro lado, las curvas para bajas temperaturas exhiben un comportamiento anómalo para  $\theta$ 's alrededor de  $0,5$ , lo que puede explicarse por el aumento de las interacciones laterales para cuatro vecinos (ver Tabla 7.2), en comparación con menos vecinos. El comportamiento anómalo para  $T = 100 K$  y  $T = 150 K$  entre  $\theta = 0,4$  y  $\theta = 0,55$  puede ser la clave para comprender el diagrama de fase de la Figura 7.7(c) debajo de  $T = 200 K$ . El hecho de que  $\langle nn \rangle$  presente una región de disminución con el aumento de  $\theta$  podría estar indicando de que agregar partículas a la superficie produce un reordenamiento que conduce a una estructura más dispersa. Las partículas adicionales que deben incorporarse para alcanzar el umbral de percolación pueden encontrar una mejor situación que en  $T = 200 K$ . Sin embargo, este fenómeno aún no se comprende bien y será objeto de futuras investigaciones.

Por otro lado, Figura 7.7(b) muestra el número promedio de los primeros vecinos como una función de la temperatura, para diferentes grados de cubrimientos. Para cada grado de cubrimiento, el número de vecinos es aproximadamente constante para bajas temperaturas, y luego comienza a crecer. Para  $\theta = 0,5$  y  $\theta = 0,55$ , las curvas se cruzan dos veces, para temperaturas entre  $150 K$  y  $200 K$ .

La Figura 7.7(d) muestra el número promedio de vecinos como función de la temperatura, para los valores de  $\theta$  correspondientes a los umbrales de percolación. La disminución inicial, para temperaturas de  $50 K$  a  $100 K$ , coincide con el número de vecinos y el umbral de percolación. Pero para temperaturas de  $100 K$  y más, hay un aumento monótono del número promedio de vecinos, mientras que el umbral de percolación aumenta hasta  $T = 200 K$ , donde muestra un máximo y luego comienza a disminuir para temperaturas más altas. Este hecho muestra que no hay una explicación simple de la tendencia del umbral de percolación, en términos del número promedio de vecinos.

#### 7.3.4. Parámetro de orden, susceptibilidad y exponentes críticos

La Figura 7.8 muestra la susceptibilidad y el parámetro de orden,  $P$ , como una función del grado de cubrimiento para  $T = 300 K$  y varios tamaños de sistema. El parámetro de orden es el tamaño de la isla más grande (número de átomos



**Figura 7.8:** 7.8(a): Susceptibilidad y 7.8(b): parámetro de orden en función del grado de cubrimiento para varios tamaños de sistema y temperatura  $T = 300 K$ . *Inset* para la Figura 7.8(b): Derivada de  $P$  en función de  $\theta$ .

implicados) normalizado (dividido por el tamaño del sistema).

Las curvas de probabilidad de percolación,  $R_L^U$ , susceptibilidad y parámetro de orden fueron empleados para calcular los exponentes críticos. Estos son importantes porque describen la universalidad del sistema y permiten la comprensión de los fenómenos relacionados. Los exponentes críticos  $\nu$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  se calcularon para este sistema y se compararon con los valores teóricos, que corresponden a la teoría estándar de percolación para la adsorción aleatoria en red cuadrada [95, 111].

El exponente crítico  $\nu$  se puede estimar a partir de los datos de simulación y las curvas de la probabilidad de percolación  $R_L^U$ . Uno de estos métodos es desde el máximo de la función  $dR_L^U/d\theta$ , teniendo en cuenta la siguiente relación:

$$\left(\frac{dR_L^U}{d\theta}\right)_{max} \propto L^{1/\nu} \quad (7.5)$$

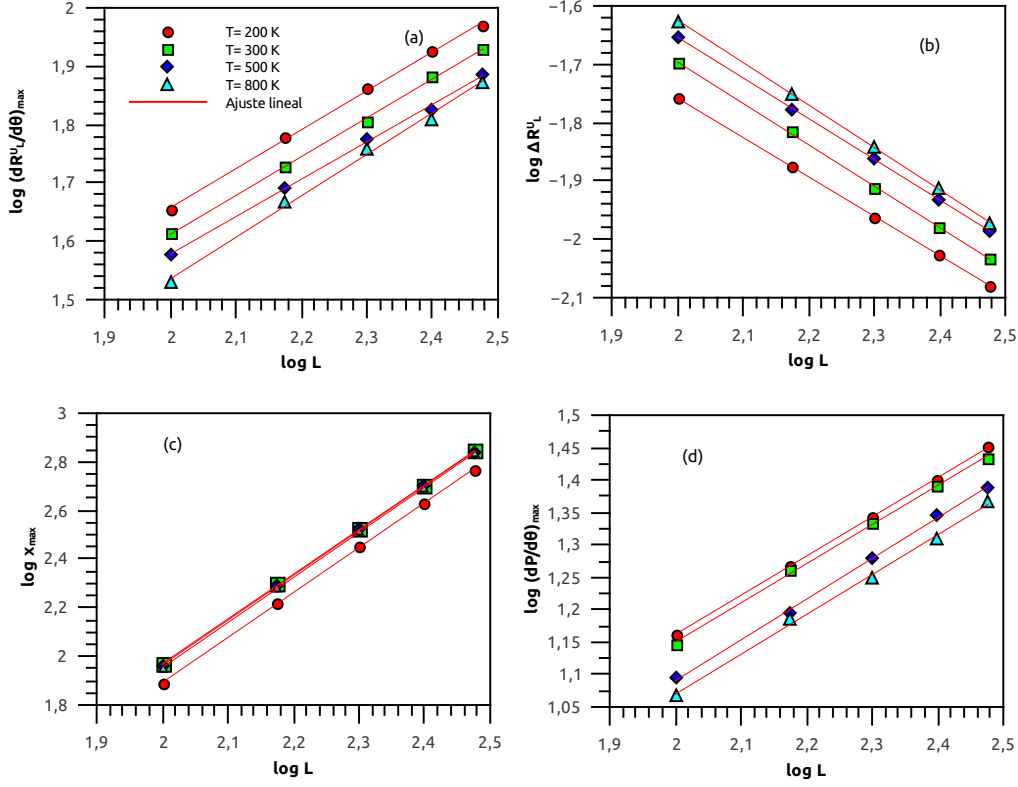
Otra forma alternativa para evaluar  $\nu$  es la desviación de la raíz cuadrática media del umbral observado a partir de sus valores promedio,  $\Delta_L^X$ , de acuerdo con:

$$\Delta R_L^U \propto L^{-1/\nu} \quad (7.6)$$

El valor exacto del exponente crítico para la percolación típica es  $\nu = 4/3$  [95].

Una vez que se conoce  $\nu$ , el exponente  $\gamma$  se puede obtener escalando el valor máximo de la susceptibilidad,  $\chi$ , de acuerdo con:

$$\chi_{max} \propto L^{\gamma/\nu} \quad (7.7)$$



**Figura 7.9:** Ajustes lineales para obtener los exponentes críticos desde las pendientes, para varias temperaturas. Las pendientes en las representaciones de  $\log((\frac{dR_L^U}{d\theta})_{max})$ ,  $\log(\Delta R_L^U)$ ,  $\log(\chi_{max})$  y  $\ln((\frac{dP}{d\theta})_{max})$ , todas ellas como una función del  $\log(L)$  que permiten obtener  $1/\nu$ ,  $-1/\nu$ ,  $\gamma/\nu$  y  $(1 - \beta)/\nu$ .

El valor exacto del exponente crítico para el problema percolación ordinaria es  $\gamma = 43/18$  [95].

Por otro lado, se puede obtener el valor del exponente crítico  $\beta$  a través del parámetro de orden, de acuerdo con:

$$\left(\frac{dP}{d\theta}\right)_{max} \propto L^{(1-\beta)/\nu} \quad (7.8)$$

Donde el valor exacto de  $\beta$  para la percolación ordinaria es  $\beta = 5/36$  [95]. El *inset* para la Figura 7.8(a)b muestra la derivada para  $P(\theta)$  a  $T = 300 K$ .

En la Figura 7.9 se muestran los ajustes lineales para obtener los exponentes críticos para cuatro de las temperaturas estudiadas, mientras que los valores obtenidos para todas las temperaturas, se resumen en la Tabla 7.3 junto con los valores esperados para un problema de percolación estándar.

Si consideramos las altas temperaturas (desde  $T = 200 K$ ), los valores obtenidos son relativamente razonables. Aunque en algunos casos las diferencias son apreciables, incluso con estas diferencias, se espera que no haya cambios de universalidad. Además, en el caso de  $\gamma/\nu$  las diferencias son pequeñas (del orden de 2%).

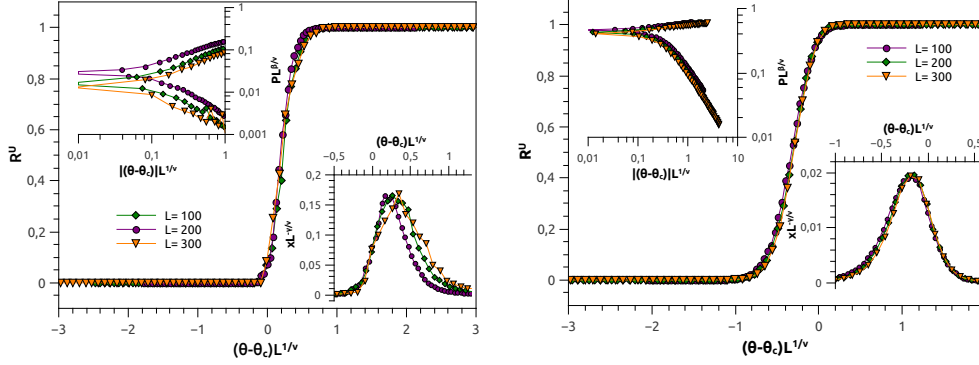
En general, se encuentra que la universalidad es bastante robusta, con respecto a los detalles de los sistemas, encontrando que no cambia en los diferentes sistemas considerados [110–112].

Por otro lado, para bajas temperaturas, los valores obtenidos para los exponentes críticos difieren significativamente de los teóricos. Esto está en concordancia con el comportamiento anómalo encontrado para el sistema en general a bajas temperaturas.

$T(K)$	<i>Exponentes Críticos</i>			
	$1/\nu$	$-1/\nu$	$\gamma/\nu$	$(1 - \beta)/\nu$
50	0,562	-0,570	1,202	0,142
100	0,412	-0,424	1,259	0,156
150	0,310	-0,307	1,794	0,361
200	0,668	-0,674	1,850	0,605
300	0,667	-0,709	1,839	0,604
500	0,642	-0,698	1,845	0,629
800	0,712	-0,728	1,856	0,615
1000	0,694	-0,712	1,840	0,592
<i>Valor Teórico:</i>	<i>0.750</i>	<i>-0.750</i>	<i>1.792</i>	<i>0.646</i>

**Tabla 7.3:** Exponentes críticos obtenidos desde las pendientes de los ajustes en la relación lineal de la Figura 7.9.

Si las correlaciones son finitas, el sistema es esencialmente local y pertenece a la misma clase de universalidad que la percolación estándar. A bajas temperaturas, los exponentes críticos no caen en la clase de percolación aleatoria. Esto puede indicar que hay correlaciones de largo alcance en el sistema. Esto sugiere una temperatura de transición cuando aparecen por primera vez las correlaciones de largo alcance, que es alrededor de  $T = 200 K$ . El comportamiento de escaleo se ha probado trazando  $R_L^U(\theta)$  vs  $(\theta - \theta_c)L^{1/\nu}$ ,  $PL^{\beta/\nu}$  vs.  $|\theta - \theta_c|L^{1/\nu}$ , y  $\chi L^{-\gamma/\nu}$  vs.  $(\theta - \theta_c)L^{1/\nu}$ , y buscando datos de colapso (esto significa, hacer coincidir las diferentes curvas cuando se reescalan teniendo en cuenta el umbral de percola-



**Figura 7.10:** Datos colapsados de la probabilidad de percolación  $R_L^U(\theta)$  vs  $(\theta - \theta_c)L^{1/\nu}$ . Recuadro superior izquierdo: datos colapsados del parámetro de orden de percolación  $PL^{\beta/\nu}$  vs.  $|\theta - \theta_c|L^{1/\nu}$ . Parte inferior derecha del recuadro: datos colapsados de la susceptibilidad  $\chi L^{-\gamma/\nu}$  vs.  $(\theta - \theta_c)L^{1/\nu}$ . Se han considerado dos casos:  $T = 100K$  (7.10(a)) y  $T = 300K$  (7.10(b)).

ción y el tamaño del sistema) [112]. Como puede verse, para  $T = 300 K$ , las curvas tienen un buen colapso, mientras que para  $T = 100 K$ , las curvas para el parámetro de orden,  $P$ , no coinciden muy bien (7.10).

## 7.4. Conclusiones

Se estudió el problema de percolación en un sistema realista. Se realizaron cálculos ab initio para la adsorción de átomos de hidrógeno en una superficie de  $Cu(100)$ . Se supuso que los átomos de hidrógeno se adsorbían en los sitios *hollow*, ya que se encontró que son los sitios más estables. Se tomaron en cuenta diferentes configuraciones para el cálculo de las energías de adsorción, incluidos los primeros vecinos, y esta información se incluyó en simulaciones de Monte Carlo canónicas y gran canónicas.

Debido a la no linealidad en las interacciones repulsivas entre los átomos adsorbidos, se encontró una forma particular para las isothermas de adsorción y para el diagrama de fase de regiones percolantes y no percolantes, especialmente a bajas temperaturas.

Los exponentes críticos para el problema de percolación también se calcularon y, para temperaturas más altas que  $T = 200 K$ , se encontró que se acercan a los correspondientes para el problema de percolación aleatoria estándar, lo que indica que, en este caso, el sistema pertenece a la misma clase de universalidad. Por otro lado, para temperaturas inferiores a  $T = 200 K$ , los exponentes críticos difieren

de los de la percolación aleatoria, lo que indica la posibilidad de la presencia de correlaciones de largo alcance. Sobre la base de los resultados obtenidos y en busca de una comprensión más profunda del comportamiento del sistema en estudio, dicha correlación será abordada en el próximo capítulo.



## Capítulo 8

# Simulaciones Monte Carlo y Aproximación de Racimo aplicada a sistemas $H/Cu(100)$ , $H/Ag(100)$ y $O/Cu(100)$

Applied Surface Science 2020, 500, 144034.

---

Fabricio O. Sanchez-Varretti<sup>(1)</sup>, Elizabeth del V. Gómez<sup>(2)</sup>,  
Lucía B. Avalle<sup>(2)</sup>, Fernando M. Bulnes<sup>(3)</sup>, M. Cecilia Gimenez<sup>(2)</sup> & Antonio J.  
Ramirez-Pastor<sup>(3)</sup>.

(1) UTN, Facultad Regional San Rafael, CONICET, Mendoza, Argentina.

(2) IFEG, CONICET, FaMAF, UNC, Córdoba, Argentina.

(3) INFAP, CONICET, UNSL, San Luis, Argentina.

---

### 8.1. Introducción

En el campo de la electrocatálisis, las interfaces electrolíticas de plata y cobre, con y sin control de potencial externo, se están estudiando ampliamente [62, 113]. Los estudios experimentales de la estructura de la superficie de  $Cu(100)$  modificada por moléculas pequeñas y átomos adsorbidos se han estudiado mediante microscopía de efecto túnel *in situ* en combinación con difracción de rayos X [114], donde los sistemas  $H/Cu(100)$  y  $O/Cu(100)$  son de importancia fundamental [115, 116]. En una revisión reciente, estudios sistemáticos de electrodos de  $Cu(111)$  y  $Cu(100)$  en electrolitos de  $HCl$  han revelado la interacción compleja dependiente del potencial de especies oxigenadas con monocapas de cloruro

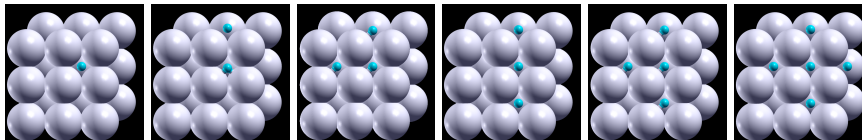
a escala atómica [117]. Además, se ha determinado que la estructura y la formación de capas de óxido en  $Cu(100)$  limpio depende en gran medida de la presión de oxígeno, revelando los primeros estados de su formación [118]. Recientemente, mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos X a presión ambiente, se realizó un estudio sistemático de la oxidación de  $Cu(100)$  desde la etapa inicial de oxígeno adsorbido [119]. La dinámica de estos procesos también se ha evaluado [120], lo que tiene implicaciones prácticas en la catálisis heterogénea.

En los capítulos anteriores, se presentaron estudios ab-initio de adsorción y difusión de hidrógeno en superficies (100) de varios metales [68]. Además, se realizaron simulaciones de Monte Carlo (MC), combinadas con cálculos ab-initio para  $H/Cu(100)$  [72]. En el caso del método MC, se empleó un modelo simplificado, donde sólo se tuvieron en cuenta las interacciones de los primeros vecinos para cada intento de adsorción/desorción. Los resultados obtenidos demostraron que las simulaciones numéricas, combinadas con una correcta interpretación teórica de los resultados, pueden ser muy útiles para obtener una descripción muy razonable de la adsorción de hidrógeno en metales.

Se presentó recientemente una aproximación de racimo (Cluster-exact Approximation, CA) [121, 122]. Este enfoque teórico se basa en el cálculo exacto de configuraciones en celdas finitas, y se utilizó para estudiar el comportamiento de monocapas adsorbidas en presencia de interacciones laterales aditivas y no aditivas, heterogeneidad superficial y adsorbatos multicomponentes [121–125]. Las predicciones de CA se compararon con los datos de MC que demuestran la aplicabilidad de los modelos simplificados para abordar un problema cuyo tratamiento analítico y resultados experimentales son complejos.

En este contexto, la idea principal de este capítulo es avanzar en el estudio de la adsorción de oxígeno e hidrógeno en superficies metálicas, combinando simulaciones de MC y cálculos teóricos basados en el conteo exacto de todos los estados posibles. Para este propósito, se realizó la comparación entre las isothermas simuladas a través de CA y MC para tres sistemas reales:  $H/Cu(100)$ ,  $H/Ag(100)$  y  $O/Cu(100)$ . Los parámetros de energía de interacción se calcularon mediante cálculos de primeros principios en el marco de la teoría del funcional de densidad (DFT), empleando el programa Quantum Espresso. Si bien sólo se consideraron las interacciones de los primeros vecinos en el Capítulo 7 [72], el presente modelo tiene en cuenta, también, los cambios en la vecindad de los primeros vecinos del átomo considerado. Estos cambios se introducen debido a la no aditividad de las interacciones laterales entre partículas adsorbidas.

El presente trabajo es una extensión de la investigación presentada en el capítulo 7 en el área de adsorción de hidrógeno en superficies metálicas.



**Figura 8.1:** Posibles entornos para la adsorción de un átomo  $H$  sobre la superficie  $Ag(100)$ , de acuerdo con el número de primeros vecinos más cercanos.

## 8.2. Modelo y método de cálculo

### 8.2.1. Cálculos de DFT

Todos los cálculos de DFT se realizaron con paquetes del programa QUANTUM-ESPRESSO [33], al igual que los cálculos realizados en los Capítulos 3, 4, 5 y 6.

Se recomienda entonces, para obtener una completa descripción de la metodología, referirse a la Sección 5.2, ya que se utilizó este modelo.

Se estudió la adsorción en los tres posibles sitios (*hollow*, *bridge* y *top*) para la superficie (100), como se muestra en la Figura 7.1.

Se calcularon luego, las energías de adsorción en los sitios *hollow* en presencia de 1, 2, 3 y 4 átomos de hidrógeno u oxígeno vecinos.

### 8.2.2. Esquema de simulación Monte Carlo

Con el fin de estudiar la adsorción de átomos de  $H$  u  $O$  en las superficies, se empleó un modelo de red que permite manejar una gran cantidad de partículas en simulaciones por computadora [99–102].

Consideremos una superficie  $Cu(100)$  o  $Ag(100)$  representada por una red cuadrada bidimensional de  $M = L \times L$  sitios con condiciones de contorno periódicas. Cada sitio de adsorción puede describirse como vacío u ocupado por un átomo de hidrógeno u oxígeno.

La simulación consiste en realizar primero una cierta cantidad de Pasos de Monte Carlo (MCS) para equilibrar el sistema (es decir, alcanzar una distribución cercana al equilibrio, en la que no quede memoria del estado inicial), y luego otro conjunto de MCS para evaluar cantidades termodinámicas de interés (como la fracción de sitios ocupados o el grado de cubrimiento  $\theta$ ) ocasionalmente, para obtener un valor medio. Para el caso de la isoterma de adsorción, esto se hace usando valores fijos para la temperatura  $T$  y el potencial químico  $\mu$  (ensamble gran canónico). Cada MCS implica  $M$  ensayos o intentos. En el ensamble gran canónico, cada intento consiste en seleccionar aleatoriamente un sitio de la red, donde se produce uno de los siguientes procesos:

- a) Si el sitio está vacío (ocupación 0), se intenta la adsorción de un átomo de adsorbato (produciendo ocupación 1).
- b) Si el sitio está ocupado por un átomo de adsorbato (ocupación 1), se intenta su desorción (ocupación 0).

El cambio se acepta con probabilidad:

$$P = \min\left\{1, \exp\left[-\frac{\Delta E - \mu\Delta N_a}{k_B T}\right]\right\}, \quad (8.1)$$

donde  $\Delta E$  ( $\Delta N_a$ ) representa la diferencia entre las energías (número de partículas adsorbidas) de los estados final e inicial, y  $k_B$  es la constante de Boltzmann. Tenga en cuenta que el valor de  $\Delta N_a$  es +1 en el caso a) y -1 en el caso b).

El valor de  $\Delta E$  se calcula como  $E_{ads,i}$  para el caso a) y  $-E_{ads,i}$  para el caso b), donde

$$E_{ads,i} = E_{ads}(n_i) + \sum_j dE_{j,i}, \quad (8.2)$$

donde  $E_{ads,i}$  es la energía de adsorción para un adátomo en el sitio  $i$  (como se tiene en cuenta en la simulación de MC);  $E_{ads}(n_i)$  es la energía de adsorción en función del número de primeros vecinos ocupados del sitio  $i$ , de acuerdo con la Tabla 8.2; la suma  $\sum_j$  corre sobre los primeros átomos vecinos presentes; y  $dE_{j,i}$  es la diferencia de energía asociada con cada uno de los primeros átomos vecinos que rodean el sitio  $i$  y se encuentran en las posiciones  $j$ :

$$dE_{j,i} = E_{ads}(n_j + 1) - E_{ads}(n_j), \quad (8.3)$$

donde  $n_j$  es el número de primeros vecinos del átomo  $j$  antes de la adsorción del átomo en el sitio  $i$  y  $n_j + 1$  tiene en cuenta la incorporación del átomo  $i$  como nuevo vecino del átomo  $j$ .

### 8.2.3. Aproximación de Racimo

Siguiendo con la aproximación del gas de red, el estado de la capa adsorbida puede caracterizarse por un conjunto simple de números de ocupación ( $\sigma_i$  con  $i \in 1, 2, \dots, M$ ). Para calcular el cubrimiento de cada estado del sistema, se ha desarrollado una aproximación de racimo. Cada grupo consta de sitios de adsorción únicos  $m$  ( $m \ll M$ ) que forman un subsistema cuadrado  $l \times l$  con condiciones de contorno periódicas. En el presente trabajo utilizamos un tamaño de subsistema de  $l = 6$ , por lo que contabilizamos las diferentes formas de colocar los átomos en  $m = l \times l = 36$  diferentes sitios de adsorción.

Las interacciones laterales no aditivas se tuvieron en cuenta como en las simulaciones de MC. Las interacciones laterales pueden ser repulsivas o atractivas. Luego, la función de partición gran canónica exacta,  $\Xi$ , para el *cluster*, se puede escribir de la siguiente manera:

$$\Xi = 1 + \sum_{N=0}^m \lambda^N \sum_E g(E, N) \exp(-E/k_B T), \quad (8.4)$$

donde  $\lambda \equiv \exp(\mu/k_B T)$  es la actividad de la especie adsorbida;  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $g(E, N)$  es el número de configuraciones correspondientes a las partículas adsorbidas  $N$  que tienen la misma energía  $E$  ( $E$  depende de  $N$  y el número de pares de interacción en el *cluster*).

$g(E, N)$  se calculó exactamente utilizando un algoritmo informático desarrollado por el grupo del Dr. Fabricio O. Sanchez-Varretti. Una vez que los valores del tamaño del sistema y las energías de interacción de adsorción se introducen como variables de entrada, el algoritmo consiste en un número finito de ciclos anidados a través de los cuales se visitan todos los estados de adsorción y, en consecuencia, el factor de configuración  $g(E, N)$  se obtiene.

Finalmente, la isoterma de adsorción se puede obtener a través de la relación en el ensamble gran canónico

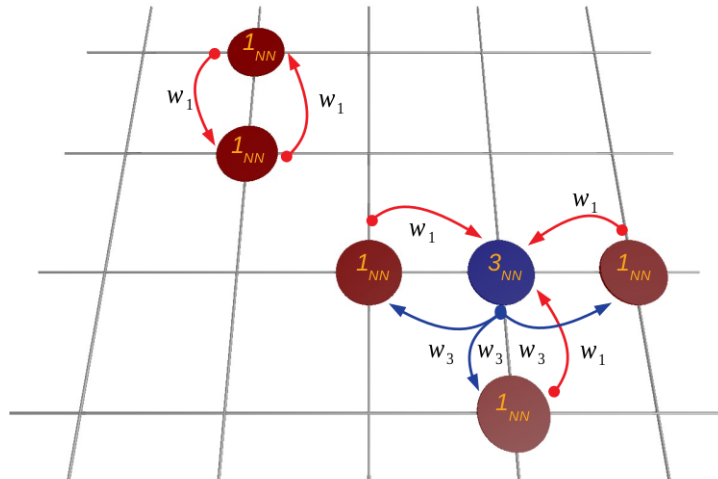
$$\theta = \frac{k_B T}{m} \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{T, \mu}. \quad (8.5)$$

donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura,  $\Xi$  representa a la función de partición gran canónica,  $\mu$  es el potencial químico y  $m$  es la cantidad de sitios considerados.

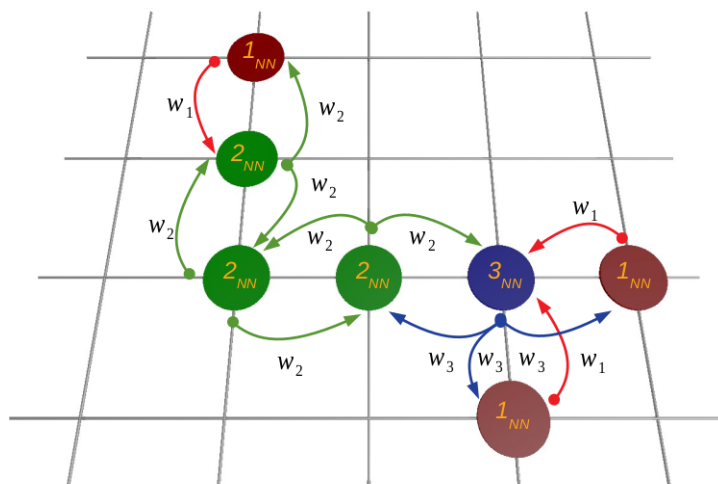
La Figura 8.2 muestra un diagrama donde se puede ver la relación entre las interacciones no aditivas de las partículas adsorbidas y los primeros y segundos vecinos. En la figura, se presenta un subsistema con 6 partículas adsorbidas idénticas. Se observan dos tipos de interacciones no aditivas:  $w_1$  y  $w_3$ , correspondientes a partículas con uno y tres sitios ocupados por el primer vecino, respectivamente. Luego, aunque todas las partículas son iguales e indistinguibles, etiquetamos las partículas con diferentes colores y nombres. Los círculos rojos (y el nombre  $1_{NN}$ ) representan partículas con un enlace simple <sup>1</sup>  $w_1$  y los círculos azules (y el nombre  $3_{NN}$ ) corresponden a partículas con tres enlaces laterales  $w_3$ .

Supongamos ahora que una partícula se adsorbe entre los dos grupos de partículas en la Figura 8.2. En esta nueva situación (ver Figura 8.3), los círculos verdes representan partículas adsorbidas con dos enlaces laterales  $w_2$ . Estas partículas se

<sup>1</sup>Aquí el término enlace no hace referencia a un enlace químico en sí, sino a la relación entre átomos vecinos.



**Figura 8.2:** Relación entre las interacciones no aditivas de las partículas adsorbidas y los primeros y segundos vecinos. Las partículas de color rojo se denominan  $1_{NN}$  y solo tienen un vecino. La partícula de color azul se llama  $3_{NN}$  y tiene tres vecinos.



**Figura 8.3:** Un nuevo esquema con una partícula adsorbida entre los dos grupos de la Figura 8.2. Tenga en cuenta los cambios en las interacciones laterales correspondientes a los primeros y segundos vecinos de la partícula adsorbida. Las partículas de color verde tienen solo dos vecinos y se denominan  $2_{NN}$ .

denominan  $2_{NN}$ . Las figuras 8.2 y 8.3 muestran la influencia de la presencia de los segundos vecinos en el tipo de interacción lateral no aditiva que debe tenerse en cuenta antes de cada proceso de adsorción-desorción.

Entonces, la energía de interacción lateral total correspondiente a una configuración dada de partículas adsorbidas se puede escribir como:

$$w_{total} = \frac{1}{2}(N_{1_{NN}}w_1 + 2N_{2_{NN}}w_2 + 3N_{3_{NN}}w_3 + 4N_{4_{NN}}w_4) \quad (8.6)$$

donde  $N_{1_{NN}(2_{NN})[3_{NN}]\{4_{NN}\}}$  representa el número de  $1_{NN}(2_{NN})[3_{NN}]\{4_{NN}\}$  partículas en la configuración.

Los valores de  $w_1 - w_4$  utilizados en las simulaciones se obtienen de los valores de  $J$  en la tabla 2. Por lo tanto,  $w_1 = J(1n)$ ,  $w_2 = [J(2n - p1) + J(2n - p2)]/2$ ,  $w_3 = J(3n)$  y  $w_4 = J(4n)$ .

En la siguiente sección, analizaremos los resultados de la aplicación y comparación de los datos obtenidos por medio de cálculos de DFT, simulaciones MC y aproximación de racimo (CA).

## 8.3. Resultados y discusión

### 8.3.1. Resultados DFT

Las energías de adsorción para el átomo de adsorbato (oxígeno o hidrógeno) en diferentes sitios de adsorción se calcularon de acuerdo con:

$$E_{ads} = E_{A/slabb} - (E_{slab} + E_A) \quad (8.7)$$

donde  $E_{A/slabb}$  es la energía del sistema completo, incluida la superficie de cobre o plata y el átomo del adsorbato,  $E_{slab}$  es la energía de la superficie limpia y  $E_A$  indica la energía correspondiente al átomo del adsorbato en el vacío.

En la Tabla 8.1 se presentan los valores obtenidos para las energías de adsorción y las distancias al plano de la superficie para los tres sistemas considerados.

Se puede notar que el sitio de adsorción más favorable para el átomo de hidrógeno u oxígeno en las superficies (100) es la posición *hollow*, con  $E_{ads} = -3,60$  eV para el sistema  $H/Cu(100)$ ,  $E_{ads} = -3,36$  eV para el sistema  $H/Ag(100)$  y  $E_{ads} = -7,01$  eV para el sistema  $O/Cu(100)$

Una vez que se determinó el sitio más favorable para la adsorción, se calcularon las energías de adsorción, pero esta vez en presencia de los primeros vecinos más cercanos, como se muestra en la Figura 8.1.

Las energías de adsorción correspondientes a los diferentes entornos se muestran en la Tabla 8.2. Suponiendo interacciones de pares entre el átomo central y

Sistema	$E_{ads}(eV)$			$d_{A-Sup} (\text{Å})$		
	<i>Hollow</i>	<i>Bridge</i>	<i>Top</i>	<i>Hollow</i>	<i>Bridge</i>	<i>Top</i>
$H/Cu(100)$	-3,60	-3,46	-2,92	0,51	1,04	1,54
$H/Ag(100)$	-3,36	-3,29	-2,78	0,40	0,93	1,66
$O/Cu(100)$	-7,01	-6,23	*	0,74	1,18	*

**Tabla 8.1:** Energías de adsorción en diferentes sitios de adsorción ( $E_{ads}$ ) y distancias desde el átomo del adsorbato al plano de la superficie ( $d_{A-Sup}$ ).

\* Indica que la especie  $A$  no adsorbió en este sitio.

cada uno de los primeros átomos vecinos, el valor de  $J$  (energía de interacción de pares promedio) se estimó de acuerdo con:

$$J = J(n) = \frac{1}{n}[E_{ads}(n) - E_{ads}(0)] \quad (8.8)$$

$n$  es el número de vecinos para la configuración considerada.

Sistema		$0v$	$1v$	$2v-p1$	$2v-p2$	$3v$	$4v$
$H/Cu(100)$	$E_{ads}(eV)$	-3,60	-3,58	-3,58	-3,56	-3,54	-3,47
	$J$		0,02	0,01	0,02	0,02	0,0325
$H/Ag(100)$	$E_{ads}(eV)$	-3,36	-3,38	-3,42	-3,37	-3,39	-3,21
	$J$		-0,02	-0,03	-0,005	-0,01	0,0375
$O/Cu(100)$	$E_{ads}(eV)$	-7,01	-6,54	-6,17	-5,36	-5,35	-4,76
	$J$		0,47	0,42	0,825	0,5533	0,5625

**Tabla 8.2:** Energías de adsorción ( $E_{ads}$ ) y energías de interacción de pares promedio ( $J$ ) para el átomo  $H$  u  $O$ , de acuerdo con el número de primeros vecinos más cercanos sobre la superficie (100).

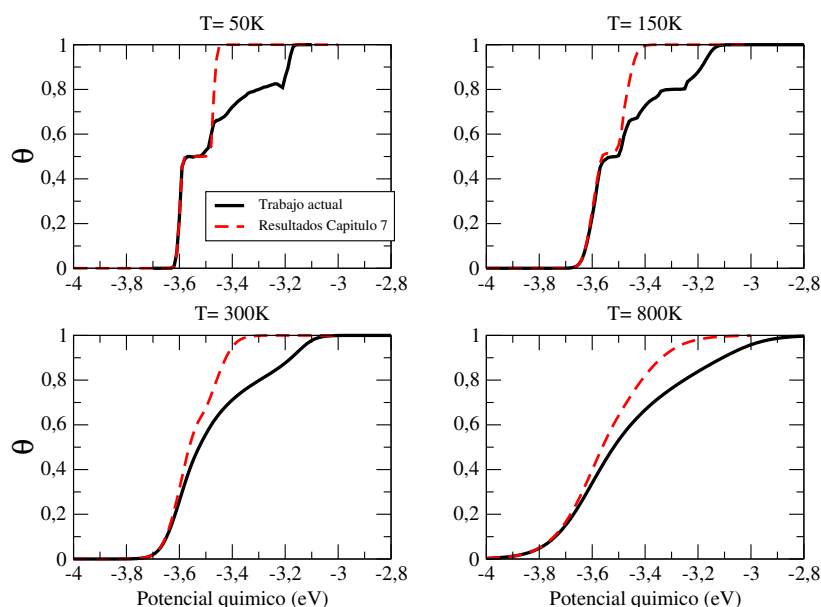
Para dos vecinos, son posibles dos configuraciones diferentes, por lo que se ha tomado el valor promedio en simulaciones MC y cálculos CA.

Para el sistema  $H/Cu(100)$ , todos los valores de  $J$  son positivos, lo que indica una interacción repulsiva entre los vecinos más cercanos. Para el caso de 4 vecinos, el  $J$  estimado es mayor que para los otros casos.

Para el sistema  $H/Ag(100)$ , los valores de  $J$  son negativos (interacciones atractivas) para 1, 2 y 3 vecinos, mientras que, el  $J$  para 4 vecinos, es positivo, indicando interacciones repulsivas para altos grados de cubrimiento.

Para el sistema  $O/Cu(100)$ , los valores de  $J$  son positivos y muy grandes en todos los casos, lo que indica interacciones repulsivas muy fuertes entre vecinos





**Figura 8.4:** Isotermas de adsorción para el sistema  $H/Cu(100)$ , a cuatro temperaturas diferentes. Comparación de los resultados del presente trabajo (líneas negras continuas) con los expuestos en el Capítulo 7 (líneas rojas discontinuas), referencia [72].

más cercanos.

En todos los casos, los valores obtenidos para el parámetro  $J$  indican la presencia de interacciones laterales no aditivas en la fase adsorbida. Esto se discutirá en detalle en las siguientes secciones.

### 8.3.2. Simulaciones Monte Carlo

En el Capítulo 7, se realizaron simulaciones de Monte Carlo en el marco de un modelo simplificado. En ese caso, sólo los primeros vecinos se tuvieron en cuenta en el cálculo de la energía de adsorción o desorción de cada partícula. Por otro lado, en el presente Capítulo, también se tienen en cuenta los cambios que sufren los átomos vecinos, teniendo en cuenta los primeros vecinos de ellos (es decir, el segundo y tercer vecinos del átomo central). Las consideraciones introducidas en el presente trabajo son importantes debido a la no aditividad de las interacciones laterales entre las partículas adsorbidas. Por lo tanto, el esquema simple utilizado en la referencia [72] debería ser suficiente para la descripción de sistemas donde  $J$  no depende del número de vecinos (sistemas aditivos).

La Figura 8.4 muestra las isotermas de adsorción de MC (grado de cubrimiento en función del potencial químico) para el sistema  $H/Cu(100)$ , a cuatro tempera-

turas diferentes, en el marco de los dos esquemas de simulación considerados: el anterior más simplificado (Capítulo 7) y el empleado en el presente Capítulo.

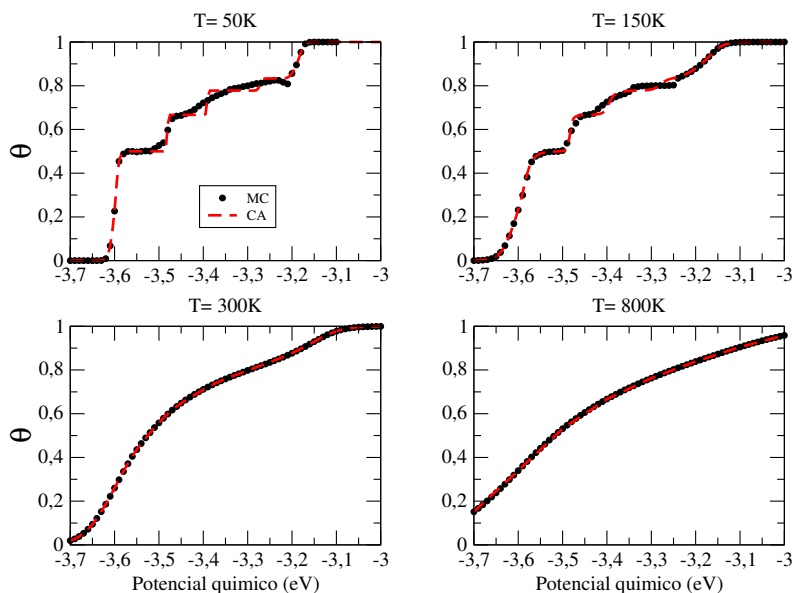
Las simulaciones se realizaron para redes de  $L = 100$  y condiciones de contorno periódicas. La aproximación al equilibrio termodinámico se controló a través de las fluctuaciones en el número  $N$  de partículas adsorbidas. Los primeros  $m_0$  pasos de Monte Carlo fueron descartados para alcanzar el equilibrio; después de eso, los valores medios de las cantidades termodinámicas se tomaron como promedios simples de  $m_1$  configuraciones sucesivas. Para el sistema  $H/Cu(100)$ , en el presente trabajo, los valores considerados fueron  $m_0 = 40000$  y  $m_1 = 40000$  para  $T = 50K$ ; y  $m_0 = 10000$  y  $m_1 = 10000$  para  $T = 100K, 150K, 200K, 300K, 500K, 800K$  y  $1000K$ .

Como se puede ver en la Figura 8.4, ambos esquemas de simulación coinciden en la región de bajos grados de cubrimiento. En este régimen, las interacciones laterales repulsivas evitan la formación de islas en la superficie. En consecuencia, las partículas adsorbidas permanecen aisladas, y los valores de cubrimiento no dependen del mecanismo de conteo de la energía de interacción lateral. Este punto se discutirá en detalle en las siguientes secciones. A mayores grados de cubrimiento (y potenciales químicos más positivos), los adátomos se ven obligados a ubicarse uno al lado del otro. En estas condiciones, las repulsiones que sufren los vecinos (al aumentar el número de átomos en su entorno) son significativas, y la diferencia con los resultados de simulaciones anteriores es notoria.

Finalmente, una diferencia cualitativa entre ambos esquemas aparece en el régimen de baja temperatura (ver  $T = 50K$  y  $T = 150K$ ), donde el algoritmo de simulación utilizado en la referencia [72] no puede reproducir las fases ordenadas observadas para  $\theta > 0,5$ . Como se mostrará en la Sección 8.3.4, la formación de estas estructuras de alto cubrimiento depende en gran medida del efecto de la presencia de los primeros y segundos vecinos.

### 8.3.3. Aproximación de Racimo: comparación con las simulaciones Monte Carlo

En esta sección, se realizó una comparación entre los resultados de CA y MC para determinar los alcances y las limitaciones del enfoque teórico en la Sección 8.2.3. Las simulaciones de MC se llevaron a cabo en redes cuadradas con  $L = 100$  y condiciones de contorno periódicas. Además, para el sistema  $H/Ag(100)$ ,  $m_0 = 40000$  y  $m_1 = 40000$  para  $T = 50K, 100K, 150K, 200K$  y  $300K$ ; y  $m_0 = 10000$  y  $m_1 = 10000$  para  $T = 500K, 800K$  y  $1000K$ . Por otro lado, para el sistema  $O/Cu(100)$ ,  $m_0 = 2000000$  y  $m_1 = 2000000$  para  $T = 50K, 150K$  y  $300K$ ;  $m_0 = 300000$  y  $m_1 = 200000$  para  $T = 500K$  y  $800K$ ; y  $m_0 = 300000$  y  $m_1 = 100000$  para  $T = 1000K$ .



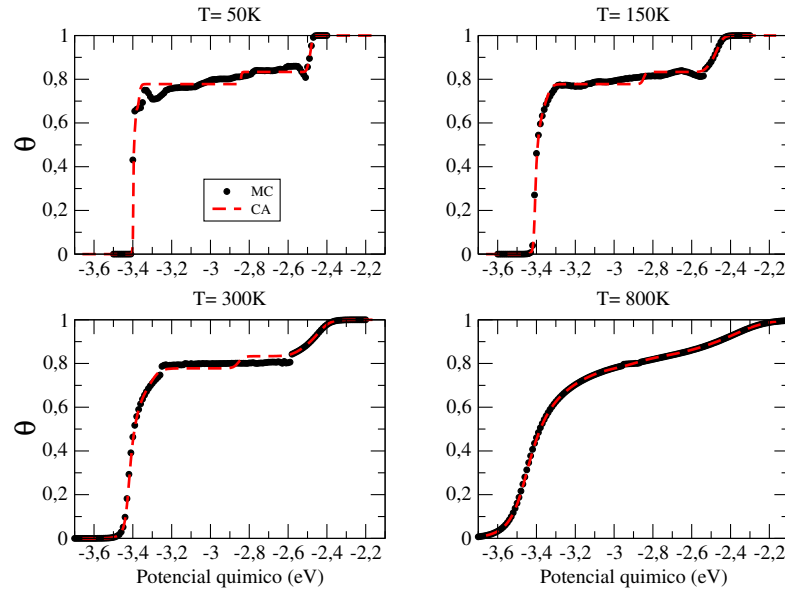
**Figura 8.5:** Isothermas de adsorción para el sistema  $H/Cu(100)$ , a cuatro temperaturas diferentes. Comparación de simulaciones de Monte Carlo (círculos negros) y aproximación de *cluster* (líneas rojas discontinuas).

Las Figuras 8.5, 8.6 y 8.7 muestran isothermas de adsorción para los sistemas  $H/Cu(100)$ ,  $H/Ag(100)$  y  $O/Cu(100)$ , respectivamente. Se presentan cuatro temperaturas como ejemplos. Los símbolos y las líneas representan simulaciones de MC y cálculos teóricos de CA, respectivamente.

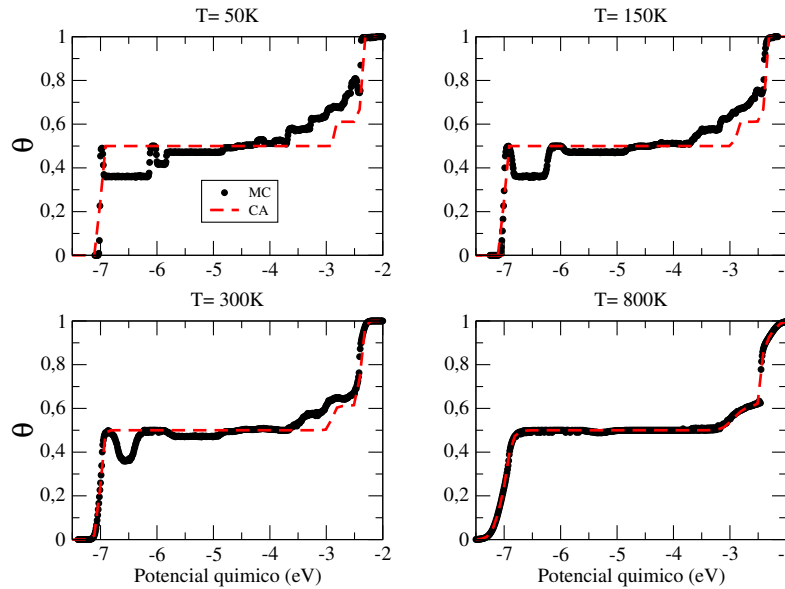
En el caso del sistema  $H/Cu(100)$  (Figura 8.5), la concordancia es muy buena, especialmente a altas temperaturas ( $T = 300K$  y  $T = 800K$  en la figura). Por otro lado, para bajas temperaturas (principalmente a  $T = 50K$ ), el método CA presenta una forma más escalonada, particularmente en el cubrimiento intermedio. Estas singularidades adicionales son efectos artificiales de la teoría, como resultado del tamaño finito  $m$  de la celda de cálculo.

Para el sistema  $H/Ag(100)$  (Figura 8.6) se observa el mejor ajuste para el caso de  $T = 800K$ . Para  $T = 300K$  se encuentra una meseta grande en  $\theta = 0,8$ , pero la CA también muestra un paso adicional en el medio de la meseta. El resto de las isothermas ajustan muy bien para ambos métodos. Para bajas temperaturas ( $T = 50K$ ), las simulaciones de MC muestran dos pequeños mínimos locales en la curva, que no se observan con CA. Esta característica podría ser un problema de equilibrio para las simulaciones de MC, ya que en teoría son muy difíciles de explicar. Para las tres temperaturas más bajas, las simulaciones de MC son más irregulares y CA presenta curvas más escalonadas con grandes mesetas.

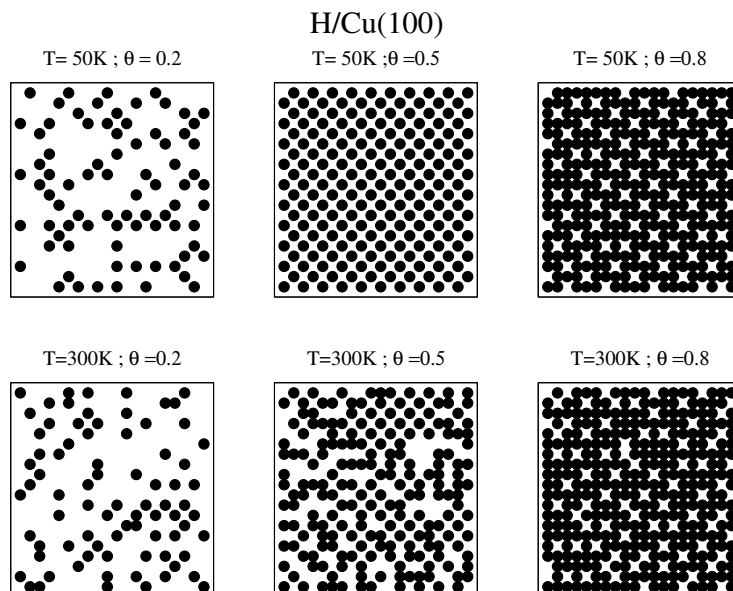
En el caso del sistema  $O/Cu(100)$  (Figura 8.7), la concordancia de los dos



**Figura 8.6:** Isothermas de adsorción para el sistema  $H/Ag(100)$ , a cuatro temperaturas diferentes. Comparación de simulaciones de Monte Carlo (círculos negros) y aproximación de *cluster* (líneas rojas discontinuas).



**Figura 8.7:** Isothermas de adsorción para el sistema  $O/Cu(100)$ , a cuatro temperaturas diferentes. Comparación de simulaciones de Monte Carlo (círculos negros) y aproximación de *cluster* (líneas rojas discontinuas).



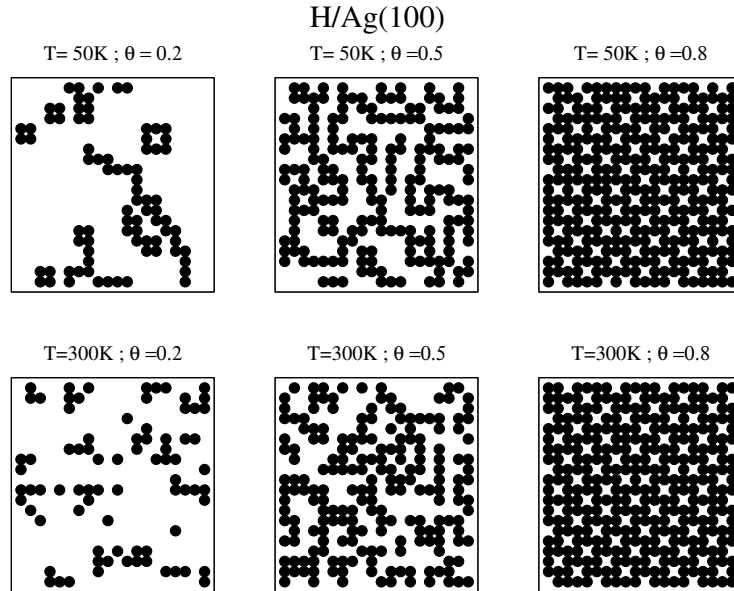
**Figura 8.8:** *Frames* para dos temperaturas y tres grados de cubrimiento para el sistema  $H/Cu(100)$ .

métodos es muy buena para altas temperaturas ( $T = 800 K$ ), pero a temperaturas más bajas, se encontraron algunas discrepancias. La principal diferencia observada es que las simulaciones de Monte Carlo muestran un descenso de  $\theta$  en algunas regiones y estos pozos no se encuentran en CA. Incluso una gran cantidad de pasos de simulación no son suficientes para evitar este problema, que puede atribuirse a la falta de equilibrio. Es probable que el sistema se encuentre en un estado metaestable en estas regiones (tenga en cuenta que el tiempo de relajación aumenta muy rápidamente con la relación  $J/k_B T$ ). En todos los casos, se encuentra una gran meseta en  $\theta = 0,5$ , debido a las fuertes interacciones repulsivas entre los vecinos más cercanos.

#### 8.3.4. Distribución espacial de los átomos adsorbidos

Las Figuras 8.8, 8.9 y 8.10 muestran los *frames* correspondientes para los sistemas  $H/Cu(100)$ ,  $H/Ag(100)$  y  $O/Cu(100)$ , respectivamente. Todos los casos corresponden al estado final de las simulaciones de MC canónicas, donde se emplea la conocida dinámica de Kawasaki (ver referencia [103]) en tres grados de cubrimiento diferentes ( $\theta = 0,2$ ,  $\theta = 0,5$  y  $\theta = 0,8$ ) y dos temperaturas ( $T = 50K$  y  $T = 300K$ ) para una red cuadrada de  $L = 20 \times 20$ .

Consideramos en primer lugar el caso correspondiente a  $H/Cu(100)$  (Figura 8.8). A bajo cubrimiento ( $\theta = 0,2$ ), las partículas se ubican aleatoriamente: a

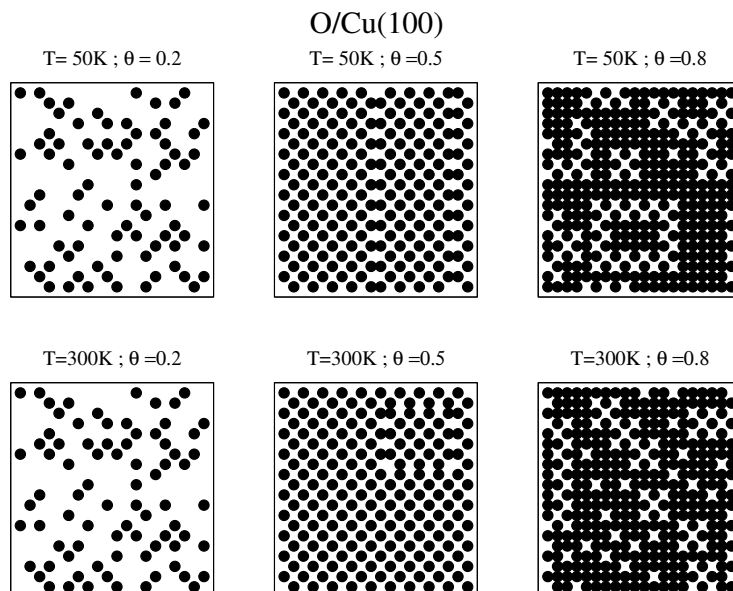


**Figura 8.9:** *Frames* para dos temperaturas y tres grados de cubrimiento para el sistema  $H/Ag(100)$ .

bajas temperaturas ( $T = 50K$ ), las interacciones repulsivas evitan la formación de pares de sitios ocupados y no se observan partículas adyacentes. Para temperaturas más altas (en este caso  $T = 300K$ ), la relación  $J/k_B T$  disminuye y eventualmente se pueden encontrar dos partículas juntas. A medida que aumenta el cubrimiento, se puede observar una fase perfecta de tablero de ajedrez en  $\theta = 0,5$  y  $T = 50K$ . Para un alto grado de cubrimiento ( $\theta = 0,8$ ), se observa una fase ordenada tetramérica a bajas temperaturas ( $T = 50K$ ). Estas fases, típicas de interacciones laterales repulsivas y bajas temperaturas, tienden a desaparecer a medida que aumenta la temperatura. Un comportamiento similar, incluidas las estructuras en  $\theta = 0,5$  y  $\theta = 0,8$ , ya se ha informado en estudios anteriores de adsorción en presencia de interacciones laterales no aditivas [124].

Con respecto al sistema  $H/Ag(100)$  (Figura 8.9), para grados de cubrimiento bajos e intermedios, se observa una estructura unidimensional particular. En estos arreglos, cada átomo adsorbido tiene dos sitios vecinos ocupados. Este hallazgo puede explicarse a partir de las características de las energías de interacción lateral del sistema: los valores de  $J$  son fuertes y atractivos para uno y dos vecinos, débilmente atractivos para tres vecinos y repulsivos para cuatro vecinos. Por otro lado, para altos grados de cubrimiento, el comportamiento del sistema se rige por la presencia de interacciones repulsivas ( $J(4n) > 0$ ) y se encontró una estructura tetramérica similar a la observada en la figura anterior (sistema  $H/Cu(100)$ ).

En el caso del sistema  $O/Cu(100)$  (Figura 8.10), las interacciones laterales



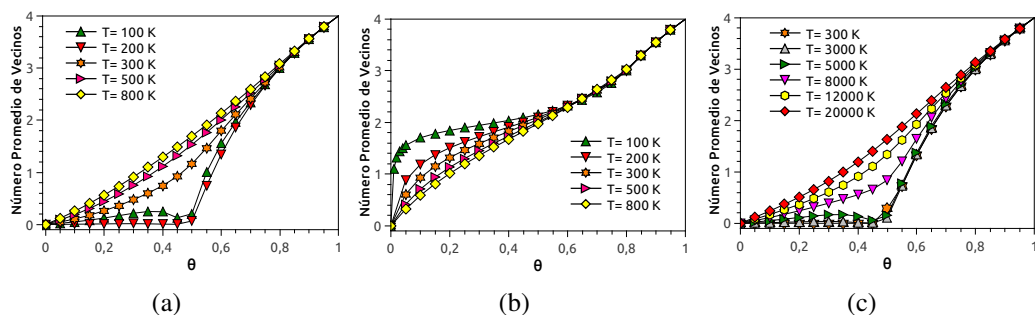
**Figura 8.10:** *Frames* para dos temperaturas y tres grados de cubrimiento para el sistema O/Cu(100).

son siempre repulsivas y su magnitud es grande. Entonces, para bajos grados de cubrimiento ( $\theta = 0,2$  en la figura), los adátomos están aislados. En  $\theta = 0,5$ , predomina una estructura similar a un tablero de ajedrez, pero se observan algunas alteraciones con átomos que muestran un vecino. Esto puede considerarse como un estado metaestable en el que el sistema ha quedado atrapado. La existencia de un estado metaestable es consistente con la disminución anómala observada en las isotermas de adsorción. Finalmente, para  $\theta = 0,8$ , se observa una estructura particular, en la cual la mayoría de los adátomos tienen cuatro primeros vecinos, pero algunos tienen uno o tres, evitando la situación más desfavorable con dos primeros vecinos.

Para concluir con el análisis de la distribución espacial de los átomos adsorbidos, la Figura 8.11 muestra el número promedio de vecinos ( $\langle nn \rangle$ ) en función de  $\theta$ , para los tres sistemas estudiados y diferentes temperaturas.

Para H/Cu(100) y O/Cu(100), la tendencia general es la misma, debido a la presencia de interacciones laterales repulsivas en ambos casos. Se puede observar que, para temperaturas bajas,  $\langle nn \rangle$  es casi cero hasta  $\theta = 0,5$ . En este régimen, las partículas adsorbidas se aíslan, evitando interactuar entre sí. Como  $\theta > 0,5$ ,  $\langle nn \rangle$  comienza a aumentar debido al hecho de que una nueva partícula agregada a la superficie se adsorbe al lado de cuatro átomos. Cada nueva partícula adsorbida ocupa un sitio vacío en la estructura tipo tablero de ajedrez.

A medida que aumenta la temperatura, las curvas de  $\langle nn \rangle$  vs.  $\theta$  tienden



**Figura 8.11:** Número promedio de primeros vecinos ( $\langle nn \rangle$ ) en función del grado de cubrimiento ( $\theta$ ), para diferentes temperaturas y tres sistemas estudiados:  $H/Cu(100)$  8.11(a),  $H/Ag(100)$  8.11(b) y  $O/Cu(100)$  8.11(c).

a limitar la relación lineal con la pendiente 4, como se espera para una distribución aleatoria de partículas adsorbidas. A temperaturas intermedias, se observa un comportamiento interesante, en el que hay un máximo y luego un mínimo, cercano a  $\theta = 0,5$ . Este fenómeno, también, se observó y discutió ya en el Capítulo 7 y puede atribuirse a la no aditividad de las interacciones laterales. La principal diferencia entre ambos sistemas consiste en el rango de temperaturas a las cuales se observan las tendencias. Para el sistema  $O/Cu(100)$ , la magnitud de las energías de interacción es significativa y, en consecuencia, se necesitan temperaturas muy altas para alcanzar el régimen lineal.

Por otro lado, para  $H/Ag(100)$ , se observa un comportamiento diferente. A bajas temperaturas, las curvas aumentan inicialmente por encima de la curva lineal límite con pendiente 4. El caso extremo ocurre para  $T = 50K$ , donde  $\langle nn \rangle$  se eleva abruptamente hasta una relación casi constante con  $\langle nn \rangle \approx 2$ . Esto está en concordancia con los *frames* observados a bajas temperaturas y bajos grados de cubrimientos en la Figura 8.9, donde las configuraciones de átomos adsorbidos con dos vecinos son predominantes.

## 8.4. Conclusiones

En el presente trabajo, los cálculos de DFT, las simulaciones de Monte Carlo y la aproximación de racimo se han empleado para el estudio de la adsorción de diferentes adsorbatos en superficies metálicas. El proceso de adsorción se controló siguiendo las isothermas de adsorción (grado de cubrimiento en función del potencial químico). El análisis se centró en tres sistemas reales:  $H/Cu(100)$ ,  $O/Cu(100)$  y  $H/Ag(100)$ . Los parámetros de energía de interacción se calcularon usando DFT. Una vez obtenida esta información, se aplicaron simulaciones MC y aproximación CA. Se consideraron interacciones laterales no aditivas entre las partículas



adsorbidas. Para tener en cuenta este tipo de acoplamiento, se consideraron los primeros, segundos y terceros vecinos del sitio de adsorción/desorción seleccionado en cada paso de MC elemental. Esto representa un avance importante con respecto a las simulaciones previas realizadas para  $H/Cu(100)$  [72], donde sólo se tuvieron en cuenta los primeros vecinos en el cálculo de la energía de adsorción o desorción de cada partícula.

Los resultados teóricos, obtenidos por el conteo exacto de configuraciones en celdas pequeñas, se compararon con simulaciones de Monte Carlo en el conjunto gran canónico. A bajas temperaturas, se observó una rica variedad de fases ordenadas en la monocapa. Estas estructuras se informaron en estudios previos de adsorción en presencia de interacciones laterales no aditivas [124]. En todos los casos, se logró un buen acuerdo cualitativo y cuantitativo entre los resultados de CA y MC adquirido. La fase tetramérica encontrada en  $\theta = 0,8$  no había sido reportada en el Capítulo 7 [72], donde el recuento de interacciones laterales se restringió a los primeros vecinos. En el presente trabajo, el origen de esta fase se discutió en términos del número promedio de vecinos de los átomos adsorbidos y los valores correspondientes de la interacción lateral.

En resumen, el modelo teórico propuesto es simple y parece ser una forma prometedora hacia una descripción más precisa del comportamiento de un sistema gobernado por una gran cantidad de parámetros. Por lo tanto, la aplicación de cálculos de MC y CA permite:

1. Identificar y caracterizar las características más destacadas del proceso de adsorción de algunas especies en superficies metálicas (configuraciones de las partículas en la capa adsorbida, fases de baja temperatura, efectos de interacción lateral no aditivos).
2. Para proporcionar un marco para interpretar consistentemente los resultados experimentales sin cálculos pesados que requieren mucho tiempo.

CAPÍTULO 8. SIMULACIONES MONTE CARLO Y APROXIMACIÓN DE RACIMO  
112 APLICADA A SISTEMAS  $H/Cu(100)$ ,  $H/Ag(100)$  Y  $O/Cu(100)$

---

**Parte IV**  
**Experimentos**



## Capítulo 9

# Investigación de la reacción de desprendimiento de hidrógeno en superficies monocristalinas de cobre con orientación 100

### 9.1. Introducción

Nuevos materiales que contienen cobre están siendo estudiados ya que han demostrado una alta actividad electrocatalítica hacia la reacción de evolución del hidrógeno (*her*) [126–129]. El bajo costo y los procedimientos simples involucrados en la preparación de cobre, como nanopartículas metálicas o bimetálicas [128, 130], aumentaron y diversificaron su intensa investigación [131] y evaluación como electrocatalizador *her* [126].

Las superficies de monocristales se toman como modelo de referencia para estudiar la adsorción-desorción y las reacciones redox. Se determinan varias propiedades importantes que se pueden comparar directamente con las mismas propiedades observadas en superficies más complejas. Esto permite evaluar la participación e implicación de los sitios de borde y esquina en un mecanismo de reacción *her* [126]. Sin embargo, se han demostrado complicaciones como la reconstrucción de las superficies de *Cu*(100) para la adsorción de hidrógeno y durante la evolución del hidrógeno [115, 132]. Se han estudiado otras reacciones como la del  $CO_2$  en electrodos de *Cu*, y se demuestra la dependencia del mecanismo de reacción con orientaciones cristalográficas [113].

El estudio de parámetros cinéticos, como constantes de velocidad heterogéneas y coeficientes de transferencia, siempre ha sido crucial en áreas de investigación como ciencia de superficies e interfaces [133, 134]. El avance en los diseños

experimentales y los cálculos teóricos, principalmente la estrategia del empleo complementario de estas herramientas, permitió el aumento del conocimiento en los procesos catalíticos y la precisión en la determinación de los parámetros cinéticos [135].

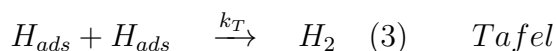
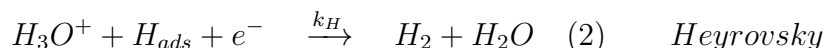
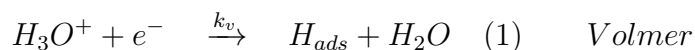
En el presente capítulo, se presentan los resultados obtenidos a partir de mediciones experimentales, llevadas a cabo con el objetivo de determinar el mecanismo de la *her* en *Cu*(100) en soluciones de *HClO<sub>4</sub>*. Se calcularon además constantes de velocidad normalizadas para comprender el mecanismo microscópico de esta reacción.

## 9.2. Cálculo de las constantes de velocidad heterogéneas

El análisis de los transitorios de corriente a potencial de electrodo constante se puede realizar en diferentes escalas de tiempo: tiempos cortos y largos.

En tiempos cortos, la investigación de la *her* está libre de complicaciones de transporte masivo, por lo que se puede realizar un análisis cuantitativo.

Los pasos de reacción elementales para la *her* en medios ácidos son:



donde  $H_{ads}$  representa hidrógeno adsorbido en la superficie del electrodo.

A partir de cálculos de DFT se encontró que el sitio de adsorción preferencial para el *H* en *Cu*(100) es el sitio *hollow* [68]. Se han reportado estudios teóricos y experimentales de la *her* en cobre y plata monocristalinos [136, 137], donde se ha encontrado que la reacción de Volmer determina la velocidad en tiempos cortos y sobrepotenciales altos. En el caso particular de los monocristales de plata, se ha concluido que el mecanismo de reacción ocurre a través de las reacciones Volmer-Heyrovsky, donde la etapa determinante de la velocidad es la reacción de Volmer [138–140].

En este trabajo calculamos la constante de velocidad de la reacción de Volmer (Ec. 1) para la reacción directa utilizando conceptos de la teoría de las velocidades absoluta.

$$j(t) = nFk_v(1 - \theta) \quad (9.1)$$

donde  $j(t)$  es la densidad de corriente, obtenida luego de dividir la corriente medida  $i(t)$  por el área del electrodo:

$$j(t) = \frac{i(t)}{A_{(electrodo)}} \quad (9.2)$$

A un potencial inicial,  $V_{inicial} = -0,5$  V y  $t = 0$ , el cubrimiento ( $\theta$ ) del H es cero, por lo tanto,  $k_v$  se puede determinar a partir de la extrapolación de la densidad de corriente en  $t = 0$  ( $j_{(0)}$ ).

$$j_{(0)} = \frac{i_{(0)}}{A_{(electrodo)}} \quad (9.3)$$

Manteniendo el potencial en  $V_{trans}$  y la concentración de protones constante en la interfaz, la constante de velocidad heterogénea a  $t = 0$ ,  $k_{(0)}$  se puede calcular a partir de:

$$j_{(0)} = k'_0 \times \exp\left(-\frac{\alpha q E}{k_B T}\right) \quad (9.4)$$

$$\ln(j_{(0)}) = \ln(k'_0) - \frac{\alpha q E}{k_B T} \quad (9.5)$$

Así, a partir de los gráficos de  $\ln(j_{(0)})$  en función de  $E$  se obtiene el valor de ( $k'_0$ ) (tomando la exponencial de la ordenada al origen de los ajustes lineales), para los distintos casos: pH, temperatura, altos o bajos sobrepotenciales (ver Figuras 9.5 y 9.6).

Con el objetivo de encontrar el valor microscópico de la constante de adsorción por sitio (en lugar de los valores macroscópicos de todo el electrodo) se realiza la siguiente conversión:

$$k_{(0)} = k_v = k'_0 \times \frac{1}{e} \times \frac{A_{(sitio)}}{A_{(electrodo)}} \quad (9.6)$$

donde  $i_{(0)}$ ,  $A_{(sitio)}$  y  $A_{(electrodo)}$  y  $e$  denotan la corriente en  $t = 0$ , el área relacionada con un sólo sitio de adsorción, el área geométrica del electrodo y la carga de electrones,  $1,602 \times 10^{-19}$  C, respectivamente.

### 9.3. Mediciones experimentales

#### Soluciones y celdas

El estudio se realizó en soluciones acuosas a fuerza iónica constante. Se usó la siguiente composición:  $x$  M  $HClO_4$  +  $(0,1 - x)$  M  $KClO_4$ , con  $x=0,1$ ;  $0,07$ ;  $0,05$ ; y  $0,01$ . El  $HClO_4$  se usó como se recibió de Merk Ultrapure y el  $KClO_4$  (Fluka) se recrystalizó dos veces. Las mediciones electroquímicas se llevaron a cabo a  $T = 273$  K y  $T = 298$  K en una celda electroquímica convencional. Se utilizó un alambre de platino como contraelectrodo y un electrodo de calomel saturado ( $SCE$ ) como electrodo de referencia, montado dentro de un capilar Luggin. Todos los potenciales en este estudio fueron referidos al  $SCE$ .

#### Pretratamiento de la superficie

Previo a las medidas electroquímicas, se realizó burbujeo con  $N_2$  (pureza 99,999 %) en celda, para obtener las características iniciales de corriente-potencial. El pretratamiento del electrodo de  $Cu(100)$  consistió en un electropulido con  $H_3PO_4$  al 66 % a 1.8 V vs.  $Ag/AgCl$  ( $KCl$  saturado) durante 10 s [141].

#### Voltamperometría cíclica

Los voltamperogramas cíclicos se registraron mediante un analizador electroquímico AUTOLAB-PGSTAT302N equipado con un módulo de escaneo de escalera. Las curvas voltamétricas se registraron a una velocidad de barrido ( $v$ ) de  $50$  mV s<sup>-1</sup> a partir de  $-0,5$  V y cambiando hacia valores más negativos.

#### Pulsos de potencial

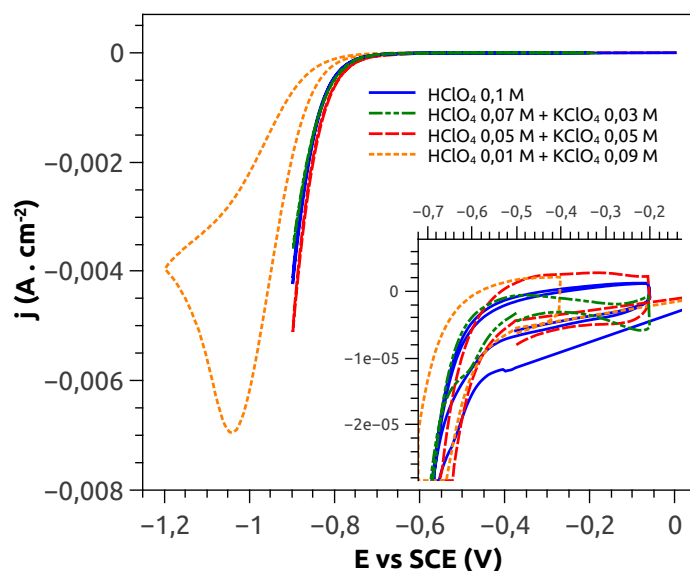
El potencial inicial ( $V_{inicial}$ ) fue  $-0,5$  V, condición que se mantuvo hasta que se registró una señal independiente del tiempo. Luego, la densidad de corriente en función del tiempo se midió a potenciales más negativos ( $V_{trans}$ ) para pasos consecutivos. Finalmente, el potencial retrocedió a  $V_{inicial}$ .

### 9.4. Resultados y discusión

#### 9.4.1. Voltamperogramas cíclicos

Los voltamperogramas de  $Cu(100)$  en  $x$  M  $HClO_4$  +  $(0,1 - x)$  M  $KClO_4$ , con  $x=0,1$ ;  $0,07$ ;  $0,05$ ; y  $0,01$ ; se presentan en la Figura 9.1. El voltamperograma cíclico entre  $-1,2$  V y  $-0,2$  V vs.  $SCE$ , muestra el intervalo de potencial en





**Figura 9.1:** Voltamperograma cíclico de  $Cu(100)$  en soluciones de  $HClO_4$ . Velocidad de barrido  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

el cual la *her* tiene lugar. En el *inset* de esta figura se muestra, en una escala ampliada, el perfil de  $j$ - $V$  entre  $-0,7 \text{ V}$  y  $-0,2 \text{ V}$  vs  $SCE$ . Estos perfiles  $j$ - $V$  fueron repetidos bajo las mismas condiciones obteniendo alta reproducibilidad.

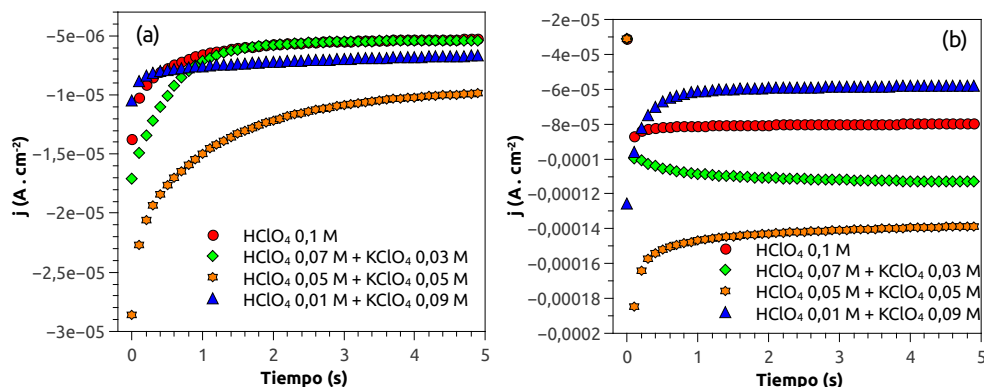
Se pueden destacar dos aspectos fundamentales: por un lado se puede estimar el potencial aproximado de comienzo de la *her* para cada uno de los pH estudiados. Por otro lado, se observa la falta de estructuras características, por ejemplo si se compara con los perfiles obtenidos para la orientación cristalográfica (111) [142].

### 9.4.2. Efecto del sobrepotencial

A partir de la Figura 9.1 se definieron el potencial y dos intervalos de potencial para la aplicación de los pulsos:

- Altos sobrepotenciales: desde un potencial de  $-0,725$  a  $-1,000 \text{ V}$ , con intervalos de  $25 \text{ mV}$ .
- Bajos sobrepotenciales: desde un potencial de  $-0,525$  a  $-0,700 \text{ V}$ .

Se ha demostrado que la etapa determinante de la velocidad, se puede determinar cualitativamente mediante la inspección de la forma de un transitorio de corriente a potencial constante [139, 143]. Es decir, la disminución o el aumento de los transitorios indica si la etapa determinante de la velocidad corresponde a



**Figura 9.2:** Perfiles de densidad de corriente vs. tiempo ( $j-t$ ) para el electrodo de  $Cu(100)$  en soluciones de  $HClO_4$  para: (a)  $-0,625$  V y (b)  $-0,750$  V.

las reacciones de Heyrovsky o Volmer. La Figura 9.2(a) muestra la densidad de corriente en función del tiempo para los electrodos de  $Cu(100)$  en soluciones de  $HClO_4$  a  $-0,625$  V. Se puede deducir del análisis de esta figura que la reacción de Heyrovsky corresponde a la etapa determinante de la velocidad. Sin embargo, a sobrepotenciales altos ( $-0,750$  V), se observa un cambio en el mecanismo para la solución de  $HClO_4$  0,07 M y  $KClO_4$  0,03 M (ver Figura 9.2(b)). La secuencia sistemática completa de los pulsos de potenciales aplicados se muestra en el Apéndice C.

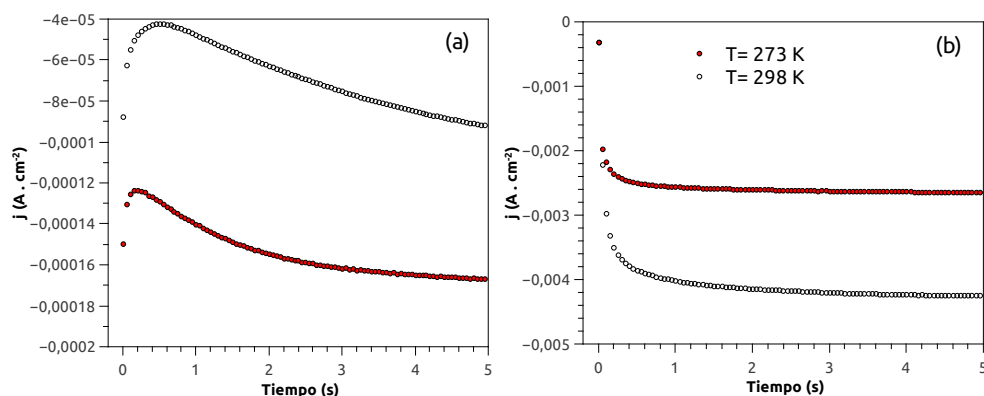
### 9.4.3. Efecto de la temperatura

Las Figuras 9.3 y 9.4 muestran los perfiles de densidad de corriente en función del tiempo para electrodos de  $Cu(100)$  en solución 0,1 M de  $HClO_4$  y 0,07 M de  $HClO_4 + 0,03$  M de  $KClO_4$  a temperaturas:  $T = 273$  K y  $T = 298$  K. Los principales aspectos cualitativos que se pueden observar son:

(i) La densidad de corriente inicial ( $t=0$ ) después del pulso de potencial es mayor a  $T = 273$  K que a  $T = 298$  K para  $V_{trans} = -0,68$  V (Figuras 9.3(a) y 9.4(a)).

(ii) Para ambas concentraciones y  $T = 298$  K en  $V_{trans} = -0,68$  V la etapa determinante de la velocidad es la reacción de Heyrovsky a tiempos cortos ( $t < 1$  s). Se produce un cambio en el mecanismo de reacción a  $t > 1$  s (Figuras 9.3(a) y 9.4(a)). En la Figura 9.3(a) se observa que a  $T = 273$  K y 0,1 M  $HClO_4$ , presenta el mismo comportamiento que el observado a una temperatura mayor ( $T = 298$  K). En la Figura 9.4(a) se observa que a  $T = 273$  K y 0,07 M  $HClO_4 + 0,03$  M  $KClO_4$  el mecanismo de reacción es Heyrovsky en todo el intervalo.

(iii) En la Figura 9.3(b) se observa que a  $T = 273$  K y  $T = 298$  K para 0,1



**Figura 9.3:** Perfiles de densidad de corriente vs. tiempo ( $j-t$ ) para el electrodo de  $Cu(100)$  en  $0.1\text{ M HClO}_4$  a  $T = 273\text{ K}$  y a temperatura ambiente,  $T = 298\text{ K}$ . (a)  $V_{inicial} = -0,5\text{ V}$ ,  $V_{trans} = -0,68\text{ V}$  vs.  $SCE$ . (b)  $V_{inicial} = -0,5\text{ V}$ ,  $V_{trans} = -0,80\text{ V}$  vs.  $SCE$ .

$M\text{ HClO}_4$ , el mecanismo de reacción es Volmer.

(iv) Para  $0,07\text{ M HClO}_4 + 0,03\text{ M KClO}_4$  y  $V_{trans} = -0,800\text{ V}$  en el intervalo entre  $0$  y  $0,2\text{ s}$  el mecanismo de reacción predominante es Heyrovsky. A  $t > 0,2\text{ s}$  el mecanismo cambia a la reacción de Volmer (Figura 9.4(b)).

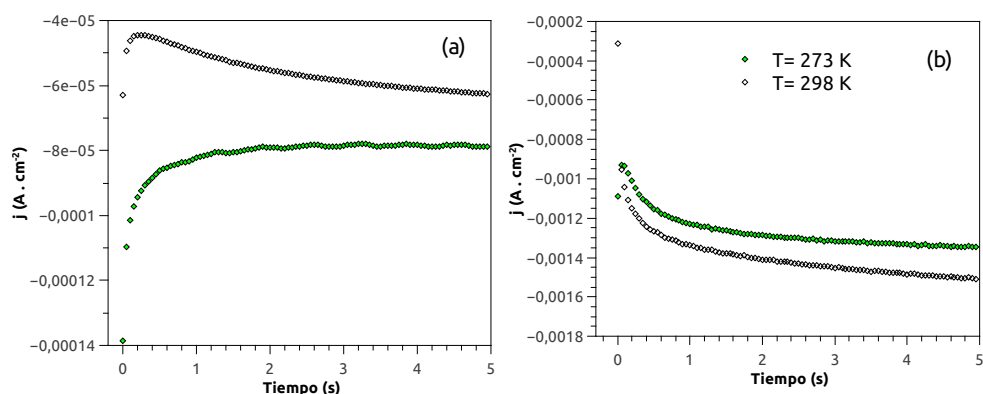
(v) A  $V_{trans} = -0,800\text{ V}$  para ambas concentraciones a mayores temperaturas se observa mayor corriente.

Si se comparan las Figuras 9.3 y 9.4, se observa claramente que para  $0,1\text{ M HClO}_4$  y  $V_{trans} = -0,800\text{ V}$  la etapa determinante de la velocidad es la reacción de Volmer. Esto es comparable con los resultados obtenidos por otros autores en  $Ag(100)$  [139].

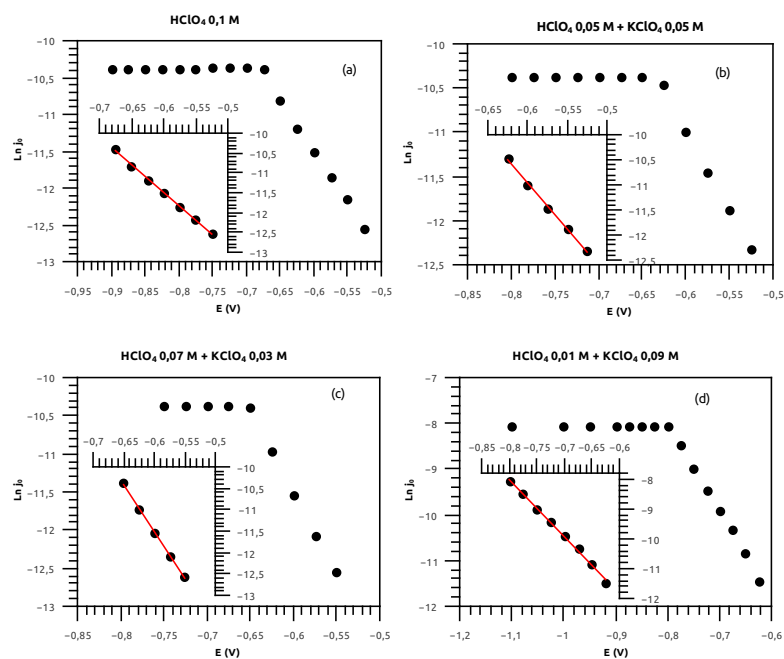
#### 9.4.4. Constantes de velocidad

Las constantes de velocidad en función del potencial ( $V_{trans}$ ), obtenidas por el procedimiento descrito en la Sección 9.2, se muestran en las Figuras 9.5 y 9.6. De acuerdo con estos resultados, el  $j_{(0)}$  tiene un comportamiento lineal con el potencial en un rango estrecho. Se vuelve independiente del potencial a un valor característico del mismo, que depende de la concentración de protones en la solución. La Tabla 9.1 muestra estos valores para cada pH. El valor de  $k_{(0)}$  a bajos sobrepotenciales se obtiene por extrapolación al eje de ordenadas.

Se estudió la dependencia de  $k_{(0)}$  con la temperatura para  $0,1$  y  $0,07\text{ M HClO}_4$ . Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 9.2. Las curvas  $j_{(0)}$  obtenidas en función de  $V_{trans}$  se muestran en la Figura 9.6.



**Figura 9.4:** Perfiles de densidad de corriente vs. tiempo ( $j-t$ ) para el electrodo de  $Cu(100)$  en  $0,07\text{ M HClO}_4 + 0,03\text{ M KClO}_4$  a  $T = 273\text{ K}$  y a temperatura ambiente,  $T = 298\text{ K}$ . (a)  $V_{inicial} = -0,5\text{ V}$ ,  $V_{trans} = -0,68\text{ V vs. SCE}$ . (b)  $V_{inicial} = -0,5\text{ V}$ ,  $V_{trans} = -0,80\text{ V vs. SCE}$ .



**Figura 9.5:**  $\ln j_0$  en función del potencial ( $E$ ) para: (a)  $HClO_4$   $0,1\text{ M}$ . (b)  $HClO_4$   $0,07\text{ M} + KClO_4$   $0,03\text{ M}$ . (c)  $HClO_4$   $0,05\text{ M} + KClO_4$   $0,05\text{ M}$ . (d)  $HClO_4$   $0,01\text{ M} + KClO_4$   $0,09\text{ M}$ . Temperatura ambiente,  $T = 298\text{ K}$ .

	$k_0$ Bajos Sobrepotenciales	$k_0$ Altos Sobrepotenciales
$HClO_4$ 0,1 M	$3,09 \times 10^{-04}$	4,06
$HClO_4$ 0,07 M + $KClO_4$ 0,03 M	$2,77 \times 10^{-06}$	4,14
$HClO_4$ 0,05 M + $KClO_4$ 0,05 M	$3,75 \times 10^{-05}$	4,13
$HClO_4$ 0,01 M + $KClO_4$ 0,09 M	$1,00 \times 10^{-05}$	41,20

**Tabla 9.1:** Constantes de velocidad heterogénea ( $k_{(0)}$ ) a diferentes pH, altos y bajos sobrepotenciales y temperatura ambiente,  $T = 298 K$ .

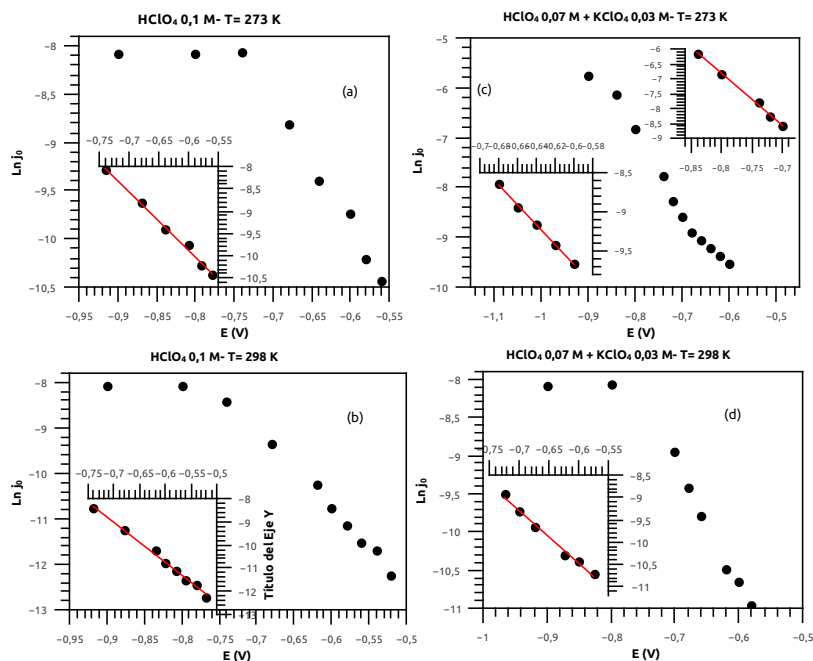
	$k_0$ Bajos Sobrepotenciales	$k_0$ Altos Sobrepotenciales
$HClO_4$ 0,1 M ( $T = 273 K$ )	$2,66 \times 10^{-03}$	41,23
$HClO_4$ 0,1 M ( $T = 298 K$ )	$7,99 \times 10^{-05}$	40,88
$HClO_4$ 0,07 M + $KClO_4$ 0,03 M ( $T = 273 K$ )	$9,13 \times 10^{-02}$	$1,18 \times 10^{-04}$
$HClO_4$ 0,07 M + $KClO_4$ 0,03 M ( $T = 298 K$ )	$1,67 \times 10^{-04}$	41,30

**Tabla 9.2:** Constantes de velocidad heterogénea ( $k_{(0)}$ ) para dos concentraciones, altos y bajos sobrepotenciales y diferentes temperaturas ( $T = 273 K$  y  $T = 298 K$ ).

## 9.5. Conclusiones

Se estudió el mecanismo *her* en electrodos  $Cu(100)$  en soluciones de  $HClO_4$ . Se pueden distinguir los siguientes aspectos:

- A partir del análisis cualitativo de los transitorios  $j$  vs. tiempo, a potencial constante y en las condiciones de trabajo empleadas, se pudo estimar el mecanismo por el cual ocurre la reacción de desprendimiento de hidrógeno. En soluciones de  $HClO_4$  y a bajos sobrepotenciales ( $-0,625 V$ ), la reacción de Heyrovsky corresponde a la etapa determinante de la velocidad. A sobrepotenciales altos ( $-0,750 V$ ) para la solución de  $HClO_4$  0,07 M y  $KClO_4$  0,03 M, la etapa determinante de la velocidad es la reacción de Volmer.
- A altos sobrepotenciales se observa un aumento en el valor de la constante de velocidad heterogénea a medida que aumenta el pH.



**Figura 9.6:**  $\ln j_0$  en función del potencial ( $E$ ) para: (a) y (b)  $\text{HClO}_4$  0,1 M. (c) y (d)  $\text{HClO}_4$  0,07 M +  $\text{KClO}_4$  0,03 M. Temperaturas:  $T = 273$  K y  $T = 298$  K.

- A bajos sobrepotenciales no hay una tendencia clara, sin embargo, el valor más alto para la constante de velocidad heterogénea se obtuvo para el pH más bajo.
- La temperatura tiene un papel predominante en la constante de velocidad heterogénea a bajos sobrepotenciales, en las dos concentraciones consideradas, y a altos sobrepotenciales para la solución menos ácida.

## **Parte V**

# **Conclusiones Generales**





# Capítulo 10

## Conclusiones y perspectivas futuras

Dentro del contexto que involucra a las reacciones superficiales, especialmente en celdas de combustible, el objetivo primordial de esta tesis ha sido conocer, en detalle microscópico, el comportamiento catalítico de especies químicas sencillas en superficies de diferentes metales de transición, con orientación cristalográfica (100). Para cumplir con el objetivo propuesto se realizaron cálculos de primeros principios (DFT), simulaciones computacionales y mediciones experimentales. Las principales conclusiones que pudieron extraerse son las siguientes:

En los *Capítulos 3, 4, 5*, se presentaron estudios DFT, utilizando el paquete del QUANTUM-ESPRESSO [33].

En una primera etapa, en el *Capítulo 3* se estudió la adsorción y difusión de átomos de hidrógeno en superficies metálicas de *Pt, Cu, Ag* y *Au*. Se determinó que los sitios más estables para la adsorción fueron: el sitio *hollow* para la *Ag* y *Cu* y el *bridge* para *Au* y *Pt*. Esta información resultó importante para determinar el camino de difusión del átomo en las superficies, desde este sitio al próximo más estable. Del estudio de las velocidades de difusión se encontró que a  $T = 300\text{ K}$ , el átomo de hidrógeno difundió más rápidamente sobre la superficie de *Ag(100)* y más lento sobre la de *Au(100)*.

En el *Capítulo 4*, se estudió la adsorción y la difusión de  $H_2O$  y de las especies  $O$ ,  $O_2$  y  $OH$  sobre la superficie de *Cu(100)*. Se encontró que el  $H_2O$  prefirió unirse débilmente sobre un sitio *top* del metal, mientras que, el  $O$ ,  $O_2$  y  $OH$  adsorbieron en un sitio *hollow*. Se encontró que a  $T = 300\text{ K}$ , de todas las especies estudiadas, el agua siempre difunde más velozmente sobre la superficie de *Cu(100)* y el oxígeno molecular lo hizo más lentamente.

En el *Capítulo 5*, se calcularon las velocidades de difusión para los átomos de  $H$  y  $O$  en presencia de átomos vecinos sobre la superficie de *Cu(100)*. Se encontró que la presencia de átomos preadsorbidos disminuyó las barreras de difusión de los átomos de  $H$  y  $O$ , lo que los hace que sean más móviles en la superficie. A pesar de esto, la difusión del átomo de  $H$  resultó más rápida que la del átomo de

O sobre la superficie de  $Cu(100)$ , en varios órdenes de magnitud superior.

En el *Capítulo 6* se estudió la adsorción y la difusión de átomos de hidrógeno y oxígeno sobre diferentes superficies metálicas 100 calculados a partir del modelo de *cluster* implementado en el programa Gaussian [69] y se compararon con los analizados previamente en los Capítulos 3, 4 y 5, obtenidos a partir de otro modelo de cálculo (*slab* periódico). En general, los resultados estructurales de ambos modelos presentaron, cualitativamente, las mismas tendencias.

En los *Capítulos 7 y 8*, se estudiaron diferentes sistemas, combinando simulaciones computacionales, aproximaciones teóricas y cálculos de DFT.

En el *Capítulo 7*, se estudió el problema de percolación en un sistema realista. Se realizaron cálculos ab initio para la adsorción de átomos de hidrógeno en los sitios *hollow* de una superficie de  $Cu(100)$ , teniendo en cuenta la presencia de primeros vecinos. Esta información se incluyó en simulaciones de Monte Carlo canónicas y gran canónicas. Debido a la no linealidad en las interacciones repulsivas entre los átomos adsorbidos, se encontró una forma particular para las isothermas de adsorción y para el diagrama de fase de regiones percolantes y no percolantes, especialmente a bajas temperaturas. Se estudiaron los exponentes críticos para analizar la universalidad a la que pertenece el sistema.

En el *Capítulo 8*, los cálculos de DFT, las simulaciones de Monte Carlo (MC) y la aproximación de racimo (CA) se han empleado para el estudio de la adsorción de diferentes adsorbatos en superficies metálicas. Se realizaron isothermas de adsorción (grado de cubrimiento en función del potencial químico) de los sistemas:  $H/Cu(100)$ ,  $O/Cu(100)$  e  $H/Ag(100)$ . En todos los casos, se logró un buen acuerdo cualitativo y cuantitativo entre los resultados de CA y MC. Adicionalmente, se estudió el número de vecinos promedio para analizar la distribución microscópica de los átomos en la superficie. En resumen, el modelo teórico propuesto es simple y parece ser una forma prometedora hacia una descripción más precisa del comportamiento de un sistema gobernado por una gran cantidad de parámetros.

Por último, en el *Capítulo 9* se estudió el mecanismo para la *her* en electrodos de  $Cu(100)$  en soluciones de  $HClO_4$ . Los resultados muestran una fuerte dependencia con las condiciones experimentales empleadas: pH, temperatura y potencial aplicado. Del análisis cualitativo de los transitorios  $j$  vs. tiempo se observaron dos casos que presentaron un único mecanismo en todo el intervalo de tiempo estudiado:  $HClO_4$  0,1 M, alto sobrepotencial y  $T = 298 K$  en donde la etapa determinante de la velocidad es Volmer; y  $HClO_4$  0,07 M +  $KClO_4$  0,03 M, bajo sobrepotencial y  $T = 273 K$  en donde la etapa determinante de la velocidad es Heyrovsky.

Como *perspectivas futuras*, se pretendería:

- Emplear los valores de las velocidades de difusión de átomos de hidrógeno

---

y oxígeno en  $Cu(100)$  en presencia de vecinos, expuestos en Capítulo 5, en simulaciones de tipo Monte Carlo Dinámico, para conocer con mejor detalle microscópico los sistemas.

- Avanzar con el estudio de la adsorción de oxígeno e hidrógeno en superficies metálicas de  $Ag(100)$  y  $Cu(100)$  realizado en el Capítulo 8. Se reharían los cálculos para las energías de adsorción en presencia de vecinos, considerando a los átomos fijos en sus posiciones. Se contrastarían estos resultados con los valores de las energías de adsorción para los mismos sistemas en presencia de vecinos, obtenidos a partir de considerar el modelo de *cluster*, presentados en el Capítulo 6. Se utilizarían los parámetros de las energías de interacción en simulaciones Monte Carlo y cálculos teóricos (aproximación de racimo) para comparar las isothermas obtenidas.
- Incorporar los valores de las constantes de velocidad heterogénea ( $k_0$ ), calculados en el Capítulo 9, en un programa de Monte Carlo Dinámico con el objetivo de simular voltamperogramas y pulsos de potencial para la reacción de desprendimiento de hidrógeno en  $Cu(100)$ .



# Apéndice A

## Información complementaria del Capítulo 3

### A.1. Propiedades de *bulk*

Con el fin de corroborar la exactitud del método utilizado, se describieron las propiedades de *bulk*. Se calcularon los parámetros de red, *bulk modulus* (módulo de volumen) y energías de cohesión (o energía de vaporización) para el *Pt*, *Cu*, *Ag* y *Au*.

En la Tabla (A.1) se muestran los valores obtenidos. Todos ellos en buen acuerdo con los datos experimentales [37] y demás trabajos teóricos reportados [38,39].

El parámetro de red, para los *bulk* de *Pt*, *Cu*, *Ag* y *Au*, se realizó mediante cálculos de autoconsistencia alrededor del valor experimental para un rango de parámetros de red  $a_0$  (variando éste sistemáticamente en 0,01 Å) y encontrando el mínimo de la curva (ver Tabla A.1 y Figura A.1).

El módulo de volumen se define por la siguiente ecuación:

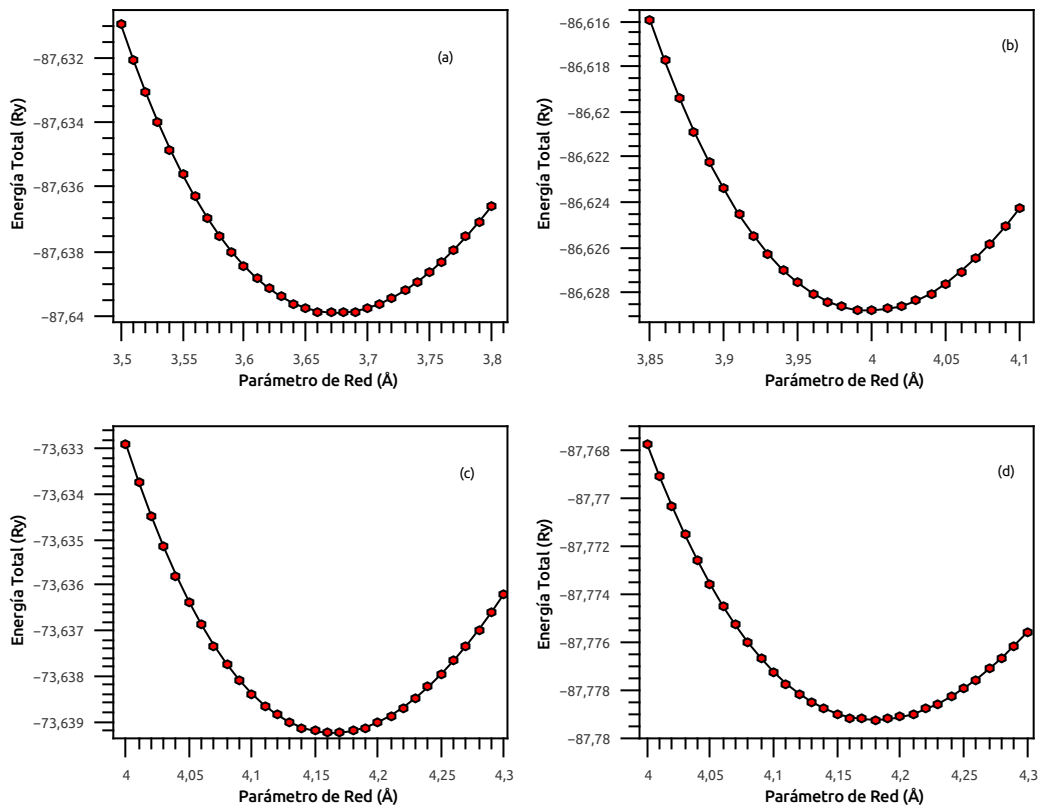
$$B_0 = -V \frac{\Delta P}{\Delta V} \quad (\text{A.1})$$

donde  $V$  representa el volumen del sólido y  $P$  a una presión externa. En la práctica el módulo de volumen, se obtuvo ajustando los datos de la energía en función del volumen según la ecuación de estado de Murnaghan [144].

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left( \frac{(V_0/V)}{B'_0 - 1} + 1 \right) - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad (\text{A.2})$$

Esta última relaciona la energía  $E$  de la celda unidad con su volumen  $V$ , y con parámetros estructurales como son el volumen de la celda que minimiza la energía del sistema  $V_0$ , el módulo de Young  $B_0$ ,  $B'_0$  y la energía mínima del sistema  $E_0$ .

Por su parte, la energía de cohesión, se calculó según:



**Figura A.1:** Parámetro de red calculado para: (a) *Cu*, (b) *Pt*, (c) *Ag* y (d) *Au*.

$$E_{coh} = E_{at} - \frac{E_{bulk}}{N} \quad (\text{A.3})$$

donde  $E_{at}$  es la energía del átomo aislado en el vacío;  $E_{bulk}$  es la energía del cristal que contiene  $N$  átomos. De acuerdo a esta definición, un valor más positivo en la energía de cohesión indica una interacción interatómica mas fuerte Tabla (A.1).

Metal	Propiedad	Cálculos		
		Actual	Previos	Exp. <sup>c</sup>
<i>Pt</i>	$A_0(\text{Å})$	4,00	3,985 <sup>a</sup>	3,92
	$B_0(\text{GPa})$	238,7	250,9 <sup>b</sup>	278,3
	$E_{coh}(\text{eV})$	5,71	5,50 <sup>b</sup>	5,84
<i>Cu</i>	$A_0(\text{Å})$	3,67	3,632 <sup>a</sup>	3,61
	$B_0(\text{GPa})$	126,3	146,9 <sup>b</sup>	137
	$E_{coh}(\text{eV})$	3,46	3,48 <sup>b</sup>	3,49
<i>Ag</i>	$A_0(\text{Å})$	4,16	4,152 <sup>a</sup>	4,09
	$B_0(\text{GPa})$	89,6	83,3 <sup>b</sup>	100,7
	$E_{coh}(\text{eV})$	2,61	2,49 <sup>b</sup>	2,95
<i>Au</i>	$A_0(\text{Å})$	4,18	4,154 <sup>a</sup>	4,08
	$B_0(\text{GPa})$	133,1	138,4 <sup>b</sup>	173,2
	$E_{coh}(\text{eV})$	3,07	2,99 <sup>b</sup>	3,81

<sup>a</sup>Referencia[38].

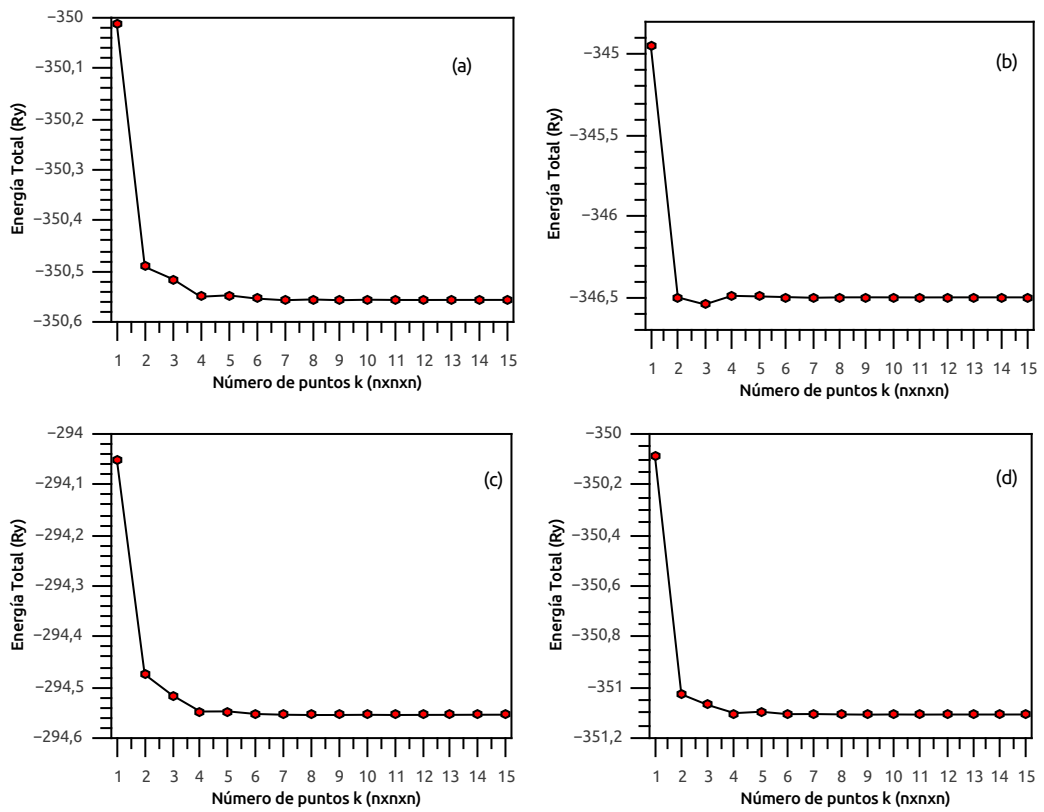
<sup>b</sup>Referencia[39].

<sup>c</sup>Referencia[37].

**Tabla A.1:** Parámetros estructurales obtenidos en el presente trabajo, comparados con los valores experimentales [37] y los obtenidos por Hass *et al.* [38] y Janthon *et al.* [39].

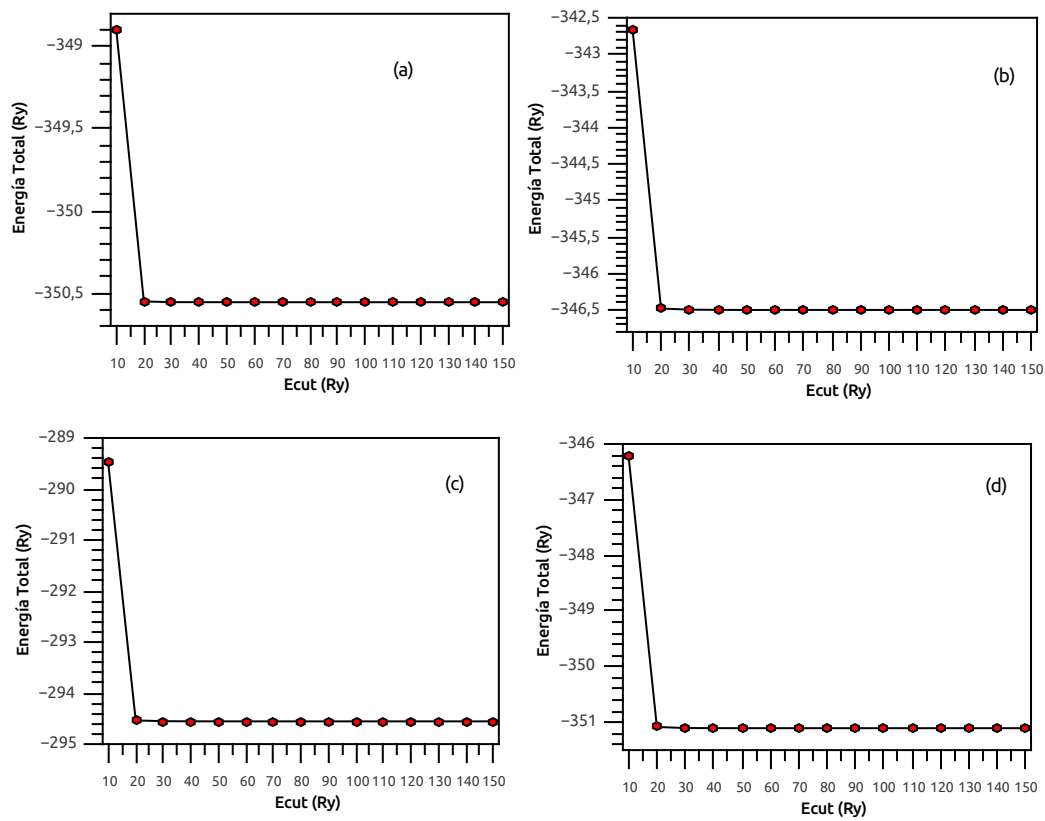
## A.2. Optimización de parámetros de *slabs*

Se evaluaron los tamaños de celda y número de capas, de forma tal, poder seleccionar el sistema más adecuado para el estudio de la adsorción del átomo de hidrógeno sobre las superficies *Pt*(100), *Cu*(100), *Ag*(100) y *Au*(100). Los valores de energías obtenidos para los diferentes modelos se muestran en las Tablas (A.2 y A.3). Las mismas indican, que la celda  $p(2 \times 2)$  con cinco láminas de metal es suficiente para describir la energía de adsorción con una precisión de 0,01 eV.



**Figura A.2:** Cálculo de puntos  $k$  para los diversos metales estudiados: (a) *Cu*, (b) *Pt*, (c) *Ag* y (d) *Au*.





**Figura A.3:** Cálculo de las energías de corte para los diversos metales estudiados: (a) *Cu*, (b) *Pt*, (c) *Ag* y (d) *Au*.

Superficie	Tamaño de Celda	$E_{H/slab}$ (Ry)	$E_{slab}$ (Ry)	$E_H$ (Ry)	$E_{ads}$ (Ry)
<i>Pt</i> (100)	1 × 1	-434,18	-432,96	-0,96	-0,26
	2 × 2	-1733,30	-1732,09	-0,92	-0,29
	3 × 3	-3898,37	-3897,13	-0,92	-0,31
	4 × 4	-6929,57	-6928,36	-0,92	-0,29
<i>Cu</i> (100)	1 × 1	-439,29	-438,12	-0,97	-0,20
	2 × 2	-1753,65	-1752,47	-0,92	-0,25
	3 × 3	-3944,23	-3943,05	-0,92	-0,25
	4 × 4	-7011,04	-7009,86	-0,92	-0,26
<i>Ag</i> (100)	1 × 1	-369,29	-368,14	-0,95	-0,20
	2 × 2	-1473,69	-1472,54	-0,92	-0,22
	3 × 3	-3314,35	-3313,19	-0,92	-0,24
	4 × 4	-5891,29	-5890,15	-0,92	-0,22
<i>Au</i> (100)	1 × 1	-440,01	-438,85	-0,95	-0,21
	2 × 2	-1756,51	-1755,35	-0,92	-0,24
	3 × 3	-3950,67	-3949,49	-0,92	-0,25
	4 × 4	-7022,54	-7021,38	-0,92	-0,24

**Tabla A.2:** Energías de adsorción ( $E_{ads}$ ) en el sitios *hollow*, para diferentes tamaños de celdas, con 5 capas de espesor.

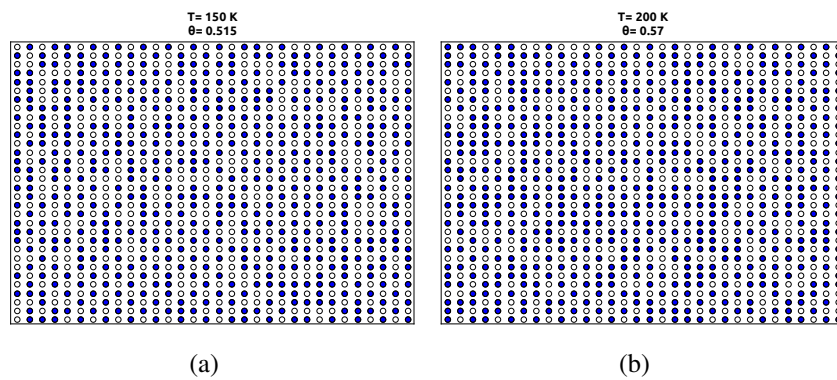
Superficie	Nº de capas	$E_{H/slab}$ (Ry)	$E_{slab}$ (Ry)	$E_H$ (Ry)	$E_{ads}$ (Ry)
<i>Pt</i> (100)	1	-347,18	-345,97		-0,29
	2	-693,71	-692,52		-0,27
	3	-1040,24	-1039,05	-0,92	-0,26
	4	-1040,24	-1039,05		-0,26
	5	-1733,28	-1732,09		-0,27
<i>Cu</i> (100)	1	-351,42	-350,23		-0,27
	2	-701,95	-700,77		-0,25
	3	-1052,52	-1051,34	-0,92	-0,25
	4	-1403,07	-1401,90		-0,25
	5	-1753,64	-1752,47		-0,25
<i>Ag</i> (100)	1	-295,47	-294,32		-0,23
	2	-589,99	-588,85		-0,22
	3	-884,55	-883,41	-0,92	-0,22
	4	-1179,11	-1177,97		-0,22
	5	-1473,68	-1472,54		-0,22
<i>Au</i> (100)	1	-352,05	-350,87		-0,25
	2	-703,09	-701,95		-0,22
	3	-1054,22	-1053,08	-0,92	-0,22
	4	-1405,35	-1404,22		-0,21
	5	-1756,48	-1755,34		-0,22

**Tabla A.3:** Energías de adsorción ( $E_{ads}$ ) en el sitios *hollow*, considerando diferente número de capas para una celda  $p(2 \times 2)$ .

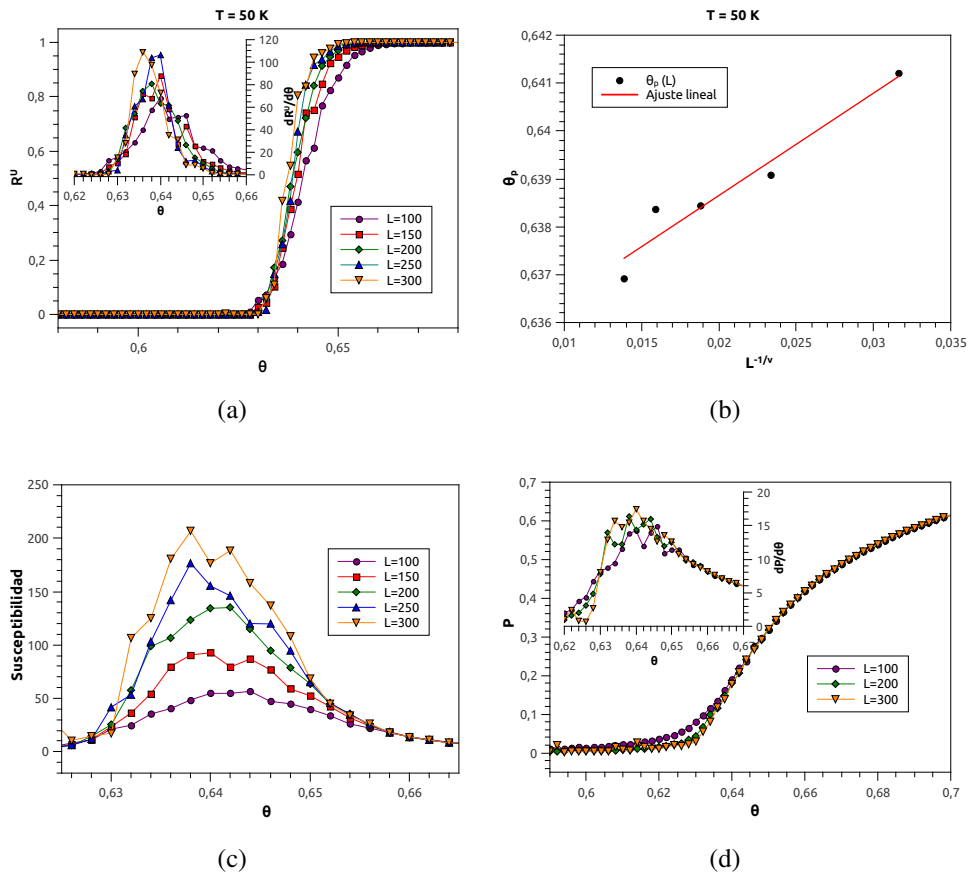


## **Apéndice B**

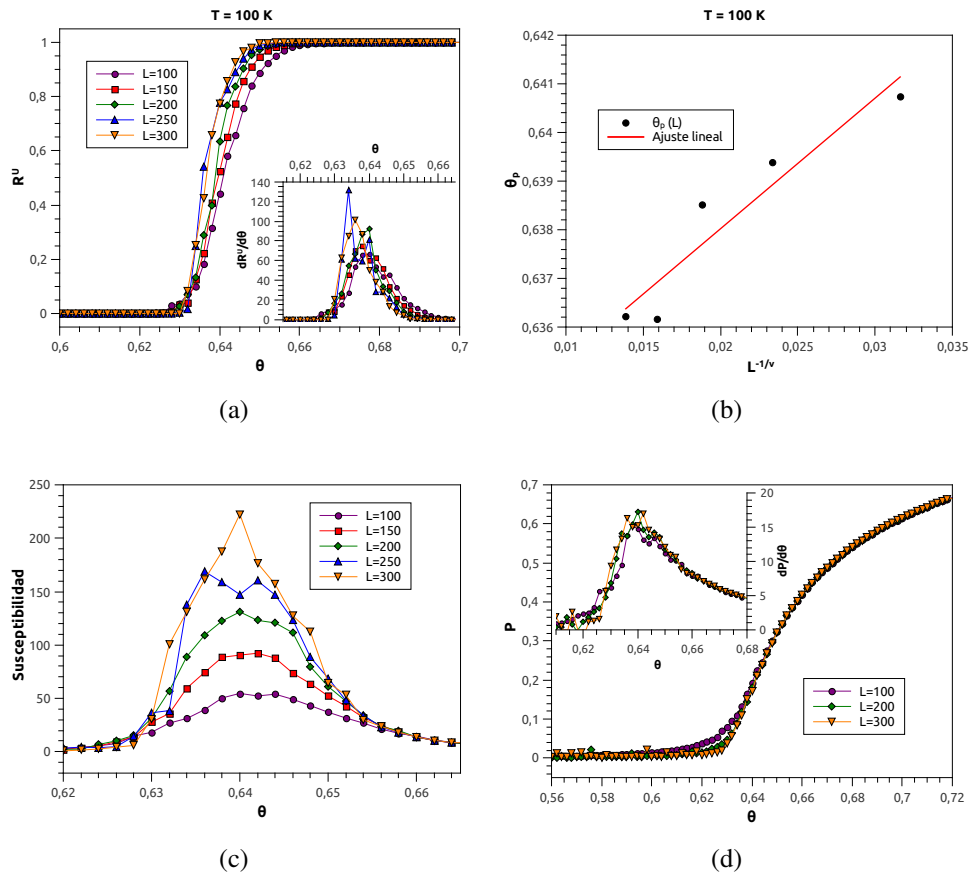
### **Información complementaria del Capítulo 7**



**Figura B.1:** B.1(a): *Frames* para  $\theta = 0,515$  de  $H$  sobre  $Cu(100)$  para  $T = 150 \text{ K}$  y B.1(b):  $\theta = 0,57$  de  $H$  sobre  $Cu(100)$  para  $T = 200 \text{ K}$ . Sitios ocupados están marcados como sólido.

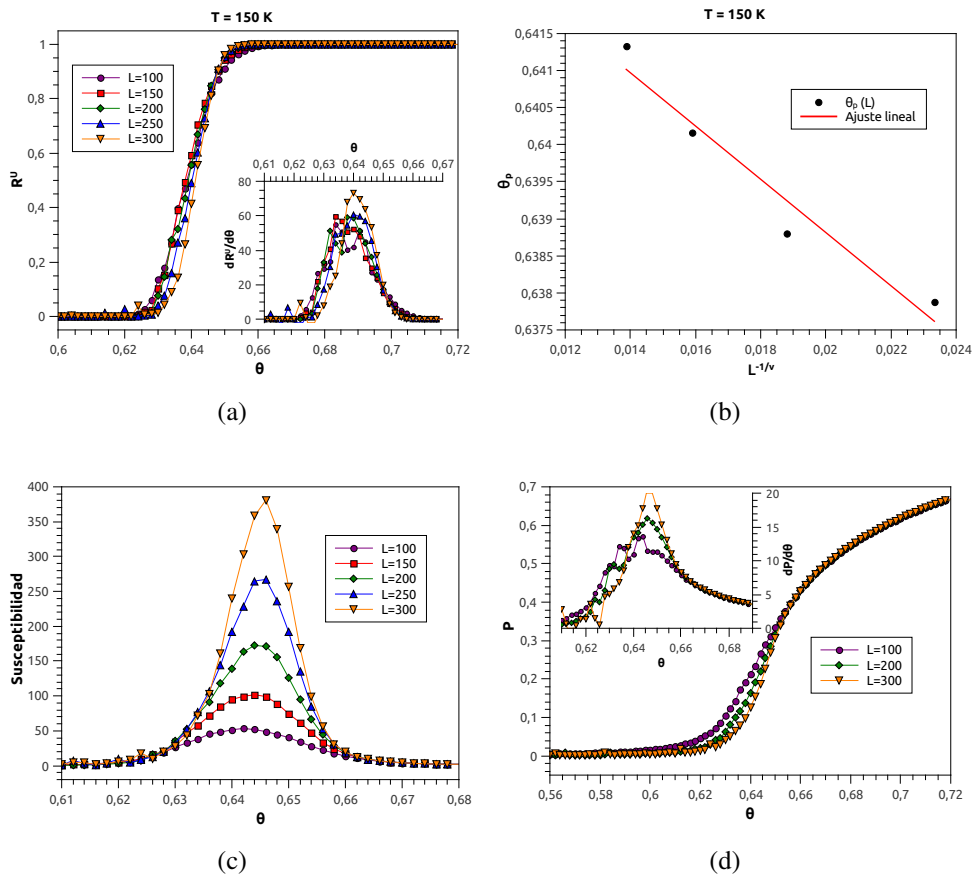


**Figura B.2:** B.2(a):  $R^U$  en función de  $\theta$ , para diferente tamaño de sistemas y  $T = 50 \text{ K}$ . *Inset* para la Figura B.2(a): Derivada de  $R^U$  en función de  $\theta$ . B.2(b): Umbral de percolación,  $\theta_p$  en función de  $L^{-1/\nu}$ . B.2(c): Susceptibilidad y B.2(d): parámetro de orden en función del grado de cubrimiento para varios tamaños de sistema y temperatura  $T = 50 \text{ K}$ . *Inset* para la Figura B.2(d): Derivada de  $P$  en función de  $\theta$ .

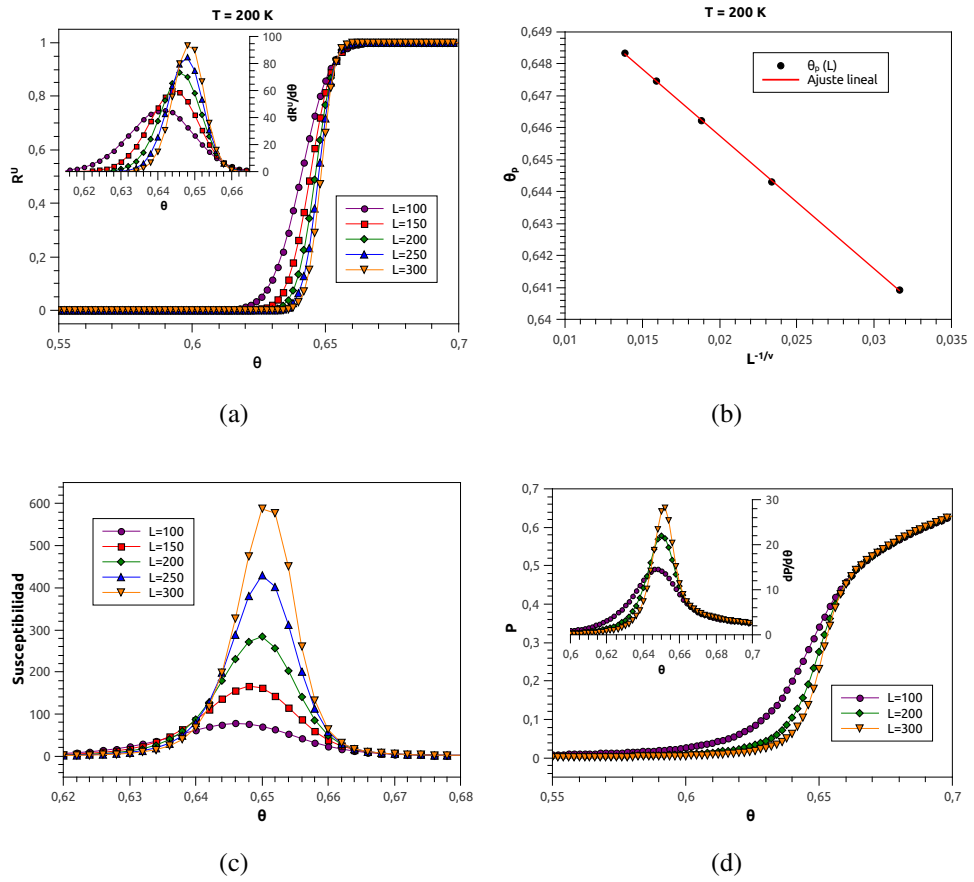


**Figura B.3:** B.3(a):  $R^U$  en función de  $\theta$ , para diferente tamaño de sistemas y  $T = 100\text{ K}$ . *Inset* para la Figura B.3(a): Derivada de  $R^U$  en función de  $\theta$ . B.3(b): Umbral de percolación,  $\theta_p$  en función de  $L^{-1/\nu}$ . B.3(c): Susceptibilidad y B.3(d): parámetro de orden en función del grado de cubrimiento para varios tamaños de sistema y temperatura  $T = 100\text{ K}$ . *Inset* para la Figura B.3(d): Derivada de  $P$  en función de  $\theta$ .

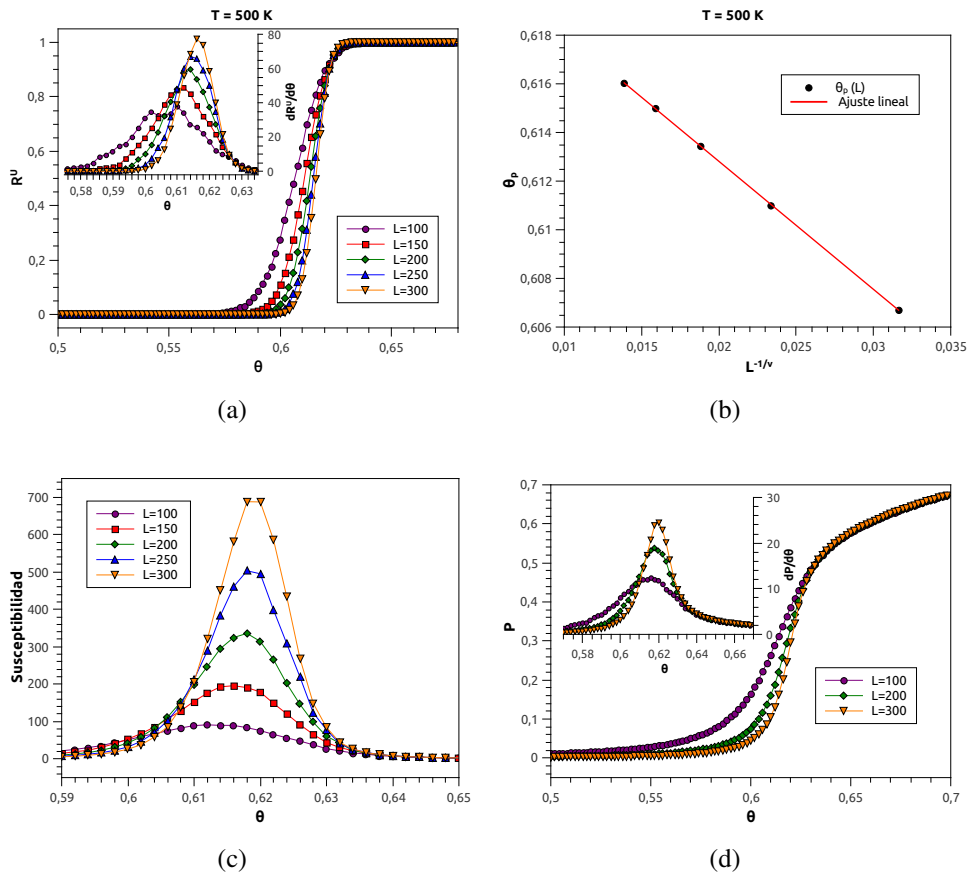




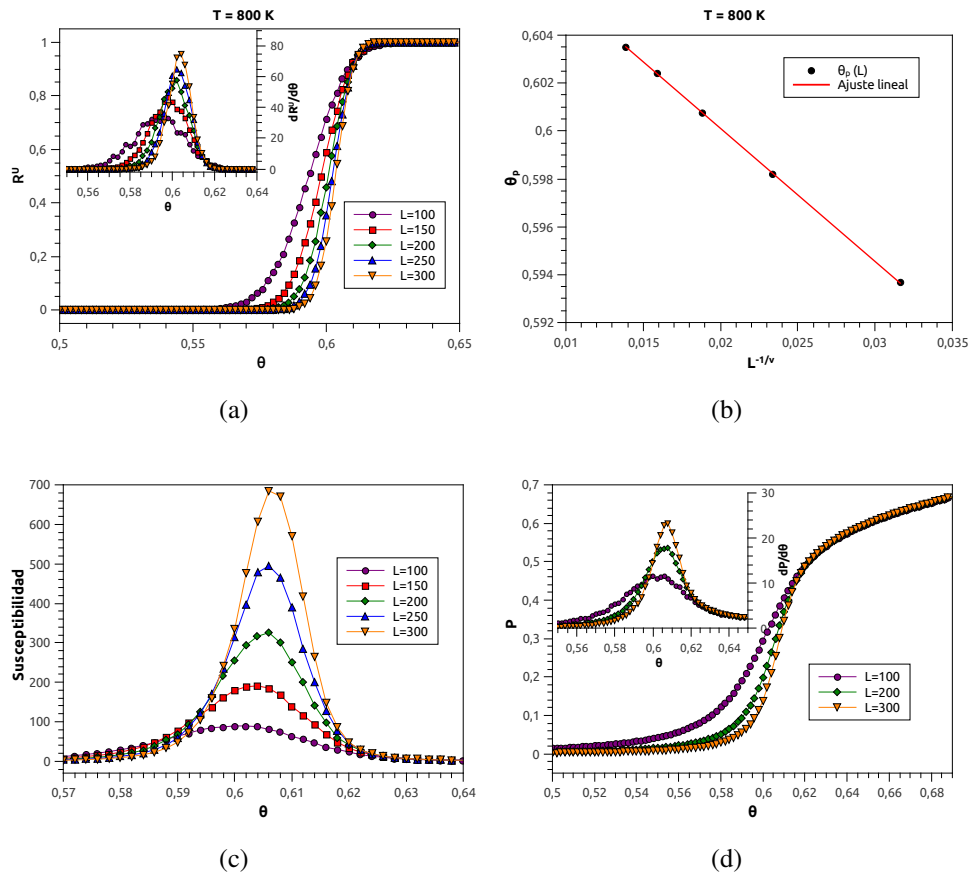
**Figura B.4:** B.4(a):  $R^U$  en función de  $\theta$ , para diferente tamaño de sistemas y  $T = 150 \text{ K}$ . *Inset* para la Figura B.4(a): Derivada de  $R^U$  en función de  $\theta$ . B.4(b): Umbral de percolación,  $\theta_p$  en función de  $L^{-1/\nu}$ . B.4(c): Susceptibilidad y B.4(d): parámetro de orden en función del grado de cubrimiento para varios tamaños de sistema y temperatura  $T = 150 \text{ K}$ . *Inset* para la Figura B.4(d): Derivada de  $P$  en función de  $\theta$ .



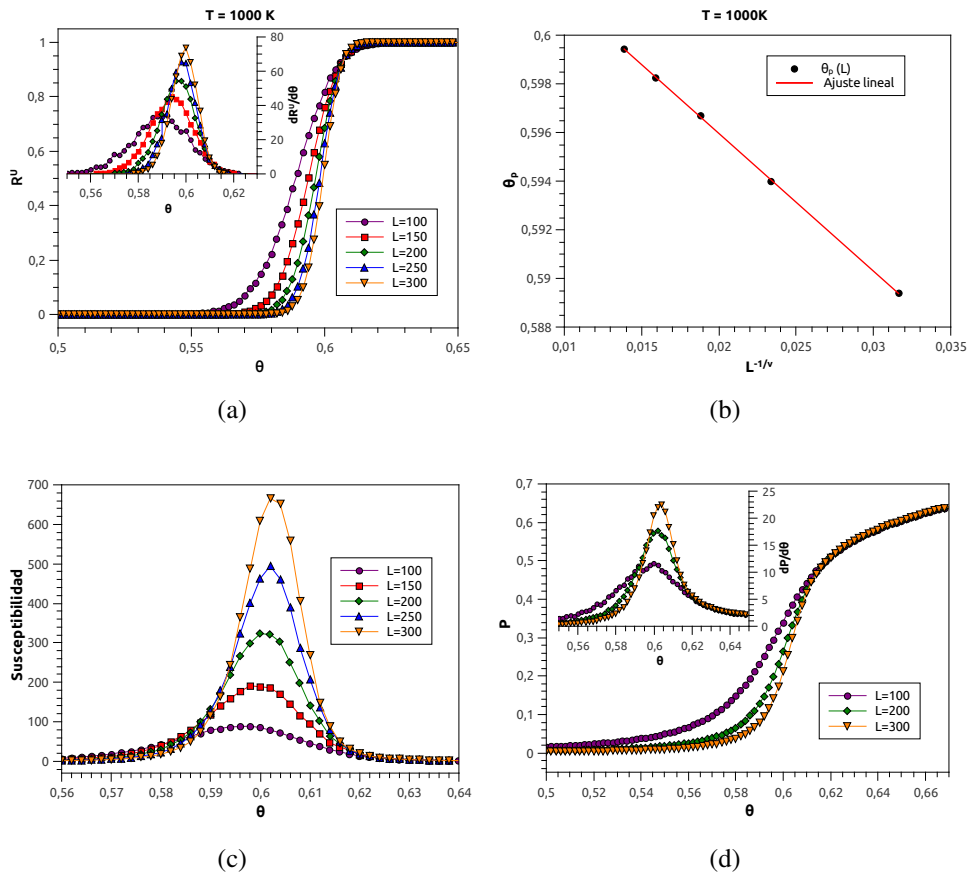
**Figura B.5:** B.5(a):  $R^U$  en función de  $\theta$ , para diferente tamaño de sistemas y  $T = 200 K$ . *Inset* para la Figura B.5(a): Derivada de  $R^U$  en función de  $\theta$ . B.5(b): Umbral de percolación,  $\theta_p$  en función de  $L^{-1/\nu}$ . B.5(c): Susceptibilidad y B.5(d): parámetro de orden en función del grado de cubrimiento para varios tamaños de sistema y temperatura  $T = 200 K$ . *Inset* para la Figura B.5(d): Derivada de  $P$  en función de  $\theta$ .



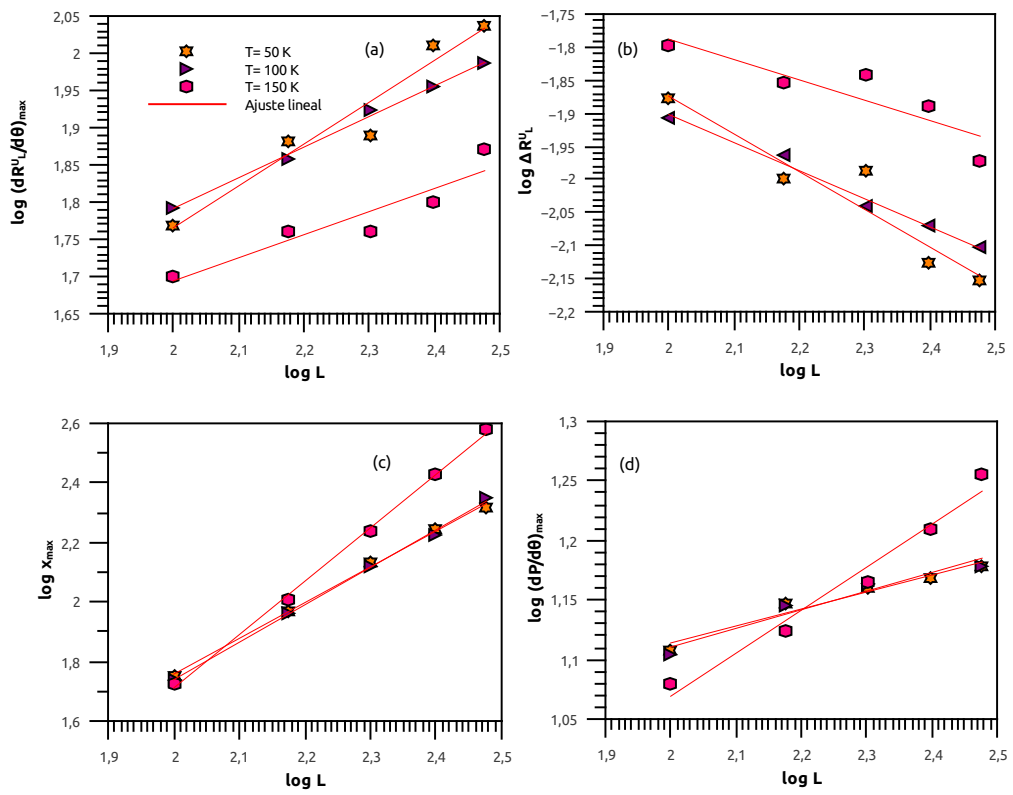
**Figura B.6:** B.6(a):  $R^U$  en función de  $\theta$ , para diferente tamaño de sistemas y  $T = 500 \text{ K}$ . *Inset* para la Figura B.6(a): Derivada de  $R^U$  en función de  $\theta$ . B.6(b): Umbral de percolación,  $\theta_p$  en función de  $L^{-1/\nu}$ . B.6(c): Susceptibilidad y B.6(d): parámetro de orden en función del grado de cubrimiento para varios tamaños de sistema y temperatura  $T = 500 \text{ K}$ . *Inset* para la Figura B.6(d): Derivada de  $P$  en función de  $\theta$ .



**Figura B.7:** B.7(a):  $R^U$  en función de  $\theta$ , para diferente tamaño de sistemas y  $T = 800\text{ K}$ . *Inset* para la Figura B.7(a): Derivada de  $R^U$  en función de  $\theta$ . B.7(b): Umbral de percolación,  $\theta_p$  en función de  $L^{-1/\nu}$ . B.7(c): Susceptibilidad y B.7(d): parámetro de orden en función del grado de cubrimiento para varios tamaños de sistema y temperatura  $T = 800\text{ K}$ . *Inset* para la Figura B.7(d): Derivada de  $P$  en función de  $\theta$ .



**Figura B.8:** B.8(a):  $R^U$  en función de  $\theta$ , para diferente tamaño de sistemas y  $T = 1000\text{ K}$ . *Inset* para la Figura B.8(a): Derivada de  $R^U$  en función de  $\theta$ . B.8(b): Umbral de percolación,  $\theta_p$  en función de  $L^{-1/\nu}$ . B.8(c): Susceptibilidad y B.8(d): parámetro de orden en función del grado de cubrimiento para varios tamaños de sistema y temperatura  $T = 1000\text{ K}$ . *Inset* para la Figura B.8(d): Derivada de  $P$  en función de  $\theta$ .

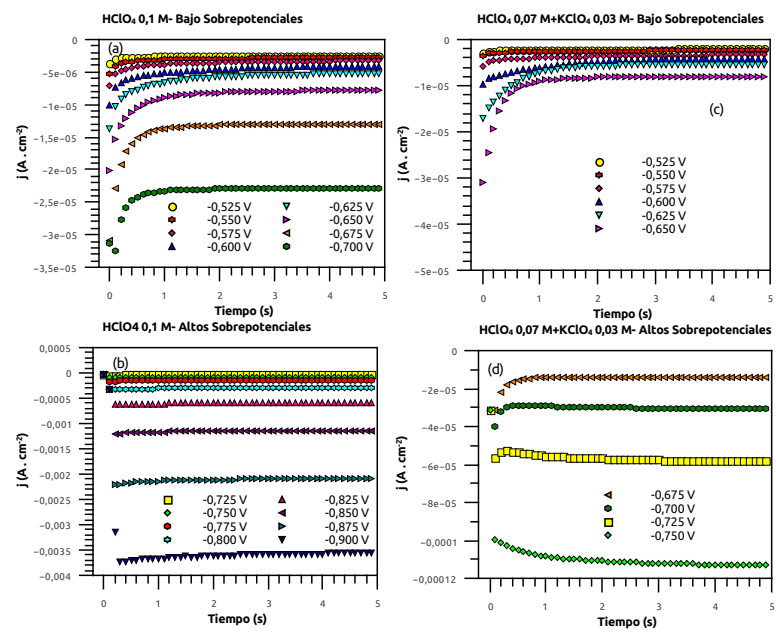


**Figura B.9:** Ajustes lineales para obtener los exponentes críticos desde las pendientes, para varias temperaturas. Las pendientes en las representaciones de  $\log((\frac{dR^U}{d\theta})_{max})$ ,  $\log(\Delta R^U_L)$ ,  $\log(\chi_{max})$  y  $\ln((\frac{dP}{d\theta})_{max})$ , todas ellas en una función del  $\log(L)$  que permiten obtener  $1/\nu$ ,  $-1/\nu$ ,  $\gamma/\nu$  y  $(1 - \beta)/\nu$ .

## Apéndice C

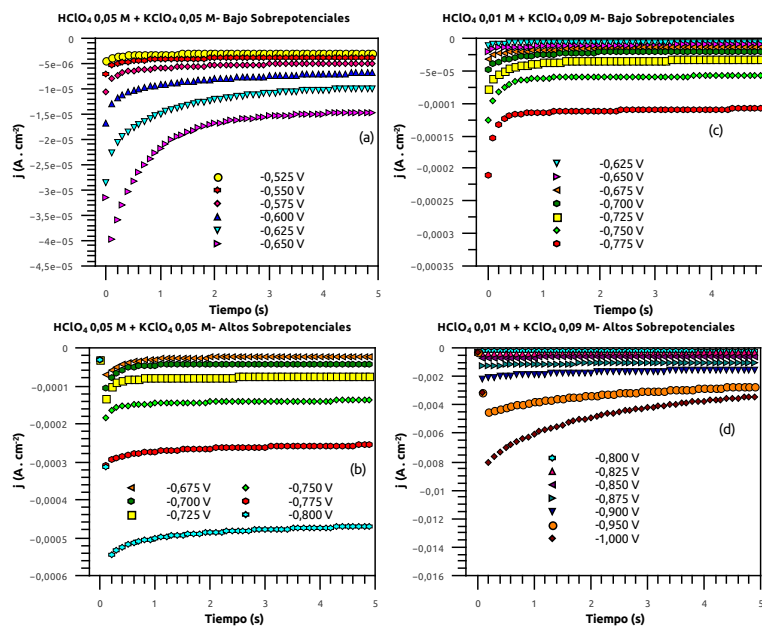
# Información complementaria del Capítulo 9

Se presenta el estudio sistemático de la *her* realizado a altos y bajos sobrepotenciales a diferentes pH, a temperatura ambiente ( $T = 298\text{ K}$ ) en las Figuras C.1 y C.2. En la Figuras C.3 y C.4 se muestran los transitorios  $j$  vs.  $t$  para dos concentraciones diferentes:  $0,1\text{ M HClO}_4$  y  $0,07\text{ M HClO}_4 + 0,03\text{ M KClO}_4$ , obtenidos a  $T = 273\text{ K}$  y a temperatura ambiente,  $T = 298\text{ K}$ .

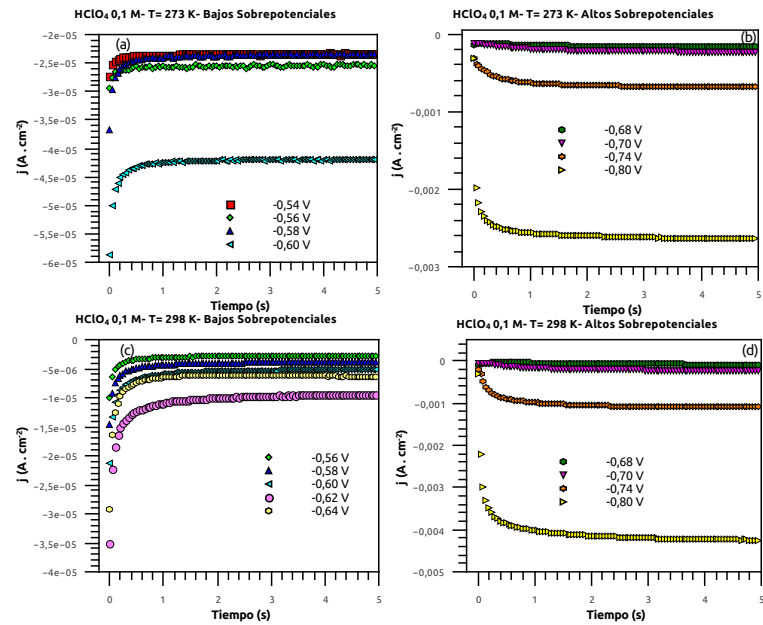


**Figura C.1:** Perfiles de densidad de corriente vs. tiempo ( $j-t$ ) para el electrodo de  $Cu(100)$  en: (a) y (b)  $HClO_4$  0,1 M y (c) y (d)  $HClO_4$  0,07 M +  $KClO_4$  0,03 M, obtenidos a temperatura ambiente,  $T = 298 K$ .  $V_{inicial} = -0,5 V$ .

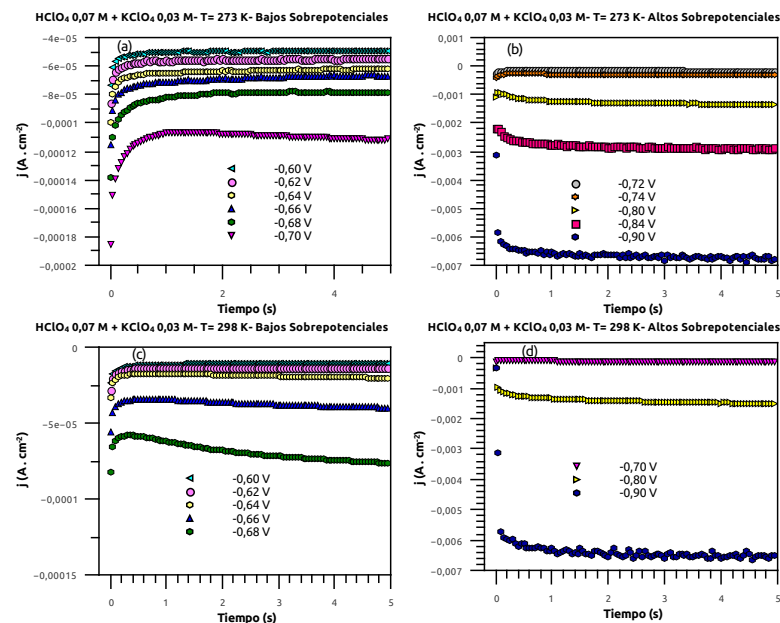




**Figura C.2:** Perfiles de densidad de corriente vs. tiempo ( $j$  - $t$ ) para el electrodo de  $Cu(100)$  en: (a) y (b)  $HClO_4$  0,05 M +  $KClO_4$  0,05 M M y (c) y (d)  $HClO_4$  0,01 M +  $KClO_4$  0,09 M, obtenidos a temperatura ambiente,  $T = 298 K$ .  $V_{inicial} = -0,5 V$ .



**Figura C.3:** Perfiles de densidad de corriente vs. tiempo ( $j$  - $t$ ) para el electrodo de  $Cu(100)$  en  $HClO_4$  0,1 M, obtenidos a  $T = 273 K$  y a temperatura ambiente,  $T = 298 K$ .  $V_{inicial} = -0,5 V$ .



**Figura C.4:** Perfiles de densidad de corriente vs. tiempo ( $j$  - $t$ ) para el electrodo de  $Cu(100)$  en 0,07 M  $HClO_4$  + 0,03 M  $KClO_4$ , obtenidos a  $T = 273 K$  y a temperatura ambiente,  $T = 298 K$ .  $V_{inicial} = -0,5 V$ .

# Bibliografía

- [1] Neef, H. J. International overview of hydrogen and fuel cell research. *Energy* **2009**, *34*, 327–333.
- [2] Crabtree, G. W.; Dresselhaus, M. S. & Buchanan, M. V. The Hydrogen Economy. *Phys. Today* **2004**, *57*, 39–44.
- [3] Edwards, P. P.; Kuznetsov, V. L.; David, W. I. F. & Brandon, N. P. Hydrogen and fuel cells: Towards a sustainable energy future. *Energy Policy* **2008**, *36*, 4356–4362.
- [4] Paál Z, Menon PG. Hydrogen effects in catalysis: Fundamentals and Practical Applications. New York: Marcel Dekker, Inc.; 1988.
- [5] Jacob, T. The mechanism of forming  $H_2O$  from  $H_2$  and  $O_2$  over a Pt catalyst via direct oxygen reduction. *Fuel Cells* **2006**, *06*, 159–181.
- [6] Koper, M. T. M. & van Santen, R. A. Interaction of H, O and OH with metal surfaces. *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *472*, 126–136.
- [7] Ferrin, P.; Kandoia, S.; Nilekar, A. U. & Mavrikakisa, M. Hydrogen adsorption, absorption and diffusion on and in transition metal surfaces: A DFT study. *Surf. Sci.* **2012**, *606*, 679–689.
- [8] Kristinsdóttir, L. & Skúlason, E. A systematic DFT study of hydrogen diffusion on transition metal surfaces. *Surf. Sci.* **2012**, *606*, 1400–1404.
- [9] Groß, A. Hydrogen on metal surfaces: Forever young. *Surf. Sci.* **2012**, *606*, 690–691.
- [10] Zhu, Q.; Zou, L.; Zhou, G.; Saidi, W. A. & Yang, J. C. Early and transient stages of Cu oxidation: Atomistic insights from theoretical simulations and in situ experiments. *Surf. Sci.* **2016**, *652*, 98–113.

- [11] Gattinoni, C. & Michaelides, A. Atomistic details of oxide surfaces and surface oxidation: the example of copper and its oxides. *Surf. Sci. Rep.* **2015**, *70*, 424–447.
- [12] Wu, D.; Li, J. & Zhou, G. Oxygen adsorption at heterophase boundaries of the oxygenated Cu(110). *Surf. Sci.* **2017**, *666*, 28–43.
- [13] Ren, X.; Lv, Q.; Liu, L.; Liu, B.; Wang, Y. Liu, A. & Wu, G. Current progress of Pt and Pt-based electrocatalysts used for fuel cells. *Sustain. Energy Fuels* **2020**, *4*, 15–30.
- [14] Szabo A, Ostlund N. Modern Quantum Chemistry. New York: McGraw-Hill; 1989.
- [15] Thomas, L. H. The calculation of atomic fields. *Math. Proc. Camb. Phil. Soc.* **1927**, *23*, 542–548.
- [16] Fermi, E. Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. *Z. Physik* **1928**, *48*, 73–79.
- [17] Hohenberg, P. & Kohn, W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864–B871.
- [18] Kohn, W. & Sham, L. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133–A1138.
- [19] Metropolis, N.; Rosenbluth, A.; Rosenbluth, M.; Teller, A. & Teller, E. Equation of State Calculation by Fast Computing Machines. *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 1087–1092.
- [20] Voigtländer, B., Linke, U., Stollwerk, H. & Brona, J. Preparation of bead metal single crystals by electron beam heating. *J. Vac. Sci. Technol. A* **2005**, *23*, 1535–1537.
- [21] Pentland, N.; Bockris, J. O’M. & Sheldon, E. Hydrogen evolution reaction on copper, gold, molybdenum, palladium, rhodium, and iron: Mechanism and measurement technique under high purity conditions. *J. Electrochem. Soc.* **1957**, *104*, 182–194.
- [22] Marković, N. M.; Grgur, B. N. & Ross, P. N. Temperature-Dependent Hydrogen Electrochemistry on Platinum Low-Index Single-Crystal Surfaces in Acid Solutions. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 5405–5413.

- [23] Stipe, B. C.; Rezaei, M. A. & Ho, W. Atomistic studies of O<sub>2</sub> dissociation on Pt(111) induced by photons, electrons, and by heating. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 6443–6447.
- [24] Stipe, B. C.; Rezaei, M. A. & Ho, W. Single-molecule vibrational spectroscopy and microscopy. *Science* **1998**, *280*, 1732–1735.
- [25] Lauhon, L. J. & Ho, W. Direct observation of the quantum tunneling of single hydrogen atoms with a scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 4566–4569.
- [26] Mitsui, T.; Rose, M. K.; Fomin, E.; Ogletree, D. F. & Salmeron, M. Hydrogen adsorption and diffusion on Pd(111). *Surf. Sci.* **2003**, *540*, 5–11.
- [27] Amaya-Roncancio, S.; Linares, D. H.; Duarte, H. A.; Lener, G. & Sapag, K. Effect of hydrogen in adsorption and direct dissociation of CO on Fe(100) surface: A DFT study. *Am. J. Analyt. Chem.* **2015**, *6*, 38 – 46.
- [28] Amaya-Roncancio, S.; Linares, D. H.; Sapag, K. & Rojas, M. I. Influence of coadsorbed H in CO dissociation and Conformation on Fe(100): A DFT study. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *346*, 438 – 442.
- [29] Amaya-Roncancio, S.; Linares, D. H.; Duarte, H. A. & Sapag, K. DFT study of hydrogen-assisted dissociation of CO by HCO, COH and HCOH formation on Fe(100). *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 10830 – 10837.
- [30] Sorescu, Dan C. First principles calculations of the adsorption and diffusion of hydrogen on Fe(100) surface and in the bulk. *Catal. Today* **2005**, *105*, 44 – 65.
- [31] Perdew, J. P.; Chevary, J. A.; Vosko, S. H.; Jackson, Koblar A.; Pederson, Mark R.; Singh, D. J. & Fiolhais, C. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 6671–6687.
- [32] Hammer, B.; Hansen, L. B. & Nørskov, J. K. Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 7413–7421.
- [33] Giannozzi, P.; Baroni, S.; Bonini, N.; Calandra, M.; Car, R.; Cavazzoni, C.; Ceresoli, D.; Chiarotti, G. L.; Cococcioni, M.; Dabo, I. *et al.* QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys.: Condens. Matter.* **2009**, *21*, 395502.

- [34] Dal Corso, A. H.pbe-rrkjus.UPF, Pt.pbe-nd-rrkjus.UPF, Cu.pbe-d-rrkjus.UPF, Ag.pbe-d-rrkjus.UPF, Au.pbe-nd-rrkjus.UPF.  
<http://www.quantum-espresso.org>
- [35] Perdew, J. P.; Burke, K. & Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [36] Monkhorst, H. J. & Pack, J. D. Special points for Brillouin - zone integrations\*. *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 5188–5192.
- [37] Kittel C. Introduction to Solid State Physics. 8th ed. New York: John Wiley and Sons, Inc.; 2005.
- [38] Haas, P.; Tran, F. & Blaha, P. Calculation of the lattice constant of solids with semilocal functionals. *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 085104.
- [39] Janthon, P.; Kozlov, S. M.; Viñes, F.; Limtrakul, J. & Illas, Francesc Establishing the accuracy of broadly used density functionals in describing bulk properties of transition metals. *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9* 1631–1640.
- [40] Henkelman, G.; Uberuaga, B. P. & Jónsson, H. Climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 9901–9904.
- [41] Kokalj, A. Graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale. *Comput. Mater. Sci.* **2003**, *28*, 155–168.
- [42] Moussounda, P. S.; Haroun, M. F.; Rakotoveloa, G. & Légaré, P. A theoretical study of  $CH_4$  dissociation on Pt(100) surface. *Surf. Sci.* **2007**, *601*, 3697–3701.
- [43] Nave, S.; Tiwari, A. K. & Jackson, B. Methane dissociation and adsorption on Ni(111), Pt(111), Ni(100), Pt(100), and Pt(110)-(1x2): Energetic study. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 054705.
- [44] Saad, F.; Zemirli, M.; Benakki, M. & Bouarab, S. Ab-initio study of the coadsorption of Li and H on Pt(001), Pt(110) and Pt(111) surfaces. *Physica B: Condensed Matter* **2012**, *407*, 698–704.
- [45] Pang, X. Y.; Xue, L. Q. & Wang, G. C. Adsorption of atoms on Cu surfaces: A density functional theory study. *Langmuir* **2007**, *23*, 4910–4917.
- [46] Qin, C. & Whitten, J. L. Adsorption of O, H, OH, and  $H_2O$  on Ag(100). *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* 8852–8856.

- 
- [47] Jung, S. C. & Kang, M. H. Effect of hydrogen on the surface relaxation of Pd(100), Rh(100), and Ag(100). *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 205419.
- [48] Eichler, A.; Hafner, J. & Kresse, G. Hydrogen adsorption on the (100) surfaces of rhodium, palladium and silver. *Surf. Rev. Lett.* **1997**, *4* 1297–1303.
- [49] N'dollo, M.; Moussounda, P. S.; Dintzer, T. & Garin, F. A density functional theory study of methoxy and atomic hydrogen chemisorption on Au(100) surface. *J. Mod. Phys.* **2013**, *4* 409–417.
- [50] Grimme, S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787 - 1799.
- [51] Duan, X.; Warschkow, O.; Soon, A.; Delley, B. & Stampfl, C. Density functional study of oxygen on Cu(100) and Cu(110) surfaces. *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 075430-1–075430-15.
- [52] Puisto, A.; Pitkänen, H.; Alatalo, M.; Jaatinen, S.; Salo, P.; Foster, A. S.; Kangas, T. & Laasonen, K. Adsorption of atomic and molecular oxygen on Cu(100). *Catal. Today* **2005**, *100*, 403–406.
- [53] Alatalo, M.; Jaatinen, S.; Salo, P. & Laasonen, K. Oxygen adsorption on Cu(100): First-principles pseudopotential calculations. *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 245417.
- [54] Huber KP, Herzberg G. Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules. New York: Van Nostrand Reinhold Co.; 1979.
- [55] Hoy, A. R. & Bunker, P. R. A precise solution of the rotation bending Schrödinger equation for a triatomic molecule with application to the water molecule. *J. Mol. Spectrosc.* **1979**, *74*, 1–8.
- [56] Nyberg, C.; Tengstål, C. G.; Uvdal, P. & Andersson, S. Adsorption of water on Cu(100) and Pd(100) at low temperatures: observation of monomeric water. *J Electron Spectrosc Relat Phenomena* **1986**, *38*, 299–307.
- [57] Tang, Q. L. & Chen, Z. X. Density functional slab model studies of water adsorption on flat and stepped Cu surfaces. *Surf. Sci.* **2007**, *601*, 954–964.
- [58] Wang, S.; Cao, Y. & Rikvold, P. A. First-principles calculations for the adsorption of water molecules on the Cu(100) surface. *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 205410.

- [59] Phatak, A. A.; Delgass, W. N.; Ribeiro, F. H. & Schneider, W. F. Density Functional Theory Comparison of Water Dissociation Steps on Cu, Au, Ni, Pd, and Pt. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 7269–7276.
- [60] Mitsui, T.; Rose, M. K.; Fomin, E.; Ogletree, D. F. & Salmeron, M. Water Diffusion and Clustering on Pd(111). *Science* **2002**, *297*, 1850–1852.
- [61] Wang, D. & Astruc, D. The recent development of efficient Earth-abundant transition-metal nanocatalysts. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 816–854.
- [62] Gawande, M. B.; Goswami, A.; Felpin, F.; Asefa, T.; Huang, X.; Silva, R.; Zou, X.; AZboril, R. & Varma, R. S. Cu and Cu-Based Nanoparticles: Synthesis and Applications in Catalysis *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 3722–3811.
- [63] Gattinoni, C. & Michaelides, A. Atomistic details of oxide surfaces and surface oxidation: the example of copper and its oxides. *Surf. Sci. Rep* **2015**, *70*, 424–447.
- [64] Du, J.; Chen, Z.; Ye, S.; Wiley, B. J.; Meyer, T. J. Copper as a Robust and Transparent Electrocatalyst for Water Oxidation. *Angew. Chem.* **2015**, *54*, 2073–2078.
- [65] Lei, X.; Mbamalu, G. & Qin, C. CO Oxidation by Molecular and Atomic Oxygen on Ag(100): A Density Functional Theory Study. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 2635–2642.
- [66] Franco-Junior, E.; Lopes, A. C. G.; Suffredini, H. B. & Homem-de-Mello, P. Simple model to study heterogeneous electrocatalysts. *J. Power Sources* **2015**, *273*, 360–367.
- [67] Pessoa, A. M.; Fajín, J. L.C.; Gomes, J. R. B. & Cordeiro, M. N. D. S. Ionic and radical adsorption on the Au(hkl) surfaces: A DFT study. *Surf. Sci.* **2012**, *606*, 69–77.
- [68] Gómez, E. del V.; Amaya Roncancio, S.; Avalle, L. B.; Linares, D. H. & Gimenez, M. C. DFT study of adsorption and diffusion of atomic hydrogen on metal surfaces. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *420*, 1–8.
- [69] Frisch MJ *et al.* Gaussian 03, Revision B.02. Wallingford: Gaussian, Inc.; 2004.
- [70] Becke, A. D. Density [U+2010] functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.



- [71] Lee, C.; Yang, W. & Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [72] Gómez, E. del V.; Avalle, L. B. & Gimenez, M. C. Percolation of hydrogen atoms adsorbed on *Cu*(100) surfaces: DFT, Monte Carlo and finite size scaling techniques. *Int. J. Hydrog. Energy* **2019**, *44*, 7083 - 7094.
- [73] Sanchez-Varretti, F. O.; Gómez, E. del V.; Avalle, L. B.; Bulnes, F. M.; Gimenez, M. C. & Ramirez-Pastor, A. J. Monte Carlo simulations and Cluster-exact Approximation applied to *H/Cu*(100), *H/Ag*(100) and *O/Cu*(100) systems. *Appl. Surf. Sci.* **2020**, *500*, 144034.
- [74] Gómez, E. del V.; Amaya Roncancio, S.; Avalle, L. B. & Gimenez, M. C. DFT study of adsorption and diffusion of *H<sub>2</sub>O* and related species on *Cu*(100) surfaces. *En preparación*.
- [75] Suleiman, I. A.; Radny, M. W.; Gladys, M. J.; Smith, P. V.; Mackie, J. C.; Kennedy, E. M. & Dlugogorski, B. Z. Interaction of Chlorine and Oxygen with the *Cu*(100) Surface. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* 19048–19054.
- [76] Zhu, L.; Xu, H.; Nan, Y.; Zhu, J. & Cheng, D. Facet-dependent diffusion of atomic oxygen on *Ag* surfaces. *Comput. Mater. Sci.* **2018**, *155* 17–27.
- [77] Wang, Y.; Jia, L.; Wang, W. & Fan, K. *O/Ag*(100) Surface: A Density Functional Study with Slab Model. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106* 3662–3667.
- [78] Jalili, S.; Zeini Isfahani, A. & Habibpour, R. Atomic oxygen adsorption on *Au*(100) and bimetallic *Au/M* (*M*=Pt and *Cu*) surfaces. *Comput. Theor. Chem.* **2012**, *989* 18–26.
- [79] Moussounda, P. S.; Haroun, M. F. & Légaré, P. Adsorption of methanol and atomic oxygen on the *Pt*(100) surface: a first-principles periodic density functional theory study. *Phys. Scr.* **2010**, *81* 045603.
- [80] Gu, Z. & Balbuena, P. B. Absorption of Atomic Oxygen into Subsurfaces of *Pt*(100) and *Pt*(111): Density Functional Theory Study. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* 9877–9883.
- [81] Cornette, V.; Ramirez-Pastor, A. J. & Nieto, F. Dependence of the percolation threshold on the size of the percolating species. *Physica A* **2003**, *327*, 71–75.
- [82] Cornette, V.; Ramirez-Pastor, A. J. & Nieto, F. Percolation of polyatomic species on a square lattice. *Eur. Phys. J. B* **2003**, *36*, 391–399.

- [83] Gimenez, M. C. & Ramirez-Pastor, A. J. Percolation of dimers irreversibly adsorbed on heterogeneous surfaces. *Physica A* **2015**, *421*, 261–268.
- [84] Gao, Z. & Yang Z.R. The percolating properties of dissociated monomers in a dimer adsorption process. *Physica A* **1998**, *255*, 242–250.
- [85] Giménez, M. C.; Nieto, F. & Ramirez-Pastor, A. J. Thermal percolation for interacting monomers adsorbed on square lattices. *J. Phys. A: Math. Gen.* **2005**, *38*, 3253–3264.
- [86] Giménez, M. C.; Nieto, F. & Ramirez-Pastor, A. J. Surface order-disorder phase transitions and percolation. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 184707.
- [87] Giménez, M. C.; Ramirez-Pastor, A. J. & Nieto, F. Percolation on patchwise heterogeneous surfaces under equilibrium conditions. *Physica A* **2008**, *387*, 6526–6534.
- [88] Gimenez, M. C.; Ramirez-Pastor, A. J. & Nieto, F. Percolation of interacting particles on heterogenous surfaces. *Physica A* **2010**, *389*, 1521–1529.
- [89] Bernhard, T.; Brüning, F.; Brüning, R.; Sharma, T.; Brown, D.; Zarwell, S. & Bishop, C. The impact of hydrogen gas evolution on Blister formation in electroless Cu films. *J. Microelectron. Electron. Packag.* **2015** *12*, 86–91.
- [90] Broadbent, S. & Hammersley, J. Percolation processes: I. Crystals and mazes. *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.* **1957**, *53*, 629–641.
- [91] Essam, J. W. Percolation theory. *Rep. Prog. Phys.* **1980**, *43*, 833–912.
- [92] Zallen R. The physics of amorphous solids. New York: Wiley; 1983.
- [93] Deutscher G, Zallen R, Adler J. Percolation structures and processes. Bristol: Hilger; 1983.
- [94] Sahimi M. Applications of percolation theory. London: Taylor Francis; 1994.
- [95] Stauffer D, Aharony A. Introduction to percolation theory. London: Taylor Francis; 1991.
- [96] Grimmett G. Percolation. Berlin: Springer-Verlag; 1999.
- [97] Bollobás B, Riordan O. Percolation. New York: Cambridge University Press: New York, 2006.

- 
- [98] Newman MEJ. *Networks: an introduction*. Oxford, U.K.: Oxford University Press; 2010.
- [99] Nicholson D, Parsonage NG. *Computer simulation and statistical mechanics of adsorption*. London: Academic Press; 1982.
- [100] Giménez, M. C.; del Pópulo, M. G. & Leiva, E. P. M. Monte Carlo simulation for the formation and growth of low dimensionality phases during underpotential deposition of Ag on Au(100). *Electrochim. Acta* **1999**, *45*, 699–712.
- [101] Giménez, M. C. & Leiva, E. P. M. Comparative Monte Carlo study of monolayer growth in a heteroepitaxial system in the presence of surface defects. *Langmuir* **2003**, *19*, 10538–10549.
- [102] Giménez, M. C.; Ramirez-Pastor, A. J. & Leiva, E. P. M. Monte Carlo simulation of metal deposition on foreign substrates. *Surf. Sci.* **2006**, *600*, 4741–4751.
- [103] Kawasaki K. *Phase Transitions and Critical Phenomena*. New York: Academic Press; 1972.
- [104] Binder, K. Applications of Monte Carlo methods to statistical physics. *Rep. Prog. Phys.* **1997**, *60*, 488–559.
- [105] Yonezawa, F.; Sakamoto, S. & Hori, M. Percolation in two-dimensional lattices. I. A technique for the estimation of thresholds. *Phys. Rev. B* **1989**, *40*, 636–649.
- [106] Hoshen, J. & Kopelman, R. Percolation and cluster distribution. I. Cluster multiple labeling technique and critical concentration algorithm. *Phys. Rev. B* **1976**, *14*, 3438–3445.
- [107] Biswas, S.; Kundu, A. & Chandra, A. K. Dynamical percolation transition in the Ising model studied using a pulsed magnetic field. *Phys. Rev. E* **2011**, *83*, 021109.
- [108] Chandra, A. K. Percolation in a kinetic opinion exchange model. *Phys. Rev. E* **2012**, *85*, 021149.
- [109] Pinto, O. A.; Ramirez-Pastor, A. J. & Nieto, F. Adsorption thermodynamics of a lattice-gas model with non-additive lateral interactions. *Surf. Sci.* **2008**, *602*, 1763–1769.

- [110] Pinto, O. A.; Ramirez-Pastor, A. J. & Nieto, F. Phase diagrams for the adsorption of monomers with non-additive interactions. *Surf. Sci.* **2016**, *651*, 62–69.
- [111] Centres, P.; Gimenez, M. C. & Ramirez-Pastor, A. J. Site-bond percolation of heteronuclear dimers irreversibly deposited on square lattices. *Phys. Rev. E* **2017**, *96*, 062136.
- [112] Centres, P.; Gimenez, M. C. & Ramirez-Pastor, A. J. Percolation of defective dimers irreversibly deposited on honeycomb and triangular lattices. *Phys. Rev. E* **2018**, *98*, 052121.
- [113] Luo, W.; Nie, X.; Janik, M. J. & Asthagiri, A. Facet Dependence of  $CO_2$  Reduction Paths on *Cu* Electrodes. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 219–229.
- [114] Huemann, S.; Thi Minh Hai, N.; Broekmann, P.; Wandelt, K.; Zajonz, H.; Dosch, H. & Renner, F. X-ray Diffraction and STM Study of Reactive Surfaces under Electrochemical Control: Cl and I on Cu(100). *J. Phys. Chem. B* **2006** *110*, 24955–24963.
- [115] Hofman, M. S.; Wang, D. Z.; Yang, Y. & Koel, Bruce E. Interactions of incident *H* atoms with metal surfaces. *Surf. Sci. Rep.* **2018**, *73*, 153–189.
- [116] Magnussen, O. M. & Groś, A. Toward an Atomic-Scale Understanding of Electrochemical Interface Structure and Dynamics. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 4777–4790.
- [117] Gründer, Y.; Stettner, J. & Magnussen, O. M. Review-In-Situ Surface X-ray Diffraction Studies of Copper Electrodes: Atomic-Scale Interface Structure and Growth Behavior. *J. Electrochem. Soc.* **2019** *166*, D3049–D3057.
- [118] Lahtonen, K.; Hirsimäki, M.; Lampimäki, M. & Valden, M. Oxygen adsorption-induced nanostructures and island formation on Cu100: Bridging the gap between the formation of surface confined oxygen chemisorption layer and oxide formation. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 124703–124709.
- [119] Wang, J.; Li, C.; Zhu, Y.; Boscoboinik, J. & Zhou, G. Insight into the Phase Transformation Pathways of Copper Oxidation: From Oxygen Chemisorption on the Clean Surface to Multilayer Bulk Oxide Growth. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 26519–26527.
- [120] Li, M.; Curnan, M.; Chi, H.; Li, X.; Henkelman, G.; Saidi, W. & Yang, J. Probing Dynamic Processes of the Initial Stages of Cu(100) Surface Oxidation by in situ Environmental TEM and Multiscale Simulations. *Microsc. Microanal* **2018**, *24*, 262–263.

- 
- [121] Sanchez-Varretti, F. O.; Garcia, G. D.; Pasinetti, P. M. & Ramirez-Pastor, A. J. Adsorption of binary mixtures on two-dimensional surfaces: theory and Monte Carlo simulations. *Adsorption* **2014**, *20*, 855–862.
- [122] Sanchez-Varretti, F. O.; Bulnes, F. M. & Ramirez-Pastor, A. J. A cluster-exact approximation study of the adsorption of binary mixtures on heterogeneous surfaces. *Appl. Surf. Sci.* **2016** *387*, 268–273.
- [123] Sanchez-Varretti, F. O.; Pasinetti, P. M.; Bulnes, F. & Ramirez-Pastor, A. J. Adsorption of laterally interacting gas mixtures on homogeneous surfaces. *Adsorption* **2017** *23*, 651–662.
- [124] Sanchez-Varretti, F. O.; Bulnes, F. M. & Ramirez-Pastor, A. J. Cluster-exact approximation applied to adsorption with non-additive lateral interactions. *Physica A* **2019**, *518*, 145–157.
- [125] Sanchez-Varretti, F. O.; Bulnes, F. & Ramirez-Pastor, A. J. Adsorption of interacting binary mixtures on heterogeneous surfaces: theory, Monte Carlo simulations and experimental results. *Adsorption* **2019**, *25*, 1317–1328.
- [126] Christoforidis, K. C. & Fornasiero, P. Photocatalysis for Hydrogen Production and CO<sub>2</sub> Reduction: The Case of Copper-Catalysts. *ChemCatChem* **2019**, *11*, 368–382.
- [127] Du, J.; Wang, J.; Ji, L.; Xu, X. & Chen, Z. A Highly Active and Robust Copper-Based Electrocatalyst toward Hydrogen Evolution Reaction with Low Overpotential in Neutral Solution. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 30205–30211.
- [128] Hosseini, S. R.; Ghasemi, S. & Ghasemi, S. A. Effect of surfactants on electrocatalytic performance of copper nanoparticles for hydrogen evolution reaction. *J. Mol. Liq* **2016**, *222*, 1068–1075.
- [129] Farinazzo Bergamo Dias Martins, P.; Lopes, P. P.; Ticianelli, E. A.; Stamenkovic, V. R.; Markovic, N. M. & Strmcnik, D. Hydrogen evolution reaction on copper: Promoting water dissociation by tuning the surface oxophilicity. *Electrochem. commun.* **2019**, *100*, 30–33.
- [130] Luo, Y.; Zhang, C.; Zheng, B.; Geng, X. & Debliquy, M. Hydrogen sensors based on noble metal doped metal-oxide semiconductor: A review. *Int. J. Hydrog. Energy* **2017**, *42*, 20386–20397.
- [131] Magnussen, O. M. Atomic-Scale Insights into Electrode Surface Dynamics by High-Speed Scanning Probe Microscopy. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 12865–12883.

- [132] Hellman, A.; Svensson, K. & Andersson, S. Hydrogen-Induced Reconstruction of Cu(100): Two-Dimensional and One-Dimensional Structures of Surface Hydride. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 15773–15778.
- [133] Cheng, T.; Xiao, H. & Goddard, W. A. Free-Energy Barriers and Reaction Mechanisms for the Electrochemical Reduction of *CO* on the *Cu*(100) Surface, Including Multiple Layers of Explicit Solvent at *pH* 0. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 4767–4773.
- [134] Lousada, C. M.; Johansson, A. J. & Korzhavyi, P. A. Thermodynamics of *H<sub>2</sub>O* Splitting and *H<sub>2</sub>* Formation at the *Cu*(110)-Water Interface. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 14102–14113.
- [135] Abd Elhamid, M. H.; Ateya, B. G.; Weil, K. G. & Pickering, H. W. Calculation of the Hydrogen Surface Coverage and Rate Constants of the Hydrogen Evolution Reaction from Polarization Data. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 2148–2150.
- [136] Santos, E.; Pötting, K.; Lundin, A.; Quaino, P. & Schmickler, W. Hydrogen Evolution on Single-Crystal Copper and Silver: A Theoretical Study. *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 1491–1495.
- [137] Juárez, M. F.; Ávila, M.; Ruderman, A.; Santos, E.; Leiva, E. P. M. & Oviedo, O. A. Hydrogen Evolution Reaction on Nanostructures Electrodes—a Scenario on Stepped Silver Surfaces. *Electrocatalysis* **2017**, *8*, 587–593.
- [138] Doubova, L.M. & Trasatti, S. Effect of the crystallographic orientation of *Ag* single crystal face electrodes on the kinetics of proton discharge. *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *467*, 164–176.
- [139] Ruderman, A.; Juárez, M. F.; Soldano, G.; Avalle, L. B.; Beltramo, G.; Giesen, M. & Santos, E. Current transients for the hydrogen evolution reaction at high overpotentials on silver electrodes in acid solutions: Experiments and modelling. *Electrochim. Acta* **2013**, *109*, 403–410.
- [140] Ruderman, A.; Juarez, M. F. & Santos, E. Thermodynamics is not enough - The case of the Volmer reaction on silver. *Electrochem. Commun.* **2016**, *73*, 42–45.
- [141] Matsushima, H.; Haak, C.; Taranovskyy, A.; Gründer, Y. & Magnussen, O. M. In situ video STM studies of the hydrogen-induced reconstruction of Cu(100): potential and pH dependence. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 13992–13998.

- 
- [142] Brisard, G.; Bertrand, N.; Ross, P. N. & Marković, N.M. Oxygen reduction and hydrogen evolution–oxidation reactions on Cu(hkl) surfaces. *J. Electroanal. Chem.* **2000**, *480*, 219–224.
- [143] Gerischer, H. & Mehl, W. Zum Mechanismus der kathodischen Wasserstoffabscheidung an Quecksilber, Silber und Kupfer. *Z. Elektrochem.* **1955**, *59*, 1049–1059.
- [144] Murnaghan, F. D. The compressibility of media under extreme pressures. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A* **1944**, *30*, 244–247.